

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261632
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 33/38

(22) Přihlášeno 27 06 86

(21) (PV 4780-86.W)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

NOVAK JOSEF RNDr. CSc., PRAHA, MATUŠEK MIROSLAV ing. CSc.,
JABLONEC nad Nisou, VYHLÍDKA PAVEL ing., PRAHA

(54) Způsob stanovení chemické stability chalkogenidových skel na bázi selenu

1

2

Způsob stanovení chemické stability chalkogenidových skel obsahujících selen, při kterém se rozmělněné sklo o velikosti částic nejvýše 10 μm rozpustí během 30 až 210 minut ve vodném roztoku 0,1 až 2 M siřičitanu sodného nebo draselného při teplotě v rozmezí 90 až 105 °C, potom se stanoví chemické složení nerozpuštěného zbytku reakční zplodiny, například metodou atomové absorpční spektrometrie, přičemž zjištěný molární poměr složek nerozpuštěného zbytku je hodnotou stupně chemické stability vazby.

Vynález se týká způsobu hodnocení chemické stability chalkogenidových skel na bázi selenu. Jak je známo základní sklotvornou složkou chalkogenidových skel je jeden nebo více prvků ze skupiny chalkogenů jako je síra, selen nebo telur v kombinaci s dalšími prvky ze 4. až 7. skupiny periodické soustavy prvků. Tyto látky jsou vhodné pro přípravu polovodičových součástek a optických prvků pro infračervenou oblast spektra. V závislosti na svém složení liší se fyzikálními vlastnostmi i chemickou stabilitou, která pro určité případy použití má rozhodující význam.

Tak například je známo, že chalkogenidová skla s vyšším obsahem síry se při přechovávání na vzduchu rozeskliávají již při pokojové teplotě (Borisova Z. U.: „Chalkogenidnyje poluprovodnikovyje stekla“. Leningrad 1983). Stabilita chalkogenidových skel závisí nejen na jejich složení, ale i na technologických podmínkách jejich přípravy, z nichž mají význam zejména teplotní režim syntézy, způsob míchání směsi při syntéze, teplotní režim chlazení a teplota skel.

Například sklo binárního složení GeSe_2 lze získat v běžném chladicím režimu na vzduchu, zatímco příprava skelné fáze o složení GeSe_2 vyžaduje již speciální metodiku syntézy a chlazení, používanou při syntéze skel na bázi tetraedrických fází (Vajpolin A. A. a d.: Dokl. AN SSSR **166**, 633/1965).

Je známo, že u skel na bázi selenu, která mají zejména význam pro přípravu infračervených optických materiálů, selen samotný neprojevuje velkou schopnost sklotvornosti, avšak v kombinaci s germaniem, arzénem, antimonem a telurem poskytuje ternární, kvartérní či složitější směsi s poměrně značnými oblastmi sklotvornosti. Zejména přidáním vícevalentních složek jako je germanium a arzén k selenu, nebo ke směsi selenu a teluru lze vytvořit soustavy s relativně rozsáhlými a stabilními oblastmi sklotvornosti (Savage J. A. a d.: Infrared Physics **20**, 313/1980).

V rámci těchto oblastí se jednotlivá skla liší od sebe fyzikálními i chemickými vlastnostmi (Borisova Z. U.: Chimia stekloobraznyh poluprovodnikov. Izd. Leningrad. univ., Leningrad 1972, Item: Chalkogenidnyje poluprovodnikovyje stekla, Leningrad 1983), což lze výhodně využít při analýzách skel, neboť je známo, že některé složky chalkogenidových skel lze působením vhodných chemických činidel převádět selektivně do roztoku. Tak například amorfni selen, obsažený ve sklech, lze z nich vyloučit sirouhlíkem nejlépe opakovaně, neboť rozpustnost amorfni selenu v sirouhlíku není příliš velká (0,05 % při 20 °C a 0,1 % při 40 stupních Celsia).

Dále je známo, že působením vodných roztoků hydroxidů alkalických kovů lze ze sklovitých systémů arzén-síra anomálně vá-

zaný arzén převádět do roztoku (Kosek F. a dal.: Phil Mag. B **47**, 627 /1983/).

Rovněž je známo, že varem selenidů vzácných zemin s nasyceným roztokem siřičitanu sodného dochází k rozpouštění amorfni selenu nebo kovového nezreagovaného selenu za vzniku selenosíranu sodného analogického thiosíranu, ze kterého se okyselením vylučuje amorfni červený selen, použitelný k vázkovému stanovení. Extrahovaný selen lze také stanovit odměrně jodometricky po oxidaci bromovou vodou a po odstranění jejího přebytku fenolem nebo acetanilidem.

U binárních sloučenin selenu odpovídá extrahovaný selen stupni zreagování odpovídajících složek (Obolončik V. A., Laškarev G. V.: „Selenidy i teluridy redkozemelnych metalov i aktinidov“, Naukova dumka, Kijev /1986/ 159).

Je rovněž známo, že již samotný amorfni selen reaguje s vodou za vzniku oxidu a vodíku, zatímco alotropická modifikace šedého selenu s vodou nereaguje ani při 150 °C (Někrasov G. V.: „Kurs obščej chimii“, strana 452, Goschimizdat, Moskva 1952).

Dále je známo, že při působení vodných médií na některé binární nebo ternární sloučeniny na bázi selenu může docházet ve vodných roztocích podle hodnoty jejich pH k uvolňování selenovodíku. V případě opracování materiálu vodnými suspenzemi může v alkalické oblasti pH docházet k částečnému rozpouštění materiálu za vzniku polyselenidů některých kovů, jako je arzén nebo germanium. Tento proces může mít vliv na jakost obrábění, což má závažný význam při výrobě optických prvků z materiálů na bázi selenu.

Ukázalo se proto jako vhodné a účelné, aby bylo nalezeno řešení, které by umožnilo standardní stanovení chemické odolnosti chalkogenidových skel na bázi selenu.

Uvedený cíl je dosažen tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob stanovení chemické stability chalkogenidových skel obsahujících selen. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se rozmělněné sklo o velikosti částic nejvýše 10 μm rozpustí během 30 až 210 minut ve vodném roztoku 0,1 až 2 M siřičitanu sodného nebo draselného při teplotě v rozmezí 90 až 105 °C, nato se stanoví chemické složení nerozpuštěného zbytku reakční zplodiny, například metodou atomové absorpční spektrometrie, přičemž zjištěný molární poměr složek nerozpuštěného zbytku je hodnotou stupně chemické stability vazby.

Vynález vychází z poznatku, že chalkogenidová skla na bázi selenu se v závislosti na chemickém složení a na metodách výroby rozpouští různou rychlostí ve vodných roztocích siřičitanu sodného. Na základě zjištěných hodnot, s jakou se chalkogenidové sklo rozpouští ve vodném roztoku siřičitanu

sodného lze usuzovat na charakter ve skle se uplatňujících chemických vazeb mezi jednotlivými jeho komponentami.

Na základě takto určené chemické odolnosti chalkogenidových skel lze hledat jejich optimální složení, a tak optimalizovat technologické postupy jejich přípravy.

Při stanovení stupně chemické stability chalkogenidového skla podle tohoto vynálezu se postupuje tak, že chalkogenidové sklo se po rozetření vystaví účinku 0,1 až 2 M roztoku siřičitanu sodného za zvýšené teploty (90 až 105 °C). Pokud je rozpustnost skla malá a tedy jeho chemická stabilita značná, hmotnost nerozpuštěného zbytku se stanoví gravimetricky. V případě velké rozpustnosti skla se nerozpustný zbytek analyzuje na obsah selenu, arzenu a germania za použití atomové absorpční spektrometrie.

Výhodou uvedeného postupu je, že lze ke zjišťování chemické stability chalkogenidových skel použít velmi malých navážek, například 50 až 150 mg vzorku.

Následující příklady stanovení rozpustnosti a tím chemické stability chalkogenidových skel na bázi selenu objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Vázkové stanovení nerozpustného zbytku u skel s nízkou rozpustností

Navážka 150 mg skla (například o složení 31,5 % hmot. Ge, 11,85 % hmot. As a 56,65 % hmot. Se) se ve 160 ml/varné baňce převrství 500 mg bezvodého siřičitanu sodného a přidá se 20 ml destilované vody. Baňka se spojí se zpětným chladičem a roz-

tok v baňce se zahřívá 1 hod. Potom se horký roztok zfiltruje zváženým filtračním kelímkem G 4, sraženina na filtru se promyje nejprve 20 ml horkého siřičitanu sodného obsahujícího 0,5 g siřičitanu sodného a na to vodou, a kelímek se po jednohodinovém sušení při 105 °C zváží. Množství izolovaného zbytku, vyjádřené v procentech hmotnostních, je mírou chemické stability zkoumaného skla. Po kvantitativním převedení filtrátu do 200 ml odměrné baňky může být filtrát použit ke stanovení germania, selenu a arzenu metodou atomové absorpční spektrometrie.

Příklad 2

Stanovení nerozpustného zbytku u skel s vysokou rozpustností 50 mg zkoumaného materiálu (například sklo o složení 19,8 % hmot. Ge, 13,5 % hmot. As, 66,7 % hmot. Se) se povaří s 1 M roztokem siřičitanu draselného stejným způsobem jako v příkladu 1.

Do filtrační nálevky se vloží chomáček křemenné vaty tak, aby stonek filtrační nálevky držel trvale sloupec kapaliny. Přes tento chomáček vaty se zfiltruje horký roztok zkoumaného vzorku, promyje 20 ml horkého roztoku siřičitanu draselného a 50 ml studené destilované vody. Chomáček křemenné vaty se sraženinou se převede do původní kádinky, přidají se 2 ml konc. kyseliny dusičné a 3 ml konc. kyseliny sírové a roztok se zahřeje k varu. Potom se obsah kádinky zfiltruje do 100 ml odměrné baňky přes chomáček vaty (odstranění křemenné vaty z roztoku), baňka se vytemperuje a doplní vodou po značku. Obsah arzenu, selenu a germania se stanoví metodou atomové absorpční spektrometrie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stanovení chemické stability chalkogenidových skel obsahujících selen, vyznačující se tím, že se rozmělněné sklo o velikosti částic nejvýše 10 μm rozpustí během 30 až 210 minut ve vodném roztoku 0,1 až 2 M siřičitanu sodného nebo draselného při teplotě v rozmezí 90 až 105 °C, načež se

stanoví chemické složení nerozpuštěného zbytku reakční zplodiny, například metodou atomové absorpční spektrometrie, přičemž zjištěný molární poměr složek nerozpuštěného zbytku je hodnotou stupně chemické stability vazby.