

Laboratorní a výpočetní technika

ZHODNOTENIE MOŽNOSTI VYUŽITIA ROZPÚŠŤACEJ KALORIMETRIE K FÁZOVEJ ANALÝZE DVOJFÁZOVÝCH SILIKÁTOVÝCH SÚSTAV

IVO PROKS, LADISLAV KOSA

Ústav anorganické chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 21. 12. 1978

*Urobil sa rozbor chýb merania rozpúšťacích tepiel fáz a ich zmesi v dvoj-
fázovej kondenzovanej sústave a odvodiť sa vzťah pre stanovenie chyby
určovania hmotnostného zlomku fáz v zmesi. Použitie hodnôt rozpúšťacích
tepiel pre fázovú analýzu dvojfázových silikátových sústav sa ukázalo na stanovení
chyby určenia hmotnostného zlomku skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ v jeho mechanických
zmesiach s akermanitom. Jej priemerná hodnota v celom rozsahu zloženia
je $\pm 11\%$.*

ÚVOD

Na určovanie fázového zloženia dvojfázových sústav bol vyvinutý rad všeobecných i špeciálnych metód (metóda selektívneho rozpúšťania [1], röntgenografické určovanie obsahu sklenej a kryštalickej fázy [2] a i.). Niektoré z nich sú však zatažené značnými chybami. Tak napríklad mikroskopickým rozborom sa určuje len zastúpenie fáz v ploche a výsledok fázovej analýzy na základe merania hustôt je zasa skreslený prítomnosťou pórov v zmesi.

Fázová analýza dvojfázových silikátových sústav na základe známych hodnôt rozpúšťacích tepiel zmesi i jednotlivých fáz má prednosť v tom, že sa ňou stanovuje hmotnostný zlomok fáz v ich zmesi a to aj v prípade röntgenovo-amorfných fáz. Nevýhodou kalorimetrickej fázovej analýzy je jej pracnosť, zlá rozpustnosť niektorých silikátových systémov a často i malý rozdiel medzi hodnotami rozpúšťacích tepiel obidvoch fáz.

Náplňou tejto práce je stanovenie odhadu chýb (ďalej len „chýb“) určovania hmotnostného zlomku fáz v zmesi na základe nameraných hodnôt rozpúšťacích tepiel a rozboru im odpovedajúcich chýb. Chyba aritmetického priemeru rozpúšťacích tepiel, korigovaná na základe „Studentovho rozdelenia“ odpovedá polovici šírky intervalu spoľahlivosti stanovenia tejto veličiny pre koeficient spoľahlivosti $(1 - \alpha) = 0,95$ [3] a je približne rovná dvojnásobku smerodajnej odchýlky Gaussovho normálneho rozdelenia chýb.

V kalorimetroch na meranie rozpúšťacích tepiel sa počas každého stanovenia zmeria teplo Δh , optimálnej hodnote ktorého sa prispôsobuje návažok vzorky.

ROZBOR CHÝB

1. Pri určovaní chyby fázovej analýzy silikátových sústav pomocou kalorimetrického merania je možné v prvom priblížení predpokladať, že *chyba* pri stanovení rozpúšťacieho tepla je za ideálnych podmienok *nezávislá od povahy vzorky*.

Pretože v tomto prípade sú relatívne chyby δ_r stanovenia Δh i špecifických rozpúšťacích tepiel obidvoch fáz (${}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}$, resp. ${}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}$) rovnaké, môžeme napísať nasledujúce vzťahy

$$\delta(\Delta h) = \delta_r \cdot \Delta h \quad [\text{kJ}] \quad (1)$$

$$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}) = \delta_r \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi} \quad [\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (2)$$

$$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}) = \delta_r \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} \quad [\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (3)$$

δ_r — relatívna chyba aritmetického priemeru rozpúšťacieho tepla, ktorá je v tomto prípade konštantou

$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi})$, resp. $\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi})$ — chyby aritmetických priemerov špecifických rozpúšťacích tepiel fázy A , resp. B (Φ označuje aritmetický priemer).

V ďalšom výpočte je pre hmotnostný zlomok fázy B zavedené označenie ω a pre pomer špecifických rozpúšťacích tepiel obidvoch fáz označenie ω , takže

$$\omega = \frac{{}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}}{{}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}}. \quad (4)$$

Chybu určenia ω : $\delta(\omega)$ možno počítať pomocou „Gaussovho zákona šírenia chýb“

$$\delta(\omega) = \sqrt{\left[\frac{\partial \omega}{\partial {}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}} \right]^2 \cdot [\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi})]^2 + \left[\frac{\partial \omega}{\partial {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}} \right]^2 \cdot [\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi})]^2}. \quad (5)$$

Po určení parciálnych derivácií zo vzťahu (4) a po dosadení za chyby aritmetických priemerov rozpúšťacích tepiel zo vzťahov (2) a (3) dostaneme pre chybu určenia ω : $\delta(\omega)$ rovnicu

$$\delta(\omega) = \delta_r \cdot \omega \cdot \sqrt{2}. \quad (6)$$

Početný opis „kalorimetrickej“ fázovej analýzy vychádza z rovnice (m = návažok vzorky)

$$z \cdot m \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} + (1 - z) \cdot m \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi} = z \cdot m \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} + (1 - z) \cdot m \cdot \omega \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} = \Delta h, \quad (7)$$

z ktorej možno odvodiť nasledujúce vzťahy (tieto budú použité ďalej):

$$m = \frac{\Delta h}{{}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} [z \cdot (1 - \omega) + \omega]}, \quad (8)$$

$$m \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} \cdot (1 - \omega) = \frac{\Delta h (1 - \omega)}{z \cdot (1 - \omega) + \omega} = \frac{\Delta h}{z + \frac{\omega}{1 - \omega}} \quad (9)$$

a

$$z = \frac{\frac{\Delta h}{m} - \omega \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}}{{}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} \cdot (1 - \omega)}. \quad (10)$$

Chybu stanovenia z možno opäť vypočítať použitím „Gaussovhovho zákona šírenia chýb“

$$\delta(z) = \sqrt{\left[\frac{\partial z}{\partial \Delta h} \right]^2 \cdot [\delta(\Delta h)]^2 + \left[\frac{\partial z}{\partial {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}} \right]^2 \cdot [\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi})]^2 + \left[\frac{\partial z}{\partial \omega} \right]^2 \cdot [\delta(\omega)]^2}, \quad (11)$$

prícom v tejto rovnici bola chyba váženia $\delta(m)$, položená nule vzhľadom na jej o dva poriadky menšiu relatívnu hodnotu, než sú chyby kalorimetrického stanovenia. Po výpočte príslušných parciálnych derivácií hmotnostného zlomku z podľa jednotlivých premenných zo vzťahu (10), po dosadení za jednotlivé chyby zo vzťahov (1), (3), (6) do vzťahu (11) a jeho úpravou použitím (9) dostaneme pre $\delta(z)$ rovnicu

$$\delta(z) = \frac{\delta_r \sqrt{2}}{(1 - \omega)^2} \cdot \sqrt{(z - z\omega + \omega)^2 \cdot (1 - \omega)^2 + (z - z\omega + \omega - 1)^2 \cdot \omega^2}, \quad (12)$$

ktorú možno napísať vo všeobecnejšom tvare

$$\delta(z) = \varphi(\delta_r, z, \omega). \quad (13)$$

Grafické znázornenie tohto vzťahu pre fázu s vyššou hodnotou aritmetického prímeru špecifického rozpúšťacieho tepla ${}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}$ je na obr. 1. Na súradnicovej osi y sú vynesené stupnice $\delta(z)$ pre $\delta_r = 1 \cdot 10^{-2}$ (najnepriaznivejšia hodnota), pre $\delta_r = 5 \cdot 10^{-3}$ (priemerná hodnota) a pre $\delta_r = 1 \cdot 10^{-3}$ (najpriaznivejšia hodnota).

Z tohto obrázku možno určiť optimálne podmienky stanovenia hmotnostného zlomku fázy s vyššou hodnotou špecifického rozpúšťacieho tepla „kalorimetrickým“ postupom pre daný pomer obidvoch špecifických rozpúšťacích tepiel ω a príslušnú relatívnu chybu ich merania δ_r .

2. Skúsenosť získaná pri meraní rozpúšťacích tepiel rôznych fáz však ukázala, že hodnota relatívnej chyby (δ_r) merania rozpúšťacích tepiel jednotlivých fáz nie je konštantná, ale že závisí od fyzikálno-chemických vlastností fáz. Za týchto „reálnych“ podmienok a za predpokladu, že i v tomto prípade majú chyby charakter nesystematických chýb je teda treba písať rovnice (1–3) a (6) vo všeobecnejšom tvare

$$\delta(\Delta h) = \delta_r(\Delta h) \cdot \Delta h \quad [\text{kJ}] \quad (14)$$

$$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}) = \delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}) \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi} \quad [\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (15)$$

$$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}) = \delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}) \cdot {}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi} \quad [\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (16)$$

$$\delta(\omega) = \omega \sqrt{[\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi})]^2 + [\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi})]^2}. \quad (17)$$

Relatívna chyba $\delta_r(\Delta h)$ je teraz funkciou tak zloženia zmesi z , ako aj hodnôt obidvoch chýb $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi})$, resp. $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi})$. V prvom priblížení ju možno vyjadriť v tvare

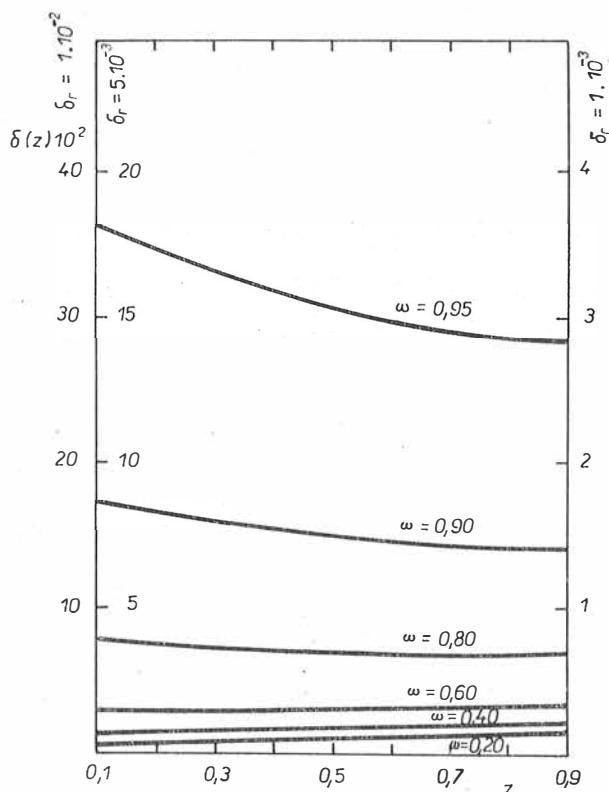
$$\delta_r(\Delta h) = z \cdot \delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \Phi}) + (1 - z) \cdot \delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \Phi}). \quad (18)$$

Ak dosadíme za jednotlivé chyby do rovnice (11) zo vzťahov (14), (16), (17) a parciálne derivácie v rovnici (11) určené zo vzťahu (10) upravíme použitím (9), dostaneme pre $\delta(z)$ vzťah

$$\delta(z) = \frac{1}{(1-\omega)^2} \cdot \sqrt{(z-z\omega+\omega)^2 \cdot (1-\omega)^2 \cdot ([\delta_r(\Delta h)]^2 + [\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol},B},\phi)]^2) + (z-z\omega+\omega-1)^2 \cdot \omega^2 \cdot ([\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol},A},\phi)]^2 + [\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol},B},\phi)]^2)} \quad (19)$$

Chyby fázovej analýzy dvojfázových silikátových zmesí „kalorimetrickou“ metódou je teda treba vyhodnotiť pre každú sústavu zvlášť.

Tento postup výpočtu hmotnostného zlomku z možno použiť len v prípade, že pre krajné hodnoty vypočítaného z^* [$z^* = z \pm \delta(z)$] platí vzťah $0 \leq z^* \leq 1$.



Obr. 1. Grafické znázornenie vzťahu $\delta(z) = \varphi(\delta_r, z, \omega)$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Navrhnutá kalorimetrická fázová analýza bola vypracovaná na stanovenie hmotnostného zlomku akermanitu v zmesiach so sklom $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, vznikajúcich prudkým ochladením taveniny $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Určenie tejto veličiny napr. röntgenografickou fázovou analýzou je spojené s radom problémov, ktoré znižujú správnosť výsledkov. U uvedených sústav však závisí relatívna chyba δ_r merania rozpúšťacích tepiel — a teda aj chyba stanovenia hmotnostných zlomkov — jednotlivých fáz od ich fyzikálno-chemických vlastností.

Ako príklad tejto závislosti uvedieme porovnanie meraní rozpúšťacích tepiel dvoch dvojíc vzoriek akermanitu a „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ (AI a BI resp. AII a BII) v kalorimetri opísanom v [4] ($\Delta h \doteq 0,15 \text{ kJ}$). Označenie A sa vzťahuje na akermanit, označenie B na „sklo $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “, pričom fáza B má vyššie rozpúšťacie teplo ako fáza A ($\omega < 1$). Obidve dvojice vzoriek boli pripravené prekurzorovou metódou [5] z dvoch rôznych sólov kyseliny kremičitej a tiež tepelná história obidvoch kryštálických vzoriek, resp. obidvoch skiel bola rozdielna. Výsledky nameraných rozpúšťacích tepiel ${}^1\Delta H_{\text{sol}, A}$ resp. ${}^1\Delta H_{\text{sol}, B}$ aritmetické priemery ${}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \phi}$, resp. ${}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \phi}$ ako aj vypočítané hodnoty $\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \phi})$, resp. $\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \phi})$ a $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \phi})$, resp. $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \phi})$ sú pre obidve dvojice vzoriek akermanitu a „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ uvedené v tabuľkách I. a II.

Pre prvú dvojicu vzoriek (tab. I) sa dostala podelením hodnoty aritmetického priemeru rozpúšťacieho tepla akermanitu (${}^1\Delta H_{\text{sol}, AI, \phi}$) hodnotou aritmetického priemeru rozpúšťacieho tepla „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ (${}^1\Delta H_{\text{sol}, BI, \phi}$) hodnota $\omega_I = 0,932$. Pre druhú dvojicu vzoriek (tab. II) sa získala pre pomer rozpúšťacích tepiel akermanitu a „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ hodnota $\omega_{II} = 0,942$. Dosadením hodnôt ω , $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, A, \phi})$, $\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, B, \phi})$ a hodnoty $\delta_r(\Delta h)$, vypočítanej z rovnice (18) pre zvolený hmotnostný zlomok „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “, do rovnice (19) sa vypočítali pre určité hodnoty z chyby stanovenia hmotnostného zlomku „skla $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ ($\delta(z)$) pre obidve dvojice vzoriek. Vypočítané hodnoty $\delta(z_I)$ a $\delta(z_{II})$ sú v tabuľke III.

Tabuľka I

${}^1\Delta H_{\text{sol}, AI}$ [kJ · g ⁻¹]	${}^1\Delta H_{\text{sol}, BI}$ [kJ · g ⁻¹]
2,857	3,041
2,837	3,051
2,810	3,039
2,837	3,021
2,839	3,057
2,791	3,060
2,794	3,035
2,875	
2,887	
${}^1\Delta H_{\text{sol}, AI, \phi} = 2,836 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	${}^1\Delta H_{\text{sol}, BI, \phi} = 3,043 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, AI, \phi}) = 0,026 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, BI, \phi}) = 0,013 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
$\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, AI, \phi}) = 0,0092$	$\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, BI, \phi}) = 0,0043$

Tabuľka II

${}^1\Delta H_{\text{sol}, AII}$ [kJ · g ⁻¹]	${}^1\Delta H_{\text{sol}, BII}$ [kJ · g ⁻¹]
2,839	3,009
2,845	3,028
2,864	3,031
2,846	3,033
2,837	3,019
2,843	3,004
${}^1\Delta H_{\text{sol}, AII, \phi} = 2,846 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	${}^1\Delta H_{\text{sol}, BII, \phi} = 3,020 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, AII, \phi}) = 0,01 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	$\delta({}^1\Delta H_{\text{sol}, BII, \phi}) = 0,013 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
$\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, AII, \phi}) = 0,0035$	$\delta_r({}^1\Delta H_{\text{sol}, BII, \phi}) = 0,0043$

Tabuľka III

Pre $0 \leq z^* \leq 1$		
z	$\omega_I = 0,932$ $\delta(z_I)$	$\omega_{II} = 0,942$ $\delta(z_{II})$
0,1	0,184	0,122
0,3	0,158	0,113
0,5	0,133	0,107
0,7	0,112	0,103 77
0,9	0,095	0,103 67

Z tabuľky III je vidieť, že hodnoty $\delta(z_I)$ pre prvú dvojicu vzoriek ($\omega_I = 0,932$) ležia v širokom intervale, pretože chyba $\delta_r(^1\Delta H_{sol, AI}, \phi) = 0,0092$ bola veľká oproti chybe $\delta_r(^1\Delta H_{sol, BI}, \phi) = 0,0043$. Pre druhú dvojicu vzoriek s hodnotami $\omega_{II} = 0,942$; $\delta_r(^1\Delta H_{sol, AII}, \phi) = 0,0035$; $\delta_r(^1\Delta H_{sol, BII}, \phi) = 0,0043$ bola chyba určenia hmotnostného zlomku fázy s vyššou hodnotou špecifického rozpúšťacieho tepla približne $\pm 11\%$.

Pretože nemožno počítať u iných systémov s oveľa nižšími hodnotami δ_r , ako je u druhej dvojice vzoriek, je tento spôsob fázovej analýzy nádejný zvlášť v takých systémoch, kde sú väčšie rozdiely v hodnotách špecifických rozpúšťacích tepiel fáz (potom menšie hodnoty ω) než boli vo vyššie uvedenom prípade (obr. 1).

Literatúra

- [1] Rambousek V.: Silikáty 13, 219 (1969).
- [2] Patzak I., Konopický K.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, 632 (1966).
- [3] Eckschlager K.: Chyby chemických rozborů, str. 111. SNTL, Praha 1961.
- [4] Proks I., Eliášová M., Pach L., Zlatovský I.: Chem. Zvesti 21, 908 (1967).
- [5] Proks I., Adamkovičová K.: Silikáty 19, 77 (1975).

EVALUATION OF THE USE OF DISSOLUTION CALORIMETRY IN PHASE ANALYSIS OF TWO-PHASE SILICATE SYSTEMS

Ivo Proks, Ladislav Kosa

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

On the basis of an error analysis of measuring the dissolution heats the possibility was assessed of using calorimetric determination of these quantities in phase analysis of two-phase silicate systems. The error analysis was performed for the following two cases:

a) The relative error involved in the determination of the dissolution heat of phases is independent on the sample nature.

b) The relative error involved in the determination of the dissolution heat of phases depends on their physico-chemical properties. A relationship was derived for calculating the error involved in the determination of the weight fraction of phases in a two-phase system.

The effect of the relative error involved in the determination of the heats of dissolution on the error involved in the determination of their weight fraction in a mechanical mixture was evaluated on two sets of akermanite and „glass $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ samples. For those two samples whose values of relative errors for both phases differ greatly from each other, the error involved in the determination of weight fraction of the phases is strongly dependent

on their ratio in the mixture. In the case of the samples with closely similar relative errors for both phases the mean error involed in determination of the weight fraction of „glass $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ in its mixture with akermanite amounted to $\pm 11\%$.

Fig. 1. Graphic plot of the relationship $\delta(z) = \varphi(\delta_r, z, \omega)$.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ДВУХФАЗОВЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Иво Прокс, Ладислав Коса

Институт неорганической химии САН, Братислава

На основании анализа ошибок измерения теплот растворения авторами оценивается возможность использования калориметрического определения данных величин для фазового анализа двухфазовых силикатных систем. В анализе ошибок учитываются два случая:

а) относительная ошибка при определении теплоты растворения фаз не зависит от характера пробы,

б) относительная ошибка при определении теплоты растворения фаз зависит от их физико-химических свойств. Было выведено отношение для расчёта ошибки определения весовой доли фаз в двухфазовой системе.

Влияние величины относительной ошибки определения теплот растворения фаз на ошибку определения их весовой доли в механической смеси показывается на двух парах проб акерманита и „стекла $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “. У пары проб с весьма отличающимися величинами относительных ошибок обеих фаз большая зависимость ошибки определения весовой доли фаз основывается на их отношении в смеси. У пары проб с близкими величинами относительных ошибок обеих фаз средняя ошибка определения весовой доли „стекла $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ “ в его смеси с акерманитом составляет $\pm 11\%$.

Рис. 1. Графическое изображение отношения $\delta(z) = \varphi(\delta_r, z, \omega)$.