

METODY PRACY - RACJONALIZACJA **POSTĘP TECHNICZNY**

AUGUSTYN JEZALIK

DOKŁADNOŚĆ ANALIZY CHEMICZNEJ KRZEMIANÓW

CEL ANALIZY KRZEMIANÓW

Analizy chemiczne krzemianów pochodzenia naturalnego wykonywane są nie tylko do celów geologicznych i geochemicznych, lecz również coraz częściej do potrzeb technicznych. Analizom do celów technicznych nie stawia się na ogół tak wysokich wymagań, jeśli chodzi o ilość i dokładność wykonywanych oznaczeń, jak do prac naukowych. Niemniej jednak z rozwojem nauki i techniki wzrastają wymagania stopnia dokładności.

Do zwykłych celów najczęściej oznacza się zawartość 13 składników, mianowicie: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , H_2O i H_2O^+ . Można przyjąć, że wymienione składniki zawsze występują w skałach krzemianowych i oznaczenie ich umożliwia w większości przypadków scharakteryzowanie skały i obliczenie jej składu mineralnego. Często oznacza się jeszcze zawartość CO_2 , S i F.

Rozwiązywanie różnych zagadnień z dziedziny geochemii wymaga dodatkowego oznaczania takich składników, jak: B, Be, As, Cu, Ni, Cr, Co, V, Ba, Zr, Li, C i ziem rzadkich. Przy poszukiwaniach bowiem złóż i ich ocenie wielkie znaczenie ma poznanie schematu rozdziału pierwiastków w geochemicznym szeregu rozwoju. Chemiczna analiza krzemianów ma na celu nie tylko oznaczenie składu ilościowego, aby scharakteryzować wartość złoża i obliczyć jego zasoby. Celem jej jest także oznaczenie składników ukrytych, które występują wprawdzie w mniejszych ilościach, lecz mogą dostarczyć danych umożliwiających wyjaśnienie stanowiska badanego ciała skalnego w systemie rozwoju geochemicznego. Analiza chemiczna jest podstawą poznawania geochemicznych dróg rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków, minerałów i skał w skorupie ziemskiej, przy ustalaniu związku genetycznego między różnymi skałami i badaniu czynników powodujących tworzenie się złóż mineralnych.

METODY ANALIZY

Wymagania stawiane chemikom-analitykom przez geologów ograniczają się do trzech zadań:

- 1) zwiększenia dokładności analizy chemicznej,
- 2) zwiększenia liczby oznaczanych składników,
- 3) skrócenia czasu wykonywania analizy.

Artykuł ten ma na celu rozpatrzenie obecnego stanu dokładności analizy chemicznej na przykładzie analizy krzemianów.

Możliwie dokładne wykonanie analizy chemicznej krzemianów należy do zadań trudniejszych dla chemika-analityka, a osiągnięcie potrzebnej przy tym biegłości wymaga wieloletniej praktyki.

Stosowane konwencjonalne metody analizy chemicznej są długie, znużające i kryją w sobie niebezpieczeństwo wielu błędów. Ostatnie lata przyniosły duży i szybki postęp w szczegółach metody analizy krzemianów, jakkolwiek główne zasady tej metody mało uległy zmianie.

Wykonanie dokładnej analizy krzemianów trwa wiele tygodni i po odpowiednio długiej procedurze otrzymuje się wyniki, które w zależności od rodzaju metody chemicznej i biegłości analityka wykazują błędy dodatnie lub ujemne.

Zasadnicze czynności poprzedzające analizę chemiczną są następujące: pobranie próbki, przygotowanie próbki laboratoryjnej, przygotowanie próbki do ważenia, wybór metody analizy, przygotowanie roztworów odczynników.

Jeżeli oznaczenie ma być wykonane metodą wagową, wówczas czynności przy analizie są następujące:

strącanie oznaczanego składnika w postaci nierozpuszczalnego związku w danych warunkach, sączenie, przemywanie, suszenie, spalenie sączka wykonanego z bibuły, prażenie osadu i ważenie. Jeżeli oznaczenie pierwiastka ma być wykonane metodą objętościową, trzeba przygotować roztwory standardowe. Takie operacje, jak: ważenie, strącanie osadu, sączenie, przemywanie, prażenie nie są wprawdzie trudne, dokładność tej pracy wymaga jednak wielkiej zręczności i biegłości, którą uzyskuje się przez wieloletnie doświadczenie.

Mechaniczne szczegóły analizy są opracowane dostatecznie, w przeciwieństwie do chemicznych. Innymi słowy: wagi, aparatura, odczynniki, naczynia i przyrządy wymagają tylko niewielkich ulepszeń do wykonania zwykłej analizy, natomiast w metodach ilościowego oddzielania jednego składnika od drugiego pozostaje jeszcze bardzo wiele do zrobienia. Jakkolwiek dla wielu przypadków analizy chemicznej mamy opisy metod analizy krzemianów opracowane przez W. F. Hillebranda, H. S. Washingtona, A. W. Grovesa i innych, to jednak nie zawsze można opisaną metodę zastosować bez zmian do analizy danej próbki. W przeważającej ilości wypadków wybór metody i zmodyfikowanie jej przy zastosowaniu do analizowanej próbki muszą być oparte na głębokiej teoretycznej znajomości chemii analitycznej i wieloletnim doświadczeniu wykonawcy.

BŁĘDY ANALIZY

Przy analizie często występują błędy. Najpoważniejsze są błędy, których trudno uniknąć nawet przy starannym powtórzeniu analizy. Chodzi tu głównie o błędy systematyczne, właściwe stosowanym metodom. Powstają one najczęściej z powodu niedokładnego rozdzielania składników. W związku z tym wiele możliwości błędów dostarcza postępowanie z główną odważką. Według najczęściej stosowanego schematu analizy w głównej odważce oznacza się SiO_2 , R_2O_3 , CaO i MgO . R_2O_3 , który po wyprażeniu składa się z mieszaniny tlenków, może być w dalszym ciągu przez stopienie z pirosiarczanem i następnie rozpuszczenie użyty do oznaczenia żelaza całkowitego i tytanu. Główne błędy, których nawet przy starannie wykonywanej analizie nie da się uniknąć, są następujące:

- 1) nie całkowite wytrącenie SiO_2 ,
- 2) trudność oczyszczenia R_2O_3 ,
- 3) trudność oddzielenia Ca od Mg,
- 4) zmiany wilgotności próbki,
- 5) reakcja odczynników ze składnikami naczyń, w których przeprowadza się analizę.

1. Metody oznaczania SiO_2 nie wiele zmieniły się w ciągu ostatnich 50 lat, mimo że są niezadowolające. Zastosowanie kwasu nadchlorowego ułatwia oznaczenie SiO_2 , lecz jest kłopotliwe ze względu na konieczność stosowania specjalnych środków ostrożności. Usiłuje się ostatnio zastąpić dwukrotną dehydratacją dodatkiem żelatyny lub podobnego koloidu. Zabiegi te mają na celu raczej skrócenie czasu oznaczania zawartości krzemionki. Przy badaniu zawartości krzemionki otrzymuje się za niskie wyniki (po uwzględnieniu potrzebnych poprawek), ponieważ nawet przy dostatecznym wysuszeniu ma ona tendencję do pozostawania w roztworze.

2. Oznaczanie zawartości R_2O_3 ma głównie na celu pośrednie oznaczenie Al_2O_3 . Oznaczanie R_2O_3 będzie tak długo stosowane, dopóki nie zostanie opracowana metoda bezpośredniego oznaczania Al_2O_3 . W skład R_2O_3 wchodzi bowiem nie tylko tlenki mieszane, których wodorotlenki zostają wytrącone wodorotlenkiem amonowym, lecz również składniki porwane, głównie na skutek jonowej sorpcji. Przy bardzo dokładnej analizie wszystkie te składniki muszą być oznaczone oraz mu-

szą być wprowadzone odpowiednie poprawki. Trzeba wziąć pod uwagę, że tych składników może być około 20 i wówczas błędy nieznaczne, lecz złożone są nie do uniknięcia. Algebraiczna suma tych błędów wchodzi do liczby na tlenek gliny, otrzymanej z różnicy.

3. Prawidłowe oddzielenie wapnia od magnezu wymaga zachowania wielu ostrożności i przestrzegania odpowiedniego postępowania, zmienianego w zależności od stosunków wagowych tych składników. Na dokładność oznaczenia zawartości tych składników ma również wpływ sposób wydzielenia SiO_2 i R_2O_3 . Metoda amoniakalna, stosowana najczęściej do oddzielenia kationów trójwartościowych od dwuwartościowych, nie zawsze okazuje się najlepsza. Dla wapnia wprawdzie są stosunkowo wąskie granice rozbieżności, jednak przy oznaczeniu zawartości magnezu można popełnić duży błąd na skutek tendencji do pozostawiania magnezu w roztworze.

4. Często nawet staranne oznaczenie zawartości wody w skałach jest przyczyną błędnej analizy wskutek tego, że niektóre minerały i skały wykazują znaczne zmiany w zawartości wody zaadsorbowanej lub luźnie związanej. Przyczyną błędu może być również przeoczenie faktu, że niektóre krzemiany bardzo opornie oddają związaną wodę i nieraz potrzeba wysokiej temperatury (powyżej 1000°C) i dłuższego ogrzewania (do 3 godzin), aby całkowicie oddały wodę.

5. Przyczyną sprzeczności w analizach, przeoczoną często przez analityków, jest pomijanie błędów spowodowanych przez reakcję odczynników ze składnikami naczyń, w których przeprowadza się analizę. Nie można zapobiec przedostawaniu się platyny do roztworu z tygla platynowego, jak również nie ma takiego gatunku szkła, z którego nie byłoby wylugowywane składniki. Dodatkowa czynność mająca na celu usunięcie platyny powoduje straty innych składników. Najintensywniejsze wylugowywanie szkła jest wywołane działaniem roztworów alkalicznych, czyli następuje przy wytrącaniu R_2O_3 i MgO . Prace przeprowadzone nad zbadaniem zanieczyszczeń wprowadzonych przez użycie wodorotlenku amonowego doprowadziły do stosowania specjalnych zabiegów przyczyniających się do zmniejszenia błędów, lecz całkowicie ich nie wyeliminowały.

GRANICE BŁĘDÓW

Przy większości oznaczeń podaje się zazwyczaj wyniki analizy do 0,01 proc. Nasuwa to przypuszczenie, że granica dokładności tych oznaczeń wynosi kilka setnych. Taka dokładność wymagana jest do prac geologicznych i analitycy starają się taką dokładność osiągnąć przy analizie skał. Starania te ograniczają się jednak najczęściej do wykonania analiz równoległych przez tego samego analityka. Poniższa tabela podaje porównawcze zestawienie granic błędów przyjętych przez różnych autorów jako dopuszczalne. Cyfry podają odchylenia zawartości składników w procentach całej skały, w danym przypadku są wzorem dla dobrej analizy granitu.

Tabela 1

Składnik	Granica błędu	
	według H.S. Washingtona	według A.W. Grovesa
SiO_2	± 0,15	± 0,20
Al_2O_3	± 0,10	± 0,10
FeO	± 0,05	± 0,02
Fe_2O_3	± 0,05	± 0,03
CaO	± 0,05	± 0,02
MgO	—	± 0,03
Na_2O	± 0,05	± 0,03
K_2O	± 0,05	± 0,02
H_2O	—	± 0,02
TiO_2	—	± 0,01
P_2O_5	—	± 0,01
MnO	—	± 0,01

Należy przypuszczać, że podane granice błędów są oparte na doświadczeniu autorów nabytym przy wykonywaniu odpowiednich analiz w ich laboratoriach. Brak jest jednak dostatecznego materiału doświadczalnego i statystycznego w celu porównania, w jakim stopniu granice te były i są osiągalne. Nagromadzenie odpowiedniego materiału porównawczego było utrudnione ze względu na brak ustalonych metod analizy krzemianów, wypróbowanych na próbkach standardowych. Stosowane metody analizy krzemianów przedstawiają w różnych modyfikacjach proces złożony. Nie mamy jeszcze dzisiaj dostatecznych danych, które umożliwiłyby określenie, w jakim stopniu na błąd w analizie skał wpływa brak biegłości w jej przeprowadzaniu, a w jakim wiąże się on z samymi metodami. Z powodu dużej pracochłonności analizy krzemianów nie wykonywano w różnych laboratoriach większej liczby analiz z jednej skały. Brak kontroli międzylaboratoryjnej uniemożliwia przeprowadzenie interpretacji wyników z punktu widzenia ich dokładności. Dotychczas nie było ze strony przemysłu zapotrzebowania na wysoce dokładne analizy skał; były one wykonywane głównie dla geologów i petrografów.

Dotychczas dokładność analizy krzemianów i tolerancja dotycząca zakresu błędów analizy są raczej indywidualne. Różnice w oznaczeniach wykonanych równolegle dają błędne pojęcie co do dokładności oznaczeń. Podwójne bowiem oznaczenie zawartości składników wykonane przez tego samego analityka, w tych samych warunkach, jeżeli wykaże zbliżoną zgodność wyników, może być obciążone podobnym błędem na skutek wprowadzenia podobnych zakłóceń. Ten sam pierwiastek oznaczony tą samą metodą przez różnych analityków może wykazać zgodność w granicach dopuszczalnych; nie znaczy to jednak, że znaleziona zawartość odpowiada rzeczywistej zawartości w próbce. Otrzymany bowiem wynik będzie obciążony systematycznym błędem, właściwym zastosowanej metodzie, aby więc poznać rzeczywisty skład próbki, należy wykonać analizę różnymi metodami. Przy tym należy pamiętać, że metoda analityczna dająca dokładne wyniki dla danej skały może być niedokładna, jeżeli nie będzie zmodyfikowana w zastosowaniu do skały o innym składzie.

Można więc stwierdzić, że rzeczywistemu składowi próbki odpowiadać będą nie średnie zawartości składników, otrzymywane zwykle jako wyniki analizy, lecz liczne wartości mniej lub więcej zagęszczone wokół rzeczywistego składu. Innymi słowy, ścisłości metody, jak również dokładności wykonanego oznaczenia nie da się scharakteryzować jedną liczbą, lecz trzeba podać kilka liczb, otrzymanych z całej serii oznaczeń. Rzeczywista zawartość składnika będzie zbliżona do niższych liczb lub do wyższych i w większości przypadków nie będzie stanowiła średniej arytmetycznej tych liczb. Dokładność oznaczenia, jaką można uzyskać różnymi metodami, da się najlepiej scharakteryzować diagramem częstotliwości, umożliwiającym określenie, które oznaczenia wykazują tendencje do wyższych wyników, a które do niższych.

PRZYKŁAD

Literatura naukowa mało dostarcza materiału, na którego podstawie można wyciągnąć daleko idące wnioski. Bardzo ciekawie przedstawiają się wyniki analizy, otrzymane przy zespolonym badaniu dokładności analiz skał, przeprowadzonym przez Amerykańską Służbę Geologiczną.

Przygotowano duże i dobrze zmieszane próbki granitu i diabazu i po około 70 g każdej rozesiano do 25 różnych laboratoriów, zajmujących się analizą skał. Próbki zostały zanalizowane przez 34 chemików wyszkolonych w analizie skał. Otrzymane wyniki wykazały, że analizy skał zazwyczaj nie są tak ścisłe, jak się na ogół przypuszcza.

Różnorodność otrzymanych wyników analizy przedstawiono na wykresie częstotliwości. Przedstawione w tabeli 2 dane podają orientacyjnie i dla uproszczenia

TABELA 2

Zestawienie częstotliwości wyników analizy podanych przez 34 analityków

Składniki	GRANIT					DIABAZ				
	Granice odchyłań wyrażone w % zawartości	Zawartość w % przy maksymalnie zgodnych wynikach	Częstotliwość na lewo od maksymalnie zgodnych wyników	Ilość maksymalna zgodnych wyników	Częstotliwość na prawo od maksymalnie zgodnych wyników	Granice odchyłań wyrażone w % zawartości	Zawartość w % przy maksymalnie zgodnych wynikach	Częstotliwość na lewo od maksymalnie zgodnych wyników	Ilość maksymalna zgodnych wyników	Częstotliwość na prawo od maksymalnie zgodnych wyników
SiO ₂	71,1- 72,7	72,5	28	8	3	51,8- 58,0	52,8	22	6	2
Al ₂ O ₃	13,2- 16,0	14,1	5	7	22	13,7- 18,6	14,9-15,1	7	11	12
R ₂ O ₃	15,9- 18,2	16,5	8	10	16	26,7- 29,9	27,5	12	7	11
Fe ₂ O ₃	0,8- 1,7	0,6	9	8	17	0,3- 4,3	1,4	12	5	13
FeO	0,6- 1,4	1,0	9	14	11	6,8- 9,4	8,8	14	6	10
Fe ₃ O ₄	1,3- 3,0	1,8	5	11	18	10,7- 12,2	11,2	6	9	15
Całkowite										
MgO	0,0- 0,8	0,4	10	13	11	4,7- 7,2	6,7	14	11	5
CaO	1,2- 1,9	1,3-1,4	3	11:11	9	10,6- 11,4	10,9	6	9	15
MnO	0,1- 0,06	0,08	10	17	6	0,10- 0,52	0,17	11	6	13
Na ₂ O	2,6- 4,0	3,3- 3,5	12	19	3	1,6- 2,6	2,1	13	7	10
K ₂ O	3,9- 6,9	5,5	12	12	10	0,4- 1,3	0,6-0,7	2	11:11	6
TiO ₂	0,2- 0,5	0,3	10	22	2	0,1- 1,4	1,0:1,1	4	10:10	6
P ₂ O ₅	0,0- 0,4	0,1	3	24	4	0,0- 0,2	0,1	1	18	11
H ₂ O	0,0- 0,1	0,1	14	15	0	0,0- 0,3	0,2	11	16	1
H ₂ O	0,2- 1,4	0,4	13	13	4	0,1- 1,2	0,5	6	11	13
Suma	99,6-100,6	99,8	6	9	18	99,7- 100,8	99,9-100,1	3	15	7

rozrzuty wyników zgrupowane w trzech kolumnach (rubryki 4, 5, 6 i 9, 10, 11).¹

Niewiele można powiedzieć o błędach w przytoczonych analizach, ponieważ prawidłowy skład skał nie został podany. W każdym razie można stwierdzić, że rozbieżności w wynikach są duże i po porównaniu wyników zebranych z 25 laboratoriów nie można ustalić rzeczywistego składu skał, co najlepiej obrazuje niezadowolający obecny stan analizy skał krzemianowych. Trudno interpretować wyniki statystycznie, ponieważ warunki wykonywania analiz nie były znormalizowane. Nie można również ustalić zakresu dopuszczalności błęd. Otrzymane granice rozrzutów są znacznie większe od tych, których zwykle oczekujemy przy analizie skał. W tym przypadku żadne stwierdzenie nie może być poparte dostatecznie obszernym materiałem porównawczym. Przytoczony wykres częstotliwości jest dla

chemika-analytyka ciekawym i pouczającym przykładem. Rodzaj rozmieszczenia rozrzutów i ich asymetria wskazuje, że przy niektórych składnikach ma się do czynienia z tendencją do otrzymywania wyższych wyników, przy innych natomiast — niższych. Wyniki analizy na krzemionkę różnią się między sobą mniej więcej o 2 proc., przy czym wyraźnie wykazują skłonność do niższych liczb. Natomiast oznaczenie glinu przy różnicy wyników wynoszącej około 3 proc. daje wyniki częściej za wysokie niż za niskie. Różnice te są rezultatem nie tylko różnego stopnia biegłości analityków, lecz również procesów chemicznych stosowanych metod analizy.

Obecny niezadowolający stan analizy krzemianów ulegnie poprawie, gdy zostaną opracowane ulepszone, znormalizowane metody analityczne i wprowadzone próbki wzorcowe o znanym rzeczywistym składzie, za pomocą których analityk mógłby kontrolować swoją pracę. Gdy to nastąpi, wówczas zarówno geolog jak i technolog będą mieli większe zaufanie do dokładności analizy skał.

¹ Dane do tabeli wzięto z wykresu częstotliwości zamieszczonego w artykule W. G. Schlechta w Analytical Chemistry (23.1568-1571/1951).