

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

mgr inż. Magdalena Turkowska

**Badania nad metodami rozdzielania niobu i tantalu
oraz opracowaniem metod oznaczania tantalu
w związkach niobu**

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem:
dr hab. inż. Agata Jakóbiak-Kolon, Prof. Pol. Śl.

dr hab. inż. Marek Smolik, Prof. Pol. Śl.

Gliwice 2023

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania
Pani Promotor dr hab. inż. Agacie Jakóbi-Kolon
oraz św. pamięci **Panu Promotorowi dr hab. inż. Markowi Smolikowi**
za nieocenioną pomoc, wsparcie merytoryczne, nieustającą motywację
oraz niezwykle cenne rady i wskazówki podczas realizacji
kolejnych etapów niniejszej pracy doktorskiej

Lista publikacji

- P-1** M. Turkowska, M. Smolik
Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu i tantalu
Przem. Chem. 2013, 92, 10, 1950
IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0
- P-2** M. Smolik, M. Turkowska
Method of low tantalum amounts determination in niobium and its compounds by ICP-OES technique
Talanta 115 (2013) 184-189
IF₂₀₂₁ = 6,556, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 100, cytowania (Scopus) = 3
- P-3** M. Turkowska, M. Smolik
Pre-concentration of Ta(V) by solvent extraction before determination of trace amounts of Ta in Nb and Nb compounds
Analytical Methods 8 (2016) 5304-5310
IF₂₀₂₁ = 3,532, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 3
- P-4** M. Turkowska, M. Smolik
Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielenia tantalu od niobu
Przem. Chem. 2017, 96, 6, 1410
IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0
- P-5** M. Turkowska, K. Karoń, A. Milewski, A. Jakóbi-Kolon
Solvent-impregnated sorbents for tantalum from niobium separation using fixed bed column
Materials 2022, 15(4) 1513
IF₂₀₂₁ = 3,748, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 140, cytowania (Scopus) = 0

Sumaryczny IF₂₀₂₁ = 14,816
Sumaryczna punktacja MEiN₂₀₂₁ = 450
Suma cytowań (Scopus) = 6

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań będące efektem poszukiwania optymalnych warunków oznaczania tantalu w niobie i jego związkach metodą optycznej spektrometrii emisyjnej ICP-OES. Opracowano procedurę pozwalającą na przeprowadzenie różnego typu próbek niobowych w jednakową postać poddawaną analizie, w roztworach nie-fluorkowych, bez wcześniejszego wydzielenia Ta(V) z matrycy Nb(V). Metoda obejmuje rozтворzenie próbki w mieszaninie stężonych kwasów mineralnych, na ogół z dodatkiem HF, wytrącenie z otrzymanego roztworu słabo rozpuszczalnych kwasów niobowych (tantalowych) i przekształcenie ich w rozpuszczalne kompleksy. Zastosowanie roztworów szczawianowych kompleksów Nb(V) i Ta(V) zawierających kontrolowany dodatek H₂O₂ oraz kwarcowych elementów w spektrometrze ICP-OES zapewnia lepszy transport próbki oraz lepsze wzbudzenie tantalu (w porównaniu do roztworów fluorkowych), a także większą czułość metody, niezbędną do oznaczenia jego niskich zawartości w niobie i związkach niobu (10⁻³% Ta), ze stosunkowo dobrą precyzją i dokładnością. Zaletą metody jest możliwość korzystania z ujednoliconego zestawu wzorców matrycowych dla wszystkich rodzajów analizowanych próbek niobowych. Wykorzystywane do tego celu roztwory oczyszczonego niobu, otrzymywano równolegle, w trakcie badań nad efektywnością istniejących, jak również nowych metod separacji obu pierwiastków, szczególnie w układach zawierających wysoki początkowy stosunek zawartości niobu do tantalu ($m^0_{\text{Nb}} : m^0_{\text{Ta}} > 10\,000$). Opracowana w tym celu procedura klasycznej ekstrakcji fluorkowych kompleksów Nb(V) i Ta(V) ketonem MIBK oraz re-ekstrakcji Ta(V) 4% (NH₄)₂C₂O₄ okazała się być skuteczna w ich rozdzielaniu w szerokim zakresie początkowych stężeń ($10^{-4} < m^0_{\text{Nb}} : m^0_{\text{Ta}} \leq 1\,000\,000$), pod warunkiem ścisłego kontrolowania stężenia HF w układzie. W optymalnych warunkach kwasowości metoda umożliwia uzyskanie bardzo wysokich odzysków Ta(V) do fazy szczawianowej, o małym rozrzucie wokół wartości średniej (RSD $\leq 5\%$, z wyjątkiem $m^0_{\text{Nb}} : m^0_{\text{Ta}} = 1000\,000 : 1$) i praktycznie niezależnych od wielkości stosunku ilości niobu do tantalu. Ustalona efektywność ekstrakcji Ta(V) pozwala zalecić tę procedurę do jego wstępnego zateżenia przed oznaczeniem w niobie oraz jego związkach na poziomie 10⁻⁴÷10⁻³% Ta (w stosunku do Nb). Rozwiązaniem problemów wynikających natomiast z generowania dużych ilości odpadów powstających w trakcie ekstrakcji jest zastosowanie inkludowanych materiałów sorpcyjnych. Wykorzystując metodę chromatografii ekstrakcyjnej z użyciem węgla aktywnych impregnowanych MIBK zaproponowano nowy, bardzo wydajny układ do rozdzielania śladowych ilości Ta(V) od Nb(V). Zastosowany sorbent jest tani, łatwy do przygotowania i selektywny w stosunku do tantalu w układach zawierających kompleksy fluorkowe Nb(V) i Ta(V). Badania przeprowadzone w warunkach dynamicznych potwierdziły możliwość otrzymania tą metodą roztworów niobu o bardzo wysokiej czystości (0,027 ppm Ta w stosunku do Nb) z dobrą wydajnością niobu 88%, z roztworów o stosunku wagowym $m^0_{\text{Nb}} : m^0_{\text{Ta}} = 1000 : 1$, a osiągnięty w jednym kroku współczynnik oczyszczania wyniósł 35000, co czyni opracowaną metodę odpowiednią do celów głębokiego oczyszczania związków niobu i wytwarzania wzorców niobu o bardzo niskiej zawartości tantalu.

Summary

Results of studies on search for optimal conditions for determination of tantalum in niobium and its compounds using the ICP-OES method were presented. The procedure allowing to convert different types of niobium samples in identical form to be analysed in non-fluoride solutions without previous separation of Ta(V) from Nb(V) matrix was developed. This method involves digestion of the sample in the mixture of concentrated mineral acids usually with the addition of HF, precipitation of slightly soluble niobium acids (tantalum) from the obtained solution and converting them into soluble complexes. The application of oxalates complexes of Nb(V) and Ta(V) containing the controlled addition of H₂O₂ and quartz elements in spectrometer ICP-OES ensures a better transport of the sample and better excitation of tantalum (as compared to fluoride solutions) and higher sensitivity of the method necessary for the determination of low content of tantalum in niobium or niobium compounds (10⁻³% Ta) with relatively high precision and accuracy. The advantage of this method is the possibility of using the standardised set of matrix reference solutions for all types of analysed niobium samples. Solutions of purified niobium used for this purpose were obtained simultaneously during studies on efficiency of existing and new separation methods for these two elements, especially in systems containing high initial ratio of niobium to tantalum ($m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 > 10\ 000$). The developed procedure of typical extraction of fluoride complexes Nb(V) and Ta(V) using ketone MIBK and of re-extraction of Ta(V) 4% (NH₄)₂C₂O₄ proved to be efficient for their separation in the scope of initial concentrations ($10 < m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 \leq 1\ 000\ 000$) provided the concentration of HF was constantly controlled. For optimal acidity conditions, this method allows to obtain high recoveries of Ta(V) to oxalate phase with a small spread of values around average value (RSD $\leq 5\%$ with the exception of $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 = 1000\ 000 : 1$) and practically independent of the ratio of niobium to tantalum. The determined extraction efficiency of Ta(V) allows to recommend this procedure for initial concentration of tantalum before its determination in niobium and its compounds at the level of $10^{-4} \div 10^{-3}\%$ Ta (as compared to Nb). The solution of problems resulting from generation of large amounts of waste formed during extraction is the application of solvent-impregnated sorbents. Using this extraction chromatography method with the application of MIBK impregnated active carbons, a new and very efficient system for separation of trace amounts Ta(V) from Nb(V) was developed. The applied sorbent is inexpensive, easy to prepare and selective as compared to tantalum for systems containing fluoride complexes Nb(V) and Ta(V). Studies carried out under dynamic conditions confirmed the possibility of obtaining high purity niobium solutions (0,027 ppm Ta as compared to Nb) with good niobium efficiency 88% from solutions with weight ratio $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 = 1000 : 1$, whereas the achieved purge factor was a 35000 which makes the developed method appropriate for deep purification of niobium compounds.

Spis treści

1. Wprowadzenie i cel rozprawy doktorskiej	7
2. Charakterystyka chemiczna niobu(V) i tantalu(V).....	10
3. Rodzaje zanieczyszczeń i ich wpływ na jakość niobu(V) oraz związków niobu(V)	13
4. Metody oznaczania tantalu(V) w niobie(V) i związkach niobu(V).....	13
4.1. Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej.....	16
4.2. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie.....	17
4.3. Metoda analizy aktywacyjnej.....	18
5. Metody rozdzielania tantalu(V) od niobu(V)	19
5.1. Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu i tantalu P-1	20
5.2. Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielania tantalu od niobu	22
5.2.1. Równowagi zachodzące w wodnych roztworach fluorkowych niobu(V) i tantalu(V)	22
5.2.2. Metody ekstrakcji rozpuszczalnikowej w układzie ciecz-ciecz P-4	24
5.2.3. Metody chromatografii ekstrakcyjnej	27
6. Metody badawcze	31
6.1. Aparatura kontrolno-pomiarowa	31
6.2. Procedury analityczne stosowane w badaniach	31
6.2.1. Procedura przygotowania próbek do oznaczania tantalu techniką ICP-OES.....	31
6.2.1.1. Przeprowadzenie związków niobu do roztworu:	31
6.2.1.2. Strącenie kwasów niobowych (tantalowych) $Nb_2O_5(Ta_2O_5) \cdot xH_2O$	31
6.2.1.3. Otrzymanie rozpuszczalnych kompleksów Nb(V) (Ta(V)).....	32
6.2.2. Procedura przygotowania roztworów modelowych o rosnącym stosunku wagowym [Nb]:[Ta]	32
6.2.3. Procedura ekstrakcji ketonem metyloizobutylovym	33
6.2.4. Procedura re-ekstrakcji roztworem szczawianu amonu	33
6.2.5. Procedura chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda statyczna).....	33
6.2.5.1. Procedura desorpcji tantalu ze złoża sorbentu	34
6.2.6. Procedura chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda dynamiczna)	34
7. Wyniki badań i dyskusja	36
7.1. Opracowanie metody oznaczania małych zawartości tantalu w niobie i jego związkach techniką ICP-OES P-2	36
7.2. Opracowanie metody ekstrakcji rozpuszczalnikowej do wstępnego zateżenia Ta(V) przed oznaczeniem jego śladowych zawartości w niobie i związkach niobu P-3	42
7.3. Zastosowanie sorbentów impregnowanych rozpuszczalnikiem do celów separacji tantalu od niobu przy użyciu kolumn ze złożem stałym P-5	48
8. Dorobek.....	54
9. Spis literatury	61

1. Wprowadzenie i cel rozprawy doktorskiej

Niob, jak również jego stopy, związki międzymetaliczne oraz kompozyty, charakteryzują się znakomitymi właściwościami zarówno fizycznymi, jak i chemicznymi (wysoka temperatura topnienia, bardzo duża odporność chemiczna, wysoka przewodność cieplna i elektryczna) i są wykorzystywane w wielu dziedzinach, m.in. do wytwarzania materiałów na implanty, kondensatorów dla przemysłu elektronicznego, nadprzewodzących cewek magnetycznych stosowanych w akceleratorach cząstek, reaktorach termojądrowych, a także do produkcji węglików spiekanych, cermetali i materiałów na narzędzia do obróbki.

Parlament Europejski w swoim opracowaniu na temat dostępu do surowców mineralnych na terenie Unii, aż 14 spośród nich, w tym surowce mineralne niobu i tantalu, określił mianem „strategiczne” [1,2,3]. Ryzyko związane z brakiem ciągłości w dostawach tych surowców (znaczną część światowego wydobycia przypadająca na niewielką liczbę państw), niski stopień ich odzyskiwania oraz niewielkie możliwości zastąpienia innymi surowcami sprawiają, że zgodnie z przewidywaniami w 2030 roku zapotrzebowanie na szereg tych związków będzie już ponad trzykrotnie wyższe niż obecnie (wzrost popytu wynika z wdrażania nowoczesnych technologii, zwłaszcza w krajach wysoko rozwiniętych).

Właściwości niobu i jego związków ściśle zależą od ich czystości, przy czym we wszystkich spotykanych surowcach niob występuje zawsze z tantalem oraz kilkoma innymi pierwiastkami, takimi jak: tytan, wolfram, cyrkon, molibden, hafn i inne. Obecność tych pierwiastków wpływa na właściwości mechaniczne metalicznego niobu, a w przypadku specjalistycznych nierdzewnych stali niobowych stosowanych jako tworzywa konstrukcyjne reaktorów jądrowych, obecność tantalu charakteryzującego się ponad dwudziestokrotnie większym od niobu przekrojem czynnym jądra na wychwyt neutronów termicznych może skutkować tworzeniem niekorzystnych długożyciowych izotopów radioaktywnych. Z tego względu, konieczne jest obniżenie zawartości Ta oraz innych domieszek w materiałach niobowych do zawartości poniżej **100 ppm (tzw. czystość reaktorowa)**. Największy problem stanowi jednak oczyszczenie niobu od tantalu, gdyż oba pierwiastki, należące do V grupy mają (wskutek kontrakcji lantanowcowej) niemal identyczne promienie atomowe oraz jonowe i dlatego na ogół zachowują się podobnie [4]. W niektórych przypadkach wykazują jednak subtelne różnice właściwości, które można wykorzystać do ich rozdzielenia różnymi metodami.

Zagadnienie rozdzielania niobu i tantalu, obok podobnego procesu rozdzielania hafnu i cyrkonu, należy do jednego z najtrudniejszych w chemii nieorganicznej. Od szeregu lat trwają intensywne badania nad opracowywaniem efektywnych metod separacji Ta i Nb, jednakże istniejące metody są czaso- i energochłonne, a często wymagają również pracy w toksycznych środowiskach. Chociaż stosowane do ich realizacji dotychczasowe technologie i rozwiązania aparaturowe są tematem różnych artykułów i patentów, w dalszym ciągu poszukuje się nowych sposobów separacji omawianych pierwiastków zwłaszcza w układach: **niob (makroskładnik) – tantal (mikroskładnik)**, jak również metod oznaczania coraz to niższych zawartości tantalu w związkach niobu.

Dla wielu stosowanych obecnie metod rozdzielania najbardziej interesujące są ich **efektywności przy wysokim początkowym stosunku zawartości niobu do tantalum**, czyli dla wydzielania z niobu coraz to niższych zawartości tantalum. Powszechnie wiadomo, że efektywności metod rozdzielania i oczyszczania zmieniają się (na ogół zmniejszają się) wraz ze wzrostem stosunku masowego makro- do mikroskładnika, stąd nie jest uzasadnione bezpośrednie przenoszenie wyników badań uzyskanych dla niskich wartości tego stosunku do jego wysokich wartości; skuteczność ta powinna być potwierdzona doświadczalnie. Jednak, dane tego typu są często niedostępne, a stanowią istotne kryterium oceny metody w jej przydatności do otrzymywania substancji o wysokiej czystości (ang. *fine chemicals*), na które popyt w wielu dziedzinach nowoczesnych technologii stale rośnie.

Z drugiej strony, badanie efektywności różnych metod rozdzielania tantalum od niobu wymaga zastosowania wiarygodnych i czułych metod analitycznych, zwłaszcza w przypadku oznaczania śladowych stężeń tantalum w matrycy niobowej. Istotnym jest fakt, że wykorzystywane do tego celu typowe metody instrumentalne wymagają stosowania odpowiednio przygotowanych **wzorców matrycowych**, sporządzanych na bazie czystego niobu lub certyfikowanych materiałów odniesienia CRM, a dokładność tych metod powinna być potwierdzona przynajmniej drugą (niezależną) metodą analityczną. Niestety związki niobu o odpowiedniej czystości nie są w tej chwili dostępne na rynku i mogą zostać otrzymane dopiero w trakcie badań dotyczących separacji obu pierwiastków. W ten sposób otrzymywanie substancji wysokiej czystości i opracowanie metody oznaczania w niej zanieczyszczeń zawsze ściśle wiąże się z opracowaniem optymalnej metody separacji mikro- i makroskładnika.

Do celów kontroli analitycznej tantalum w niobie i jego związkach stosunkowo duże zastosowanie ma metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (**ICP-OES**). Dzięki dobrym warunkom wzbudzenia, jakie daje plazma ICP oraz innym zaletom (wysoka selektywność, stosunkowo duża rozdzielczość, szeroki zakres liniowości, niskie granice wykrywalności, szybkość analizy) powinna umożliwić oznaczanie tantalum w różnego typu, trudno wzbudzalnych próbkach niobowych na stosunkowo niskim poziomie $\geq 10^{-3}\%$ Ta (czego nie uzyskuje się na ogół innymi metodami instrumentalnymi). Ponadto, w znanych dotąd metodach oznaczania tantalum w różnego typu związkach niobu stosowano odmienne procedury i warunki mineralizacji. Brak jest, natomiast, uniwersalnej metody dedykowanej do bezpośredniego oznaczania tantalum w szerokim spektrum materiałów niobowych (niob metaliczny, jego tlenki, fluorki, chlorki oraz sole kwasu niobowego(V)). Z tych względów opracowanie jednolitego sposobu postępowania analitycznego umożliwiającego bezpośrednie oznaczanie śladowych zawartości Ta w różnego typu związkach niobu, popularną i dostępną techniką ICP-OES stało się jednym z głównych celów pracy. Wysokie czułości tej techniki wskazywały bowiem na możliwość bezpośredniego oznaczania Ta w niobie i jego związkach na jeszcze niższych poziomach ($< 10^{-3}\%$ Ta), co stało się możliwe do sprawdzenia dopiero po otrzymaniu czystych preparatów niobowych (o zawartości Ta < 5 ppm),

odpowiednich do wykorzystania jako matryce standardów kalibracyjnych. Opracowanie tego typu wiarygodnej metodyki kontroli analitycznej Ta w związkach niobu było również niezmiernie istotne z punktu widzenia prowadzonych badań nad rozdzieleniem obu pierwiastków i preparatyki związków niobu wysokiej czystości.

Ze względu na wysoką selektywność oraz dobre właściwości recyklingowe, jedną z bardziej efektywnych technik rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) prowadzącą do otrzymywania produktów wysokiej czystości jest **ekstrakcja rozpuszczalnikowa w układzie ciecz-ciecz LLE** (ang. *Liquid Liquid Extraction*). Efektywność tego procesu zależy od wielu parametrów układu ekstrakcyjnego, takich jak: skład roztworu wodnego (i zachodzących w nim reakcji), stosowane ekstrahenty i rozpuszczalniki organiczne, stosunek ich objętości, czas ekstrakcji, a także początkowy stosunek stężeń niobu do tantalu. Inną miarą efektywności ekstrakcji jest krotność obniżenia początkowej zawartości Ta w niobie po ekstrakcji, jak również wydajność oraz skala, w której proces został zrealizowany, co jest istotne w zastosowaniach technologicznych do produkcji czystych materiałów niobowych lub tantalowych.

W dostępnej literaturze opisano kilkadziesiąt różnych metod ekstrakcyjnych efektywnych w rozdzielaniu niobu i tantalu, jednakże w większości przypadków ekstrakcji poddawano roztwory zawierające obok siebie porównywalne ilości Nb(V) i Ta(V) lub stosunkowo niewielki nadmiar jednego pierwiastka względem drugiego. Niestety brak jest danych dotyczących efektywności tych metod dla wydzielenia z niobu coraz to mniejszych zawartości tantalu.

Metoda klasycznej ekstrakcji LLE ze względu na generowanie toksycznych odpadów, stosowanie dużych ilości rozpuszczalników oraz ich straty wynikające z lotności lub częściowej mieszalności z fazą wodną jest również procesem niekorzystnym ekologicznie i ekonomicznie. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie **inkludowanych materiałów sorpcyjnych**, zawierających w porach złoża rozpuszczalnik organiczny odpowiedni do celów ekstrakcji jonów metali. Przykładowo, niektóre rozpuszczalniki organiczne wykazują silne powinowactwo do węgla aktywnych, które charakteryzują się specyficznymi właściwościami sorpcyjnymi, odpowiednią odpornością chemiczną i termiczną, dużymi możliwościami modyfikacji powierzchni oraz niskimi kosztami wytwarzania. Selektywna adsorpcja różnych związków na węglach aktywnych jest możliwa dzięki wymianie jonowej, chelatowaniu, strącaniu powierzchniowemu, przyciąganiu elektrostatycznemu; specyficzne cechy adsorpcyjne mogą być również projektowane poprzez impregnację różnymi roztworami. W tego typu układzie ekstrakcyjnym straty rozpuszczalnika organicznego, będącego jednocześnie ekstrahentem, zostają silnie ograniczone poprzez immobilizację, dzięki czemu osiąga się znaczne zminimalizowanie problemów korozyjności aparatury, jak również względów ekologicznych i ekonomicznych procesu.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie oraz sprawdzenie efektywności istniejących, jak również znalezienie nowych metod oddzielania śladowych ilości tantalu(V) od niobu(V) (przy początkowym stosunku ich mas: $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 > 10\ 000$) a także ustalenie możliwości oznaczania takich zawartości tantalu w niobie i jego związkach (na poziomie $1 \div 100$ ppm) przynajmniej dwiema dostępnymi i niezależnymi metodami analitycznymi. Zaproponowany w rezultacie przeprowadzonych badań układ rozdzielczy posłużył do opracowania nowego, nieopisanego do tej pory w literaturze przedmiotu, sposobu preparatyki związków niobu o niskiej zawartości tantalu.

2. Charakterystyka chemiczna niobu(V) i tantalu(V)

Niob i tantal należą do V grupy układu okresowego - **wanadowców**. Ich promienie atomowe, jak i jonowe są niemal identyczne, co jest wynikiem kontrakcji lantanowej. Wiązą się z tym bardzo podobne właściwości chemiczne obu pierwiastków oraz ich wspólne występowanie w wielu minerałach. Zawartość niobu w skorupie ziemskiej waha się na poziomie 0,002% wag., a tantalu wynosi około 0,00017% wag. Niob i tantal występują w przyrodzie zawsze obok siebie, na ogół, jako uwodnione tlenki, krzemiany, borany, a także niobiany lub tantalany innych metali, w których izomorficznie zastępują się wzajemnie nie powodując większych zmian właściwości fizykochemicznych minerałów [6].

Podstawowe minerały niobowe można podzielić na dwie grupy: **tytano-niobiany** oraz **tantalano-niobiany**. Głównym źródłem obu pierwiastków jest minerał zawierający obok niobu i tantalu, również żelazo i mangan o ogólnym wzorze: $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ - w przypadku przewagi niobu nad tantalą minerał ten określany jest nazwą kolumbit (niobit), w przypadku przewagi tantalu nazywa się go tantalitem. Inne minerały niobu to: pirochlor, samarskit, polikras, łoparyt i inne [5].

Niob i tantal to metale mało aktywne chemicznie (tabela 1). W temperaturze pokojowej są praktycznie odporne na działanie stężonych kwasów nieorganicznych (z wyjątkiem HF) oraz wody królewskiej, co jest wynikiem ich silnej pasywacji. W wysokich temperaturach ulegają one działaniu fluoru, chloru, tlenu, stopionych alkaliów; nie reagują ze stopionymi litowcami, takimi jak sód czy potas. Oba pierwiastki w związkach chemicznych występują z reguły na najtrwalszym V stopniu utlenienia, przy czym trwałość tego stopnia utlenienia jest większa dla tantalu niż dla niobu, [6].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne niobu i tantalum

Właściwość	Niob (Nb)	Tantal (Ta)
Konfiguracja elektronowa	Kr4d ⁴ 5s ¹	Xe4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Promień atomowy	145 (198) pm	145 (200) pm
Promień kowalencyjny	137 pm	138 pm
Główny stopień utlenienia	+5 (-3; -1; +1; +2; +3; +4)	+5 (-3; -1; +1; +2; +3; +4)
Elektroujemność	1,60 (Pauling) 1,23 (Allred)	1,50 (Pauling) 1,33 (Allred)
I Potencjał jonizacyjny	652 kJ/mol	761 kJ/mol

W roztworach niob(V) i tantal(V) nie występują w postaci prostych kationów Nb⁵⁺ i Ta⁵⁺, ale najczęściej w formie dość **trwałych anionowych kompleksów fluorkowych**, które powstają podczas roztwarzania tych metali w kwasie fluorowodorowym:



W reakcjach fluorku niobu(V) z fluorkami litowców oprócz heksafluoroniobianów(V) ([NbF₆]⁻) tworzą się również heptafluoroniobiany(V) ([NbF₇]²⁻). W reakcjach fluorku tantalum(V) z fluorkami litowców powstają obok heksafluorotantalumów(V) ([TaF₆]⁻) i heptafluorotantalumów(V) ([TaF₇]²⁻) także oktafluorotantalum(V) ([TaF₈]³⁻).

W roztworach kwasu chlorowodorowego i kwasu siarkowego(VI) niob(V) i tantal(V) również występują w postaci kompleksów anionowych, ale ich trwałość jest znacznie mniejsza od kompleksów fluorkowych. Trwalsze są anionowe kompleksy szczawianowe (m.in. [NbO(C₂O₄)₂]⁻, [TaO(C₂O₄)₂]⁻, [NbO(C₂O₄)₃]³⁻, [NbO(C₂O₄)₂H₂O]⁻), a ich skład zależy od sposobu otrzymywania, stężenia anionów szczawianowych oraz pH. Jon [TaO(C₂O₄)₂]⁻ jest stabilny w zakresie pH=0,5÷5,5 [7]. Zarówno [TaO(C₂O₄)₂]⁻, jak i [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ dominują w roztworze kwasu szczawowego (0,2M H₂C₂O₄) w obecności innych kwasów nieorganicznych, takich jak: HCl, H₂SO₄ i HNO₃ [8,9].

Przy pH>3 anion [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ hydrolizuje do [NbO(C₂O₄)₂(OH)₂]³⁻, a dalej do postaci dimeru, który ostatecznie przechodzi w osad Nb₂O₅.

Amfoteryczny tlenek niobu(V) Nb₂O₅ powstaje w czasie prażenia niobu w powietrzu. Reaguje on ze stopionymi KOH lub K₂CO₃, tworząc rozpuszczalny w wodzie niobian potasu, czyli produkt reakcji uwodnionego tlenku niobu(V) Nb₂O₅·xH₂O (zwanego niekiedy inaczej wodorotlenkiem niobu(V), lub tzw. kwasem niobowym) z wodorotlenkiem potasu. Oprócz prostych niobianów(V), np. metaniobianu(V) sodu NaNbO₃ czy ortoniobianu(V) sodu Na₃NbO₄, znane są również poliniobiany(V), np. diniobian(V) sodu Na₄Nb₂O₇, pentaniobian(V) potasu K₇Nb₅O₁₆, itp. Niobiany(V) powstają także podczas prażenia metalicznego niobu z wodorotlenkami litowców. Działając na niobiany(V) silnymi utleniaczami otrzymuje się peroksoniobiany(V) (np. o anionach [Nb(O₂)₄]³⁻). Podobnie, pentatlenek ditantalum stapiany z KOH lub K₂CO₃ tworzy rozpuszczalny w wodzie tantalum(V) potasu (K₃TaO₄), który jednak podczas zakwaszania roztworu ulega

polikondensacji do heksatantalenu ($[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$) (i bardziej skondensowanych oligomerów), by przy niższych wartościach pH przejść ostatecznie w nierozpuszczalny w wodzie uwodniony tlenek tantalu(V), zwany kwasem tantalowym (wodorotlenkiem tantalu(V)). W alkalicznych roztworach tantalów(V) pod wpływem reakcji z nadtlenkiem diwodoru H_2O_2 powstają perokso-tantalany(V) o anionach $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$.

Niob i tantal znajdują wiele zastosowań przemysłowych [10,11,12]. Podstawową gałęzią przemysłu, w której wykorzystuje się metaliczny niob jest metalurgia, gdzie znajduje on zastosowanie, jako dodatek stopowy do specjalistycznych stali (ferroniob, stopy miedzi, stopy niklu, stopy kobaltu i inne) odpornych na działanie korozyjnych substancji, zwłaszcza w wysokiej temperaturze. Niob jest kluczowym składnikiem niskostopowych stali o wysokiej wytrzymałości HSLA (ang. *High-Strength Low-Alloy Steel*), dodatek Nb w ilościach kilku części na milion wzmacnia te stale bez pogorszenia ich plastyczności. Produkcja HSLA stanowi prawie 90% światowego zużycia Nb [13,14], a ze względu na jego stosunkowo niski koszt w porównaniu z wartością wyrobu końcowego, ryzyko zastąpienia niobu innym pierwiastkiem jest znikome.

Stopy niobu z wieloma metalami są nadprzewodnikami metalicznymi o stosunkowo wysokich temperaturach krytycznych: (Nb wykazuje dość wysoką (9K) temperaturę przejścia w stan nadprzewodnictwa, a niektóre jego związki, np. Nb_3Sb , Nb_3Sn , Nb_3Ge stają się nadprzewodnikami w temperaturze ok. 20K); nadprzewodniki NbTi oraz Nb_3Sn są obecnie stosowane w aparaturze do obrazowania metodą rezonansu magnetycznego do celów diagnostyki medycznej. Węgiel niobu używany jest jako środek antykorozyjny i materiał ścierny. Niob, jest ponadto stosowany jako geter w żarówkach, lampach elektronowych i ostatnich stopniach pomp próżniowych. W technice jądrowej, ze względu na odporność oraz niski przekrój czynny jądra na wychwyty neutronów niob jest używany m.in. jako materiał do budowy układów chłodzących reaktory, w których chłodziwem są ciekłe metale (np. sód). Dzięki wysokiej wytrzymałości i odporności na utlenianie przy stosunkowo małej gęstości, niob stosowany jest również do budowy dysz rakietowych oraz w silnikach odrzutowych.

Pozostała część rynku niobu [15,16] obejmuje produkcję:

- stopów z pamięcią kształtu SMA (ang. *Shape Memory Alloys*) należących do grupy tzw. materiałów inteligentnych (ang. *smart materials*), np. tytan-niob-glin; uran-niob; tytan-niob,
- soczewek optycznych i materiałów optoelektronicznych, m.in. światłowodów, interferometrów (niobian litu LiNbO_3),
- implantów medycznych (np. implantów ze stopem tytanu, w których podejrzewany o działanie kancerogenne wanad zastępowany jest niobem lub tantalem),
- wyrobów jubilerskich (właściwości hipoalergiczne, szeroka gama opalizujących barw, które uzyskuje się w procesie anodowania niobu),
- monet okolicznościowych.

Światowa produkcja niobu wynosi około 100 000 ton rocznie, podczas gdy produkcja tantalu, ze względu na jego mniejszą zawartość w przyrodzie waha się od 500 do 2000 ton rocznie [17].

Głównym zastosowaniem tantalu jest produkcja elektronicznych kondensatorów (60% rocznej produkcji tantalu jest zużywane do produkcji proszków do kondensatorów) oraz specjalistycznych stopów na narzędzia skrawające, implanty, pociski wojskowe oraz części samolotów. Wskutek geograficznej dywersyfikacji lokalizacji dostaw stale rozwijane są nowe źródła zaopatrzenia w niob i tantal oraz podejmowane wysiłki zmierzające do recyklingu tych pierwiastków ze złomu, jak np. odzysk tantalu z kondensatorów elektronicznych z produktów wycofanych z eksploatacji [18].

3. Rodzaje zanieczyszczeń i ich wpływ na jakość niobu(V) oraz związków niobu(V)

Zaawansowane technologicznie zastosowania niobu wymagają zazwyczaj materiałów wyjściowych o czystości co najmniej 99,5%. W wykorzystywanych surowcach niob występuje zawsze z tantalem oraz kilkoma innymi pierwiastkami (m.in. tytan, wolfram, cyrkon, hafn, molibden, itr) [19]. Obecność tych pierwiastków wpływa na właściwości mechaniczne metalicznego niobu. W materiałach niobowych wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym zawartość zanieczyszczeń jest bardzo istotna, gdyż determinuje jakość i funkcjonalność wytworzonych urządzeń elektronicznych. W przypadku specjalistycznych stali nierdzewnych produkowanych na bazie materiałów niobowych, stosowanych w dużym stopniu jako tworzywa konstrukcyjne reaktorów jądrowych, obecność tantalu charakteryzującego się ponad dwudziestokrotnie większym od niobu przekrojem czynnym jądra na wychwytywanie neutronów termicznych ($^{181}\text{Ta}:21.3 \text{ barn}$), może skutkować tworzeniem niekorzystnych długookresowych izotopów radioaktywnych. Z tych względów pożądane jest obniżenie zawartości tantalu oraz innych domieszek niobu do możliwie najniższej zawartości (< 0,01%). Otrzymywanie tak czystego niobu lub jego związków powoduje konieczność oddzielenia go od domieszek, przy czym oddzielenie od tantalu stanowi zawsze największy problem, gdyż oba pierwiastki, należące do V grupy mają (wskutek kontrakcji lantanowcowej) niemal identyczne promienie atomowe oraz jonowe i dlatego na ogół zachowują się podobnie [4,20].

4. Metody oznaczania tantalu(V) w niobie(V) i związkach niobu(V)

Zbliżone właściwości chemiczne niobu i tantalu, ich nierozdzielalność w kwasach mineralnych (z wyjątkiem HF), silne tendencje hydrolityczne oraz częste występowanie z innymi pierwiastkami (Zr, Ti, W, Fe i Mn) stanowią poważny problem zarówno w ich otrzymywaniu jako czystych metali, jak i w oznaczaniu.

Analiza złożonych pod względem składu chemicznego minerałów niobu i tantalum, jest bardzo pracochłonna i często mało dokładna oraz nieprecyzyjna. Brak jest prostych metod umożliwiających oznaczanie małych ilości Ta w analizie rud, czystych metali oraz stopów niobu i jego związków [21,22]. Wynika to z jednej strony ze stosunkowo małej czułości bezpośrednich metod analitycznych oraz małej ich selektywności w stosunku do niobu i tantalum, a z drugiej z ogromnych trudności wstępnego rozdzielania tych, bardzo podobnych do siebie pierwiastków występujących wspólnie w mieszaninie.

Niob i tantalum należą do trudnotopliwych, słabo lotnych i stąd dość trudno wzbudających się pierwiastków, co powoduje duże trudności w ich oznaczaniu metodami spektroskopowymi. Dodatkowym utrudnieniem są bogate widma atomowe obu pierwiastków (wymagające stosowania przyrządów o dużej rozdzielczości) oraz brak dostępnych w handlu materiałów odniesienia, o niskiej certyfikowanej zawartości tantalum (<100 ppm Ta) w matrycy niobu. Również konieczność stosowania w wielu technikach analitycznych próbek roztworowych stanowi poważną komplikację wynikającą z trudności utrzymania obu pierwiastków w roztworze.

Nb(V) i Ta(V) występują w formie rozpuszczalnej w stężonych roztworach KOH (pH>13) oraz w stężonych roztworach H₂SO₄ (>10M), jednak w tego typu roztworach nie mogą być poddawane bezpośredniej analizie. W zakresie pH = 0÷13 Nb(V) i Ta(V) występują w formie rozpuszczalnej jedynie w postaci kompleksów, głównie fluorkowych, ale także szczawianowych, winianowych, cytrynianowych i innych.

Liczne techniki analityczne, w tym wiele metod spektroskopowych, w zakresie analizy wielopierwiastkowej opiera się na pomiarze stężenia analitów w roztworze. Z tego też względu niezbędne stają się procedury konwersji próbek stałych do roztworu. Materiały niobowe przeprowadza się do roztworu poprzez roztwarzanie na mokro lub m.in. stapianie z odpowiednio dobranymi topnikami. W literaturze opisano stapianie związków Nb(V) i Ta(V) z KF lub NaF i KHF₂, z dodatkiem H₂SO₄, prowadzące do utworzenia odpowiednich kompleksów fluorkowych ([NbOF₃]²⁻ i [NbF₆]⁻ oraz [TaF₇]²⁻ i [TaF₆]⁻); stapianie tlenków Nb(V) i Ta(V) z KOH lub K₂CO₃ do rozpuszczalnych w wodzie niobianów i tantalumów potasu; stapianie związków Nb(V) i Ta(V) z KHSO₄, K₂S₂O₇ lub z LiBO₂ i Li₂B₄O₇ a dalej kompleksowanie w roztworach kwasów alfa-hydroksykarboksylowych, kwasu szczawowego lub szczawianu amonu. Roztworzenie na mokro prowadzono najczęściej w mieszaninie stężonych kwasów mineralnych zawierających HF i HNO₃, z dodatkiem innych kwasów: H₂SO₄, HCl do rozpuszczalnych fluorkowych kompleksów niobu i tantalum [4].

W procedurach przeprowadzania niobu i tantalum oraz ich związków do roztworu istotne znaczenie odgrywają również procesy ich hydrolizy do uwodnionych tlenków (M₂O₅×nH₂O)

i kompleksowania roztworami kwasów (winowy, cytrynowy lub szczawiowy), względnie szczawianu amonu [23]. Hydroliza związków niobu(V) prowadzi ostatecznie do trudno rozpuszczalnych uwodnionych form Nb_2O_5 , przy czym stopień jego hydratacji, charakterystyka osadu oraz reaktywność zależą od metody jego otrzymania, sposobu przechowywania oraz czasu starzenia. O ile osady te, o różnej charakterystyce, bardzo dobrze roztwarzają się w stężonym kwasie fluorowodorowym tworząc trwałe roztwory kompleksów fluorkowych, o tyle ich roztworzenie w stężonym kwasie chlorowodorowym, siarkowym czy wodorotlenku potasu nie zapewnia takiej trwałości, gdyż po rozcieńczeniu lub zagotowaniu otrzymanych roztworów osad $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ strąca się ponownie. Świeżo strącony osad kwasu niobowego kompleksuje się najczęściej kwasem szczawiowym uzyskując roztwory szczawianowych kompleksów Nb(V) i Ta(V), które są trwałe w obecności nadmiaru $C_2O_4^{2-}$. Obecność H_2O_2 tworzącego peroksokompleksy z Nb(V) i Ta(V) dodatkowo zwiększa rozpuszczalność tych związków [22].

Spośród wielu różnych metod analitycznych oznaczania tantalu w niobie [24] stosunkowo najliczniejszą grupę stanowią metody spektrofotometryczne (UV-Vis) wykorzystujące kompleksy lub asocjaty jonowe tantalu(V), bądź jego jonu kompleksowego $[TaF_6]^-$ z różnymi odczynnikami organicznymi. Chociaż czułość tych metod jest wysoka ($\epsilon > 10^5$ L/mol·cm), to w obecności niobu nie może być w pełni wykorzystana, stąd bezpośrednimi metodami spektrofotometrycznymi można oznaczać w niobie lub jego związkach jedynie wysokie zawartości tantalu ($>1\%$ Ta). Niob i tantal należą do słabo lotnych i trudno wzbudzających się pierwiastków, stosowane w takich przypadkach, w metodzie absorpcji atomowej wzbudzenie elektrotermiczne przy pomocy kuwety grafitowej (GF-AAS) nie może być wykorzystane ze względu na tworzenie w tych warunkach trudno lotnych węglików. Z tego powodu do oznaczeń tantalu w niobie i jego związkach, do wzbudzenia próbek stosowano zwykle płomień $N_2O-C_2H_2$, jednak metoda charakteryzuje się niską czułością i bez wstępnego oddzielenia można nią oznaczać wyłącznie wysokie ($>2,25\%$ Ta) zawartości tantalu [25,26,27]. Podobnie, metodami fluorescencji rentgenowskiej XRF (bez wstępnego rozdzielania) oznaczano głównie makroilości tantalu w niobie i jego związkach ze stosunkowo dużą precyzją [28,29,30]. Dopiero zastosowanie innych metod spektroskopowych pozwoliło rozszerzyć zakres oznaczeń: od $5 \cdot 10^{-4}\%$ do 10% Ta (po zastosowaniu wcześniejszego rozdzielania) (fluorymetria) [31,32,33]; od $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ do 1% Ta (po uwzględnieniu wpływu matrycy – Nb) (metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ICP-OES) [34,35,36,37,38,39,40,66,67]; od $2 \cdot 10^{-3}\%$ do 5% Ta (przy zastosowaniu różnych warunków i atmosfery wzbudzenia oraz rejestracji widma) (spektrografia) [41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52]. Najniższe poziomy zawartości Ta w niobie i jego związkach ($<5 \cdot 10^{-4}\%$ Ta) oznaczano rzadko wykorzystywanymi metodami aktywacyjnymi [53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63] oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie ICP-MS [64,65].

4.1. Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Do celów kontroli analitycznej tantalu w niobie i jego związkach stosunkowo duże zastosowanie ma metoda optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES). Dzięki dobrym warunkom wzbudzenia, jakie daje plazma ICP oraz innym zaletom (wysoka selektywność, stosunkowo duża rozdzielczość, szeroki zakres liniowości, niskie granice wykrywalności) pozwala na oznaczanie tantalu w różnego typu, trudno wzbudzalnych próbkach niobowych na stosunkowo niskim poziomie $\geq 10^{-3}\%$ Ta (czego nie uzyskuje się na ogół innymi metodami instrumentalnymi).

W metodzie ICP-OES roztwór próbki przy pomocy rozpylacza przeprowadzany jest w postaci mgły, a wytworzony aerozol wtryskiwany w strumieniu gazu roboczego (najczęściej argonu) do wytworzonej przez swobodnie oscylujący generator plazmy (temperatura do 10 000 K). W plazmie indukcyjnie wzbudzonej wysoką częstotliwością (ICP) powstają charakterystyczne widma atomowych linii emisyjnych. Pomiar intensywności promieniowania emitowanego przy charakterystycznej dla danego pierwiastka długości fali umożliwia oznaczenie jego zawartości.

Metodami spektrometrii emisyjnej ICP oznaczano Ta w niobie metalicznym [66,67], w niobie metalicznym o wysokiej czystości [34,40], w stopach niobu [35,37,39], w materiałach ceramicznych zawierających niob i uran [36], w węglu niobu [38], w tlenku niobu(V) o wysokiej czystości [40] oraz w minerałach niobowych [68,69,70]. Próbki niobowe (za wyjątkiem minerałów niobu i tantalu) poddawano analizie w postaci roztworów zawierających niob, najczęściej w kwasie azotowym i fluorowodorowym [35,37,38,66,67] lub w kwasie azotowym i siarkowym, z dodatkiem H_2O_2 [39]. Najniższa oznaczona zawartość Ta w analizowanych próbkach rzadko była mniejsza niż 50 ppm (**12 ppm Ta** w odniesieniu do Nb_2O_5 [40] i **22 ppm** w odniesieniu do Nb [35]), co miało miejsce na ogół w przypadku jego wstępnego wydzielenia z matrycy niobu. Metoda cechuje się ponadto, dobrymi współczynnikami odzysku ($94 \div 106\%$) oraz dobrą powtarzalnością ($1,0\% < RSD < 7,3\%$), tabela 2.

Tabela 2. Oznaczanie Ta w próbkach niobu metodą ICP-OES

Lp.	Rodzaj próbki	Zawartość Ta w Nb [ppm]	Wstępne wzbogacenie	Rodzaj (stężenie) roztworu matrycy	Odzysk [%]	RSD [%]
1.	Nb metaliczny	1600÷1700	-	$HNO_3 + HF$ <i>matrix matching</i> metoda dodatku wzorca	-	-
2.	Nb metaliczny	1600	Roztworzenie w mieszaninie $HNO_3 + HF$ (wstępne oddzielenie tantalu od niobu za pomocą wymiany jonowej w środowisku $HNO_3 + HF$)	-	-	-
3.	Nb wysokiej czystości	50÷500	-	10 g Nb/l metoda dodatku wzorca	101÷103	4,0÷7,3 (n = 6)
4.	Nb wysokiej czystości Nb_2O_5 wysokiej czystości	242 (349) 12	Roztworzenie w mieszaninie $HNO_3 + HF$ (rozdzielanie metodą wymiany anionowej w środowisku $HCl + HF$)	$H_2SO_4 + H_2O_2$	98,7÷104	-

Lp.	Rodzaj próbki	Zawartość Ta w Nb [ppm]	Wstępne wzbogacenie	Rodzaj (stężenie) roztworu matrycy	Odzysk [%]	RSD [%]
5.	Stopy Nb	22÷500	-	HNO ₃ + HF <i>matrix matching</i> , metoda dodatku wzorca	97,0÷105,7	1,50
6.	Stopy Ni-Nb	200÷880	-	HNO ₃ + HF	97	< 3
7.	Stopy Nb	200÷ 1 0000	Strącenie heksafluorotantalanu tetrafenyloarseniowego (C ₆ H ₅) ₄ As[TaF ₆] z NH ₄ HF ₂ i H ₂ SO ₄ ; roztworzenie osadu (H ₂ SO ₄ + HNO ₃), rozcieńczenie roztworu H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ + HNO ₃	-	-
8.	Materiały U-Nb	50÷500	-	1,0 mg/ml Nb metoda dodatku wzorca	99,6÷106	3,1÷6,6
9.	NbC	1994 4490	-	HNO ₃ + HF mineralizacja mikrofalowa temp. 160°, czas 16 h <i>matrix matching</i>	99	-
10.	Minerały kolumbit, tantalit	5 0000÷ 50 0000	-	NaF+KHF ₂ , H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ + H ₂ O ₂	-	2÷3
11.	Minerały tantalit	40 0000	-	HNO ₃ + (HF + H ₃ BO ₃) + HCl + H ₂ O ₂ , <i>miner. mikrofalowa</i>	99,5÷98,3	<1
			-	LiBO ₂ + Li ₂ B ₄ O ₇ , stop roztworzony w HCl + HF + H ₂ O ₂	94,4÷86,9	-
12.	Minerały kolumbit, tantalit	5 0000÷ 50 0000	-	0,8% KHSO ₄ w 3% kwasie cytrynowym	<97	1÷2

4.2. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie

W metodzie ICP-MS plazma wzbudzona indukcyjnie jest wykorzystywana jako efektywne źródło jonów. Wytworzone w plazmie jony są transportowane do spektrometru mas, gdzie w kolejnych jego przedziałach formowana jest wiązka jonów, kierowana dalej do analizatora masy. Analizator masy rozdziela jony ze względu na stosunek ich masy do ładunku. Jony kierowane są następnie do detektora, który zamienia w sposób ilościowy sygnał w postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny, rejestrowany przez komputer w postaci widma stosunku masy do ładunku elektrycznego.

Nowoczesne metody ICP-MS charakteryzuje niezwykle wysoka czułość, pozwalająca oznaczać bezpośrednio 9 pg Ta/ml [64], a podczas elektrotermicznego odparowania, wspomaganego fluorowaniem (FETV-ICP-MS) – nawet **0,026÷1,1 pg Ta** [65]. Metodami tymi oznaczono 370 ppm Ta w metalicznym niobie, 4,5 ppm Ta w Nb₂O₅ i 490 ppm Ta w Nb(OC₂H₅)₅, przy czym wystarczająca ilość próbki do oznaczenia tantalum w tlenku niobu(V) za pomocą metody FETV-ICP-MS to jedynie 0,002 mg Nb₂O₅, tabela 3.

Tabela 3. Oznaczanie Ta w próbkach niobu metodą ICP-MS

Lp.	Rodzaj próbki	Zawartość Ta w Nb	Czułość	Uwagi
1.	Nb metal, Nb ₂ O ₅ Nb(OC ₂ H ₅) ₅	370 ppm 4,5 ppm 490 ppm	Bezpośrednia analiza z < 0,1% roztworu Nb w 0,1 M HF + 0,1 M HNO ₃	wykrywalność 9 pg/ml
2.	Nb ₂ O ₅	bezwzględna granica wykrywalności 0.026±1,1 pg	ICP-MS przy elektrotermicznym odparowaniu wspomaganym fluorowaniem (PTFE) (FETV-ICP-MS)	próbka niezbędna do analizy: 0,002 mg Nb ₂ O ₅

4.3. Metoda analizy aktywacyjnej

Metoda instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (NAA) jest techniką niedestrukcyjną i polega na wywołaniu sztucznej promieniotwórczości oznaczanych składników poprzez napromieniowanie próbki strumieniem neutronów, następnie rozdzielaniu powstałych izotopów promieniotwórczych i oznaczeniu ich zawartości w wyniku pomiaru intensywności charakterystycznego dla nich emitowanego promieniowania jądrowego. Podstawą oznaczenia są pomiary porównawcze względem wzorca, który był napromieniowany jednocześnie z analizowaną próbką.

Metody aktywacyjne stanowią drugą grupę nowoczesnych, niezwykle czułych metod oznaczania tantalum w niobie i jego związkach. Metody te cechują się najwyższą jakością metrologiczną i mogą być stosowane do kontroli poprawności wyników analiz uzyskanych innymi technikami, stąd są wykorzystywane do certyfikacji materiałów odniesienia. Niestety wciąż są to metody bardzo kosztowne i trudnodostępne, ze względu na potrzebę użycia reaktora jądrowego oraz specjalne wymogi odnośnie bezpieczeństwa radiologicznego w laboratorium.

Metodami NAA oznaczano tantal w niobie [53,54,57,58,59,60,61,62], jego stopach [63] oraz związkach niobu [55,56,61,62]. Najniższe zawartości tantalum (<1 ppm Ta) oznaczono po wstępnym radiochemicznym rozdzielaniu ekstrakcyjnym za pomocą chlorku tetrafenyloarseniowego w CHCl₃, tabela 4.

Tabela 4. Oznaczanie Ta w próbkach niobu metodami aktywacyjnymi

Lp.	Rodzaj próbki	Zawartość Ta w Nb [ppm]	Czułość	Szczegóły metody aktywacji	Rozdzielenie przed detekcją		RDS [%]
					detekcja	metodyka	
1.	99,9% Nb	160	-	neutronowa	-	wymiana jonowa (Nb w 0,5M HF/3M HCl, Ta w 1M NH ₄ F/4M NH ₄ Cl)	-
2.	Nb	-	30 µg (w Nb)	neutronowa 14 MeV	detektor (x-ray) (HP) Ge		-
3.	mieszaniny Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅	-	-	strumień 10 ¹¹ n/cm ² s przez 60 s	po 60 s, zliczenia przez 300 s	-	-
4.	Nb wys. cz.	-	wysoka	protonowa 12 MeV	detekcja (γ-ray) (Ge(Li)) detekcja (x-ray) (Ge)	-	-

Lp.	Rodzaj próbki	Zawartość Ta w Nb [ppm]	Czułość	Szczegóły metody	Rozdzielenie przed detekcją		RDS [%]
				aktywacja	detekcja	metodyka	
5.	Nb i jego związki	-	-	neutronowa przez 100 h	spektrometr półprzewodnikowy z detektorem Ge(Li) i 4000-kanalowym analizatorem	-	10÷15
6.	Nb lub Nb ₂ O ₅	-	20÷100 ng	neutronowa	spektrometria γ	brak	-
7.	Nb (10÷20 mg)	-	-	strumień 1,8·10 ¹¹ n/cm ² s przez 2h	pomiar natężenia promieniowania γ 1.2 MeV	ekstrakcja Ta 0,45M r-rem tlenku α-n-nonylopirydyny w C ₆ H ₆	-
8.	Nb ₂ O ₅ w.cz.	<1 ppm	-	strumień 1,2·10 ¹³ n/cm ² s przez 24÷48 h	spektrometria γ	dla 0,01 ÷ 1 ppm Ta radiochemiczne rozdzielanie ekstrakcyjne 1% (C ₆ H ₅) ₄ AsCl w CHCl ₃	-
9.	Nb i Nb ₂ O ₅	X ppm	-	strumień 1·10 ¹² n/cm ² s przez 1h	spektrometria γ (¹⁸² Ta)	wymiana jonowa Dowex 1x8 w roztworach: HF + HCl i NH ₄ F + NH ₄ Cl	-
10.	Nb	0,4÷5%	20 ppm	wiązka elektronów	spektroskopia rentgenowska	-	±2
11.	złoża Nb stopy Nb	0÷15%	-	powolne neutrony	-	-	±5

Podsumowując, z zaprezentowanych wyżej trzech metod oznaczania tantalu w niobie i jego związkach stosunkowo duże zastosowanie ma metoda optycznej spektrometrii emisyjnej ICP-OES. Chociaż nie jest tak czuła jak nowoczesne, lecz mało dostępne i słabo rozpowszechnione metody ICP-MS, czy metody aktywacyjne, którymi oznaczano najniższe poziomy zawartości Ta w niobie i jego związkach ($<5 \cdot 10^{-4}\%$ Ta), powinna umożliwić, dzięki wzbudzeniu plazmowemu, oznaczanie tego pierwiastka w trudno wzbudzalnych próbkach niobowych na poziomie $10^{-4}\%$ (metodą bezpośrednią, po uwzględnieniu wpływu matrycy – Nb lub po wstępnym rozdzielaniu obu pierwiastków), czego nie dają na ogół metody: XRF, FAAS, czy metody spektrograficzne, bez stosunkowo skomplikowanych przygotowań próbek do oznaczenia, charakterystycznych dla tych metod.

5. Metody rozdzielania tantalu(V) od niobu(V)

Chociaż niob i tantal są pierwiastkami bardzo do siebie podobnymi, to w niektórych przypadkach wykazują pewne subtelne różnice właściwości, które można wykorzystać do ich rozdzielania. Należy pokreślić, że badania nad separacją obu pierwiastków są intensywnie prowadzone od kilkudziesięciu lat i doprowadziły do opracowania wielu różnych metod, z których jednak tylko nieliczne znalazły praktyczne zastosowanie w przemyśle.

Konwersja tlenków Nb(V) i Ta(V) do odpowiednich kompleksów halogenkowych na drodze chlorowania lub fluorowania w identycznych warunkach eksperymentalnych wprowadza wystarczające różnice we właściwościach chemicznych obu pierwiastków, aby umożliwić ich

rozdzielenie [71,72,73,74,75,76,77,78,79,80]. Fluorowanie rud Nb-Ta doprowadziło do opracowania w 1866 roku pierwszego udanego na skalę przemysłową procesu separacji (proces Marignac), który obejmował krystalizację frakcjonowaną i późniejsze rozdzielanie tantalu(V) i niobu(V) jako heptafluorotantalanu dipotasu i oksopentafluoroniobianu dipotasu ($K_2[TaF_7]-K_2[NbOF_5]\cdot H_2O$) [2,81,82]. Metoda charakteryzowała się jednak niskim odzyskiem i zanieczyszczeniem produktów końcowych, stąd w 1957 roku z powodzeniem zastąpiono ją procesem ekstrakcji rozpuszczalnikowej opracowanym przez Ames Laboratory i US Bureau of Mines [81], wykorzystującym do rozdzielania różnice w rozpuszczalnościach anionowych kompleksów fluorkowych Nb(V) i Ta(V) w rozpuszczalnikach organicznych. Inny proces rozdzielczy wykorzystujący procedurę selektywnego chlorowania, zaproponowali Kroll i Bacon w 1948 roku [83,84]. Rozdzielenie chlorków Nb(V) i Ta(V) o bliskich temperaturach wrzenia (254,0 °C i 239,3 °C) jest jednak zadaniem bardzo trudnym i wymaga zastosowania destylacji frakcjonowanej, stąd procesy chlorowania rud i koncentratów niobowo-tantalowych zostały praktycznie wyparte przez prostsze i bardziej ekonomiczne metody hydrometalurgiczne. Obecnie na skalę przemysłową stosuje się wyłącznie chlorowanie ferroniobu z wykorzystaniem stopionego chlorku sodu zawierającego $FeCl_3$. W wyniku reakcji w temperaturze 500÷600 °C tworzy się $NaFeCl_4$, lotne chlorki ($TiCl_4$ i $SiCl_4$) są usuwane ze stopionej kąpieli solnej, a powstające $NbCl_5$, $TaCl_5$ i $WOCl_4$ o zbliżonych temperaturach wrzenia (228÷248 °C) są rozdzielane na kolumnie destylacyjnej. Można w ten sposób otrzymać w dużych ilościach czysty chlorek niobu(V) zawierający <5 ppm Ta oraz 1÷3 ppm innych zanieczyszczeń metalicznych [85,86]. W przypadku innych metod, na przykład strąceniowych (kupferon, N-benzoilo-N-fenylhydroksyloamina, pirogalol, tanina, pirokatechina, 8-hydroksychinolina i inne) dużą trudność stanowi zjawisko współstrącania niobu i tantalum oraz pierwiastków towarzyszących [87].

Niektóre z przytoczonych metod rozdzielania mają już znaczenie wyłącznie historyczne i nie są obecnie stosowane, ze względu na małą wydajność (np. metody strąceniowe), względy ekologiczne oraz czaso- i energochłonność (np. frakcjonowana krystalizacja, frakcjonowana destylacja). Jednak inne metody, takie jak: jonowymienne, ekstrakcyjne, czy sorpcyjne są aktualnie dalej wykorzystywane do rozdzielania niobu i tantalum i zostaną szerzej omówione.

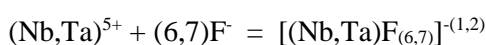
5.1. Metody jonowymienne w rozdzielaniu niobu(V) i tantalum(V) P-1

W roztworach wodnych o $pH > 0$ niob(V) i tantalum(V) praktycznie nie występują w formie kationów, stąd ich sorpcja na kationitach nie jest charakterystyczna. Trwałą formą występowania obu pierwiastków w roztworze jest forma anionowa, z tego względu do ich rozdzielania metodami jonowymiennymi nadają się wyłącznie anionity. Fakt ten znacząco zawęża ilość środowisk

przydatnych do celów separacji obu pierwiastków i narzuca konieczność starannego doboru stężeń potencjalnych ligandów dla Nb(V) i Ta(V) by maksymalnie zróżnicować ich właściwości.

Większe powinowactwo do anionitów mają kompleksy anionowe trwalsze i o większym ujemnym ładunku (o większej przeciętnie liczbie anionowych ligandów). Z powodu silnych tendencji hydrolitycznych, większość opisanych w literaturze rozdzielań niobu i tantalum prowadzono z użyciem anionitów silnie zasadowych po wcześniejszym przeprowadzeniu niobu(V) i tantalum(V) w kompleksy, najczęściej fluorkowe bądź szczawianowe.

Aby jony niobu(V) i tantalum(V) mogły występować w formie rozpuszczalnej w roztworze potrzebny jest odpowiedni nadmiar jonów fluorkowych w stosunku do niobu i tantalum, co wynika ze stechiometrii reakcji tworzenia ich jonów kompleksowych:



Bardzo ważna jest przy tym kwasowość roztworu, która nie powinna być zbyt mała, by zapobiec tworzeniu się fluorooksokompleksów lub innych form zhydrolizowanych, które są słabo rozpuszczalne. Z drugiej strony kwasowość, zwłaszcza pochodząca od innego kwasu niż HF, nie powinna być zbyt duża. HF jest kwasem średniej mocy i w środowisku silnie kwaśnym dysocjuje słabo, co wiąże się ze zmniejszeniem ilości jonów F^- w układzie i może powodować rozpad kompleksów fluorkowych oraz strącanie się nierozpuszczalnych form Nb(V) i Ta(V).

Z tego względu, środowiskiem najbardziej odpowiednim do prowadzenia procesów separacji niobu(V) i tantalum(V) są układy fluorkowe, zawierające obok kwasu fluorowodorowego dodatek innego kwasu, najczęściej jest to kwas chlorowodorowy ($\text{HF}+\text{HCl}$). W tego typu środowiskach, procesowi adsorpcji obu pierwiastków na anionitach sprzyja możliwie największy ładunek powstających anionowych fluorokompleksów niobu i tantalum (LK=7 lub 8), a więc stosunkowo duże stężenie jonów fluorkowych w układzie.

W celu zwiększania efektywności wzajemnego rozdzielenia obu pierwiastków stosowano też dodatki innych kwasów, na przykład H_3BO_3 , którego dodatek do roztworu HF zmniejsza w nim stężenie jonów F^- ze względu na tworzenie się kwasu tetrafluoroborowego ($\text{H}[\text{BF}_4]$). Pozwala to na kontrolę proporcji powstających fluorkowych kompleksów metali, co można wykorzystać do zwiększenia efektywności ich rozdzielenia. Inną metodą jest wprowadzenie dodatkowych czynników kompleksujących, korzystnie wpływających na efekty steryczne i modyfikujących ładunek jonów metali w wyniku tworzenia mieszanych kompleksów lub przebiegu konkurencyjnych reakcji kompleksowania.

Optymalną „strategią” stosowaną do celów desorpcji anionowych fluorokompleksów z anionitu jest z kolei dostarczanie do układu dużych ilości anionów (np. Cl^-), ale bez wyraźnej zmiany kwasowości roztworu, czyli na przykład w postaci NH_4Cl . Procesowi desorpcji z jonitu sprzyja wprowadzenie innego anionu, który będzie wypierał anionowe kompleksy niobu(V)

i tantalu(V), jednak tylko w taki sposób, aby Nb(V) i Ta(V) pozostawały w roztworze. Nieodpowiednie do tego celu są roztwory NaOH lub $\text{NH}_{3\text{aq}}$, gdyż będą one powodować strącanie się form nierozpuszczalnych kwasów niobowych (tantalowych), pozostających na ziarnach jonitu. Nieodpowiedni będzie również stężony HCl, gdyż dostarczy on wprawdzie duży nadmiar jonów Cl^- mogących wypierać aniony kompleksowe, ale będzie zarazem silnie cofał dysocjację HF, przez co obniży stężenie F^- , a tym samym przyczyni się do rozpadu kompleksów anionowych Nb(V) i Ta(V) i powstania nierozpuszczalnych form tych pierwiastków osadzających się na ziarnach jonitu.

Możliwości jonowymiennego rozdzielania Nb(V) od Ta(V) dają również inne niż toksyczne i uciążliwe układy fluorkowe. Najbardziej obiecujące wyniki separacji obu pierwiastków uzyskuje się w środowiskach kwasu szczawowego z dodatkiem kwasu chlorowodorowego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$). Proces rozdzielania korzystnie wspomaga obecność H_2O_2 , który zwiększa współczynnik separacji Ta(V) i stabilizuje kompleksy w roztworze. Jednak w obecności dużych ilości tantalu warunki rozdzielania znacznie pogarszają się ze względu na silną tendencję związków tantalu(V) do hydrolizy.

Szczegóły jonowymiennego rozdzielania niobu od tantalu zostały przedstawione w pracy przeglądowej **P-1**.

5.2. Przegląd metod ekstrakcyjnego oddzielania tantalu(V) od niobu(V)

Duża selektywność oraz dobre właściwości recyklingowe powodują, że metody ekstrakcyjne stanowią jedne z bardziej efektywnych technik rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) prowadząc do otrzymywania produktów wysokiej czystości, to jest tlenków lub fluorków używanych dalej jako prekursorzy w produkcji czystych proszków metalicznych, węglików i innych związków Nb(V) i tantalu(V), a metody hydrometalurgiczne obejmujące ługowanie kwasowo-zasadowe, a następnie ekstrakcję rozpuszczalnikami są powszechnie wykorzystywane do odzyskiwania tych metali z ich minerałów [7]. Bardzo istotny wpływ na efektywność procesów ekstrakcyjnych mają zarówno reakcje zachodzące w roztworach wodnych, jak i rodzaj stosowanych ekstrahentów oraz rozpuszczalników organicznych.

5.2.1. Równowagi zachodzące w wodnych roztworach fluorkowych niobu(V) i tantalu(V)

Niob i tantal w porównaniu z innymi pierwiastkami bloku *d* wykazują bardzo niską rozpuszczalność w klasycznych mediach kwaśnych; w temperaturze pokojowej są praktycznie odporne na działanie stężonych kwasów nieorganicznych (z wyjątkiem HF) oraz wody królewskiej, co jest wynikiem ich silnej pasywacji [88,89,90,91] – przykładowo rozpuszczalność $\text{Nb}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$

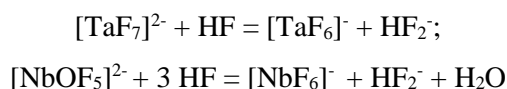
i $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ w 1÷6 M HNO_3 w temperaturze pokojowej jest mniejsza niż $1.5 \cdot 10^{-5}$ M i $1 \cdot 10^{-4}$ M, odpowiednio [89]. To sprawia, że hydrometalurgiczna obróbka surowców niobu(V) i tantal(V) jest bardzo trudna i główną możliwością przeróbki wysokoprocenowych koncentratów Nb-Ta pozostają roztwory o wysokim stężeniu jonów fluorkowych, a więc media silnie korozyjne i wysoce toksyczne, w których oba pierwiastki tworzą stabilne rozpuszczalne kompleksy anionowe [7,81]:

- ✓ niob - $[NbOF_n]^{3-n}$, gdzie ($n=2÷6$) oraz $[NbF_n]^{5-n}$, gdzie ($n= 7÷9$), z których najbardziej stabilne formy to: $[NbOF_5]^{2-}$ oraz $[NbF_6]^-$;
- ✓ tantal - $[TaF_n]^{5-n}$, gdzie ($n=3÷7$), z których najbardziej stabilne formy to: $[TaF_7]^{2-}$ i $[TaF_6]^-$.

Należy podkreślić, iż obecnie najważniejsze i najbardziej komercyjne drogi przetwarzania obejmują fluorowanie niobu(V) i tantal(V) w ich rudach lub wysokogatunkowych koncentraty Nb-Ta podczas roztwarzania [75,81,92,93,94,95], przy użyciu mediów fluorkowych takich jak: HF, HF z dodatkiem innego kwasu mineralnego, najczęściej HNO_3/H_2SO_4 [96] lub stopionych soli będących źródłem jonów fluorkowych: $NH_4F \cdot HF$, KF i KF-HF [97,98,99].

W roztworach HF jon $[NbOF_5]^{2-}$ dominuje, przy niższych stężeniach HF, gdy $[HF] > 35\%$, jon ten przechodzi w formę $[NbF_6]^-$. W przypadku Ta(V) niskie stężenia HF prowadzą do dominacji formy $[TaF_7]^{2-}$, a wyższe sprzyjają powstawaniu formy $[TaF_6]^-$. Za rozdzielanie Nb(V) i Ta(V) odpowiada różnica w stałych dysocjacji oraz stałych tworzenia odpowiednich kwasów H_2TaF_7 i H_2NbOF_5 (stała tworzenia H_2TaF_7 jest większa niż stała tworzenia H_2NbOF_5) [20,81]. Równowaga między formami kompleksowymi niobu(V) i tantal(V) zależy ponadto od kwasowości roztworu [20].

W optymalnych warunkach niezbyt wysokiej kwasowości Ta(V) występuje w dobrze ekstrahowalnej postaci $H_2[TaF_7]$, podczas gdy Nb(V) tworzy kompleks H_2NbOF_5 , o większym powinowactwie do wody i przez to praktycznie nie jest ekstrahowany [7]. Ze wzrostem kwasowości równowaga między formami kompleksowymi niobu i tantal(V) przesuwa się w kierunku jonów o niższym ładunku: $[TaF_6]^-$ i $[NbF_6]^-$, które są łatwiej ekstrahowane do fazy organicznej ekstrahenta.

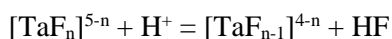
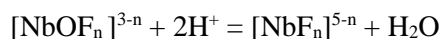
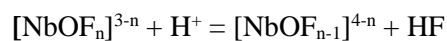


Te subtelne różnice w równowagach tworzenia i właściwościach fluorkowych kompleksów obu pierwiastków dają możliwość ich selektywnego rozdzielania za pomocą metod ekstrakcyjnych.

Najbardziej efektywna ich separacja zachodzi, gdy stężenie wolnego kwasu fluorowodorowego (będące różnicą między całkowitym stężeniem HF w układzie a stężeniem F^- we wszystkich kompleksach fluorkowych niobu(V) i tantal(V) w tym układzie) jest bliskie zeru [100]. Stąd, przed przystąpieniem do ekstrakcyjnego rozdzielania tych pierwiastków konieczna jest

minimalizacja stężenia HF (którego stężenie jest wysokie, po procesach wstępnego rozkładu koncentratów niobowo-tantalowych), co uzyskuje się przez rozcieńczenie roztworu, jego odparowanie (w celu usunięcia wolnego HF) lub wprowadzenie do roztworu niektórych związków Si(IV), Ti(IV) lub kationów Ln^{3+} wiążących jony fluorkowe w trwałe kompleksy [101].

Niekiedy wzrost wydajności rozdzielania niobu od tantalum przy znacznych stężeniach wolnego HF można uzyskać przez zastosowanie bardziej zasadowego ekstrahenta. Innym sposobem wpływania na efekty rozdzielania obu pierwiastków w układach fluorkowych może być dodatek innego kwasu mineralnego (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), który przyczynia się do obniżenia stopnia dysocjacji HF (kwasu o średniej mocy), a przez to powoduje spadek stężenia ligandów fluorkowych. Powoduje to przekształcenia zarówno oxofluorokompleksów niobowych, jak i fluorokompleksów tantalowych w formy o niższej liczbie koordynacyjnej [102], np.:



5.2.2. Metody ekstrakcji rozpuszczalnikowej w układzie ciecz-ciecz P-4

Wśród ogromnej różnorodności ekstrahentów stosowanych do rozdzielania niobu(V) i tantalum(V) metodami LEE, tylko nieliczne znalazły zastosowanie praktyczne.

Według mechanizmu ekstrakcji ekstrahenty podzielono na: solwujące (ketony, alkohole, etery, estry kwasów fosforowych lub fosfonowych), anionowe (roztwory długołańcuchowych amin, czy czwartorzędowych soli amoniowych) oraz kationowe (kwasy karboksylowe oraz ich hydrofobowe pochodne).

Najwięcej prac dotyczy zastosowania obojętnych ekstrahentów do ekstrakcji i separacji Nb(V) i Ta(V) z kwaśnych mediów zawierających HF, w których selektywną ekstrakcję Ta(V)/Nb(V) uzyskuje się poprzez kontrolę stężenia HF, stężenia kwasów mineralnych oraz stężenia jonów metali [7,103]. Spośród wielu ekstrahentów, tylko niektóre, takie jak: fosforan tributylu (TBP), alkohol oktylowy (OCL), keton metyloizobutyloowy (MIBK) [7,104] znalazły szersze zastosowanie w przemyśle do celów separacji i oczyszczania Nb(V) i Ta(V) z roztworów HF w obecności H_2SO_4 lub HCl , podczas gdy nie znaleziono komercyjnego zastosowania dla amin [7]. Wydajność separacji Nb(V) i Ta(V) z roztworów fluorkowych przy zastosowaniu różnych amin: [105,106,107] jest niska zarówno z roztworu HF, jak i mieszanin HF z dodatkiem innego kwasu mineralnego $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$. Selektywną ekstrakcję Ta(V) w stosunku do Nb(V) z rozcieńzonego roztworu HF uzyskano stosując Aliquat[®]336, jednak przy wysokim stężeniu ekstrahenta ekstrakcja Ta(V) znacznie maleje z powodu wzrostu jego lepkości [108].

TBP ekstrahuje łącznie Ta(V) i Nb(V) przy wysokiej kwasowości HF, a selektywnie przy niższej kwasowości HF, jednak do uzyskania dobrej wydajności ekstrakcji tych metali wymagane jest wysokie stężenie ekstrahenta [109]. Dodatek silnych kwasów mineralnych (H_2SO_4 lub HCl) do roztworów kwasów fluorometalicznych prowadzi do zwiększenia wydajności ekstrakcji Ta(V) i Nb(V) przez TBP, jednak bez zmian w charakterze ekstrahowanych kompleksów metali [101]. Główną wadą TBP jest jego hydroliza w kontakcie z roztworem procesowym, co powoduje zanieczyszczenie produktów Nb(V)-Ta(V) fosforem oraz innymi pierwiastkami, ponadto duża gęstość TBP utrudnia rozdzielanie faz [110,111]. Nieco lepszymi ekstrahentami do ekstrakcji Ta(V) i Nb(V) są oktanole (1-OCL i 2-OCL) oraz 2-etyloheksanol [110], których zdolność ekstrakcji z roztworów HF mieszanych z $H_2SiF_6/HCl/H_2TiOF_4/H_2SO_4$ jest zbliżona do zdolności ekstrakcji TBP przy wysokim stężeniu kwasu [112]. Roztwory fluorkowe zawierające 2÷4M H_2SO_4 uznano za optymalne do celów selektywnej ekstrakcji Ta(V)/Nb(V) przez 1/2-OCL, podczas gdy przy kwasowości >5M H_2SO_4 Nb(V) i Ta(V) ekstrahują się łącznie [113]. Aminoalkohole są skuteczne w ekstrakcji Ta(V) i Nb(V) jedynie z rozcieńczonych roztworów HF [114,115]. Selektywną ekstrakcję Ta(V) z roztworu HF+ HNO_3 zawierającego Nb(V) uzyskano stosując acetyloaceton jako ekstrahent [116] jednak tylko w warunkach starannego kontrolowania stężeń HNO_3 i HF w roztworze wodnym, tak by uniknąć częściowego rozpuszczenia acetyloacetonu w fazie wodnej i współekstrakcji Nb(V).

W ekstrakcji i separacji Ta(V) i Nb(V) z ich roztworów fluorkowych, najczęściej stosowanym ekstrahentem ze względu na swoją wysoką selektywność dla Ta(V) i Nb(V), niską gęstość oraz lepkość, a także stosunkowo niewielki koszt jest keton metyloizobutyłowy MIBK [117]. W roztworach HF najbardziej efektywną separację uzyskuje się, gdy stężenie wolnego kwasu fluorowodorowego jest minimalne [100]. Niski procent ekstrakcji Nb(V) w tych warunkach wynika z hydrolizy H_2NbF_7 do H_2NbOF_5 , który nie jest ekstrahowany MIBK [118]. W układach: HF+ HNO_3 lub HF+ H_2SO_4 selektywną ekstrakcję Ta(V)/Nb(V) przy zastosowaniu MIBK można uzyskać, gdy stężenie kwasów mineralnych wynosi <8M [119]. Wydajność ekstrakcji Nb(V) z roztworu HF+ H_2SO_4 przy użyciu MIBK jest lepsza przy wysokim stosunku fazy organicznej do wodnej ($O/A > 4$), podczas gdy wydajność ekstrakcji Ta(V) jest w tych warunkach tłumiona. Stwierdzono, że wpływ H_2SO_4 w roztworach fluorkowych na ekstrakcję Ta(V) i Nb(V) przez MIBK jest związany z efektem wysalania [7,120].

Mieszanka MIBK+TOPO (tlenek trioktylofosfiny) poprawia wydajność separacji Ta(V) i Nb(V), a zatem może być alternatywą dla tradycyjnych układów opartych na MIBK. Obecność TOPO prowadzi do zwiększenia wydajności ekstrakcji Ta(V), jak również tłumí współekstrakcję Nb(V), a synergistyczny efekt układu MIBK+TOPO na ekstrakcję powiązано z tworzeniem się bardziej lipofilowych kompleksów niobu(V) i tantalumu(V) [121].

Badając efektywność ekstrakcji i separacji Ta(V) i Nb(V) z próbek tantalitu w roztworach $NH_4F \cdot HF + H_2SO_4$ przy użyciu różnych ekstrahentów: 4-heptanonu (4-Hep), 1-OCL, MIBK, ketonu metyloizopropylowego (MIPK) i ketonu metyloizoamyłowego (MIAK) w tych samych warunkach,

stwierdzono, że maleje ona w kolejności: MIAK>MIBK>>MIPK>4-Hep>1-OCL [122,123]. Chociaż różnica w efektywności separacji jonów metali przez MIBK i MIAK nie jest duża, MIAK został wybrany jako korzystny ekstrahent ze względu na małą rozpuszczalność i wyższą temperaturę zapłonu. Porównując efektywności rozdzielania Ta(V) i Nb(V) za pomocą 1-OCL, MIBK i MIAK z próbek ferrokolumbitu (91% Ta, 96% Nb, 99% Sc) w roztworach $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ [124] zauważono, że MIBK i 1-OCL ekstrahują Ta(V) do fazy organicznej pozostawiając Nb(V) i Sc(III) w fazie wodnej gdy stężenie kwasu jest $<8\text{M H}_2\text{SO}_4$, przy wyższych stężeniach $>10\text{M H}_2\text{SO}_4$ skand migruje w znacznych ilościach do warstwy organicznej, podczas gdy całkowite oddzielenie Ta(V) od niobu i skandu przez MIAK uzyskuje się nawet przy stężeniu $16\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Ostatnie badania pokazały również, że ekstrakcja Nb(V) i Ta(V) jest możliwa i ekonomicznie uzasadniona, jeśli przeprowadza się ją w środowisku alkalicznym [104,125,126,127,128]. Ponadto, wysoka rozpuszczalność Nb(V) [129] w roztworach szczawianowych oraz bardzo niska toksyczność kwasu szczawowego sprawiają, że nośniki szczawianowe mogą stanowić alternatywę dla mediów fluorkowych do celów hydrometalurgicznej obróbki niskoprocentowych koncentratów Nb-Ta. Interesujący, wolny od fluorków proces ekstrakcji ciecz-ciecz do celów separacji Nb(V) i Ta(V) z przemysłowych roztworów pochodzących z tzw. procesu Maboumine w Gabonie przedstawiono w [130]. Kopalnia Maboumine jest wtórnym złożem Nb-Ta-REE-U (średni skład rudy jest następujący: 35% Fe, 6,1% Al, 2,7% P, 1,4% REE, 1,2% Nb, 1,2% Ti, 0,03% U i 0,02% Ta). Zaproponowany proces opiera się na selektywnej re-ekstrakcji Nb(V) w stosunku do Ta(V) w środowisku szczawianowo-azotanowym, po jednoczesnej ekstrakcji obu jonów metali z ich roztworu alkalicznego przy użyciu długołańcuchowej czwartorzędowej soli amoniowej (Aliquat[®]336) rozpuszczonej w organicznym rozcieńczalniku. Otrzymane w ten sposób oczyszczone roztwory wodne, zawierające Nb(V) lub Ta(V) w mieszaninach $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ są następnie neutralizowane do $\text{pH}=7\div 8$ za pomocą stężonego NaOH lub $\text{NH}_{3\text{aq}}$ co prowadzi do wytrącenia Nb(V) w postaci $\text{Nb}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ i pozostawienia jonów szczawianowych w roztworze. Wykorzystując różnicę rozpuszczalności pomiędzy solami azotanowymi(V) i solami szczawianowymi, kolejne zateżanie filtratów prowadzi do odzyskania szczawianów w postaci $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ lub $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ i stężonego roztworu azotanu(V) sodu lub azotanu(V) amonu. Proces prowadzony jest w temperaturze pokojowej, przy stosunkowo niskiej kwasowości ($[\text{H}^+] < 1\text{M}$) i nie wymaga stosowania żadnych środków chemicznych na bazie fluoru, zapewniając otrzymanie $\text{Nb}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O}$ o czystości powyżej 99,5% (wolnego od Fe, Ti i Na) oraz $\text{Ta}_2\text{O}_5 \times n\text{H}_2\text{O} > 20\%$ wag., wychodząc z rozcieńczonego surowca (1917 mg Nb/l i 39 mg Ta/l).

Pełną ewaluację metod ekstrakcyjnego rozdzielania niobu i tantalu przedstawiono w pracy przeglądowej **P-4**. Podsumowując znajdujące się tam dane literaturowe, należy podkreślić, że w większości przypadków ekstrakcji poddawano roztwory zawierające obok siebie porównywalne

ilości Nb(V) i Ta(V) lub stosunkowo niewielki nadmiar jednego pierwiastka względem drugiego. Decydującymi czynnikami wpływającymi na wzrost efektywności separacji obu pierwiastków była obecność wolnego HF w umiarkowanym stężeniu, najczęściej przy stosunkowo niewielkim stężeniu drugiego kwasu mineralnego (H₂SO₄, HCl, HNO₃). Ekstrakcja tantal(V), w odróżnieniu od niob(V) przebiegała znacznie wydajniej w roztworach o bardzo małej koncentracji HF. Przy wyższych stężeniach obu kwasów efekty rozdzielania Nb(V) i Ta(V) drastycznie malały dla wszystkich stosowanych ekstrahentów, ale tego typu układy były preferowane do separacji niob(V) i tantal(V) od ich zanieczyszczeń innymi pierwiastkami (Ti, Al, Cu, Mn, Ca, Si i inne). W wyniku ekstrakcji zanieczyszczenia te pozostawały w fazie wodnej, podczas gdy niob(V) wraz z tantalem(V) ekstrahowały się do fazy organicznej. Efektywność separacji Nb(V) i Ta(V) od znajdujących się w nich zanieczyszczeń malała w kolejności: HF+HNO₃ > HF+H₂SO₄ > HF+HCl > HF. Poziom tych zanieczyszczeń w otrzymanym w ten sposób niobie i tantal(V) z reguły nie przekraczał 10 ppm.

Chociaż stosowanie toksycznych fluorków generuje poważne zanieczyszczenie środowiska, zwiększa koszty operacji oraz jest uciążliwe (wymaga stosowania odpornych na korozję naczyń i aparatów oraz szczególnych względów bezpieczeństwa) to w chwili obecnej bardzo trudno uzyskać czysty niob i tantal metodami ekstrakcyjnymi w środowiskach nie-fluorkowych. Wciąż jednak prowadzone są intensywne prace nad praktycznym zastosowaniem innych, nowych ekstrahentów do ich rozdzielania w środowiskach nie zawierających jonów fluorkowych.

5.2.3. Metody chromatografii ekstrakcyjnej

Chromatografia podziałowa [131,132], inaczej **chromatografia ekstrakcyjna w układzie faz odwróconych RPEC** (ang. *Reversed Phase Extraction Chromatography*) wykorzystuje różnicę wartości współczynników podziału składników między dwie niemieszające się fazy – fazę stacjonarną, którą stanowi ekstrahent osadzony na porowatym nośniku hydrofobowym oraz fazę ruchomą, którą w tym przypadku jest najczęściej roztwór kwasu, zasady lub soli. Nośnikiem fazy stacjonarnej może być żel krzemionkowy, ziemia okrzemkowa, sproszkowana celuloza lub polimery organiczne, takie jak politrifluorochloroetylen (PTFCE), politetrafluoroetylen (PTFE), kopolimer chlorku winylu i octanu winylu (VC/VAC), usieciowane kopolimery styrenu i inne. Żywiec impregnowane rozpuszczalnikiem lub tzw. stałe ekstrahenty (*Levextrel*, *TVEX*) uzyskane w wyniku wprowadzenia ekstrahenta na etapie syntezy porowatej matrycy, znalazły szerokie zastosowanie w ekstrakcji jonów metali oraz w ich rozdzielaniu metodą RPEC lub metodami ekstrakcji membranowej. Dużym zainteresowaniem cieszą się też pianki poliuretanowe PUF (ang. *Polyurethane Foam*), wykorzystywane jako inertne nośniki, których właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, struktura komórkowa, elastyczność czynią je odpowiednimi do celów RPEC.

Wybór ekstrahentów stosowanych do impregnowania nośnika jest w zasadzie nieograniczony, a selektywność ekstrakcji można dodatkowo zwiększyć dodając do fazy wodnej odpowiednie odczynniki kompleksujące. Metoda może być realizowana w wariancie kolumnowym, w którym próbkę nanosi się na czoło kolumny, a na wyjściu z niej analizuje rozdzielane składniki lub wariantie cienkowarstwowym, gdzie rozdzielanie odbywa się w cienkiej warstwie sorbentu umocowanego na podłożu ze szkła, tworzywa lub aluminium. Fazy stacjonarne i ruchome są w tym przypadku identyczne jak w chromatografii kolumnowej, inna jest natomiast technika rozwijania chromatogramu.

Zaletą metod RPEC jest możliwość stosowania dużo mniejszych ilości ekstrahenta niż w klasycznej ekstrakcji LLE, można również wykorzystywać ekstrahenty, które w warunkach ekstrakcji statycznej tworzą emulsje. Niestety, osadzony na nośniku ekstrahent przechodzi stopniowo do fazy wodnej, co powoduje, że wyznaczone tą metodą współczynniki podziału mogą istotnie zależeć np. od tzw. historii kolumny [133]. W przypadku ekstrahentów stałych, ekstrahent wprowadzony do matrycy polimerowej wykazuje znacznie większą pojemność ekstrakcyjną w porównaniu z klasyczną ekstrakcją rozpuszczalnikową. Dodatkowo matryca polimerowa nie wpływa na skład ekstrahowanych związków oraz formowanie kompleksów w fazie organicznej.

Z wykorzystaniem metody RPEC opisano m.in. sorpcję niobu(V) i tantalu(V) na Amberlite XAD-7 impregnowanym MIBK z roztworów zawierających po $1\mu\text{M}$ każdego z pierwiastków w $1\text{M HF}+0,5\text{M HCl}$ [134]. Niob(V) adsorbował się w mniejszym stopniu niż tantal(V). Oba pierwiastki były stosunkowo łatwo eluowane roztworami o niskiej kwasowości: Nb(V): $1\text{M HF}+0,5\text{M HCl}$, Ta(V): $0,01\text{M NaF}$. Metodę zastosowano do oczyszczania handlowych preparatów niobowych od tantalu.

Amberlite XAD-7 impregnowany p-tert-butylosulfinylocalix[4]arenem (SOCA) zastosowano jako sorbent selektywny na niob(V) w roztworach: $0,25\mu\text{M Nb(V)} + 0,25\text{mM Ta(V)}$ [135]. Niob(V) sorbował się w 90% przy $\text{pH}=5,4$, a w zakresie $\text{pH}=3,5\div 7,1$ sorpcja Ta(V) była minimalna. Niob(V) eluowano $9\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Żywicę Kel-F[®] (PCTFE polichlorotrifluoroetylen) impregnowaną MIBK lub ketonem diizopropylowym (DIPK) zastosowano jako fazę stacjonarną do oddzielania niobu(V) od tantalu(V) z roztworu zawierającego: ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{233}Pa , ^{182}Ta w ilościach $<1\mu\text{g}$ w $6\text{M HCl}+6\text{M HF}$. Nb(V) eluowano roztworem $1,5\text{M HCl}+0,5\text{M HF}$, a Ta(V) – wodą [136].

Stosując metodę wskaźników promieniotwórczych zbadano proces rozdzielania Nb(V), Ta(V), Mo(VI) i W(VI) na kolumnie wypełnionej Teflonem-6 nasyconym MIBK. Roztwory: $\text{HCl}+\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$ lub $\text{HCl}+\text{HF}$ stosowano jako eluenty Nb(V), Mo(VI) i W(VI), a 15% roztwór H_2O_2 jako eluent Ta(V). Dla 29 przeprowadzonych separacji wszystkich 4 pierwiastków uzyskano średni odzysk równy $R=99,3 \pm 0,8\%$ [137].

Do rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) z ich mieszanin opracowano metodę chromatograficzną z użyciem kwasu bis (2-etyloheksylo)fosforowego (HDEHP) osadzonego na nośniku krzemionkowym [138]. Niob(V) był adsorbowany z $1\div 10\text{M}$ roztworu HCl i eluowany $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ zawierającym 2%

H₂O₂. Tantal(V) adsorbował się z 0,1÷2M roztworu HCl i można go było wymyć 0,1M HCl zawierającym 2M kwas winowy.

Ilościowe wydzielenie Ta(V) z mieszaniny zawierającej ⁹⁵Nb+¹⁸²Ta w roztworze 0.01÷0.1M HF+HCl uzyskano przy zastosowaniu 0,0005÷0,001M roztworów Aliquat[®]336 w cykloheksanie + 3%(v/v) oktanolu [139]. Niob(V) eluowano 0,1M HF, a tantal(V) - 10M HNO₃.

Stały ekstrahent TVEX-TBP [140] wykorzystano do rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) z roztworów wodnych zawierających Nb(V) (uzyskanych w wyniku rozтворzenia NbCl₅ w HCl lub Nb₂O₅ w kwasie siarkowym). Niob był ekstrahowany z 7÷9M HCl przez TVEX-TBP jako kompleks anionowy, w którym metal nie był bezpośrednio związany z TBP, podczas gdy w 11M HCl tworzył się kompleks w fazie organicznej i ekstrakcja przebiegała zgodnie z mechanizmem solwatacyjnym.

Wykorzystując metodę chromatografii ekstrakcyjnej opracowano metodę oddzielania kompleksów fluorkowych niobu(V) i tantalu(V) od siebie oraz od innych pierwiastków z użyciem pianek poliuretanowych PUF impregnowanych diantypirylometanem (DAM), TBP i MIBK. Rozdzielanie prowadzono z roztworów HF lub mieszaniny HF+H₂SO₄ [132]. W przypadku impregnacji DAM: tantal(V) był sorbowany na kolumnie z 1÷2M HF, podczas gdy niob(V) całkowicie eluował się 10÷15 ml roztworów: 1M NH₄F lub 1M HNO₃+0,3% H₂O₂. Odzyskany w >99% niob(V) zawierał ok. 0,1% Ta. Na piankach impregnowanych TPB z roztworów <4M HF jedynie Ta(V) był ekstrahowany efektywnie, a niob(V) w tych warunkach nie ulegał ekstrakcji. Ta(V) eluowano roztworem HNO₃+H₂O₂. Możliwe było rozdzielanie dużych ilości Ta(V) od śladowych zawartości Nb(V). Na piankach impregnowanych MIBK rozdzielanie z roztworów 1M HF nie było możliwe, gdyż Ta(V) ekstrahował się razem z Nb(V). Dodatek 0,5M H₂SO₄ powodował wzrost efektywności separacji. Do wymywania Ta(V) stosowano roztwór HNO₃+H₂O₂.

Podobnie, śladowe zawartości tantalu(V) oddzielano od 100÷500 mg Nb₂O₅ w 1M HF+4M H₂SO₄ na kolumnie zawierającej złożę PUF. Niob(V) eluowano roztworem 1M HF+4M H₂SO₄, a tantal(V) acetonem. Współczynniki odzysku wynosiły odpowiednio: 99,6% dla Nb(V) i 99,9% dla Ta(V), a współczynnik rozdzielania: >10⁵. Zbliżone wyniki oddzielenia uzyskiwano w 0,5M HF+3M HCl, jak również w 1÷2M HF [141]. W roztworach kwasu fluorowodorowego, Co, Zn, Fe, Zr, Hf, Sn(IV), Nb(V), Pa, As(V), Mo i W nie ulegały adsorpcji na PUF, podczas gdy Ta(V), Sb, Re i Tc były dobrze ekstrahowane w badanych warunkach [142].

Metodą RPEC oddzielano niob(V) od matrycy tantalu(V) w układzie 1M HF+1M HNO₃ na kolumnie wypełnionej porowatym Teflonem impregnowanym 100% TBP [143]. Opracowana metoda spektrofotometryczna pozwala na analizę 15 śladowych pierwiastków, w tym niobu, po ich wydzieleniu z matrycy tantalu (LOD dla niobu = 1,1·10⁻⁴% Nb).

Przebadano również możliwość rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) metodami sorpcyjnymi z wykorzystaniem aktywowanego węgla drzewnego (typu DAUCH) wysyconego odczynnikami kompleksotwórczymi [144]. Węgiel, po przemyciu 3M HCl w celu usunięcia jonów żelaza, nasycano 8-hydroksychinoliną lub N-benzoilo-N-fenylhydroksyloaminą. Tak przygotowana kolumna

sorbowała tworzący się z tymi odczynnikami przy $\text{pH}=5,2\div 5,8$ kompleks niobu(V), a Ta(V) nietworzący w tych warunkach kompleksu nie był sorbowany. Otrzymane wyniki pokazały możliwość zastosowania tej metody do rozdzielania obu pierwiastków.

Satysfakcjonujące wyniki separacji kompleksów szczawianowych Nb(V) i Ta(V) na kolumnie z celulozą uzyskano stosując mieszaninę: keton metylowoetylowy MeCOEt (75%) + 10M HCl (25%) [145]. Ten sam eluent służył do rozdzielania Ti-Nb i Ta-Nb-Fe, ale nie udało się w ten sposób oddzielić Ti(IV) od Ta(V). W wyniku zastosowania dwóch elucji uzyskano czysty niob i tantal (99,9%).

6. Metody badawcze

6.1. Aparatura kontrolno-pomiarowa

Do roztwarzania próbek niobowo-tantalowych wykorzystano:

- ✓ wysokociśnieniowy system do mineralizacji mikrofalowej (*SPEEDWAVE FOUR, Berghof*), charakteryzujący się niepulsacyjną kontrolą emisji mikrofal w całym zakresie mocy magnetronu (0÷1450 W), automatyczną kontrolą temperatury (50÷300°C) i ciśnienia (do 150 barów) we wszystkich naczyniach lub
- ✓ wysokociśnieniowy system do mineralizacji mikrofalowej (*MULTIWAVE 3000, Anton Paar*) dostarczający energię w sposób niepulsacyjny w całym zakresie mocy magnetronu (0÷1400 W).

Do oznaczeń zawartości tantalu w roztworach (w zależności o poziomu stężeń Ta) stosowano:

- ✓ dla (>3 ppm Ta w/p na Nb) równoczesny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej **ICP-OES** (*iCAP 6300 Duo lub 7400+ MFC Duo, Thermo Fisher Scientific*),
- ✓ dla (<3 ppm Ta w/p na Nb) spektrometr mas z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie **ICP-MS** (*Varian 810 ES*).

Do kontroli stężenia jonów fluorkowych w roztworach stosowano:

- ✓ jonometr firmy ORION typ 720A.

6.2. Procedury analityczne stosowane w badaniach

6.2.1. Procedura przygotowania próbek do oznaczania tantalu techniką ICP-OES

6.2.1.1. Przeprowadzenie związków niobu do roztworu:

a) $1\text{g} \pm 0,0002\text{g}$ (w/p na Nb_2O_5) próbki badanej (Nb, NbF_5 , Nb_2O_5 , NaNbO_3) umieszczano w parownicy platynowej pojemności 50 ml. Dodawano 10 ml stężonego HNO_3 a następnie dodawano HF (15÷25 ml) porcjami (podczas ogrzewania w 100 °C przez około 30 minut) aż do całkowitego roztworzenia. Otrzymany roztwór przeniesiono do zlewki PE.

b) $2,033\text{g} \pm 0,0002\text{g}$ NbCl_5 umieszczano w szklanej zlewce pojemności 50 ml i dodawano 10 ml stężonego HCl do całkowitego roztworzenia próbki.

6.2.1.2. Strącenie kwasów niobowych (tantalowych) $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Metoda polegała na hydrolizie związków niobu(tantalu) (w roztworach uzyskanych po ich roztworzeniu w mieszaninie stężonych kwasów mineralnych zawierających HF lub stopieniu z odpowiednim topnikiem) do trudno rozpuszczalnego kwasu niobowego ($\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Do roztworów otrzymanych w procedurach 6.2.1.1 a-b dodawano wodny roztwór amoniaku (1+1, v/v) do pH=9. Strącony osad $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ sączono przez twardy sączek i odmywano ok. 150 ml wody.

6.2.1.3. Otrzymanie rozpuszczalnych kompleksów Nb(V) (Ta(V))

a) $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ roztwarzano w 60 ml 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

b) $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ roztwarzano w mieszaninie 60 ml 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 40 ml 30% H_2O_2 .

Roztworzenie próbek niobowych, wytrącanie kwasu niobowego (tantalowego) i jego konwersję do rozpuszczalnych kompleksów przeprowadzano w ciągu 1 dnia. Unikano odparowywania roztworów w celu ich zateżenia. Klarowne roztwory przechowywano do czasu analizy w obniżonej temperaturze 4 °C. Roztwory podstawowe (1%) zachowywały stabilność w czasie około 1 tygodnia. Do oznaczeń tantalu techniką ICP-OES wykorzystywano roztwory próbek o maksymalnym stężeniu matrycy 0,2% (m/v) w przeliczeniu na Nb_2O_5 . Do oznaczeń tantalu techniką ICP-MS próbki rozcieńczano 1000-krotnie.

6.2.2. Procedura przygotowania roztworów modelowych o rosnącym stosunku wagowym [Nb]:[Ta]

Mieszanki pentatlenków diniobu i ditantalu, w których stosunek wagowy $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ wynosił odpowiednio: 1; 10 i 100 poddawano ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej, w układzie stężonych kwasów mineralnych: HF + HNO_3 (7:4, v/v) i w warunkach mocy 1400W, (tabela 5).

Niob metaliczny (0,15 g) roztworzono w układzie otwartym, w naczyniach platynowych w mieszaninie kwasów: HF + HNO_3 (1:4, v/v).

W przypadku stosunku wagowego $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ równego 1000 i 100 000 mineralizacji mikrofalowej, w warunkach jak wyżej, poddawano pentatlenek diniobu z dodatkiem odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego Ta.

Tabela 5. Program mikrofalowy stosowany do mineralizacji próbek modelowych (Multiwave 3000, Anton Paar)

Moc [W]	Czas narastania mocy [min]	Czas utrzymywania mocy [min]
1400	15	60
0	-	15

Dla najniższego stosunku wynoszącego $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 = 1000\ 000$, matryca niobowa po mineralizacji była wstępnie oczyszczana od tantalu metodą klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej (pkt. 6.2.3), a następnie dodawano do niej odpowiednie ilości roztworu wzorcowego Ta. Szczegóły przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Sposób przygotowania modelowych mieszanin niobu i tantalum o rosnącym stosunku wagowym [Nb]:[Ta]

Nb ₂ O ₅ [mg]	Ta ₂ O ₅ [mg]	Ta [ml]	Zawartość Ta w roztworze do ekstrakcji [µg]	Zawartość Nb w roztworze do ekstrakcji [µg]	Stosunek m ⁰ _{Nb} : m ⁰ _{Ta}
214,6	183,2	-	150 000	150 000	1
214,6	18,3	-	15 000	150 000	10
214,6	1,8	-	1 500	150 000	100
214,6	-	1,5 (r-ru 100 µg /ml Ta)	150	150 000	1000
214,6	-	1,5 (r-ru 10 µg /ml Ta)	15	150 000	10 000
214,6	-	1,5 (r-ru 1 µg /ml Ta)	1,5	150 000	100 000
214,6	-	1,5 (r-ru 0,1 µg /ml Ta)	0,15	150 000	1000 000
214,6	-	-	-	150 000	-

6.2.3. Procedura ekstrakcji ketonem metyloizobutylovym

Mieszaniny pentatlenków diniobu i ditantalu lub niobu metalicznego o określonej zawartości tantalum, po rozтворzeniu odparowywano do lekko zwilżalnej pozostałości (w razie konieczności dodawano niezbędną do utrzymania Nb(V) i Ta(V) w roztworze ilość HF uzyskując w ten sposób zróżnicowaną ilość F⁻ w roztworach poddawanych ekstrakcji w zależności od początkowego stosunku stężeń m⁰_{Nb} : m⁰_{Ta}). Zawartość parownic rozcieńczano wodą do objętości 20 ml, przenoszono do rozdzielaczy PE i ekstrahowano MIBK w temperaturze pokojowej, zachowując stosunek objętości faz O/A = 1, w czasie 5 min. Po rozdzieleniu faz, fazę wodną zawierającą niob zbierano do naczyń PE pojemności 20 ml. Procedurę powtarzano 3-krotnie.

6.2.4. Procedura re-ekstrakcji roztworem szczawianu amonu

Po oddzieleniu faz, fazę organiczną zawierającą tantal re-ekstrahowano za pomocą 4% (m/v) roztworu (NH₄)₂C₂O₄ (stosunek objętości faz O/A = 1; 3 min). Re-ekstrakt, po oddzieleniu, rozcieńczano 30% roztworem H₂O₂ i 4% roztworem (NH₄)₂C₂O₄ i oznaczano w nim zawartość tantalum techniką ICP-OES, z uwzględnieniem próby ślepej (niob bez dodatku tantalum). Z uwagi na przeszkadzające w oznaczaniu ślady ketonu w roztworze (rozpuszczalność MIBK w wodzie ok. 4%) próbki wymagały dodatkowego, co najmniej 5-krotnego rozcieńczenia 0,05M kwasem siarkowym(VI) bezpośrednio przed pomiarem.

6.2.5. Procedura chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda statyczna)

Powierzchnię sorbentów modyfikowano fizycznie metodą próżniową. Następnie materiał z inkludowanym rozpuszczalnikiem pozostawiano do osiągnięcia stanu powietrznie-suchego i przechowywano do czasu analizy w szczelnym, szklanym pojemniku.

50 ml roztworu o znanej zawartości niobu(V) i tantalum (V) (178 ppm Ta w stosunku do Nb) wytrząsano w temperaturze pokojowej z 3,5g materiału wysyconego MIBK (ok. 5 min) i odstawiono na 24h. Zawartość tantalum (c) oznaczano metodą ICP-OES, w roztworach uzyskanych po oddzieleniu

sorbentu, wykorzystując krzywą wzorcową sporządzoną na matrycy oczyszczonego niobu, uwzględniając odpowiednie rozcieńczenie. Na podstawie zmierzonej wartości stężenia obliczano **wydajność ekstrakcji (E (%))**, korzystając ze wzoru:

$$E = \frac{[c_0 - c]}{c_0} \times 100\%$$

gdzie:

c_0 - początkowe stężenie jonów metali w roztworze (mg/l)

c - końcowe stężenie jonów metali w roztworze (mg/l).

Do oceny potencjału separacyjnego wprowadzono **współczynnik separacji (SF)**, zdefiniowany jako stosunek współczynnika podziału tantalum (D_{Ta}) do współczynnika podziału niobu (D_{Nb}) w badanym układzie, wg wzoru:

$$SF = \frac{D_{Ta}}{D_{Nb}} = \frac{E_{Ta} \times [100 - E_{Nb}]}{E_{Nb} \times [100 - E_{Ta}]}$$

gdzie:

D_{Nb} , D_{Ta} - współczynnik podziału Nb i Ta w badanym układzie

E_{Nb} , E_{Ta} - skuteczność usuwania Nb i Ta (%).

6.2.5.1. Procedura desorpcji tantalum ze złoża sorbentu

Próbki sorbentów po ekstrakcji, zawierające związany tantalum wytrząsano z 40 ml 4% roztworu szczawianu amonu lub 15% nadtlenku wodoru (temp. pokojowa, 15 min). Procedurę powtarzano pięciokrotnie; do każdego etapu desorpcji używano świeżej porcji roztworu re-ekstrahenta. Stężenie tantalum w otrzymanych roztworach oznaczano metodą ICP-OES. W celu wyeliminowania efektów matrycowych stosowano wzorce o tym samym stężeniu re-ekstrahenta.

Wydajność desorpcji (DE (%)) obliczano za pomocą równania:

$$DE = \frac{m_D}{m_S} \cdot 100\%$$

gdzie:

m_D - ilość zdesorbowanych jonów tantalum (mg)

m_S - ilość zaadsorbowanych jonów tantalum (mg).

6.2.6. Procedura chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz (metoda dynamiczna)

W warunkach dynamicznych niob(V) i tantalum(V) podawano w roztworze wodnym zawierającym śladowe ilości wolnych jonów fluorkowych, korzystnie o stężeniu 0,001÷0,01% F⁻ na

kolumnę LDPE, wypełnioną modyfikowanym materiałem sorpcyjnym (masa złoża $m=3,5$; wysokość złoża $h=180$ mm; średnica $d=8$ mm) przemytą uprzednio roztworem kwasu fluorowodorowego o stężeniu 0,004% HF. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej. Roztwory modelowe podawano na kolumnę z prędkością 0,2 ml/min, wyciek z kolumny odbierano porcjami po 10 ml. W odbieranych porcjach roztworu oznaczano zawartość tantalu stosując syntetyczne matrycowe roztwory wzorcowe sporządzone na bazie niobu oczyszczonego metodą klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Otrzymane wyniki badań weryfikowano przy użyciu metod ICP-OES i ICP-MS. Eksperymenty dla poszczególnych stosunków stężeń $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$ wykonywano w co najmniej dwóch powtórzeniach.

7. Wyniki badań i dyskusja

7.1. Opracowanie metody oznaczania małych zawartości tantalu w niobie i jego związkach techniką ICP-OES P-2

Celem badań podjętych w pierwszym etapie mojej pracy doktorskiej było opracowanie uniwersalnej procedury umożliwiającej oznaczanie niewielkich ilości tantalu w niobie i jego związkach, bez konieczności wcześniejszego wydzielenia tantalu z matrycy niobu. Z przedstawionego przeglądu metod oznaczania zawartości tantalu w niobie wynika, że do jego kontroli analitycznej wykorzystywano dość często optyczną spektrometrię emisyjną ICP-OES, przy czym dla różnego typu związków niobu do oznaczania tantalu stosowano odmienne warunki i procedury przygotowania próbek do analizy (rozkład na sucho z użyciem różnych topników, rozkład na mokro w mieszaninach stężonych kwasów mineralnych w układach otwartych lub systemach wysokociśnieniowych wspomaganych energią mikrofal) i nie opisano jednolitej metody dedykowanej do bezpośredniego oznaczania tantalu w szerokim spektrum materiałów niobowych (niob metaliczny, jego tlenki, fluorki, chlorki oraz sole kwasu niobowego(V)). Najniższe zawartości tantalu ($Ta \leq 50 \mu\text{g/g}$) w analizowanych materiałach niobowych oznaczano tą techniką rzadko i wyłącznie po jego wstępnym oddzieleniu od niobu. Opracowanie wiarygodnej, szybkiej i czulej metody kontroli analitycznej Ta w związkach niobu na tym etapie pracy było niezmiernie istotne z punktu widzenia dalszych badań, to jest badań nad efektywnością rozdzielania obu pierwiastków i preparatyki związków niobu o wysokiej czystości (o bardzo małej zawartości tantalu).

Bardzo podobne właściwości niobu i tantalu sprawiają, że trudno jest je rozdzielić przed oznaczeniem, stąd pierwiastki te są zwykle oznaczane obok siebie. Powoduje to liczne efekty matrycowe podczas analizy tantalu w niobie i związkach niobu techniką ICP-OES, ponieważ matryca próbek badanych, ślepych oraz wzorców stosowanych do kalibracji jest niejednakowa - skutkuje to pojawieniem się w plazmie odmiennych warunków podczas ich wzbudzania, a w konsekwencji znaczącymi błędami analitycznymi. Przyczyną tych niekorzystnych efektów wywołujących osłabienie lub wzmocnienie sygnału analitycznego jest obecność pierwiastków towarzyszących występujących w znacznych stężeniach, kwasów lub innych substancji dodawanych, na przykład w trakcie procesu roztwarzania próbki.

W pierwszej kolejności badań ustalono wpływ obecności niobu w matrycy na warunki wzbudzenia tantalu w plazmie argonowej ICP. Zauważono, że wzrost stężenia matrycy niobowej we wzbudzonym roztworze (M) zmniejsza względne natężenie sygnału tantalu ($I_{M+0,2} - I_M$) podczas wzbudzenia, na przykład w 0,4% roztworze Nb_2O_5 sygnał ten był już prawie dwukrotnie słabszy niż w roztworze bez matrycy. W celu eliminacji tego wpływu w badaniach stosowano zawsze metody kalibracji oparte na standardach dopasowanych do matrycy próbek (ang. *matrix matching*) pod kątem zawartości niobu oraz pozostałych substancji dodawanych w trakcie roztwarzania próbek niobowych,

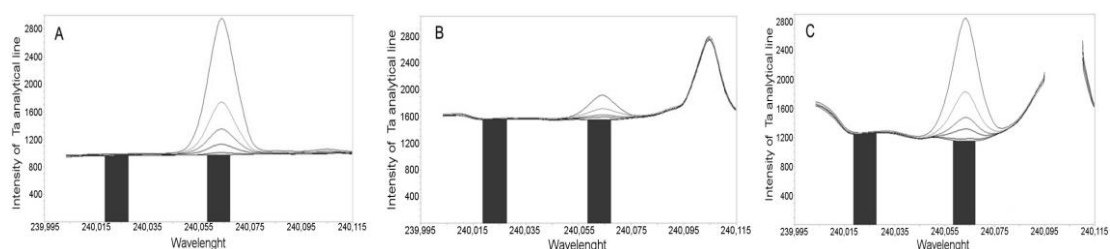
jak również odpowiednie metody korekcji wyników analitycznych w celu kompensacji ewentualnych przesunięć tła wywołanych obecnością niobu.

Równie istotnym czynnikiem determinującym możliwość oznaczania Ta(V) w niobie był dobór warunków wzbudzenia i rodzaju stosowanej matrycy. Konieczność stosowania w technice ICP-OES analitycznych próbek roztworowych stanowiła poważną komplikację wynikającą z trudności utrzymania obu pierwiastków w roztworze, gdyż są one rozpuszczalne w roztworach silnie alkalicznych (pH ~14) lub silnie kwaśnych (pH ~ -1), w których nie mogą być bezpośrednio analizowane, a w roztworach o umiarkowanych wartościach pH występują w formie rozpuszczalnej jedynie w postaci kompleksów, co warunkuje pewne związane z tym ograniczenia:

- w przypadku fluorkowych roztworów niobu(V) i tantalum(V) nie można było stosować w przyrządzie elementów układu wprowadzania próbki (komora mgielna, rozpylacz, centralna rurka wtryskiwacza w palniku plazmowym) wykonanych z kwarcu, lecz z innych tworzyw (teflon, ceramika), przy użyciu, których uzyskiwano na ogół gorszą wydajność nebulizacji niż dla elementów kwarcowych; nie można było również zastosować znanej procedury wiązania nadmiaru HF za pomocą kwasu borowego ponieważ powodowało to degradację kompleksów fluorkowych niobu(V) i tantalum(V);

- w przypadku roztworów nie-fluorkowych istotne znaczenie odgrywały procesy hydrolizy Nb(V) i Ta(V) do uwodnionych tlenków ($M_2O_5 \cdot nH_2O$) i kompleksowania ich roztworami kwasów (winowy, cytrynowy, szczawinowy), stąd do utrzymania związków niobu(V) i tantalum(V) w roztworze konieczne było stosowanie stosunkowo dużych stężeń czynników kompleksujących, których obecność istotnie wpływała zarówno na warunki wzbudzenia tantalum, jak i na samą pracę przyrządu.

W trakcie badań ustalono, że intensywność sygnału analitycznego tantalum(V) dla roztworów kompleksów szczawinowych Nb(V) wprowadzanych do plazmy za pomocą standardowego, kwarcowego systemu podawania próbki (C) była porównywalna do sygnału uzyskiwanego w roztworze wodnym, nieobciążonym matrycą niobową (A); natomiast sygnał analityczny Ta(V) w roztworach kompleksów fluorkowych nebulizowany do plazmy za pomocą odpornego na HF, teflonowego systemu wprowadzania próbki był już kilkakrotnie słabszy (B), rys. 1.



Rys. 1. Profile próbek ślepych i wzorców dla linii analitycznej λ_{Ta} 240,0 nm.
A – wzorce nieobciążone matrycą, B – wzorce na matrycy fluorkowych kompleksów Nb(V),
C – wzorce na matrycy szczawinowych kompleksów Nb(V)

Niestety podczas analizy serii próbek przygotowanych w formie roztworów kompleksów szczawianowych niobu(V) i tantalu(V) obserwowano niekorzystny dryf intensywności natężenia linii emisyjnej tantalu w wyniku wytrącania się soli w rurce centralnej wtryskiwacza i blokowania kapilary, a także pokrywania palnika kwarcowego depozytem węglowym i ostatecznie wygaszania plazmy argonowej. Ponieważ stosowanie dużych rozcieńczeń w celu uniknięcia tych efektów wiązało się ze znacznym obniżeniem czułości metody, zastosowano kontrolowany dodatek H_2O_2 , który utleniał wydzielający się podczas rozkładu szczawianów węgiel oraz dodatkowo poprawiał rozpuszczalność związków niobu(V) i tantalu(V) tworząc z nimi rozpuszczalne kompleksy. Dla porównania roztwory kompleksów winianowych charakteryzowały się dużo mniejszą rozpuszczalnością i wymagały stosowania większych dodatków H_2O_2 ; ponadto wyniki pomiarowe charakteryzował duży rozrzut w czasie. Na dalszym etapie badań, do oznaczeń zawartości tantalu obok niobu techniką ICP-OES stosowano wyłącznie ujednoczone roztwory otrzymywane w wyniku rozтворzenia próbek niobowych w mieszaninie stężonych kwasów mineralnych (pkt. 6.2.1.1.), wytrącenia z otrzymanego roztworu słabo rozpuszczalnych kwasów niobowych (tantalowych) za pomocą amoniaku (pkt. 6.2.1.2.) i przekształcenia ich w rozpuszczalne kompleksy za pomocą mieszaniny $H_2C_2O_4+H_2O_2$ (pkt. 6.2.1.3). W ten sam sposób przygotowywano roztwory na bazie czystego niobu wykorzystywane jako matryca wzorców kalibracyjnych.

Opracowując metodę ICP-OES oznaczania Ta w niobie i jego związkach należało również uwzględnić, iż oba pierwiastki charakteryzują bogate widma emisyjne, stąd wybór linii analitycznych tantalu, w celu uniknięcia możliwych koincydencji spektralnych z liniami analitycznymi niobu, powinien być niezwykle staranny. Do badań stosowano serie roboczych roztworów wzorcowych o rosnącej zawartości Ta, przygotowanych w szerokim zakresie wielkości stężeń ($0,01 \div 1 \mu\text{g/ml Ta}$), obciążonych matrycą niobową ($0,2\% Nb_2O_5$). Roztwory wprowadzano do plazmy ICP wykorzystując układ dedykowany do rozpylania roztworów zasolonych ($>5\% TDS$), w warunkach pracy spektrometru uznanych za optymalne. Wzorcowanie prowadzono dla wszystkich dostępnych linii analitycznych tantalu. Za kryterium weryfikacji ocen statystycznych przyjmowano poziom ufności $P=0,95$, a do weryfikacji hipotez statystycznych wyniki pomiarów nie obarczone błędem grubym (test Q Dixona-Deana). Na podstawie uzyskanych zależności: wielkości sygnałów analitycznych Ta (Cts/s) w funkcji stężeń ($\mu\text{g/ml Ta}$) i dla ustalonej optymalnej procedury przygotowania próbek niobu (pkt. 6.2.1), czułość dostępnych linii analitycznych Ta sprawdzono przez określenie współczynnika nachylenia (b) prostej regresji i jego istotności (test t -Studenta). Czułość metody określa tangens kąta nachylenia krzywej wzorcowej obliczony metodą najmniejszych kwadratów - im jest on większy tym większa jest czułość metody. Obliczona wartość t_b nie mniejsza niż wartość krytyczna t_{kr} dla $\alpha = 0,05$ poziomu istotności i $f = n-2$ stopni swobody, oznaczała, że wartość współczynnika jest istotna, a metoda jest czuła. Stosunkowo dobrą czułość i dobrą precyzję kalibracji ($<3\%$) zaobserwowano dla dwóch linii emisyjnych tantalu: 263,558 nm i 240,063 nm. Biorąc pod uwagę niskie granice

wykrywalności DL uzyskane dla obu tych linii (obliczone jako stosunek resztkowego odchylenia standardowego krzywej kalibracji s_y do jej nachylenia b - wartości współczynnika kierunkowego), wydawały się być one względnie najbardziej przydatne do określania śladowych zawartości $\leq 1 \times 10^{-3}\%$ Ta (w stosunku do Nb_2O_5), bez potrzeby jego wydzielenia z matrycy niobu. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Czulość i wykrywalność dla różnych linii emisyjnych tantalu

Linia emisyjna Ta [nm]	Interferencje spektralne Nb [nm]	Matryca Nb_2O_5 [%]	Parametry statystyczne prostej regresji: $y=a+bx$						DL [$\mu gTa/mL$]	MDL w stosunku do Nb_2O_5 [$\mu gTa/g$]
			v_m [%]	r^2	b [$\frac{Cts/s}{\mu g/mL} Ta$]	t_b	a [$\mu gTa/mL$]	s_y [Cts/s]		
226,230	226,152 226,213 226,322	0,2	8,5	0,9940	1582	$t_b > t_{crit}$	4	52	0,1	50
263,558	263,251 263,471 263,798	0,2	0,8	0,9999	1263	$t_b > t_{crit}$	0,1	4,1	0,01	5
240,063	239,849 240,534	0,2	1,1	0,9999	1178	$t_b > t_{crit}$	-0,06	5,2	0,02	10
228,916	228,635 228,887 229,568	0,2	2,6	0,9994	976	$t_b > t_{crit}$	-0,3	9,8	0,03	20
268,517	268,247 268,371 268,639	0,2	3,8	0,9980	819	$t_b > t_{crit}$	0,7	12	0,05	30
233,198	232,622 233,228 233,481	0,2	2,2	0,9996	632	$t_b > t_{crit}$	-0,2	5,3	0,03	20

v_m - precyzja (niepewność) kalibracji wyrażona współczynnikiem zmienności, r^2 - kwadrat współczynnika korelacji liniowej prostej regresji, b - współczynnik nachylenia prostej regresji, t_b - statystyka rozkładu t-Studenta współczynnika nachylenia b , a - współczynnik przesunięcia prostej regresji, s_y - resztkowe odchylenie standardowe; **DL** - granica wykrywalności, **MDL**—granica wykrywalności metody

Dokładność i precyzję oznaczeń zawartości tantalum dla wytypowanych linii emisyjnych tantalum (240,063 nm i 263,558 nm) sprawdzono testując odzyski analitu z wzbogaconych próbek niobowych, przy czym tantal w ilości zbliżonej do MDL dodawano do próbki po jej rozтворzeniu. Zauważono, że zawartość tantalum w tlenku niobu(V) o czystości 99,99% (Acros Organic) oznaczona metodą ICP-OES za pomocą dodatku wzorca na kilku poziomach stężeń w kilku równoległych seriach dla matrycy 0,2% Nb_2O_5 była dobra i mieściła się w przedziale wartości granicznej odzysku: $0,9 \div 1,1$ tylko dla linii 240,0 nm. Podobnie, powtarzalność metody wyznaczona w oparciu o rozstępy wyników pomiarowych uzyskiwanych przez tę samą osobę, dla tej samej próbki i w krótkim odstępie czasu potwierdziła akceptowalną precyzję w warunkach powtarzalności ($RSD < 10\%$) jedynie dla linii 240,0 nm, tabela 8. Z tych względów linię **240,0 nm** wybrano jako linię analityczną tantalum optymalną do dalszych badań.

Tabela 8. Dokładność i precyzja wytypowanych najbardziej czułych linii emisyjnych tantalum

Zawartość matrycy [jako % Nb_2O_5]	Ta dodany [$\mu g/g$] w odniesieniu do Nb_2O_5	Ta oznaczony w odniesieniu do Nb_2O_5 [$\mu g/g$]	
		Ta 240,063 nm	Ta 263,558 nm
0,2	5	$5,3 \pm 0,5$ $n=6$	$7,5 \pm 2,6$ $n=6$
	RSD, %	9,5	33,2
	Odzysk $R\%$	106	151
	F -test	$F_{eksp}=24,7 > F_{crit}(95\%, 5, 5)=7,15$	

Zawartość matrycy [jako % Nb ₂ O ₅]	Ta dodany [µg/g] w odniesieniu do Nb ₂ O ₅	Ta oznaczony w odniesieniu do Nb ₂ O ₅ [µg/g]	
		Ta 240,063 nm	Ta 263,558 nm
0,2	10	9,2±0,7 n=6	9,1±1,9 n=6
	RSD, %	7,5	19,8
	Odzysk R%	92,4	90,6
	F-test	$F_{\text{exp}}=6,61 < F_{\text{crit}}(95\%, 5, 5)=7,15$	
0,2	15	14,5±0,6 n=6	14,7±1,7 n=6
	RSD, %	4,3	10,9
	Odzysk R%	96,9	98,0
	F-test	$F_{\text{exp}}=6,72 < F_{\text{crit}}(95\%, 5, 5)=7,15$	

Poprawność opracowanej procedury analitycznej zweryfikowano poprzez przetestowanie odzysku analitu (na kilku wybranych poziomach stężeń w zakresie roboczym) przy użyciu próbek wzbogaconych (tantal został dodany do próbki niobu przed jej roztworzeniem) o różnym stopniu czystości, pochodzących od różnych producentów, jak również poprzez porównanie uzyskanych wyników z wynikami uzyskanymi metodą niezależną.

Tabela 9. Zestawienie wyników oznaczeń odzysku tantalu z próbki Nb₂O₅

Zawartość matrycy [jako % Nb ₂ O ₅]	Ta dodany [µg/g] w odniesieniu do Nb ₂ O ₅	Ta oznaczony w odniesieniu do Nb ₂ O ₅ [µg/g]
		Ta 240,0 nm
0,2	50	53,8±4,6 n=6
	RSD, %	8,1
	Odzysk R%	108
	(Dixon-Dean test-Q)	$Q_{\text{exp}}=0,070 < Q_{\text{crit}}(95\%, 6)=0,625$
0,2	250	232±6 n=6
	RSD, %	2,6
	Odzysk R%	93,1
	(Dixon-Dean test-Q)	$Q_{\text{exp}}=0,610 < Q_{\text{crit}}(95\%, 6)=0,625$
0,2	500	477±7 n=6
	RSD, %	1,4
	Odzysk R%	95,3
	(Dixon-Dean test-Q)	$Q_{\text{exp}}=0,610 < Q_{\text{crit}}(95\%, 6)=0,625$

Ustalono iż, odzyski tantalu w każdym przypadku były zadowalające, w zakresie od 95% do 108%, tabela 9. Podobnie wyniki odzysków tantalu otrzymane dla innych próbek niobowych o różnej czystości bliskie wartości 100% potwierdziły niezmiernie istotny z punktu widzenia użyteczności opracowanej procedury do bezpośredniego oznaczania tantalu w niobie fakt, że w trakcie konwersji próbek niobowych do roztworu, a dalej ich hydrolizy do kwasu niobowego Nb₂O₅ xH₂O i przekształcania go w rozpuszczalne kompleksy w mieszaninie H₂C₂O₄+H₂O₂ - tantal nie jest tracony i podlega tym samym przemianom chemicznym, co bliźniaczo podobny do niego niob, tabela 10.

Tabela 10. Zestawienie wyników oznaczeń odzysku tantalu z innych próbek niobowych

Związek niobu	Odzysk Ta (%)	
	Ta 240,0 nm	
	Dodatek Ta [µg/g w odniesieniu do Nb ₂ O ₅]	Odzysk Ta [%]
Nb ₂ O ₅ >99.9%, Schuchardt	100	99,0
Nb, 99.8%, Sigma Aldrich	100	95,4
NbCl ₅ , 98.9%, Acros Organics	100	95,1
NbF ₅ , 98%, Sigma Aldrich	100	102,4
NaNbO ₃ , techniczny	100	94,5
Średni odzysk Ta (%)	97,3±4,2, RSD=3,4%	

Ostatecznie opracowaną metodę oznaczania tantalum zweryfikowano za pomocą metody niezależnej – spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), którą uznano za metodę referencyjną. Próbkki niobu i standardy tantalum przygotowano zgodnie z ustalonymi procedurami (pkt. 6.2.1.) w postaci 0,2% roztworów matrycy (w odniesieniu do Nb₂O₅) w dwóch seriach: wzbogaconej i niewzbogaconej znaną ilością tantalum (100 µg/g Ta w odniesieniu do Nb₂O₅). Oznaczenia wykonano techniką ICP-OES, a następnie, po 1000-krotnym rozcieńczeniu, za pomocą ICP-MS. Otrzymane względne różnice między wynikami uzyskanymi za pomocą dwóch niezależnych metod dla różnych materiałów niobowych nie przekraczały 14%, tabela 11.

Tabela 11. Zestawienie wyników oznaczania zawartości tantalum w dostępnych handlowo związkach niobu, metodami ICP-MS i ICP-OES

Związek niobu	ICP-MS ¹⁸¹ Ta	ICP-OES Ta 240,0 nm	Błąd względny [%]
	Zawartość tantalum [µg/g]		
Nb ₂ O ₅ , Schuchardt, >99.9%	10,5	11,5	10
Nb, Sigma Aldrich, 99.8%	140	160	14
Nb ₂ O ₅ , Fluka >99.9%	590	670	14
NaNbO ₃ , techniczny	655	722	10
Nb ₂ O ₅ , POCH, techniczny	2160	2090	3

Wykorzystując fortyfikowane mieszaniny modelowe o znanej zawartości pierwiastków według doniesień literaturowych silnie interferujących pomiar spektrometryczny (Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe -100 ppm w/p na Nb₂O₅) oraz stałej, porównywalnej zawartości Ta (100 ppm w odniesieniu do Nb₂O₅) oszacowano również odporność opracowanej metodyki analitycznej na wpływ potencjalnych interferentów. Uzyskane w przypadku obu metod pomiarowych, średnie odzyski analitu (Ta) w roztworach modelowych mieściły się w dopuszczalnym przedziale odzysku 0,9÷1,1, co świadczyło o braku potencjalnych koincydencji ze strony badanych pierwiastków, tabela 12.

Tabela 12. Wpływ interferentów na oznaczanie tantalum techniką ICP-OES i ICP-MS

Dodatek pierwiastków interferujących (Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe, Cr) w odniesieniu do Nb ₂ O ₅ [µg/g]	Dodatek Ta w odniesieniu do Nb ₂ O ₅ [µg/g]	ICP-MS ¹⁸¹ Ta	ICP-OES Ta 240,0 nm
		Odzysk Ta (%)	
100	100	93,8	94,5

Podsumowując, przedstawiono wyniki badań będących efektem poszukiwania optymalnych warunków bezpośredniego oznaczania tantalum w niobie i jego związkach metodą optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES). Określono wpływ rodzaju roztworów poddawanych analizie oraz odpowiadających im układów rozpylających i wzbudzających a także wpływ składników matrycowych na czułość oznaczeń Ta w niobie techniką ICP-OES. Stwierdzono, że możliwe jest wprowadzanie Nb(V) i Ta(V) do plazmy ICP w postaci kompleksów fluorkowych, za pomocą odpornego na jony fluorkowe systemu wprowadzania próbek, niemniej czułość oznaczeń w tego typu układach jest niska. Zaproponowano ujednoliconą procedurę postępowania analitycznego pozwalającą w ostatecznym etapie na przeprowadzenie różnego typu próbek niobowych (metaliczny niob, tlenek

niobu(V), chlorek niobu(V), fluorek niobu(V) i niobian sodu(V)) w jednakową postać poddawaną analizie, w roztworach nie-fluorkowych, bez wcześniejszego rozdzielania tantalu od niobu. Metoda obejmuje rozтворzenie próbki (w mieszaninie HNO₃ i HF lub stężonego HCl), wytrącanie słabo rozpuszczalnych kwasów niobowych (tantalowych) (Nb₂O₅ (Ta₂O₅)×H₂O) z otrzymanego roztworu (za pomocą NH₃aq., przy pH=9) i przekształcenie ich w rozpuszczalne kompleksy (za pomocą mieszaniny H₂C₂O₄+H₂O₂). Ogromną zaletą opracowanej metody jest możliwość korzystania z tego samego ujednoliconego zestawu wzorców matrycowych dla wszystkich rodzajów analizowanych próbek niobowych. Zastosowanie roztworów szczawianowych kompleksów niobu(V) i tantalu(V) oraz elementów kwarcowych w aparacie ICP-OES zapewnia lepszy transport próbki i wzbudzenie tantalu oraz większą czułość metody, niezbędną do oznaczenia jego niskich zawartości w niobie i związkach niobu (na poziomie 10⁻³% Ta), ze stosunkowo dobrą precyzją (≤ 8% RSD) i dokładnością (R=0,9÷1,1) - metoda pozwala więc na oznaczenie Ta na poziomie porównywalnym z metodami wykorzystującymi wstępne wydzielenie tantalu z matrycy niobu. Względne różnice wyników uzyskanych dwiema niezależnymi metodami (ICP-OES i ICP-MS) nie przekraczają 14%, a obecność (w porównywalnych stężeniach) innych pierwiastków występujących w preparatach niobowych (Ti, W, Zr, Hf, Mo, V, Fe, Cr) nie wpływa istotnie na wyniki oznaczania tantalu (średni odzysk na poziomie R=94% Ta został potwierdzony przez dwie wspomniane metody).

7.2. Opracowanie metody ekstrakcji rozpuszczalnikowej do wstępnego zateżenia Ta(V) przed oznaczaniem jego śladowych zawartości w niobie i związkach niobu P-3

Biorąc pod uwagę wysokie czułości opracowanej metodyki analitycznej bezpośredniego oznaczania tantalu w niobie i jego związkach techniką ICP-OES stwierdzono, że metoda powinna umożliwić oznaczenie tantalu na jeszcze niższych poziomach (<10⁻³% Ta), co jednak nie było możliwe do sprawdzenia, z powodu braku dostępności odpowiednio czystych związków niobu (o zawartości <5·10⁻⁴ % Ta). Z tych względów do oznaczania coraz to mniejszych zawartości tantalu konieczne stało się opracowanie sposobu jego dokładnego wydzielenia z matrycy niobu i sprawdzenie efektywności takiego układu rozdzielczego dla możliwie najniższych zawartości tantalu w niobie (to jest dla wzrastających stosunków m⁰_{Nb} : m⁰_{Ta}).

W prowadzonych przez mnie badaniach, jako metodę rozdzielania wybrano metodę klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz fluorkowych kompleksów Nb(V) i Ta(V) tanim i powszechnie dostępnym rozpuszczalnikiem - ketonem metyloizobutylovym MIBK i sprawdzono jej efektywność w szerokim zakresie początkowych zawartości tantalu w matrycy niobu (1 < m⁰_{Nb} : m⁰_{Ta} ≤ 1 000 000) (pkt. 6.2.3).

Ponieważ tantal znajdujący się w fazie organicznej po ekstrakcji MIBK nie mógł być w niej bezpośrednio oznaczany techniką ICP-OES, określono wpływ składu mineralizatu, to jest wpływ stosowanych kwasów nieorganicznych i zmineralizowanej fazy organicznej na warunki wzbudzenia tantalu w plazmie ICP. W tym celu czysty niob, niezawierający tantalu (próba ślepa) ekstrahowano MIBK według ustalonej procedury. Po zmineralizowaniu fazy organicznej do roztworu dodawano znaną ilość wzorca Ta(V), całość odparowywano do pojawienia się dymów kwasu siarkowego(VI) i rozcieńczano do określonej objętości. W osobnych badaniach nad ustaleniem rodzaju stabilnego roztworu, w którym zawartość tantalu po oddzieleniu go od niobu mogłaby być oznaczana techniką ICP-OES stwierdzono, że zarówno dla roztworów zawierających tantal(V) w postaci kompleksów siarczanowych(VI), jak i w postaci kompleksów szczawianowych z dodatkiem H₂O₂ uzyskiwano wysokie wyniki odzysków Ta(V), nie różniące się istotnie statystycznie zarówno pod względem precyzji (test *F*), jak i pod względem dokładności (test *t*-Studenta), przy zastosowaniu odpowiednich standardów kalibracyjnych odwzorowujących skład matrycy oraz dla kilku różnych linii emisyjnych tantalu.

Przeprowadzone badania potwierdziły znaczący wpływ niecałkowicie rozłożonej fazy organicznej (MIBK) na warunki wzbudzenia i wyniki oznaczeń Ta w roztworach po ekstrakcji. Najmniejszych dodatków tantalu ($\leq 1000 \mu\text{g Ta}$) nie oznaczono w ogóle, a dla kolejnych poziomów dodatku w zakresie od 2000 do 10 000 $\mu\text{g Ta}$ odzyskano jedynie 36-80% wprowadzonej ilości, tabela 13. Stwierdzono, że odparowanie i mineralizacja fazy organicznej zawierającej tantal(V) po ekstrakcji prowadzą najprawdopodobniej do powstawania produktów zwęglenia będących źródłem strat analitu, ze względu na możliwość tworzenia trudno wzbudzalnych oraz słabo rozpuszczalnych związków tantalu, jak również ze względu na lotność niektórych fluorków tantalu (TaF₅).

Tabela 13. Wpływ matrycy zmineralizowanej fazy organicznej na wyniki oznaczeń tantalu (dla różnych poziomów jego dodatków)

Dodano [μg] Ta	Oznaczono [μg] Ta, n=6	Oznaczono [%] Ta, n=6	RSD[%]
500	-	-	-
1000	-	-	-
2000	720 \pm 240	36 \pm 12	31
4000	2480 \pm 400	62 \pm 10	16
10000	8300 \pm 1100	83 \pm 11	13

Silny wpływ matrycy otrzymanej po odparowaniu i mineralizacji ekstraktu na wyniki oznaczeń tantalu techniką ICP-OES, wymagał przeprowadzenia jego re-ekstrakcji do fazy wodnej przed dalszym oznaczaniem (pkt. 6.2.4). Spośród czterech testowanych re-ekstrahentów najlepszy odzysk Ta(V) otrzymano dla 4% roztworu szczawianu amonu, który był wykorzystywany w dalszych badaniach jako optymalny. Ponowna ekstrakcja tantalu(V) do fazy wodnej pozwoliła uzyskać wiarygodne wyniki oznaczeń tantalu, co nie było możliwe do osiągnięcia przy użyciu bezpośredniego pomiaru w warstwie organicznej lub po odparowaniu ketonu i mineralizacji jego pozostałości. Prowadząc, według ustalonej procedury 1-stopniową ekstrakcję MIBK próbek niobu metalicznego

o znanej zawartości (158 ppm Ta) i kilkukrotną re-ekstrakcją potwierdzono, że już 1-stopniowa re-ekstrakcja 4% roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ zapewnia pełne rozdzielenie tantal(V) od niobu(V), tabela 14.

Tabela 14. Wyniki oznaczeń zawartości Ta po ekstrakcji MIBK i 4-krotnej re-ekstrakcji niobu metalicznego (Sigma Aldrich, 99,8% o zawartości 158 ppm Ta) 4% roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

n-stopień re-ekstrakcji	ppm Ta w/p na Nb
1	160 ± 8
2	<5
3	<5
4	<5

W kolejnych badaniach stwierdzono, że stężenie wolnych jonów fluorkowych (będące różnicą między całkowitym stężeniem jonów F^- w układzie a stężeniem F^- związanym w kompleksach fluorkowych niobu(V) i tantal(V)) w roztworach poddawanych ekstrakcji MIBK i re-ekstrakcji szczawianem amonu ma niezmiernie istotny wpływ na skuteczność procesu separacji i wymaga ścisłej kontroli – odzyski Ta $R \sim 100\%$ osiągnęto jedynie w roztworach o stężeniu wolnych F^- bliskim zeru, tabela 15.

Tabela 15. Wpływ ilości wolnego kwasu HF na wyniki re-ekstrakcji Ta

$m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0$	Stężenie molowe [M] kwasu HF w roztworze poddawany ekstrakcji MIBK	Średni odzysk tantal(V) w fazie wodnej po re-ekstrakcji, R [%], n=3
1000 : 1	3,4	42 ± 7
1000 : 1	2,3	53 ± 4
1000 : 1	1,1	58 ± 4
1000 : 1	~0	94 ± 5

Kontrolę zawartości F^- prowadzono metodą potencjometryczną z wykorzystaniem jonoselektywnej elektrody membranowej czulej na jony fluorkowe. Duże znaczenie dla wiarygodności uzyskiwanych wyników oznaczeń zawartości fluoru miał wybór odpowiedniego buforu (wzmacniacza siły jonowej). Zastosowana metodyka z dodatkiem TISAB II (0,01M kwas cykloheksanodiaminetetraoctowy (CDTA) + 1M NaCl + 1M CH_3COOH ; $\text{pH} = 5,0 \div 5,4$) okazała się być dokładna - z wprowadzonych przed mineralizacją 3000 mg F^- oznaczono w roztworze 2999 mg F^- (po mineralizacji i uwolnieniu związanych w kompleks z niobem jonów F^- przez strącanie $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) i selektywna – obecność jonów fluorkowych związanych w kompleksy niobu nie przeszkadzała w oznaczeniu F^- (z dodanych 3000 mg F^- po odjęciu 123 mg F^- teoretycznie związanych w kompleks z niobem, czyli 2877 mg F^- wolnych jonów F^- oznaczono w roztworze 2878 mg F^-). Ponadto stwierdzono, że łagodne odparowywanie roztworu do lekko zwilżalnej pozostałości pozwala niemal całkowicie usunąć wolne jony F^- (w >99%), co warunkuje efektywną separację tantal(V) od niobu(V) (bez strat F^- związanego w kompleks niobowy), tabela 16.

Tabela 16. Sprawdzenie selektywności metody oznaczania F⁻

Użyta do mineralizacji niobu	Ilość F ⁻ , [mg]			
	Oznaczona w roztworze po mineralizacji niobu			
	Bez odparowania do lekko zwilżalnej pozostałości (1)	Bez odparowania do lekko zwilżalnej pozostałości i po strąceniu Nb ₂ O ₅ ·H ₂ O (2)	Po odparowaniu do lekko zwilżalnej pozostałości (3)	Po odparowaniu do lekko zwilżalnej pozostałości i po strąceniu niobu (4)
3000	2878	2999	0,540	122 (123*)

*teoretyczna (w stosunku do użytej odważki Nb) ilość mg F⁻ związana w kompleks [NbOF₄]

Dla ustalonych optymalnych warunków przygotowania roztworów próbek niobowo-tantalowych (6.2.2), ekstrakcji MIBK (6.2.3) i re-ekstrakcji roztworem (NH₄)₂C₂O₄ (6.2.4) wykazano następnie skuteczność opracowanej metody separacji tantalu(V) przy różnych stosunkach m_{Nb}⁰ : m_{Ta}⁰.

W optymalnych warunkach kwasowości ustalanych indywidualnie dla różnych początkowych stosunków stężeń niobu do tantalu (tabela 6), współczynniki odzysku tantalu R [%] z fazy szczawianowej obliczone jako iloraz ilości tantalu w fazie wodnej po re-ekstrakcji (m_{H₂O} [μg Ta]) do jego całkowitej ilości w roztworze przed ekstrakcją (m_T [μg Ta]), oznaczone techniką ICP-OES były bardzo wysokie (94÷108%), wykazywały mały rozrzut wokół wartości średniej (RSD ≤5%) i praktycznie nie zależały od początkowych ilości niobu(V) do tantalu(V) (z wyjątkiem ich równorzędnych ilości), tabela 17.

Tabela 17. Wyniki re-ekstrakcji Ta z fazy organicznej MIBK do roztworu (NH₄)₂C₂O₄ dla różnych początkowych stosunków stężeń m_{Nb}⁰ : m_{Ta}⁰

Stosunek Nb : Ta	Zawartość Nb w roztworze [ug]	Zawartość Ta w roztworze [ug]	Odzysk Ta, R [%], (n=5), $\bar{x} \pm \frac{t_{(95\%,4)} \cdot s}{\sqrt{n}}$	(n=5) RSD [%]
1 : 1	150000	150000	70 ± 4	4,6
10 : 1	150000	15000	98 ± 2	1,6
100 : 1	150000	1500	97 ± 2	1,6
1 000 : 1	150000	150	98 ± 4	3,3
10 000 : 1	150000	15	103 ± 5	3,9

Do obliczenia współczynników odzysku przy najwyższych stosunkach m_{Nb}⁰ : m_{Ta}⁰ = 1 000 000 : 1 i 100 000:1, konieczne było wcześniejsze określenie zawartości Ta w uprzednio oczyszczonym (zerowym) roztworze niobu i na podstawie znalezionych wartości odchyłeń standardowych s wyznaczenie granicy wykrywalności metody LOD. Wyniki podano w tabeli 18.

Tabela 18. Wyniki re-ekstrakcji Ta z fazy organicznej MIBK do roztworu (NH₄)₂C₂O₄ dla oczyszczonego (zerowego) roztworu niobu

Nb dodany [μg]	Ta dodany [μg]	Ta oznaczony \bar{x} [μg]	s [μg]	RSD [%] $\frac{s \cdot 100}{\bar{x}}$	n	t _(2; 95%)	LOD = $\bar{x} + t_{(2; 95\%)} \cdot s$ [μg]	$\frac{LOD}{\bar{x}}$
150000	0	0,0054	0,0041	75	3	4,303	0,023	4,24

Biorąc pod uwagę, że zawartość Ta oznaczona w zerowym roztworze niobu była ponad 4-krotnie mniejsza niż granica wykrywalności i wyniosła: $0 < (m^0_{Ta}) < 0,023 \mu\text{g}$, obliczono odzysk Ta(V) podczas jego oddzielania od Nb(V) za pomocą ekstrakcji MIBK i re-ekstrakcji $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ dla najwyższych stosunków $m^0_{Nb} : m^0_{Ta}$. Uzyskane wyniki podano w tabeli 19.

Tabela 19. Wyniki odzysku Ta(V) przy najwyższych stosunkach $m^0_{Nb} : m^0_{Ta}$: A – 100 000, B – 1 000 000 przy zastosowaniu ustalonej procedury ekstrakcji MIBK i re-ekstrakcji roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($n = 5$, dla każdego stosunku $m^0_{Nb} : m^0_{Ta}$), ilość Nb dodana - 150000 [μg]

$\frac{m^0_{Nb}}{m^0_{Ta}}$	Ta dodany [μg]	Ta obecny w ślepej [μg]		(ΣTa) przed ekstrakcją [μg]		Ta oznaczony \bar{x} [μg]	s [μg]	RSD [%]	$\frac{t_{(95\%;4)} \cdot s}{\sqrt{n}}$ [μg]	Średni odzysk Ta \bar{R} [%]		Odzysk Ta R [%]	
		min.	MAX	min.	MAX					min ¹	MAX ²	min ³	MAX ⁴
A	1,50	0	0,023	1,50	1,52	1,45	0,085	5,9	0,105	95	97	88	104
B	0,150	0	0,023	0,150	0,173	0,162	0,041	25	0,0508	94	108	64	142

$$1 \quad \bar{R}_{\min} = \frac{\bar{x} \cdot 100}{(\Sigma Ta)_{\text{MAX}}} [\%] \quad 2 \quad \bar{R}_{\text{MAX}} = \frac{\bar{x} \cdot 100}{(\Sigma Ta)_{\min}} [\%] \quad 3 \quad R_{\min} = \frac{\left(\frac{\bar{x} - t_{(95\%;4)} \cdot s}{\sqrt{n}} \right) \cdot 100}{(\Sigma Ta)_{\text{MAX}}} [\%] \quad 4 \quad R_{\text{MAX}} = \frac{\left(\frac{\bar{x} + t_{(95\%;4)} \cdot s}{\sqrt{n}} \right) \cdot 100}{(\Sigma Ta)_{\min}} [\%]$$

Zawartości tantalum w oczyszczonych roztworach niobu po ekstrakcji oraz w przypadku ekstrakcji najniższego jego dodatku (0,15 μg Ta) oznaczano techniką spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS). Metoda ICP-MS oferowała znacznie lepszą czułość oznaczania niż ICP-OES, a układ rozdzielczy wymagał szczególnej staranności postępowania, w szczególności odnośnie czystości stosowanych naczyń miarowych (przemywanie 4% r-rem szczawianu amonu z dodatkiem H_2O_2), obniżenia zawartości wolnych jonów fluorkowych w roztworach poddawanych ekstrakcji (do wartości $< 100 \text{ mg/L F}^-$) oraz sposobu przygotowania krzywych kalibracyjnych (trwałość w dniu pomiaru, dopasowanie składu wzorców do składu matrycy próbek).

Do oceny dokładności i poprawności opracowanej procedury ekstrakcyjnego rozdzielania tantalum od niobu wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia – roztwór zawierający znaną ilość tantalum w matrycy niobowej (100 ppm Ta w/p na Nb, ślady $\text{HF} + \text{HNO}_3$). Uzyskane wyniki średniej zawartości tantalum oznaczone techniką ICP-OES w re-ekstraktach, nie różniły się istotnie statystycznie pod względem dokładności od wartości certyfikowanej, tabela 20.

Tabela 20. Wyniki oznaczania zawartości Ta w roztworze CRM zawierającym 100 ppm Ta w stosunku do niobu opracowaną metodą ($n = 3$)

Wartość certyfikowana, ppm Ta w/p na Nb,	Wartość oznaczona, ppm Ta w/p na Nb
100 ± 0,7	99,9 ± 1,6
Test t-Studenta Porównanie wartości średniej z wartością prawdziwą	$t_{\text{eksp}} = 0,168 < t_{\text{kryt}}(95\%, 2) = 4,303$

Ostatecznie, wyniki oznaczeń zawartości tantalum uzyskane po jego wydzielaniu z matrycy niobowej metodą ekstrakcji MIBK i re-ekstrakcji szczawianem amonu, porównano z wynikami uzyskanymi metodą bezpośredniego oznaczania Ta w obecności niobu, polegającą na hydrolizie różnych związków niobu do kwasu niobowego, a dalej kompleksowaniu go w środowisku kwasu

szczawowego zawierającego kontrolowany dodatek ditlenku diwodoru. Względne różnice wyników oznaczeń tantalum w dostępnych handlowo preparatach niobowych uzyskane tymi dwiema niezależnymi wyniosły $\leq 9\%$, co świadczyło o ich dużej zgodności, tabela 21.

Tabela 21. Porównanie wyników oznaczeń zawartości Ta w preparatach niobowych metodą bezpośrednią oraz po wstępnym oddzieleniu od matrycy metodą ekstrakcji MIBK i re-ekstrakcji $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Badany związek niobu	Metoda bezpośrednia	Metoda LLE	Błąd względny metod, [%]	Metoda LLE	
	Zawartość Ta, [ppm]			Odzysk Ta, [%]	Odzysk Nb, [%]
Nb ₂ O ₅ , Schuchardt, >99,9%	12	13	8,3	108	0,3
Nb, Sigma Aldrich, 99,8%	160	160	-	100	0,4
Nb ₂ O ₅ , Fluka, 99,9%	670	700	4,5	104	0,5
NaNbO ₃ , POCH, techniczny	720	700	-2,8	97	0,2
Nb ₂ O ₅ , POCH, techniczny	2100	1990	-5,2	95	0,3

Podsumowując, opracowana metoda ekstrakcji kompleksów fluorkowych niobu(V) i tantalum(V) ketonem metyloizobutylowym MIBK i re-ekstrakcji Ta(V) 4% roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ jest skuteczna w ich rozdzielaniu w szerokim zakresie początkowych stężeń ($10 < m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 \leq 1\ 000\ 000$), pod warunkiem ścisłego monitorowania stężenia kwasu fluorowodorowego w układzie, co jest czynnikiem kluczowym decydującym o efektywności całego procesu separacji. W optymalnych warunkach kwasowości (ustalonych indywidualnie dla różnych początkowych stosunków stężeń niobu do tantalum) metoda pozwala uzyskać bardzo wysokie odzyski tantalum do fazy szczawianowej ($94 \div 108\%$), o małym rozrzucie wokół wartości średniej ($\text{RSD} \leq 5\%$, z wyjątkiem przypadku $m_{\text{Nb}}^0 : m_{\text{Ta}}^0 = 1000\ 000 : 1$) i praktycznie niezależne od wielkości stosunku ilości niobu do tantalum (z wyjątkiem ich ilości równorzędnych). Wpływ składu matrycy re-ekstraktu na warunki wzbudzenia tantalum w plazmie ICP-OES (ICP-MS) jest pomijalny, a nieznaczna ilość niobu oraz innych zanieczyszczeń współekstrahująca się z tantalum nie przeszkadza w jego oznaczaniu, również sam proces odparowywania roztworów fluorkowych zawierających tantalum w układach otwartych nie przyczynia się do jego istotnych strat mimo lotności niektórych fluorków tantalum, podobnie kwasy nieorganiczne a także inne substancje (oranż metylowy - wskaźnik) dodawane do roztworów nie wpływają w znaczący sposób na wyniki analizy zawartości Ta tą techniką. Względne różnice wyników oznaczeń tantalum w dostępnych handlowo preparatach niobowych uzyskane metodą bezpośrednią oraz po wydzieleniu Ta z matrycy niobu nie przekraczają 9%.

Ogromną zaletą opracowanej metody jest brak konieczności stosowania matrycowych wzorców kalibracyjnych wymagających użycia czystych związków niobu oraz ich pracochłonnego przygotowania. Poza koniecznością odparowania wolnych jonów fluorkowych z roztworu po mineralizacji próbki opracowana procedura nie różni się od innych, pod względem czasochłonności. Ustalona efektywność ekstrakcji tantalum na poziomie $1 \div 100$ ppm pozwala zalecić tę procedurę do wstępnego zateżenia tantalum przed jego oznaczeniem w niobie oraz jego związkach na poziomie $10^{-4} \div 10^{-3}\%$ Ta (w stosunku do Nb) co nie było do tej pory możliwe do wykonania przy użyciu

znanych metod. Procedura wymaga jednak zachowania szczególnej staranności, zwłaszcza w odniesieniu do czystości stosowanych naczyń laboratoryjnych wykonanych z tworzywa (pamięć ścianki powodująca konieczność wielokrotnego płukania MIBK i roztworami szczawianów z dodatkiem H_2O_2), obniżenia zawartości wolnych F^- w roztworach poddawanych ekstrakcji oraz sposobu uzyskiwania krzywych analitycznych odwzorowujących skład matrycy (stabilność w dniu pomiaru). Wypracowane badania wskazują na możliwość otrzymania tą metodą preparatów niobowych zawierających nawet <1 ppm Ta (w stosunku do Nb), niezbędnych do sporządzania roztworów czystych matryc dla wzorców lub materiałów odniesienia CRM użytecznych w oznaczaniu Ta w niobie i jego związkach na znacznie niższym poziomie niż obecnie możliwy.

7.3. Zastosowanie sorbentów impregnowanych rozpuszczalnikiem do celów separacji tantalu od niobu przy użyciu kolumn ze złożem stałym P-5

Prowadzenie ekstrakcji rozpuszczalnikowej w układzie ciecz-ciecz w klasycznym wariacie, stwarza pewne zagrożenia ekologiczne wynikające chociażby z generowania dużych ilości toksycznych odpadów (zużyty keton), jest również procesem niekorzystnym ekonomicznie (straty rozpuszczalnika na skutek jego lotności oraz częściowa mieszalność w fazie wodnej), co poważnie ogranicza możliwości zastosowania go w przemyśle w powiększonej skali. Stwierdzono, że rozwiązaniem tego typu problemów może być wykorzystanie inkludowanych materiałów sorpcyjnych, których specyficzne cechy adsorpcyjne projektowane są w wyniku impregnacji różnymi roztworami, na przykład rozpuszczalnikami organicznymi odpowiednimi do celów ekstrakcji jonów metali. W tego typu układach straty rozpuszczalnika, będącego jednocześnie ekstrahentem, zostają silnie ograniczone w wyniku unieruchomienia w porach złoża sorbentu, dzięki czemu osiąga się znaczne zminimalizowanie problemów korozyjności aparatury, jak również względów ekologicznych i ekonomicznych procesu.

Celem badań podjętych na tym etapie pracy było opracowanie oraz sprawdzenie efektywności oddzielania śladowych ilości tantalu(V) od niobu(V) z wykorzystaniem modyfikowanych sorbentów, metodą chromatografii ekstrakcyjnej w układzie odwróconych faz i zaproponowanie układu rozdzielczego, który posłużyłby do opracowania nowego, nieopisanego do tej pory w literaturze, sposobu preparatyki związków niobu o wysokiej czystości.

Do badań w warunkach statycznych (pkt. 6.2.5) wybrano kilka materiałów sorpcyjnych: były to węgle aktywne (C1-C2), karbonizowane wytloki owocowe (C3-C4) oraz kilka innych materiałów (silnie zasadowy anionit - Biorad AG® 1-X8 (Cl^-) zawierający czwartorzędowe grupy amoniowe (S1), silnie kwasowy kationit - AMBERLITE™ IRC120 (Na^+) zawierający grupy sulfonowe (S2), bentonit (S3), wymiennicz celulozowy DEAE 52 zawierający grupy dietyloaminoetylowe (S4) i pianka

poliuretanowa PUR (S5)), których powierzchnię impregnowano MIBK sposobem próżniowym i pozostawiano do osiągnięcia stanu powietrznie-suchego.

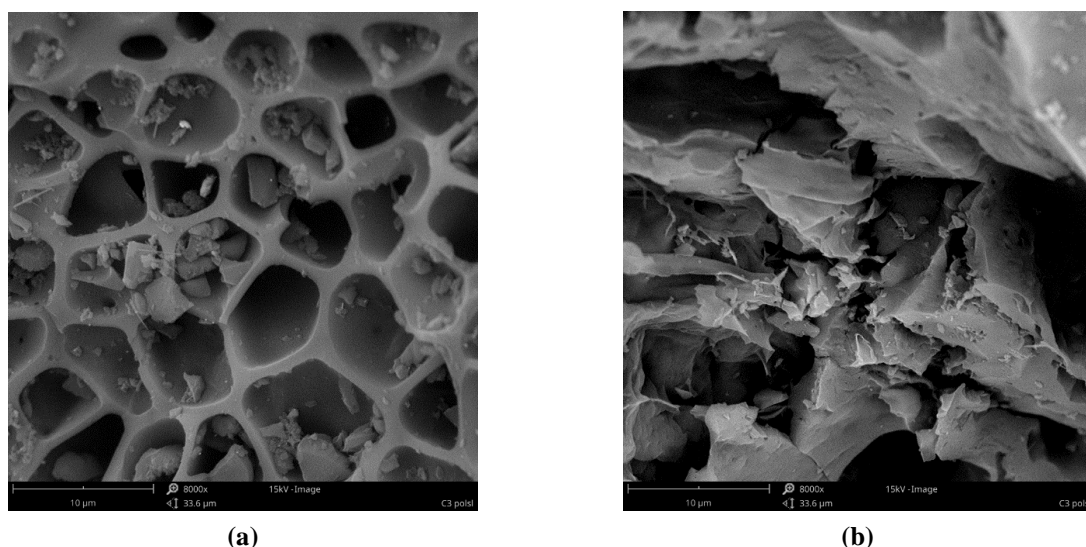
Niektóre z tych materiałów (węgle aktywne) przed obciążeniem rozpuszczalnikiem wstępnie scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Na podstawie otrzymanych mikrografii SEM, jako najlepsze nośniki rozpuszczalnika organicznego wytypowano węgle aktywne C1 i C2, charakteryzujące się dość dobrze rozwiniętą powierzchnią i strukturą makroporową w odróżnieniu od węgla: C3 (karbonizowane wytloki z czarnej porzeczki) i C4 (karbonizowane wytloki z aronii).

Dla wszystkich impregnowanych sorbentów, wyznaczono następnie wydajność ekstrakcji (E (%)) oraz współczynniki separacji (SF) Ta(V) od Nb(V) w warunkach statycznych, z roztworu modelowego zawierającego ich fluorkowe kompleksy (178 ppm Ta w/p na Nb), (pkt. 6.2.5).

Zawartość tantalu w roztworach po oddzieleniu sorbentu mierzono techniką ICP-OES, do krzywej wzorcowej sporządzonej na matrycy niobu. Wykorzystywane do tego celu wzorce na bazie czystego niobu, otrzymywano równoległe, w trakcie badań nad separacją obu pierwiastków, metodą klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz.

Najlepsze wyniki separacji tantalu(V) od niobu(V) uzyskano dla modyfikowanych rozpuszczalnikiem węgla aktywnych C1-C2 ($E_{Ta} > 97\%$), pianek poliuretanowych PUR ($E_{Ta} = 95\%$) oraz zwęglonych wytlóków owocowych C3-C4 ($E_{Ta} > 80\%$). Bardzo dobrą sorpcję Ta(V) obserwowano również na modyfikowanym MIBK silnie zasadowym anionicie ($E_{Ta} = 96\%$), natomiast pierwiastek ten był bardzo słabo zatrzymywany przez impregnowany kationit ($E_{Ta} = 3,4\%$).

Niob(V), w przeciwieństwie do tantalu(V), nie był zatrzymywany przez żadne impregnowane materiały węglowe (C1-C4), jak również PUR ($E_{Nb} \sim 0$). Najwyższą skutecznością usuwania niobu(V) ($E_{Nb} = 74\%$) charakteryzował się bentonit nasączony MIBK, a jego umiarkowaną sorpcję obserwowano na modyfikowanym ketonem silnie zasadowym anionicie ($E_{Nb} = 41\%$).



Rys. 2. Mikrografie SEM węgla C1 (powiększenie 8000 \times), (węgiel aktywny o wielkości ziaren $0,5 \div 0,75$ mm).

W przypadku gdy, wyniki oznaczeń niobu przed i po kontakcie z materiałem impregnowanym MIBK nie różniły się znacząco ($E_{Nb} \sim 0$), do obliczeń współczynnika separacji przyjmowano wartość maksymalnego błędu oznaczenia niobu oszacowanego na poziomie 1,5%; pozwoliło to na określenie minimalnych możliwych współczynników separacji dla badanych układów i ich porównanie. Najwyższy współczynnik separacji tantal(V) od niobu(V) w warunkach statycznych uzyskano dla materiałów opartych na węglach aktywnych C1-C2 (>2123). Do badań w warunkach dynamicznych wybrano węgiel aktywny charakteryzujący się większym uziarnieniem (C1, rys.2) jako materiał odpowiedni do prowadzenia rozdziałów w układzie kolumnowym bez ryzyka blokowania przepływu przez zbite wypełnienie kolumny, tabela 22.

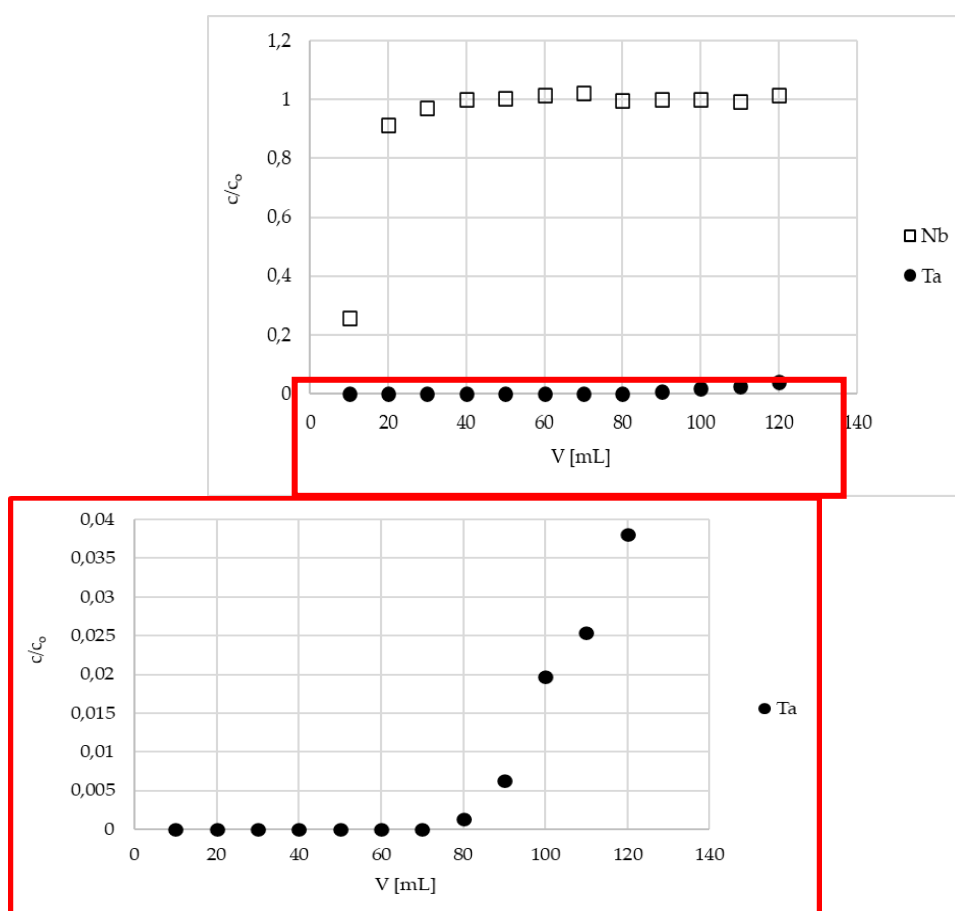
Tabela 22. Efektywność usuwania i współczynnik separacji tantal(V) i niobu(V) na różnych materiałach impregnowanych MIBK

Material modyfikowany MIBK	Efektywność usunięcia Ta E_{Ta} (%)	Efektywność usunięcia Nb E_{Nb} (%)	Współczynnik separacji SF
C1 Węgiel aktywny	>97	<1,5 *	>2123
C2 Sproszkowany węgiel aktywny	>97	<1,5 *	>2123
C3 Karbonizowane wytloki z porzeczeki	81	<1,5 *	>280
C4 Karbonizowane wytloki z aronii	85	<1,5 *	>372
S1 Anionit silnie zasadowy	96	41	35
S2 Kationit silnie kwasowy	3,4	9,6	0,3
S3 Bentonit	82	74	1,6
S4 Wymieniacz celulozowy	45	14	5,0
S5 Pianka PUR	95	<1,5 *	>1248

* Skuteczność usuwania jest bliska 0%, ale uwzględniono maksymalny oszacowany błąd oznaczenia zawartości Nb

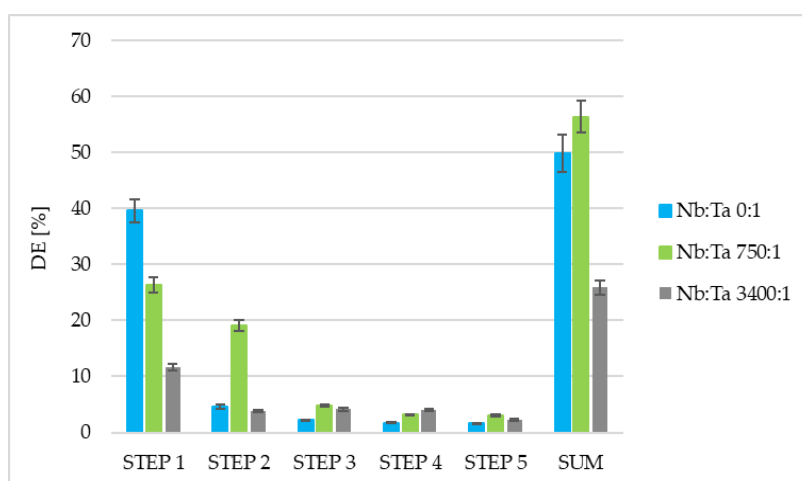
W warunkach dynamicznych niob(V) i tantal(V) podawano na kolumnę z LDPE wypełnioną modyfikowanym węglem aktywnym C1, uprzednio przemytym roztworem kwasu fluorowodorowego o stężeniu 0,004% HF, w roztworze zawierającym śladowe ilości wolnych jonów fluorkowych, korzystnie o stężeniu $0,001 \div 0,01\%$ F⁻ (pkt. 6.2.6). Roztwory o różnym stosunku wagowym $m_{Nb}^0 : m_{Ta}^0$ przepompowywano przez kolumnę ze stałą optymalną prędkością przepływu (0,2 ml/min) wytypowaną na podstawie wyników odrębnych badań (w zakresie kinetycznym: 0,2÷1 ml/min). W tych warunkach niob(V) nie był zatrzymywany na złożu kolumny. Obserwowane niższe stężenie niobu(V) w pierwszej odbieranej z kolumny frakcji było wynikiem rozcieńczania roztworu zasilającego roztworem 0,004% HF (który pozostawał między ziarnami złoża po procesie obróbki wstępnej) i strącania się osadu kwasu niobowego ($Nb_2O_5 \cdot x H_2O$). Zmniejszyło to ogólny uzysk niobu w procesie jego oczyszczania z tantal(V), jednak wynikające stąd straty niobu w proponowanym układzie nie były duże i wynosiły ok. 5÷10%, w zależności od czystości produktu końcowego.

Krzywe przebiecia tantal(V) świadczyły o wysokim powinowactwie jonów tantal(V) do węgla aktywnego C1 impregnowanego MIBK, a tym samym o wysokim potencjale oczyszczenia niobu(V) z tantal(V). Wydajność operacyjna tantal(V) różniła się w zależności od pożądanej czystości niobu i początkowego stosunku $m_{Nb}^0 : m_{Ta}^0$. Najbardziej imponującym wynikiem było otrzymanie 70 mL roztworu niobu(V) o bardzo niskiej zawartości tantal (0,027 ppm Ta w/p na Nb) z wydajnością 88,4% niobu i współczynnikiem oczyszczenia równym 35 037, z roztworu o zawartości 946 ppm tantal(V) w odniesieniu do niobu(V), rys.3. Biorąc pod uwagę najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące wydzielania niobu i tantal z ich rud oraz ich późniejszej separacji, dla których poziom oczyszczania nie był zbyt głęboki (najwyższa podana czystość niobu wyniosła około 99,5% [130], 99% [146], 98,88% [147], czy 87% [148]), można uznać, że preparaty niobowe zawierające tantal na poziomie 1000 ppm są dość powszechnie dostępne w handlu. Mogłyby więc stanowić potencjalne źródło surowców do wytwarzania bardzo czystych matryc niobowych, obecnie na rynku niedostępnych, zaproponowaną metodą.



Rys. 3. Krzywe przebiecia Nb i Ta na kolumnie ze stałym złożem z węglem aktywnym impregnowanym MIBK ($m = 3,5$ g, $h = 18$ cm, $d = 0,8$ cm, przepływ = $0,2$ mL/min, stosunek wagowy roztworu zasilającego Nb:Ta = 1000:1, temp. = 22 ± 1 °C).

Badania desorpcji prowadzono w warunkach statycznych, wykorzystując roztwory szczawianu amonu bądź nadtlenu diwodoru, tworzące z jonami tantal(V) stabilne kompleksy anionowe (pkt. 6.2.5.1). Poprzez analogię do metody klasycznej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz przyjęto, że tantal był zatrzymywany na kolumnie w unieruchomionym MIBK jako jon $[\text{TaF}_7]^{2-}$, natomiast jony $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ współlistniały z jonami $[\text{TaF}_7]^{2-}$ w roztworze wodnym o niskiej zawartości fluorków i nie ulegały ekstrakcji do fazy organicznej [25]. Podczas desorpcji (re-ekstrakcji) 4% roztworem szczawianu amonu tantal(V) desorbował się najprawdopodobniej w formie jonów $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ [22,25], a przy desorpcji 15% roztworem nadtlenu diwodoru jako jony $[\text{Ta}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{2-}$ [44]. Proces desorpcji prowadzono w pięciu etapach. Najlepszą efektywność desorpcji uzyskano dla 4% roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, który pozwolił na odzyskanie około 50% zawartości tantal(V) zatrzymanego na złożu, przy czym zdecydowaną jego większość odzyskiwano już w pierwszym i drugim etapie procesu (rys.4). Obniżenie ilości tantal(III) zaadsorbowanego na węglu aktywnym impregnowanym MIBK powodowało spadek efektywności desorpcji. Założono, że jest to wynikiem wiązania części jonów tantal(V) przez węgiel aktywny (w dodatkowych badaniach potwierdzono pewną pojemność sorpcyjną węgla aktywnego wobec tantal(V)) i efekt ten (jako stały dla danej ilości węgla) był bardziej znaczący w przypadku desorpcji, gdy całkowita ilość tantal(III) zatrzymanego na impregnowanym węglu była niewielka. Dodatkowo obliczono, że względny procent tantal(III) usuniętego w pierwszym etapie desorpcji w stosunku do całkowitego tantal(III) zdesorbowanego w danym eksperymencie (etapy 1÷5, tj. 100%) był podobny dla mniejszych ilości tantal(III) zatrzymywanych na węglu impregnowanym MIBK (Nb:Ta 750:1 i 3500:1), a w kolejnych etapach wraz z malejącą ilością tantal(III) na sorbencie coraz trudniej było ten pierwiastek wymyć. Wydaje się, że skutecznym rozwiązaniem problemu wynikającego z trudności w odzyskiwaniu zaadsorbowanego na złożu tantal(III) byłoby jego wypalenie w temperaturze bliskiej 600 °C i odzysk tantal(III) z pozostałości.



Rys. 4. Wydajność desorpcji różnych ilości tantal(III) z węgla aktywnego impregnowanego MIBK przy użyciu 4% roztworu szczawianu amonu ($m = 3 \text{ g}$, $V = 40 \text{ mL}$, $t = 15 \text{ min}$, $\text{temp.} = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, a liczba kroków: 5).

Podsumowując, zaproponowano nowy, bardzo wydajny układ do rozdzielania śladowych ilości Ta(V) od Nb(V) metodą chromatografii ekstrakcyjnej z wykorzystaniem węgla aktywnego impregnowanego MIBK. Zastosowany sorbent jest tani, łatwy do przygotowania i selektywny w stosunku do tantalu w układach zawierających kompleksy fluorkowe Nb(V) i Ta(V). Badania w warunkach dynamicznych z zastosowaniem kolumn wypełnionych tego typu złożem wykazały możliwość otrzymania roztworu niobu o bardzo wysokiej czystości (0,027 ppm Ta w stosunku do Nb) z wydajnością niobu 88,4%, z roztworu o stosunku wagowym $m_{\text{Nb}}^0:m_{\text{Ta}}^0=1000:1$. Oznacza to, że osiągnięty w jednym kroku współczynnik oczyszczania wyniósł 35000, co jest dużym osiągnięciem. Ze względu na niepełną desorpcję tantalu, zaproponowano utylizację zużytego sorbentu po procesie w wyniku jego spalania z jednoczesnym odzyskiem tantalu, co przyjęto jako metodę dopuszczalną biorąc pod uwagę fakt, że skala otrzymywanych substancji (bardzo czystych związków niobu) jest niewielka.

Otrzymane wyniki badań wskazują na możliwość zastosowania opracowanej metodyki do celów głębokiego oczyszczania związków niobu i wytwarzania wzorców o bardzo niskiej zawartości tantalu (~0,03 ppm Ta w/p na Nb). Związki takie są bardzo interesujące, zwłaszcza do celów kontroli jakości w produkcji stali niobowych klasy reaktorowej, czy dla rozwoju nowych metod separacji lub metod analitycznych, dla których bardzo czyste matryce niobu są kluczowe (sporządzanie matrycowych roztworów wzorcowych lub CRM) by umożliwić obniżenie granicy oznaczalności tantalu w niobie bardziej osiągalnymi niż ICP-MS metodami instrumentalnymi do poziomu oznaczalności (LOQ = $<10^{-4}\%$ Ta w/p na Nb), co nie jest obecnie możliwe z powodu braku dostępności na rynku tego typu preparatów.

Dedykowanie opracowanej metody do otrzymywania ultraczystych związków w małej skali uzasadnia również stosowanie niewielkich ilości HF, niezalecanych ze względów bezpieczeństwa, a którego obecność zapewnia tak doskonały efekt separacji. Należy podkreślić, że w najnowszej literaturze układy fluorkowe do separacji Nb(V) i Ta(V) są nadal chętnie stosowane [40,45], choć stopniowo spotkać się można z próbami ich eliminacji, na przykład w układach szczawianowych [46,47], fosforanowych [48] czy elektrochemicznych [49], co stanowi obiecujący kierunek przemysłowej separacji tych pierwiastków.

8. Dorobek

Publikacje nie związane z doktoratem:

Publikacje w czasopismach indeksowanych w JCR:

Stempkowska, A., Mastalska-Popławska, J., Izak, P., Ogłaza, L., **Turkowska, M.**,
Stabilization of kaolin clay slurry with sodium silicate of different silicate moduli,
Applied Clay Science 146, (2017), 147–151

IF₂₀₂₁ = 5,907, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 100, cytowania (Scopus) = 19

Hala, B., **Turkowska, M.**, Berezecka, K., Strawa, E.,
Metodyka oznaczania zawartości metali szlachetnych w komponentach zużytego sprzętu
elektrycznego i elektronicznego,

Przem. Chem. **95**, **2**, (2016), 293-296

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 1

Sołtysik, B., Bodzek-Kochel, M., **Turkowska, M.**, Miskiewicz, J., Krupa, K., Strawa, E.,
Bezpośrednia metoda otrzymywania azotanu cyrkonynu z krzemianu cyrkonu,

Przem. Chem. **95**, **4**, (2016), 824-827

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0

Gluzińska, J., Rusek, P., Paszek, A., **Turkowska, M.**, Tomanek, G.,
Technologia otrzymywania środków poprawiających właściwości gleby na bazie zwiercin, płuczek
i osadów ściekowych,

Przem. Chem. **95**, **6**, (2016), 1125-1128

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0

Hala, B., **Turkowska, M.**, Kowalska, K.,
Dobór metod analitycznych do oceny zawartości substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektrycznym
i elektronicznym,

Przem. Chem. **93**, **9**, (2014), 1532-1536

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 0

Gibas, E., Rymarz, G., Cichy, B., Kuźdzał, E., **Turkowska, M.**,
Badania wpływu karboksylanów metali przejściowych na przebieg procesu oksydegradacji folii
polietylenowej PE-LD,

Przem. Chem. **91**, **8**, (2012), 1536-1540

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 2

Cichy, B., Stechman, M., Nowak, M., Kuźdzał, E., **Turkowska, M.**,
Bezhalogenowe retardanty palenia o strukturze nano i mikro,

Przem. Chem. **90**, **5**, (2011), 714-719

IF₂₀₂₁ = 0,49, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 9

Cichy, B., Kwiecień, J., **Piątkowska, M.**, Kuźdzał, E., Gibas, E., Rymarz, G.,
Polyolefin oxo-degradation accelerators – a new trend to promote environmental protection,
Pol. J. Chem. Technol. **12**(4), (2010), 44-52

IF₂₀₂₁ = 1,21, pkt. MEiN₂₀₂₁ = 70, cytowania (Scopus) = 6

Publikacje w czasopismach nieindeksowanych w JCR:

Cichy, B., Kuźdżał, E., Nowak, M., **Turkowska, M.**,
Influence of addition of a mixture of manganese and iron carboxylate on the degradation process of LDPE films,
Przetwórstwo Tworzyw **22, 5(173)**, (2016), 400-406

Piątkowska, M.,
Możliwości analityczne generowania lotnych wodorków w technice optycznej spektrometrii emisyjnej (HG-ICP-OES). Część 2. Oznaczanie arsenu w materiałach glinokrzemianowych,
Chemik **64, 5**, (2010), 376-390

Piątkowska, M.,
Możliwości analityczne generowania lotnych wodorków w technice optycznej spektrometrii emisyjnej (HG-ICP-OES). Część 1. Podstawy teoretyczne procesu,
Chemik **64, 4**, (2010), 294-301

Legutko, M., **Piątkowska, M.**, Stechman, M.
Zastosowanie aktywowanego bentonitu do usuwania metali ciężkich ze ścieków i wód odpadowych,
Chemik **10, 60**, (2007), 491-495
Sumaryczny IF₂₀₂₁ = 24,873
Sumaryczna punktacja MEiN₂₀₂₁ = 1040
Suma cytowań (Scopus) = 43

Autorstwo rozdziału w monografii naukowej w języku angielskim:

Nowak, M., Jaroszek, H., **Turkowska, M.**,
Conversion of waste sodium sulfate with bipolar membrane electro dialysis. Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection, Monographs of Environmental Engineering Committee Polish Academy of Sciences **2014**, 119, 337-349, (ISBN 978-83-63714-18-5).

Gibas, E., Rymarz, G., Cichy, B., Kuźdżał, E., **Turkowska, M.**, Hexel, L., Soja, M.,
Studies on Oxo-degradation of LDPE Films Containing Manganese and Iron Stearates as the prodegradant. Advances In Plastic Technology, Part I – Materials for Plastics: Polymers, Pigments, Fillers, Plasticisers, Additives & Modifiers, Wydawnictwo IMPiB, Gliwice **2011**, VII, 69-77, (ISBN 978-83-933633-0-8).

Autorstwo rozdziału w monografii naukowej w języku polskim:

Gluzińska, J., Paszek, A., Rusek, P., **Turkowska, M.**,
Utylizacja odpadów z wierceń poszukiwawczych gazu łupkowego do rekultywacji terenów zdegradowanych, Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji "Innowacyjne rozwiązania rewitalizacji terenów zdegradowanych", **2014**, 116-117.

Turkowska, M., Smolik, M.,
Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniach nad optymalizacją ekstrakcyjnego rozdzielania tantalu od niobu, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Zbigniewa Hubickiego „Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe, Nowe Wyzwania i Możliwości”
Wydawnictwo UMCS Lublin **2012**, 646-649.

Smolik, M., **Turkowska, M.**,

Metody spektroskopowe w badaniach nad efektywnością ekstrakcyjnego rozdzielania tantalum od niobu, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Zbigniewa Hubickiego „Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe, Nowe Wyzwania i Możliwości”, Wydawnictwo UMCS Lublin **2011**, 363-370.

Smolik, M., **Piątkowska, M.**,

Metody spektroskopowe oznaczania tantalum w związkach niobu, podczas konferencji, Praca zbiorowa pod redakcją Prof. Dr hab. Zbigniewa Hubickiego „Nauka i Przemysł – Metody Spektroskopowe, Nowe Wyzwania i Możliwości”, Wydawnictwo UMCS Lublin **2010**, 439-450.

Kalski, A., Bonisławski, P., Cichy, B., Deloff-Białek, A., Gendek, T., Godała, M., **Piątkowska, M.**, Walawska B., Biuro ds. Substancji i Preparatów Chemicznych:

System REACH w praktyce (praca zbiorowa - rozdział 6) „Poradnik producenta, importera i użytkownika substancji i preparatów chemicznych”,

Wydawnictwo Verlag Dashofer Sp. z o.o. **2007** (ISBN 978-83-7537-048-5).

Postery:

Hala, B., **Turkowska, M.**, Krupa, K.,

Elektrozłom jako źródło cennych pierwiastków i substancji niebezpiecznych, XVI Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna „Ochrona środowiska”, Ustron Jaszowiec, 19–21.10.**2016**.

Nowak, M., Jaroszek, H., **Turkowska, M.**,

Conversion of waste sodium sulfate with bipolar membrane electrodialysis, X Jubilee Scientific Conference “Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection MPEP 2014”, Zakopane 11-14.07.**2014**.

Gibas, E., Rymarz, G., Cichy, B., Kuźdżał, E., **Turkowska, M.**, Hexel, L., Soja, M.,

Studies on Oxo-degradation of LDPE Films Containing Manganese and Iron Stearates as Prodegradants “Advances in Plastics Technology”, Katowice, 15 – 17.11.**2011**.

Gibas, E., Rymarz, G., Cichy, B., Kuźdżał, E., **Turkowska, M.**, Hexel, L., Soja, M.,

Mechanical properties of oxo-degraded films based on polyethylene and prodegradant additives, International conference “Polymers on the Odra River” POLYOR 2011, Opole, 6 – 7.07.**2011**.

Cichy, B., Stechman, M., Nowak, M., Kuźdżał, E., **Turkowska, M.**,

Bezhalogenowe retardanty palenia o strukturze nano- i mikro, XXXV Seminarium naukowo-technicznym Chemisty for Agriculture, Karpacz, 28.11 – 01.12.**2010**.

Piątkowska, M., Legutko, M.,

Zastosowanie glinokrzemianów warstwowych do usuwania metali ciężkich ze ścieków i wód, V Kongres Technologii Chemicznej „TeChem 5”, Poznań, 11 – 15.09.**2006**.

Patenty i zgłoszenia patentowe:

Jakóbi-Kolon, A., Milewski, A., **Turkowska, M.**, Smolik, M.,

Sposób rozdzielania tantalum(V) od niobu(V) metodą chromatografii ekstrakcyjnej
Patent nr 231002, udzielony dn. 11.06.2018

Cichy, B., Kuźdżał, E., **Turkowska, M.**, Kwiecień, J., Rymarz, G., Gibas, E., Kubica, S., Swinarew, B., Kowalska, B., Heksel, L., Soja, M.,
Katalizator degradacji tworzyw termoplastycznych i sposób jego wytwarzania
Patent nr 226393, udzielony dn. 24.01.2017

Bodzek-Kochel, M., Sołtysik, B., Stechman, M., **Turkowska, M.**,
Sposób otrzymywania azotanu cyrkonylu z krzemianu cyrkonu
Nr zgłoszenia: P.407872, 11.04.2014

Stechman, M., **Piątkowska, M.**, Marszałek, J., Brach, J., Czarnota, J. L.,
Sposób otrzymywania sorbentu mineralnego z minerałów o niewielkiej zdolności sorpcyjnej.
Nr zgłoszenia: P.379467, 14.04.2006

Udział w projektach badawczych współfinansowanych ze środków zewnętrznych:

Niskoemisyjne otrzymywanie nawozów mineralnych z wykorzystaniem fosforu zawartego w termicznie przetworzonych odpadach organicznych
2020-2022, projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Zachodniopomorskiego na lata 2014-2020, wykonawca

Optimization end effectiveness study of stabilizers for 98% hydrogen peroxide
2020-2022, projekt realizowany w ramach umowy z Europejską Agencją Kosmiczną (ESA)
Lider projektu: Jakusz Space-Tech Sp. z o.o., Szymbark, wykonawca

Hydrogen Peroxide Storability/Compatibility Verification
2017-2018, projekt realizowany w ramach umowy z Europejską Agencją Kosmiczną (ESA)
Lider projektu: Jakusz Sp. z o.o., Kościerzyna, wykonawca

Optymalizacja metod zagospodarowania odpadów powiertniczych
2015, projekt BLUE GAS – SOIL, Nr BG1 – 19, finansowany przez NCBiR, współautor

Opracowanie i wdrożenie do praktyki usługi badawczej: Wieloparametrowe badania skринingowe wyrobów MULTI-CHEM
2013-2014, projekt Innotech Nr INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBiR/12,
Lider Projektu: ICSO Kędzierzyn-Koźle, kierownik zadań nr 4 i 6

Modyfikowany wodorowęglan sodu w procesach suchego oczyszczania gazów odlotowych z różnego rodzaju instalacji przemysłowych
2010-2013, projekt badawczy rozwojowy nr N R05-009-10/2010, współautor

Badania procesów odzyskiwania metali ciężkich z roztworów odpadowych ze szczególnym uwzględnieniem metod elektrochemicznych
2012, projekt finansowany przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 1065/B/H03/2010/39, wykonawca

Bezpieczne chemikalia - projekt dla województwa śląskiego
2010-2012, projekt nr WND-POKL.08.02.01-24-038/09 finansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007-2013, współredaktor bazy prawnej

Otrzymywanie zolu nanodwutlenku krzemu
2009-2012, projekt badawczy rozwojowy nr N R05 003206/2009, współautor

Zastosowanie odpadów fosfogipsowych do budownictwa drogowego
2007-2009, projekt badawczy specjalny nr 15/1/UKR/2007/02, współautor

Śląskie Centrum Informacji Chemicznej
2006-2008, projekt nr Z/2.24/II/2.6/17/05 finansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz budżetu państwa w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego 2004-2006 (województwo śląskie), współredaktor bazy prawnej

Opracowanie bezodpadowych technologii utylizacji azbestu
2004-2007, projekt badawczy własny KBN Nr 3 T09B 032 26, współautor

Wykorzystanie odpadów z procesów półsuchego odsiarczania spalin kotłowych do tworzenia przesłon izolacyjnych i uszczelniających dla różnych zastosowań
2003-2005, projekt badawczy własny KBN Nr 4 T09 B057 24, współautor

Udział w projektach finansowanych ze środków statutowych:

Opracowanie metodyki oznaczania śladowych zawartości chloranów(VII) metodą wysokosprawnej chromatografii jonowej w wybranych próbkach (2022), autor

Opracowanie metody analitycznej oznaczania jonów fosforanowych o różnym stopniu polikondensacji oraz jonów fosforynowych techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej w wybranych preparatach nawozowych i środkach ochrony roślin (2021), autor

Opracowanie metodyki oznaczania zawartości całkowitego węgla organicznego w wybranych matrycach (2020), autor

Zastosowanie cieczy jonowych do rozdziału i usuwania zanieczyszczeń z wybranych strumieni procesowych i odpadowych (2020), współautor

Badanie sedymentacji i flokulacji odcieków ze składowiska fosfogipsu w celu obniżenia zawartości części stałych (2019), współautor

Badania nad efektywnością procesu rozdzielania niobu(V) i tantalu(V) metodą chromatografii ekstrakcyjnej w układzie: niob - makroskładnik i tantal – mikroskładnik (2018), autor

Opracowanie metodyki oznaczania zawartości bromu w wybranych matrycach z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej (2017), współautor

Opracowanie metody oznaczania form specyjalnych rtęci w wybranych próbkach środowiskowych z wykorzystaniem technik CV-AAS i CV-ICP-OES (2016), współautor

Opracowanie metod rozdzielania i oznaczania śladowych zawartości metali szlachetnych w wybranych matrycach techniką optycznej spektroskopii emisyjnej (2015), współautor

Opracowanie metodyki analitycznej oznaczania zawartości metali szlachetnych w komponentach zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (2014), współautor

Opracowanie metody jednoczesnego oznaczania zawartości wybranych anionów nieorganicznych w wodach i wyciągach wodnych techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej HPIC (2013), współautor

Dobór metod analitycznych w ocenie substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym na potrzeby wymagań dyrektyw RoHS i WEEE (2012), współautor

Dobór metod analitycznych w badaniach nad rozdziałem niobu(V) i tantalu(V) – badania możliwości wstępnego rozdziału obu pierwiastków w układzie: makroskładnik – niob, mikroskładnik (2011), autor

Dobór metod analitycznych w badaniach nad rozdziałem niobu i tantalu – opracowanie metodyki oznaczania śladowych zawartości tantalu w wybranych związkach niobu (2010), autor

Otrzymywanie karboksylanów manganu(II) i żelaza(III) przydatnych do oksybiodegradacji polimerów syntetycznych (2010), współautor

Opracowanie metody generowania zimnych par w technice optycznej spektrometrii emisyjnej CV-ICP-OES do oznaczania zawartości rtęci w wybranych materiałach środowiskowych (2010), współautor

Opracowanie metody generowania zimnych par w technice optycznej spektrometrii emisyjnej CV-ICP-OES do oznaczania zawartości rtęci w wybranych matrycach nieorganicznych (2009), współautor

Opracowanie i walidacja metody generowania lotnych wodorków w technice spektrometrii emisyjnej ICP z detekcją optyczną do oznaczania małych zawartości arsenu, antymonu i selenu w wybranych materiałach nieorganicznych (2008), autor

Opracowanie metody obniżania zawartości związków żelaza w roztworze sody stosowanym do wytwarzania nadwęglanu sodu (2008), współautor

Opracowanie i walidacja metodyki analitycznej oznaczania mikrośladowych zawartości pierwiastków metodą współstrącenia, techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ICP (2007), autor

Walidacja metody analitycznej na przykładzie oznaczania metali ciężkich w wybranych matrycach nieorganicznych techniką spektrometrii emisyjnej ICP (2006), autor

Badania nad zastosowaniem wybranych glinokrzemianów warstwowych w usuwaniu kationów metali ciężkich (2005), współautor

Wykorzystanie odpadów z procesów półsuchego odsiarczania spalin kotłowych do tworzenia przesłon izolacyjnych i uszczelniających dla różnych zastosowań (2005), współautor

Skondensowane fosforany jako dodatki do żywności (2004), współautor

Oznaczanie sodu, potasu i cynku w bentonitach techniką ICP-OES (2004), autor

Opracowanie metod utylizacji wybranych odpadów przemysłowych (2004), współautor

Korzyści płynące z wykorzystania mikrofalowego systemu roztwarzania próbek stałych przeznaczonych do analizy techniką ICP-OES i FAAS (2003), autor

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni IR do identyfikacji niektórych rodzajów związków organicznych (2002), autor

Badania wpływu zanieczyszczeń kalcytu na proces wypalania kamienia wapiennego i jakość wapna palonego (2001), współautor

Zastosowanie atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) do oznaczania zawartości pierwiastków w siarce (2000), współautor

Zastosowanie atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) do oznaczania zawartości pierwiastków w kwasie fosforowym i związkach fosforu (2000), współautor

9. Spis literatury

- [1]. http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en.
- [2]. Roskill Information Services Ltd., The economics of Niobium, Roskill Information Services, London 2011.
- [3]. http://ec.europa.eu/commission_2010-2014/tajani/hot-topics/raw-materials/index_pl.htm.
- [4]. F. Fairbrother, The Chemistry of Niobium and Tantalum, Elsevier 1968.
- [5]. [https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/14327/1/comm_profile_niobium_tantalum\[1\].pdf](https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/14327/1/comm_profile_niobium_tantalum[1].pdf).
- [6]. Bielański, A., Podstawy Chemii Nieorganicznej, PWN, Warszawa 1994.
- [7]. Zhu, Z., Cheng, C.Y., *Hydrometallurgy* **107** (1-2), (2011), 1-12.
- [8]. Djordjevic, C., Gorican, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, (1966), 1451–1459.
- [9]. Djordjevic, C., Gorican, H., Sevdic, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, (1969), 1487–1494.
- [10]. Eckert, J., Hermann, C., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Niobium and Niobium Compounds, A17, VCH Verlagsgesellschaft, 251–264, Weinheim 1996.
- [11]. Ruiz, M.D.C., Rodriguez, M.H., Perino, E., Olsina, R.A., *Miner. Eng.* **15**, (2002), 373–375.
- [12]. Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., Kawasaki, T., *Biomaterials* **22**, (2001), 1253–1262.
- [13]. Nikishina, E.E., Drobot, D.V., Lebedeva, E.N., *Russ. J. Non-Ferr Met.* **54**, (2013), 445–452.
- [14]. Nikishina, E.E., Drobot, D.V., Lebedeva, E.N., *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **55** (2014), 130–140.
- [15]. <https://www.symmetrymagazine.org/article/july-2013/future-lhc-super-magnetspass-muster> (2018).
- [16]. <http://lhc-machine-outreach.web.cern.ch/lhcmachine-outreach/components/cable.htm> (2018).
- [17]. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802M> (2018).
- [18]. Mackay, D.A.R., Simandl, G.J., *Miner. Deposita* **49**, (2014), 1025–1047.
- [19]. Ungerer, M. J., Van Der Westhuizen, D. J., Lachmann, G., Krieg, H. M., *Hydrometallurgy* **144–145**, (2014), 195–206.
- [20]. Nete, M., Purcell, W., Nel, J. T., 2014, *Hydrometallurgy* **149**, (2014), 31–40.
- [21]. Marczenko, Z., Spektrofotometryczne oznaczenie pierwiastków, PWN, Warszawa 1979.
- [22]. Busiew, A.I., Tipcowa, W. G., Iwanov, W. M., Chemia Analityczna Pierwiastków Rzadkich, WNT, Warszawa 1982.
- [23]. Limar, T. F., Slatinskaya, I.G., Sikora, O.P., *Zhur. Neorgan. Khim.* **9(10)**, (1964), 2381.
- [24]. Smolik, M., Turkowska, M.: Proceedings of the fourth Polish Conference: Science and Industry – Spectroscopic Methods in Practice. New Challenges and Opportunities, UMCS Lublin 2010, 439-450, ISBN: 978-83-227-3050-8.
- [25]. Malhotra, R. K.; et al., *At. Spectrosc.* **8(6)**, (1987), 164-6.
- [26]. Pillai, C. K., Natarajan, S., Venkateswarlu, C., *At. Spectrosc.* **6(2)**, (1985), 53-6.
- [27]. Ho, Chu-Te, et al., *Fenxi Huaxue* **8(1)**, (1980), 88-90.
- [28]. Kriege, O.H., et al., *Flame Emiss. At. Absorpt. Spectrom.* **3**, (1975), 136-57.
- [29]. Xi, Gengmin; Lihua Jianyan, *Huaxue Fence* **34(12)**, (1998), 561-562.
- [30]. Guoquan. I., Khabeev, A., et al., *Zavod. Lab.* **51(8)**, (1985), 27-9.
- [31]. Gong, Guoquan; Li, Xinxia; Wang, Huaigong; *Fenxi Huaxue* **19(11)**, (1991), 1305-7.
- [32]. Ivanova, V.S., Preser, R. F., *Deposited Doc.* (VINITI 1792-81), (1981), 26.
- [33]. Chistyakova, E. A., et al., Nauchn. Tr., *Nauchn.-Issled. Proektn. Inst. Redkomet. Promsti.* **42**, (1972), 161-5.
- [34]. Hou, Lie-qi; et al., *Huaxue Fence* **44(5)**, (2008), 425-426.
- [35]. Gao, Hongbo; Li, Bo; Lu, Ni; Gu, Xuexin; *Yejin Fenxi* **27(4)**, (2007), 42-45.
- [36]. Hou, Lie-qi; Wang, Shu-an; Li, Jie; Lu, Ju-sheng; *Fenxi Shiyanshi* **25(11)**, (2006), 79-82.
- [37]. de Lima, B.B., Cont, R.A., Nunes, C.A., *Talanta* **59(1)**, (2003), 89-93.

-
- [38]. Yokota, Fumiaki, et al., *Bunseki Kagaku* **49(10)**, (2000), 765-770.
- [39]. Guo, Hanwen, et al., *Huaxue Fence* **27(3)**, (1991), 163-4.
- [40]. Imakita, Tsuyoshi; Fudagawa, Noriko; Kubota, Masaaki, *Analyst* **115(9)**, (1990), 1185-9.
- [41]. Qian, Boren, *Fenxi Shiyanshi* **13(6)**, (1994), 72-5.
- [42]. Kim, Nae Su; Chu, Sok Ho; Li, Won Cho; *Punsok Hwahak* **12(2)**, (1974), 74-8.
- [43]. Zvorygina, L. I., Oleinik, A. M., *Ural. Konf. Spektrosk.* **7(1)**, (1971), 115-17.
- [44]. Moroshkina, T. M., et al., *Zh. Anal. Khim.* **26(7)**, (1971), 1352-4.
- [45]. Chandola, L.C., et al. India, At. En. Comm., *Bhabha At. Res. Cent.* [Rep. -495] (1970), 9.
- [46]. Huang, Pen-Li; et. al, *Huaxue Yanjiuso Jikan* **(6)**, (1962), 48-53.
- [47]. Romans, P. A., et al., *Bureau of Mines Report of Investigations* **6483**, (1964), 11.
- [48]. Chandola, L. C., Nagoya Kogyo; *Gijutsu Shikensho Hokoku* **10**, (1961), 642-8.
- [49]. Moroshkina, T.M., et al., *Uch. Zap. Leningr. Gos. Univ.* **297**, *Khim. Nauk* **19**, (1960), 155.
- [50]. Melamed, Sh. G., Rusanov, A. K., Zemskova, M. G., *Trudy Komissii po Analiticheskoi Khimii*, Akademiya Nauk SSSR **12**, (1960), 65-70.
- [51]. Tarasevich, N. I., et. al., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz., Khim.* **14(3)**, (1959), 185-8.
- [52]. Tarasevich, N. I., et al. *Ibidem* **12(1)**, (1957), 156-8.
- [53]. Park, K. S., et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **179(1)**, (1994), 81-6.
- [54]. Szegedi, S., et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **155(5)**, (1991), 343-50.
- [55]. Caletka, R., Krivan, V., *Anal. Chim. Acta* **162**, (1984), 67-73.
- [56]. Sadoway, D. R., et al., *Can. J. Chem.* **58(5)**, (1980), 537-8.
- [57]. Krivan, V., *Anal. Chem.* **47(3)**, (1975), 469-78.
- [58]. Shmanenkova, G. I., et al., *Zh. Anal. Khim.* **28(2)**, (1973), 323-7.
- [59]. Sukhov, G. V., Firsov, V. I., *Zavod. Lab.* **38(3)**, (1972), 297-9.
- [60]. Toussaint, C. J., Vos, G., *Anal. Chim. Acta* **33(3)**, (1965), 279-84.
- [61]. Gil'bert, E. N., Pronin, V. A., Torgov, V. G., *Radiokhimiya* **10(4)**, (1968), 500-1.
- [62]. Alimarin, I. P., et al., *Zavod. Lab.* **33(6)**, (1967), 672-6.
- [63]. Dugain, F., Laverlochere, J., *Anal. Chem.* **37(8)**, (1965), 988-1000.
- [64]. Kozono, Shuji; Haraguchi, Hiroki, *Talanta* **72(5)**, (2007), 1791-1799.
- [65]. Shengqing, Li, et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **19(3)**, (2004), 387-391.
- [66]. Sakuta, Y., et al., *Hokkaidoritsu Kogyo Shikenjo Hokoku* **289**, (1990), 13-20.
- [67]. Takano, A., et al., *Hokkaidoritsu Kogyo Shikenjo Hokoku* **290**, (1991), 27-36.
- [68]. Srivastava, P. K., Singh, A. K., Sunilkumar, B., *At. Spectrosc.* **24(3)**, (2003), 98-104.
- [69]. Anil, G., Ramanaji, M., et. al., *At. Spectroc.* **23(1)**, (2002), 32-35.
- [70]. Satyanarayana, K., Nayeem, M. A., *At. Spectrosc.* **14(6)**, (1993), 180-186.
- [71]. Sadoway, D.R., Flengas, S.N., *Metall. Trans. B* **11B**, (1980), 57.
- [72]. Cockbill, M.H., *Analyst* **87**, (1962), 611.
- [73]. Kock, W., Paschen, P., *JOM* **41**, (1989), 33.
- [74]. Sears, G.W., Quill, L., *J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925), 922.
- [75]. Uria, J.E.S., Ortiz, C.G., Garcia, A.M., Sanz-Medel, A., *Mikrochim. Acta [Wien]* **2**, (1987), 195.
- [76]. Pennington, M.E., *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896), 38.
- [77]. Wang, X., Zheng, S., Xu, H., Zhang, Y., *Hydrometallurgy* **98**, (2009), 219.

-
- [⁷⁸]. Mahanta, P.L., Hanuman, V.V., Radhamani, R., Srivastava, P.K., *At. Spectrosc.* **29**, (2008), 172.
- [⁷⁹]. Theron, T.A., Nete, M., Venter, J.A., Purcell, W., Nel, J.T., *S. Afr. J. Chem.* **64**, (2011), 173.
- [⁸⁰]. Nete, M., Purcell, W., Snyders, E., Nel, J.T., *S. Afr. J. Chem.* **63**, (2010), 130.
- [⁸¹]. Agulyansky, A., *The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam; Boston, 2004.
- [⁸²]. Marignac, J.-C.G., Blomstrand, H., Deville, L., Troost, R. H., *Fresenius Z. Anal. Chem.* **5**, (1866), 384–389.
- [⁸³]. Kroll, W. J., Bacon, F. E., U.S. Patent 2427360 (1947).
- [⁸⁴]. Kroll, W. J., Bacon, F. E., U.S. Patent 2443254 (1948).
- [⁸⁵]. Arlesheim, W.S., Benning, F.K., U.S. Patent US 2842424 (1958).
- [⁸⁶]. Choi, G., Lim, J., Munirathnam, N.R., *Kim, I., Met. Mater. Int.* **15**, (2009), 385.
- [⁸⁷]. Fołodzińska, A., *Chem. Anal.* **16**, (1971), 821–831.
- [⁸⁸]. Babko, A.K., Lukachina, V.V., et. al., *Zhur. Neorgan. Khim.* **8**, (1963).
- [⁸⁹]. Deblonde, G.J.-P., Chagnes, A., Bélaïr, S., Cote, G., *Hydrometallurgy* **156**, (2015), 99–106.
- [⁹⁰]. Ferris, L.M., *J. Chem. Eng. Data.* **1**, (1966), 4.
- [⁹¹]. Korzhinskaya, V.S. Kotova, N.P., Shapovalov, Y.B., *Dokl. Earth Sci.* **459**, (2014), 1409–1412.
- [⁹²]. Grebneva, O.N., Kubrakova, I.V., Kudinova, T.F., Kuz'min, N.M., *Spectrochem. Acta Part B.* **52**, (1997), 1151.
- [⁹³]. Hall, G.E.M., Pelchat, J.C., *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, (1990), 339.
- [⁹⁴]. Agulyansky, A., Agulyansky, L., Travkin, V. F., *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **43 (339)**, (2004), 1231–1237.
- [⁹⁵]. Conte, R.A., Mermet, J.M., Rodrigues, J.D.A., Di Martino, J.L., *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, (1997), 1215–1220.
- [⁹⁶]. Albercht, S., Cymorek, C., and Eckert, J., 2011, Niobium and Niobium Compounds, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Germany: Wiley Online Library, 1–12, Berlin 2011.
- [⁹⁷]. Nete, M., Purcell, W., Nel, J. T., *J. Fluor Chem.* **165**, (2014), 20–26.
- [⁹⁸]. Nete, M., Purcell, W., Snyders, E., Nel, J. T., *S. Afr. J. Chem.* **63**, (2010), 130–134
- [⁹⁹]. Kabangu, M. J., Crouse, P. L., *Hydrometallurgy* **129–130**, (2012), 151–155.
- [¹⁰⁰]. Nikolaev, A. I., Maiorov, V. G., Baklanova, I. V., *Russ. J. Appl. Chem.* **75(11)**, (2002), 1748–1752.
- [¹⁰¹]. Maiorov, V.G., Nikolaev, A.I., *Hydrometallurgy* **41**, (1996), 71–78.
- [¹⁰²]. Caletka, R., et. al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **131(2)**, (1989), 343–352.
- [¹⁰³]. Nathsarma, K. C., Nayak, B. B., Brahmabhatt, P., Pradhan, S., *Miner. Metall. Process.* **28**, (2012), 204–207
- [¹⁰⁴]. Zhou, H., Zheng, S., Zhang, Y., *Hydrometallurgy* **80**, (2005), 83–89.
- [¹⁰⁵]. Erskinel, J. S., Sink, M. L., Varga, L. P., *Anal. Chem.* **41**, (1969), 70–73.
- [¹⁰⁶]. Caletka, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981), 1619–1624.
- [¹⁰⁷]. El Hussaini, O. M., Rice, N. M., *Hydrometallurgy* **72**, (2004), 259–267.
- [¹⁰⁸]. Buachuang, D., Ramakul, P., Leepipatpiboon, N., Pancharoen, U., *J. Alloys Compd.* **509**, (2011), 9549–9557.
- [¹⁰⁹]. Sauji Nishimura, J. M., I.K., *Jim.* **4**, (1963), 13–16.
- [¹¹⁰]. Maiorov, V. G., Nikolaev, A. I., Kopkov, V. K., *Russ. J. Appl. Chem.* **74**, (2001), 363–367.
- [¹¹¹]. Maiorov, V. G., Nikolaev, A. I., Kopkov, V. K., *Russ. J. Appl. Chem.* **75**, (2002), 1389–1393.
- [¹¹²]. Mayorov, V. G., Nikolaev, A. I., *Hydrometallurgy* **66**, (2002), 77–83.
- [¹¹³]. Nikolaev, A. I., Maiorov, V. G., *Dokl Chem.* **415**, (2007), 167–169.
- [¹¹⁴]. Djordjevic, C., Sevdic, D., *J. Lee-Common Met.* **16**, (1968), 233–239.
- [¹¹⁵]. Sevdic, D., Meider-Goricán, H., *J. Less-Common Met.* **37**, (1974), 103–110.
- [¹¹⁶]. Das, N. R., Bhattacharyya, S. N., *Topics Catal* **31**, (1980), 652–654.

-
- [117]. Turgis, R., Arrachart, G., Michel, S., Legeai, S., Lejeune, M., Draye, M., Pellet-Rostaing, S., *Sep. Purif. Technol.* **196**, (2018), 174–182.
- [118]. El-Hussaini El-Hussaini, O. M., El-Hakammahdy, M., A.B.D., *Min. Pro. Ext. Met. Reviews* **22**, (2001), 633–650.
- [119]. Nete, M., Purcell, W., Nel, J.T., *Jom.* **68**, (2016), 556–566.
- [120]. Yang, X., Wang, X., Wei, C., Zheng, S., Sun, Q., Wang, D., *Hydrometallurgy* **131–132**, (2013), 34–39.
- [121]. Sanda, O., Taiwo, E. A., *Hydrometallurgy* **127–128**, (2012), 168–171.
- [122]. Nete, M., Purcell, W., Nel, J.T., *Hydrometallurgy* **149**, (2014), 31–40.
- [123]. Nete, M., Purcell, W., Snyders, E., Nel, J.T., Beukes, G., *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* **112**, (2012), 1079–1086.
- [124]. Purcell, W., Potgieter, H., Nete, M., Mnculwane, H., *Miner. Eng.* **119**, (2018), 57–66.
- [125]. Zhou, K., Tokuda, M., *J. Cent. South Univ. Technol.* **7**, (2000), 171–174.
- [126]. Zhou, H., Zheng, S., Zhang, Y., Yi, D., *Hydrometallurgy* **80**, (2005), 170–178.
- [127]. Zhou, H., Yi, D., Zhang, Y., Zheng, S., *Hydrometallurgy* **80**, (2005), 126–131.
- [128]. Deblonde, G.J.-P., Weigel, V., Bellier, Q., Houdard, R., Delvallée, F., Bélair, S., Beltrami, D., *Sep. Purif. Technol.* **162**, (2016), 180–187.
- [129]. Jehng, J.-M., Wachs, I.E., *J. Raman Spectrosc.* **22**, (1991), 83–89.
- [130]. Gauthier J.P. Deblonde, D. B., Beltrami, D., Bélair, S., Cote, G., et al., *Sep. Purif. Technol.* **226**, (2019), 209–217.
- [131]. Xu Zhi-gao, Wu Yan-ke, Zhang Jian-dong, Zhang Li, Wang Li-Jun, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20**, (2010), 1527–1533.
- [132]. Caletka, V., et. al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **321**, (1985), 61–64
- [133]. Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczyński, R., *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*. WNT Warszawa 1973
- [134]. Wakui, Yoshito; Matsunaga, Hideyuki; Itabashi, Osamu, *Anal. Sci.* **11(1)**, (1995), 23–7.
- [135]. Hiroaki Matsumiya, Shizu Yasuno, Nobuhiko Iki, Sotaro Miyano, *J.Chromatogr. A* **1090**, (2005), 197–200.
- [136]. Wilk, P. A., Landrum, J. H., Shaughnessy, D.A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **273(3)**, (2008), 651–57.
- [137]. Fritz, J. S.; Dahmer, L. H., *Anal. Chem.* **40(1)**, (1968), 20–3.
- [138]. Vin Y.Y, Khopkar S.M., *Talanta* **38(9)**, (1991), 971–5.
- [139]. Das, N. R., Chattopadhyay, P., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **109(1)**, (1987), 45–54.
- [140]. Korovin, V., Shestak, Yu., *React. Funct. Polym.* **40**, (1999), 107–113.
- [141]. Caletka, R., Hausbeck, R., Krivan, V., *Fresenius Z Anal. Chem.* **320**, (1985), 665–666.
- [142]. Caletka, R., Hausbeck, R., Krivan, V., *Talanta* **33(3)**, (1986), 219–224.
- [143]. Goryanskaya, G. P.; Kaplan, B. Ya.; Kovalik, I. V.; Merisov, Yu. I.; Nazarova, M. G. *Zh. Anal. Khim.* **27(8)**, (1972), 1498–502.
- [144]. Aleksandrova, L. S., Gapon, T.B., Chmutov, K.V., *Ionoobmen. Tekhnol., Akad. Nauk SSSR, Inst. Fiz. Khim.* (1965), 235–240.
- [145]. Bruninx, E., Eeckhout, J., Gillis, J., *Mikrochim. Acta* **44**, (1956), 688–689.
- [146]. Purcell, W., Potgieter, H., Nete, M., Mnculwane, H., *Miner. Eng.* **119**, (2018), 57–66.
- [147]. Dutta, S., Mukhopadhyay, S., Gaddam, S., Shenoy, K.T., Mirji, K.V., *Hydrometallurgy* **199**, (2021), 105522.
- [148]. Hassan, E.S., Mutelet, F., Abdel-Khalek, N., Abdallah, M., Elmenshawy, A., Youssef, M., *Key Eng. Mater.* **835**, (2020), 208–213.