

METODY PRACY – RACJONALIZACJA POSTĘP TECHNICZNY

AUGUSTYN JĘCZALIK

ANALIZA CHEMICZNA KWARCYTÓW

1. Wstęp

Surowce o tak wysokiej zawartości SiO_2 jak kwarcyty (SiO_2 powyżej 99,5%) wymagają wprowadzenia do metod analizy chemicznej krzemianów pewnych modyfikacji w celu oznaczenia z wysoką dokładnością domieszek, zawartych w małych ilościach.

2. Przygotowanie próbki do analizy

Wyniki analizy w dużej mierze zależą od sposobu przygotowania próbki. Przy rozdrabnianiu próbki należy pilnować, aby do próbki nie zostały wprowadzone obce ciała, a zwłaszcza żelazo. Próbkę powinien przygotować chemik lub laborant pod stałym nadzorem chemika. Do rozdrabniania najlepiej jest zastosować prasę ręczną z płytkami ze stali manganowej. Kawałki kwarcytu umieszcza się między kartkami białego czystego papieru i zgniata w prasie. Po zgnieceniu odrzuca się kawałki papieru i dalsze rozdrabnianie przeprowadza się w moździerzu agatowym. Przy proszkowaniu w moździerzu należy unikać ruchów rozcierających i stosować tylko ruchy zgniatające za pomocą tłuczka. W ten sposób nie wprowadzi się zbyt dużo zanieczyszczeń z moździerza. Proszek nie powinien być zbyt miazki. Przesiewania nie należy stosować.

W braku prasy rozkruszanie większych kawałków kwarcytu można wykonać za pomocą młotka geologicznego. Kawałek kwarcytu umieszcza się między dwiema kartkami białego papieru i uderza młotkiem. Przy wybieraniu i odrzucaniu najdrobniejszych części papieru specjalnie skrupulatnie odrzuca się te części kwarcytu, które zetknęły się bezpośrednio z młotkiem podczas uderzania. Dalsze rozdrabnianie przeprowadza się w moździerzu agatowym.

3. Oznaczanie wilgoci

Oznaczanie wilgoci przeprowadza się w zwykły sposób. Odważa się 3.0000–5.0000 g próbki w naczynku wagowym i suszy w suszarce w temp. 110°C w ciągu 2 godzin.

4. Oznaczanie straty prażenia

Odważa się 3.0000 g próbki w tyglu platynowym z dobrze dopasowaną przykrywką i praży w temp. 1100°C w ciągu 2 godzin. Od straty prażenia odejmuje się zawartość wilgoci.

5. Oznaczanie SiO_2

Oznaczanie krzemionki przeprowadza się w zwykły sposób. 1.0000 g próbki stapia się z 6 g węglanu sodowego (cz. d. a.) w tyglu platynowym. Poleca się wykonać jednocześnie ślepą próbę z węglanem sodowym, zwłaszcza gdy się ma do czynienia z węglanem sodowym nie sprawdzonym na czystość. Stop rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym i wytrąca krzemionkę przez odparowywanie w misce platynowej na łaźni wodnej. Odparowuje się do zaniku zapachu chlorowodoru. Pozostałość ługuje się kwasem solnym i gorącą wodą. Sączy się przez sączek o średniej gęstości i przemywa ciepłą wodą do zaniku w przesączu reakcji na Cl^- . Użycie sączka o średniej gęstości przyspiesza sączenie i przemywanie.

Przesącz odparowuje się drugi raz w celu wytrącenia reszty krzemionki. Do sączenia, po drugim odwodnieniu, bierze się sączek gęsty.

Wyprażony w tyglu platynowym osad krzemionki i zważony bada się na czystość przez odparowanie

z kwasem fluorowodorowym i kwasem siarkowym. Od otrzymanej zawartości SiO_2 odejmuje się zawartość otrzymaną przy ślepej próbie.

6. Oznaczanie R_2O_3

Oznaczanie R_2O_3 wykonuje się w celu obliczenia zawartości Al_2O_3 . Odważa się 5.0000 g próbki i w parownicze platynowej (średnicy 7 cm) zwilża się wodą z dodatkiem ok. 0,5 ml st. kwasu siarkowego i zadaje 30 ml kwasu fluorowodorowego. Kwas fluorowodorowy dosyć trudno atakuje kwarc, należy więc postawić parowniczkę na ciepłym miejscu (poniżej temperatury wrzenia kwasu fluorowodorowego i mieszać od czasu do czasu bagietką platynową. Po rozтворzeniu próbki odparować roztwór ostrożnie do sucha. Większa ilość pozostałości oznacza, że kwarc niezupełnie został rozpuszczony. Należy znowu dodać kwasu fluorowodorowego i postępować jak wyżej, do zupełnego odpędzenia SiO_2 . Pozostałość rozpuścić w stężonym kwasie solnym (części nierozpuszczalne w kwasie solnym stopić z pirosiarczanem sodowym i po rozpuszczeniu dołączyć do głównego roztworu), rozcieńczyć wodą, przelanie do zlewki i wytrącić wodorotlenkiem amonowym w zwykły sposób wodorotlenki grupy R_2O_3 . Wytrącenie wykonać dwukrotnie. Osad prażyć w tyglu platynowym. Od otrzymanej zawartości R_2O_3 odjąć zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$. Znaleziona różnica stanowi zawartość Al_2O_3 . Osad R_2O_3 pozostawić do oznaczenia TiO_2 .

7. Oznaczanie CaO

Przesącz po oddzieleniu R_2O_3 odparowuje się do mniejszej objętości (ok. 100 ml), wytrąca się w zwykły sposób szczawian wapnia i otrzymany osad przepraża w tyglu platynowym na CaO .

8. Oznaczanie MgO

Przesącz po oddzieleniu szczawianu wapnia odparowuje się do sucha i niszczy się sole amonowe kwasem azotowym. Pozostałość przeprowadza do roztworu i wytrąca się magnez, w możliwie małej objętości roztworu, 8-oksychinoliną.

9. Kolorymetryczne oznaczanie TiO_2

9.1. Przygotowanie roztworu w zorkowego. Około 10 g fluorotytanianu potasowego (K_2TiF_6) rekrystalizuje się dwukrotnie z roztworu wodnego. Otrzymaną czystą sól suszy się w szerokim naczynku wagowym w suszarce w temp. 150°C do stałego ciężaru. Odwodniona sól zawiera 33,3% TiO_2 .

Odważa się 3.00 g tej soli do parowniczkę platynowej (średnicy 9 cm) i zalewa 100 ml kwasu siarkowego 1:1. Roztwór odparowuje się do białych dymów (SO_3). Dymy powinny uchodzić w ciągu pół godziny. Następnie oziębia się, rozcieńcza wodą do poprzedniej objętości i znowu odparowuje do białych dymów. Czynność tę powtarza się trzykrotnie, aby mieć pewność, że fluor został całkowicie odpędzony. Po oziębieniu rozcieńcza się wodą, przenosi się do kolby miarowej o pojemności 1 litra i uzupełnia wodą do kreski. W celu nastawienia roztworu dokładnie na potrzebne stężenie, tj. 1 ml = 1 mg TiO_2 , należy wykonać oznaczenie zawartości TiO_2 w otrzymanym roztworze. Odmierza się sprawdzoną pipetą dwa razy po 50 ml do zlewki o pojemności 400 ml, rozcieńcza się do 200 ml wodą i strąca na gorąco wodorotlenkiem amonowym kwas metatytanawy. Odsącza się i przemywa się dobrze osad gorącą wodą. Osad praży się do stałego ciężaru i waży jako TiO_2 . Odpowiednio do otrzymanej średniej zawartości TiO_2 nastawia się część głównego roztworu np. 500 ml

przez odpowiednie rozcieńczenie 5-procentowym kwasem siarkowym lub zagęszczanie, tak aby w 1 ml dokładnie był 1 mg TiO_2 . Z tego roztworu przygotowuje się roztwór roboczy o stężeniu odpowiadającym 1 ml = 0,5 mg TiO_2 . Do rozcieńczenia stosuje się 5-procentowy kwas siarkowy.

9. 2. Wykonanie oznaczenia. Osad R_2O_3 w tyglu platynowym (patrz p. 6) stapia się z ok. 1 g pirosiarczanu sodowego. Stop rozpuszcza się w 5 ml 5-procentowego kwasu siarkowego i przelewa do próbki z białego szkła o wymiarach 1,5 x 15 cm. Tygiel spłukuje się do próbki taką ilością 5-procentowego kwasu siarkowego, aby całość roztworu w próbce wynosiła 10 ml (skalibrować przedtem kilka próbek, zaznaczając kreskami wysokości 5 ml i 10 ml). Dodać do roztworu 0,1 ml (z biurety) kwasu fosforowego (c. wł. 1,3). Często roztwór stopu, pomimo dodania kwasu fosforowego, posiada bardzo słabe zabarwienie żółtawe (zabarwienie własne), które należy zmierzyć i wprowadzić poprawkę przy obliczaniu zawartości TiO_2 . W tym celu do takiej samej próbki (wzorcowej) należy dodać 10 ml 5-procentowego kwasu siarkowego, 0,1 ml kwasu fosforowego, 1 g siarczanu sodowego i 2 ml nadtlenu wodoru (3-procentowy roztwór). Po zmieszaniu roztworów w próbkach porównać zabarwienia. Jeżeli badany roztwór wykaże zabarwienie żółtawe, należy dodać z biurety (z podziałką co 0,02 ml) roztworu wzorcowego do próbki wzorcowej w takiej ilości, aby otrzymać jednakowe zabarwienie. Dodaną ilość roztworu wzorcowego należy odnotować. Następnie dodaje się 2 ml nadtlenu wodoru do próbki z roztworem badanym i dobrze się miesza (można mieszać cienką bagietką szklaną ze spłaszczonym końcem). Jednocześnie do próbki wzorcowej dodaje się z biurety roztworu wzorcowego, małymi porcjami, i miesza, tak długo, aż otrzyma się taką samą intensywność zabarwienia co badany roztwór. Porównywać należy przy dziennym świetle przez oknie, na białym tle, nachylając próbki pod kątem 45° . Przy analizie seryjnej dobrze jest przygotować skalę wzorców w próbkach i badane roztwory porównywać z przygotowanymi wzorcami. Zawartość TiO_2 w % obliczyć według wzoru:

$$\% TiO_2 = 0,0005 \cdot (a - b) \cdot 20$$

w którym

0,0005 — oznacza zawartość TiO_2 w g w 1 ml roztworu wzorcowego;

a — całkowita ilość roztworu wzorcowego, dodanego do próbki wzorcowej, w ml;

b — ilość roztworu wzorcowego, dodanego do próbki wzorcowej; dla wyrównania zabarwienia własnego badanego roztworu w ml;

20 — mnożnik przeliczeniowy przy odważce próbki 5 g

Uwaga: opisaną metodą można oznaczyć zawartość TiO_2 z dokładnością $\pm 0,0003\%$ przy zawartości TiO_2 wynoszącej 0,005%. Jeżeli po dodaniu nadtlenu wodoru badany roztwór wykaże zbyt intensywne zabarwienie żółte, aby można było porównywać w próbkach, należy pomiar wykonać w cylindrach Nesslera lub Hehnera.

10. KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI ŻELAZA

10. 1. Przygotowanie roztworu wzorcowego. Roztwór wzorcowy można przygotować z siarczanu żelazowo-amonowego o wzorze $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 24H_2O$ ch. cz. C.M. = 964,40. Zazwyczaj kryształy takiej soli pokryte są białym lub żółtym nalotem produktów wietrzenia. Do ważenia należy wybrać większy kryształ i oczyścić go z nalotu przez obcięcie dookoła żyłką. Z tak przygotowanej kawałka odważyć 0,864 g soli i rozpuścić w niewielkiej ilości 0,1 n kwasu solnego w kolbie miarowej o pojemności 200 ml i dopełnić tym samym kwasem do kreski. Tak przygotowany roztwór zawiera 0,5 mg Fe w 1 ml. Z tego roztworu przygotowuje się roztwór roboczy o stężeniu 1 ml = 0,05 mg Fe.

10. 2. Wykonanie oznaczenia. Dokładne wykonanie oznaczenia małych ilości żelaza w dużym stopniu zależy od czystości posiadanych odczynników, naczyń platynowych i biegłości wykonawcy. Badanie

odczynników na zawartość żelaza, a zwłaszcza kwasu fluorowodorowego, najlepiej wykonać przez przeprowadzenie ślepej próby. Jeżeli ślepa próba wykaże, że ilości żelaza są większe, niż można się spodziewać w badanej próbce, należy kwas fluorowodorowy predestylować lub użyć kwaśny fluorek amonowy nie zawierający żelaza. Bardzo często parownice i tygły platynowe zawierają żelazo pochodzące z prażenia osadów lub zawarte jako zanieczyszczenie w samej platynie. Tygiel lub parowniczkę platynową należy wyprażyć przy dostępie tlenu powietrza, następnie oczyścić przez stopienie pirosiarczanu sodowego lub potasowego. Po usunięciu stopu napełnić kwasem solnym i przez kilka godzin ogrzewać na łaźni wodnej, następnie zbadać rodankiem na obecność w roztworze żelaza. Postępowanie to ma na celu zbadanie, czy podczas rozkładania próbki nie będzie przechodziło żelazo z naczynia platynowego do roztworu. Jeżeli się stwierdzi obecność żelaza, należy użyć innego naczynia platynowego po zbadaniu, że nie zawiera żelaza. Żelazo może być wprowadzone do badanej próbki z kurzem z powietrza podczas długotrwałego rozpuszczania kwarcu w kwasie fluorowodorowym. Należy więc starać się, aby rozтворzenie próbki i oznaczenie żelaza wykonać w ciągu jednego dnia.

Odważyć 0,2500—0,5000 g próbki do tygla platynowego lub parowniczkę (po zbadaniu na czystość), dodać 0,5 ml stężonego kwasu siarkowego i 15 ml kwasu fluorowodorowego, postawić na kilka godzin na ciepłym miejscu, następnie odparować do białych dymów. Po ostudzeniu zmyć ścianki wodą i powtórnie odparować do białych dymów. Jednocześnie wykonać ślepa próbę, dodając te same ilości kwasów i odparowując w podobnych warunkach. Pozostałość rozpuścić w 2 ml st. kwasu solnego i przenieść do kolbki miarowej o pojemności 100 ml., używając do spłukiwania tygla 0,1 n kwasu solnego. Celem utlenienia zredukowanych ewentualnie małych ilości żelaza dodać do kolbki z badanym roztworem nieco par bromu i zmieszać. Następnie dodać 10 ml roztworu rodanku amonowego lub potasowego (30-procentowy roztwór), uzupełnić 0,1 n kwasem solnym do kreski i dobrze zmieszać. Jednocześnie do drugiej kolbki dodać 0,5 ml st. kwasu siarkowego, 1 ml roboczego roztworu wzorcowego z biurety (z podziałką co 0,02 ml), nieco par bromu, 10 ml roztworu rodanku (30-procentowego), uzupełnić 0,1 n kwasem solnym do kreski i dobrze zmieszać. Roztwory badany i wzorcowy przelać do cylindrów Hehnera i wyrównać intensywności zabarwień. Pierwsze oznaczenie należy traktować jako orientacyjne celem znalezienia przybliżonej zawartości żelaza w próbce. Drugie oznaczenie należy wykonać w podobny sposób, z tym że dodaje się znaną ilość roztworu wzorcowego (dobrze jest dodać nieco większą ilość), odpowiadającą zawartości żelaza w badanym roztworze. Po przelaniu roztworów do cylindrów Hehnera wyrównuje się nieznaczne odchylenia intensywności zabarwienia (przez odlanie odpowiedniej ilości roztworu z cylindra) z roztworem wzorcowym. W podobny sposób wykonuje się pomiar zawartości żelaza w ślepej próbce i uwzględnić tę zawartość przy obliczaniu wyników.

Należy zaznaczyć, że wszystkie czynności związane z wykonaniem pomiaru kolorymetrycznego powinny trwać krótko ze względu na to, że zabarwienie roztworów jest nietrwałe i osłabia się z czasem, co poważnie wpływa na ostateczny wynik. Porównywać należy roztwory o niewielkich różnicach stężeń, gdyż w przeciwnym razie następuje niejednakowe rozproszenie światła i po zrównaniu barw nie otrzymuje się w rzeczywistości optycznej tożsamości barwy w obu cylindrach o znacznych różnicach wysokości słupów.

Dlatego wykonanie co najmniej dwu pomiarów, tj. orientacyjnego i właściwego, jest konieczne.

Stężenie badanego roztworu C_x mg/100 ml obliczyć ze wzoru:

$$C_x = C_1 \cdot \sqrt{\frac{h_1}{h_2}}$$

w których C_1 — oznaczona stężenia roztworu wzorcowego w mg/100 ml,

h_1 — wysokość słupa roztworu wzorcowego,

h_2 — wysokość słupa roztworu badanego.