

METODY ANALIZY WSKAŹNIKOWEJ SUROWCÓW O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI GLINU

Wstęp

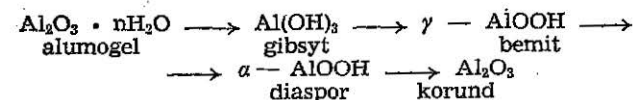
Zgodnie z programem analiz chemicznych przy dokumentowaniu złóż kopalin użytecznych (1) analiza wskaźnikowa glin, łupków, materiałów ceramicznych i innych surowców, w których jednym z głównych składników jest Al_2O_3 , obejmuje wykonanie analiz chemicznych na SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i straty prażenia. W pracy niniejszej omówione zostaną niektóre przyspieszone metody oznaczania tych składników, opracowane w Instytucie Geologicznym.

Analiza minerałów glinowych i glinokrzemianowych różni się znacznie od zwykłych analiz skał kwaśnych czy zasadowych. Najobfitszym bowiem składnikiem jest glin, którego oznaczenie lub oddzielenie od innych towarzyszących składników wymaga dużego doświadczenia.

Głównymi czynnościami przy wykonywaniu analizy są: rozpuszczanie próbki i wykonanie oznaczenia.

Rozpuszczalność minerałów glinowych i glinokrzemianowych zależy nie tylko od składu chemicznego, lecz również od postaci mineralnej.

Składniki wchodzące w skład struktury krystalicznej mogą przejść do roztworu dopiero po zniszczeniu tej struktury. Zwłaszcza minerały glinowe odznaczają się wybitną odpornością na rozpuszczanie zarówno w kwasach, jak i w topnikach. Odporność rośnie według następującej kolejności:



Razem z minerałami glinowymi i glinokrzemianowymi występują w większej lub mniejszej ilości takie minerały jak, hematyt — Fe_2O_3 , syderyt — $FeCO_3$, getyt — $Fe_3O_4 \cdot H_2O$, kwarc — SiO_2 , anataz — TiO_2 , minerały wapniowe, magnezowe i inne. Przy rozpuszczaniu wszystkie te minerały muszą przejść do roztworu.

ROZTWARZANIE

Roztworzenie ma na celu przygotowanie próbki do analizy chemicznej. Przy działaniu kwasami tylko część próbki przechodzi do roztworu, a reszta stanowi nierozpuszczalną pozostałość, którą można rozłożyć przez stopienie. Nierozpuszczalna pozostałość składa się głównie z resztek tlenków glinu, glinokrzemianów, krzemianów, kwarcu i minerałów tytanowych. Zawartość nierozpuszczalnej pozostałości dochodzić może do kilkudziesięciu procent.

Najlepszą mieszaniną kwasów do rozpuszczania jest mieszanina (2) składająca się z 25 ml wody, 15 ml kwasu siarkowego (c. wł. 1,84), 25 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,40) i 20 ml kwasu fluorowodorowego (40%). Boksyty i argilty mogą być prawie zupełnie rozłożone tą mieszaniną. Rozkład w kwasach jest lepszy niż stapianie, ponieważ unika się wprowadzenia domieszek obcych soli i jednocześnie usuwa się krzemionkę. Usunięcie kwasu fluorowodorowego przez odparowanie musi być zupełne, gdyż następne strącanie $Al(OH)_3$ amoniakiem będzie niecałkowite wskutek obecności

AlF_3 , mało zdysocjowanego i spowoduje to częściowe wytrącenie Ca^{2+} jako CaF_2 . Taki rozkład prawidłowo przeprowadzony daje najdokładniejsze wyniki na Al_2O_3 i może być stosowany do analiz szybkich wskaźnikowych jak i kontrolnych.

Do określania zawartości SiO_2 , jak również do rozkładania nierozpuszczalnej pozostałości w kwasach stosuje się stapianie z następującymi najczęściej stosowanymi topnikami:

- 1) węgiel sodowy bezwodny lub wodorowęgiel sodowy,
- 2) mieszanina węgla sodowego bezwodnego i czteroboranu sodowego (boraksu) w stosunku 1:1 do 1:3,
- 3) wodorotlenek sodowy,
- 4) pirosiarczan sodowy lub potasowy.

Stapianie z węglanem sodowym dla oznaczania SiO_2 wymaga pewnego doświadczenia, stop należy żarzyć co najmniej w ciągu godziny do dwóch w temperaturze $1100^\circ C$.

Krzemiany ogniotrwale i inne surowce ceramiczne, boksyty wapniowe, diaspor łatwo stapiają się z mieszaniną węgla sodowego i boraksu. Zastosowanie tego ogólnego topnika pozwala rozłożyć próbkę w czasie nie przekraczającym 20 minut. Boraks musi być uprzednio specjalnie suszony w temperaturze do $200^\circ C$, aby zapobiec pienieniu się w czasie stapiania. Bor może być usuwany zgodnie z zaleceniem Hillebranda (2) jako ester metylowy $B(OCH_3)_3$ przed oznaczeniem SiO_2 i R_2O_3 . W Instytucie Geologicznym nie usuwa się boru i jak dotychczas nie stwierdzono, aby przeszkadzał przy oznaczaniu wymienionych składników. Potwierdza to również W. M. Hazel w raporcie o rozkładaniu materiałów ogniotrwałych (3), oświadczając, że nie usuwają boru przed oddzieleniem R_2O_3 .

Zastosowanie boraksu ułatwia stapianie, lecz powoduje trudności przy wydzieleniu krzemionki z roztworu przez odnawianie (4). Przy rozkładzie stopu kwasem solnym powstaje trójchlorek boru BCl_3 , który jest ciałem bardzo hygroskopijnym i wskutek tego uniemożliwia otrzymanie na łaźni wodnej masy całkowicie suchej, warunkującej ilościowe wydzielenie krzemionki. Trudność tę można usunąć przez zastosowanie do wydzielenia krzemionki metody żelatynowej.

Stapianie z węglanem sodowym jak i z mieszaniną węgla sodowego i boraksu przeprowadza się w tyglu platynowym, wobec tego należy mieć na uwadze pewne ostrożności przy stapianiu glinek. Glinki i łupki zawierają często duże ilości żelaza dwuwartościowego. W stopie sodowym żelazo dwuwartościowe utlenia się częściowo do Fe_2O_3 , kosztem cząsteczki FeO , redukując ją do żelaza metalicznego (4). $3FeO = Fe_2O_3 + Fe$.

Żelazo metaliczne tworzy łatwo stop z platyną ścianek tygla. Oprócz tego tlenki żelaza i innych metali ciężkich mogą być zredukowane przez często obecne w badanych glinkach substancje organiczne i inne ciała redukujące jak piryt i węgiel. Przy analizie próbek, zawierających substancje organiczne, duże ilości żelaza dwuwartościowego i podejrzanych o zawartość

składników agresywnych na platynę, należy odważoną próbkę wyprażyć w otwartym porcelanowym tyglu przy dostępie powietrza, a następnie wytrawić próbkę w stężonym kwasie solnym i nierozpuszczalną pozostałość po wyprażeniu w tyglu platynowym zmieszać z topnikiem i stopić.

Do przeprowadzenia w roztwór ilów i kaolinów jak również wielu innych krzemianów P. I. Wasiliew (5) poleca stapianie z wodorotlenkiem sodowym w tyglu niklowym. Temperatura stapiania wynosi poniżej $500^{\circ}C$, czas stapiania 15–25 minut. Ta metoda nadaje się szczególnie, gdy nie jest wymagana całkowita analiza glinki. W tym przypadku nadaje się objętościowy sposób oznaczania glinu w przesączu, otrzymanym po wydzieleniu krzemionki. W Instytucie Geologicznym zastosowano tę metodę z bardzo dobrym rezultatem do seryjnych analiz łupków, boksytów i glinokrzemianów jako surowców do wyrobu Al_2O_3 . W ten sposób wyeliminowano użycie naczyń platynowych do oznaczania SiO_2 i Al_2O_3 oraz znacznie skrócono czas analizy. Stopy były wykonywane w tyglach niklowych, wyprodukowanych przez Mennicę Państwową. Po wykonaniu w tyglu ponad 20 stopów stwierdzono tylko bardzo nieznaczną korozję ścian tygla.

Stapianie z pirosiarczanem sodowym lub potasowym czy kwaśnymi siarczanami stosowane jest głównie do rozkładu nierozpuszczalnej pozostałości w kwasach i do stapiania wyprażonych tlenków R_2O_3 . Ujemną stroną tych topników jest znaczne atakowanie przez nie tygla platynowego i zanieczyszczenie roztworu platyną. Przy wprawie, starannym regulowaniu temperatury stapiania i ilości użytego topnika strata platyny może wynosić do 3 mg. Przy stapianiu z pirosiarczanami tygiel platynowy może być z powodzeniem zastąpiony przez tygiel kwarcowy. Lepiej jest używać stopionego pirosiarczanu sodowego zamiast kwaśnego siarczanu, oszczędza to wiele czasu potrzebnego na odpedzenie wilgoci i zamiany jednej soli w drugą. Sole sodowe dają w wyższej temperaturze stopy bardziej przezroczyste niż potasowe.

OZNACZANIE SiO_2

Do analizy bierze się drobno sproszkowaną próbkę, całkowicie przechodzącą przez sito o prześwicie 0,2 mm. Do oznaczenia odważa się 1,0000 g próbki wysuszonej w temperaturze $14^{\circ}C$ do stałego ciężaru lub odważa się próbkę powietrzno-suchą i równocześnie wykonuje się z drugiej odważki pomiar zawartości wilgoci w temp. $140^{\circ}C$, uwzględniając następnie tę wilgoć przy przeliczaniu wyników. Próbkę umieszcza się w tyglu porcelanowym i praży przy dostępie powietrza w celu usunięcia substancji organicznych. Stapianie i oznaczenie SiO_2 najlepiej wykonać według opisu podanego przez P. I. Wasiliewa (5). Stapianie z wodorotlenkiem sodowym można zastąpić przez stapianie z mieszaną węglanu sodowego i boraksu.

W Instytucie Geologicznym wprowadzono do metody Wasiliewa tę modyfikację, że SiO_2 oznacza się nie objętościowo, lecz wagowo.

Strącanie kwasu krzemowego żelatyną zastępuje w tym przypadku bardzo czasochłonne dwukrotne odparowywanie. Krzemionka strącona żelatyną jest o wiele czystsza i łatwiejsza do wymycia od obcych soli. Ponieważ osad jest gruboziarnisty, wystarczy wziąć sączek o gęstości średniej. W tym przypadku przeniesienie osadu na sączek i całkowite przemycie do zaniku reakcji na jon chlorowy trwa do 20 minut, zamiast nieraz do 2 godzin, gdy nie zastosuje się żelatyny.

Jeśli wymagana jest większa dokładność, np. przy analizach kontrolnych, wówczas można zastosować następujący sposób (3): po rozpuszczeniu stopu w kwasie solnym odwadnia się kwas krzemowy przez odparowanie z kwasem siarkowym. Pozostałość roztwarza się w 10% kwasie solnym i dodaje się roztworu żelatyny według opisu Wasiliewa. Otrzymane wyniki porównują się pomyślnie z dwukrotnym odparowaniem.

Metoda wagowa. Zwykle zawartość Al_2O_3 oznacza się przez odjęcie Fe_2O_3 , oddzielnie oznaczonego, od sumy tlenków (R_2O_3) strąconych amoniakiem. W analizach masowych przyjmuje się różnicę całkowicie jako Al_2O_3 , chociaż obecne są TiO_2 i P_2O_5 (oraz drobne ilości ZrO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3) i wynoszą około 0,5%, czasem do 1%. Przy dokładniejszych analizach musi się je oznaczyć.

Hillebrand-Lundell (2) podają dla szybkiej metody oznaczania Al_2O_3 w boksycie i materiałach ogniotrwałych użycie 6% roztworu kupferonu (sól amonowa nitrozofenylhydroksylaminy), który z roztworu kwaśnego strąca grupę kationów towarzyszących glinowi, przez co umożliwia szybkie oznaczenie glinu. Osad strącony kupferonem po przeprażeniu zawiera sumę tlenków: $Fe_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2 + V_2O_5$, która odjęta od sumy tlenków, otrzymanej po strąceniu amoniakiem i przeprażeniu (R_2O_3), jako wynik da zawartość $Al_2O_3 + P_2O_5$.

Próby przeprowadzone w Instytucie Geologicznym, wykazały, że ta metoda nie nadaje się dla materiałów o dużej zawartości Fe_2O_3 , powyżej 3%. Potwierdza to również C. I. Ford przy badaniach nad bezpośrednim oznaczeniem Al_2O_3 . Osad kupferonowy jest często gruby i może absorbować nieco glinu, dając za niskie wyniki.

Schemat analizy, dostosowany do różnych skał o wysokiej zawartości Al_2O_3 , przedstawia się następująco:

2 g wysuszonej próbki wypraża się ostrożnie w misce platynowej (średnica 7–9 cm) w celu usunięcia substancji bitumicznych. Po oziębieniu zalewa się 25 ml wody, 15 ml kwasu siarkowego (c. wł. 1,84), 25 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,40) i 20 ml kwasu fluorowodorowego. Przykrywa się przykrywką i pozostawia się na łaźni wodnej 15–30 min. mieszając od czasu do czasu. Odparowuje się do obfitych par SO_3 w ciągu 30 min., po czym oziębia się, spłukuje się wodą ścianki naczynia, miesza i znowu odparowuje się do białych dymów. Do ciepłej pozostałości dodaje się pod przykrywką ostrożnie 50 ml gorącej wody, miesza i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia soli. Jeśli roztwór jest nieprzezroczysty, przesącza się przez gęsty sączek. Osad stapia się z węglanem sodowym lub pirosiarczanem sodowym, stop rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym (1:1) i dołącza do głównego roztworu. Roztwór przenosi się do kolby miarowej o pojemności 250 ml, dopełnia wodą do kreski i miesza. Odmierza się pipetą 50 ml (0,4 g) do zlewki o pojemności 600 ml, dodaje się 40 ml roztworu chlorku amonowego (10%), rozcieńcza wodą do 500 ml i strąca się amoniakiem wobec czerwień metylowej wodorotlenki trójwartościowe. Osad przemywa się 2% NH_4NO_3 (obojętnym). Praży się do stałego ciężaru w temperaturze $1100^{\circ}C$ i waży się R_2O_3 .

W celu oznaczenia F_2O_3 odmierza się 100 ml (0,8 g), strąca się amoniakiem osad w zwykły sposób. Osad przenosi się bez sączka do kolby stożkowej o pojemności 300 ml, pozostałość na sączku rozpuszcza się w kwasie solnym i dołącza do zawartości kolby. Roztwór nie powinien przekroczyć objętości 30 ml. Nie należy tego roztworu odparowywać, aby nie powstały straty wskutek lotności $FeCl_3$. Oznacza się żelazo metodą manganometryczną. Otrzymaną ilość Fe_2O_3 w % odejmuje się od otrzymanej powyżej zawartości R_2O_3 w %. Jest to metoda dokładna, ale bardzo pracochłonna.

Metoda objętościowa. Oznaczenie oparte jest na reakcji wodorotlenku glinowego z fluorkiem potasowym. Metoda dokładnie opisana jest przez P. I. Wasiliewa (5) do oznaczania glinu w łąkach i kaolinach. Zaletą tej metody jest to, że do oznaczenia Al_2O_3 można użyć roztworu po oznaczeniu SiO_2 , nie trzeba więc oddzielnego i kłopotliwego rozpuszczenia próbki, nie trzeba również naczyń platynowych, ponieważ do oznaczenia SiO_2 stosuje się tygle niklowe.

W Instytucie Geologicznym w 1953 r. zostały prze-

prorowadzone próby zastosowania tej metody do oznaczania Al_2O_3 w obecności większych ilości Fe_2O_3 . Uzyskane wyniki wykazały, że można tę metodę z powodzeniem stosować do seryjnych analiz materiałów o dużej zawartości glinu i żelaza.

Poniższa tabela podaje zawartości Al_2O_3 wykonane dwiema metodami: wagową po rozkładzie próbki w mieszaninie kwasów i objętościową po stopieniu próbek z wodorotlenkiem potasowym i wydzieleniu kwasu krzemowego za pomocą żelatyny. Oznaczenia metodą wagową wykonali: mgr H. Hammer, mgr A. Jęczalik i mgr R. Połoński. Oznaczenia metodą objętościową wykonał mgr S. Oyrzanowski.

Tabela I

L.p.	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 met. wagowa %*	Al_2O_3 met. objęt. %	Różnice ności
1	10,97	30,92	30,50	-0,42
2	7,31	33,34	33,18	-0,16
3	11,56	30,87	30,82	-0,05
4	14,28	28,50	30,08	+1,58
5	22,98	21,45	21,30	-0,15
6	7,72	31,50	32,70	+1,20
7	3,58	35,82	36,79	+0,97
8	1,89	36,98	36,11	-0,87
9	1,96	36,51	36,60	+0,09
10	6,70	34,73	34,40	-0,33
11	2,81	36,11	35,94	-0,17
12	3,99	36,14	34,70	-1,44
13	9,16	32,65	31,66	-0,99
14	12,64	30,86	29,41	-1,45
15	15,64	29,88	27,92	-1,96
16	15,24	27,78	27,88	+0,11
17	14,50	28,86	27,92	-0,94
18	13,90	30,09	29,00	-1,09
19	6,59	34,46	33,34	-1,12

* % Al_2O_3 = % R_2O_3 - (% TiO_2 + % Fe_2O_3 + % P_2O_5).

Na wykonanych 19 oznaczeń otrzymano:

- 8 — oznaczeń zgodnych, różnica poniżej 0,5%,
- 8 — oznaczeń za niskich, różnica wynosi od -0,87 do -1,96%,
- 3 — oznaczenia za wysokie, różnica wynosi od +0,97 do +1,58%.

Można przyjąć, że dla seryjnych oznaczeń wskaźnikowych wahania w oznaczeniach zawartości Al_2O_3 wynoszące średnio od -1,5% do +1,5% są dopuszczalne.

Ponieważ w literaturze mało jest danych co do dokładności analiz surowców glinowych, warto dla porównania przytoczyć wyniki badania dokładności analiz Biura Standardów podane przez Hillebranda-Lundella dla dwóch próbek boksytów (2) nr 76 i 78.

Tabela II

	76			78		
	Zawartość prawdopodobna %	Granice wyników %	Średnie odchylenia %	Zawartość prawdopodobna %	Granice wyników %	Średnie odchylenia %
Al_2O_3	37,67	37,47 - 40,81	0,76	69,97	69,23 - 74,36	1,68

LITERATURA

1. Program analiz chemicznych przy dokumentowaniu złóż kopalni użytecznych. „Przegląd Geologiczny” 1954, nr 12.
2. Hillebrand-Lundell — Applied inorganic Analysis. New York 1950.
3. Analytical Chemistry 1952, nr 1, s. 196, New York.

Autorzy podają, że na 28 analityków 6 dało wyniki na Al_2O_3 niższe od rzeczywistych i 22 wyższe. Dla boksytu zawierającego Al_2O_3 55,06%, granice zawartości wynosiły 54,88% i 56,68% i średnie odchylenie od prawdopodobnej wynosiło 0,59%. Należy podkreślić, że chodzi tu o analizy bardzo dokładne.

W wyniku powyższego można powiedzieć, że jeżeli metoda konwencjonalna nie może dać lepszych rezultatów niż podane w tab. II, to należy w niektórych przypadkach ją zarzucić na korzyść prostszych, szybkich metod w rodzaju bezpośrednich np. objętościowych.

OZNACZANIE Fe_2O_3

Oznaczanie zawartości Fe_2O_3 w surowcach glinowych o dużej zawartości żelaza niczym się nie różni od oznaczania żelaza w rudach żelaznych, zawierających związki żelaza nierozpuszczalne w kwasach. W metodzie wagowej oznaczania Al_2O_3 zawartość żelaza można oznaczyć z tego samego roztworu co i Al_2O_3 . Nie wymaga to więc oddzielnego roztwarzania próbki. Gdy stosuje się do oznaczania zawartości Al_2O_3 metodę objętościową, wówczas oznaczanie żelaza przeprowadza się z oddzielnej odważki. W tym celu odważa się 1,0000 g próbki wysuszonej w temp. 140°C, przenosi się do tygla porcelanowego i wypraża się substancje bitumiczne. Po ostudzeniu rozpuszcza się próbkę w 15 ml kwasu solnego (c. wł. 1,19) na gorąco. Po stwierdzeniu obecności, zabarwionej nierozpuszczalnej pozostałości odsąca się, stosując możliwie małą ilość wody do przemywania. Osad wypraża się w tyglu porcelanowym i stapia się z pirosiarczanem sodowym. Gdy osadu jest dużo i potrzeba użyć większej ilości pirosiarczanu sodowego do stopienia (np. powyżej 1,5 g), to stop rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym (1:1) i z roztworu strąca się $Fe(OH)_3$ amoniakiem. Osad wodorotlenku rozpuszcza się w możliwie małej ilości kwasu solnego i dołącza do głównego roztworu. W tym roztworze oznacza się żelazo metodą manganometryczną.

OZNACZANIE STRAT PRAŻENIA

Oznaczanie strat prażenia przeprowadza się w zwykły sposób jak przy wszelkich materiałach ceramicznych. W metodzie seryjnej można użyć do prażenia tygla kwarcowych, oszczędzając przez to tygla platynowe. Odważone próbki praży się w temperaturze 1100°C w ciągu 1 godziny. Po ostudzeniu i zważeniu praży się jeszcze 30 minut w celu stwierdzenia, czy próbka traci jeszcze na ciężarze. Często surowce glinowe zawierają większe ilości żelaza dwuwartościowego, wtedy należy prażenie przeprowadzać ostrożnie, bez dostępu powietrza, aby żelazo nie utleniło się, powodując zmniejszenie się strat prażenia.