

Laboratorní a výpočetní technika

STANOVENÍ ZÁKLADNÍCH SLOŽEK CEMENTÁŘSKÉ SUROVINOVÉ SMĚSI ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIÍ

DAGMAR JOKELLEOVÁ

Výzkumný ústav stavebních hmot, 617 00 Brno-Komárov, Hněvkovského 65

Došlo 14. 12. 1977

Stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO a MgO se provede po vytavení vzorku směsi uhličitanu litného a kyseliny borité. Vzniklá tavenina se rozpustí ve zředěné kyselině chlorovodíkové a přidá se roztok chloridu lantanitého k eliminaci nežádoucích rušivých vlivů. Křemík a hliník se stanovují přímo v připraveném roztoku, ostatní prvky v alikvotních podílech. Správnost získaných výsledků byla ověřena srovnáním s běžnou chemickou analýzou. Výhodou uvedené metodiky je především rychlost stanovení jednotlivých složek, která není běžnými chemickými postupy dosažitelná.

ÚVOD

Je všeobecně známo, že silikátová analýza prováděná běžnými chemickými metodami je značně zdlouhavá. Proto se do této analýzy zavádějí moderní fyzikální metodiky, které za podmínek dosažení stejné přesnosti výsledků celkovou analýzu urychlují a zjednodušují. V této práci je aplikována metoda atomové absorpční spektrofotometrie na analýzu cementářské surovinové směsi jako výchozího materiálu pro výrobu cementu. Jednou z důležitých operací při analýze atomovou absorpční spektrofotometrií je převedení příslušného vzorku do roztoku tak, aby bylo možno provést přesné stanovení všech složek.

V literatuře jsou uvedeny jednak způsoby rozkladů silikátů za použití různých směsí kyselin při zvýšené teplotě a tlaku [1]—[4] a jednak způsoby použití různých tavidel nebo jejich směsí [5]—[15].

Při posuzování jednotlivých způsobů přípravy vzorků silikátů pro celkovou analýzu atomovou absorpční spektrofotometrií byl pro rozbor cementářské surovinové směsi vybrán způsob tavení se směsí uhličitanu litného a kyseliny borité v poměru 1 : 1 a rozpouštění ve zředěné kyselině chlorovodíkové [13]. Rozpouštění vzorků v kyselině fluorovodíkové má totiž přes veškeré výhody uváděné [1], také nevýhody, nepřihlízí-li se již k poněkud nepříjemné práci s touto kyselinou. Za příznivých podmínek vyžaduje úplný rozklad a rozpouštění silikátů s kyselinou fluorovodíkovou a boritou prakticky stejný čas jako tavení s alkalickým boritanem a rozpouštění v kyselině. Jestliže však kyselina boritá nerozpustí vysrážené fluoridy již za studena, je nutné delší zahřívání ve vodní lázni. Při analýze vysoce hlinitých materiálů je třeba k dosažení úplného rozkladu kyselinou fluorovodíkovou použít utěsněné teflonové nádoby za vysoké teploty, přičemž doba rozkladu je poměrně dlouhá — až několik hodin.

Naproti tomu vytavení se směsí stejných dílů uhličitanu litného a kyseliny borité a rozpouštění v kyselině chlorovodíkové vykazuje několik jednoznačných předností:

1. Příprava vzorku včetně vážení, tavení a převedení do roztoku trvá 30 minut.

2. Operaci lze provést v Pt-kelímku, protože alkalita tavidla není tak velká, aby způsobovala silné poškozování kelímku.

3. Tavidlo obsahuje lithium — tento kation odstraňuje interferenci při stanovení jiných alkalických kovů a také ionizaci při stanovení Ca.

4. Kyselinu křemičitou lze za přesného dodržení udaných podmínek udržet v roztoku velmi dlouhou dobu.

Cílem práce bylo vypracování jednoduché a rychlé metodiky na stanovení základních složek cementářské surovinové směsi tak, aby bylo možno provést veškerá stanovení z jediné navážky za použití vhodných alikvotních podílů. Správnost metodiky byla ověřena na vzorcích cementářských surovinových směsí používaných jako standardy pro RTG fluorescenční analýzu, které byly předem analyzovány běžnými chemickými postupy. Stanovené prvky se pohybovaly v rozmezích:

SiO ₂	8,— —	18 %
Al ₂ O ₃	2,— —	4,7 %
Fe ₂ O ₃	1,5 —	2,7 %
CaO	39,— —	49,— %
MgO	0,5 —	3,— %

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použitý přístroj

Pro všechna měření byl použit atomový absorpční spektrofotometr Perkin-Elmer 403 s dvoupaprskovým optickým systémem a se samočinným digitálním odečítačem hodnot koncentrace. Jako zdroje primárního záření byly použity jednoprvkové výbojky s dutou katodou. Křemík a hliník se stanovily v původním roztoku v plameni acetylen—kysličník dusný a ostatní prvky ve vhodných alikvotních podílech v plameni acetylen—vzduch.

Standardy a činidla

Byly použity chemikálie s označením p. a kromě La₂O₃, který byl dostupný pouze čistý. Standardní roztoky s výjimkou standardního roztoku pro Si se připraví podle údajů v knize „Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry“ fy Perkin—Elmer nebo přímo z titrisolů fy Merck.

Standardní roztoky obsahují 1 % lantanu v prostředí 0,6 N kyseliny chlorovodíkové a totéž množství uhličitanu litného a kyseliny borité jako roztoky vzorků.

Standardní roztok SiO₂ se připraví vytavením 534,76 mg spektrálně čistého SiO₂ s 2 g Na₂CO₃. Tavenina se potom rozpustí v destilované vodě, převede do odměrné baňky na 250 ml a doplní po značku.

10 % roztok lantanu v 3 N HCl se připraví rozpuštěním 234,55 g La₂O₃ v 1000 ml 6 N HCl a doplněním destilovanou vodou do 2000 ml. V případě zakalení se roztok prefiltruje do polyetylenové láhve.

Podle údajů v literatuře stačí roztok lantanu o udané koncentraci odstranit veškeré meziprvkové efekty a rovněž udaná kyselost se jeví jako nejvhodnější jak pro udržení SiO₂ v roztoku, tak pro stanovení ostatních prvků.

Pro ověření správnosti údajů byla měněna kyselost roztoku použitím různých množství kyseliny chlorovodíkové a zjišťován vliv těchto změn na stanovení jednotlivých prvků.

Bylo zjištěno, že vyšší koncentrace kyseliny ovlivňovaly již přípravu vzorku tak, že se vylučoval gel kyseliny křemičité, zatímco nižší koncentrace znesnadňovaly rozpouštění taveniny; ale vlastní stanovení prvků prakticky neovlivňovaly. Bylo tedy rozhodnuto zachovat uvedenou kyselost konstantní v průběhu celé analýzy.

Tabulka I
Stručné pracovní schéma

Prvek	Plamen	Absorpční čára nm	Koncentrační rozsah prvku ve standardech $\mu\text{g ml}^{-1}$	Použitý objem ml	Alikvotní podíl ml
Si	$\text{C}_2\text{H}_2\text{—N}_2\text{O}$	251,6	30—150	100	původní
Al	$\text{C}_2\text{H}_2\text{—N}_2\text{O}$	309,3	10— 50	100	původní
Fe	$\text{C}_2\text{H}_2\text{—vzduch}$	248,3	1— 5	100	10
Mg	$\text{C}_2\text{H}_2\text{—vzduch}$	285,2	0,1— 2	100	10
Ca	$\text{C}_2\text{H}_2\text{—vzduch}$	422,7	4— 30	100	5

Tabulka II

Výsledky stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO a CaO v cementářské surovinové směsi CEMO pomocí AAS

Navážka	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %
0,0801	11,77	3,11	2,05	45,44	0,85
0,0901	11,73	3,11	2,06	45,50	0,86
0,1005	11,76	3,07	2,06	45,49	0,86
0,1105	11,74	3,02	2,04	45,51	0,85
0,1200	11,86	3,01	2,08	45,60	0,86

Tabulka III

Srovnání výsledků stanovení SiO_2 a Al_2O_3 metodou AAS s chemickou analýzou

Vzorek chem. sur. směsi	SiO_2 %		Al_2O_3 %	
	Chemická analýza	AAS	Chemická analýza	AAS
Čebín P 1	18,07	17,97	4,09	4,06
P 2	16,23	16,15	3,64	3,67
P 3	15,19	15,14	3,44	3,47
P 4	13,27	13,44	2,98	3,18
P 5	17,01	17,06	4,15	4,06
P 6	17,74	17,78	4,37	4,28
P 7	14,25	14,18	3,55	3,52

Pokud jde o koncentraci lantanu, byly provedeny zkoušky při snížení koncentrace lantanu na polovinu, a dále při použití roztoku lantanu s oxinem, a to také proto, že kysličník lantanitý v původní udané koncentraci vykazoval vysokou absorbanci pro vápník. Bylo zjištěno, že roztok lantanu s oxinem není pro stanovení vhodný a že snížení koncentrace lantanu na polovinu nemá prakticky vliv na stanovení Si, Fe, Ca a Mg, zatímco dosti podstatně snižuje absorpční signál hliníku, kdy následkem toho vycházejí nižší výsledky.

Bylo tedy rozhodnuto použít původně udanou koncentraci lantanu 1 % s výjimkou vápníku, kdy byla použita poloviční koncentrace, tj. 0,5 %.

Tabulka IV

Srovnání výsledků stanovení Fe_2O_3 a MgO metodou AAS s chemickou analýzou

Vzorek cem. sur. směsi	Fe_2O_3 %		MgO %	
	chemická analýza	AAS	chemická analýza	AAS
Čebín P 1	2,16	2,07	0,71	0,63
P 2	1,97	1,93	0,75	0,62
P 3	1,86	1,80	0,65	0,60
P 4	1,66	1,67	0,55	0,58
P 5	2,06	2 00	0,80	0,68
P 6	2,21	2,04	0,86	0,70
P 7	1,73	1,68	0,75	0,63

Tabulka V

Srovnání výsledků stanovení CaO metodou AAS s chemickou analýzou

Vzorek cem. sur. směsi	CaO %	
	chemická analýza	AAS
Čebín P 1	40,30	40,11
Čebín P 3	40,61	40,54
Čebín P 5	42,74	42,55
CEMO A	45,63	45,54
CEMO B	42,95	43,01
Zahorie 1	44,10	44,44
Zahorie 2	42,82	42,80
Turňa 1	49,05	49,20
Turňa 2	47,29	47,14

Koncentrace všech prvků se měřila v objemu 100 ml, a to u Si a Al v původním roztoku a u Fe, Mg a Ca v alikvotních podílech doplněných o příslušné množství maskujících roztoků.

Měření u Si, Al, Fe a Mg probíhala bez potíží a získané výsledky byly velmi dobře srovnatelné s výsledky získanými chemickou analýzou, avšak měření koncentrací Ca vykazovala velké rozdíly a tím rozkolísanost výsledků, které vycházely podstatně nižší, než byly výsledky získané chelatometrickou titrací. Pravděpodobně se zde snižoval absorpční signál vápníku vlivem přítomných křemičitanů v důsledku sníženého přídatku roztoku lantanu.

Byly proto připraveny částečně modelované kalibrační standardy přidavkem roztoku metakřemičitanu sodného tak, aby obsah SiO_2 ve standardech odpovídal přibližně obsahu SiO_2 ve vzorcích.

Přidání roztoku metakřemičitanu sodného do roztoků standardů má také výhodu v tom, že je zároveň s křemíkem dodán i sodík, který zabraňuje ionizaci vápníku. Je ovšem nutné přidat potom do roztoků vzorků roztok chloridu sodného v takovém množství, aby obsah sodíku ve vzorcích byl přibližně stejný jako ve standardech.

Vzhledem k vysokému obsahu vápníku ve vzorcích byla snížena citlivost měření otočením hořáku o jedno místo.

V tabulce I je stručné pracovní schéma postupu stanovení u jednotlivých určených prvků.

VÝSLEDKY A HODNOCENÍ

Výsledky stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO a CaO z pěti různých navážek u surovinové směsi z cementárny Mokrá jsou uvedeny v tabulce II.

Udané hodnoty v tabulce II dokazují dobrou shodu získaných výsledků stanovení jednotlivých složek pomocí metody AAS. V tabulkách III a IV jsou uvedeny výsledky stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a MgO v cementářských surovinových směsích Čebín a v tabulce V výsledky stanovení CaO ve vzor-

Tabulka VI

Výsledky stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO u vzorků cementářských surovin ze čtyř různých závodů

Vzorek		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
		%	%	%	%	%
Cement. surovin. směs Čebín	Chem. analýza	17,01	4,15	2,06	40,61	0,80
	AAS	17,01	4,06	2,03	40,54	0,67
	S (%)	0,101	0,059	0,024	0,101	0,007
	Sr (%)	0,71	1,45	1,18	0,25	1,04
Cement. surovin. směs Mokrá	Chem. analýza	11,73	3,17	1,98	45,63	0,87
	AAS	11,77	3,08	2,06	45,54	0,86
	S (%)	0,041	0,042	0,018	0,092	0,005
	Sr (%)	0,79	1,36	0,87	0,20	0,58
Cement. surovin. směs Záhorie	Chem. analýza	11,39	3,41	2,14	44,10	1,82
	AAS	11,31	3,26	2,11	44,44	1,70
	S (%)	0,100	0,025	0,013	0,104	0,008
	Sr (%)	0,88	0,77	0,62	0,28	0,47
Cement. surovin. směs Turňa	Chem. analýza	12,63	2,81	1,75	49,05	2,43
	AAS	12,51	2,72	1,77	49,20	2,32
	S (%)	0,052	0,029	0,020	0,107	0,016
	Sr (%)	0,41	1,07	0,86	0,24	0,69

cích cementářských směsí ze čtyř různých závodů a to ve srovnání s chemickou analýzou. Veškeré výsledky jsou průměrnou hodnotou nejméně pěti paralelních stanovení.

Získané hodnoty v tabulce V dokazují správnost aplikace uvedené metodiky atomové absorpční spektrofotometrie na analýzu cementářské surovinové směsi i v případě vysokého obsahu vápníku, kdy je však nutno používat částečně modelované standardy.

Tabulka VII

Výsledky stanovení SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO a MgO ve vzorcích cementářských surovinových směsí ve srovnání s chemickou analýzou

Vzorek cem. sur. směsi			SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %
Čebín	189	Chem. analýza	7,99	2,14	2,52	47,87	0,65
		AAS	8,03	2,18	2,50	48,05	0,60
	188	Chem. analýza	11,01	3,00	1,79	45,27	0,75
		AAS	11,27	2,85	1,76	45,39	0,68
	187	Chem. analýza	16,81	4,63	1,48	40,54	0,91
		AAS	16,79	4,57	1,48	40,32	0,83
Mokrá	615	Chem. analýza	14,30	3,90	2,68	43,11	1,16
		AAS	14,22	3,85	2,65	42,96	1,15
	614	Chem. analýza	15,02	3,91	2,03	43,07	1,27
		AAS	15,01	3,95	1,98	42,91	1,23
	617	Chem. analýza	16,12	4,22	1,50	42,95	1,28
		AAS	15,87	4,18	1,55	43,15	1,27
Zahorie	523	Chem. analýza	11,17	3,42	2,06	43,81	1,94
		AAS	11,12	3,50	2,10	43,89	1,84
	525	Chem. analýza	12,26	3,64	1,99	43,22	1,89
		AAS	11,98	3,62	2,03	43,25	1,79
	524	Chem. analýza	16,41	4,71	2,35	39,66	2,02
		AAS	16,35	4,66	2,44	39,65	1,90
Turňa	361	Chem. analýza	14,87	3,15	2,28	48,11	2,71
		AAS	14,78	2,96	2,37	47,90	2,77
	358	Chem. analýza	15,39	3,72	1,97	47,70	2,95
		AAS	15,34	3,77	2,07	47,51	2,91
	362	Chem. analýza	15,67	3,77	2,10	47,52	2,83
		AAS	15,69	3,68	2,13	47,70	2,92

V tabulce VI jsou kromě výsledků chemické analýzy a analýzy AAS uvedeny u všech prvků také směrodatné odchylky a relativní směrodatné odchylky.

V tabulce VII jsou uvedeny výsledky stanovení všech určovaných prvků ve vzorcích cementářských surovinových směsí ze čtyř různých závodů ve srovnání s chemickou analýzou.

Z Á V Ě R

Z dosažených výsledků experimentálního měření jednoznačně vyplývá, že pro stanovení základních složek (Si, Al, Fe, Mg a Ca) v cementářské surovinové směsi atomovou absorpční spektrofotometrií je vhodná příprava vzorku vytavením se směsí uhličitanu litného a kyseliny borité v poměru 1 : 1 a rozpuštěním v kyselině chlorovodíkové o přesně určené koncentraci, aby bylo zajištěno udržení přítomné kyseliny křemičité v roztoku. Příprava vzorku je opravdu rychlá a efektivní a trvá od navážení až po převedení do roztoku 30 minut, je možné tedy využít tohoto způsobu i při běžných kontrolách v provozech. Pokud jde o přídavek roztoku chloridu lantanitého do původního roztoku vzorku k eliminaci nežádoucích interferenčních jevů, bylo dokázáno, že je pro uvedenou metodu optimální, i když se koncentrace lantanu zdá poněkud vysoká. Tento přídavek však zaručuje při naprosto čistých výchozích chemikáliích možnost stanovení všech požadovaných složek z jednoho jediného roztoku buď přímo nebo použitím vhodných alikvotních podílů. U poměrně vysokého obsahu vápníku se projevila nutnost používat částečně modelované standardy pomocí metakřemičitanu sodného.

Poznámka: Podrobný popis přípravy vzorku je k dispozici u autorky článku.

Literatura

- [1] Bernas B., Anal. chem. 1682 (1968).
- [2] Langmyhr F. J., Paus P. E.: Anal. Chim. Acta 43, 397 (1968).
- [3] Kerstan W., Limpens M. J., Heuser H. J.: Berichte der deutsch. keram. Gesellschaft 51, 256 (1974).
- [4] Doležal J., Lenz J., Šulcek Z.: Anal. Chim. Acta 47, 517 (1969).
- [5] Suhr N. H., Ingamells C. O.: Anal. Chem. 38, 730 (1966).
- [6] Shapiro L., O. Š. Geol. Sur. Bull., 187 B (1967).
- [7] Van Loon J. C., Parissis C.: Anal. Letters 1, 519 (1968).
- [8] Boar P. L., Ingram L. K.: Analyst 95, 124 (1970).
- [9] Crow R. F., Connolly J. D.: Research and Development Bulletin RDO 27.01 T, (1973).
- [10] Medlin J. H., Suhr N. H., Bodkin J. B.: Atom. Absorp. Newsletter 8 (2) 25 (1969).
- [11] Yule J. W., Swanson G. A.: Atom. Absorp. Newsletter 9 (3) 30 (1969).
- [12] Dümecke G., Wiegmann J.: Silikattechn. 16, 287 (1965).
- [13] Omang S. H.: Anal. Chim. Acta 46, 225 (1969).
- [14] Ingamells C. O.: Anal. Chim. Acta 52, 323 (1970).
- [15] Kaneharu Kato: Atom. Absorp. Newsletter 15 (2), 4 (1976).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЦЕМЕНТНОГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ АТОМНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Дагмар Екеллеова

Научно-исследовательский институт строительных материалов, Брно

Из результатов, полученных на основании экспериментальных измерений, следует, что для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg, и Ca), входящих в состав цементной смеси, с помощью атомной абсорбционной спектрофотометрии оказывается пригодным приготовление пробы выплавкой со смесью кароната лития и борной кислоты в отношении 1 : 1 и растворением в хлористоводородной кислоте с точно установленной концентрацией. Таким образом обеспечивается сохранение присутствующей кремниевой кислоты в растворе. Приготовление пробы является действительно быстрым и эффективным и длится от навески до подачи в раствор всего 30 минут. Следовательно, этот способ можно применять даже при обычных контролях в производстве. Что касается добавки раствора хлористого лантана в исходный раствор пробы с целью исключить нежелательные интерференционные явления, было доказано, что она для рассматриваемого метода наиболее пригодна, хотя и концентрация лантана кажется слишком высокой. Однако эта добавка обеспечивает при совершенно чистых исходных химических веществах возможность определения всех требуемых компонентов из только единственного раствора или прямым путем, или применением соответствующих долей. В случае относительно высокого содержания кальция оказывается необходимым использовать частично моделированные стандарты с помощью метасиликата натрия.

DETERMINATION OF THE MAIN CEMENT RAW-MATERIAL MIX COMPONENTS BY ATOM ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

{Dagmar Jokelleová

Research Institute of Building Materials, Brno

The results of experimental measurements show explicitly that in the determination of the main components (Si, Al, Fe, Mg and Ca) in cement raw-material mix by atom absorption spectrophotometry the sample should be prepared by fusion with a mixture of lithium carbonate and boric acid in a 1 : 1 ratio and by dissolving in hydrochloric acid of precise concentration in order to ensure that the silicic acid remains in solution. The sample preparation procedure is rapid and effective and takes 30 minutes from weighing in to dissolving, so that the method may also be used in routine operational analyses. The addition of lanthanum chloride to the original sample solution made in order to eliminate the undesirable interference phenomena was proved optimum for the given method in spite of the seemingly excessive lanthanum concentration employed. However, this addition, when using high-purity initial reagents, allows all the required components to be determined in a single solution either directly or by using suitable aliquot portions. With relatively high calcium contents it was necessary to employ partially modelled standards using sodium metasilicate.