

ET.2
1971

HANNA GOSZCZYŃSKA

STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM
DWUTLENKU TELLURU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Praca wykonana w Katedrze Chemii
i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej i przedstawiona
Radzie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora.

Promotor:

Prof.dr hab.inż. TADEUSZ PUKAS

Gliwice 1971 rok

Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi
Dr hab.inż. Tadeuszowi Pukasowi za życzliwe rady
i cenne wskazówki udzielane mi podczas wykonywa-
nia niniejszej pracy.

Wyrażam również serdeczne podziękowanie Panu
Dr inż. Marianowi Kowalczykowi za liczne sugestie
i uwagi w czasie wykonywania pracy oraz dyskusje
podczas jej redagowania.

S P I S T R E Ś C I

str.

CZĘŚĆ OGÓLNA		
1.	Wstęp	2
1.1.	Geneza pracy	2
1.2.	Cel pracy	4
2.	Chemia telluru	5
2.1.	Historia odkrycia	5
2.2.	Występowanie	5
2.3.	Otrzymywanie	6
2.4.	Własności fizyczne	7
2.5.	Własności chemiczne	10
2.6.	Zastosowanie telluru	13
3.	Techniczne metody otrzymywania metalicznego telluru	15
4.	Przegląd metod otrzymywania telluru wysokiej czystości	18
4.1.	Metody chemiczne	18
4.1.1.	Metoda frakcjonowanego strącania	18
4.1.2.	Metoda termicznego rozkładu H_2Te	20
4.1.3.	Metoda chlorkowa	20
4.1.4.	Metoda ekstrakcyjna	21
4.1.5.	Metoda elektrolityczna	22
4.2.	Metody fizyczne	23
4.2.1.	Metoda destylacyjna	23
4.2.2.	Metoda strefowego topienia	24

5.	Wydzielanie domieszek z metalicznego telluru	26
5.1.	Metody oddzielenia selenu	26
5.2.	Metoda oddzielenia siarki	30
5.3.	Metody oddzielenia miedzi	30
5.4.	Metody oddzielenia srebra	31
5.5.	Metody oddzielenia antymonu	31
5.6.	Metody oddzielenia żelaza	32
6.	Metody oznaczania śladowych zanieczyszczeń w tellurze i w dwutlenku telluru wysokiej czystości	33

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7.	Spektrofotometryczne metody oznaczania śla- dowych ilości zanieczyszczeń w dwutlenku telluru wysokiej czystości	37
7.1.	Spektrofotometryczne oznaczanie selenu	37
7.1.1.	Wpływ warunków strącania kwasu tellurawego na zawartość selenu/IV/ w ługu pokrystalicznym	44
7.1.2.	Wpływ obcych jonów	47
7.1.3.	Sprawdzenie przydatności i powtarzalności metody oznaczania selenu/IV/ przy zastosowaniu 3,3'-dwuaminobenzyny i o-fenylendwuaminy	49
7.1.4.	Oznaczanie selenu/IV/ w dwutlenku telluru za pomocą 3,3'-dwuaminobenzyny	52
7.1.4.1.	Wpływ czasu na rozwijanie się barwy piaz- oselenolu	52
7.1.4.2.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	53

7.1.4.3.	Opis metody - sposób postępowania	54
7.1.5.	Oznaczanie selenu/IV/ w dwutlenku telluru za pomocą o-fenylenodwuaminy	55
7.1.5.1.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	55
7.1.5.2.	Opis metody - sposób postępowania	57
7.1.6.	Wyniki i wnioski	58
7.2.	Spektrofotometryczne oznaczanie antymonu	60
7.2.1.	Przygotowanie roztworu do analizy - usuwanie makroskładnika	63
7.2.2.	Oznaczanie antymonu/III/ po usunięciu telluru jako składnika podstawowego	63
7.2.3.	Wpływ obcych jonów	65
7.2.4.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	67
7.2.5.	Oznaczanie antymonu w dwutlenku telluru - - sposób postępowania	68
7.2.6.	Wyniki i wnioski	68
7.3.	Spektrofotometryczne oznaczanie ołowiu	69
7.3.1.	Przygotowanie roztworu do analizy - usuwanie makroskładnika	72
7.3.2.	Sprawdzenie przydatności metody	73
7.3.3.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	73
7.3.4.	Wpływ obcych jonów	74
7.3.5.	Oznaczanie ołowiu w dwutlenku telluru - - sposób postępowania	75
7.3.6.	Wyniki i wnioski	76
7.4.	Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza	76
7.4.1.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	78

7.4.2.	Sprawdzenie przydatności metody	79
7.5.	Spektrofotometryczne pznaczenie miedzi	80
7.5.1.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	82
7.5.2.	Sprawdzenie przydatności metody	83
7.5.3.	Wyniki i wnioski	84
8.	Spektrofotometryczne oznaczanie telluru	85
8.1.	Sprawdzenie przydatności metody	86
8.2.	Opis metody	87
8.3.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	88
8.4.	Wpływ selenu/IV/ na oznaczanie telluru/IV/ za pomocą tiomocznika	89
8.5.	Wyniki i wnioski	90
9.	Rozkład zanieczyszczeń w procesie krystalizacji kwasu tellurawego	91
9.1.	Wpływ pH na rozkład zanieczyszczeń pomiędzy roztworem a wydzielającą się fazą stałą TeO_2	92
9.1.1.	Podział selenu/IV/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu	94
9.1.2.	Podział antymonu/III/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu	95
9.1.3.	Podział ołowiu/II/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu	97
9.1.4.	Podział żelaza/III/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu	99
9.1.5.	Podział miedzi/II/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu	101
9.2.	Wyniki i wnioski	103

	str.
10. Otrzymywanie dwutlenku telluru wysokiej czystości	105
10.1. Odczynniki i naczynia stosowane przy otrzymywaniu dwutlenku telluru wysokiej czystości	106
10.2. Warunki analizy spektralnej	107
10.3. Opis metody	108
10.4. Podział zanieczyszczeń w poszczególnych etapach procesu otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości	111
11. Wnioski	118
12. Literatura	122

1. Wstęp

2. Wskazówki

W ostatnich latach znacząco wzrosła liczba i różnorodność zadań specjalnego charakteru, a szczególnie wymagających wysiłku fizycznego i siły woli. Wskazówki te mają na celu pomóc w realizacji tych zadań, a także w utrzymaniu dobrej kondycji fizycznej i psychicznej. Wskazówki te dotyczą przede wszystkim: przygotowania do pracy, sposobu wykonywania zadań, oraz sposobu odpoczynku i regeneracji.

CZEŚĆ OGÓLNA

Pracownicy, którzy wykonują zadania specjalnego charakteru, powinni być szczególnie uważni na swoje zdrowie i kondycję fizyczną. Wskazówki te dotyczą przede wszystkim: przygotowania do pracy, sposobu wykonywania zadań, oraz sposobu odpoczynku i regeneracji. Wskazówki te dotyczą przede wszystkim: przygotowania do pracy, sposobu wykonywania zadań, oraz sposobu odpoczynku i regeneracji.

Wskazówki te dotyczą przede wszystkim: przygotowania do pracy, sposobu wykonywania zadań, oraz sposobu odpoczynku i regeneracji. Wskazówki te dotyczą przede wszystkim: przygotowania do pracy, sposobu wykonywania zadań, oraz sposobu odpoczynku i regeneracji.

1. WSTĘP

1.1. Geneza pracy

W ostatnich latach zagadnienie substancji wysokiej czystości nabrało specjalnego znaczenia, a otrzymywanie preparatów wysokiej czystości stało się przedmiotem intensywnych badań. Substancje te były do niedawna używane tylko w niewielkich ilościach, głównie jako wzorce w analizie spektralnej. Dopiero rozwój prac nad wykorzystaniem energii jądrowej oraz pojawienie się elektroniki jako nowej gałęzi techniki spowodowały wzrost zainteresowania substancjami o wysokim stopniu czystości. Stwierdzono, że śladowe ilości zanieczyszczeń w materiałach o wysokim stopniu czystości w zasadniczy sposób wpływają na własności tych substancji. Zmiany w ich własnościach elektrycznych, magnetycznych, chemicznych czy mechanicznych mogą być spowodowane jednak nie tylko domieszkami czyli tzw. niedoskonałościami chemicznymi, lecz również tzw. niedoskonałościami strukturalnymi związanymi z odstępstwami od idealnej budowy sieci krystalicznej [1].

Współczesna elektronika stawia wysokie wymagania odnośnie czystości materiałów o własnościach półprzewodnikowych używanych między innymi do produkcji diod, tranzystorów, fotooporów, termistorów, elementów prostowniczych itp. [2-4]. Ilość poszczególnych domieszek w zależności od przeznaczenia danego materiału jest ściśle określona, a dopuszczalne ich zawartości zamykają się przeważnie w granicach od 10^{-4} do 10^{-11} % [5-8].

W Katedrze Chemii i Technologii Nieorganicznej od szeregu lat prowadzone są prace nad otrzymywaniem substancji wysokiej czystości.

Otrzymywanie substancji o wysokim stopniu czystości wymaga stosowania szeregu fizykochemicznych technik oczyszczania [9,10], a także specjalnej metodyki pracy, która chroniłaby oczyszczany materiał przed wtórnymi zanieczyszczeniami [11-15]. Ściśle związane z tym zagadnieniem jest opracowywanie metod oznaczania śladowych zawartości zanieczyszczeń w otrzymywanych preparatach. Metody te wykorzystywane są również dla śledzenia procesu oczyszczania materiałów wyjściowych [8,16].

Tellur jest jednym z pierwiastków posiadających cenne własności półprzewodnikowe. Jego stopy z selenem, bizmutem, antymonem i ołowiem, jak również niektóre jego związki wykorzystywane są w wielu dziedzinach współczesnej techniki [2,17]. Wymagania odnośnie stopnia czystości telluru i jego związków stosowanych w elektronice są wysokie, a dopuszczalne zawartości poszczególnych zanieczyszczeń nie powinny przekraczać 10^{-5} - 10^{-6} %.

Zapotrzebowanie przemysłu elektronicznego na tellur metaliczny i jego związki o wysokim stopniu czystości, jak również kierunek zainteresowań naukowych Katedry Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej były genezą niniejszej pracy.

1.2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było opracowanie efektywnej metody otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości. Najdogodniejszym i najprostszym sposobem oczyszczania dwutlenku telluru od domieszek okazała się metoda wielokrotnego wytrącania kwasu tellurawego z roztworu soli tellurawych przy pomocy amoniaku. Znajomość parametrów decydujących o podziale zanieczyszczeń między ług pokrystaliczny a fazę stałą umożliwia otrzymanie preparatu o wysokim stopniu czystości.

Problemem o podstawowym znaczeniu dla prowadzenia tych badań było opracowanie i adoptowanie metod analitycznych za pomocą których możnaby określić zawartość poszczególnych zanieczyszczeń tak w produkcie końcowym jak i w produktach pośrednich prowadzonego procesu.

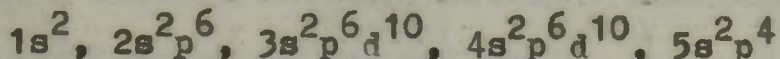
2. CHEMIA TELLURU

Symbol chemiczny: Te

Masa atomowa: 127,61

Liczba atomowa: 52

Konfiguracja elektronowa:



Tellur leży w VI grupie głównej układu okresowego, między selenem a polonem, oraz w 5 okresie sąsiadując z antymonem i jodem.

Znanych jest około 28 izotopów telluru /w tym 8 stabilnych/ o liczbie masowej od 117 - 137.

2.1. Historia odkrycia

W roku 1782 MÜLLER von REICHENSTEIN wykazał, że minerał występujący w Siedmiogrodzie, a zwany "aurum paradoxum" lub "metallum problematicum" jest pierwiastkiem. Odkrycie to zostało w szesnastcie lat później potwierdzone przez KLAPROTHA, który nadał pierwiastkowi nazwę wywodzącą się od łacińskiego słowa tellus - ziemia.

2.2. Występowanie

Tellur jest typowym metalem rzadkim. Pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie znajduje się na 75 miejscu pomiędzy złotem i rodem. Zawartość telluru w skorupie ziemskiej

szacuje się na 0,002 g/t /ok. $10^{-7}\%$ /.

Tellur w stanie wolnym spotyka się rzadko. Przeważnie towarzyszy rudom miedzi i ołowiu, prawie wszystkie minerały selenu zawierają tellur. Występuje on głównie w formie tellurków, szczególnie jako tellurek złota, srebra i bizmutu. Rzadziej jako związek z rtęcią, miedzią, niklem i ołowiem. Łącznie zostało sklasyfikowane 18 rud telluru.

2.3. Otrzymywanie

Tellur otrzymywano dawniej z rud złota, miedzi i bizmutu, pyłów hutniczych oraz szlamów z procesu komorowego otrzymywania kwasu siarkowego. Obecnie w przeważającej ilości tellur uzyskuje się ze szlamu anodowego przy elektrolitycznej rafinacji miedzi. W procesach hutniczych przeróbki rud miedzi tellur przechodzi łącznie z metalami szlachetnymi do miedzi konwertorowej jako Au_2Te i Ag_2Te . Przy rafinacji wypada jako szlam anodowy, który może zawierać do 4 % telluru.

Tellur jest głównie zanieczyszczony selenem, miedzią, ołowiem, antymonem, żelazem, srebrem i siarką.

Dla celów półprzewodnikowych tellur oczyszczany jest specjalnymi metodami, których przegląd podany będzie poniżej.

Jeżeli chodzi o perspektywy wykorzystania innych źródeł surowcowych, ze względu na stale rosnące zapotrzebowanie na tellur, brana jest pod uwagę możliwość wykorzystania rud uranowo-wanadowych, fosforowych, a także siarczkowo-magnetytowych, których zapasy są bardzo duże, choć zawartość telluru jest w nich niewielka.

2.4. Własności fizyczne

Tellur jest srebrzystoszarym metalem z odcieniem niebieskim. Występuje w dwu odmianach alotropowych - krystalicznej i bezpostaciowej [17,19,20]. Krystalizuje w układzie heksagonalnym /rodzimy tellur w układzie trójskośnym/, jest izomorficzny z heksagonalnym szarym selenem. Krystaliczny tellur można otrzymać przez ochłodzenie jego par. Dla postaci krystalicznej telluru znane są dwie odmiany polimorficzne α - tellur i β - tellur. Przejście odmiany α w β zachodzi w temperaturze 354°C . Tellur bezpostaciowy to drobny czarny proszek otrzymywany w procesie redukcji kwasu tellurawego dwutlenkiem siarki. Pod wpływem ogrzania przechodzi w tellur krystaliczny. CZIŻIKOW I SZCZASTLIWIJ [21] twierdzą, że tellur otrzymywany jakąkolwiek metodą posiada siatkę heksagonalną.

Kryształy telluru są kruche o twardości w skali Moosa 2,0 - 2,5, dają kreskę szarą, są nieprzeźroczyste i silnie anizotropowe.

Gęstość stałego telluru wynosi $6,23 \text{ g/cm}^3$, a przy topieniu zmniejsza się o 2,3 %.

Temperatura topnienia wynosi $449,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Ciepło topnienia 7,4 cal/g.

Temperatura wrzenia $989^{\circ}\text{C} \pm 3,8^{\circ}\text{C}$.

Pary telluru posiadają kolor żłocistożółty. W stanie pary cząsteczki są dwuatomowe zarówno nad tellurem stałym jak i ciekłym.

Tellur krystalizuje w układzie heksagonalnym z utworzeniem spiralnych łańcuchów. W odróżnieniu od selenu /którego struktura krystaliczna jest podobna/ łańcuchy telluru są krótsze, a poza tym inne są parametry sieci krystalicznej. Atomy telluru w łańcuchach połączone są wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast między sobą łańcuchy związane są zarówno siłami Van der Waalsa jak i siłami o charakterze metalicznym.

Tellur łatwiej od selenu otrzymuje się w postaci monokryształów. Monokryształy można otrzymać metodami Bridgmana lub Czochralskiego, w procesie strefowego topienia, względnie na drodze termicznego rozkładu H_2Te .

Tellur odznacza się niskim przewodnictwem cieplnym i elektrycznym. Jest diamagnetyczny i nie stwierdzono u niego przejścia paramagnetycznego w wysokiej temperaturze.

Tellur jest półprzewodnikiem wykazującym w zależności od temperatury różne typy przewodności na skutek różnej ruchliwości elektronów i dziur.

Dla wyjaśnienia szeregu anomalii w elektrofizycznych właściwościach telluru podano model trójstrefowy [21], który wykorzystuje się dla obliczenia nośników prądu. Strefa wartościowości i strefa przewodnictwa przedzielona jest barierą energetyczną, której szerokość zależy od temperatury. Według tego modelu niektóre stany "d" obniżają się i wpadają do strefy wartościowości tworząc trzecią strefę o małej gęstości poziomów, która pokrywa strefę wzbronioną /stosunkowo wąską, wynoszącą 0,33 eV/ i uwalnia $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ nośników strefy wartościowości. Mała gęstość w trzeciej strefie, której obec-

ność założono, aby wytłumaczyć dane doświadczalne prowadzi do tego, że schemat strefowy jest bardzo podobny do schematu półprzewodnika z $10^{13} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ akceptorów. Różnica polega jednak natym, że w przypadku telluru niezapełnione poziomy w strefie wartościowości stanowią właściwość samego kryształu.

Stopienie telluru prowadzi do zmiany typu przewodnictwa, z materiału półprzewodnikowego staje się przewodnikiem metalicznym.

Oporność elektryczna telluru, w odróżnieniu od oporności elektrycznej selenu, nie zależy w temperaturze pokojowej od oświetlenia. Wpływ światła na oporność ujawnia się przy niskich temperaturach i w -180°C zmniejsza się pod wpływem światła o 30 - 40 %. W zwykłej temperaturze opór elektryczny telluru zależy od charakteru i ilości domieszek, oraz od przyłożonego ciśnienia zewnętrznego.

Przy ciśnieniu 30 do 250 t/cm^2 opór zmniejsza się ok. 1200 razy i waha się w granicach tysięcznych części oma, zbliżając się do wartości charakterystycznych dla typowych metali.

Elektryczne własności telluru w znacznym stopniu zależą od rodzaju defektów, dyslokacji i powierzchni przewodzenia [22,23].

Największy wpływ na własności termo i fotoelektryczne telluru i jego związków wykazują zanieczyszczenia pierwiastkami należącymi do piątej i siódmej grupy głównej układu okresowego. Pierwiastki te przypuszczalnie zastępują atomy telluru w jego sieci krystalicznej i powodują niekorzystne zmiany omawianych własności [17].

2.5. Własności chemiczne

Własności chemiczne telluru przypominają własności selenu, tellur posiada jednak znacznie wyraźniejszy charakter metaliczny. Pod względem chemicznym tellur jest jeszcze mniej aktywny aniżeli selen, łączy się bezpośrednio /zwłaszcza na gorąco/ zarówno z wieloma metalami jak i z pierwiastkami elektroujemnymi, przede wszystkim z fluorowcami. Ogrzewany w powietrzu lub tlenie spala się płomieniem niebieskim z zielonkawą obwódką dając dwutlenek telluru [19,20,24] .

Tellur może występować na -II, 0, +II, +IV i +VI stopniu utlenienia.

Związkiem telluru z wodorem jest tellurowodór H_2Te - bezbarwny gaz o odrażającym zapachu. Rozpuszczony w wodzie tellurowodór zachowuje się jak mocny kwas dwuzasadowy. W zetknięciu z tlenem powietrza szybko ulega utlenieniu z wydzielaniem wolnego telluru. Jego sole tellurki są pod względem chemicznym podobne do selenków i siarczków.

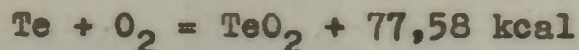
Halogenki telluru są mniej lotne niż halogenki selenu. W rozcieńczonych kwasach halogenowodorowych tellur tworzy słabo lotne formy zasadowe, w stężonych jony kompleksowe np. w stężonym kwasie solnym $[TeCl_6]^{2-}$. Tellur może tworzyć kompleksy również z anionami innych kwasów np. siarkowego, fosforowego, winowego czy cytrynowego.

W związkach z tlenem tellur jest dwu, cztero i sześciowartościowy.

W przypadku siarki i selenu nie udało się otrzymać związków z tlenem gdzie pierwiastki te występowałyby na +II

stopniu utlenienia. Znany natomiast jest związek o wzorze TeO .

Dwutlenek telluru TeO_2 powstaje przez spalanie telluru w tlenie w silnie egzotermicznej reakcji:



Można go również otrzymać przez utlenienie telluru stężonym kwasem azotowym.

Dwutlenek telluru jest substancją stałą, bezbarwną o gęstości $5,8 \text{ g/cm}^3$ [20]. Ciekły dwutlenek telluru ma barwę ciemno żółtą. Struktura krystaliczna TeO_2 to szereg rozgałęzionych łańcuchów składających się z kowalentnie związanych atomów telluru i tlenu. Jest on dwupostaciowy. Wydzielany z wody, w której rozpuszcza się bardzo trudno /1 : 150 000/, ma postać kryształów oktaedrycznych. Kryształy rombowe lub jednoskośne tworzy wówczas gdy zostanie stopiony a następnie oziębiony [25]. Dwutlenek telluru jest znacznie mniej lotny niż analogiczne związki selenu i siarki. Zwiększoną lotność wykazuje wobec pary wodnej w temperaturze $450 - 700^\circ\text{C}$ lecz wydaje się, że w tych warunkach w fazie gazowej tworzą się cząsteczki $\text{TeO}/\text{OH}/_2$.

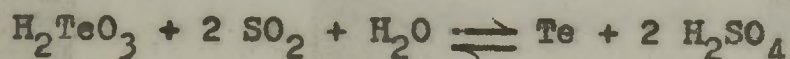
Dwutlenek telluru roztwarza się w kwasach i alkaliach wykazując tym samym własności amfoteryczne.



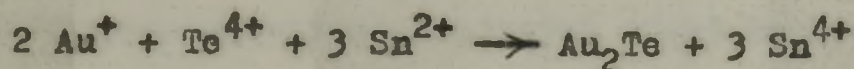
Pod wpływem wodorotlenków metali alkalicznych powstają sole

zwane tellurynami. Odpowiadającego tym solom bardzo słabego kwasu tellurawego H_2TeO_3 / $K_1 = 0,6 \cdot 10^{-5}$ / [19] nie udało się otrzymać w stanie wolnym. Przy próbach wyodrębnienia go zawsze otrzymywano jego bezwodnik TeO_2 .

Działaniem dwutlenku siarki, jak również innych środków redukujących można łatwo zredukować TeO_2 do wolnego pierwiastka.



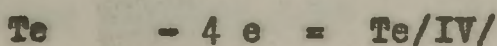
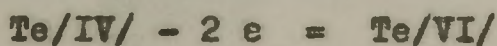
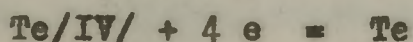
Jeżeli tellur/IV/ jest redukowany w obecności metali tworzących bardzo trudno rozpuszczalne tellurki np. złota, srebra, miedzi, platynowców, następuje redukcja do tellurku i metale te współstrącają się [25].

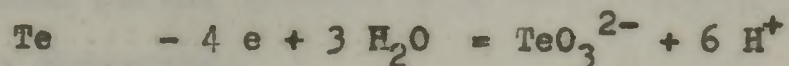
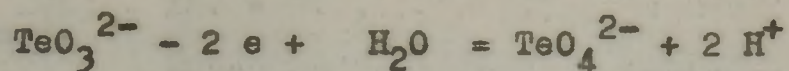
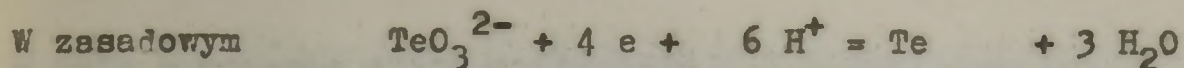


Pod działaniem silnych środków utleniających dwutlenek telluru przechodzi w kwas tellurowy. Proste go kwasu tellurowego H_2TeO_4 nie udało się wydzielić w stanie wolnym, znane są tylko jego sole tellurany. Trwałym kwasem telluru/VI/ jest kwas ortotellurowy H_6TeO_6 . Po ogrzaniu do temperatury $300^\circ C$ kwas ortotellurowy traci wodę i przechodzi w trójtlenek TeO_3 .

Trzy typy reakcji oksydacyjno-redukcyjnych telluru zachodzą tak w kwaśnym jak i w zasadowym środowisku:

W kwaśnym





2.6. Zastosowanie telluru

Tellur znajduje obecnie zastosowanie głównie w technice półprzewodnikowej [2,21]. Tellurek ołowiu używany jest w aparatach optycznych jako fotoopór czuły w dalekiej podczerwieni. Tellurek kadmu wykorzystywany jest w budowie elementów przetwarzających energię słoneczną w elektryczną. Tellurek indu stanowi opór półprzewodnikowy z ujemnym współczynnikiem temperaturowym. Tellurek ołowiu nadaje się dla generatorów termoelektrycznych wykorzystujących efekt Seebecka. Tellurki bizmutu i antymonu znajdują zastosowanie dla chłodzenia termoelektrycznego /efekt Peltiera/.

Dodatek telluru polepsza jakość niektórych metali kolorowych. 1 % telluru w miedzi ułatwia jej obróbkę i wpływa korzystnie na jej własności termiczne i elektryczne. Niewielkie ilości telluru prowadzą do ujednoczenia ziarna, podnoszą twardość i zwiększają odporność metali na korozję.

Tellur znajduje również zastosowanie w produkcji szkła. Szkła tellurowe mają większy współczynnik załamania światła niż szkła krzemianowe, boranowe, fosforowe i germanowe. Związki telluru służą również do barwienia szkła i emalii na kolor brązowy.

Sproszkowany tellur używany jest w przemyśle gumowym

w celu skrócenia czasu wulkanizacji i polepszenia mechanicznych własności gumy.

Lampy wypełnione parami telluru dają widmo ciągłe przypominające światło słoneczne.

Niektóre izotopy telluru znajdują zastosowanie w medycynie przy leczeniu chorób tarczycy.

3. TECHNICZNE METODY OTRZYMYWANIA METALICZNEGO TELLURU

Tellur na skalę techniczną otrzymuje się w metalurgicznym procesie przeróbki rud wieloskładnikowych, a w szczególności siarczkowych rud miedziowych i miedziowo-niklowych, gdzie zawartość jego wynosi od 0,0001 do 0,008 %. Pod postacią tellurków takich jak Cu_2Te , Ag_2Te , PbTe , PdTe_2 , Au_2Te , Bi_2Te_3 tellur występuje prawie we wszystkich siarczkowych rudach ciężkich metali kolorowych [26,27] .

Surowcem wyjściowym dla otrzymywania telluru są szlamy anodowe po elektrolitycznej rafinacji miedzi i niklu, niektóre produkty rafinacji ołowiu, pewne produkty przemysłu metali kolorowych i szlachetnych, oraz szlamy z produkcji kwasu siarkowego. Przy metalurgicznej przeróbce wyżej wspomnianych rud tellur gromadzi się w szlamach, pyłach, gazach wylotowych, a niejednokrotnie przechodzi do surowych wytopionych metali [28,29] .

Metalurgia telluru posiada więc charakter specyficzny. Uzależniona jest od stopnia złożoności i skali przeróbki rudy surowcowej, od technologii otrzymywania podstawowych metali i od możliwości odzyskania metali szlachetnych. Na dobór odpowiedniego schematu technologicznego zasadniczy wpływ wywiera zatem zawartość metali szlachetnych i kolorowych w materiałach zawierających tellur, oraz ich skład chemiczny i fazowy.

Technologiczne schematy odzyskiwania telluru opierają się na własnościach chemicznych samego pierwiastka, jego dwu-

tlenku oraz tworzących się kwasów i soli.

Niejednokrotnie produkty wyjściowe poddaje się wstępnej obróbce wysokotemperaturowej celem przeprowadzenia elementarnego telluru w cztero i sześciowartościowe związki. Otrzymany materiał częściowo rozpuszcza się w wodzie - do roztworu przechodzą związki telluru/IV/. Nierozpuszczalne w wodzie związki telluru/VI/ muszą być uprzednio łagodnie zredukowane do czwartego stopnia utlenienia, aby umożliwić ich przejście do roztworu. Materiał wyjściowy poddaje się niekiedy innej wstępnej suchej obróbce np. stapianiu z sodą w atmosferze utleniającej. Wówczas tellur z dostateczną wydajnością przechodzi do spieku jako telluran sodu nierozpuszczalny w wodzie. Zanieczyszczenia natomiast dają się wtedy prawie całkowicie wymyć wodą.

Dalsza przeróbka wzbogaconego materiału prowadzona jest najczęściej na drodze hydrochemicznej. Otrzymuje się wówczas roztwory, w których tellur może występować jako kwas tellurowy, tellurowy lub jako sole tych kwasów. Ługowanie przeprowadzać można przy pomocy alkaliów i kwasów, częstokroć w obecności substancji utleniających.

Wymienione materiały surowcowe zawierają przeważnie znaczne ilości selenu stanowiąc również źródło otrzymywania tego pierwiastka. Podobieństwa charakteru chemicznego oraz zbliżone własności wielu związków telluru i selenu są przyczyną trudności w rozdzielaniu obu tych pierwiastków w trakcie procesu technologicznego. Z tego powodu uzyskany tellur surowy jest znacznie zanieczyszczony selenem. W celu oddzielenia te-

go zanieczyszczenia wykorzystuje się różnice w rozpuszczalności cztero i sześciowartościowych związków selenu i telluru, oraz korzysta się z frakcjonowanej redukcji tych związków dwutlenkiem siarki.

Uzyskane koncentraty zawierają zazwyczaj tellur w postaci TeO_2 . Do jego wydzielenia w formie pierwiastkowej mogą być stosowane następujące metody:

- a/ rozwiązanie w kwasie solnym TeO_2 i redukcja bezwodnikiem siarkawym
- b/ redukcja TeO_2 przy użyciu węgla
- c/ rozwiązanie TeO_2 w sodzie kaustycznej i elektrolityczne wydzielenie metalicznego telluru

Stosując metodę "b" lub "c" należy uprzednio oczyścić surowy TeO_2 od zanieczyszczeń poprzez wielokrotną jego krystalizację. Sposób otrzymywania metalicznego telluru na drodze redukcji węglem w praktyce nie znajduje szerszego zastosowania, ponieważ łączy się z dużą toksycznością tworzących się lotnych związków telluru i znacznymi jego stratami w uchodzących gazach.



4. PRZEGLĄD METOD OTRZYMYWANIA TELLURU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Tellur o wysokim stopniu czystości uzyskiwany jest w oparciu o chemiczne i fizyczne metody oczyszczania. Zwykle dla uzyskania metalu najwyższej czystości stosuje się kombinację tych dwu sposobów. Z reguły oczyszcza się surowiec najpierw na drodze chemicznej, a następnie metodami fizycznymi [30-32].

4.1. Metody chemiczne

4.1.1. Metoda frakcjonowanego strącania

Wytrącanie metalicznego telluru, bądź też dwutlenku telluru przy zachowaniu ściśle dobranych parametrów stanowi jeden z najczęściej stosowanych sposobów usuwania zanieczyszczeń.

Tellur wysokiej czystości można otrzymać metodą frakcjonowanej redukcji jego związków, najczęściej dwutlenku telluru przy użyciu dwutlenku siarki jako reduktora. Redukcję przeprowadza się z roztworu kwaśnego, uzyskując równocześnie oddzielenie domieszek selenu od telluru. Potencjały oksydacyjno-redukcyjne Te/IV//Te i Se/IV//Se są różne i w zasadniczy sposób zależą od pH ośrodka. Aby usunąć selen prowadzi się redukcję z bardzo kwaśnego środowiska, otrzymany osad odrzuca, a roztwór wolny od selenu rozcieńcza się wodą i przy wyższym pH wytrąca tellur. Wraz z tellurem wydziela się częściowo miedź, srebro, ołów, antymon i bizmut, głównie jednak ilości domieszek metali ciężkich pozostają w roztworze. Obniżenie zawartości tych zanieczyszczeń można uzyskać przez roztworzenie telluru i powtórne strącanie [33].

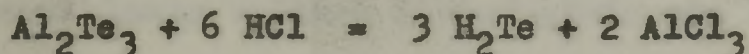
Inną metodą otrzymywania telluru wysokiej czystości jest wytrącanie jego dwutlenku z kwaśnego lub alkalicznego roztworu. Metoda ta nadaje się również do oddzielenia selenu od telluru. Dwutlenek selenu w całym zakresie pH jest dobrze rozpuszczalny. Dwukrotne wytrącanie dwutlenku telluru zawierającego 0,5 % selenu pozwala obniżyć stężenie tego zanieczyszczenia do $2 \cdot 10^{-4}$ % [17,21]. Operacja taka nie doprowadza jednak równocześnie do usunięcia domieszek metali ciężkich, szczególnie miedzi i ołowiu [34]. WOROBIEWA i MIENKOW w swojej pracy wykazali [35], że współstrącanie tych dwu metali jest największe przy pH 3-4. Proponują oni zatem strącanie tellurownów miedzi i ołowiu przy pH 10, a po usunięciu osadu, wydzielanie dwutlenku telluru.

Z innych połączeń telluru dogodnych do krystalizacji należy wymienić zasadowy azotan telluru i kwas tellurowy. Tellur, po rozтворzeniu w stężonym kwasie azotowym i odparowaniu roztworu w 60-85°C, przechodzi w trudno rozpuszczalny azotan telluru i wypada w postaci osadu. Natomiast domieszki jako rozpuszczalne azotany miedzi, glinu, ołowiu, antymonu i bizmutu pozostają w roztworze [36]. Zasadowy azotan telluru ogrzewając przeprowadza się w dwutlenek telluru, który następnie rozpuszczany jest w kwasie solnym. Otrzymany roztwór redukuje się gazowym SO₂. Sposób ten odznacza się prostotą, lecz stosuje się go rzadko ponieważ łączy się ze znacznymi stratami metalu. Wyższą wydajność można uzyskać na drodze krystalizacji kwasu tellurowego otrzymanego przez utlenienie azotanu telluru kwasem chromowym. Utlenianie telluru w tych wa-

runkach do +VI stopnia prowadzi do dodatkowego zanieczyszczenia chromem, który usuwany bywa na drodze krystalizacji.

4.1.2. Metoda termicznego rozkładu H_2Te

W metodzie tej tellur przeprowadza się w tellurowodór na drodze elektrolitycznej, poddając elektrolizie 15 %-owy roztwór kwasu solnego stosując katodę sporządzoną z metalicznego telluru. Inny sposób polega na rozkładzie tellurków glinu lub cynku działaniem kwasu solnego.



Uzyskany tellurowodór przepuszcza się przez rurę kwarcową ogrzaną do temp. $400^{\circ}C$, następuje dysocjacja termiczna, a osadzający się w zimnej części rury tellur wykazuje wysoki stopień czystości [37,38]. Zawartość domieszek zmniejsza się $10^4 - 10^5$ razy w porównaniu z materiałem wyjściowym.

Metoda ta opisana jest w szeregu patentów [39-41], lecz ze względu na dużą toksyczność tellurowodoru niechętnie stosowana.

4.1.3. Metoda chlorkowa

Pod działaniem gazowego chloru na metaliczny tellur zachodzą reakcje:



Chlorowanie przeprowadza się w kwarcowym piecu rurowym napełnionym pierścieniami Rashhiga. W odbieralniku otrzymuje się mieszaninę chlorków, przez którą po stopieniu przepuszcza się strumień chloru w celu całkowitego przeprowadzenia TeCl_2 w TeCl_4 . Część domieszek pozostaje w piecu rurowym jako składniki nielotne, część jednak przechodzi do destylatu. Dla dalszego oczyszczania produktu stosuje się destylację frakcjonowaną czterochloru telluru i wyodrębnia się frakcję środkową jako posiadającą najmniejszą ilość zanieczyszczeń [42].

4.1.4. Metoda ekstrakcyjna

Roztwór dwutlenku telluru w 6-10 M HCl ekstrahuje się mieszaniną eteru dwuetylowego i alkoholu amylowego. Do warstwy organicznej przechodzi czterochlorek telluru, który następnie jest reekstrahowany do warstwy wodnej. W fazie wodnej następuje hydroliza, a po zobojętnieniu amoniakiem wydziela się dwutlenek telluru [43].

POHL i współpracownicy [44] opatentowali metodę polegającą na dwukrotnej ekstrakcji etrem izopropylowym rozcieńczonego wodą roztworu otrzymanego przez rozтворzenie technicznego telluru w mieszaninie stężonych kwasów solnego i azotowego. Po odparowaniu eteru, z pozostałości wydziela się czysty tellur działając 25 %-owym roztworem chlorowodoru hydrazyny.

Również SZKROBOT wraz z współpracownikami zastosował dla

otrzymania telluru wysokiej czystości metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Z amoniakalnych roztworów tellurynów usuwał domieszki przez zastosowanie ditizonu i 8-hydroksychinoliny w roztworze cykloheksanolu [45] .

4.1.5. Metoda elektrolityczna

Elektrolityczne wydzielanie telluru można prowadzić zarówno z roztworów w kwasie solnym jak i w kwasie azotowym oraz z alkalicznego roztworu tellurynów [36,46] .

Elektrolizę czterochlorku w kwasie solnym prowadzi się stosując katodę z blachy tytanowej, a anodę z platyny. Otrzymuje się na katodzie produkt w postaci proszku, który dzięki stosunkowo dużej wartości normalnego potencjału $Te/Te^{IV}/$ jest dodatkowo oczyszczany od szeregu domieszek metali nie-szlachetnych.

Z roztworu alkalicznego tellur osadza się na elektrodzie w postaci łusek. Katodowy tellur otrzymuje się jako zwarty metal nie wymagający następnie przetapiania, w przeciwieństwie do metody wydzielania telluru za pomocą SO_2 .

Analiza spektralna telluru elektrolitycznego wykazuje obecność tylko niewielkich ilości miedzi i rtęci natomiast zupełny brak ołowiu.

4.2. Metody fizyczne

4.2.1. Metoda destylacyjna

Znaczne różnice w prężności par telluru i towarzyszących mu domieszek pozwalają wykorzystać destylację jako skuteczny sposób oczyszczania telluru. Różnice prężności par są znacznie większe w temperaturach wyższych zatem obniżenie temperatury destylacji przez zastosowanie próżni jest w tym przypadku niekorzystne. Destylację prowadzi się jednak w temperaturze nie wyższej niż 450 - 550°C ze względu na silnie korozyjne działanie ciekłego telluru.

Metodą destylacji stosunkowo łatwo usuwa się domieszki metali ciężkich i szlachetnych o mniejszej niż tellur lotności, takich jak antymon, ołów, bizmut, glin, srebro, złoto, miedź, krzem i żelazo. Trudniej usuwane są takie, których prężności par są wyższe lub równe prężności par telluru. Do nich należą selen, arsen, magnez, sód i potas.

Mimo wspomnianych niedogodności niejednokrotnie stosuje się destylację próżniową uzyskując tym sposobem lepszy podział zanieczyszczeń. Proces prowadzi się w aparaturze kwarcowej stosując próżnię 10^{-2} - 10^{-3} mm Hg.

Destylacja próżniowa pozwala na prawie całkowite oczyszczenie telluru od żelaza, glinu i krzemu oraz antymonu i bizmutu, natomiast do destylatu przechodzą częściowo magnez i sód, oraz w nieznacznych ilościach srebro, miedź i ołów. Wobec tego, że domieszki srebra, miedzi i ołowiu w tellurze wysokiej czystości wykazują niekorzystny wpływ na własności

termoelektryczne samego metalu jak i tellurków z niego otrzymywanych, dąży się do opracowania takiego reżimu destylacji, który gwarantowałby znalezienie optymalnych warunków oczyszczania metalu od wyżej wspomnianych zanieczyszczeń.

Destylację prowadzić można również w atmosferze gazu obojętnego. W praktyce laboratoryjnej stosuje się destylację w strumieniu wodoru, natomiast w przemyśle wykorzystywane są takie gazy jak hel, argon i azot.

Jednokrotna destylacja pozwala otrzymać metal 99,999 %-owy. W celu podniesienia czystości telluru stosuje się destylację wielokrotną, lub metodę rektyfikacji, a często otrzymany produkt poddaje się jeszcze strefowemu topieniu [46] .

4.2.2. Metoda strefowego topienia

Strefowe topienie stosuje się z reguły dla dokładniejszego oczyszczenia uprzednio destylowanego lub oczyszczonego na drodze chemicznej metalu. Tym sposobem otrzymuje się produkt najwyższej czystości [47], o stężeniu nośników prądu $/1-3/ \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Omawiana metoda polega na wykorzystaniu różnej rozpuszczalności domieszek w fazie ciekłej i stałej.

W procesie strefowego topienia takie pierwiastki jak miedź, srebro, ołów przesuwały się wraz z fazą ciekłą do końca pręta, natomiast magnez, krzem i żelazo wykazują słabszą tendencję do migracji. Istotnym parametrem wpływającym na efektywność oczyszczania tą metodą jest szybkość przesuwania się strefy stopionej. Doświadczalnie ustalona optymalna szyb-

kość przemieszczania się strefy powinna być nie większa niż 40 mm/h.

Topienie strefowe przeprowadza się zazwyczaj w rurze kwarcowej w atmosferze azotu lub wodoru. Przy stosowaniu wodoru zaobserwowano dodatkowe oczyszczanie telluru od selenu.

Po dziesięciu przejściach strefy otrzymano produkt 99,9999 %-owy.

5. WYDZIELANIE DOMIESZEK Z METALICZNEGO TELLURU

Schematy technologiczne otrzymywania telluru wysokiej czystości w ogólnych zarysach składają się z następujących operacji:

- a/ Roztworzenie surowego metalu. Techniczny tellur roztwarza się w mieszaninie kwasu solnego i azotowego. Szybkość rozpuszczania i zużycie kwasów zależy w dużej mierze od struktury i stopnia rozdrobnienia materiału.
- b/ Częściowego oczyszczenia roztworu od domieszek na drodze chemicznej.
- c/ Redukcja telluru/IV/ za pomocą dwutlenku siarki do formy metalicznej i starannego odmycia otrzymanego osadu od roztworu macierzystego.
- d/ Przetopienie proszku tellurowego.
- e/ Oczyszczenie metalicznego telluru na drodze fizycznej, stosując próżniową destylację lub strefowe topienie.

5.1. Metody oddzielenia selenu

Jedną z domieszek zawsze towarzyszącą tellurowi jest selen. Z omówionych poprzednio metod otrzymywania telluru wynika, że we wszystkich schematach technologicznych parametry są tak dobierane, aby były zapewnione odpowiednie warunki oddzielenia domieszek selenu od telluru.

Najefektywniejszym sposobem oddzielenia selenu od tellu-

ru jest metoda oparta na różnicy potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych telluru/IV/ i selenu/IV/. Selektywnej redukcji mającej na celu oddzielenie selenu przeszkadzają niektóre najmniej elektroujemne pierwiastki ponieważ, jedne mogą również wytrącać się jako wolne metale, inne natomiast wydzielają się w postaci selenków i tellurków.

Czynnikami redukującymi telluryny i seleniny do stanu metalicznego mogą być dwutlenek siarki, hydrazyna, hydroksyloamina, kwas podfosforawy i chlorek cynawy.

Dwutlenek siarki jest najczęściej stosowanym reduktorem. Z roztworu 8 M kwasu solnego wytrącany jest selen wolny od telluru. W 3-5 M kwasie solnym zarówno selen jak i tellur wydzielane są ilościowo. Przy redukcji telluru dwutlenkiem siarki hydrazyna jest efektywnym promotorem [25]. Dla oczyszczenia telluru od selenu prowadzi się redukcję początkowo w bardzo kwaśnym ośrodku. Wydzielający się osad telluru zawiera prawie cały selen znajdujący się w środowisku reakcji. Jeżeli powtórzyć operację co najmniej dwukrotnie zawartość selenu w tellurze można obniżyć do rzędu $3-4 \cdot 10^{-7} \%$ [21], lecz straty telluru sięgają wówczas ok. 25%. Osad metalicznego telluru z współtrącającym na min selenem należy sączyć w warunkach zapewniających odpowiednie nasycenie filtratu dwutlenkiem siarki, w przeciwnym bowiem razie selen z osadu może przejść ponownie do roztworu.

Problemem oddzielenia selenu od telluru zajmowali się GOTO, KAKITA i inni [48-50]. Badali oni wpływ kwasu nadchlorowego i siarkowego na wytrącanie elementarnego telluru i se-

lenu z roztworów w kwasie solnym za pomocą dwutlenku siarki. Selen był wydzielany z mocno kwaśnego roztworu / 6-9,5 M kwas solny z dodatkiem 5 cm³ 12 M kwasu nadchlorowego na 100 cm³ roztworu/, następnie po oddzieleniu osadu przesącz rozcieńczono tak by uzyskać stężenie kwasu 2-4 M. Roztwór ten /do którego dodano 5 cm³ kwasu siarkowego na 100 cm³ roztworu/ poddawano ponownemu działaniu dwutlenku siarki, otrzymując w ten sposób osad metalicznego telluru wolny od selenu.

Hydroksyloaminę stosuje się do selektywnego i ilościowego strącania selenu w obecności telluru z gorącego roztworu 17 %-owego kwasu solnego lub w obecności kwasu cytrynowego oraz winowego [25] .

Kwas podfosforawy stosowany jest do redukcji selenu i telluru w śladowych oznaczeniach obu tych pierwiastków.

NOAKES [51] i CROSSLEY [52] zastosowali jako substancję redukującą chlorek cynawy. Ma on tę zaletę, że jest dostępny, łatwy w operowaniu i działa skutecznie w obecności znacznych ilości kwasu azotowego. Jednakże wydzielający się w tej metodzie tellur jest z reguły zanieczyszczony współstrącającymi się z nim domieszkami.

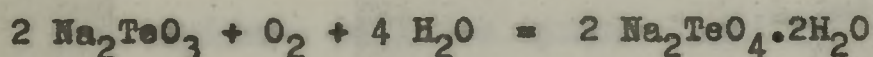
Małe ilości selenu i telluru można wydzielić i rozdzielić przez zastosowanie odpowiednich kolektorów. Do najczęściej używanych zalicza się Fe(OH)₃, Al(OH)₃ i Bi(OH)₃ [53-57] .

HAHN [58] oddzielił selen(IV) od telluru(IV) przy pomocy ekstrakcji. Jako ekstrahent zastosowana została mieszanina fosforanu trójbutylowego i nafty. Optymalne warunki rozdziału

obu tych pierwiastków uzyskał w roztworze 4-5 M kwasu solnego, tellur ekstrahowany jest wówczas ilościowo, a selen pozostaje w roztworze kwasu solnego.

Rozdzielenie selenu/IV/ i telluru/IV/ metodą elektrolizy przeprowadza się z roztworów alkalicznych zawierających 10 % NaOH i 20 % NaCl, w temperaturze 15-25°C, przy gęstości prądu 3 mA/cm². Tellur osadza się na katodzie, a selen pozostaje w roztworze, z którego może być wydzielony po całkowitym usunięciu telluru [21].

W metodzie ciśnieniowej [21] tellur wydzielany jest z alkalicznego roztworu zawierającego do 50 g/l NaOH przy pomocy tlenu sprężonego do 20 Atm w temp. 200°C. Po trzech godzinach prowadzonego procesu stopień wytrącenia telluru wynosi 92 %. W tych warunkach tellur wypada w postaci trudno-rozpuszczalnego telluranu sodu, a selen i inne zanieczyszczenia pozostają w ługu macierzystym.



Istnieje również szereg metod fizycznych rozdzielania selenu i telluru.

Przy pomocy destylacji pod normalnym jak i pod zmniejszonym ciśnieniem trudno jest oddzielić selen od telluru. Dopiero metoda rektyfikacji, znajdująca się w stadium badań, daje rozdzielenie mieszaniny tych dwu pierwiastków [59].

Metodę destylacji można stosować również do oczyszczania związków telluru. Jako przykład może posłużyć rozdzielenie czterochlorku telluru /t.wrz. 390°C/ i czterochlorku selenu /t.wrz. 192°C/. Wadą tej metody jest skłonność TeCl_4 do hydrolizy oraz lotność wielu chlorków metali ciężkich.

Hydrolizie można zapobiec przez dodatek kwasu siarkowego lub fosforowego do mieszaniny poddawanej destylacji. Obecność tych kwasów wpływa również na obniżenie lotności czterochloru telluru co ułatwia oddzielenie selenu [25] .

Dla oczyszczenia telluru od selenu można wykorzystać znacznie większą lotność dwutlenku selenu niż dwutlenku telluru. Można również rozdzielić te dwa pierwiastki pod postacią wodorków. Ze względu jednak na dużą toksyczność tych związków metoda ta nie znajduje szerszego zastosowania.

5.2. Metoda oddzielenia siarki

Metaliczny tellur otrzymywany metodą redukcji za pomocą SO_2 może być zanieczyszczony siarką na skutek adsorpcji na powierzchni metalu. Zanieczyszczenie to można usunąć jedynie przez dokładne odmycie wodą destylowaną świeżo otrzymanego osadu. W przypadku kiedy osadu nie odmywa się od siarki zawartość jej w przetopionym tellurze wynosi $3-4 \cdot 10^{-4} \%$. Odmycie osadu obniża ilość siarki o dwa do trzech rzędów [21] .

5.3. Metody oddzielenia miedzi

Miedź należy do zanieczyszczeń stale towarzyszących tellurowi, które trudno jest usunąć metodami chemicznymi.

Przy roztwarzaniu technicznego telluru praktycznie cała miedź przechodzi do roztworu. W procesie frakcjonowanej redukcji prowadzącej do oddzielenia selenu tylko ok. 5 % miedzi współstrąca się wraz z osadem. Hydrometalurgiczne oczyszczanie telluru prowadzi do znacznej obniżki zawartości miedzi.

Jednakże nawet długotrwałe odmywanie otrzymanego po redukcji telluru, jak i późniejsze stopienie proszku nie dają dodatkowego efektu oczyszczenia.

Najlepszą metodą usunięcia miedzi jest destylacja stopionego metalu. Łączy się ona jednak z dużymi stratami, gdyż uzyskanie dostatecznie czystego produktu zmusza do odrzucenia znacznej pozostałości podestylacyjnej z zagęszczoną zawartością miedzi. Metoda wielokrotnej destylacji pozwala na obniżenie zawartości miedzi w metalicznym tellurze do $/1-4/.10^{-6}$ % [21].

5.4. Metody oddzielenia srebra

Srebro podobnie jak miedź, podczas roztwarzania technicznego telluru przechodzi do roztworu. Frakcjonowana redukcja nie powoduje obniżenia zawartości srebra. Po stopieniu proszku tellurowego otrzymuje się metal o zawartości 2.10^{-3} % Ag. Destylacja jest najbardziej skuteczną metodą usuwania srebra. Pozwala ona na obniżenie tego zanieczyszczenia do poziomu 10^{-6} % [21].

5.5. Metody oddzielenia antymonu

W przeciwieństwie do miedzi i srebra zawartość antymonu zostaje obniżona o dwa do trzech rzędów w procesie oddzielenia selenu od telluru. Frakcja czystego telluru po oddzieleniu selenu zawiera $/1-4/.10^{-5}$ % Sb, podczas gdy w produkcie wyjściowym zawartość antymonu wynosi $/2-3/.10^{-2}$ %. Również przetapianie metalu daje znacznie zmniejszenie zawartości

tej domieszki. Stężenie antymonu obniża się w tej operacji dziesięciokrotnie, a uzyskiwany tellur zawiera $1-3 \cdot 10^{-6}$ % Sb [21].

5.6. Metody oddzielenia żelaza

Techniczny tellur zawiera 10^{-2} % żelaza. Praktycznie całe żelazo dostaje się do proszku tellurowego i dopiero jego przetopienie pozwala obniżyć zawartość żelaza o 20-40 %. Dalsze oczyszczanie od żelaza osiąga się w procesie destylacji [21].

6. METODY OZNACZANIA ŚLADOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ W TELLURZE I W DWUTLENKU TELLURU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Oznaczanie śladowych ilości zanieczyszczeń stało się ostatnio zagadnieniem o dużym praktycznym znaczeniu, któremu poświęcono szereg prac [8,10,60-63].

Do najczęściej stosowanych metod w analizie śladów należą:

A. metody optyczne:

a/ emisyjne/spektrografia, fotometria płomieniowa/

b/ absorpcyjne/kolorymetria, spektrofotometria w zakresie nadfioletu, części widzialnej widma i podczerwieni/

B. metody elektrochemiczne/polarografia/

C. metody radiochemiczne /analiza aktywacyjna/

D. metody kinetyczne

E. metody adsorpcyjne /chromatografia/

Najczulszą obecnie metodą dla oznaczania domieszek w preparatach wysokiej czystości jest analiza aktywacyjna. Pozwala ona oznaczać niektóre pierwiastki już przy stężeniach 10^{-10} - 10^{-12} % [8,63]. Czułość tej metody zależy jednak w znacznym stopniu od własności jąder atomów pierwiastka podstawowego oraz domieszek i w praktyce dla większości pierwiastków waha się w granicach 10^{-5} - 10^{-8} % [61].

Analiza aktywacyjna znajduje szerokie zastosowanie przy oznaczaniu zanieczyszczeń w tellurze wysokiej czystości [64,65]. Opracowywane metody radioaktywacyjne dla oznaczania takich

domieszek jak: As, Sb, Ni, Cu, Au, Hg, Zn, Co, Cr i Ag, Cd opierają się na oznaczaniu z jednej odważki pierwiastków tworzących izotopy krótkotrwałe /As, Sb, Ni, Cu, Cd, Au/, z drugiej natomiast pierwiastków tworzących izotopy długotrwałe /Ca, Hg, In, Co, Cr, Ag, Se/ [64].

Metodą polarograficzną można oznaczać domieszki rzędu 10^{-4} % [8]. Zastosowanie załączenia katodowego na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej, oraz procesu chronowoltamperometrycznego prowadzi do zwiększenia czułości metody nawet do 10^{-7} % [66,67].

SEUCS i KIJUG opracowali polarograficzną metodę oznaczania śladowych zawartości wapnia, miedzi, niklu, ołowiu i cynku w dwutlenku telluru wysokiej czystości [68].

Ogromne znaczenie w analizie śladów posiadają metody kolorymetryczne, których czułość waha się w granicach 10^{-4} - 10^{-5} % [69]. Podstawą większości metod kolorymetrycznych są odczynniki organiczne, z którymi jony metali tworzą wewnętrznie kompleksowe chelaty, połączenia asocjacyjne czyli tzw. pary jonowe, kompleksy chelatowe jonowe lub kompleksy wielordzeniowe. Najbardziej korzystne są metody, w których barwny produkt reakcji rozpuszcza się w niemieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych. Możliwość zastosowania na końcu postępowania analitycznego ekstrakcji małą ilością rozpuszczalnika daje dodatkowy efekt zagęszczania. Pomiar kolorymetryczny w analizie śladowej może być wykonany za pomocą kolorymetru fotoelektrycznego lub spektrofotometru [69,70].

Dogodną metodą, często stosowaną w analizie substancji

wysokiej czystości jest emisyjna analiza spektralna. Spektrograficzne wykrywanie i ilościowe oznaczanie śladowych ilości pierwiastków napotyka jednak na szereg trudności takich jak np. zagadnienie próbek wzorcowych, aparatury i urządzeń, materiałów pomocniczych specjalnej czystości itp. Przeciętna granica wykrywalności w zwykłych warunkach tą metodą wynosi 10^{-3} - 10^{-4} % [62,63]. Niekiedy czułość można zwiększyć przez wstępne zagęszczenie śladów, oraz specjalne warunki wzbudzenia [71].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. SPEKTROFOTOMETRYCZNE METODY OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI ZAMIECZYSZCZEŃ W DWUTLENKU TELLURU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

7.1. Spektrofotometryczne oznaczanie selenu

Dla oznaczania małych ilości selenu stosuje się szereg metod fotometrycznych i ekstrakcyjno-fotometrycznych. W zależności od typu reakcji stanowiącej podstawę oznaczania selenu wymienione metody można podzielić na odpowiednie grupy:

- A. Metody oparte na otrzymywaniu zabarwionych zoli selenu.
- B. Metody oparte na wykorzystaniu produktów utlenienia organicznych odczynników jonami Se/IV/.
- C. Metody wykorzystujące tworzenie się kompleksowych połączeń selenu/IV/ z ligandami organicznymi.

Metody zolowe sprowadzają się do wydzielenia elementarnego selenu w formie koloidalnej [72,73]. Zol ten wykazuje absorpcję światła w szerokim zakresie części widzialnej widma, jego własności optyczne są w dużej mierze zależne od charakterystyki wymiarowej cząstek, od ośrodka i sposobu tworzenia [74]. Modyfikacje tej metody przytaczane przez różnych autorów różnią się głównie proponowanymi reduktorami i dodatkami stabilizującymi zol. Najczęściej stosowanymi reduktorami są: chlorek cynawy, kwas askorbinowy [75], oraz chlorowodorek hydrazyny [76,77], natomiast stabilizatorami: guma arabska i żelatyna. W celu zwiększenia czułości fotometrycznego oznaczania selenu przy redukcji stosuje się niekiedy dodatki sensybilizatorów w postaci jonów miedzi, bizmutu i antymonu [78,79]. Metody te

są jednak długotrwałe i wymagają ścisłego przestrzegania warunków eksperymentalnych.

Podstawą drugiej grupy metod jest wykorzystanie potencjału utleniająco-redukującego selenu/IV/. Utlenia on wiele związków organicznych do jaskrawo zabarwionych produktów, sam przy tym redukując się do stanu wolnego. Intensywność zabarwienia tworzącej się utlenionej formy odczynnika jest proporcjonalna do stężenia selenu/IV/.

Do odczynników takich należą między innymi asymetryczna dwufenylohydrazyna, kwas fenylhydrazyno-N-sulfonowy, pirol, kodelina i.i. W większości tego typu reakcji tellur/IV/ nie przeszkadza ponieważ posiadając mniejszy potencjał oksydacyjno-redukcyjny nie utlenia odczynnika.

Związki kompleksowe wykorzystywane dla spektrofotometrycznego oznaczania selenu są głównie produktami reakcji selenu/IV/ z takimi odczynnikami organicznymi jak: aromatyczne o-dwuaminy i związki zawierające siarkę.

Szczególnie o-dwuaminy znajdują szerokie zastosowanie dzięki swemu selektywnemu, a nawet specyficznemu działaniu na selen/IV/. Powstają wówczas układy cykliczne zwane piazoselenolami, w których jednym z heteroatomów jest selen. Związki te absorbują światło w zakresie bliskiego nadfioletu, bądź też części widzialnej widma. Natomiast kompleksy, w których ligandami organicznymi są połączenia zawierające siarkę /np. tiomocznik, ditizon, kwas tioglikolowy i jego pochodne, pochodne tiosemi-

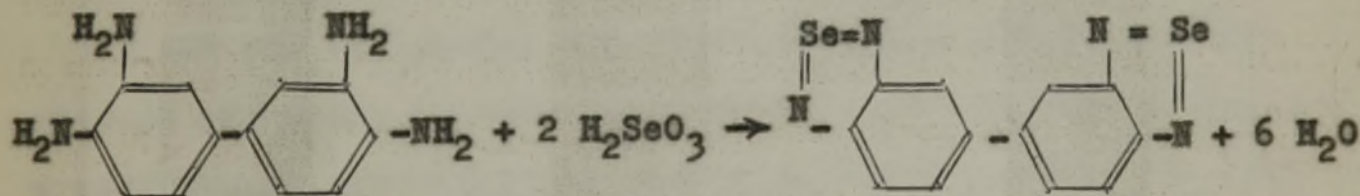
karbazydu itp./ nie wykazują tak dużej przydatności ponieważ analogiczne kompleksy powstają w większości wypadków również z tellurem/IV/.

Już w 1889 roku GINSBERG stwierdził, że niektóre o-dwuaminy aromatyczne reagują z selenem/IV/ z wytworzeniem zabarwionych połączeń. Autor wyraził przypuszczenie, że produktem reakcji jest piazoselenol. Badał on również p-dwuaminy i m-dwuaminy, które jednak nie tworzą z selenem/IV/ połączeń dających podstawę dla oznaczeń kolorymetrycznych [80].

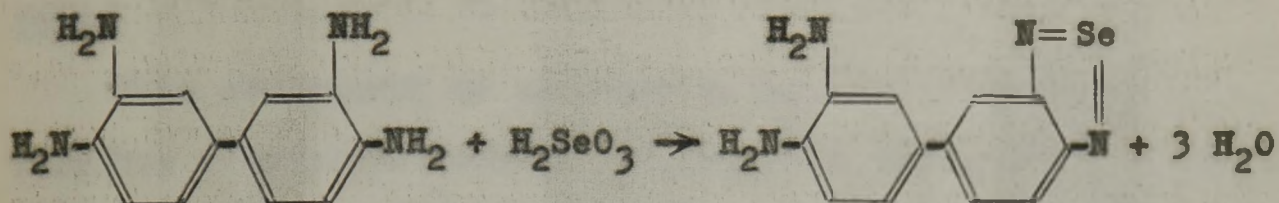
Najczęściej stosowanym odczynnikiem typu dwuamin aromatycznych jest 3,3'-dwuaminobenzydyna [81-83].

W literaturze spotyka się jednak sprzeczne dane o chemizmie tej reakcji i składzie tworzącego się połączenia, o czasie rozwijania się barwy piazoselenolu i o wpływie jonów obcych [81,82,84-89].

Początkowo uważano, że 3,3'-dwuaminobenzydyna reaguje z selenem/IV/ w myśl równania:



Obecnie większość badaczy skłania się do przyjęcia poglądu, że barwnym produktem reakcji jest monopiazoselenol:



W metodzie HOSTEa i GILLISA [82] barwny piazoselenol otrzymuje się prowadząc reakcję w środowisku 0,1 M HCl, przy czym czas potrzebny na powstanie zabarwienia wynosi 50 min.

W zmodyfikowanej ekstrakcyjno-kolorymetrycznej metodzie CHENGA [83] czas reakcji w środowisku o pH 2-3 wynosi 30 min. Po zobojętnieniu roztworu do pH 5 utworzony kompleks ekstrahuje się toluenem. Można również jak podają inni autorzy stosować jako czynnik ekstrahujący benzen lub ksylen.

CUMMINS i współpracownicy [90] stwierdzają, że ogrzanie roztworu przyspiesza przebieg reakcji barwnej.

3,3'-dwuaminobenzydyna wykazuje maksimum absorpcji światła, tak w roztworze wodnym jak i toluenowym przy $\lambda = 340$ nm i $\lambda = 420$ nm. Posługując się metodą HOSTEa i GILLISA kolorymetruje się wodny roztwór piazoselenolu przy 340 nm. Natomiast w modyfikacji ekstrakcyjnej absorpcję światła mierzy się przy 420 nm, eliminując w ten sposób wpływ odczynnika, którego absorpcja światła przy tej długości fali jest praktycznie niemierzalna.

Modyfikacja ta ponadto pozwala na wykorzystanie efektu zagęsz-

czenia selenu, oddzielenie pewnych substancji przeszkadzających i rozszerzenie zakresu stężeń selenu ograniczonego w metodzie HOSTEa i GILLISA małą rozpuszczalnością piazoselenolu w wodzie.

Jako odczynniki do oznaczeń selenu/IV/ proponowane są ponadto: O-fenylendwuamina [86,89,91] i jej pochodne [91,92], a także dwuaminonaftaleny [93,94].

o-Fenylendwuamina przy pH 1,5 + 2,5 reaguje z selenem/IV/ z wytworzeniem połączenia dobrze rozpuszczalnego w wodzie i w kwasach [86,89,93,94]:



Piazoselenol tworzący się z o-fenylendwuaminy posiada większy molowy współczynnik absorpcji światła niż piazoselenol 3,3'-dwuaminobenzydyny [94].

Tellur/IV/ nie reaguje z wyżej wymienionymi odczynnikiemami jednak stosunkowo duże odważki dwutlenku telluru, które należy stosować przy oznaczaniu śladowych zawartości selenu/IV/ uniemożliwiają wykonanie oznaczenia na skutek wytrącania się osadu trudno rozpuszczalnego w tych warunkach kwasu tellurawego. Z tego powodu należy selen wstępnie oddzielić od telluru. W opisanym w literaturze metodzie oznaczania selenu/IV/ w dwutlenku telluru wykorzystuje się w tym celu częściową redukcję telluru/IV/ do formy metalicznej za pomocą siarczanu hydrazyny [96].

Osad niewielkiej ilości telluru zawiera praktycznie całą ilość zawartego w próbce selenu. Inna metoda zaleca wytrącanie makroskładnika w postaci kwasu tellurawego przy pH 3-4 [97]. Selen oznacza się w przesączu po oddzieleniu kwasu tellurawego.

W pracy niniejszej dla oddzielenia selenu od telluru zastosowano wstępne wydzielanie makroskładnika w postaci kwasu tellurawego. Badając współstrącanie selenu/IV/ z kwasem tellurawym w zależności od kwasowości roztworu stwierdzono, że optymalne warunki rozdziału selenu od telluru są w roztworze bardziej kwaśnym lub bardziej alkalicznym od warunków opisanych w literaturze. Przy pH 4-6 współstrącanie selenu/IV/ z kwasem tellurawym jest największe i wobec tego wydzielanie kwasu tellurawego w tych warunkach daje gorsze rezultaty [98].

W toku badań przeprowadzono porównanie 3,3'-dwuaminobenzyny i o-fenylendwuaminy jako odczynników dla oznaczania selenu w dwutlenku telluru wysokiej czystości.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Kwas azotowy stęż. /1,4/ - destylowany w aparaturze szklanej.

Amoniak stęż. ok. 14 M.

Amoniak ok. 7 M.

Roztwór wzorcowy selenu/IV/: 0,1 g selenu metalicznego cz.d.a. rozтворzono w 10 cm³ stęż. HNO₃ i odparowano do sucha. Następ-

nie dodano 50 cm³ 6 M HCl, przeniesiono do kolby miarowej poj. 100 cm³ i dopełniano wodą do kreski. 1 cm³ tego roztworu zawiera 1000 µg Se. Z tego roztworu uzyskiwano roztwory bardziej rozcieńczone.

Roztwory jonów metali. Sporządzano roztwory podstawowe jonów: Ag/I/, Al/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Mg/II/, Pb/II/ i Sb/III/ o stężeniu 1 mg/cm³. W razie potrzeby sporządzano roztwory o mniejszym stężeniu przez odpowiednie rozcieńczenie wodą.

Chlorowodorek 3,3'-dwuaminobenzydyny: 0,5 %-owy roztwór wodny. Roztwór odczynnika jest nietrwały, należy przechowywać go w niskiej temperaturze i chronić od dostępu światła.

Chlorowodorek o-fenylendwuaminy: 0,2 %-owy roztwór wodny. Roztwór odczynnika jest nietrwały, należy przechowywać go w niskiej temperaturze i chronić od dostępu światła.

Kwas mrówkowy 2,5 M.

Toluen cz.d.a. - toluen o czystości odczynnikowej przedestylowano w aparaturze szklanej odbierając frakcję o t. wrz. 110°C.

Aparatura

Pehametr rejestrujący typu LBR-1, firmy Zjedn. Zakłady Elektronicznej Aparatury Pomiarowej Elpo - Zakład Doświadczalny Eureka.

Spektrofotometr Uniwersalny typu VSU-1, C. Zeiss Jena.

7.1.1. Wpływ warunków strącania kwasu tellurawego na zawartość selenu/IV/ w żugu pokrystalicznym

Oznaczanie selenu w dwutlenku telluru wymaga zastosowania wstępnej operacji rozdzielania selenu i telluru. W tym celu może być wykorzystana różnica rozpuszczalności kwasu selenawego i tellurawego. Rozpuszczalność obu tych kwasów zależy w dużym stopniu od kwasowości roztworów. Do celów analitycznych odpowiednie są takie warunki strącania kwasu tellurawego, w których selen praktycznie ilościowo przechodziłby do żugu pokrystalicznego, a tellur tylko w takiej ilości, która nie przeszkadzałaby w dalszym oznaczaniu selenu.

W celu ustalenia optymalnych warunków rozdziału selenu i telluru wykonano oznaczenia przy użyciu 3,3'-dwuaminobenzyny znanych ilości selenu/IV/ wprowadzonych do roztworu dwutlenku telluru w kwasie solnym, po strąceniu kwasu tellurawego amoniakiem przy różnym pH roztworu.

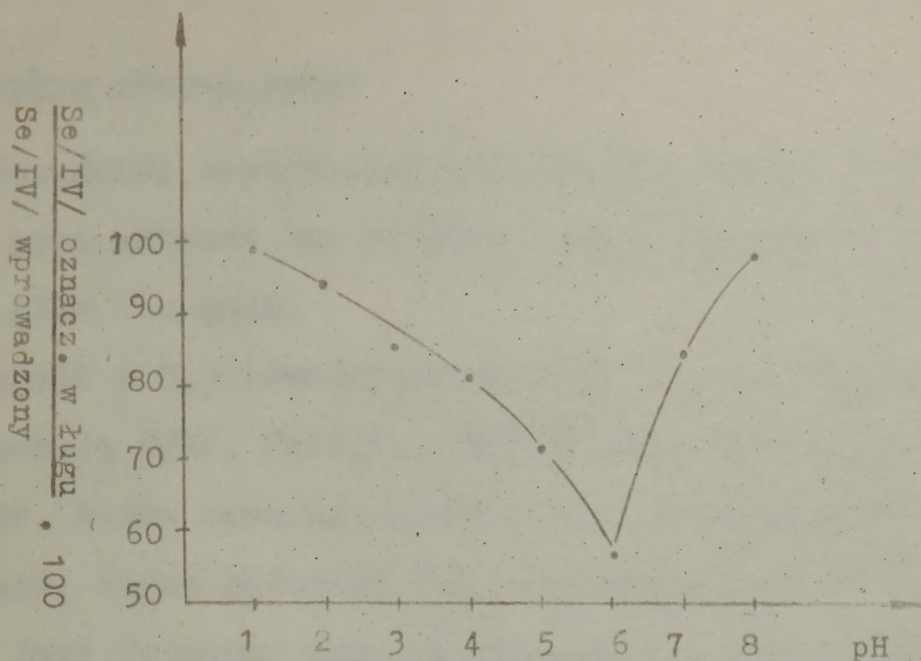
W żugu pokrystalicznym oznaczono również tellur/IV/ przy pomocy tiomocznika. Opis metody oznaczania telluru podano w rozdziale 8.

Kwasowość roztworu kontrolowano za pomocą pehametru.

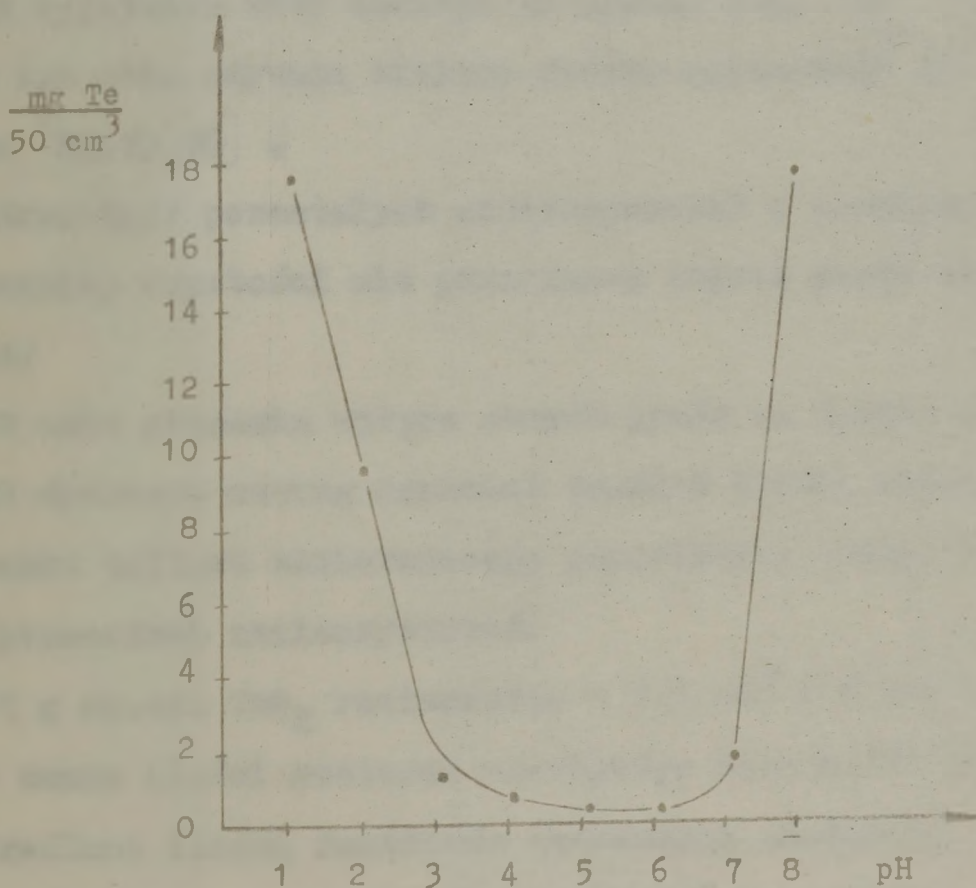
Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1 i przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Tablica 1. Wpływ pH na zawartość selenu/IV/ i telluru/IV/
w żugu pokrystalicznym

pH	Dodano Se μg	Oznaczono Se		Oznaczono Te mg
		μg	%	
1,0	30,0	29,6	98,7	17,50
1,9	30,0	28,7	95,5	8,70
2,9	30,0	25,7	85,8	1,10
4,0	30,0	24,4	81,3	0,55
5,1	30,0	21,2	70,5	0,48
6,1	30,0	19,0	63,4	0,30
7,0	30,0	26,2	87,4	1,60
8,1	30,0	29,8	99,2	18,00
1,0	80,0	79,5	99,4	17,30
2,1	80,0	74,6	93,2	6,95
3,0	80,0	66,2	82,7	0,96
4,0	80,0	62,4	78,0	0,46
4,9	80,0	55,4	69,3	0,30
6,2	80,0	45,1	56,4	0,25
7,1	80,0	67,6	84,5	1,72
8,1	80,0	78,6	98,2	17,40
0,9	150,0	148,5	99,0	17,38
2,0	150,0	144,0	96,0	10,00
3,1	150,0	130,8	87,2	1,35
3,9	150,0	126,5	84,3	0,80
5,0	150,0	113,1	75,4	0,25
6,0	150,0	79,4	52,9	0,24
7,1	150,0	123,6	82,4	1,93
7,9	150,0	147,0	98,0	17,65



Rys.1. Podział selenu/IV/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu



Rys.2. Wpływ pH roztworu na zawartość telluru/IV/ w żugu pokrystalicznym

7.1.2. Wpływ obcych jonów

Najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami w dwutlenku telluru poza selenem są: antymon, ołów, żelazo, miedź, srebro, bizmut, glin i magnez.

Reakcji z 3,3'-dwuaminobenzydyną i o-fenyleneodwuaminą przeszkadzają V/V/, Fe/III/, Cu/II/ oraz inne substancje utleniające, które powodują rozkład samego odczynnika, lub też substancje, które redukują lub kompleksują selen/IV/ np. jony cynawe, jony jodkowe, kwas askorbinowy. W celu maskowania żelaza i miedzi HOSTE i GILLIS stosują fluorek sodu lub szczawian sodu [82], natomiast CHENG wszystkie jony przeszkadzające z wyjątkiem V/V/ maskuje za pomocą EDTA [83]. Inni autorzy w tym celu używają winianu sodowo-potasowego lub pirofosforanu [89,93,95].

Zawartość pozostałych zanieczyszczeń w dwutlenku telluru wysokiej czystości nie przekracza zwykle rzędu zawartości selenu.

W celu zbadania wpływu obcych jonów na wyniki oznaczenia selenu wykonano szereg oznaczeń znanych ilości selenu/IV/ w dwutlenku telluru zawierającego odpowiednie ilości wymienionych poprzednio zanieczyszczeń.

1 g sp.cz. TeO_2 roztworzano w $7,5 \text{ cm}^3$ 6 M HCl i wprowadzono znane ilości roztworu wzorcowego selenu/IV/ oraz kolejno określone ilości roztworów wzorcowych srebra/I/, glinu/III/, bizmutu/III/, miedzi/II/, żelaza/III/, magnezu/II/, ołowiu/II/ i antymonu/III/. W tak przygotowanych próbkach oznaczano selen posługując się zarówno 3,3'-dwuaminobenzydyną jak i o-fenyleneo-

dwuaminą.

Uzyskane wyniki zebrano w tablicy 2.

Tablica 2. Wpływ Ag/I/, Al/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/,
Mg/II/, Pb/II/, Sb/III/ na wyniki oznaczania
selenu/IV/

Metoda	Dodano Se µg	Dodano wy- mienionych jonów po µg	Oznaczono Se µg	Błąd	
				µg	%
3,3'-DWUAMINOBENZYDYNA	20,0	20,0	21,3	+ 1,3	+ 6,5
	20,0	40,0	20,0	0,0	0,0
	20,0	60,0	20,9	+ 0,9	+ 4,5
	20,0	200,0	21,3	+ 1,3	+ 6,5
	20,0	500,0	23,2	+ 3,2	+16,0
	50,0	20,0	50,0	0,0	0,0
	50,0	40,0	48,8	- 1,2	- 2,4
	50,0	60,0	50,7	+ 0,7	+ 1,4
	50,0	200,0	51,2	+ 1,2	+ 2,4
	50,0	500,0	51,7	+ 1,7	+ 3,4
o-FENYLENO DWUAMINA	10,0	20,0	9,3	- 0,7	- 7,0
	10,0	40,0	9,6	- 0,4	- 4,0
	10,0	60,0	10,2	+ 0,2	+ 2,0
	10,0	200,0	10,8	+ 0,8	+ 8,0
	10,0	500,0	11,5	+ 1,5	+15,0
	30,0	20,0	29,9	- 0,1	- 0,3
	30,0	40,0	30,8	+ 0,8	+ 2,7
	30,0	60,0	28,0	- 2,0	- 6,7
	30,0	200,0	29,7	- 0,3	- 1,0
	30,0	500,0	33,0	+ 3,0	+10,0

7.1.3. Sprawdzenie przydatności i powtarzalności metody oznaczania selenu/IV/ przy zastosowaniu 3,3'-dwuaminobenzydyny i o-fenylendwuaminy

W celu wyznaczenia przydatności i powtarzalności metody wykonano 9 oznaczeń znanych ilości selenu/IV/ w 1-gramowych odważkach dwutlenku telluru.

Po rozтворzeniu 1 g TeO_2 sp.cz. w 15 cm^3 3 M HCl, dodano do roztworu 30 μg Se/IV/, po czym strącano kwas tellurawy amoniakiem doprowadzając roztwór do pH 7,5. W żużlu pokrystalicznym oznaczano selen za pomocą 3,3'-dwuaminobenzydyny lub o-fenylendwuaminy. Uzyskane dane zestawiono w tablicach 3 i 4, podając równocześnie obliczone na podstawie wzorów statystycznych następujące wartości dla metody z 3,3'-dwuaminobenzydyną i o-fenylendwuaminą: średnie arytmetyczne \bar{x} , odchylenie standardowe średniego wyniku \bar{s} , względne odchylenie standardowe średniej \bar{E}_T , oraz przedział ufności na poziomie prawdopodobieństwa 95 % U.

Tablica 3. Ocena powtarzalności wyników oznaczania selenu/IV/
za pomocą 3,3'-dwuaminobenzydyny

L.p.	Dodano Se μg	Oznaczono Se μg	Błąd	
			μg	%
1	30,0	31,10	+ 1,10	+ 3,7
2	30,0	28,35	- 1,65	- 5,5
3	30,0	29,80	- 0,20	- 0,7
4	30,0	32,05	+ 2,05	+ 6,5
5	30,0	30,40	+ 0,40	+ 1,3
6	30,0	32,40	+ 2,40	+ 8,0
7	30,0	29,90	- 0,10	- 0,3
8	30,0	30,90	+ 0,90	+ 3,0
9	30,0	30,50	+ 0,50	+ 1,7
$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = 30,60$				
$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum x_1 - \bar{x}/2}{n/n - 1/}} = 0,2565$				
$\bar{s}_r = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,84 \%$				
$U = \bar{x} \mp t \cdot \bar{s} = 30,60 \mp 0,59$				

Tablica 4. Ocena powtarzalności wyników oznaczania selenu/IV/
za pomocą o-fenylendwuaminy

L.p.	Dodano Se μg	Oznaczono Se μg	Błąd	
			μg	%
1	30,0	29,26	- 0,74	- 2,5
2	30,0	30,00	0,00	0,0
3	30,0	30,00	0,00	0,0
4	30,0	30,85	+ 0,85	+ 2,8
5	30,0	30,20	+ 0,20	+ 0,7
6	30,0	30,08	+ 0,08	+ 0,3
7	30,0	32,05	+ 2,05	+ 6,8
8	30,0	30,00	0,00	0,0
9	30,0	29,90	- 0,10	- 0,3
$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = 30,26$				
$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum /x_1 - \bar{x}/^2}{n/n - 1/}} = 0,0185$				
$\bar{s}_r = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,06 \%$				
$U = \bar{x} \mp t \cdot \bar{s} = 30,26 \mp 0,04$				

Z uzyskanych danych wynika, że o-fenylendwuamina daje lepsze rezultaty niż 3,3'-dwuaminobenzzydina.

7.1.4. Oznaczanie selenu/IV/ w dwutlenku telluru za pomocą 3,3'-dwaaminobenzydyny

7.1.4.1. Wpływ czasu na rozwijanie się barwy piazoselenolu

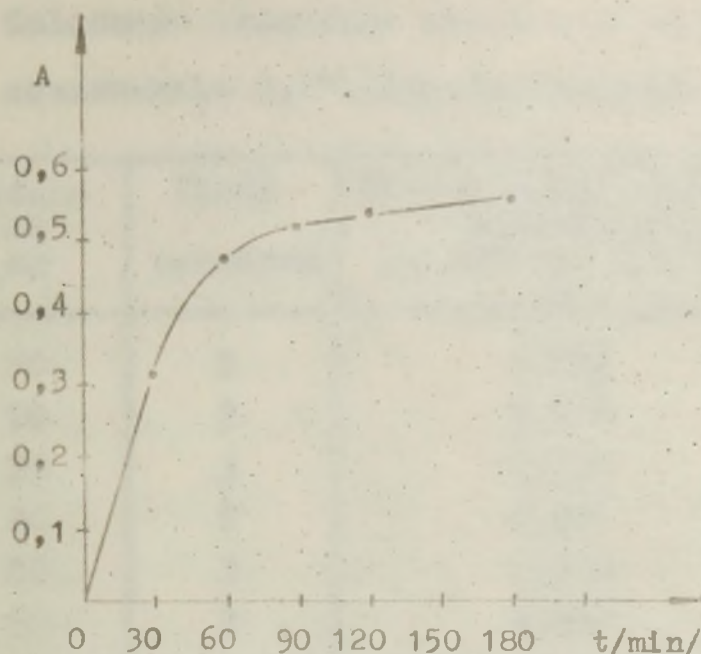
W literaturze można znaleźć wiele sprzecznych danych na temat optymalnych warunków tworzenia się piazoselenolu. Z tych powodów koniecznym okazało się ustalenie czasu jaki jest potrzebny dla całkowitego przebiegu reakcji, a co za tym idzie otrzymywania powtarzalnych wyników oznaczania selenu.

Próby przeprowadzano posługując się zmodyfikowaną ekstrakcyjno-kolorymetryczną metodą CHENGA, a uzyskane wyniki zebrane w tabelicy 5, oraz przedstawiono graficznie na rysunku 3.

Tablica 5. Wpływ czasu na rozwijanie się barwy piazoselenolu

Dodano Se ug	Czas t min.	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 420 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ A
50,0	30	3	0,517
50,0	60	3	0,476
50,0	90	3	0,515
50,0	120	3	0,541
50,0	180	3	0,544
50,0	660	3	0,556

Z danych przedstawionych w tabeli wynika, że tworzenie się piazoselenolu jest procesem powolnym i dopiero po 2 godzinach ekstrakt toluenowy wykazuje wartość absorpcji światła, która już dalej nie ulega zmianie.



Rys.3. Zależność absorpcji światła toluenowego roztworu piazoselenolu 3,3'-dwuaminobenzydyny od czasu reakcji

7.1.4.2. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Krzywą wzorcową wyznaczono na podstawie pomiarów absorpcji światła ekstraktów toluenowych piazoselenolu tworzącego się ze znanych ilości selenu/IV/. W tym celu w zlewkach poj. 100 cm^3 umieszczono 1, 2, 3, 4, 5, 6 cm^3 roztworu wzorcowego selenu/IV/ o stężeniu $1\text{ cm}^3 = 10\text{ }\mu\text{g Se}$, dodano 10 cm^3 6 M HCl i 10 cm^3 wody i następnie postępowano dalej zgodnie z podanym poniżej sposobem oznaczania selenu. Absorpcję światła otrzymanych roztworów mierzono względem toluenu.

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 6.

Zależność wartości absorpcji światła od stężenia selenu/IV/ jest w granicach $10 - 60\text{ }\mu\text{g Se}$ prostoliniowa.

Tablica 6. Zależność absorpcji światła od zawartości selenu/IV/ oznaczanego 3,3'-dwaaminobenzydyną

Dodano Se μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 420 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ A
10	3	0,106
20	3	0,218
30	3	0,319
40	3	0,427
50	3	0,539
60	3	0,631

Sporządzając krzywą wzorcową selen/IV/ oznaczano w roztworach wodnych nie zawierających telluru/IV/. Przeprowadzone próby oznaczania znanych ilości selenu w roztworach zawierających spektralnie czysty dwutlenek telluru wykazały, że wpływ makroskładnika może być pominięty.

7.1.4.3. Opis metody - sposób postępowania

2 gramową odważkę próbki umieszcza się w zlewce poj. 100 cm³, dodaje się 10 cm³ 6 M HCl i ogrzewa do całkowitego rozтворzenia osadu. Następnie roztwór rozcieńcza się dodając 10 cm³ wody dwukrotnie destylowanej oraz ok. 6 cm³ amoniaku poczym rozcieńczonym amoniakiem doprowadza roztwór do pH 7,5 - 8,0, pH sprawdza się za pomocą pehametru. Zawartość zlewki ogrzewa się w celu krystalizacji wytrąconego kwasu tellurawego i po osiędzieniu próbki ponownie mierzy pH. W zależności od potrzeby dodaje się odpowiednią ilość rozcieńczonego amoniaku /1:100/ lub rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie za-

wartość zlewki przenosi się do kolbki miarowej poj. 50 cm³, uzupełnia wodą do kreski i po dobrym wymieszaniu sączy. Do oznaczenia selenu pobiera się 20 cm³ żugu pokrystalicznego, który umieszcza się w zlewce poj. 100 cm³ i dodaje ok. 6 cm³ 2,5 M kwasu mrówkowego uzyskując pH 1-2. Niewielka ilość kwasu tellurawego, która może wydzielić się w tych warunkach, nie przeszkadza oznaczeniu. Następnie dodaje się wody aby objętość próbki wynosiła ok. 50 cm³. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się 2 cm³ 0,5 %-owego roztworu 3,3'-dwuaminobenzydyny. Po dwu godzinach dodaje się rozc. amoniaku w takiej ilości by pH roztworu wynosiło 6 -7. Zawartość zlewki przenosi się następnie ilościowo do rozdzielacza poj. 100 cm³, dodaje się z biurety 10 cm³ toluenu i wytrząsa przez 60 sek., po czym pozostawia się na ok. 2 min. w celu dokładnego rozdzielenia się warstwy wodnej i warstwy organicznej. Absorpcję światła ekstraktu toluenowego mierzy się przy długości fali $\lambda = 420$ nm w kiuwetach o grubości warstwy $l = 1$ cm stosując jako odnośnik toluen. Zawartość selenu w badanej próbce odczytuje się z wykresu zależności absorpcji światła od zawartości selenu.

7.1.5. Oznaczanie selenu/IV/ w dwutlenku telluru za pomocą o-fenylendwuaminy

7.1.5.1. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

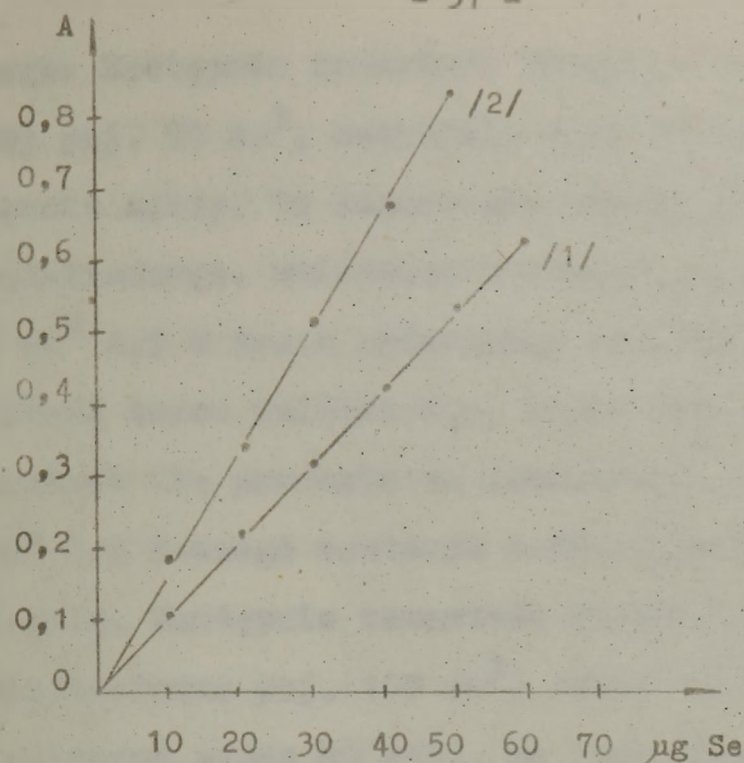
W metodzie o-fenylendwuaminowej krzywą wzorcową wyznaczano podobnie jak przy użyciu 3,3'-dwuaminobenzydyny.

W tym celu w zlewkach poj. 100 cm³ umieszczano 2, 4, 6,

8, 10, 20, 30, 40, 50 μg Se dodając odpowiednie ilości roztwo-
rów wzorcowych Se/IV/ o stężeniu $1 \text{ cm}^3 = 1 \mu\text{g}$ Se lub
 $1 \text{ cm}^3 = 10 \mu\text{g}$ Se. Następnie dodano 10 cm^3 6 M HCl i 10 cm^3
wody, postępując dalej zgodnie z podanym poniżej sposobem oz-
naczania selenu. Wyniki zebrano w tabelicy 7. W granicach
2-50 μg Se zależność absorpcji światła od stężenia selenu/IV/
jest prostoliniowa.

Tablica 7. Zależność absorpcji światła od zawartości selenu/IV/
oznaczanego za pomocą o-fenylenodwuaminy

Dodano Se μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 335 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ Δ
2	3	0,037
4	3	0,069
6	3	0,108
8	3	0,142
10	3	0,172
20	3	0,336
30	3	0,510
40	3	0,668
50	3	0,835



Rys.4. Krzywe wzorcowe. Wykres zależności absorpcji światła od stężenia selenu/IV/ oznaczanego przy pomocy:

/1/ - 3,3'-dwuaminobenzydyny

/2/ - o-fenyleneodwuaminy

7.1.5.2. Opis metody - sposób postępowania

2 gramową odważkę próbki umieszcza się w zlewce poj. 100 cm^3 , dodaje 10 cm^3 6 M HCl i ogrzewa do całkowitego rozтворzenia osadu. Następnie roztwór rozcieńcza się dodając 10 cm^3 wody oraz ok. 6 cm^3 stęż. amoniaku, po czym rozcieńczonym amoniakiem doprowadza roztwór do pH 7,5 - 8,0 / pH sprawdza się za pomocą pehametru/. Zawartość zlewki ogrzewa się w celu krystalizacji wytrąconego osadu kwasu tellurawego i po oziębieniu próbki ponownie mierzy pH. W zależności od potrzeby dodaje się odpowiednią ilość rozc. amoniaku /1:100/ lub rozc.

kwasu solnego. Następnie zawartość zlewki przenosi się do kolbki miarowej poj. 50 cm³, uzupełnia wodą do kreski i po dobrym wymieszaniu sączy. Do oznaczania selenu pobiera się 20 cm³ żużlu pokrystalicznego, umieszcza w zlewce poj. 100 cm³ i dodaje ok. 6 cm³ 2,5 M kwasu mrówkowego uzyskując pH 1 - 2. Niewielka ilość kwasu tellurawego, która może się wydzielić w tych warunkach nie przeszkadza oznaczeniu. Do roztworu dodaje się 4 cm³ 0,2 %-owego roztworu o-fenylendwuaminy i pozostawia na 2 godz. Następnie zawartość zlewki przenosi się ilościowo do rozdzielacza poj. 100 cm³, dodaje się z biurety 10 cm³ toluenu i wytrząsa przez 60 sek., po czym pozostawia się na ok. 2 min. w celu dokładnego rozdzielenia się warstwy organicznej i warstwy wodnej.

Absorpcję światła warstwy organicznej mierzy się przy długości fali $\lambda = 335$ nm w kiuwecie o grubości warstwy $l = 1$ cm, stosując jako odnośnik toluen. Przy małej zawartości selenu należy stosować kiuwety o grubości warstwy $l = 2$ cm.

Zawartość selenu w badanej próbce odczytuje się z krzywej wzorcowej.

7.1.6. Wyniki i wnioski

W rezultacie przeprowadzonych badań stwierdzono, że selen w dwutlenku telluru o różnym stopniu czystości jak również w metalicznym tellurze można oznaczać na drodze spektrofotometrycznej wykorzystując zdolność tworzenia przez Se/IV/ piazoselenoli z aromatycznymi o-dwuaminami. Zbadano przydatność o-fenylendwuaminy i 3,3'-dwuaminobenzydyny jako odczyn-

ników wymienionego typu dla selektywnego oznaczania selenu. Stwierdzono, że oba odczynniki mogą być wykorzystane, jednak większy molowy współczynnik absorpcji światła piazoselenolu uzyskanego z o-fenylendwuaminy w porównaniu z piazoselenolem 3,3'-dwuaminobenzyny, a także wyższa precyzja metody o-fenylendwuaminowej przemawia za celowością jej stosowania. Zaletą metody dwuaminobenzynowej jest położenie maksimum absorpcji światła piazoselenolu w zakresie części widzialnej widna co daje możliwość stosowania kolorymetru, natomiast piazoselenol z o-fenylendwuaminy absorbuje w nadfiolecie co zmusza do posługiwania się spektrofotometrem z zakresem UV.

Ponadto wykazano, że należy przedłużyć czas rozwijania barwy piazoselenolu tworzącego się z 3,3'-dwuaminobenzyny do 2 godzin /z 30 min. podawanych w dotychczasowej metodzie/.

Dużą dokładność oznaczania uzyskuje się gdy zawartość selenu w końcowym roztworze wynosi 5 - 60 μg . W przypadku analizowania próbek o dużej zawartości selenu należy stosować odpowiednio mniejsze odważki próbki. W dwugramowych odważkach można oznaczyć zawartość selenu rzędu 10^{-3} %.

Stwierdzono, że makroskładnik można usunąć przez wydzielenie kwasu tellurawego. Badając współstrącanie selenu/IV/ z kwasem tellurawym ustalono, że optymalne warunki rozdzielenia selenu od telluru osiąga się w przypadku strącania kwasu tellurawego przy pH 7,5 - 8,0.

Zbadano wpływ najczęściej występujących domieszek w TeO_2 na wynik oznaczania selenu/IV/ 3,3'-dwuaminobenzyną jak i o-fenylendwuaminą. Zawartość Ag/I/, Al/III/, Bi/III/, Cu/II/,

Fe/III/, Mg/II/, Pb/II/, Sb/III/ w ilości poniżej 10^{-2} % nie przeszkadzają w wykonaniu oznaczenia.

7.2. Spektrofotometryczne oznaczanie antymonu

Oznaczanie śladowych ilości antymonu w tellurze wysokiej czystości jest zagadnieniem szczególnie ważnym, ponieważ obecność tej domieszki ma znaczny wpływ na własności półprzewodnikowe telluru.

Najczęściej stosowanymi odczynnikami dla kolorometrycznego oznaczania antymonu są rodamina B - barwnik ksantonowy, a także grupa zasadowych barwników trójfenylometanowych, do których należą zielen brylantowa, zielen malachitowa, fiolet krystaliczny i fiolet metylowy. Podobnie reagują również pewne pochodne antypiryny [99]. Wszystkie wyżej wymienione związki tworzą kompleksy asocjacyjne z $[\text{SbCl}_6]^-$. Związki te są trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach jak benzen, toluen, trójchloroetylen, eter izopropylowy i t. Barwne kompleksy ekstrahowane są do fazy organicznej, natomiast nadmiar odczynnika pozostaje w fazie wodnej.

Utlenienie Sb/III/ do Sb/V/ przeprowadza się najczęściej przy użyciu siarczanu cerowego w środowisku 6 M HCl, co zapewnia utworzenie chlorokompleksu $[\text{SbCl}_6]^-$. Jako utleniacze używane bywają niekiedy manganian, dwuchromian, podchloryn, azotyn i brom [99,100,101]. Powstały chlor oraz niewielki nadmiar siarczanu cerowego, po utlenieniu antymonu, rozkłada się za pomocą hydroksyloaminy. Reduktor ten nie reaguje z $[\text{SbCl}_6]^-$ natomiast usuwa wszystkie utleniacze, które mogą przep-

rowadzić stosowane barwniki w zabarwione produkty utlenienia przechodzące do fazy organicznej. Chlorokompleks $[\text{SbCl}_6]^-$ ulega powolnej reakcji hydrolizy z wytworem $[\text{Sb/OH/Cl}_5]^-$, lub dalszych produktów hydrolizy, które nie tworzą kompleksów asocjacyjnych. Z tego względu istotnym warunkiem uzyskania powtarzalnych wyników jest możliwie szybkie przeprowadzenie $[\text{SbCl}_6]^-$ w parę jonową z barwnikiem.

Oznaczanie śladowych ilości antymonu w metalicznym tellurze lub dwutlenku telluru wysokiej czystości wymaga wstępnego usunięcia makroskładnika. Z danych literaturowych wynika, że można osiągnąć to na dwu drogach. ISHIHARA i współpracownicy oddzielają antymon od telluru oraz innych towarzyszących pierwiastków na drodze destylacji w postaci SbBr_3 stosując na końcu postępowania analitycznego rodaminę B [101]. Natomiast BUSIEW i współpracownicy [102] korzystają z różnicy potencjałów oksydacyjno-redukcyjnych Sb/III//Sb i Te/IV//Te i wydzielają makroskładnik w postaci metalicznego telluru stosując jako reduktor mieszaninę siarczynu sodowego i siarczanu hydrazyny. Sb/III/ pozostały w roztworze przeprowadzają w środowisku kwasu solnego w $[\text{SbCl}_6]^-$ działając azotynem sodu i ostatecznie oznaczają antymon za pomocą 4,4'-bis-/N-metylo-N-benzyloaminofenylo/antypirylokarbinolu.

W oparciu o dane zaczerpnięte z literatury [101-103] jak również na podstawie przeprowadzonych prób wstępnych opracowano metodę oznaczania śladowych zawartości antymonu w dwutlenku telluru wysokiej czystości. Makroskładnik wydzielano stosując jako czynnik redukujący siarczyn sodowy. Dla utlenienia

Sb/III/ zastosowano klasyczny utleniacz siarczan cerowy i hydroksyloaminę w celu rozłożenia jego nadmiaru. Oznaczenia antymonu w badanych próbkach przeprowadzano za pomocą pomiarów absorpcji światła ekstraktów trójchloroetylenowych kompleksu asocjacyjnego utworzonego z $[SbCl_6]^-$ i zieleni brylantowej.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Kwas solny stęż. ok. 12 M.

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Kwas solny ok. 3 M - podwójnie rozcieńczony wodą destylowaną
6 M HCl.

Roztwór wzorcowy antymonu/III/: 0,2743 g winianu antymonylopotasowego roztwarzano w 6 M HCl, przenoszono do kolby miarowej poj. 100 cm³ i dopełniano 6 M kwasem solnym do kreski.

1 cm³ tego roztworu zawiera 1000 µg Sb. Roztwory bardziej rozcieńczone uzyskiwano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego 6 M kwasem solnym.

Roztwory wzorcowe Ag/I/, Al/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Tl/III/, Pb/II/, Se/IV/ o stężeniu 100 µg/cm³ w 6 M HCl.

Siarczyn sodowy cz.d.a.

Siarczan cerowy - 3 %-owy roztwór w 1 n kwasie siarkowym.

Chlorowodorek hydroksyloaminy - 1 %-owy roztwór wodny.

Zieleń brylantowa - 0,1 %-owy roztwór w 1 M kwasie solnym.

Trójchloroetylen - destylowany w aparaturze szklanej, odebrano frakcję o t. wrz. 88°C.

7.2.1. Przygotowanie roztworu do analizy - usuwanie makroskładnika

Z danych literaturowych [100] wynika, że oznaczanie mikrogramowych ilości antymonu/III/ jest możliwe wtedy gdy zawartość Te/IV/ w analizowanym roztworze nie przekracza 200-krotnej zawartości antymonu. Oznaczenia antymonu w dwutlenku telluru wysokiej czystości musi być poprzedzone usunięciem makroskładnika. Przeprowadzone próby wstępne wykazały, że redukcja dwutlenkiem siarki roztworów TeO_2 w 3 M HCl usuwa makroskładnik w takim stopniu, iż nie przeszkadza on przy dalszym oznaczaniu antymonu. Jednocześnie stwierdzono, że antymon/III/ pozostaje w roztworze nie ulegając w tych warunkach redukcji, ani współstrącaniu z wydzielającym się osadem metalicznego telluru.

7.2.2. Oznaczanie antymonu/III/ po usunięciu telluru jako składnika podstawowego

Celem sprawdzenia w jakim stopniu proces wydzielania metalicznego telluru wpływa na ilościowy przebieg oznaczenia antymonu/III/, wykonano szereg oznaczeń posługując się spektralnie czystym dwutlenkiem telluru i wzorcowym roztworem antymonu/III/.

W tym celu w zlewkach poj. 50 cm^3 umieszczano 1 g TeO_2 i roztworzano go na gorąco w 3 M HCl. Kwasu solnego używano tyle by końcowa objętość próbki po dodaniu określonych ilości roztworu wzorcowego Sb/III/ wynosiła 15 cm^3 . Następnie dodawano 2 g Na_2SO_3 i zawartość zlewki ogrzewano ok. 5 min. w celu usu-

nięcia nadmiaru SO_2 . Osad metalicznego telluru wydzielał się prawie natychmiast. Po oziębieniu, przesączeniu próbki i przemyciu osadu pięcioma cm^3 3 M kwasu solnego dodawano do roztworu tyle stęż. kwasu solnego aby środowisko reakcji stanowił kwas solny ok. 6 M. W tak przygotowanym roztworze oznaczano antymon/III/ według sposobu podanego w dalszej części pracy.

Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 8.

Równocześnie wyliczono na podstawie wzorów statystycznych średnią arytmetyczną \bar{x} , odchylenie standardowe średniego wyniku \bar{s} , względne odchylenie standardowe średniej \bar{s}_r oraz przedział ufności U na poziomie prawdopodobieństwa 95 %.

Tablica 8. Wyniki oznaczeń antymonu/III/ w dwutlenku tel-
luru za pomocą zieleni brylantowej

L.p.	Dodano Sb μg	Oznaczono Sb μg	Błąd	
			μg	%
1	4,00	4,10	+ 0,10	+ 2,50
2	4,00	4,06	+ 0,06	+ 1,50
3	4,00	4,14	+ 0,14	+ 3,50
4	4,00	4,00	0,00	0,00
5	4,00	3,92	- 0,08	- 2,00
6	4,00	4,09	+ 0,09	+ 2,25
7	4,00	3,87	- 0,13	- 3,25
8	4,00	4,05	+ 0,05	+ 1,25
9	4,00	4,01	+ 0,01	+ 0,25

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 4,03$$

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n/n - 1}} = 0,0288$$

$$\bar{s}_r = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,69 \%$$

$$U = \bar{x} \pm t \cdot \bar{s} = 4,03 \pm 0,07$$

7.2.3. Wpływ obcych jonów

Jako zanieczyszczenia przeszkadzające w oznaczaniu antymonu wymieniane są: tal/III/, złoto/I/, żelazo/III/, bizmut/III/, ołów/II/, cynk/II/ i kadm/II/. Z dostępnych

danych literaturowych wynika, że mikrogramowe zawartości złota/I/ i talu/III/, oraz miligramowe zawartości pozostałych domieszek mają negatywny wpływ na oznaczanie antymonu/III/ [102]. Jeżeli jednak postępowanie analityczne prowadzi do wydzielania makroskładnika na drodze redukcji to złoto zostaje usunięte z roztworu w postaci metalicznej, a wszystkie pozostałe zanieczyszczenia /prócz talu/ współstrącają się z wydzielającym się osadem.

Dla sprawdzenia w jakim stopniu obecność mikrogramowych ilości Ag/I/, Au/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Pb/II/, Se/IV/ i Tl/III/ wpływają na wyniki oznaczenia antymonu/III/ w zlewkach poj. 50 cm³ umieszczano 0,5 g TeO₂ sp.cz. i odpowiednie ilości roztworów wzorcowych wymienionych jonów. Zawartość zlewki odparowano do sucha, następnie roztworzano na gorąco w 14 lub 13 cm³ 3 M HCl i dodawano 1 lub 2 cm³ roztworu wzorcowego Sb/III/ - 1 cm³ = 2 µg Sb. W tak przygotowanych próbkach oznaczano antymon/III/, a uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 9.

Tablica 9. Wpływ obcych jonów Ag/I/, Au/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Pb/II/, Se/IV/, Tl/III/ na wynik oznaczenia antymonu/III/

Dodano Sb µg	Dodano wymienionych jonów po µg	Oznaczono Sb µg	Błąd	
			µg	%
2,00	100,0	2,04	+ 0,04	+ 2,0
2,00	200,0	2,07	+ 0,07	+ 3,5
2,00	500,0	2,06	+ 0,06	+ 3,0
4,00	100,0	4,02	+ 0,02	+ 0,5
4,00	200,0	4,10	+ 0,10	+ 2,5
4,00	500,0	4,06	+ 0,06	+ 1,5

7.2.4. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

W zlewkach poj. 50 cm³ umieszczano 1,2,3,4,5 µg antymonu/III/ i uzupełniano 3 M HCl do obj. 15 cm³. Dodawano 0,1 g Na₂SO₃ i zawartość zlewek ogrzewano do wrzenia przez ok. 5 min. Po oziębieniu przeniesiono próbki ilościowo do rozdzielaczy używając do przemycia zlewek po 5 cm³ 3 M HCl. Następnie wprowadzano po 10 cm³ stęż. HCl i dalej postępowano według podanego poniżej sposobu oznaczania antymonu.

Krzywą wzorcową wyznaczano na podstawie pomiarów absorpcji światła ekstraktów trójchloroetylenowych mierzonych przy długości fali $\lambda = 643$ nm w kiuwetach o grubości warstwy $l = 1$ cm. Odnośnik stanowił roztwór trójchloroetylenowy uzyskany po ekstrakcji tzw. "ślepej próby".

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 10. Zależność wartości absorpcji światła od stężenia antymonu/III/ jest w podanym zakresie stężeń prostoliniowa.

Tablica 10. Zależność absorpcji światła od zawartości antymonu/III/

Dodano SB µg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 643$ nm, $l = 1$ cm A
1	3	0,119
2	3	0,239
3	3	0,364
4	3	0,483
5	3	0,605

7.2.5. Oznaczenie antymonu w dwutlenku telluru - sposób postępowania

1 gramową odważkę TeO_2 umieszcza się w zlewce poj. 50 cm^3 , dodaje 15 cm^3 3 M HCl i ogrzewa pod szkiełkiem zegarkowym do całkowitego rozтворzenia osadu. Następnie dodaje się $2 \text{ g Na}_2\text{SO}_3$, doprowadza zawartość zlewki do wrzenia, które utrzymuje się przez 5 min . Po oziębieniu próbki wydzielony osad metalicznego telluru sączy się, przemywa 5 cm^3 3 M HCl zbierając filtrat wprost w rozdzielaczu poj. 100 cm^3 . Do roztworu dodaje się 10 cm^3 stęż. HCl oraz 1 cm^3 3% -owego roztworu siarczanu cerowego i wytrząsa się 60 sek . Następnie dodaje się $0,5 \text{ cm}^3$ chłorowodoru hydroksyloaminy i ponownie wytrząsa 30 sek . Po otwarciu korka wydmuchuje się z rozdzielacza ewentualnie powstały chlor i dodaje 1 cm^3 roztworu zieleni brylantowej. Próbkę wytrząsa się przez 60 sek . Do tak przygotowanego roztworu odmierza się z biurety 5 cm^3 trójchloroetylenu i wytrząsa się 30 sek . Po rozwarstwieniu się faz, warstwę organiczną sączy się przez suchy sączek i mierzy absorpcję światła przy długości fali $\lambda = 643 \text{ nm}$ w kiuwecie o grubości warstwy $l = 1 \text{ cm}$ stosując jako odnośnik tzw. "ślepa próba". Zawartość antymonu w badanej próbce odczytuje się z uprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej. Dla otrzymania powtarzalnych wyników bardzo ważną rzeczą jest ściśle przestrzeganie ilości i kolejności dodawania odczynników i możliwie szybkie przeprowadzenie oznaczenia.

7.2.6. Wyniki i wnioski

Antymon w dwutlenku telluru wysokiej czystości jak i w metalicznym tellurze można oznaczać za pomocą zieleni brylantowej. Makroskładnik usuwa się z roztworów w 3 M kwasie solnym przy użyciu siarczynu sodowego, który redukuje jedynie tellur/IV/ pozostawiając w roztworze jony antymonu/III/.

Zastosowanie trójchloroetylenu na końcu postępowania analitycznego dla ekstrakcji kompleksu okazało się wygodniejsze w porównaniu z innymi proponowanymi ekstrahentami. Dolna warstwa ekstraktu może być bezpośrednio przenoszona do kiuwety bez oddzielania warstwy wodnej.

Dużą dokładność oznaczania uzyskuje się gdy zawartość antymonu w końcowym roztworze wynosi 1 - 6 μg .

W 1-gramowych odważkach można oznaczyć zawartość antymonu rzędu 10^{-4} %.

7.3. Spektrofotometryczne oznaczanie ołowiu

Powszechnie stosowaną metodą oznaczania śladowych ilości ołowiu jest ekstrakcyjno-kolorymetryczna metoda ditizonowa [99,100,104-106]. Roztwór ditizonu w chloroformie względnie czterochlorku węgla daje z jonami Pb/II/ pierwszorzędowy ditizonian ołowiu Pb/HDz/₂ o czerwonoróżowym zabarwieniu. Optymalny zakres ekstrakcji ołowiu zawarty jest w granicach pH 7 - 11. Istnieje szereg wariantów ditizonowej metody oznaczania ołowiu, lecz najczęściej stosuje się technikę kolorymetrii jednobarwnej. Odpowiednio przygotowany roztwór wodny wytrząsa się małymi

porcjami roztworu ditizonu w rozpuszczalniku organicznym do momentu aż kolejna porcja ditizonu przestanie zabarwiać się na różowo. Część nadmiaru ditizonu przechodzi do fazy wodnej barwiąc ją na brunatno. Pozostały nadmiar, jak i domieszki innych ditizonianów z warstwy organicznej usuwa się przez wytrząsanie ekstraktu z rozcieńczonym roztworem cyjanku potasu. Odczyn roztworu przemywającego nie powinien być zbyt alkaliczny, gdyż może nastąpić wówczas częściowy rozkład ditizonianu ołowiawego. Ditizonian, zwłaszcza w roztworze alkalicznym, łatwo ulega utlenianiu, aby więc zapewnić środowisko redukujące stosuje się dodatek hydroksyloaminy. Cytrynian dodawany do roztworu wodnego przed ekstrakcją ołowiu zapobiega wytrącaniu się łatwo hydrolizujących metali.

Pomiar fotometryczny można wykonać dla różowego roztworu ditizonianu ołowiu przy długości fali $\lambda = 520$ nm lub po jego rozłożeniu rozcieńczonym kwasem solnym równoważnego zielonego roztworu ditizonu przy $\lambda = 620$ nm.

W metodzie tej podstawowym odczynnikiem maskującym jest cyjanek, niektóre jednak jony /np. Bi/III/ / są ekstrahowane ditizonem wraz z ołowiem/II/. Dobranie odpowiednich parametrów względnie zastosowanie wstępnej ekstrakcji jest niekiedy konieczne aby móc przeprowadzić oznaczenie ołowiu metodą ditizonową.

Opisane w literaturze próby oznaczenia ołowiu w tellurze i dwutlenku telluru [107-109] posługują się metodą ekstrakcji ditizonianu ołowiu rozpuszczalnikami organicznymi /benzen, chloroform/. Stężenie ditizonianu ołowiu w ekstrakcie oznacza-

ne jest na drodze kolorymetrycznej, bądź też ołów oznaczany jest metodą polarograficzną po rozłożeniu ditizonianu kwasem azotowym i nadchlorowym. ISHIHARA [108] i KAWASE [109] przeprowadzają ekstrakcję ołowiu ditizonem przy pH 10 w obecności makroskładnika, natomiast VEALE [107] usuwa makroskładnik przez jego redukcję hydrazyną do telluru wolnego.

W niniejszej pracy ołów oznaczano metodą ditizonową, stosując ekstrakcję chloroformem. Makroskładnik usuwano działaniem mieszaniny siarczynu sodowego i siarczanu hydrazyny, co pozwoliło na operowanie mniejszymi objętościami roztworów.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Roztwór wzorcowy ołowiu/II/: 0,1538 g azotanu ołowianego sp.cz. rozpuszczano w wodzie i rozcieńczano w kolbie miarowej do obj. 1 l. 1 cm³ tego roztworu zawiera 100 µg Pb. Roztwory robocze o stężeniu 10 µg/cm³ ołowiu oraz 1 µg/cm³ ołowiu przygotowywano bezpośrednio przed użyciem przez rozcieńczenie wodą roztworu podstawowego.

Błękit bromotymolowy - wskaźnik.

Amoniak stęż. ok. 14 M - sporządzano w naczyniu polietylenowym przez nasycenie wody amoniakiem gazowym.

Ditizon - 0,01 %-owy roztwór w chloroformie. Rozpuszczano 50 mg oczyszczonego ditizonu [99,104] w 500 cm³ chloroformu. Roztwór

przechowywano w ciemnej butelce z doszlifowanym korkiem pod warstwą rozc. H_2SO_4 . Roztwór roboczy o stężeniu 0,001 % przygotowywano przed użyciem przez rozcieńczenie rozpuszczalnikiem roztworu podstawowego.

Cytrynian amonowy - 40 %-owy roztwór. Po doprowadzeniu amoniakiem do pH ok. 9 roztwór oczyszczano przez kilkakrotną ekstrakcję ditizonem.

Chlorowodorek hydroksyloaminy - 20 %-owy roztwór. Oczyszczono jak wyżej.

Cyjanek potasowy - 10 %-owy roztwór. Przygotowano ok. 50 %-owy roztwór i oczyszczano go od śladów metali ciężkich przez wyciąganie z małymi porcjami ditizonu do momentu aż warstwa organiczna przestała się zabarwiać na różowo. Nadmiar ditizonu usuwano przez kilkakrotną ekstrakcję chloroformem. Klarowny oczyszczony roztwór wodny KCN rozcieńczano wodą pięciokrotnie.

Siarczyn sodowy cz.d.a.

Siarczan hydrazyny cz.d.a.

Chloroform - destylowany w aparaturze szklanej.

7.3.1. Przygotowanie roztworu do analizy - usuwanie makroskładnika

W pracy niniejszej ołów oznaczano po wydzieleniu makroskładnika w postaci telluru metalicznego. Jako czynnik redukujący zastosowano mieszaninę siarczynu sodowego i siarczanu hydrazyny w stosunku 1:2. Usunięcie makroskładnika pozwoliło na stosowanie znacznie mniejszych objętości odczynników, co z kolei ułatwia ekstrakcję małych ilości Pb/II/.

7.3.2. Sprawdzenie przydatności metody

W zlewkach poj. 50 cm³ umieszczano 0,5 g TeO₂ sp.cz. i roztworzano go na gorąco w 7,5 cm³ 6 M HCl. Następnie dodawano po 1 cm³ roztworu wzorcowego ołowiu/II/ /1 cm³ = 10 μg Pb/ oraz po 6,5 cm³ wody. Do redukcji makroskładnika użyto dla każdej próby 0,5 g Na₂SO₃ i 1 g NH₂NH₂·H₂SO₄. Zawartość zlewek ogrzewano ok. 5 min. i po oziębieniu sączono. Osad przemywano pięcioma cm³ 3 M HCl. Połączone filtraty alkalizowano amoniakiem wobec błękitu bromotymolowego jako wskaźnika. Dalej postępowano zgodnie z podaną poniżej ditizonową metodą oznaczania ołowiu. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 11.

Tablica 11. Wyniki oznaczeń ołowiu w dwutlenku telluru za pomocą ditizonu

Dodano Pb μg	Oznaczono Pb μg	Błąd	
		μg	%
10,00	10,28	+ 0,28	+ 2,8
10,00	10,14	+ 0,14	+ 1,4
10,00	10,08	+ 0,08	+ 0,8
10,00	9,96	- 0,04	-0,4
10,00	10,40	+ 0,40	+ 4,0

7.3.3. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy poj. 100 cm³ wprowadzano 5, 10, 15, 20 μg Pb/II/ i uzupełniano 3 M HCl do 15 cm³. Po odpowiednim przygotowaniu próbek ołów/II/ ekstrahowano dwukrotnie ditizonem

używając każdorazowo 5 cm³ roztworu. Ekstrakty organiczne połączone, przemyto roztworem cyjanku i wodą, następnie mierzone absorpcję światła przy długości fali $\lambda = 520$ nm posługując się kluwetami o grubości warstwy $l = 1$ cm. Odnośnikiem był czysty rozpuszczalnik /CHCl₃/ . Wyniki pomiarów absorpcji światła zestawiono w tablicy 12.

Tablica 12. Zależność absorpcji światła od zawartości Ołowiu/II/

Dodano Pb μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 520$ nm, $l = 1$ cm A
5	5	0,193
10	3	0,382
15	3	0,554
20	3	0,720

7.3.4. Wpływ obcych jonów

Z roztworu amoniakalno-cyjankowego wraz z jonami Pb/II/ są ekstrahowane również jony Bi/III/, In/III⁺, Sn/II/, Tl/I/ [106]. Jony Tl/I/ ulegają całkowitemu wymyciu z ekstraktu organicznego 0,5 %-owym roztworem KCN, względnie wodą. Jony In/III/ nie ulegają ekstrakcji przy pH 8, natomiast Sn/II/ przy pH 10. Najczęściej stosowaną metodą usuwania Bi/III/ jest kilkakrotne przemywanie ekstraktu organicznego roztworem alkalicznym, najczęściej 0,5 %-owym KCN. W tych warunkach w przeważającej mierze Bi/HOZ/₃ rozkłada się [106]. Jony Fe/III/ również przeszkadzają w oznaczeniu ołowiu/II/, gdyż

mogą utleniać wolny ditizon jak i ditizonian ołowiu. Dodatek cytrynianu, który przeprowadza Fe/III/ w związek kompleksowy jak i dodatek chlorowodoru hydroksyloaminy zapobiegają niekorzystnemu wpływowi jonów Fe/III/.

Na drodze analizy spektralnej zbadano, że bizmut, cyna i tal występują w metalicznym tellurze i czystym dwutlenku telluru w ilościach kilkakrotnie mniejszych od ilości ołowiu, obecności indu wogóle nie stwierdzono. W tym przypadku wpływ wymienionych jonów przy oznaczaniu śladowych ilości ołowiu/II/ w związkach wysokiej czystości jest znikomy.

Śladowe ilości bizmutu można ewentualnie usunąć poprzez wstępną ekstrakcję z wyjściowego roztworu próbki przy pH ok. 4.

7.3.5. Oznaczanie ołowiu w dwutlenku telluru

1 gramową odważkę TeO_2 umieszcza się w zlewce poj. 50 cm^3 dodaje 15 cm^3 3 M HCl i ogrzewa do całkowitego rozтворzenia osadu. Dodaje się następnie 0,5 g Na_2SO_3 i 1 g $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ i ogrzewa pod szkiełkiem zegarkowym ok. 5 min. Po oziębieniu próbki wydzielony osad odsącza się i przemywa pięcioma cm^3 3 M HCl. Filtraty zbiera się w rozdzielaczu poj. 100 cm^3 i wprowadza amoniak wobec błękitu bromotymolowego do zmiany barwy wskaźnika. Następnie dodaje się 1 cm^3 chlorowodoru hydroksyloaminy, 5 cm^3 cytrynianu i 5 cm^3 10 %-owego roztworu cyjanku. Tak przygotowany roztwór wytrząsa się 2 razy po 5 cm^3 roztworu ditizonu w ciągu 30 sek. Połączone ekstrakty organiczne przemywa się trzykrotnie po 10 cm^3 0,5 %-owego roztworu cyjanku, a następnie wodą. Po przesączeniu fazy organicznej przez suchy sącdek mierzy się absorpcję światła

przy $\lambda = 520$ nm w kiuwecie o grubości warstwy $l = 1$ cm. Jako odnośnik zastosowano chloroform, którym ekstrahowano roztwór zawierający wszystkie użyte do oznaczania odczynniki. Zawartość ołowiu w próbce odczytuje się z uprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej.

7.3.6. Wyniki i wnioski

Zawartość śladowych ilości ołowiu w dwutlenku telluru wysokiej czystości można oznaczać metodą ditizonową jednobarwną. W trakcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że usunięcie makroskładnika przez redukcję kwasu tellurawego mieszaniną siarczynu sodu i siarczanu hydrazyny pozwala na zmniejszenie objętości roztworów poddawanych ekstrakcji. W ustalonych warunkach ołów nie wydziela się z tellurem metalicznym. W 1-gramowych odważkach można oznaczać zawartość ołowiu rzędu $5 \cdot 10^{-4}$ %.

7.4. Spektrofotometryczne oznaczenie żelaza

Żelazo/III/ w śladowych ilościach może być oznaczane na drodze kolorymetrycznej metodą rodankową, natomiast żelazo/II/ przy użyciu o-fenantroliny, 2,2'-dwupirydyli lub 4,7-dwufenyl-1,10-fenantroliny.

Metoda rodankowa charakteryzuje się wysoką czułością, jednak warunkiem uzyskiwania powtarzalnych wyników jest ściśle zachowanie wąskiego przedziału kwasowości i innych parametrów oznaczania. Metoda o-fenantrolinowa i 2,2'-dwupirydy-

lowa są pod względem czułości i selektywności równoważne, natomiast pochodna dwufenylowa o-fenantroliny daje kompleks z Fe/II/ o współczynniku absorpcji dwukrotnie wyższym. Przy oznaczaniu Fe/II/ za pomocą o-fenantroliny i 2,2'-dwupirydyłu szereg metali, jak np. Cu/II/, Ni/II/, Co/II/, Zn/II/, Cd/II/ przeszkadzają oznaczeniu.

W niniejszej pracy żelazo/II/ oznaczano przy pomocy o-fenantroliny jedynie w tym fragmencie badań, który dotyczył podziału żelaza/III/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH. Z tego względu nie badano wpływu jonów obcych na wyniki oznaczenia żelaza/II/ metodą fenantrolinową. Makroskładnik usuwano w postaci telluru metalicznego przez jego redukcję z roztworów w 3 M HCl przy użyciu siarczynu sodowego. W tych warunkach Fe/III/ nie przechodzi ilościowo w Fe/II/ i dlatego stosowano ponowną redukcję hydroksyloaminą w buforze octanowym co stanowi normalny tok w procedurze oznaczania żelaza/II/ za pomocą o-fenantroliny.

W literaturze znaleziono jedną wzmiankę dotyczącą spektrofotometrycznego oznaczania żelaza w metalicznym tellurze [110]. Autor stosuje 8-hydroksychinolinę w roztworze kwasu octowego po zamaskowaniu jonów przeszkadzających za pomocą cyjanku i EDTA.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Roztwór wzorcowy Fe/III/: 4,3176 g azynu żelazowo-amonowego rozpuszczano w wodzie z dodatkiem 2,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Roztwór rozcieńczano wodą do kreski w kolbie miarowej poj. 500 cm³. 1 cm³ tego roztworu zawiera 1 mg Fe. Roztwór roboczy o stężeniu 10 µg Fe/cm³ otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego wodą bezpośrednio przed użyciem.

Siarczyn sodowy cz.d.a.

Amoniak ok. 14 M.

Kwas octowy - destylowany w aparaturze szklanej.

Chlorowodorek hydroksyloaminy - 10 %-owy roztwór.

o-Fenantrolina - 0,25 %-owy roztwór w ok. 0,1 M kwasie solnym.

7.4.1. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Do kolbek miarowych poj. 50 cm³ wprowadzono 10, 20, 30, 40 i 50 µg Fe/III/ i tyle 3 M HCl aby końcowa objętość wynosiła ok. 15 cm³. Otrzymane roztwory zadano amoniakiem do uzyskania odczynu alkalicznego, następnie dodano po 2 cm³ CH₃COOH, 2 cm³ 10 %-owego roztworu NH₂OH.HCl i 5 cm³ o-fenantroliny. Zawartość kolbek miarowych dopeźniano do kreski wodą i po dobrym wymieszaniu odstawiano na 5 min. Absorpcję światła uzyskanych roztworów mierzono przy długości fali $\lambda = 512$ nm posługując się kiuwetami o grubości warstwy absorbującej $l = 1$ cm. Jako odnośnik zastosowano tzw. "ślepią próbę". Wyniki pomiarów absorpcji światła zestawiono w tablicy 13.

Tablica 13. Zależność absorpcji światła od zawartości żelaza/II/

Dodano Fe μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 512 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ A
10	3	0,098
20	3	0,188
30	3	0,279
40	3	0,392
50	3	0,495

7.4.2. Sprawdzenie przydatności metody

W zlewce poj. 50 cm^3 umieszczano $0,5 \text{ g TeO}_2$ sp.cz. i roz-
twarzano na gorąco w 10 cm^3 3 M kwasu solnego. Po oziębieniu
wprowadzano 5 cm^3 roztworu wzorcowego żelaza/III/ - 1 cm^3 =
= $10 \mu\text{g Fe}$. Następnie dodano $1 \text{ g Na}_2\text{SO}_3$ i zawartość zlewki og-
rzewano pod szkiełkiem zegarkowym w ciągu 5 min . Po oddziele-
niu i przemyciu osadu otrzymany roztwór przeniesiono do kolbki
miarowej poj. 50 cm^3 . Dalej oznaczano żelazo jak przy sporzą-
dzeniu krzywej wzorcowej. Posługując się krzywą wzorcową od-
czytywano zawartość żelaza. Uzyskane wyniki zestawiono w tab-
licy 14.

Tablica 14. Wyniki oznaczeń żelaza/II/ w dwutlenku telluru za pomocą o-fenantroliny

Dodano Fe μg	Oznaczono Fe μg	Błąd	
		μg	%
50,0	49,5	-0,5	- 1,0
50,0	52,0	+ 2,0	+ 4,0
50,0	50,5	+ 0,5	+ 1,0
50,0	49,0	- 1,0	- 2,0
50,0	51,5	+ 1,5	+ 3,0

7.4.3. Wyniki i wnioski

Zawartość śladowych ilości żelaza w TeO_2 wysokiej czystości można oznaczać za pomocą o-fenantroliny po usunięciu makroskładnika na drodze redukcji siarczynem sodu. Metoda pozwala na oznaczenie żelaza przy jego zawartości rzędu 10^{-3} %.

7.5. Spektrofotometryczne oznaczanie miedzi

Miedź oznaczana jest na drodze kolorymetrycznej przy użyciu wielu odczynników organicznych. Do najczęściej stosowanych zaliczyć można ditizon, dwuetylodwutiokarbaminiany oraz grupę odczynników pochodnych 2,2'-dwupirydyli z zablokowanym położeniem α przez dokondensowany pierścień benzenowy lub grupy metylowe /kuproina - 2,2'-dwuchinolil, neokuproina - 2,9-dwumetylo-1,10-fenantrolina i batokuproina - 2,9-dwumetylo-4,7-dwufenylo-1,10-fenantrolina/.

W literaturze opisano sposoby oznaczania miedzi w preparatach metalicznego telluru o wysokim stopniu czystości za

pomocą dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego [111], neokuproiny [112,113] i batokuproiny [114].

Przeprowadzone próby wstępne wykazały, że dla kontroli współstrącania miedzi/II/ z kwasem tellurawym w zależności od pH najdogodniejszą i najszybszą jest metoda oznaczania Cu/I/ kuproiną. Z grupy pochodnych 2,2'-dwupirydyli jest to odczynnik najmniej czuły, ale ogólnie dostępny i spełniający dobrze stawiane wymagania.

Oznaczanie miedzi przeprowadzano po wstępnym usunięciu telluru na drodze redukcji siarczynem sodowym. Dalej oznaczanie miedzi prowadzono podobnie jak w przypadku żelaza, w buforze octanowym redukując Cu/II/ do Cu/I/ chlorowodorkiem hydroksyloaminy.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Roztwór wzorcowy Cu/II/: 1 g miedzi elektrolitycznej rozwarzano w 10 cm³ stęż. redestylowanego kwasu azotowego. Po usunięciu tlenków azotu roztwór rozcieńczano wodą do objętości 1000 cm³. Roztwór roboczy Cu/II/ o stężeniu 10 µg Cu/cm³ otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wzorcowego.

Siarczyn sodowy cz.d.a.

Amoniak stęż. ok. 14 M.

Kwas octowy - destylowany w aparaturze szklanej.

Chlorowodorek hydroksyloaminy - 10 %-owy roztwór.

Kuproina - 0,03 %-owy roztwór w alkoholu izoamylowym.

Alkohol izoamylowy - destylowany w aparaturze szklanej.

7.5.1. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy poj. 50 cm³ wprowadzano 10, 20, 30, 40, 50 i 60 µg Cu/II/ i 3 M kwas solny. Objętość roztworu w każdym rozdzielaczu wynosiła ok. 15 cm³. Następnie dodano amoniaku tyle aby uzyskać alkaliczny odczyn roztworu, 2 cm³ kwasu octowego i 2 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Z tak otrzymanych roztworów ekstrahowano miedź/I/ dwukrotnie. Do pierwszej ekstrakcji zużyto 5 cm³ roztworu kuproiny i wytrząsano zawartość rozdzielacza w ciągu 2 min. , do drugiej 4 cm³ kuproiny i ponownie wytrząsano 2 min. Połączone ekstrakty organiczne przesączano przez suchy sączek do kolbki miarowej poj. 10 cm³ i dopełniano alkoholem izoamylowym do kreski. Absorbpcję światła otrzymanych roztworów mierzono przy długości fali $\lambda = 546$ nm w kiuwetach o grubości warstwy absorbującej $l = 1$ cm. Jako roztwór odnośnikowy zastosowano alkohol izoamylowy.

Wyniki pomiarów absorpcji zestawiono w tablicy 15.

Tablica 15. Zależność absorpcji światła od zawartości miedzi/I/

Dodano Cu μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 546 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ A
10	3	0,092
20	3	0,187
30	3	0,284
40	3	0,363
50	3	0,457
60	3	0,548

7.5.2. Sprawdzenie przydatności metody

W celu sprawdzenia przydatności metody oznaczano znane ilości miedzi w 0,5 gramowych próbkach TeO_2 sp.cz. Makroskładnik usuwano identycznie jak podano w rozdziale 7.4.2., a dalej postępowano jak w przypadku sporządzania krzywej wzorcowej. Posługując się krzywą wzorcową odczytywano zawartość miedzi. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 16.

Tablica 16. Wyniki oznaczeń miedzi/I/ w dwutlenku telluru za pomocą kuproiny

Dodano Cu μg	Oznaczono Cu μg	Błąd	
		μg	%
50,0	50,0	0,0	0,0
50,0	48,5	-1,5	- 3,0
50,0	49,0	- 1,0	- 2,0
50,0	51,5	+ 1,5	+ 3,0
50,0	49,5	- 0,5	- 1,0

7.5.3. Wyniki i wnioski

W dwutlenku telluru wysokiej czystości można oznaczać za pomocą 2,2'-dwuchinolilu zawartość miedzi/I/ rzędu 10^{-3} %. Usuwanie makroskładnika przeprowadza się na drodze redukcji do telluru wolnego przy użyciu siarczynu sodowego. Nie stwierdzono współstrącania miedzi z wydzielającym się w tych warunkach tellurem metalicznym.

8. SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE TELLURU

Badania nad rozkładem zanieczyszczeń /Se, Pb, Sb, Fe, Cu/ w procesie wydzielania kwasu tellurawego w zależności od pH wymagały dobrania i dostosowania odpowiedniej metody oznaczenia makroskładnika. Przy oznaczaniu śladowych ilości zanieczyszczeń tellur był z reguły wstępnie usuwany. Jednak ustalenie górnej granicy stężenia makroskładnika, które nie przeszkadzałoby w oznaczeniu danego pierwiastka było możliwe w przypadku dysponowania dogodną metodą oznaczania telluru.

Wiele metod oznaczania telluru opartych jest na tych samych podstawach, które wykorzystywane są również dla oznaczania selenu.

W niniejszej pracy dla oznaczania telluru/IV/ zastosowano tiomocznik wykorzystując tworzenie się w kwaśnym środowisku żółto zabarwionego kompleksu. Kompleks z tiomocznikiem tworzy się w temperaturze pokojowej w kwasie azotowym /0,8 - 1,6 n/, siarkowym /0,8 - 2,0 n/, fosforowym /0,3 - 1,5 n/ [115,116] i solnym /ok. 1,0 n/ [118] przy stężeniu tiomocznika ok. 11%. Barwne połączenie jest trwałe kilka godzin. NIELSCH [115,116] ustalił, że w reakcji tej tellur/IV/ ulega redukcji do telluru/II/ i dopiero ten z nadmiarem tiomocznika tworzy połączenie kompleksowe. Badania TARAJANA i SARKISIANA doprowadziły do ustalenia składu kompleksu [117]. Metoda tiomocznikowa jest względnie selektywna i choć szereg jonów przeszkadza oznaczeniu np. selen/IV/, antymon/III/, bizmut/III/ to jednak ilości tych zanieczyszczeń w badanych próbkach leżały poniżej zawar-

tości wpływających na oznaczanie telluru/IV/. Szczególną uwagę zwrócono na selen/IV/, który w warunkach reakcji redukuje się do stanu metalicznego. Stwierdzono doświadczalnie, że zawartość selenu poniżej 80 μg nie przeszkadza oznaczeniu. Przy pomocy tiomocznika można oznaczać 1 - 40 μg Te/IV// cm^3 . Wartość absorpcji kompleksu z tiomocznikiem odczytywano przy długości fali $\lambda = 360 \text{ nm}$. Roztwory stosują się do prawa Beera.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Roztwór wzorcowy telluru/IV/: 0,1253 g TeO_2 sp.cz. roztwarzano w 50 cm^3 6 M HCl i rozcieńczano w kolbie miarowej poj. 100 cm^3 wodą do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 1 mg Te. Roztwory bardziej rozcieńczone uzyskiwano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego.

Kwas azotowy stęż. /1,4/.

Tiomocznik ch.cz.

Aparatura

Spektrofotometr uniwersalny typu VSU-1, C.Zeiss Jena.

8.1. Sprawdzenie przydatności metody

W kolbach miarowych poj. 50 cm^3 umieszczano po 500 μg Te/IV/ i rozcieńczano wodą do ok. 10 cm^3 , następnie dodano po 5 cm^3 stęż. HNO_3 i po 5 g tiomocznika. Po całkowitym rozpusz-

czeniu tiomocznika zawartość kolbek uzupełniano wodą do kreski. Otrzymane roztwory sączone i następnie mierzone absorpcję światła przy długości fali $\lambda = 360$ nm w kluwecie o grubości warstwy $l = 1$ cm względem tzw. "ślepej próby". Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 17.

Tablica 17. Wyniki oznaczeń telluru/IV/ za pomocą tiomocznika

Dodano Te μg	Oznaczono Te μg	Błąd	
		μg	%
500	507	+ 7	+ 1,4
500	500	0	0,0
500	510	+ 10	+ 2,0
500	495	- 5	- 1,0
500	515	+ 15	+ 3,0

8.2. Opis metody

Badaną próbkę zawierającą 0,02 - 2,0 mg Te/IV/ umieszcza się w kolbie miarowej poj. 50 cm^3 i rozcieńcza wodą do ok. 10 cm^3 , dodaje 5 cm^3 stęż. HNO_3 i 5 g dobrze sproszkowanego tiomocznika. Następnie dodaje się wody do objętości ok. 40 cm^3 i zawartość kolby intensywnie wytrząsa się w celu całkowitego rozpuszczenia tiomocznika. Po uzupełnieniu wodą do kreski i wymieszaniu roztworu, zawartość kolby sączy się do suchej zlewki odrzucając pierwsze porcje przesączu. Absorpcję światła tak otrzymanego roztworu mierzy się w warunkach podanych w punkcie 8.1.

8.3. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

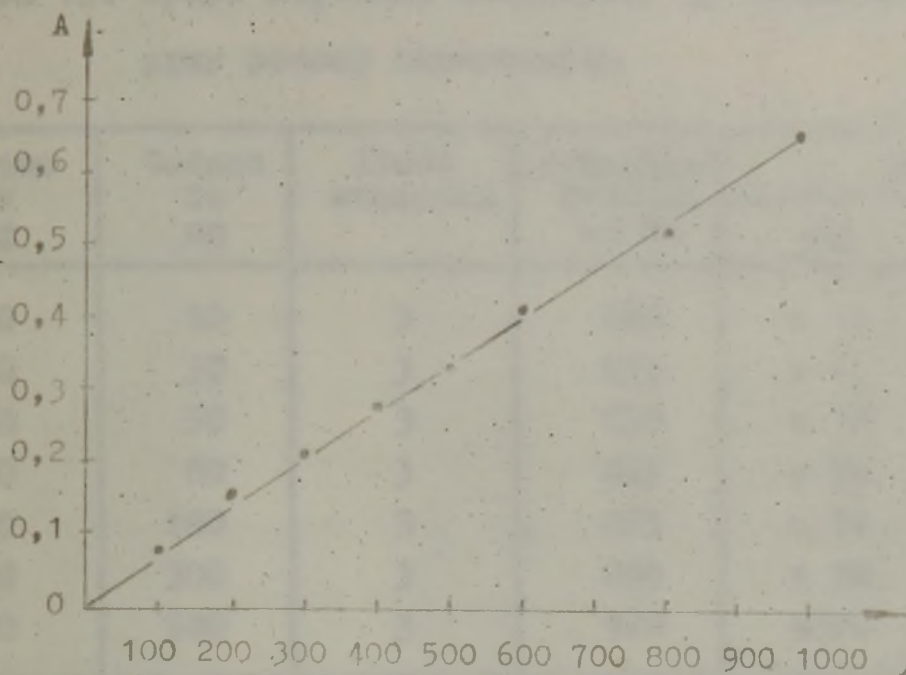
W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej, z której odczytuje się zawartość telluru w badanych próbkach, w kolbach miarowych poj. 50 cm³ umieszczano od 1 do 10 cm³ roztworu wzorcowego telluru/IV/ o stężeniu 1 cm³ = 100 μg Te i następnie oznaczano tellur/IV/ wyżej podanym sposobem.

Wyniki zebrano w tablicy 18.

Zależność wartości absorpcji światła od stężenia telluru/IV/ jest prostoliniowa w granicach 100 - 1000 μg Te.

Tablica 18. Zależność absorpcji światła od zawartości telluru/IV/

Dodano Te μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy λ = 360 nm, l = 1 cm A
100	3	0,074
200	3	0,153
300	3	0,211
400	3	0,277
500	3	0,330
600	3	0,413
800	3	0,526
1000	3	0,661



Rys.5. Krzywa wzorcowa. Wykres zależności absorpcji światła od stężenia telluru/IV/ oznaczanego przy pomocy tiomocznika

8.4. Wpływ selenu/IV/ na oznaczanie telluru/IV/ za pomocą tiomocznika

Obecność domieszek selenu/IV/ przeszkadza oznaczeniu telluru/IV/ metodą tiomocznikową, ponieważ selen w warunkach reakcji może ulegać redukcji do postaci elementarnej. Przeprowadzono zatem badania mające na celu sprawdzenie czy obecność selenu/IV/ w mikrogramowych ilościach przeszkadza oznaczeniu telluru/IV/ przy pomocy tiomocznika.

W kolbach miarowych poj. 50 cm³ umieszczano po 8 cm³ roztworu wzorcowego Te/IV/, 1 cm³ = 100 µg Te i odpowiednio 10, 30, 50, 80, 100, 300, 500 µg Se/IV/. Dalej postępowano analogicznie jak w punkcie 8.2. Otrzymane wyniki zebrano w tabelicy 19.

Tablica 19. Wpływ stężenia selenu/IV/ na oznaczanie telluru/IV/ przy pomocy tiomocznika

Dodano Te μg	Dodano Se μg	Ilość oznaczeń	Oznaczone średnio μg Te	Błąd	
				μg	%
800	10	3	820	+ 20	+ 2,5
800	30	3	815	+ 15	+ 1,9
800	50	3	830	+ 30	+ 3,8
800	80	3	825	+ 25	+ 3,1
800	100	3	855	+ 55	+ 6,9
800	300	3	890	+ 90	+11,3
800	500	3	920	+120	+15,0

8.5. Wyniki i wnioski

Metoda okazała się przydatna dla oznaczania telluru/IV/ w granicach 2 - 20 μg/cm³ co odpowiada stężeniu tego pierwiastka w żugu pokrystalicznym uzyskanym po usunięciu makroskładnika w postaci kwasu tellurawego w granicach pH od 1 do 8. Stwierdzono, że domieszki selenu/IV/ do 1,25 μg/cm³ nie przeszkadzają oznaczeniu telluru/IV/. Przy ~~stężeniach~~ wyższych stężeniach tego pierwiastka wytrąca się zół elementarnego selenu.

9. ROZKŁAD ZANIECZYSZCZEŃ W PROCESIE KRYSTALIZACJI KWASU TELLURAWEGO

Najdogodniejszym i najprostrzym sposobem oczyszczenia dwutlenku telluru jest metoda wytrącania kwasu tellurawego przy pomocy amoniaku z roztworów soli tellurawych.

Stwierdzono, że czystość dwutlenku telluru jest uzależniona w pierwszym rzędzie od stężenia jonów wodorowych, przy którym wydzielany jest kwas tellurawy. Wpływ innych parametrów takich jak temperatura, stężenie kwasu tellurawego, szybkość wytrącania, intensywność mieszania i in. były również badane ale okazało się, że nie mają one zasadniczego wpływu na zawartość zanieczyszczeń w dwutlenku telluru.

Znajomość rozkładu zanieczyszczeń w trakcie frakcjonowanego strącania kwasu tellurawego w zależności od pH roztworu pozwoliła na opracowanie prostej metody otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Odczynniki i roztwory

Dwutlenek telluru sp.cz.

Kwas solny ok. 6 M - destylowany w aparaturze szklanej.

Amoniak stęż. ok. 14 M.

Roztwory wzorcowe: Se/IV/, Sb/III/, Pb/II/, Fe/III/, Cu/II/.

Odczynniki do oznaczeń spektrofotometrycznych jak w rozdziałach 7.1., 7.2., 7.3., 7.4., 7.5.

Aparatura

Pehametr rejestrujący typu LBR-1, firmy Zjedn. Zakłady Elektromicznej Aparatury Pomiarowej Elpo - Zakład Doświadczalny Eureka.
Spektrofotometr Uniwersalny typu VSU-1, C. Zeiss Jena.

9.1. Wpływ BH na rozkład zanieczyszczeń pomiędzy roztworem a wydzielająca się faza stała TeO_2

W celu ustalenia rozkładu zanieczyszczeń między fazą stałą i żug pokrystaliczny wprowadzano do dwutlenku telluru sp.cz. ściśle określone ilości domieszek, a następnie oznaczano je w żugu pokrystalicznym i w fazie stałej. Suma tak oznaczonego zanieczyszczenia była zgodna z ilością wprowadzonej domieszki w granicach podanych uprzednio błędów danej metody analitycznej. W przypadku bardzo małej ilości danego zanieczyszczenia w fazie stałej, jego zawartość określano na podstawie różnicy między ilością wprowadzoną a oznaczoną w żugu pokrystalicznym. Jeśli dana domieszka wydzielala się z fazą stałą prawie całkowicie jej zawartość w żugu pokrystalicznym określano z różnicy ilości wprowadzonej i oznaczonej w fazie stałej.

W zlewce poj. 100 cm^3 umieszczano 2 g dwutlenku telluru sp.cz. i 10 cm^3 6 M HCl. Zawartość zlewki ogrzewano pod szkiełkiem zegarkowym do całkowitego rozтворzenia osadu. Po oziębieniu roztworu dodawano odpowiednią ilość roztworu wzorcowego badanego pierwiastka i wody do uzyskania ok. 20 cm^3 objętości. Zawartość zlewki mieszano za pomocą mieszadełka magnetycznego dodając z biurety stęż. amoniak przy jednoczesnej

kontroli pH roztworu za pomocą układu: elektroda szklana, elektroda kalomelowa. Po doprowadzeniu roztworu do pożądanego pH zawartość zlewki podgrzewano do temp. ok. 80°C w celu rekryształizacji wydzielonego osadu i po oziębieniu mierzono ponownie wartość pH. W razie potrzeby przeprowadzano korekcję przez dodatek rozcieńczonego amoniaku lub rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie zawartość zlewki przenoszono ilościowo do kolbki miarowej poj. 50 cm^3 i dopełniano wodą do kreski. Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolbki sączono.

Do analizy pobierano pipetą określoną ilość roztworu i umieszczano w zlewce poj. 50 cm^3 , następnie odparowywano go do sucha. Suchą pozostałość roztwarzano w 20 cm^3 3 M HCl i oznaczano wprowadzony pierwiastek uprzednio opracowanymi metodami kolorymetrycznymi.

Jeżeli zanieczyszczenie oznaczano w fazie stałej, to tok postępowania analitycznego był identyczny jak w podanych metodach kolorymetrycznych w rozdziale 7.

Oznaczenia przeprowadzano w seriach składających się z ośmiu próbek, do których wprowadzano dwutlenek telluru oraz jednakową ilość oznaczanego pierwiastka. Postępując ściśle według procedury podanej powyżej ustalano końcowe pH roztworu na poziomie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8. Oznaczone wartości pierwiastka w ługu pokrystaliczny lub w fazie stałej pozwoliły wyciągnąć wnioski odnośnie jego rozkładu pomiędzy wydzielany kwas teklurawy a roztwór.

Aby stwierdzić czy rozkład ten w możliwie szerokich granicach jest niezależny od stężenia zanieczyszczenia wykonano

dla każdego pierwiastka trzy serie pomiarów wprowadzając różne jego ilości.

9.1.1. Podział selenu/IV/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i ług pokryształiczny w zależności od pH roztworu

Zagadnienie to zostało omówione w rozdziale 7.1.1. dotyczącym oznaczania śladowych ilości selenu w dwutlenku telluru. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 1 /str. 45/, a zależności podziału selenu/IV/ między ług pokryształiczny i fazę stałą od pH roztworu ilustruje rysunek 1.

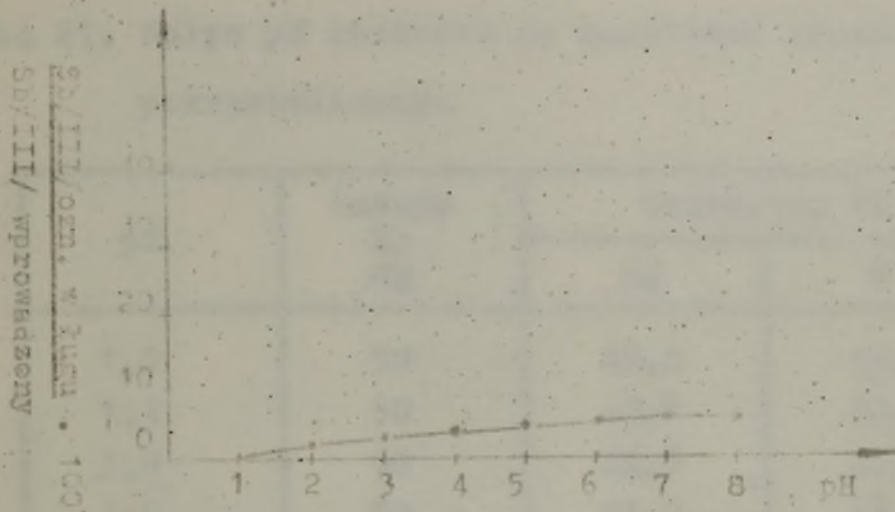
Jak widać z danych tabelicy 1 zilustrowanych na rysunku 1 zawartość selenu/IV/ w ługu pokryształicznym osiąga minimum przy pH 6, natomiast przy pH 1 i pH 8 praktycznie cała ilość selenu znajduje się w roztworze. Innymi słowy selen jako zanieczyszczenie nie wydziela się z osadem dwutlenku telluru w roztworach kwaśnych o pH 1 i w roztworach alkalicznych o pH 8.

Wzrost rozpuszczalności kwasu selenawego przy pH 6 jest spowodowany znacznie silniejszymi jego własnościami kwasowymi w porównaniu do kwasu tellurawego.

9.1.2. Podział antymonu/III/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu

Tablica 20. Wpływ pH roztworu na zawartość antymonu/III/ w żugu pokrystalicznym

pH	Dodano Sb μg	Oznaczono Sb	
		μg	%
1,1	50	-	-
2,0	50	-	-
3,0	50	0,9	1,8
3,9	50	1,2	2,3
5,0	50	1,5	2,9
6,0	50	1,7	3,4
7,1	50	2,3	4,7
7,9	50	2,4	4,8
1,0	100	-	-
2,0	100	1,0	1,0
2,9	100	1,7	1,7
4,0	100	2,6	2,6
5,1	100	3,1	3,1
6,1	100	3,4	3,4
7,0	100	4,8	4,8
8,0	100	5,0	5,0
1,0	200	-	-
2,1	200	1,8	0,9
3,1	200	3,2	1,6
4,1	200	5,2	2,6
5,0	200	6,0	3,0
5,9	200	7,4	3,7
6,9	200	9,8	4,9
8,0	200	10,4	5,2



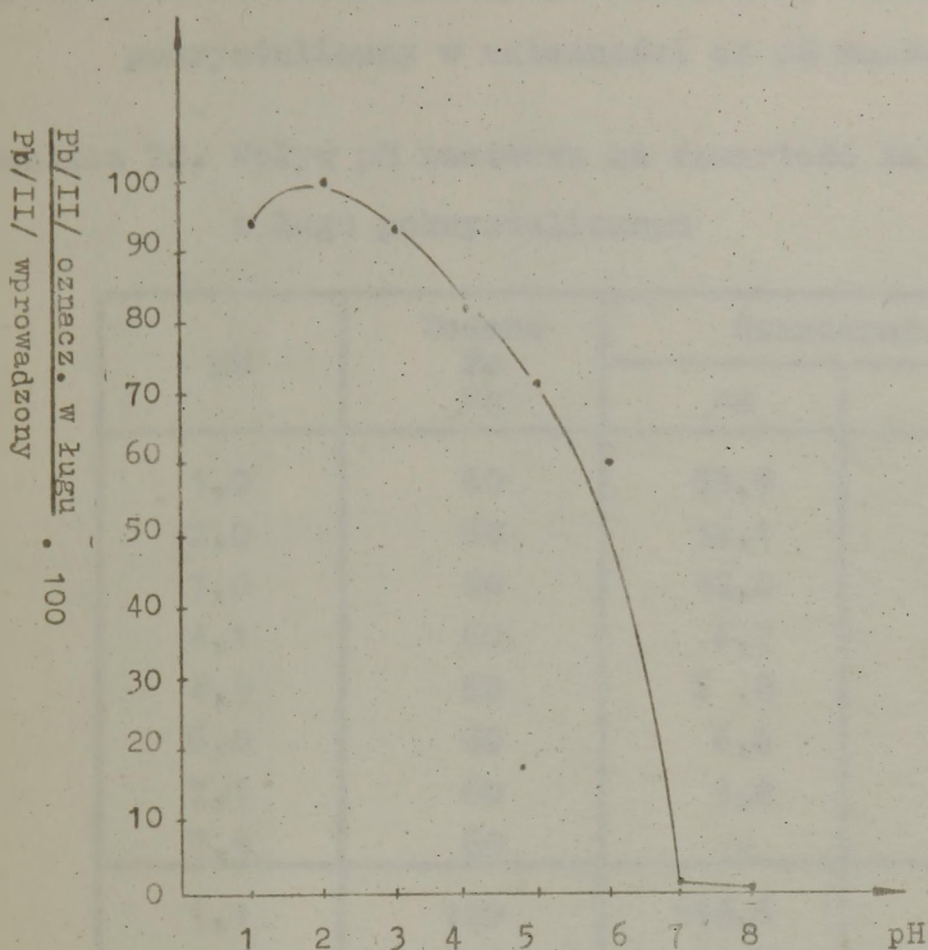
Rys.6. Zależność podziału antymonu/III/ między ług pokrystaliczny i fazę stałą TeO_2 od pH roztworu

Uzyskane wyniki wykazują, że antymon/III/ w całym badanym zakresie pH w bardzo małym stopniu przechodzi do ługu pokrystalicznego. Wydzielanie z fazą stałą jest praktycznie całkowite dla roztworów kwaśnych, natomiast w roztworach alkalicznych nieznaczne ilości antymonu/III/ stwierdza się w ługu pokrystalicznym.

9.1.3. Podział ołowiu/II/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu

Tablica 21. Wpływ pH roztworu na zawartość ołowiu/II/ w żugu pokrystalicznym

pH	Dodano Pb μg	Oznaczono Pb	
		μg	%
1,0	50	46,8	93,5
1,9	50	49,7	99,4
3,0	50	45,5	91,0
4,0	50	41,0	82,0
5,1	50	35,4	70,8
6,1	50	30,3	60,6
7,0	50	-	-
7,9	50	-	-
1,1	100	94,5	94,5
1,9	100	99,5	99,5
3,0	100	92,8	92,8
4,1	100	81,7	81,7
5,0	100	71,1	71,1
6,0	100	59,9	59,9
6,9	100	1,0	1,0
8,0	100	-	-
1,0	150	141,0	94,0
2,0	150	149,4	99,6
3,1	150	140,6	93,7
4,1	150	121,2	80,8
4,9	150	106,7	71,1
6,0	150	89,3	59,5
7,1	150	1,5	1,0
8,0	150	-	-



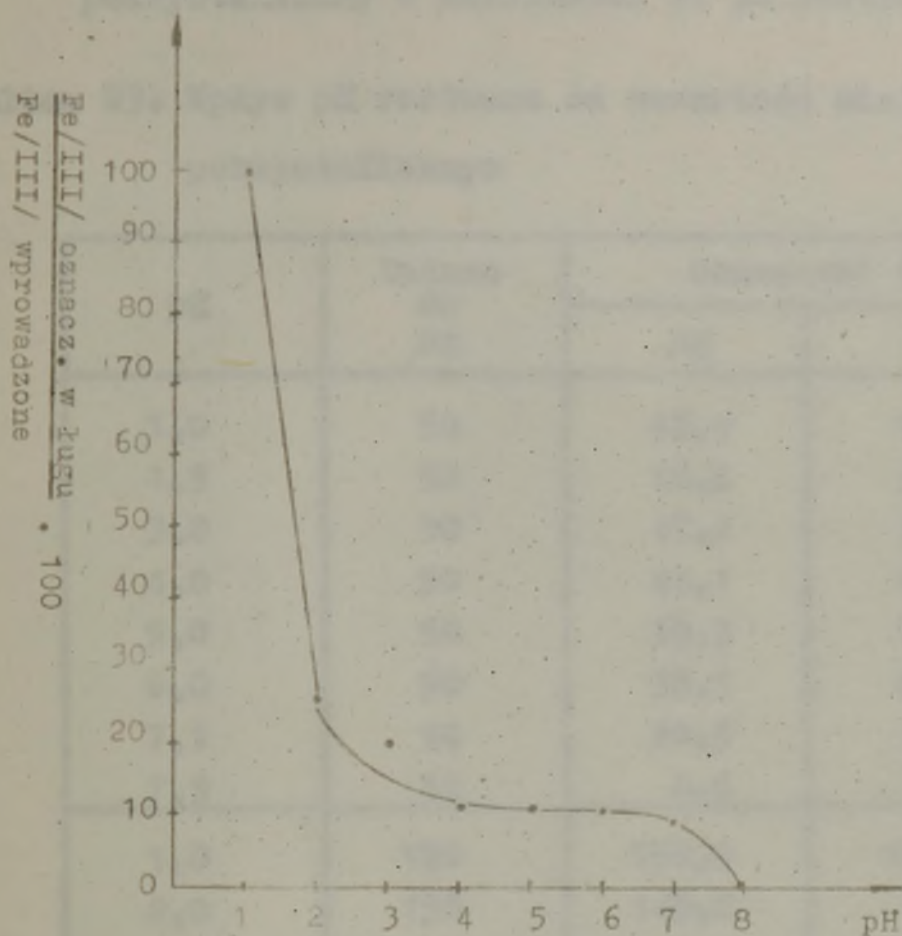
Rys.7. Zależność podziału ołowiu/II/ między żug pokrystaliczny i fazę stałą TeO_2 od pH roztworu

Wyniki przeprowadzonych oznaczeń wykazują, że ołów/II/ przy niskich wartościach pH roztworu /1-3/ w małym stopniu wydziela się z osadem TeO_2 . W miarę zmniejszania się kwasowości zawartość ołowiu/II/ w żugu pokrystalicznym maleje w przybliżeniu liniowo do wartości pH 6, a następnie gwałtownie spada osiągając przy pH 7 wartość bliską zero.

9.1.4. Podział żelaza/III/ pomiędzy fazę stałą TeO_2 i żug pokryształiczny w zależności od pH roztworu

Tablica 22. Wpływ pH roztworu na zawartość żelaza/III/ w żugu pokryształicznym

pH	Dodano Fe μg	Oznaczono Fe	
		μg	%
1,0	60	59,9	99,9
2,0	60	16,1	26,8
3,0	60	12,0	20,0
4,1	60	6,7	11,1
4,9	60	6,8	11,3
6,0	60	6,6	11,0
7,1	60	5,2	8,7
7,9	60	-	-
1,1	120	119,6	99,7
2,0	120	32,5	27,1
3,0	120	23,8	19,8
4,0	120	13,8	11,5
5,1	120	13,8	11,5
5,9	120	13,3	11,1
7,0	120	10,8	9,0
8,0	120	-	-
1,1	200	199,6	99,8
2,1	200	54,2	27,1
3,0	200	41,4	20,7
4,1	200	22,8	11,4
4,9	200	22,6	11,3
5,9	200	22,4	11,2
7,0	200	18,2	9,1
8,0	200	-	-



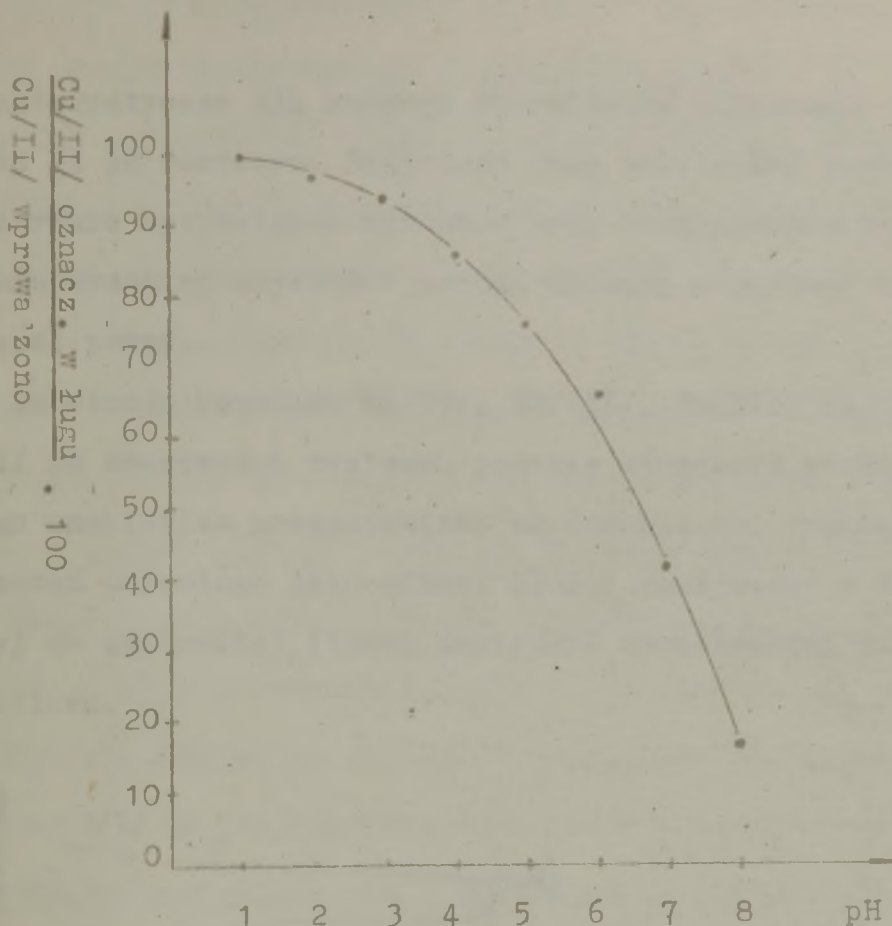
Rys.8. Zależność podziału żelaza/III/ między żug pokryształiczny i fazę stałą TeO_2 od pH roztworu

Żelazo/III/ jako zanieczyszczenie TeO_2 pozostaje w żugu pokryształicznym jedynie przy pH 1. Zmniejszenie kwasowości o jednostkę powoduje już wydzielenie się tego zanieczyszczenia w 75 %-tach z fazą stałą. Dalejsze zmniejszanie kwasowości wpływa nieznacznie na współstrącanie żelaza/III/, przy czym w zakresie pH 4 - 7 utrzymuje się praktycznie na tym samym poziomie. Przy pH 8 w roztworze nie stwierdza się już obecności żelaza/III/.

9.1.5. Podział miedzi/II/ pomiędzy fazę stałą TaO_2 i żug pokrystaliczny w zależności od pH roztworu

Tablica 23. Wpływ pH roztworu na zawartość miedzi/II/ w żugu pokrystalicznym

pH	Dodano Cu μg	Oznaczono Cu	
		μg	%
1,0	50	49,9	99,8
1,9	50	48,5	97,0
3,0	50	47,2	94,3
4,0	50	43,1	86,1
5,0	50	38,3	76,5
6,0	50	33,1	66,2
7,1	50	20,9	41,8
7,9	50	8,5	17,0
1,0	150	150,0	100,0
2,0	150	145,2	96,8
3,0	150	140,9	93,9
4,0	150	129,5	86,3
5,0	150	114,3	76,2
5,9	150	99,0	66,0
7,0	150	63,2	42,1
7,9	150	25,1	16,7
1,1	300	299,1	99,7
2,0	300	291,6	97,2
3,1	300	262,3	94,1
4,1	300	257,7	85,9
5,0	300	229,8	76,6
6,1	300	198,3	66,1
7,1	300	126,0	42,0
8,0	300	51,9	17,3



Rys.9. Zależność podziału miedzi/II/ między żug pokrystaliczny i fazę stałą TeO_2 od pH roztworu

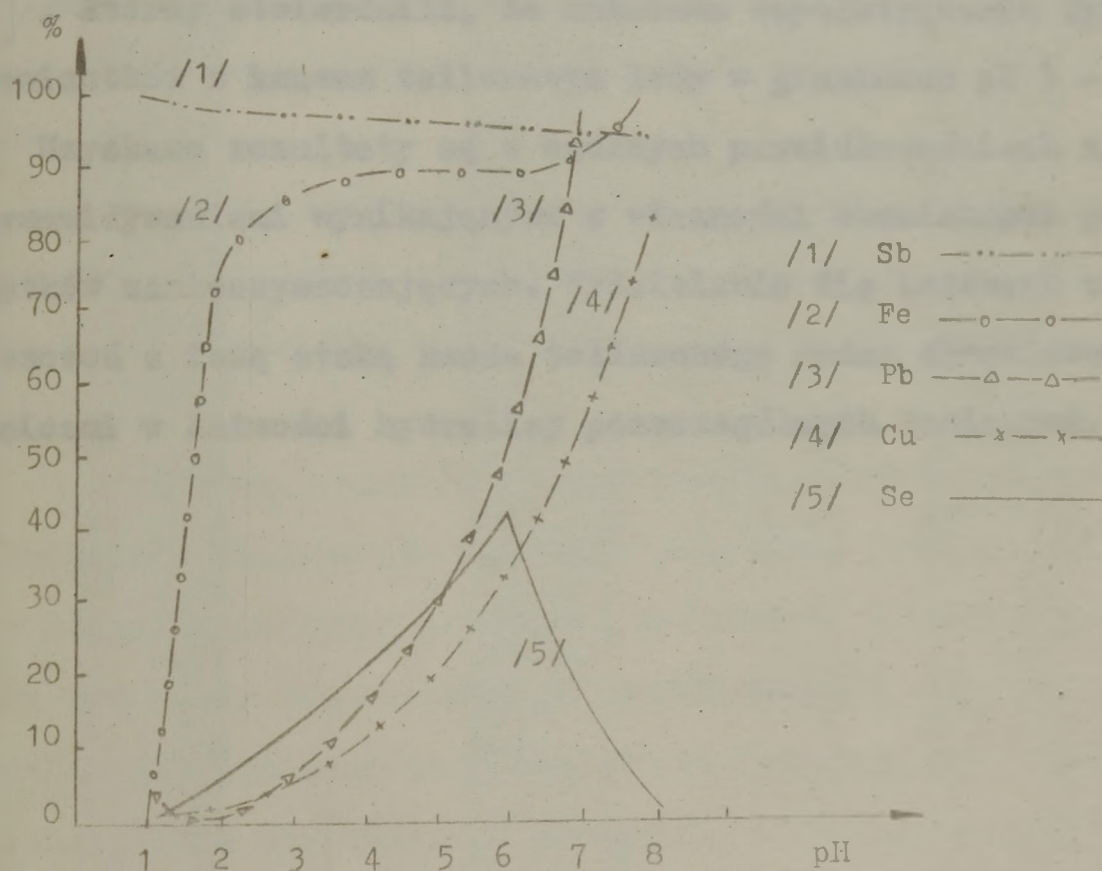
Przeprowadzone badania wykazały, że miedź/II/ pozostaje całkowicie w roztworze przy pH 1. W miarę zmniejszania kwasowości wydzielanie jej z osadem TeO_2 wzrasta, jednakże nawet przy pH 8 w żugu pokrystalicznym pozostaje ok. 20 % tego zanieczyszczenia.

9.2. Wyniki i wnioski

Przeprowadzone badania nad podziałem zanieczyszczeń między fazę stałą i żug pokrystaliczny podczas wytrącania dwutlenku telluru amoniakiem z roztworów w kwasie solnym wykazywały

charakterystyczne dla każdego pierwiastka zależności tego podziału od pH roztworu. Znajomość tych zależności pozwalała na dobranie optymalnych warunków przy otrzymywaniu dwutlenku telluru wysokiej czystości metodą opisaną w dalszej części niniejszej pracy.

Zależność rozkładu Se/IV/, Sb/III/, Pb/II/, Fe/III/ i Cu/II/ od kwasowości roztworu podczas strącania kwasu tellurawego amoniakiem przedstawiono na rysunku 10. Podział zanieczyszczeń określono jako ułamek ilości oznaczonej w fazie stałej do całkowitej ilości domieszki wprowadzonej do dwutlenku telluru.



Rys.10. Rozkład zanieczyszczeń w procesie wytrącania kwasu tellurawego w zależności od pH roztworu

Z danych przedstawionych na wykresie wynika, że podczas strącania kwasu tellurawego w zakresie pH od 1 do 8 antymon/III/ praktycznie całkowicie wydziela się z osadem. Selen/IV/ wykazuje maksimum współstrącania przy pH 6. Przy pH 1 wydziela się ołowiu/II/, żelaza/III/ i miedzi/II/ z kwasem tellurawym praktycznie nie zachodzi, wzrasta w miarę zmniejszania się kwasowości roztworu podczas strącania kwasu tellurawego.

W literaturze znaleziono jedynie wzmiankę dotyczącą wpływu pH na rozkład miedzi i ołowiu w procesie wydzielenia kwasu tellurawego. Uzyskane wyniki w niniejszej pracy różnią się jednak od danych przedstawionych przez WOROBIEWĘ i MIENKOWA [35], którzy stwierdzili, że maksimum współstrącania tych pierwiastków z kwasem tellurawym leży w granicach pH 3 - 4.

Uzyskane rezultaty są w ogólnych prawidłowościach zgodne z przewidywaniami wynikającymi z własności chemicznych pierwiastków zanieczyszczających. Wydzielanie się badanych zanieczyszczeń z fazą stałą kwasu tellurawego można skorelować z różnicami w łatwości hydrolizy poszczególnych domieszek.

10. OTRZYMYWANIE DWUTLENKU TELLURU WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Materiałem wyjściowym dla otrzymywania związków telluru jest metaliczny tellur techniczny, w którym zawartość zanieczyszczeń najczęściej wynosi: Se - 1 %, Pb - 1 %, Cu - 0,3 %, Fe - 0,15 %, S - 0,2 %, Si - 0,1 %, Al - 0,1 %, Bi - 0,1 %, Ag - 0,055 %, Sb - 0,01 %, Mg - 0,0005 %.

W technicznym tellurze metalicznym, który poddawano w niniejszej pracy przeróbce na dwutlenek telluru wysokiej czystości stwierdzono na drodze spektrograficznej obecność: ołowiu, żelaza, srebra, miedzi, antymonu, manganu, magnezu, niklu, chromu, wapnia, krzemu, oraz ślady glinu, kadmu i cyny. Obecność selenu stwierdzono posługując się metodą kolorymetryczną.

W procesie otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości można wydzielić dwa zasadnicze etapy: stadium wstępnego oczyszczania oraz właściwy proces usuwania śladowych zanieczyszczeń.

W opracowanej metodzie otrzymywania spektralnie czystego dwutlenku telluru roztworzano techniczny tellur metaliczny w mieszaninie kwasu solnego i azotowego. Z uzyskanego roztworu wytrącano częściowo przez rozcieńczenie wodą niewielkie ilości kwasu tellurawego. Osad ten spełniający rolę kolektora zanieczyszczeń odrzucano. W przesączu strącano kwas tellurawy amoniakiem, a następnie roztworzano go w nadmiarze tego odczynnika. Zanieczyszczenia w postaci trudno rozpuszczalnych tellurynów odsączano. Silnie alkaliczny roztwór tellurynu amo-

nu poddawano ekstrakcji roztworem ditizonu w chloroformie usuwając głównie miedź i srebro. Z fazy wodnej wytrącano przez zakwaszenie kwas tellurawy, neutralizując roztwór do pH ok.1. Otrzymany dwutlenek telluru roztworzano w kwasie solnym i wytrącano amoniakiem przy pH 1. Wielokrotne powtórzenie tej operacji doprowadziło do otrzymania produktu o czystości spektralnej.

Dla śledzenia przebiegu procesu w poszczególnych etapach oczyszczania kontrola spektrograficzna była najprostrzym sposobem uzyskiwania szybkich próbkowościowych wyników analitycznych. Bardziej precyzyjne wyniki oznaczania zawartości zanieczyszczeń uzyskiwano stosując opracowane metody spektrofotometryczne.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

10.1. Odczynniki i naczynia stosowane przy otrzymywaniu dwutlenku telluru wysokiej czystości

Woda - podwójnie destylowana z aparatury szklanej do odbieralnika polietylenowego i przechowywana również w zbiorniku z polietylenu.

Roztwór wodny amoniaku - w naczyniu polietylenowym nasycano wodę podwójnie destylowaną gazowym amoniakiem pobieranym z butli. Roztwór przechowywano w naczyniu polietylenowym.

Kwasy - azotowy i solny, destylowano w aparaturze szklanej do odbieralników szklanych lub polietylenowych.

Naczynia: szklane dokładnie myte i dodatkowo oczyszczane przez wygotowanie w rozcieńczonym kwasie azotowym, kwarcowe lub polietylenowe.

10.2. Warunki analizy spektralnej

- Spektrograf** - kwarcowy o średniej dyspersji Q-24, f-my Zeiss Jena.
- Płyty spektralne** - Blau Extra Hart WU 3 ORWO Wolfen.
- Elektrody** - węglowe f-my Ringsdorf, RWO, $\phi = 6$ mm
Elektroda dolna z kraterkiem o średnicy $\phi = 4$ mm i głębokości 3 mm.
Elektroda górna z końcówką stożkowo ściętą.
- Źródło wzbudzenia** - aktywowany łuk prądu zmiennego, wzbudzalnik Abreissbogenerzeuger ABR 3, natężenie 9 A, oraz łuk prądu stałego o natężeniu 7 A.
- Układ optyczny przed szczeliną spektrografu** - trójsoczewkowe oświetlenie szczeliny.
- Przerwa analityczna** - 4 mm
- Wysokość przesłony** - 5 mm
- Przesłona kamery** - 1 : 15
- Czas wzbudzenia** - 60 sek., wzgl. 45 sek.
- Obróbka płyt fotograficznych** - wywoływacz hydrochinonowy ID-13, czas wywoływania ok. 30 sek., temp. 18-20°C, utrwalacz zwykły.

Obecność pierwiastków zanieczyszczających w otrzymywanych spektrogramach stwierdzano na podstawie ich linii ostatecznych.

10.3. Opis metody

Odczynniki i roztwory

Tellur metaliczny techn. /proszek/

Kwas solny ok. 6 M

Kwas azotowy stęż. /1,4/

Amoniak stęż. ok. 14 M

Ditizon - 0,01 % roztwór w chloroformie przygotowany jak w rozdziale 7.3. /str. 71/

Chloroform - destylowany w aparaturze szklanej

Alkohol metylowy - destylowany w aparaturze szklanej

100 g metalicznego telluru umieszcza się w zlewce poj. 4000 cm³ dodaje się 300 cm³ 6 M HCl i ogrzewa do wrzenia. Następnie ostrożnie, małymi porcjami /ze względu na burzliwy przebieg reakcji/ dodaje się 50 cm³ stęż. HNO₃ i dalej ogrzewając utrzymuje w stanie wrzenia. Gdy po ustaniu reakcji w zlewce znajduje się jeszcze część nie roztworzonego telluru, roztwór z nad osadu zlewa się do kolby stożkowej, a pozostały osad ponownie zadaje się tą samą ilością kwasu solnego i azotowego co w pierwszej operacji. Tak otrzymane roztwory łączy się i po oziębieniu rozcieńcza wodą do pojawienia się osadu kwasu tellurawego powstającego w wyniku hydrolizy. Zawartość

kolby pozostawia się na noc i następnie sączy odrzucając osad. Do przesączu dodaje się niewielką ilość wody do wystąpienia trwałego zmetnienia. Wydzielony osad niewielkiej ilości kwasu tellurawego pozostawia się w roztworze przez ok. 12 godz., a następnie sączy. Zabieg ten wykonuje się po raz trzeci, a otrzymane osady po drugiej i trzeciej hydrolizie pozostawia się do ponownej przeróbki. Przesącz dzieli się na porcje po 500 cm^3 i każdą z nich wlewa do 400 cm^3 świeżo sporządzonego ok. 14 M roztworu amoniaku podczas energicznego mieszania. Wydzielający się początkowo biały osad kwasu tellurawego rozтворя się w nadmiarze amoniaku a po dodaniu całej ilości roztworu pozostaje niewielkie zmetnienie pochodzące od wytrąconych tellurynów metali ciężkich. Koloidalny osad oddziela się na twardym sączku, przesącz umieszcza się w rozdzielaczu poj. 2000 cm^3 i ekstrahuje trzykrotnie ditizonem każdorazowo stosując porcje po 50 cm^3 ekstrahenta. Fazy wodne po trzeciej ekstrakcji łączy się umieszczając je w zlewce poj. 4000 cm^3 i zakwasza kwasem azotowym do uzyskania pH 1 - 2. Wydzielony osad podgrzewa się do temp. ok. 80°C w celu rekrytalizacji i po oziębieniu sączy. Osad przemywa się na sączku wodą, a następnie metanolem.

Tak otrzymany dwutlenek telluru jest produktem wyjściowym do powtórnych krytalizacji, które to operacje wykonuje się już wyłącznie w naczyniach kwarcowych.

60 g TeO_2 umieszcza się w kwarcowej kolbie szklkowej poj. 750 cm^3 i roztwarza na gorąco w 360 cm^3 6 M HCl. Następnie do zimnego roztworu dodaje się 250 cm^3 wody i sączy

przez twardy fałdowany sączeek. Tak otrzymany roztwór alkali-
zuje się amoniakiem do uzyskania pH 1-2. Wydzielony osad rek-
rystalizuje się przez podgrzewanie do temp. ok. 80°C, po dwu
godzinach sączy. Osad przemywa się wodą, a następnie alkoholem.

Wstępna spektrograficzna kontrola analityczna uzyskanego
produktu pozwala w przybliżeniu określić stopień czystości
preparatu. Decyduje ona o konieczności powtórzenia krystali-
zacji w zależności od wymagań stawianych produktowi finalnemu.

Gotowy dwutlenek telluru umieszczany jest w naczyniu
kwarcowym i praży się w piecu muflowym w temp. 600 - 660°C.

Badanie czystości produktu:

Otrzymany preparat badano metodą spektrograficzną w wa-
runkach podanych w rozdziale 10.2. /str. 107/.

W widmie badanej próbki stwierdzono obecność linii
Si 2881,578 Å o nieco silniejszym zaczernieniu niż w widmie
użytych do badania elektrod węglowych.

Nie stwierdzono linii spektralnych następujących pier-
wiastków: Ag, Al, Ca, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb i Sn.

W gotowym produkcie przeprowadzono oznaczenia selenu/IV/,
antymonu/III/, żelaza/III/, ołowiu/II/ i miedzi/II/ opracowa-
nymi metodami spektrofotometrycznymi. Zawartość wyżej wymie-
nionych domieszek leżała poniżej czułości stosowanych metod
kolorymetrycznych.

10. 4. Podział zanieczyszczeń w poszczególnych etapach procesu otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości

Opisany w poprzednim rozdziale sposób otrzymywania spektralnie czystego dwutlenku telluru przedstawiono schematycznie w tablicy 24.

Operacje 1-14 prowadzą do wstępnego oczyszczenia dwutlenku telluru, natomiast operacje 15-19 składają się na zasadniczy proces oczyszczania polegający na wytrącaniu kwasu tellurawego przy pH 1. Proces ten powtarzany jest do momentu uzyskania produktu o pożądanym stopniu czystości.

Domieszki zawarte w wyjściowym metalicznym tellurze są usuwane w kolejnych osadach $S_1 - S_4$, ekstraktach $E_1 - E_3$ oraz przesączach L.

Zawartości poszczególnych pierwiastków zanieczyszczających w wyżej wymienionych produktach odpadkowych były oznaczane na drodze spektrograficznej przy zachowaniu warunków opisanych w rozdziale 10.2. /str. 107/.

Zawartość domieszek w dwutlenku telluru po operacjach 14, 19, 24 i 29 była oznaczana spektrograficznie, a selen, antymon, ołów, żelazo i miedź były oznaczane przy zastosowaniu metod spektrofotometrycznych.

Tablica 24. Schemat otrzymywania dwutlenku telluru wysokiej czystości

Oznaczenia:

S - osad

I - przesącz lub warstwa wodna po ekstrakcji

E - warstwa organiczna po ekstrakcji



- operacja /nazwa wpisana



- sączenie



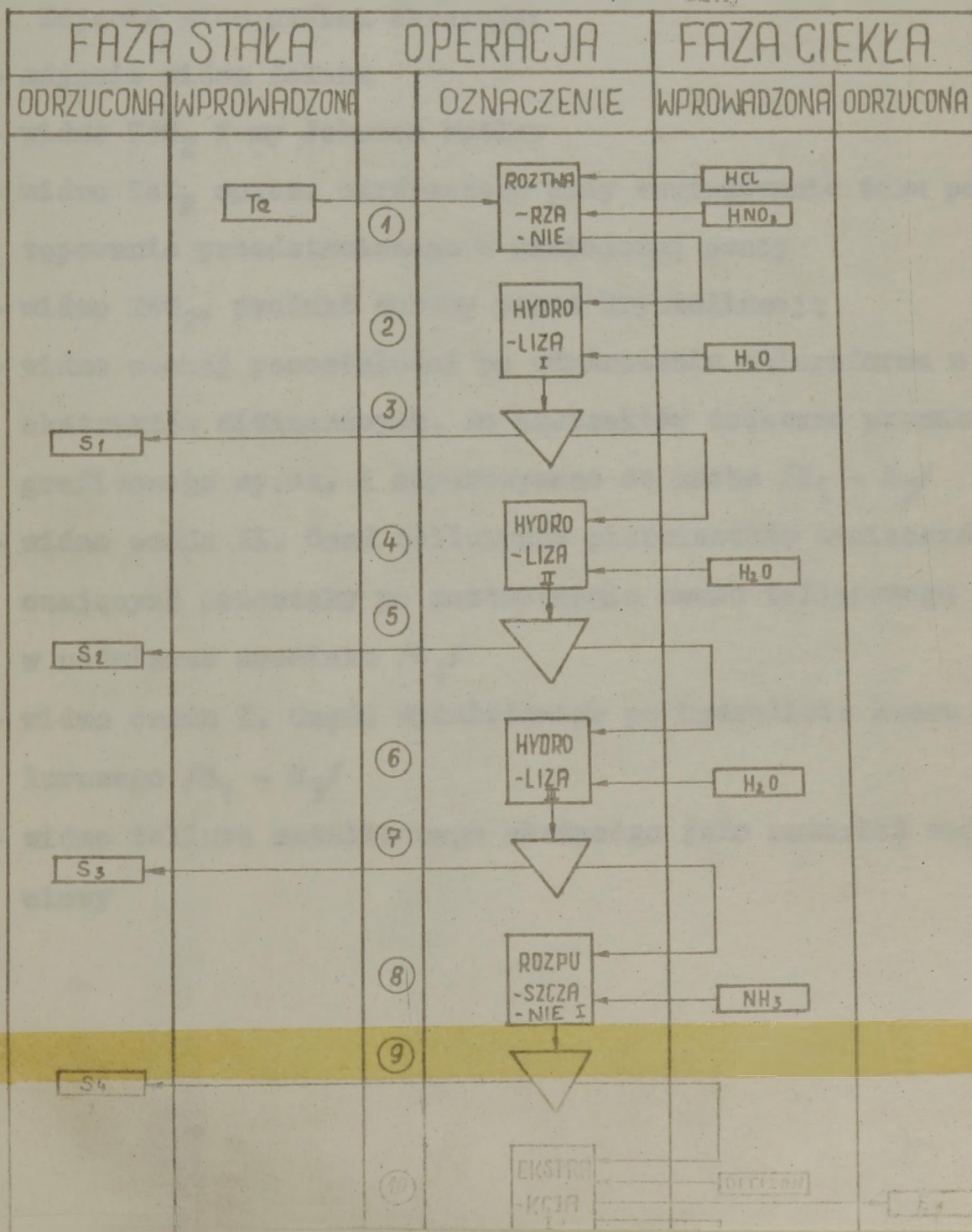
- przeniesienie fazy ciekłej



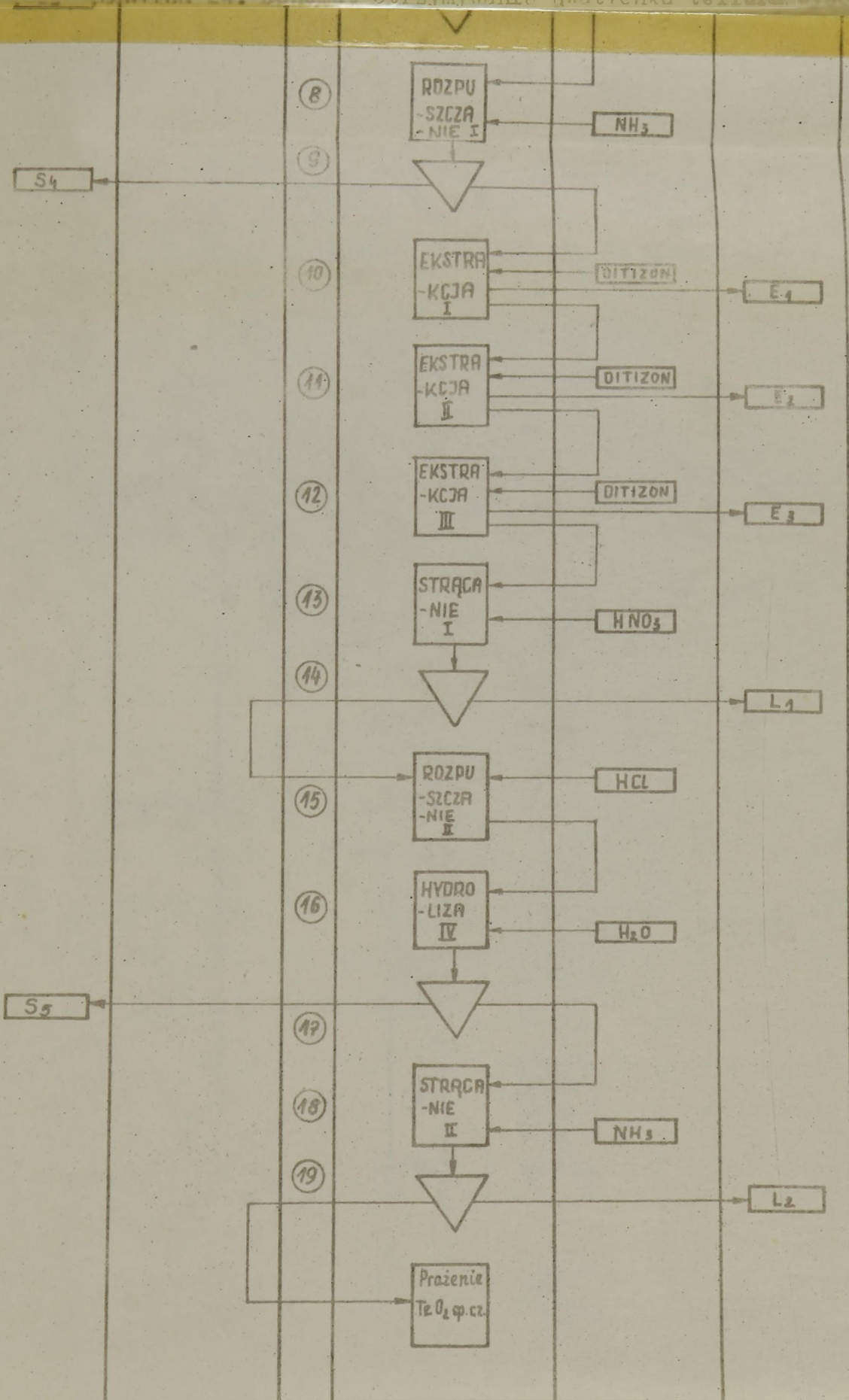
- przeniesienie osadu



- przeniesienie zawiesiny



Tablica 24. Schemat otrzymywania dwutlenku tellura w postaci

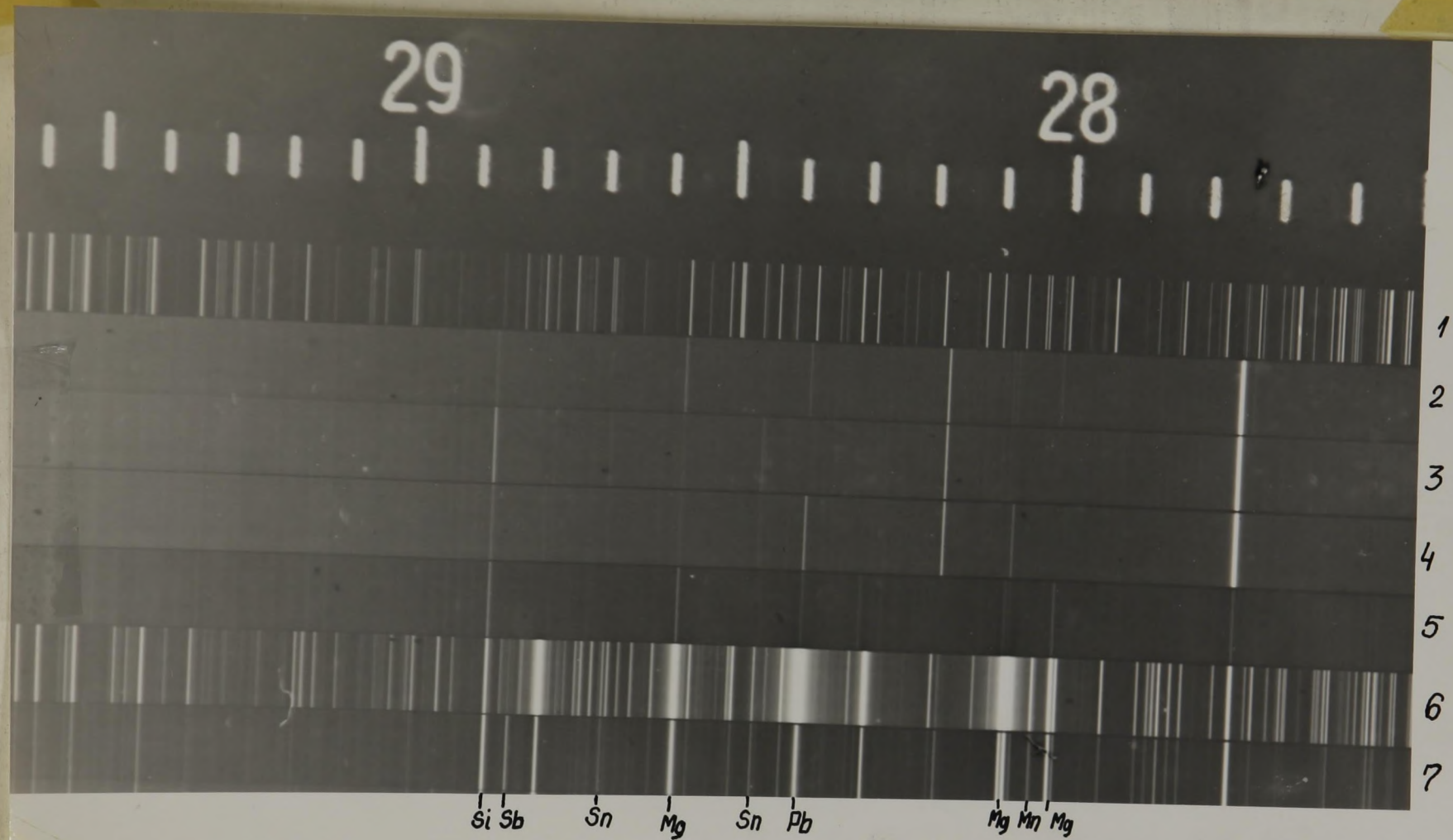


10

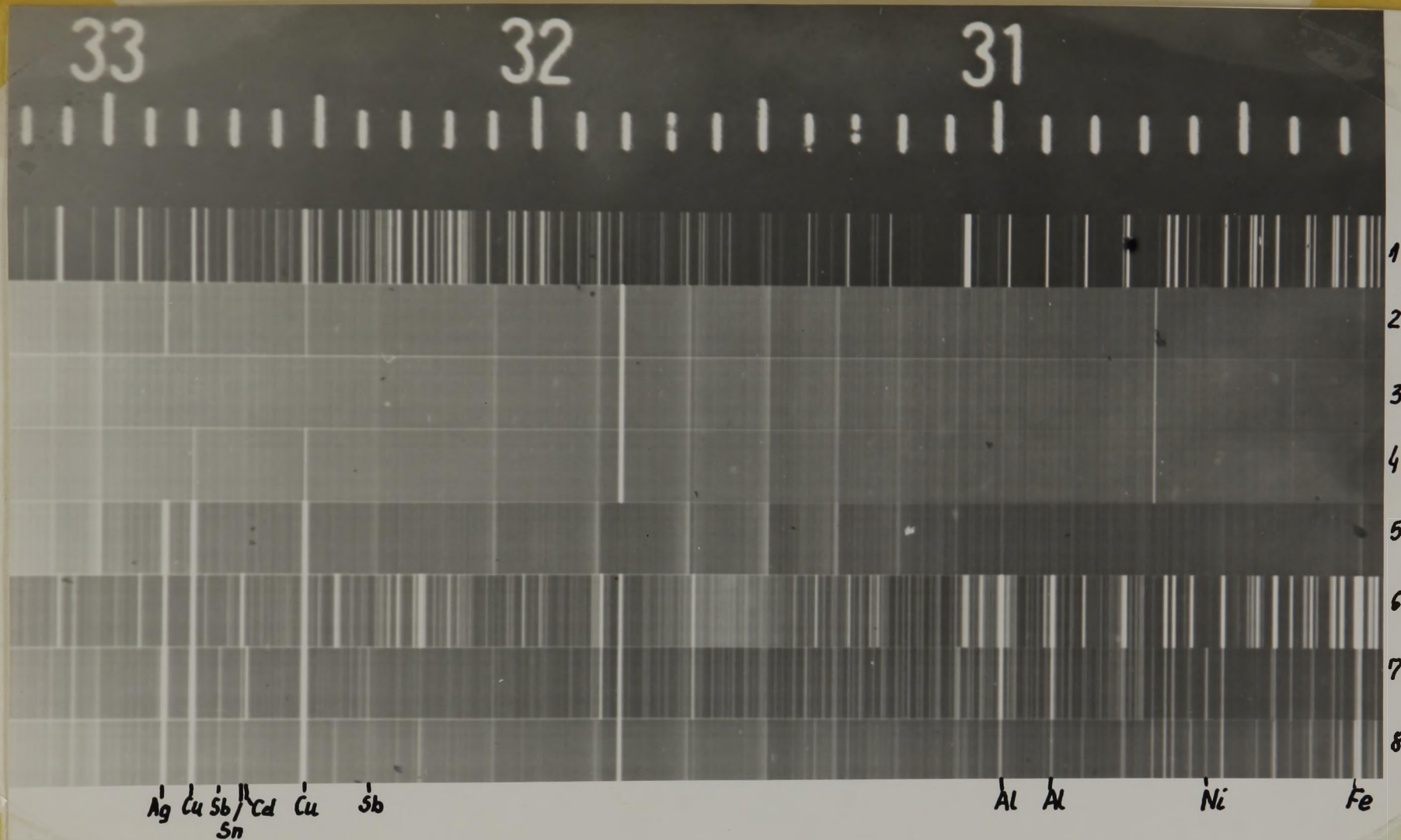
EKSTRA-KCJA I

DITIZON

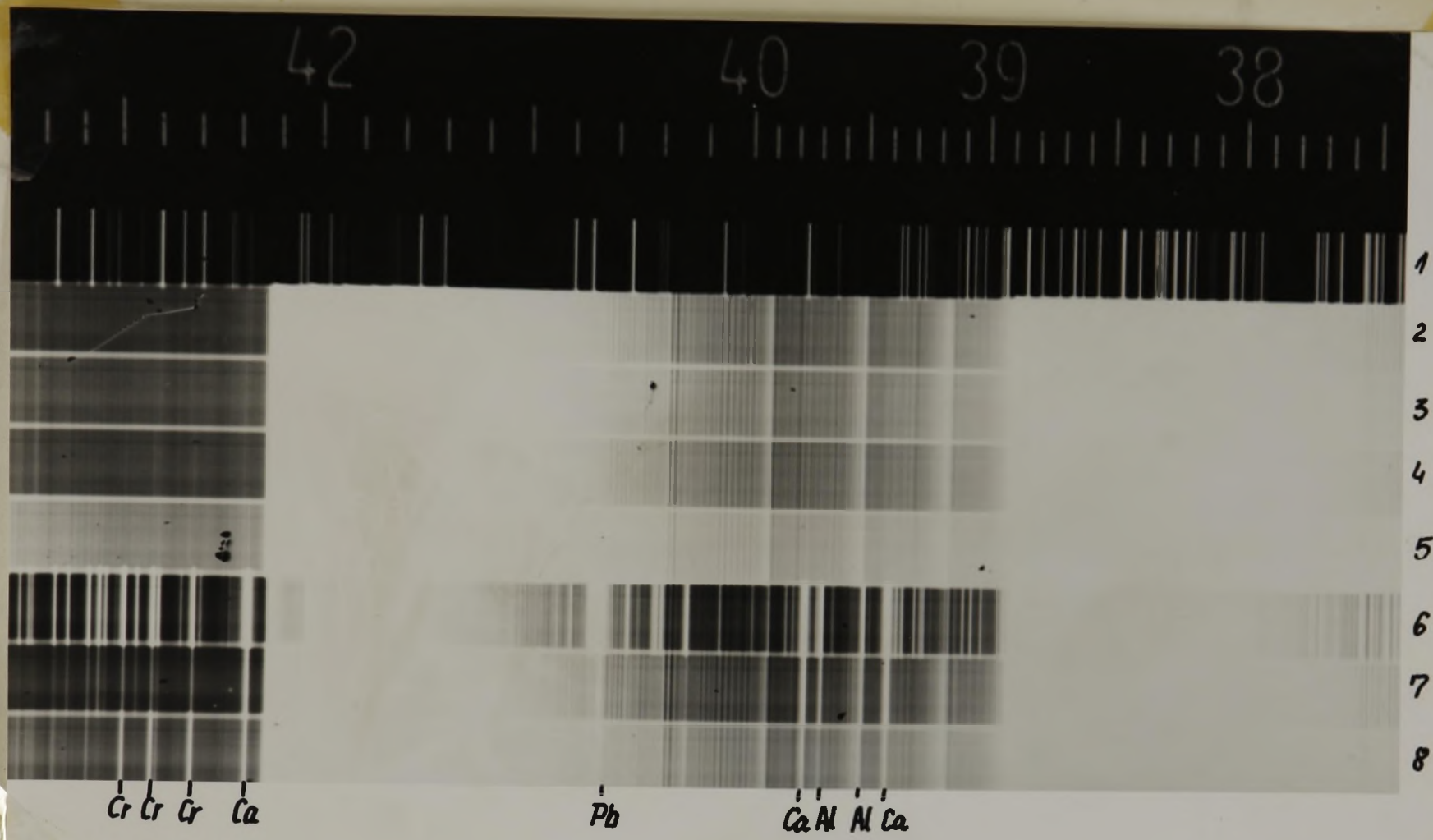
E₄



Rys.11 a. Zdjęcia widm próbek TeO_2 , materiałów odpadkowych / E_1-E_3 , S_4 , S_1-S_3 / i porównawczych /metaliczny tellur, TeO_2 f-my Johnson Matley/



Rys.11 b. Zdjęcie widm próbek TeO_2 , materiałów odpadkowych / E_1-E_3 , S_4 , S_1-S_3 / i porównawczych /metaliczny tellur, TeO_2 f-my Johnson Matley/



Rys.11 c. Zdjęcia widm próbek TeO_2 , materiałów odpadkowych / E_1 - E_3 , S_4 , S_1 - S_3 / i porównawczych /metaliczny tellur, TeO_2 f-my Johnson Matley/

- 116 -

Tablica 25. Opis do spektrogramów przedstawionych na rysunku 11 a, b i c

Próbka	Nr pr.	Ag	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Sn
Tellur met.	8	b.sil.	słaba	silna	-	silna	b.sil.	silna	silna	wid.	słaba	b.sil.	słaba	wid.	słaba
Osad I	7	b.sil.	wid.	silna	wid.	wid.	b.sil.	silna	silna	wid.	wid.	silna	wid.	wid.	słaba
Osad II	6	b.sil.	silna	b.sil.	-	b.sil.	b.sil.	b.sil.	b.sil.	silna	-	b.sil.	-	wid.	silna
Ekstr. dit.	5	b.sil.	-	-	-	-	b.sil.	z.wid.	słaba	-	-	b.sł.	-	b.sł.	-
TeO ₂ surowy	4	-	-	-	-	b.sł.	b.sł.	z.wid.	z.wid.	-	-	wid.	-	b.sł.	-
TeO ₂ kryst.	3	-	-	-	-	-	-	z.wid.	-	-	-	-	-	słaba	-
TeO ₂ Johson	2	wid.	-	-	-	-	słaba	z.wid.	słaba	-	-	b.sł.	-	b.sł.	-

11. WNIOSKI

Przeprowadzone badania nad otrzymywaniem dwutlenku telluru wysokiej czystości oraz badania nad opracowaniem i dostosowaniem metod analitycznych oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń w dwutlenku telluru pozwoliły na sformułowanie następujących ogólnych wniosków:

1. Dwutlenek telluru wysokiej czystości może być otrzymywany z telluru technicznego na drodze chemicznej. Efektywną metodą oczyszczania dwutlenku telluru jest frakcjonowane strącanie kwasu tellurawego. Najważniejszym parametrem decydującym o czystości wydzielającej się fazy stałej TeO_2 jest pH roztworu przy którym wydzielany jest kwas tellurawy.
2. Zakres pH, w którym największa ilość zanieczyszczeń pozostaje w ługu pokrystalicznym mieści się w granicach 1 - 2. Zakres ten ustalono po szczegółowym zbadaniu podziału selenu/IV/, antymonu/III/, żelaza/III/, ołowiu/II/ i miedzi/II/ między ług pokrystaliczny i fazę stałą w zależności od pH. Domieszki te występują w wyjściowym metalicznym tellurze w największej ilości.
3. Rozkład selenu/IV/, antymonu/III/, żelaza/III/, ołowiu/II/ i miedzi/II/ między ług pokrystaliczny a fazę stałą wykazuje charakterystyczną dla każdego pierwiastka zależność od kwasowości roztworu.
4. Kwas tellurawy strącany przy pH 1 zawiera najmniejsze ilości selenu/IV/, żelaza/III/, ołowiu/II/ i miedzi/II/ - zanieczyszczenia te pozostają w ługu pokrystalicznym. W mia-

- zę wzrostu pH roztworu wydzielenie żelaza/III/, ołowiu/II/ i miedzi/II/ z osadem kwasu tellurawego wzrasta. Inaczej zachowuje się selen/IV/, którego zawartość w wydzielanym kwasie tellurawym z roztworów o pH od 1 do 6 rośnie, po przekroczeniu pH 6 zmniejsza się i przy pH 8 cała zawartość selenu znajduje się ponownie w roztworze. Przy $\text{pH} > 7$ żelazo/III/ i ołów/II/ ilościowo wydzielają się z kwasem tellurawym, miedź/II/ natomiast w tych warunkach tylko w ok. 80 %-tach. Prawdopodobnie przyczyną tego jest tworzenie się kompleksowych połączeń miedzi/II/ z amoniakiem.
5. Antymon/III/ wydziela się z fazą stałą praktycznie ilościowo w całym badanym zakresie pH ze względu na tworzenie się trudno rozpuszczalnych produktów hydrolizy chlorku antymonowego. Skuteczne wydzielenie tego pierwiastka z soli tellurawych opiera się na kilkakrotnym częściowym strącaniu telluru/IV/ w postaci kwasu tellurawego. Odrzucenie ok. 10 % całkowitej ilości kwasu tellurawego powoduje ilościowe wydzielenie antymonu/III/ z soli tellurawych.
 6. Selen, antymon, żelazo, ołów i miedź mogą być oznaczane w dwutlenku telluru niektórymi opisanymi metodami kolorymetrycznymi po uwzględnieniu modyfikacji wynikających z konieczności usuwania makroskładnika.
 7. Selen w dwutlenku telluru można oznaczać na drodze spektrofotometrycznej za pomocą 3,3'-dwuaminobenzyny i o-fenylendwuaminy. Potwierdzono wyższą czułość metody o-fenylendwuaminowej i wykazano większą jej precyzję w stosunku do metody 3,3'-dwuaminobenzynowej. Stwierdzono, że

przedłużenie czasu rozwijania barwy piazoselenolu 3,3'-dwuaminobenzydyny wpływa na zwiększenie powtarzalności wyników. Usuwanie makroskładnika można przeprowadzić przez wydzielenie kwasu tellurawego przy pH 7,5 - 8. Obecność Ag/I/, Al/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Mg/II/, Pb/II/ i Sb/III/ poniżej 10^{-2} % nie wpływa na wyniki oznaczania selenu/IV/ za pomocą 3,3'-dwuaminobenzydyny lub o-fenyleneodwuaminy. W dwugramowych odważkach można oznaczać zawartość selenu rzędu 10^{-3} %.

8. Antymon w dwutlenku telluru może być oznaczany zielenią brylantową po uprzednim usunięciu makroskładnika na drodze redukcji do metalicznego telluru przy pomocy siarczynu sodowego w silnie kwaśnym środowisku. Ekstrakcję utworzonego kompleksu najdogodniej przeprowadza się przy użyciu trójchloroetylenu. Ścisłe przestrzeganie ustalonych parametrów oznaczania decyduje o uzyskaniu powtarzalnych wyników. Obecność Ag/I/, Au/III/, Bi/III/, Cu/II/, Fe/III/, Pb/II/, Se/IV/ i Tl/III/ poniżej 10^{-2} % nie wpływa na wyniki oznaczania antymonu/III/ za pomocą zieleni brylantowej. W jednogramowych odważkach można oznaczyć zawartość antymonu rzędu 10^{-4} %.

9. Ołów w dwutlenku telluru można oznaczać metodą ditizonową jednobarwną. Usunięcie makroskładnika przez redukcję kwasu tellurawego mieszaniną siarczynu sodu i siarczanu hydrazyny pozwala na zmniejszenie objętości roztworów poddawanych ekstrakcji. W jednogramowych odważkach można oznaczyć zawartość ołowiu rzędu 10^{-3} - 10^{-4} %.

10. Zawartość żelaza w dwutlenku telluru można oznaczać o-fenantroliną po wstępnym usunięciu makroskładnika przez redukcję do metalicznego telluru. Metoda pozwala na oznaczenie żelaza rzędu 10^{-3} %.
11. Miedź w dwutlenku telluru można oznaczać za pomocą kuproiny. Makroskładnik należy wstępnie usunąć działaniem siarczynu sodu. Metoda daje możliwość oznaczania miedzi rzędu 10^{-3} %.
12. Opracowane i dostosowane metody spektrofotometrycznego oznaczania selenu, antymonu, ołowiu, żelaza i miedzi, a także metoda spektrograficzna mogą służyć do kontroli procesu oczyszczania dwutlenku telluru w celu otrzymania preparatu o wysokim stopniu czystości.

LITERATURA

1. NOWOSIEŁOWA A.W., Wiestn.Mosk.uniw., 5, 60 /1961/.
2. JOFFE A.F., Półprzewodniki w fizyce współczesnej, PWN, Warszawa 1956.
3. JEMIELJANOW W.S., JEWSTIUCHIN A.I., /red./ Metody poźuczenia czistych metalków, Moskwa 1957.
4. ANGETOW I.I., PIEWCOW G.A., SZWARC M.M., Wieszczestwa wysokiej czystoty i reaktiwy, 23, 31 /1959/.
5. ORMONT B., /red./ Kaczestwo materiałków dla poźuprowodnikowej tiechniki, Trudy kollokwiuma za 1957 -1958 r., Moskwa 1959.
6. Metody Predielenija i Analiza Riedkich Elementow, Izd. Akad.Nauk SSSR, Moskwa 1961.
7. MINCZEWSKI J., Acta Chim.Hung., 39, 123 /1962/.
8. NAZARENKO W.A., Reinststoffe in Wissenschaft und Technik, Akad. - Verlag, Berlin 1963.
9. ENSSLIN F., Zeitschrift für Erzbergban und Metall-hüttenwesen 15, 8, 419 /1962/.
10. ALIMARIN J.P., Ż.anal.Chim., 18, 1412 /1963/.
11. BABKO A.K., Zawod.Lab., 518 /1963/.
12. MINCZEWSKI J., Chem.Anal., 3, 193 /1958/.
13. MINCZEWSKI J., Biul.Inform.Komisji Ogólnobranżowych Przem. Nieorg.i Przem.Odczynników, 1, 11 /1965/.
14. ŁAPSZINA L.W., ibid., 1, 26 /1965/.
15. ŁAPSZINA L.W., ibid., 1, 31 /1965/.
16. MARCZENKO Z., Chem.Anal., 11, 347 /1966/.

17. BIELIAJEW A.I., ŻIEMCZUŻINA E.A., FIRNASOWA Ł.A.,
Metałkurgija czistych metałłow i elementarnych połupro-
wodnikow, Moskwa 1969.
18. GOSZCZYŃSKA H., Zesz.Nauk.Pol.Śl., 266, Chemia 50, 50
/1970/.
19. DURRANT P.J., DURRANT B., Zarys współczesnej chemii nie-
organicznej, PWN, Warszawa 1965.
20. JÓZEFOWICZ E., Chemia nieorganiczna, PWN, Warszawa 1968.
21. CZIŻIKOW D.M., SZCZASTLIWYJ W.P., Tellur i telluridy,
Izd. "Nauka", Moskwa 1966.
22. KORNIĘWA I.W., PASZINKIN A.S., NOWOSIEŁOWA A.W.,
PRISIEŁKOW JU.A., Ż.nieorg.Chim., 2, 1720 /1957/.
23. KUDRIAWCEW A.A., USTIUGOW G.P., ibid., 6, 2421 /1961/.
24. HESLOP R.B., ROBINSON P.L., Chemia nieorganiczna, WNT,
Warszawa 1964.
25. BOLTZ D.F., /red./, Colorimetric determination of nonme-
tals, Interscience Publishers, New York - London 1958.
26. KUDRIAWCEW A.A., Chimija i technologija selena i tellura,
Izd. "Wysszaja Szkoła", Moskwa 1961.
27. MIEJERSON G.A., ZELIKMAN A.N., Metałkurgija redkich me-
tałłow, Metałkurgizdat, Moskwa 1955.
28. MAŁKIN JA.Z., SERGIJENKO W.JA., BOWUTA N.W., JUDELEWICZ I.G.,
Cwietnyje metałły, 10, 80 /1957/.
29. CZEREDNIK I., ibid., 2, 77 /1964/.
30. PATZEK T., KRYNICKI J., Rudy i Metale Nieżelazne, 2, 455
/1960/.
31. RIABOWA R.I., KUDRIAWCEW A.A., Trudy Mosk.Chim. - Technol.
Inst., 47, 57 /1964/.

32. KUJAWA R., Fiz.Status Solidi, 3, 1089 /1963/.
33. BODE H., HETTWER E., Z.anal.Chem., 173, 285 /1960/.
34. NOWOSIEŁOWA A.W., PASZINKIN A.S., POPOWKIN B.A.,
Ż.Wsiesojuzn.chim.obszczestwa im.D.I.Mendelejewa, 5, 557
/1960/.
35. WOROBIEWA O.I., MIENKOW A.A., Ż.nieorg.Chim., 2, 2526
/1957/.
36. SOŁOWUSZKOW A.A., SOSZNIKOWA L.A., MATWIEJEWA Z.I., Trudy
1-jmiezwuzowskoj konferencji po czistym metałkam i po-
łuprowodnikom, Metałłurgizdat, 1959.
37. NIELSEN S., HERITAGE J., J.Electrochem.Soc., 1, 106 /1959/.
38. PAUTER M., Wiss.Z.Martin-Luther-Univ., Halle-Witenberg,
Math.naturwiss.Reihe, 8, 727 /1959/.
39. Clark C., ELKIN E.M., Patent USA, 2406666 /1946/.
40. VEIGT A., KREBS H., Patent British, 698228 /1953/.
41. KOZMIN JU.A., KUPCZENKO M.M., Awtorskoje swid., 110675
/1957/.
42. LUDWIG M., LUDWIG S., Neue Hutte, 1, 17 /1964/.
43. LORNE P., Patent France, 1291896 /1962/.
44. POHL F.A., HAUSKNECHT T., REESE M., Patent Ger., 1077645
/1960/.
45. SZKROBOT E.P., TARAJAN M.G., Zaw.Lab., 32, 18 /1966/.
46. PASZINKIN A.S., NOWOSIEŁOWA A.W., Ż.nieorg.Chim., 2, 826
/1960/.
47. BAIMAKOW A.JU., PIETROWA Z.N., Cwjetnyje metałły, 6, 43
/1960/.
48. GOTO H., KAKITA Y., /ref./ Chem.Abstr., 47, 2635d /1953/.

49. GOTO H., OGAWA T., /ref./ Chem.Abstr., 47, 3754b /1953/.
50. GOTO H., KAKITA Y., ibid., 47, 12115b /1953/.
51. NOAKES F.D.L., Analyst, 78, 542 /1951/.
52. CROSSLEY P.B., ibid., 69, 206 /1944/.
53. PŁOTNIKOW W.I., Ż.anal.Chim., 14, 595 /1959/.
54. ONUFRIENOK I.P., AKSENIENKO W.M., NOWIKOWA E.B., Izv.Tomsk. Politechn.Inst., 111, 115 /1961/.
55. TARAJAN W.M., ARSTAMIAN C.M., ~~ibid.~~ Izv.Akad.Nauk Arm. SSR Chim.Nauki, 14, 551 /1961/.
56. TARAJAN W.M., ARSTAMIAN C.M., ibid., 15, 329 /1962/.
57. TARAJAN W.M., ARSTAMIAN C.M., ibid., 17, 38 /1964/.
58. HAHN R.L., J.Chem.Phys., 39, 3482 /1963/.
59. CZERNIAJEW W.N., KOZITOW L.W., 4, 709 /1968/.
60. NAZARENKO W.A., Zawod.Lab., 23, 1162 /1957/.
61. ALIMARIN J.P., JAKOWLEW J.W., ibid., 8, 917 /1961/.
62. CZAKOW J., Chem.anal., 7, 297 /1962/.
63. MINCZEWSKI J., ibid., 7, 877 /1962/.
64. ZWIAGINCEW O.E., SZAMAJEW W.I., Radiochimia, 1, 717 /1959/.
65. SZAMAJEW W.I., ibid., 2, 624 /1960/.
66. KEMULA W., KUBLIK Z., Anal.Chim.Acta, 18, 104 /1958/.
67. KEMULA W., KUBLIK Z., Chem.anal., 3, 483 /1958/.
68. SZUCS A.I., KLUG O.N., ibid., 12, 459 /1967/.
69. MARCZENKO Z., ibid., 12, 893 /1963/.
70. MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z., Chemia Analityczna, PWN, Warszawa 1965.
71. Metody analiza wieszczestw wysokiej czistoty, Izd. "Nauka", Moskwa 1965.

72. WOŁKOW S.T., Zawod.Lab., 5, 1429 /1936/.
73. ZEMEL W.S., *ibid.*, 5, 1433 /1936/.
74. JOHNSON R.A., Anal.Chem., 25, 1013 /1953/.
75. SACHAROW A.A., Ž.anal.Chem., 15, 61 /1960/.
76. TARAJAN W.M., AWIAKIAN T.T., Zawod.Lab. 27, 967 /1961/.
77. FEIGL F., Anal.Chim.Acta, 24, 501 /1961/.
78. PAWŁOWA W.N., WASILEWA N.G., KASZLINSKAJA S.E.,
Zawod.Lab., 27, 965 /1961/.
79. PAWŁOWA W.N., *ibid.*, 28, 166 /1962/.
80. MURASZOWA W.I., SUSZKOWA S.G., Ž.anal.Chim., 24, 729
/1969/.
81. HOSTE J., Anal.Chim.Acta, 2, 402 /1948/.
82. HOSTE J., GILLIS J., *ibid.*, 12, 158 /1955/.
83. CHENG K.L., Anal.Chem., 28, 1738 /1956/.
84. IWANKOWA A.I., BLUM I.A., Zawod.Lab., 27, 371 /1961/.
85. BARCZA L., SOMMER Z., Z.anal.chem., 192, 304 /1963/.
86. BARCZA L., Mikrochim.Ichnoanal.Acta, 1, 136 /1964/.
87. PARKER C.A., HARVEY L.G., Analyst, 86, 54 /1961/.
88. Sowriemiennyje metody chemiczeskowo i spektralnowo anali-
za materiałow, Izd. "Metallurgija", Moskwa 1967.
89. ARIYOSHI H., KINIWA M., TOEI K., Talanta, 5, 112 /1960/.
90. CUMMINS L.M., MARTIN J.L., MAAG D.D., Angl.Chem., 37,
430 /1965/.
91. TOEI K., ITI K., Talanta, 12, 773 /1965/.
92. DEMEYERE D., HOSTE J., Anal.Chim.Acta, 27, 288 /1962/.
93. TANAKA M., KAWASHINA T., Talanta, 12, 211 /1965/.
94. MILARRO G., MERI E., Ann.Chim., 52, 858 /1962/.

95. LOTT P.F., CUKOR P., MORIBER G., SOLGA J., Anal.Chem., 35, 1159 /1963/.
96. VEALE C.R., Analyst, 85, 133 /1960/.
97. KUJAWA R., Z.physik.Chem., 221, 269 /1962/.
98. GOSZCZYŃSKA H., KOWALCZYK M., Chem.anal., 15, 561 /1970/.
99. MARCZENKO Z., Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT, Warszawa 1968.
100. SANDELL E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, New York 1959.
101. ISHIHARA Y., KOGA M., KOMURO H., Bunseki Kagaku, 11, 566 /1962/, ref. C.A., 57, 2837d /1962/.
102. BUSIEW A.I., TIPCOWA W.G., BOGDANOWA E.S., ANDRIJCZUK A.M., Ż.anal.Chim., 20, 812 /1965/.
103. WARD F.N., LAKIN H.W., Anal.Chem., 26, 1168 /1954/.
104. MARCZENKO Z., Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, PWN, Warszawa 1959.
105. MARCZENKO Z., Chem.anal., 7, 893 /1962/.
106. IWANTSCHIEFF G., Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
107. VEALE C.R., WOOD R.G., Analyst, 85, 371 /1960/.
108. ISHIHARA Y., KISHI H., KOMURO H., Bunseki Kagaku, 11, 932 /1962/, ref., C.A., 57, 14422e /1962/.
109. KAWASE A., ibid., 11, 1162 /1962/, ref., C.A., 57, 7361f /1962/.
110. YUASA T., ibid., 10, 1292 /1961/, ref., C.A., 56, 7691g /1962/.
111. YUASA T., ibid., 11, 359 /1962/, ref., C.A., 56, 14916a /1962/.

112. ISHIHARA Y., KOGA M., Bunseki Kagaku, 11, 246 /1962/,
ref., C.A., 57, 28h /1962/.
113. NEBESAR B., Anal.Chem., 36, 1961 /1964/.
114. MATANO N., KAWASE A., Bunseki Kagaku, 11, 346 /1962/,
ref., C.A., 56, 14916b /1962/.
115. NIELSCH W., GIEFER L., Z.Anal.Chem., 145, 347 /1955/.
116. NIELSCH W., GIEFER L., ibid., 155, 401 /1957/.
117. TARAJAN W.M., SARKISIAN A.A., Ž.nieorg.Chim., 10, 2684
/1965/.
118. ORSEPJAN E.N., TARAJAN W.M., SAPOSZNIKOWA G.N.,
Ž.Arm.Chim., 20, 184 /1967/.



