

ČS 10458-10458

Dům techniky ČSVTS Ústí nad Labem



INIS-mf-10458

# VZÁCNÉ ZEMINY

Český výbor společnosti průmyslové chemie ČSVTS

Dům techniky ČSVTS Ústí nad Labem

V Z Á C H Ě Z E M I N Y

12.-13. září 1984

J e t ř i c h o v i c e

Lze říci, že koncentrát z ložiska Dong-Pao je výhodnou surovinou pro případné zpracování v ČSSR. Ruda umožňuje nabohacení na téměř 50 %  $\text{TR}_2\text{O}_3$  fyzikálními metodami a má nízký obsah Th. V případě dovozu do ČSSR by bylo možno provést úpravu v místě těžby ve VSR a dovážet koncentrát s malým obsahem hlušiny.

Závěrem je možno uvést, že na základě výzkumných prací byly navrženy technologické postupy zpracování vietnamských surovin vzácných zemin, založené na rozkladu v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a ve druhé variantě na loužení kalcinované rudy v  $\text{HNO}_3$ . Oba technologické postupy jsou technicky schůdné a operace jsou běžné v hydrometalurgii a chemickém průmyslu. Jednotlivé uzly technologie budou však vyžadovat důkladné zpracování.

## TECHNOLOGIE SEPARACE VZÁCNÝCH ZEMIN

Ing. Josef S l e p i č k a ,  
Ústav nerostných surovin, Kutná Hora

Metody používané pro separaci vzácných zemin lze rozdělit na:

1. Klasické chemické postupy
2. Redoxní postupy
3. Ionexové postupy
4. Extrakční postupy
5. Méně běžné postupy

Dalším kritériem pro třídění separačních postupů je charakter jejich aplikace. Při rešeršní práci např. v oblasti časopisecké literatury silně dominují analytické aplikace, zejména pak ionexové metody. Druhou, velmi početnou skupinou jsou čistě chemické publikace, zaměřené buď na kvalitativní popis principu určité separační metody a nebo na prověření distribučních dat v určitém separačním systému. Poměrně vzácné jsou sdělení popisující průmyslově užívané procesy. Sem patří práce zaměřené na izolaci a separaci štěpných odpadů jaderné energetiky a samozřejmě popisy technologií výroby vzácných zemin různé čistoty, které jsou v ohnisku našeho zájmu.

Uveřejněná produkční schémata jsou výsledkem kompromisu mezi shahou autorů publikovat vysoce zajímavé údaje a logickým zájmem společnosti na zachování výrobního tajemství.

Předmětem publikace bývá vždy jen vlastní jádro schématu. Chybí údaje o rafinačních koncovkách, které určují vlastně míru finalizace výroby a tedy i její efekt.

V moderních schématech se z klasických postupů pravidelně objevuje separace ceru frakčním loužením zředěnou minerální kyselinou. Substrát se žihá, čímž dojde jednak k oxidaci ceru a navíc se sníží rozpustnost čtyřmocné formy. Brazilští autoři popisují separaci ceru frakčním srážením pomocí močoviny, ovšem

mezi průmyslovými postupy je tento případ výjimkou. Prakticky i zde je podstatná změna oxidačního stupně a tedy se nejedná o klasický chemický postup, pod kterým rozumíme spíše frakční krystalizaci, resp. srážení iontů stejné valence.

Separace na bázi oxidace se v praxi omezují na cer. Redukční postupy lze průmyslově aplikovat na Sm ( $E_{red} = 1,55 V$ ), Eu ( $E_{red} = 0,35 V$ ) a Yb ( $E_{red} = 1,15 V$ ), zásadní význam mají u europia, které je nejnáze redukovatelné a vyskytuje se v těžko-dělitelné skupině Sm - Eu - Gd, kde rozdíl v redukovatelnosti je nejmarkantnějším rozdílem, na kterém lze založit separaci. Literatura popisuje redukci Zn amalgamem, katodickou redukci a dokonce redukci Zn prachem. Koncovka separační operace se provádí buď srážením síranu europnatého, buď samotného nebo na nosič síranu strontnatého, resp. barnatého, a nebo se vzniklého rozdílu chemických vlastností využívá při extrakčním dělení.

Zatímco klasické, např. srážecí postupy aw užívaly již v objevitelské fázi historie vzácných zemin a zkoumají se v souvislosti se složitými organickými srážedly až dodnes, objevuje se redukční separace europia až kolem roku 1930.

Průmyslovou separaci celé škály lanthanidů v přijatelném čase a vysoké čistotě umožnila separace ionexovou chromatografií. Skupina prof. Speddinga ze Státní university v Iowě se v rámci válečného projektu Manhattan původně zabývala detoxikací štěpných produktů jaderných reakcí. Méně známý v této oblasti je příspěvek Clinton National Laboratory v rámci projektu Plutonium. Chronologicky začátek této etapy můžeme zařadit do čtyřicátých let. Počátkem padesátých let byly již známy základní rysy ionexové metody tak, jak ji známe dnes - kyselinu citronovou nahradila EDTA a další aminopolykarbonové kyseliny - volba pH a koncentrace komplexantu odpovídá zhruba nasycení mobilní fáze (zone displacement chromatography) - migrace iontů v mobilní fázi je kontrolována tzv. retardačním iontem. Koncem padesátých let na tyto práce navázaly výzkumy v obou německých státech, které byly zaměřeny na levnější kyselinu NTA, jejíž separační vlastnosti pro prvky mezi La a Sm jsou

často lepší než u EDTA. Zdá se, že v šedesátých letech veškerá produkce TR byla kryta ionexovou technologií.

Zaínky o extrakční separaci vzácných zemin se objevují v literatuře častěji v poválečném období. Protože v té době byla poměrně malá průmyslová poptávka po TR a extrakční technologie byla jen málo propracovaná, nemohla ještě soutěžit s jednodušší ionexovou technologií. Průmyslově užitečné postupy byly spojeny s aplikací TBP, pro který se v literatuře udává průměrná hodnota separačního koeficientu sousedních lanthanidů rovná 1,5. Podstatné zlepšení separačních vlastností přinesla DEHPA. Průměrná hodnota separačního koeficientu činí 2,5 a v současné době se vyskytuje ve všech separačních schématech spolu s kvarterními amoniiovými bázemi.

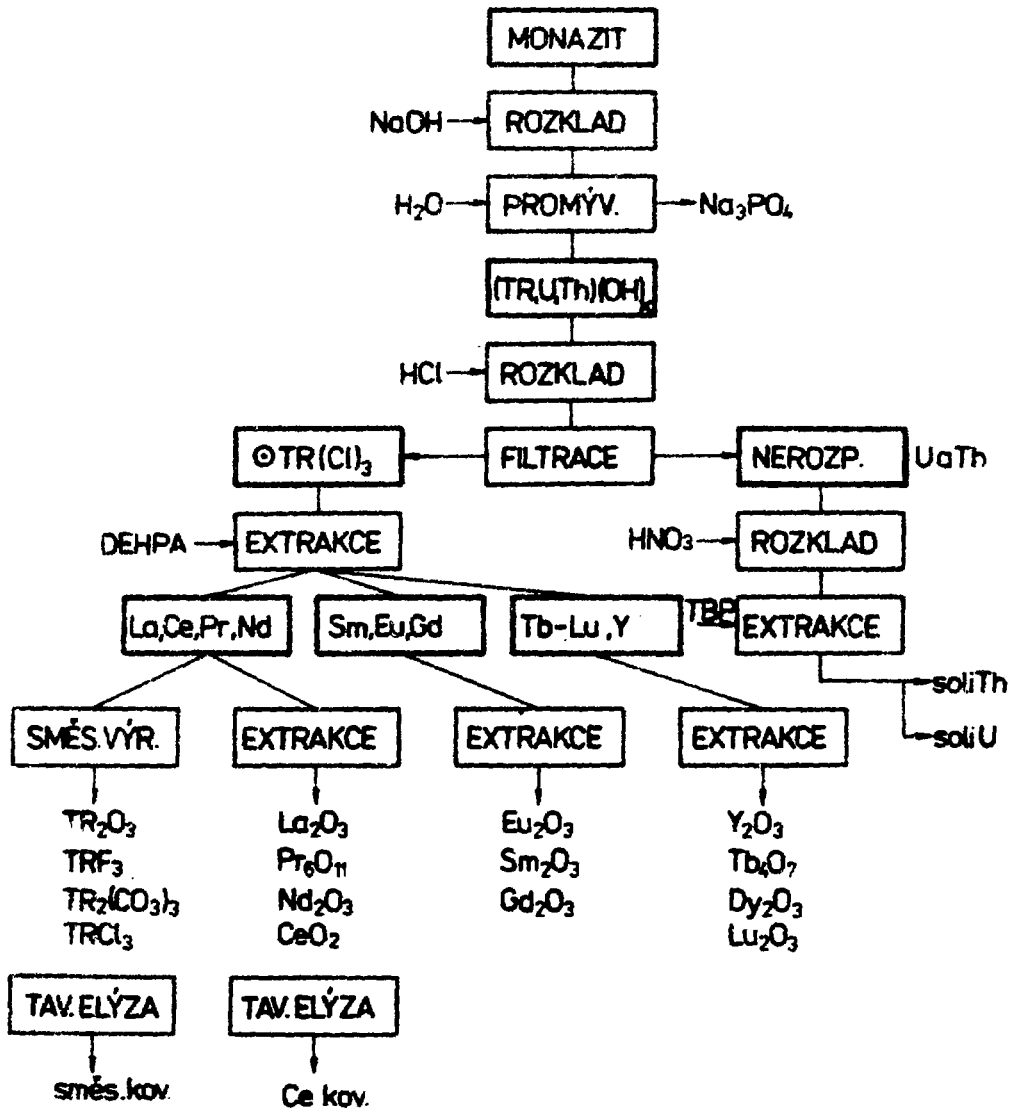
Průmyslově užitečné a patentově chráněné postupy se objevují po roce 1960, předznamenány prací D.F. Pepparda (Atomic Energy Commission) s organickými deriváty kyseliny fosforečné. V důsledku toho přecházejí přední producenti od ionexové technologie na extrakční - firma Rhone-Poulenc údajně rokem 1974. Předností extrakce je možnost hlubšího styku obou fází, a tím intenzivnější sdílení hmoty mezi fázemi. Je známo, že v ionexové koloně se lineární rychlosti pohybují okolo 1 cm/min. (vztaheno na prázdný průřez kolony) a je-li tedy koncentrace kovu zhruba 3 g/l, je v době výtoku žádaného kovu z kolony "produkce" z 1 m<sup>2</sup> průřezu kolony cca 1,8 kg kovu/hod. Přitom ovšem k výtoku z kolony dochází až poté, co chromatografická zóna urazí dráhu rovnou 1-5ti-násobku své vlastní šíře.

O správnosti orientace na extrakci ve Francii nebo v USA není pochyby. Přechod na novou technologii byl jistě důkladně zvážen. Poněkud složitější je otázka optimálního procesu v ČSSR. Provozovat několik set ionexových kolon se považuje apriorně za netechnické řešení, evidentně pod vlivem prohlášení západních firem, ačkoli provoz tisícovky mixerů - settlerů "plněných" dovozním extrahentem se zdá být žádoucím příkladem technické úrovně. Rozhodující roli v tomto bodě musí mít komplexní technicko-ekonomické hodnocení obou procesů.

Jednoznačnou prioritou extrakčních procesů v ČSSR a "zelenou" výrobě vzácných zemin by zajistila ovšem tuzemská výroba TBP, DEHPA a dalších extrahentů a komplexantů.

Různost průmyslových řešení dokumentují publikovaná separační schémata. Finské schéma (Kemira OY) je hybridní - zahrnuje extrakci i ionexové postupy. Vychází z apatitového koncentrátu. Schéma norské firmy Magon vychází z xenotimu a je zajímavé několikasupňovou reextrakcí lanthanidů z DEHPA. Schéma firmy Rhone-Poulenc vychází z monazitu. Firma Molycorp z USA vychází pochopitelně z bastnesitu ložiska Mountain - Pass s akcentem na výrobu europia. Čínské schéma závodu v YAO LUNG vychází opět z monazitu a zajímavé je trojstupňovou separací pomocí DEHPA na lehké, střední a těžké lanthanidy.

Z těchto případů je vidět, že úspěšné provozní schéma může mít dosti volnou strukturu (srov. Čína - Francie - Finsko - USA, kde jsou suroviny zhruba srovnatelné) a tedy je dosti pravděpodobný úspěch eventuelního dalšího schématu získaného vlastními výzkumem, urychleným analýzou literárních údajů. Předností nákupu licence je podle rozboru provedeného společně se SCHZ (uvaž. licence SSSR) je pouze možnost zahájit výrobu oca deseti lanthanidů současně, zatímco vlastní výzkum podmiňuje stupňovitý náběh jednotlivých elementů.

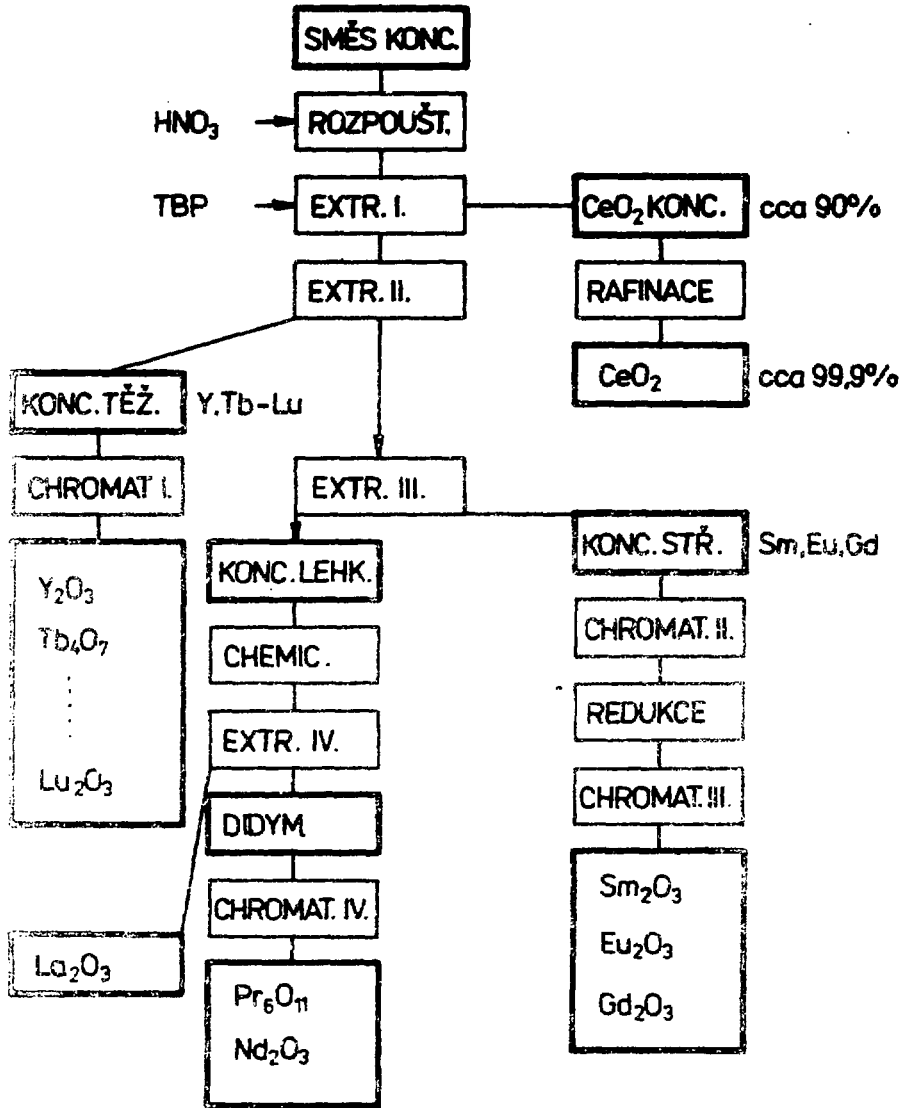


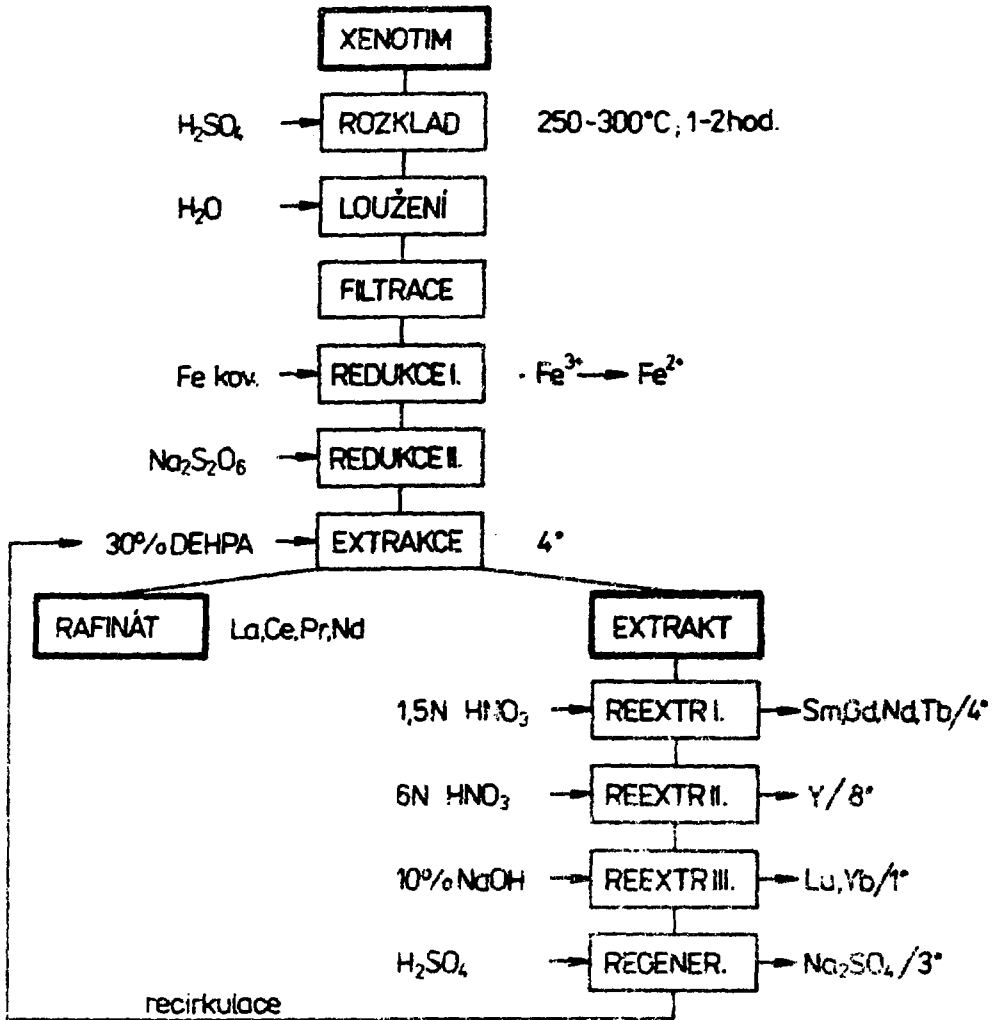
YAO - LUNG  
CHEMICAL PLANT

CHINA

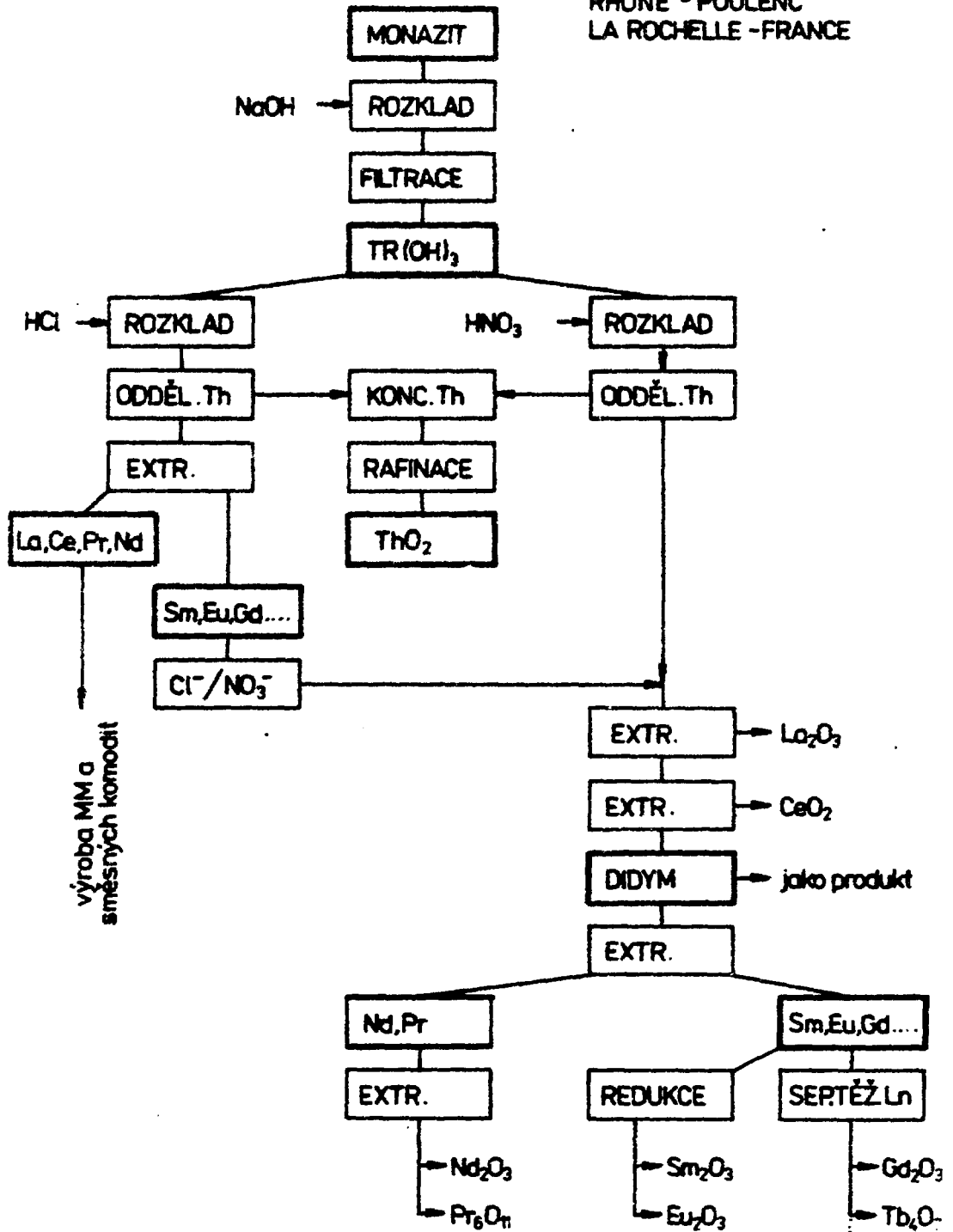


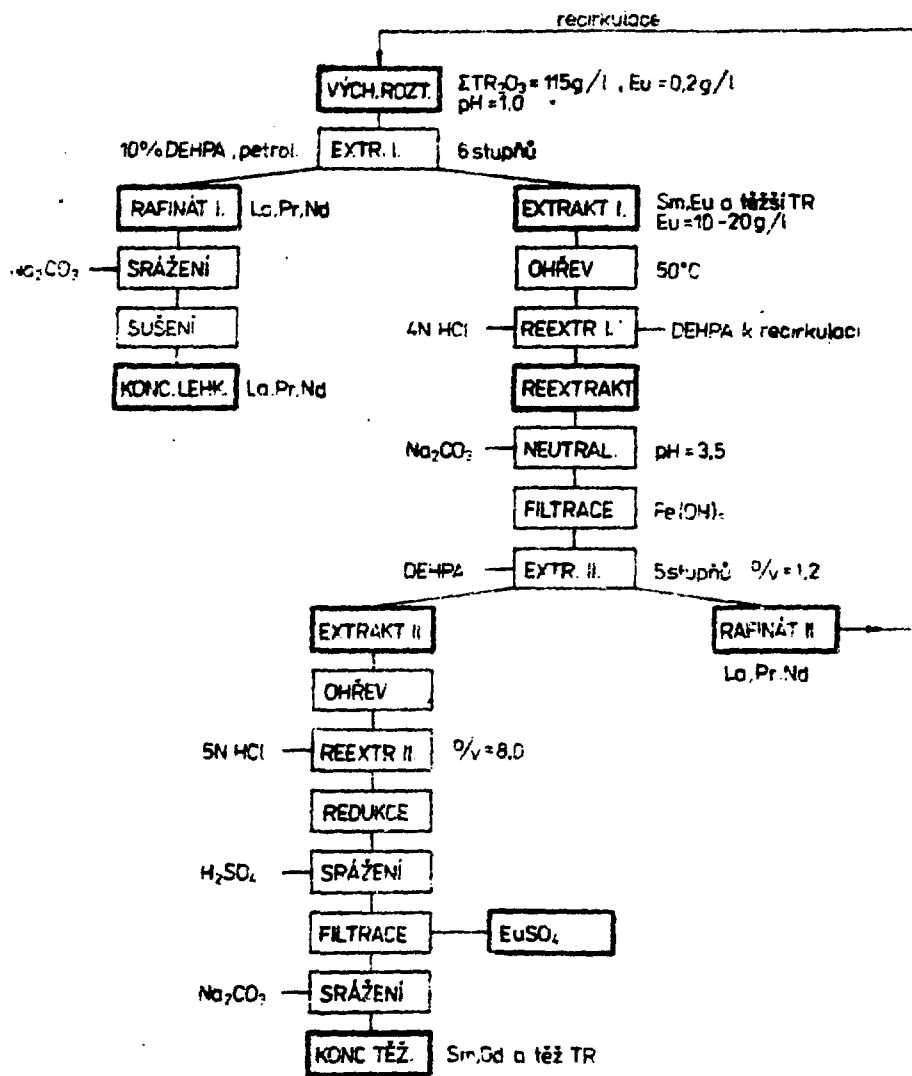
FINSKÉ SCHEMA :





MEGON - NORWAY





ZÁKLADNÍ SEPARAČNÍ SCHEMA

MOLY CONE  
 MOLYBDENUM CORPORATION OF AMERICA  
 MOUNTAIN VIEW - CALIF.  
 U.S.A.

## MOŽNOSTI VYUŽITÍ KLASICKÝCH POSTUPŮ PŘI DĚLENÍ VZÁCNÝCH ZEMIN

Ing. F. Markalous, ing. T. Loučka, CSc.  
Chemopetrol, k.d.o., VÚAnCh, Ústí nad Labem

Dělení směsí vzácných zemin sčítává i v současné době jedním z největších problémů anorganické chemie. Způsoby dělení doznávaly v průběhu doby značných změn, takže od dříve klasických postupů jako je frakční krystalizace, frakční srážení a rozpouštění se postupně přecházelo k novějším metodám používajícím iontoměniče a k extrakčním postupům. Do určité míry lze ke klasickým postupům separace vzácných zemin přiřadit i postupy elektrochemické. Podle údajů v literatuře (1,2) se i v současné době používá k dělení směsí vzácných zemin starších, klasických postupů, a to především tehdy, když lze využít odlišného magnetismu některých prvků vzácných zemin na rozdíl od obvyklého oxidačního stupně  $3^{+}$ .

Použití novějších postupů přináší některé nevýhody, které v čs. podmínkách mohou nabýt velkého významu. Technologie dělení pomocí iontoměničů obvykle používá komplexotvorných přísad, které jsou drahé a musí být proto získávány zpět, což je svým způsobem komplikace. Kromě toho se pracuje s relativně zředěnými roztoky (2 - 10 g oxidů/l), což významně ovlivňuje prostorovou náročnost provozu. Extrakční postupy používají většinou alkylfosforečnanů (např. tributylfosfát), obvykle ve směsi s benzinem. Tyto postupy proto vyžadují zvýšené bezpečnostní opatření, avšak tato extrakční činidla jsou v ČSSR nedostupná a jejich získávání je závislé na dovozu. V souvislosti s použitím extrakčních postupů vyvstává i otázka dodavatele extraktorů, které musí být navíc ze speciálních nerez ocelí. Na minimalizaci těchto nevýhod je založena naše představa dělení s využitím klasických postupů.

V čs. podmínkách se jedná především o otázku dělení koncentrátů vzácných zemin s apatitu Kola nebo bastnezitu. Oba tyto

koncentráty obsahují jako hlavní složku  $\text{CeO}_2$  (resp. hydroxid) a to téměř 50 %. Další rozhodující složkou koncentrátů je  $\text{La}_2\text{O}_3$  až do množství 20 %. Jestliže se podají nejprve oddělit z koncentráty vzácných zemin tyto dvě hmotově rozhodující složky klasickými metodami, význam výše zmíněných nevýhod moderních metod dělení (iontoměnič, extrakce) bude výrazně snížen.

Právě případ oddělení Ce z koncentráty vzácných zemin představuje výhodné využití klasických způsobů separace. Cer existuje ve formě troj- a čtyřmocné, přičemž čtyřmocný cer vykazuje natolik odlišné vlastnosti od ostatních trojmocných vzácných zemin, že lze s výhodou této vlastnosti využít k separaci ceru. Cer ve formě čtyřmocného oxidu nebo hydroxidu lze oddělit od ostatních oxidů vzácných zemin frakčním rozpouštěním, např. ve zředěné kyselině dusičné. Všechny trojmocné oxidy se snadno rozpustí (včetně trojmocného Ce), čtyřmocný oxid Ce zůstane nerozpouštěn. Možný je i opačný postup, tzv. frakční srážení. V tomto případě jsou všechny vzácné zemin rozpouštěny v kyselině a postupným alkalizováním se kontrolovaného pH se nejprve sráží čtyřmocný Ce ve formě hydroxidu. Ke kompletnímu oddělení Ce těmito postupy je však nutné zoxidovat cer. To lze provést vzdušným kyslíkem při vyšší teplotě (3), elektrochemicky (4), nebo řadou oxidačních činidel jako např.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , jodičnany, bromičnany, chlornany atd. (5).

Ověření separace Ce frakčním rozpouštěním a srážení z koncentráty z apatitu Kola (získaného z SCHZ Lovosice) jsme ověřili v kilogramových množstvích, přičemž podle volby podmínek lze získat frakci  $\text{CeO}_2$  o čistotě 85 - 99 %. Celková výtěžnost se přitom pohybovala kolem 90 %, předpokládáme však zvýšení výtěžnosti. Při těchto experimentech jsme se až doposud zabývali na oxidaci Ce elektrochemicky na Pt anodách. Podle aktuálních výsledků jsme dosáhli spotřeby el. energie 0,25 kWh/kg koncentráty při potřebě Pt 10  $\text{dm}^2/\text{kg}$  koncentráty za hodinu.

V případě separace La klasickými metodami přichází v úvahu pouze frakční krystalizace. Z řady všech dosud studovaných látek mají pro použití frak. krystalizace ve větším měřítku význam

pouze podvojně amonné dusičnany prvků VZ, jejichž krystalizace je neefektivnější. Velkou výhodou proti jiným operacím je, že se pracuje ve velmi koncentrovaných roztocích a proto lze v relativně malém zařízení zpracovat značné množství výchozí suroviny. Například z kilogramu hydroxidového koncentrátu je po odstranění ceru objem roztoku vedeného ke krystalizaci roven zhruba jednomu litru. Další výhodou je to, že v průběhu celého krystalizačního dělení se nemění chemická forma, kterou není tedy třeba konvertovat a znovu opět měnit na jiné typy látek. Provozní náklady jsou obvykle nízké, neboť nejsou třeba žádné další chemikálie. Proces vyžaduje pouze teplo na zahřívání a chladičí vodu na chlazení roztoků. Vzhledem k charakteru operace jsou ztráty v jejím průběhu minimální a nevznikají žádné vedlejší odpady.

Z dosavadních poznatků vyplývá, že relativně jednoduché schéma frakční krystalizace podvojných amonných dusičnanů umožňuje získat lanthanový a didymový koncentrát o složeních, která jsou vhodná pro další separaci a čištění.

Poněkud odlišnými metodami užívanými při dělení směsí vzácných zemin jsou elektrochemické metody. Kromě již výše zmíněné elektrochemické oxidace  $Ce^{3+}$  lze užit elektrochemických metod i pro separaci Eu, Sm a Yb. Všechny tyto prvky se totiž vyznačují tím, že kromě trojmocné formy existují i ve formě dvojmocné. Tato vlastnost je s výhodou užíváno zvláště při izolaci Eu, kdy redukcí  $Eu^{3+}$  na  $Eu^{2+}$  v prostředí síranových iontů vznikne nerozpustný  $EuSO_4$ , který lze snadno oddělit. Podle údajů v literatuře (6) lze tímto způsobem získat Eu i z roztoků s obsahem Eu 0,1 %. Podobně lze získávat elektrochemickou redukcí na rtuťové katodě i Yb a Sm (7). Jsou popsány i metody, kdy lze současně elektrochemicky oddělit Sm a Eu, dalším postupem potom oddělit Sm od Eu (8).

Celkové možnosti využití klasických metod při dělení koncentrátu vzácných zemin jsou schématicky znázorněny na obrázku. Na tomto obrázku je hmotnost jednotlivých proudů znázorněna šíř-

kou příslušného proudu. Z obrázku je zcela jasné, že odstranění Ce a La povede k výraznému snížení množství, takže nevýhody modernějších postupů budou minimalizovány.

Z uvedeného lze usoudit na reálné a praktické využití klasických metod dělení koncentrátů vzácných zemin v těchto případech:

1. V případě separace Ce a La, jestliže tyto složky představují největší položku ve směsi.
2. V případě separace Eu, Tb a snad i Sm, kdy lze s úspěchem využít jejich dvojmocnosti.

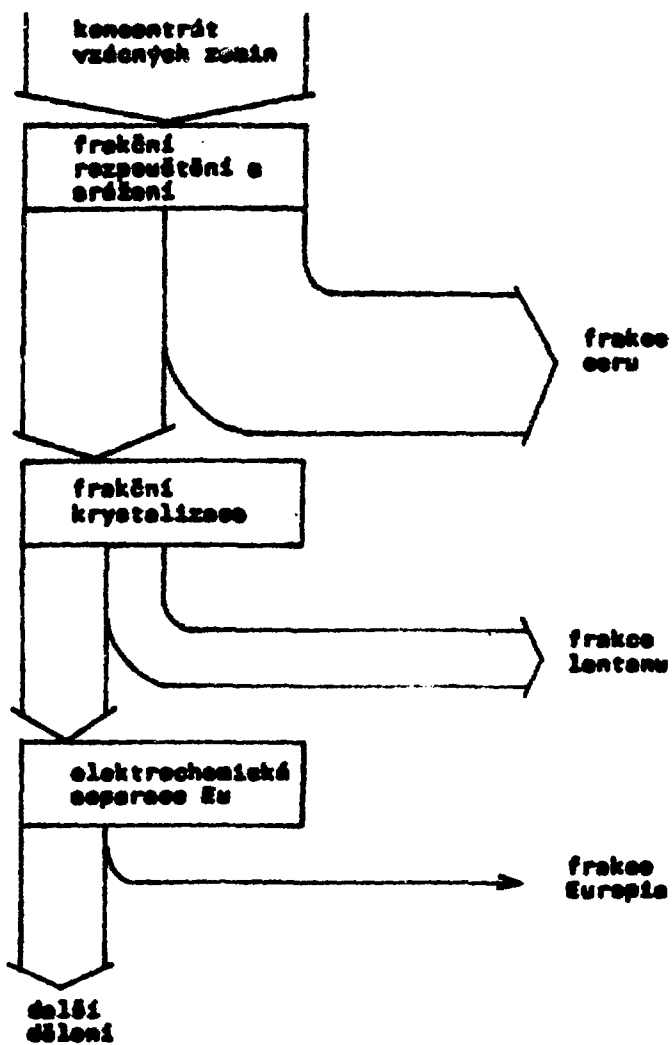
Nelze však předpokládat, že lze těmito klasickými metodami dosáhnout vysoké čistoty. Z ekonomických důvodů bude patrně nejvhodnější použít k separaci surových frakcí (např. Ce) klasických postupů separace, avšak k dosažení vysoké čistoty (např. 5 N) budou vhodnější postupy modernější.

Za nereálné je nutně pokládat využití klasických postupů dělení pro separaci dalších prvků jako je Pr, Nd, Gd, Tb, Y, Ho, atd.

#### Literatura

1. Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, Band 21, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
2. Kirk - Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol. 17, Interscience Publishers, New York 1968
3. E. S. Pilkington, A. W. Wylie, J. Soc. Chem. Ind., 66, 387 (1947)
4. G. F. Smith, C. A. Getz, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 191 (1938)
5. P. Janoš, T. Loučka, Zpráva VÚAnCh, VZ - S - 463 (1984)
6. E. N. Topp, The Chemistry of the Rare Earth Elements, Elsevier, Amsterdam (1965)
7. G. M. Kolesov, L. N. Pankratova, Uspěchy chímii, 27, 1642 (1968)
8. L. A. Komissarova, V. E. Pljuščev, Redkozemelnye metaly, Moskva (1957)





## VLIV RELATIVNÍ PERMITIVITY NA ELUČNÍ SEPARACI VZÁCNÝCH ZEMIN NA MĚNÍCÍCH KATIONTŮ

Ing. Jiří Alexa, CSc.

Ústav jaderného výzkumu, Řež

Separace vzácných zemin na organických iontoměničích se stala běžně používanou metodou nejen v analytické, ale i v preparační praxi. Použití směsných prostředí, tj. vodných roztoků organických rozpouštědel při těchto separacích je běžné zejména tam, kde se používá rozdílů v sorpci záporně nabitých komplexů na anexech. V tomto příspěvku se budeme zabývat vlivem směsných prostředí na eluční chromatografii vzácných zemin (VZ) na katech, tedy na postup kdy se směs VZ sorbovaná ve vrchní části katekové kolony vymývá roztokem elučního komplexotvorného činidla.

Při experimentech, jejichž interpretace je obsahem tohoto referátu jsme používali chloristany vzácných zemin a yttria, komplexotvorným činidlem byla kyselina  $\alpha$ -hydroxiisová a sorbentem silně kyselý polystyrenový katex s 8 % divinylbenzenu. Jako nevodných rozpouštědel bylo použito metanolu, etanolu, propanolu, isopropanolu a terc. butanolu.

Vliv směsného prostředí na separace se dá dobře studovat měřením distribučního koeficientu ( $K_D$ ), definovaného jako podíl koncentrací iontu sorbovaného ionexem v pevné a kapalně fázi, podíl distribučních koeficientů dvou různých VZ se nazývá separační faktor ( $\alpha$ ). Vliv směsného prostředí na separaci je zřejmý z obr. 1, kde je vynešena závislost separačního faktoru směsi Eu-Y na hmotnostních procentech alkoholu v systému, při číselném číslování křivek je v souladu s pořadím alkoholů, uvedeným shora. Z obrázku je zřejmé, že separační faktor se stoupající koncentrací nevodné složky v systému nejprve stoupá a pak opět klesá. Protože je žádoucí co největší zvýšení separačního faktoru, bylo cílem práce vysvětlit tento průběh, zejména pokles

v oblasti vyšších koncentrací alkoholů. Sorpci iontu VZ ionto-  
měničem lze popsat reakcí



ionexu,  $M^{3+}$  ion VZ a  $MR_3$  VZ vázaná funkční skupinou ionexu.  
Rovnovážná konstanta rovnice /1/ se dá vyjádřit rovnicí

$$K = \frac{MR_3}{(M^{3+} \cdot (R^-)^3)^{-1}} \quad /2/$$

a jestliže vztáhneme  $R^-$  do konstanty, dostaneme

$$K_D^{ot} = \frac{MR_3}{M^{3+}} \cdot R^{-3} \quad /3/$$

kde index  $^o$  označuje nepřítomnost komplexotvorného činidla  
a index  $t$  označuje, že jde o teoretickou veličinu. Distribuční  
koeficient, získaný v prostředí, neobsahujícím komplexotvorné  
činidlo, vyhodnocením rovnovážného nebo kolcového pokvu je de-  
finován rovnicí

$$K_D^o = \frac{MR_3}{C_M} \cdot C_M^{-1} \quad /4/$$

kde  $C_M$  je analytická koncentrace VZ v roztoku. Jediná forma,  
která se může sorbovat funkční skupinou je disociovaný kationt  
 $M^{3+}$ . V roztoku, neobsahujícím komplexotvorné činidlo, např.  
v roztoku chloristanu VZ, předpokládáme disociačně asociační  
rovnováhu



kde  $B^-$  je nekomplexotvorný aniont. Asociační konstanta této  
rovnice ( $K_{as}$ ) se dá vypočítat podle rovnice

$$K_{as} = \frac{MB^{2+}}{(M^{3+} \cdot B^-)^{-1}} \quad /6/$$

Předpokládáme-li platnost rovnice

$$\frac{MB^{2+}}{M^{3+}} = \frac{C_M}{M^{3+}} \quad /7/$$

a sloučíme-li rovnice /6/, /7/ a /3/ dostaneme rovnicí

$$K_D^{ot} = \frac{MR_3}{(K_{as}/B^- + 1) \cdot C_M^{-1}} \quad /8/$$

a po dosazení z rovnice /4/ dostaneme

$$K_D^{ot} = K_D^o (K_{as}/B^- + 1) \quad /9/$$

Hodnota asociační konstanty se dá vypočítat na základě Bjerrunovy asociační teorie<sup>1</sup>. Podle této teorie závisí velikost konstanty kromě jiného na tzv. vzdálenosti nejtěsnějšího přiblížení, což je vlastnost specifická pro každý prvek, jednak na hodnotě relativní permittivity prostředí. Podrobné odvození rovnice pro výpočet asociační konstanty provedené v souvislosti se studiem separace VZ najde zájemce v literatuře<sup>2,3</sup>. Je zřejmé, že rovnice /9/ bude platit i ve smíšeném prostředí a tedy

$$K_D^{0t} = K_D^0 (K'_{as} / B^- + 1) \quad /10/$$

kde jsou apostrofen označeny veličiny, odpovídající smíšenému prostředí. Po sloučení rovnic /9/ a /10/, úpravě a doplnění o aktivitní koeficienty ( $f_M, f'_M$ ) dostaneme rovnici

$$K_D^{0t} = K_D^0 \cdot (K_{as} / B^- / f'_M + 1) \cdot (K'_{as} / B^- / f_M + 1)^{-1} \quad /11/$$

kteřá umožňuje přepočítat hodnotu distribučního koeficientu VZ sorbované katezem ve vodě na hodnotu ve smíšeném prostředí pokud známe relativní permittivitu tohoto prostředí, velikost vzdálenosti nejtěsnějšího přiblížení sorbované VZ a v prostředí není přítomno komplexotvorné činidlo.

Výsledky takového výpočtu jsou uvedeny na obr. 2, kde je vynesena závislost distribučního koeficientu eurofia na převrtné hodnotě relativní permittivity v logaritmické stupnici. Vypočtený průběh představuje přímka 4, přímka 1 byla zařena v prostředí metanolu a stanolu, přímka 2 odpovídá isopropanolu a přímka 3 propanolu a terc. butanolu. Je zřejmé, že teoretický výpočet je v kvalitativní shodě s experimentálními výsledky. Rozdíly jsou zřejmá způsobeny tím, že kromě fyzikálního působení na hodnotu relativní permittivity se projevují i individuální vlastnosti jednotlivých alkoholů, což dokazuje existence tří experimentálně získaných přímek.

Podobné výsledky lze získat i v systémech, které obsahují komplexotvorné činidlo, tedy v systémech, které se používají při eluční chromatografii. Takový systém je však příliš složitý,

takže nezávislý výpočet asociační konstanty, tj. konstanty stability komplexů není možný. Proto jsme byli nuceni tyto konstanty stanovit experimentálně metodou, která je popsána jinde<sup>4,5,6</sup>. Jako komplexotvorné činidlo byla použita kyselina  $\alpha$  - hydroxiizomáselná, jejíž aniont označujeme  $A^-$ . Předpokládá se vznik čtyř komplexů tohoto ligandu s VZ a dá se odvodit, že distribuční koeficient v komplexotvorném prostředí odpovídá vztahu

$$K_D = K_D^0 \cdot X^{-1} \quad /12/ \text{ kde}$$

$$X = 1 + \beta_1/A^- + \beta_2/A^{-2} + \beta_3/A^{-3} + \beta_4/A^{-4} \quad /13/$$

kde  $\beta_i$  jsou konstanty stability jednotlivých komplexů. Separační faktor dvou různých VZ je definován jako podíl jejich distribučních koeficientů, tedy např.

$$\alpha_{Tb}^{Eu} = K_D^{Eu} \cdot (K_D^{Tb})^{-1} \quad /14/$$

Sloučením rovnic /12/ a /14/ dostaneme

$$\alpha_{Tb}^{Eu} = K_D^{0Eu} \cdot X^{Tb} \cdot (K_D^{0Tb} \cdot X^{Eu})^{-1} \quad /15/$$

což můžeme po zavedení nové symboliky psát jako

$$\alpha_{Tb}^{Eu} = \alpha^0 \cdot \alpha^1 \quad /16/$$

Na obr. 3 je uvedena závislost logaritmu separačního faktoru směsi europia a terbia na převrácené hodnotě relativní permittivity, získaná vyhodnocením kolonových separačních experimentů. Současně je uveden i průběh veličiny  $\alpha_1$ , které odpovídá podle rovnic 12-16 komplexotvorné reakci. Protože závislost této veličiny stoupá v celém oboru hodnot relativní permittivity, vyplývá z toho, že důvod zakřivení závislosti separačního faktoru při vyšších koncentracích nevodné složky v systému je nutno hledat v ovlivnění reakce mezi funkční skupinou ionexu a sorbovaném iontem VZ.

Protože vodné roztoky námi používaných alkoholů se při stejné koncentraci navzájem liší v hodnotě relativní permittivi-

ty, bylo možno z experimentálních výsledků vypočítat a vynést závislost separačního faktoru na převrtné hodnotě relativní permitivity při konstantním molárním zlomku ( $X_A$ ) alkoholu v systému a závislost na hodnotě molárního zlomku alkoholu při konstantní hodnotě relativní permitivity. Tyto závislosti jsou uvedeny na obr. 4. Graf opět potvrzuje, že separační faktor a poklesem relativní permitivity stoupá (horní stupnice, prázdné body). Graf však také potvrzuje, že se stoupající koncentrací alkoholu v systému separační faktor klesá (dolní stupnice, plné body). I zde se projeví individuální vlastnosti alkoholů, neboť hodnoty pro propanol a izopropanol leží na spodní křivce, hodnoty pro ostatní alkoholy na křivce horní. Protože není možné snižovat relativní permitivitu aniž by současně stoupala koncentrace nevodné složky v systému, prochází závislost separačního faktoru na koncentraci nevodné složky v systému maximem, jehož poloha závisí na tom jak v které oblasti převládá vliv relativní permitivity nebo koncentrace.

Z teoretického i experimentálního materiálu, uvedeného shora, lze odvodit, že vlivem poklesu relativní permitivity se zvyšuje asociace iontu VZ s příslušným aniontem, tzn., že v roztoku klesá koncentrace disociované formy VZ, jejího kationtu, který jediný se může ionexem sorbovat a klesá tedy distribuční koeficient této VZ. Kdyby při každé koncentraci nevodné složky v systému byla v okolí funkční skupiny stejná koncentrace nevodné složky a tedy i stejná relativní permitivita, působil by stejný vliv na asociaci iontu VZ s funkční skupinou ionexu, což by naopak vedlo k zvýšení sorpce a po kombinaci obou jevů by výsledkem byla v podstatě stejná sorpce jako ve vodném prostředí. Tomu tak však není, neboť díky hydrofilnosti funkční sulfoskupiny je v její okolí pouze voda až do koncentrace 50 % hmotnostních alkoholu v systému. To je zřejmé z obr. 5, kde je vynešena závislost kapacity ionexu na koncentraci alkoholu v systému. Proto se až do této koncentrace může projevit pouze vliv snížené relativní permitivity na reakce, probíhající ve vodné fázi. Tento vliv je selektivní, neboť závisí i na veli-

kosti iontů jednotlivých VZ, které jsou ve vztahu k vzdálenosti nejtěsnějšího přiblížení s tím i k hodnotám asociačních konstant. Proto se rozdíly v asociačních konstantách asociačních reakcí různých VZ s přítomnými anionty s poklesem relativní permittivity zvětšují a separační faktor stoupá. Toto zvýšení separačního faktoru se projevuje až do té hodnoty koncentrace nevodné složky v systému, kdy dochází k narušení hydratačního obalu funkční skupiny ioneru a k poklesu relativní permittivity v jejím okolí. V tom okamžiku dochází k zvýšení asociační konstanty reakce iontu VZ s funkční skupinou ioneru a sorpce začne relativně stoupat. To je zřejmé z obr. 6, na které je vymezena závislost logaritmu distribučního koeficientu europia při koncentraci komplexotvorného aniontu rovné hodnotě  $1.10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> na převratné hodnotě relativní permittivity v prostředí propanolu. Odchyłka od lineárního průběhu, která odpovídá relativnímu zvýšení sorpce v prostředí o koncentraci 56,7 % hmotnostních nevodné složky je dobře patrná. Jestliže tedy jsou v systému rozpuštěny soli dvou různých VZ pak ion té z nich, které má menší protonové číslo asociuje méně se svými aniontem, vyskytuje se tedy převážně ve formě sorbovatelného kationtu a proto se více sorbuje než VZ s protonovým číslem větším. Rozdíl mezi těmito dvěma VZ se zvětšuje s poklesem relativní permittivity a proto separační faktor stoupá. Jakmile se zvýší koncentrace nevodné složky v systému tak, že se počne měnit složení roztoku i v okolí funkční skupiny ioneru, poklesne relativní permittivita i zde a počne se zvyšovat asociace iontů VZ s funkční skupinou opět selektivně. To znamená, že ion té vzácné zeminy, která se v důsledku menší asociace s aniontem v roztoku sorbovala relativně více se bude nyní v důsledku menší asociace s funkční skupinou ioneru sorbovat relativně méně a separační faktor bude klesat.

Pro praxi z těchto úvah vyplývá, že největšího zvýšení separačního faktoru se docáhne tehdy, jestliže použijeme jako nevodné složky rozpouštědlo, které co nejvýrazněji snižuje relativní permittivitu systému při co nejnižší koncentraci. Bohužel,

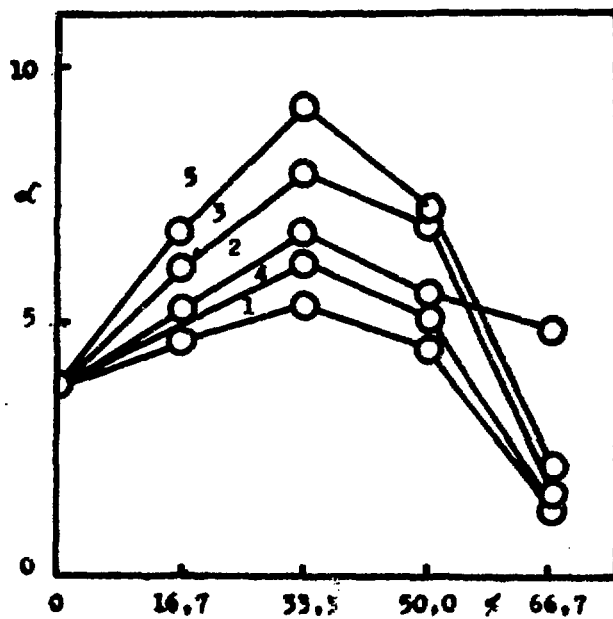
Čím lépe vyhovuje rozpouštědlo tomuto pořádku, tím je i jeho rozpustnost ve vodě menší.

#### Literatura

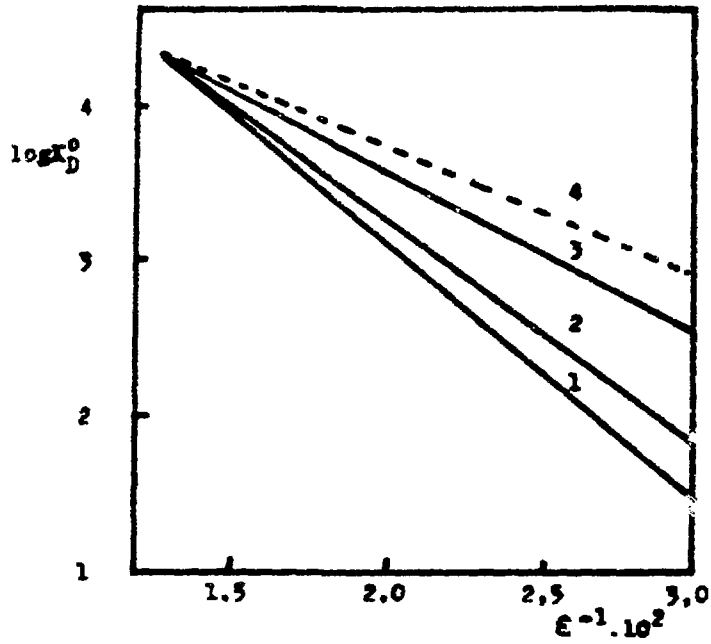
1. Bjerrum N.: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. 7, 3, (1926)
2. Alexa J.: Disertace, Řež, 1963
3. Alexa J.: Collection 30, 2951, (1965)
4. Alexa J.: Collection 30, 2961, (1965)
5. Alexa J.: Collection 33, 188, (1968)
6. Alexa J.: Collection 33, 2731, (1968)



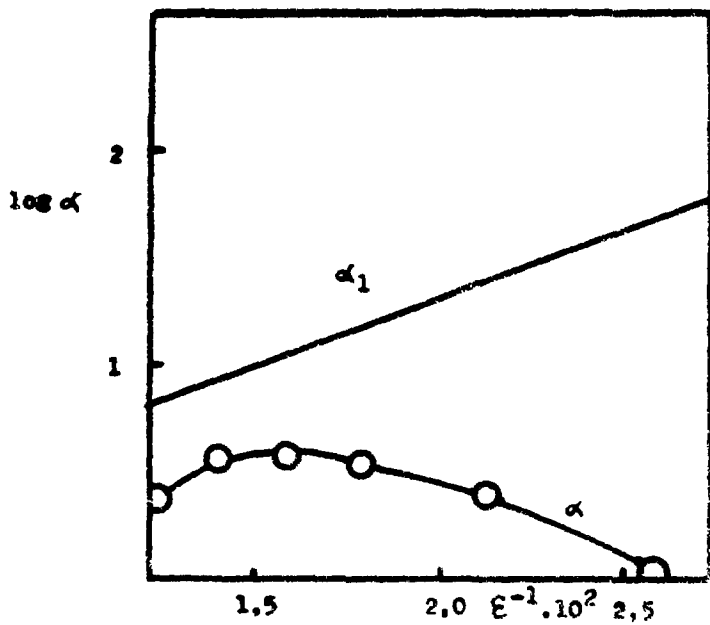
Obr. 1.

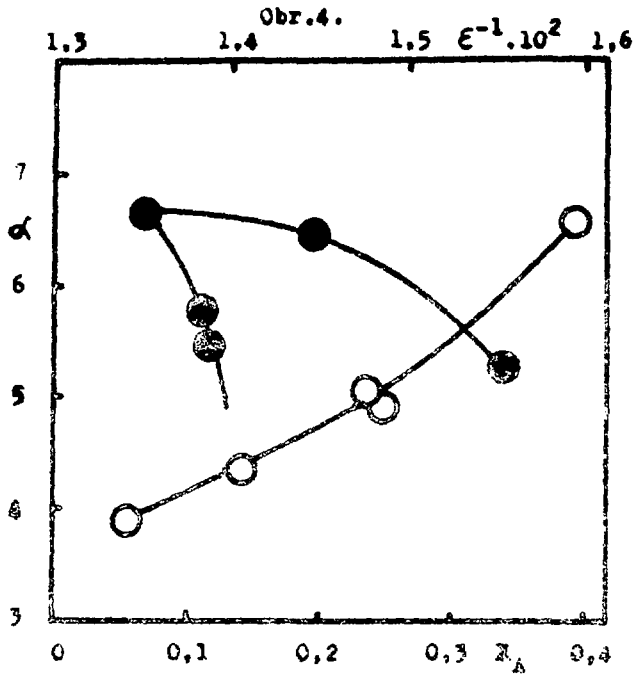


Gr. 2

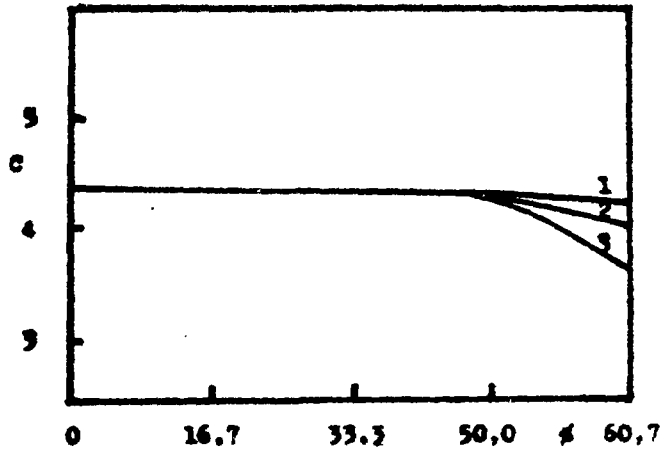


Obz. 3.

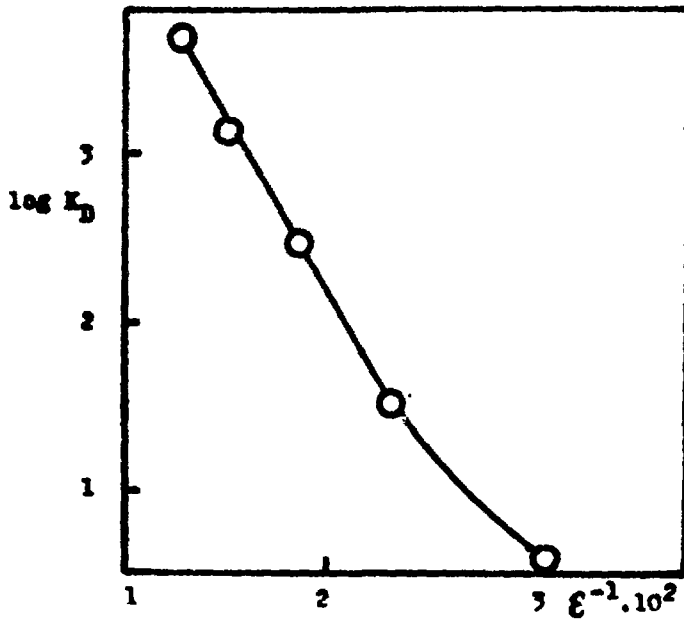




Obz. 5.



Obz. 6.



ODPADNÍ KALY NA BÁZI "CEROXU" JAKO VÝZNAMNÝ ZDROJ SLOUČENIN CERU

Ing. Karel Blažek, Ing. Jan Zikmund, Ing. V. Mašek,  
MONOKRYSTALY, Turnov

1. Ú v o d

V současné době, kdy se stále více projevuje vliv omezených zdrojů surovin, vystupuje do popředí zájem o takové technologie, kdy nedochází ke zbytečným ztrátám na surovinách, o technologie s vysokou výtěžností a efektivností výroby. To platí dvojnásob, jde-li o suroviny z dovozu, zejména pak z kapitalistických států, kde vlivem inflace dochází k prudkému cenovému růstu dovážených surovin a často i embargu na tyto suroviny. Podobné jevy se mohou i nepříznivě odrážet na stabilitě závislých tuzemských výrob. Jedním z takovýchto odvětví je řada optických výrob využívajících při konečném opracování skla leštiva CEROX, jehož podstatou jsou modifikované formy oxidu cerititého. V současné době nejsou odpadní kalý s obsahem CEROXu z těchto výrob v ČSSR průmyslově využívány, přestože se jedná o významný zdroj jedné ze vzácných zemín - ceru. V tomto článku je ukázáno na současné ztrátenosti s využitím této odpadní suroviny v ústavu Monokrystaly Turnov.

2. Diskuse a výsledky.

Potřeba leštiva CEROX je v současné době kryta importem do ČSSR v objemu cca 40-50 tun ročně. Dle požadavků na aplikační podmínky je leštivo v širokém sortimentu dováženo především z Francie. Vzhledem k poměrně nízkým cenám - okolo 100 deviz. Kčs za 1 kg - a zatím bezproblémové dostupnosti se do současné doby odpadní kalý z leštících linek optických výrob nevyužívaly. Z celospolečenského zájmu o zavádění bezztrátových technologií a racionalizaci výrob, byla v ústavu Monokrystaly Turnov navržena a odzkoušena regenerace leštiva na bázi  $CeO_2$  z těchto zdrojů. Jak ukázaly předběžné laboratorní zkoušky, kterými bylo

## ROZVOJ ANALYTICKÉ CHEMIE PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN V ČSSR

Zdeněk Šulcek

Ústřední ústav geologický, Praha

Ačkoliv analytická chemie prvků vzácných zemin představuje nejobtíčnější obor anorg. analýzy, dostává se v posledních letech do popředí zájmu řady renomovaných světových laboratoří. Důvodem je stále vzrůstající, široká průmyslová aplikace ultračistých sloučenin prvků vzácných zemin (TR), zejména v elektronice a metalurgii. Chemické laboratoře resortu Českého geologického úřadu - zejména Ústřední ústav geologický - se zabývají analytickou chemií TR od r. 1962. V krátkém přehledu podám stručný souhrn výsledků vývojových prací, dosažených kolektivem pracovníků ÚÚG v tomto oboru. Obsahově byla naše práce zaměřena pouze na rozborů parisit-bastnesitových rud, apatitů (o jediné též monazitů), a produktů jejich chemického zpracování. Získaná analytická data byla dosažena se stávajícím přístrojovým vybavením a odpovídají svou přesností i správností maximální možností přístrojů, které jsou u nás současně k dispozici.

Chemické metody se uplatňují zejména při stanovení sumy prvků vzácných zemin. Spolehlivé stanovení sumy  $TR_2O_3$  zůstává jedním z hlavních kritérií správnosti součtu obsahů jednotlivých prvků vzácných zemin, stanovených instrumentálními metodami. Provádí se vylučně srážení oxalátů ze slabě kyselého prostředí. Protože zejména u vysokých koncentrací  $TR_2O_3$  musí být absolutní chyba při stanovení sumy minimální, byla provedena kontrola zmíněné srážecí reakce (0,4 g vzorku o 150-200 ml; pH 1,1-1,2 v prostředí HCl) pomocí radionuklidů  $^{140}La$ ,  $^{141}Ce$ ,  $^{147}Nd$ ,  $^{152}Eu$  a  $^{153}Gd$ . Radioisotopy byly přidány do rozpuštěných vzorků před vlastním srážením. V roztoku nad sráženinou zůstalo sumárně méně než 1 %  $TR_2O_3$ ; pro  $La_2O_3$  a  $CeO_2$  (tvořící obvykle více než 70 % sumy oxidů), činila průměrná ztráta méně než 0,3 relat. %.

Z jednotlivých prvků vzácných zemin zůstává i nadále redu-

ktometrické stanovení  $Ce^{4+}$  železnatou solí postupem dosud ne-  
nehraditelným instrumentálními metodami. I v mikroměřítku byla  
dosažená přesnost lepší než 1 % relat. Spektrofotometrické  
stanovení Nd, založené na vlastním zbarvení hydratovaného iontu  
 $Nd^{3+}$ , se osvědčilo jako velmi cenná kontrolní metoda při určo-  
vání vyšších koncentrací ( $> 3$  %  $Nd_2O_3$ ). Má se absorbance při  
vlnové délce 575,3 nm nebo úzký pík v absorpčním spektru  
v blízké infračervené oblasti (795 nm), kde v roztocích zřed.  
HCl (1-2 mol.l<sup>-1</sup>) neruší extrémní nadbytky Ce, La, další prvky  
vzácných zemin ani doprovodné prvky, obsažené v roztocích roz-  
puštěných hydroxidových sráž. Při vlnové délce 575,3 nm ovliv-  
ňuje průběh absorpčního spektra nadbytek železitých solí a je  
nutné provést jejich předběžnou redukci.

#### Příprava základních roztoků a rozklady analyzovaného materiálu

Příprava roztoků o přesně známém složení je základním před-  
pokladem pro všechny metody, založené na roztokové analýze:  
Výchozí standardní preparát vysoké čistoty musí mít definovaný  
obsah příměsí. I za těchto předpokladů byly však (při použití  
základních látek o čistotě vyšší než 99,99 %) zjištěny podstat-  
né (až 20 % relat) rozdíly ve výsledcích. Oxidy vzácných zemin  
(zvláště  $La_2O_3$ ) jsou bazické povahy a mohou kromě  $H_2O$  vázat  
i značné množství  $CO_2$ : Základní látku je třeba navažovat po  
předběžném vyžhání při 950-1000 °C. Vyžhané  $TR_2O_3$  se snadno  
rozpuštějí v konc. anorg. kyselinách. Nejobtížněji se rozpouští  
 $CeO_2$  - základní látka pro reduktometrické stanovení této složky.  
Oxid ceričitý se v prostředí  $H_2SO_4$  a  $H_2O_2$  redukuje na síran ce-  
ričitý; rozpouštění je však pozvolné a trvá často i několik dní.  
V konc. HCl s přidávkou  $H_2O_2$  je  $CeO_2$  velmi málo rozpustný. Velmi  
čistý roztok chloridu ceričitého lze však snadno získat tlakovým  
rozpuštěním  $CeO_2$  v HCl (event. s  $H_2O_2$ ) v teflonové nádobě  
uzavřené v kovovém autoklavu (170 °C). Množství kyseliny potřeb-  
né k rozpuštění je minimální; během celého procesu je systém  
isolován a vzniklý roztok obsahuje minimální množství nečistot.



Nejjednodušším a spolehlivým způsobem převedení tuhého  $\text{CeO}_2$  do roztoku je rozpouštění v 48 % HBr při teplotě 90-100 °C, kdy reakce probíhá s dostatečnou rychlostí.  $\text{CeO}_2$  se postupně redukuje za vývoje elementárního  $\text{Br}_2$ . Vysoký rozdíl standardních oxidačně redukčních potenciálů systémů  $2\text{Br}^-/\text{Br}_2$  a  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (1,067 V a 1,61 V), teoreticky odůvodňuje poměrně snadnou rozpustnost  $\text{CeO}_2$ , i když byl předtím termicky zpracován při teplotě 1000 °C.

Rozpouštění v roztocích HBr se osvědčilo i při rozboření hydroxidové sráže a při analýze izolovaných  $\text{TR}_2\text{O}_3$  na obsah jednotlivých prvků vzácných zemin a nečistot metodami atomové absorpční spektrometrie (AAS) nebo emisní spektrometrie s redukčně vázaným plazmatem (ORS-ICP).

Velmi komplikovanou operaci předstává převedení rudních vzorků do roztoku. Příčinou je pro nás neobvyklá minerální asociace bastnesitových surovin: Hlavním nositelem obsahu vzácných zemin tvoří fluorokarbonáty bastnesit a parisit, které jsou v hydrotermální křivošině přítomny spolu s barytem, celestýnem ( $\text{SrSO}_4$ ) a ankeritem. Ideálním způsobem rozkladu je totální vyloučení vzácných zemin z analyzovaného materiálu tak, aby v nerozpustném podílu zůstal spolu s křemenem nerozložený baryt a celestýn. Tlakovým rozkladem HCl (nejlépe po předchozím loužení kyselinami) je možné tohoto stavu dosáhnout. Přesto je však třeba kontrolovat obsah TR v nerozloženém podílu nejlépe rtg fluorescenční spektrometrií (RFA). Ačkoliv izolované fluorokarbonáty jsou zahorka dobře rozložitelné působením HCl, dochází v uvedené minerální asociaci k neúplnému selektivnímu rozpouštění jednotlivých prvků vzácných zemin: Sloučeniny Pr a Nd jsou obvykle úplně rozpouštěny, zatímco relativně nerozpouštěný podíl Ce a La je podstatně vyšší. Dojde-li k částečnému rozkladu barytu (celestýnu) a k jeho opětovnému vysrážení v průběhu analýzy, zabudovává se část přítomných vzácných zemin do sítě síranu barnatého nebo strontnatého (tzv. heterovalentní zastupování). V přítomnosti síranu draselného vznikají nerozpustné podvojně soli. Uvedený reakční mechanismus vylučuje použití některých

známých a osvědčených způsobů rozkladů např. tavení s  $K_2 S_2 O_7$ . Rozpouštění suroviny v konc.  $HClO_4$  za horka narušuje baryt do té míry, že po zředění vyloučený  $BaSO_4$  obsahuje podstatná množství TR.

Obvyklý způsob převádění bastnesitových rud do roztoku se provádí v několika stupních:

- a) působením kyselin se vyloučí maximální podíl vzácných zemin (roztok A)
- b) z nerozpustného zbytku se odstraní křemen působením HF a  $HClO_4$
- c) zbytek se protaví se směsí alkalického uhličitanu (nejlépe  $K_2CO_3$ ) a boraxu (3+1). Tavenina se vyloučí  $H_2O$ , oddělí centrifugací. Isolované uhličitany a hydroxidy se rozpustí ve střed.  $HCl+H_2O_2$  (roztok B)
- d) z obou roztoků A i B se vyloučí hydroxidy a po jejich rozpouštění v  $HCl$  se hydroxidy přesrážejí. Spojené roztoky A a B slouží ke stanovení TR

Nejjednodušší a nejrychlejší postup představuje sintrace vzorku s 10-15 násobným hmotnostním nadbytkem směsi uhličitanu peroxidu sodného (3+1; 480 °C, Pt kel.). Vodný výluh slínku obsahuje rozpustné sírany, oddělené promyté hydroxidy a uhličitany se rozpustí v  $HCl$ . Získaný roztok slouží pro stanovení TR. I zde je nutno průběh reakce pečlivě sledovat: Teoreticky mohou do vodného výluhu taveniny přecházet rozpustné komplexní uhličitany prvků vzácných zemin. Ačkoliv tyto sloučeniny snadno vznikají při srážení roztoků  $TR^{3+}$  konc. roztoky alkalických uhličitánů, v tavenině (slínku) se buď netvoří nebo ve vyluhu podléhají rychlé hydrolytické reakci, vedoucí k tvorbě nerozpustných produktů.

#### Rtg fluorescenční spektrometrie

Základní nepostradatelnou metodou pro určování obsahu jednotlivých prvků vzácných zemin je RFA. V daném experimentálním uspořádání (přístroj Siemens; W rtg. lampa; 50 kV; 50 mA;

krystal LiF 200 a 220; průtokový počítač) byly stanoveny tyto prvky: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd a dále též Y a Th, protože se oba tyto prvky kvantitativně vylučují s oxaláty vzácných zemin a navíc jsou technologicky důležité. Meze detekce se pohybovaly v koncentračním intervalu  $10^3$ - $10^{-2}$  %. Vzhledem k proměnlivé matici rudních vzorků se prováděly všechny analýzy s použitím vnitřního standardu Cr nebo Mo (pro Th a Y) v skelném disku z tetraboritanu lithného. Měřily se intenzity linie  $L_{\beta 1}$  (pro Y linie  $L_{\alpha 1,2}$  a pro Th  $K_{\alpha 1}$ ). Linie  $L_{\alpha 1}$  jsou sice citlivější, ale jsou více zatíženy interferenčními koincidencemi ostatních TR. Z experimentálních dat byly vypočteny hodnoty aditivní a multiplikační korekce, kde multiplikační korekce vyjadřuje vliv absorpce a sekundární fluorescence jednotlivých prvků ve vzorku. Prakticky nekorigovatelná je koincidence linie Eu,  $L_{\beta 1}$  se silnými čarami Fe  $K_{\alpha 1,2}$  a Mn  $K_{\alpha 1,3}$ , kde vzhledem k nadbytku obou prvků a nízkému obsahu Eu nelze zavést korekční faktor. Proto stanovení Eu bylo prováděno výlučně v izolovaných oxidech po oxalátovém srážení.

V hydroxidových srážkách, obsahujících 80-95 %  $TR_2O_3$  kolísá obsah nečistot v poměrně úzkém koncentračním rozmezí, což umožnilo pracovat metodou vnějšího standardu. Měření se opět provádí z borátové taveniny, která obsahuje 10 %  $SiO_2$  jako sklotvorné složky.

V hydroxidových koncentrátech byl též stanoven obsah některých dalších TR s atom. číslem větším než 66. Pro Dy, Tb a Er se opět používají linie  $L_{\beta 1}$ . Vzhledem k nízkému obsahu uvedených prvků se měření provádí ve vylisované tabletce ze směsi vzorku s celulozou.

#### Atomová absorpční spektrometrie

Stanovení TR metodou AAS je komplikované pro nízkořádnou bohatost spekter a nízký dosažený stupeň atomisace, podmíněný obtížnou těkavostí všech forem (oxidů, karbidů, kovů), vyskytujících se v plameni. Pracováno bylo proto ve vysokoteplotním

plamení  $C_2H_2/N_2O$  v zásadě podle podmínek uvedených v manuálu fy Perkin Elmer; za daného přístrojového vybavení byl stanoven obsah La, Pr, Eu a Y. Experimentálně dosažené citlivosti převyšily publikované firemní údaje: pro Eu činí mezi stanovitelnosti (10<sup>5</sup>) 0,01 %; pro Y 0,013 % a pro La, Pr 0,5 %.

Studie vzájemných rušivých vlivů ukázala, že každý z prvků vzácných zemin je ovlivněn přítomností ostatních. Pro Pr i La byla nalezena přesvědčivá korelace mezi zvýšením signálu a součtem koncentrací ostatních vzácných zemin, avšak v Y jsou poměry složitější a u Eu se dokonce vyskytují i depresivní vlivy. Nedůplné znalost detailního mechanismu interferencí vedly k nutnosti přiblížit modelovou co nejvíce složení konkrétních vzorků. Podle výsledků předběžných analýz, byly připraveny roztoky, které obsahem La přibližně odpovídají složení apatitové a basinsitové hydroxidové srážky. Obsah Ce byl přítom zvolen kompromisně, neboť nevykazuje specifický vliv na signály stanovovaných vzorků. Naproti tomu obsah La ovlivňuje stanovení Eu a Pr, což představuje určitou komplikaci pro sériové stanovení. Správnost stanovení byla kontrolována srovnáním výsledků s analýzami dosaženými nezávislými analytickými metodami, zejména RFA i ICP.

Vedle stanovení TR bylo nutno vypracovat metodu pro určení obsahu příměsí (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Zn) v hydroxidových srážkách a izolovaných  $TR_2O_3$ . Protože TR výrazně ovlivňují atomizační pochody v plameni, byly podrobně studovány jednotlivé typy interferencí. Přítomnost absorpčního pozadí (způsobeného patrně rozptylem světla na tuhých částicích) si vynutila provádět korekci pro čáry Fe, Al, Mn, Pb i Zn. Interference Al na stanovení alkalických zemin se eliminuje "uvolňovacím efektem" přítomných prvků vzácných zemin. Toto zvýšení signálu je závislé na poměru koncentrací Al, alk. zemin a TR. Uvedený pozitivní vliv byl odstraněn použitím vysokoteplotního plamene  $C_2H_2/N_2O$  a vhodným zředěním vzorku tak, aby koncentrace TR byla menší než 0,2 g/100 ml. Optimální podmínky byly nalezeny při středně redukčním plameni s výškou červené zóny 20 mm.

Ostatní prvky byly stanoveny v chladnějším plameni  $C_2H_2$ /vzduch. U alkalických kovů se vyskytly ionizační interference, potlačené přidávkou cesné soli.

K přímému ověření výsledků nelze se opřít o žádně vhodné SRM. Proto ověření správnosti stanovení nečistot bylo většinou prováděno nepřímo technikou standardních přidavků a syntetických vzorků. Při navržené kalibraci technikou přidavků byl získán vyhodnocovací graf rovnoběžný se základní kalibrační křivkou, což vylučuje jakékoliv multiplikační interference.

**Název publikace:** VZÁCNÉ ZEMINY  
**Autor:** kolektiv  
**Vydal:** Dům techniky ČSVTS Ústí n.L.  
**Počet stran :** 105  
**Náklad :** 130  
**Formát :** A5  
**Č. publikace :** 60/671/84