

SPRAWNA ANALIZA WSKAŹNIKOWA BARYTU

W skład analizy wskaźnikowej barytu wchodzi oznaczenia krzemionki, tlenku baru lub siarczanu baru i ciężaru objętościowego. Wykonanie analizy chemicznej barytu według powszechnie znanych sposobów, a mianowicie: stapiania z sodą, przeprowadzenia siarczanu baru w węglan, następnie rozpuszczanie w kwasie solnym i ponowne wytrącanie kwasem siarkowym siarczanu baru jest bardzo pracochłonne. Przy badaniach barytu w analizie wskaźnikowej można z powodzeniem posłużyć się sposobem mniej pracochłonnym, zwiększającym dwukrotnie wydajność, a w dokładności otrzymywanych oznaczeń i w powtarzalności wyników wyznaczającym przy ocenie surowca.

W ogólnych zarysach metoda ta polega na: stopieniu z sodą, rozpuszczeniu stopu w kwasie solnym, wytrąceniu SiO_2 razem z BaSO_4 , wyprażeniu osadu i odfluorowodorowaniu SiO_2 .

Metoda ta, której dokładny opis przedstawiamy niżej, może być stosowana dla barytów o zawartości siarczanu baru powyżej 75% i poniżej 15% krzemionki, czyli dla barytów powszechnie spotykanych w praktyce.

WYKONANIE ANALIZY I JEJ INTERPRETACJA

Odważa się dokładnie na wadze analitycznej 1,0000 g próbki drobno sproszkowanej, powietrzno-suchej, całkowicie przechodzącej przez sito o prześwicie 0,15 mm, miesza się z sześciokrotną ilością bezwodnego węglanu sodu i przenosi do tygla platynowego, którego dno pokryte jest ok. 3 mm warstwą również bezwodnego węglanu sodu. Przykryty tygiel ustawia się na trójkątce kaolinowej i ogrzewa początkowo słabo (przez ok. 15 min), aby uniknąć pryskania, potem zwiększa się stopniowo płomień, wreszcie praży się pełnym płomieniem do zupełnego stopienia. Stopienie uważa się za ukończone, gdy cała zawartość tygla jest płynna i nie obserwuje się smug, unoszących się nad stopem. Po ostudzeniu stop ilościowo przenosi się do parownicy porcelanowej, przemywając tygiel gorącą wodą destylowaną. Następnie zawartość parownicy stopniowo zalewa się rozcieńczonym kwasem solnym (1:1) w celu rozpuszczenia stopu i wydzielania siarczanu baru. Kwas należy dodawać bardzo ostrożnie (wlewać pod szkiełko zegarkowe), by uniknąć strat spowodowanych rozpryskiwaniem się cieczy. Parownicę z rozpuszczonym stopem (na dnie parownicy pozostaje biały osad wydzielonego siarczanu baru) stawia się na łaźni wodnej i odparowuje do sucha. Po ostygnięciu zwilża się zawartość parownicy 10 ml stęż. kwasu solnego z dodatkiem paru kropel kwasu siarkowego w celu zmniejszenia do minimum rozpuszczalności BaSO_4 . Z kolei przykrywa się szkiełkiem zegarkowym i pozostawia na ok. 20 min., po czym zalewa się gorącą wodą (100 ml) i sączy wydzieloną krzemionkę wraz z siarczanem baru, przemywając gorącą wodą do zaniku reakcji na chlorki. Przesącz zbiera się do parownicy i postępuje po raz drugi jak wyżej.

Połączone sączki ilościowe z osadami umieszcza się w tyglu platynowym, spala i praży z dostępem powietrza do stałej wagi. Nie wskazana jest zbyt wysoka temperatura (powyżej 900°C) ze względu na możliwość częściowego rozkładu siarczanu

barytu w obecności krzemionki i śladowych ilości innych składników. (W przesączu po oddzieleniu krzemionki i siarczanu baru, zawierającym chlorki żelaza, glinu, tytanu, fosforu, wapnia, magnezu i innych stwierdza się tylko znikome ilości baru, który przechodzi do roztworu wskutek jego minimalnej rozpuszczalności w środowisku kwasu solnego).

Po uzyskaniu stałej wagi, osad zalewa się 0,5 ml kwasu siarkowego i około 5 ml kwasu fluorowodorowego, odparowuje się ostrożnie kwasy początkowo na łaźni wodnej, a później na łaźni powietrznej. Następnie studzi się i ponownie dodaje kwasu fluorowodorowego, odpędza kwasy i praży około 1 godz. w temperaturze 800 — 850°C (do stałej wagi).

Zawartość krzemionki oblicza się z różnicy obu ciężarów. Pozostałość po fluorowodorowaniu stanowi siarczan baru, którego ciężar pomnożony przez mnożnik 0,6569 da nam tlenek baru.

W celu sprawdzenia metody przygotowano wzorce z BaSO_4 i SiO_2 o stosunkach występujących w barytach naturalnych, uwzględniając domieszki główne Fe, a poza tym Ca, Sr, Al i Ti. Następnie wykonano oznaczenia BaSO_4 i SiO_2 , stosując szybkie i sprawne przeprowadzenie czynności analitycznych, cechujące analizy masowe.

Tabela I

WYNIKI OZNACZEŃ BaSO_4 I SiO_2 WE WZORCACH

Lp.	Wzięto g wzorca			Znaleziono g		Różnice	
	BaSO_4	SiO_2	domieszki	BaSO_4	SiO_2	BaSO_4	SiO_2
1	0,9000	0,9900	0,0100	0,9040	0,0888	+0,0040	-0,0012
2	0,9000	0,0800	0,0200	0,9035	0,0808	-0,0035	+0,0008
3	0,9000	0,0700	0,0300	0,9031	0,0695	-0,0031	-0,0005
4	0,9500	0,0250	0,0250	0,9541	0,0240	-0,0041	-0,0010
5	0,8000	0,1200	0,0800	0,8039	0,1212	+0,0039	+0,0012
6	0,7500	0,1500	0,1000	0,7571	0,1475	+0,0071	-0,0025

Nadwyżki wyniki przy oznaczaniu BaSO_4 można tłumaczyć przede wszystkim pozostałością Ca i Sr z domieszek. W barytach naturalnych zawartość Ca i Sr jest na ogół niewielka (ok. 0,5%) i stąd stosunkowo niedużo wyższe wyniki BaSO_4 w analizie wskaźnikowej przy wysokiej zawartości BaSO_4 nie odgrywają istotnego znaczenia. Zresztą stosowanie innych metod do oddzielenia Ca i Sr od Ba jest wysoce pracochłonne i nie nadaje się do analiz masowych. W przypadku jednak konieczności oznaczenia Ca i Sr można posłużyć się analizą spektralną.

Jak widzimy z tabeli II, różnica w oznaczeniach SiO_2 waha się w granicach od 0,01 do 0,45, a różnica oznaczeń BaSO_4 jest zawarta w granicach od 0,35 do 1,02%.

W tabeli III zestawiono przeciętne wyniki każdej z trzech próbek tabeli II i wyniki tych samych próbek wykonanych dla porównania metodą powszechnie stosowaną, polegającą na stapianiu barytu z bezwodnym węglanem sodu, przeprowadzaniu siarczanu baru w węglan baru, następnie w rozpuszczeniu w kwasie solnym i ponownym wytrąceniu siarczanu baru.

Tabela II

ZESTAWIENIE ZAWARTOŚCI SiO_2 I BaSO_4 W BARYTACH
ONACZONYCH DWUKROTNIE

Nr próbki	SiO_2 w % wagowych			BaSO_4 w % wagowych		
	I ozn.	II ozn.	różnica	I ozn.	II ozn.	różnica
1	5,96	5,58	0,38	89,68	90,24	0,56
2	1,40	1,18	0,22	87,08	86,72	0,36
3	1,20	1,16	0,04	97,20	96,82	0,38
4	2,70	2,71	0,01	95,06	95,52	0,46
5	1,44	1,34	0,10	95,10	96,12	1,02
6	3,74	3,56	0,18	94,10	94,68	0,58
7	7,80	8,25	0,45	90,24	89,44	0,80
8	1,10	1,28	0,18	96,50	96,10	0,40
9	0,50	0,60	0,10	96,36	97,12	0,76
10	10,20	9,83	0,37	81,10	81,50	0,40

Różbieżności w otrzymanych wynikach są niewielkie i można je przypisać błędom doświadczalnym (analitycznym) zarówno przy stosowaniu jednej, jak i drugiej metody.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń przez Pracownię Geochemiczną IG Dolno-śląskiej Stacji Terenowej stwierdzono, iż przyspieszona metoda w znacznym stopniu skraca czas wykonania analiz wskaźnikowych barytu. Jak widać z przytoczo-

nych danych analitycznych, jest ona w dokładności oznaczeń zupełnie wystarczająca przy określaniu surowca barytu w dokumentacjach geologiczno-poszukiwawczych, a nawet może być stosowana z powodzeniem przy innych dokładniejszych analizach o wysokiej zawartości siarczanu baru.

Tabela III

Nr próbki	SiO_2 w % wagowych			BaSO_4 w % wagowych		
	I metoda	II metoda	rozbieżności	I metoda	II metoda	rozbieżności
1	5,77	5,8 ⁸	+0,11	89,86	90,18	+0,32
2	1,26	1,4	+0,20	87,40	86,60	-0,80
3	1,18	1,0	-0,14	96,96	96,54	-0,42

L I T E R A T U R A

1. Brunck-Lissner — Quantitative Analyse. 1950.
2. Jakob J. — Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralen. 1952.
3. Jęczalik A. — Analiza minerałów strontowych. „Przegląd Geologiczny” nr 8/55.
4. Struszyński M. — Analiza ilościowa i techniczna. 1952. Tom II, wyd. II.
5. Treadwell — Lehrbuch der analytischen Chemie. 1949.