Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych:
TECHNOLOGIA MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH
Studia stacjonarne – Technologia Chemiczna – II stopień – V Rok – semestr zimowy

2021-10-15

Ćwiczenie 2 i 3

Temat: Oznaczenie składu chemicznego surowców do produkcji klinkieru cementowego oraz spoiw (metoda klasyczna – z miareczkowaniem, w tym alkalia oraz analiza XRF)- Laboratorium 2 i Laboratorium 3

Cel ćwiczenia:

Oznaczanie głównych składników w próbkach kamienia wapiennego oraz margla metodami analizy klasycznej oraz metodami instrumentalnymi

Program ćwiczenia:

1.1. Oznaczanie straty prażenia (Lab. 1)
1.2. Oznaczanie bezwodnika kwasu siarkowego (Lab. 1 i Lab. 2)
1.3. Oznaczanie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego (Lab. 1 i Lab. 2)
1.4. Oznaczania zawartości tlenku żelaza (Lab. 1)
1.5. Oznaczanie zawartości tlenku glinu (Lab. 1)
1.6. Oznaczanie zawartości tlenku wapnia (Lab. 1)
1.7. Oznaczanie zawartości tlenku magnezu (Lab. 1)
1.8. Oznaczenie zwartości alkaliów (Lab. 2)

Wymagane podstawy teoretyczne:

- metody roztwarzania próbek stałych (stapianie, roztwarzanie w kwasach; Lab. 1)
- metody wagowe analizy chemicznej (oznaczanie SiO_2, SO_3; Lab. 2)
- miareczkowanie kompleksometryczne (oznaczanie Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO; Lab. 1)
- fotometria płomieniowa (oznaczanie Na_2O, K_2O; Lab. 2)
- rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (podstawy metody, zjawisko fluorescencji rentgenowskiej, przygotowanie próbek do badań (Lab. 2)

Warunki zaliczenia zajęć:

- zaliczenie sprawozdania; uzyskanie oceny pozytywnej z zajęć jest możliwe po zaliczeniu sprawozdania.
- pozytywna ocena ze sprawdzianu; sprawdzian zostanie przeprowadzony po wykonaniu pierwszej części ćwiczenia, na początku drugiej części zajęć laboratoryjnych; ocena ze sprawdzianu jest oceną końcową z ćwiczenia.

Literatura:

1. W. Nocuń – Wczelik (red.), Laboratorium materiałów wiążących, Roz. 2, „Analiza chemiczna spoiw mineralnych”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2003 (Lab. 1);

2. A. Cygański, Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, PWN, 2021 lub inny podręcznik z zakresu analizy instrumentalnej

Instrukcja wykonania ćwiczenia

CZĘŚĆ PIERWSZA

1 Oznaczenie łącznej zawartości bezwodnika kwasu krzemowego i części nierozpuszczalnych

1.1 Odczynniki

1. Węglan sodu
2. $HClO_4$ stężony

1.2 Stapianie próbki

1. Odważyć 1 g próbki w tyglu platynowym na wadze analitycznej.
2. Odważyć 6 g węglanu sodu.
3. Wsypać większość (pozostawić około 1/5 odważki) odważki sody do tygla z próbką.
4. Ujednorodnić mieszaninę cementu i sody mieszając zawartość tygla za pomocą suchej bagietki szklanej. Pozostałą sodę rozprowadzić równomiernie na powierzchni mieszaniny próbki i sody.
5. Umieścić tygiel na palniku, przykryć pokrywką platynową.
6. Ogrzewać do uzyskania jednorodnego ciekłego stopu.
7. Do zlewki o pojemności 250 ml wlać 50 ml wody destylowanej.
8. Za pomocą metalowych szczypiec zdjąć pokrywkę platynową z tygla i umieścić ją w zlewce z wodą. Następnie za pomocą szczypiec przenieść gorący tygiel i umieścić go w tej samej zlewce z wodą.

1.3 Ługowanie stopu i kondensacja krzemionki

1. Zlewkę wraz ze stopem umieścić na ceramicznej płycie grzejnej. Stop ługować wodą, sprawdzając konsystencję za pomocą bagietki szklanej. Gdy stop będzie zmięknie dodać powoli 5 ml stężonego kwasu chlorowego(VII). Stop powinien się rozpuścić, w przeciwnym razie ponownie dodać 5 ml stężonego kwasu chlorowego(VII).
2. Rozpuszczony stop odparować do białych dymów.
3. Po ochłodzeniu dodać 5ml kwasu chlorowego(VII) i ponownie odparować do białych dymów.
4. Stop ochłodzić i rozpuścić w 200 ml gorącej wody.
5. Osad wydzielonej krzemionki przesączyć przez średni sączek do kolby miarowej 500 ml. Przesącz posłuży do oznaczania żelaza, glinu, wapnia i magnezu.
6. Zlewkę i osad na sączku przemywać gorącą wodą. Pozostałości osadu pokrywające ścianki zlewki wytrzeć za pomocą kawałka bibuły filtracyjnej i połączyć z osadem znajdującym się w sączku.
7. Osad z sączkiem przenieść do wyprażonego, zważonego tygla platynowego.
8. Suszyć 1 h w temp 105°C w suszarce laboratoryjnej.

1.4 Prażenie skondensowanej krzemionki

1. Tygiel wraz z sączkiem i osadem prażyć w piecu w temp 1100 °C przez 1 h.
2. Przenieść tygiel do eksykatora i wystudzić.
3. Zważyć tygiel. Obliczyć masę osadu (osad nie jest czystym SiO_2, może zawierać inne związki żelaza, glinu, wapnia lub magnezu, których zawartość może stanowić kilka procent masy osadu).

2 Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego w osadzie

2.1 Odczynniki

1. $HClO_4$ stężony
2. HF stężony

2.2 Odparowanie SiO_2

1. Osad w tyglu platynowym zwilżyć kilkoma kroplami stężonego $HClO_4$, dodać 10 ml stężonego HF, odparować do białych dymów.
2. Do wystudzonego osadu ponownie dodać 10 ml stężonego HF i odparować do białych dymów.

3. Osad suszyć w 105 ±5°C przez 1h a następnie prażyć w piecu w temperaturze 1100 °C przez 1 h.
4. Ostudzony w eksykatorze tygiel zważyć.
5. Obliczyć masę i zawartość SiO_2

2.3 Roztworzenie pozostałości nierozpuszczalnej w HF

6. Pozostałość w tyglu stopić z pirosiarczanem potasu (1 łyżeczka) pod dygestorium, następnie wrzucić do zlewki napełnionej 50 ml wody, dodać 5 kropli stężonego HCl, grzać na płycie do rozpuszczenia.
7. Dodać 5 kropli stężonego HNO_3 i połączyć z poprzednim przesączem. Stanowi do roztwór wyjściowy do oznaczania tlenków glinu, żelaza, wapnia i magnezu.

3 Oznaczenie zawartości tlenku glinu i tlenku żelaza

3.1 Zasada oznaczenia

Zawartość żelaza i glinu oznaczana jest za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego z wykorzystaniem EDTA. Jony żelaza(III) miareczkowane są w roztworze o pH = 1,5, wobec kwasu salicylowego jako wskaźnika. Następnie po doprowadzeniu pH roztworu do wartości 3,2 miareczkuje się jony glinu wobec układu wskaźnikowego PAN-wersenian miedzi.

3.2 Odczynniki

1. Mianowany roztwór EDTA (r_1)
2. Błękit bromofenolowy
3. Kwas octowy stężony
4. Kwas salicylowy 5%
5. Kwas solny stężony i 0,1 M HCl
6. 0,1% PAN w etanolu
7. Wersenian miedzi

3.3 Wykonanie oznaczenia – oznaczenie żelaza

1. Z roztworu uzyskanego w punkcie 1.3.8 odmierzyć za pomocą pipety 100 ml roztworu i przenieść do kolby stożkowej. Zawartość kolby rozcieńczyć za pomocą wody do 200 ml i dodać kilka kropli błękitu bromofenolowego do uzyskania lekko żółtego zabarwienia. Następnie dodawać kroplami wody amoniakalnej do uzyskania pH równego około 1,5.
2. Następnie do badanego roztworu dodać 20 ml 0,1 M HCl, 15 ml „roztworu buforowego 1,5” (końcowe pH powinno wynosić 1,5, sprawdzić za pomocą pehametru). Dodać 10-20 kropli roztworu kwasu salicylowego.
3. Roztwór ogrzać do temperatury 40-50°C i miareczkować roztworem EDTA do zmiany z fioletowej na żółtą.
4. W czasie miareczkowania utrzymywać temperaturę 40-50°C.
5. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_1).

3.4 Wykonanie oznaczenia – oznaczenie glinu

1. Do roztworu po miareczkowaniu żelaza dodać kroplami octan amonu do uzyskania pH nie przekraczającego wartości pH = 3,0 a następnie dodać 5 ml stężonego kwasu octowego, 3 krople roztworu wersenianu miedzi i wskaźnika PAN od uzyskania różowego zabarwienia.
2. Roztwór ogrzać do wrzenia i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na żółtą.
3. Miareczkowany roztwór ogrzać ponownie do wrzenia i gotować przez około 20 sekund. W przypadku ponownego pojawienia się różowego zabarwienia ponownie miareczkować do uzyskania żółtego zabarwienia. Gotowanie i miareczkowanie prowadzić tak długo, aż barwa roztworu nie będzie ulegać zmianie.

4. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_2).

4 Oznaczenie zawartości tlenku wapnia

4.1 Zasada oznaczenia.

Zawartość wapnia oznaczana jest za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego w wykorzystaniem EDTA. Miareczkowanie prowadzi się w roztworze o pH 12-13 wobec kalcesu jako wskaźnika.

4.2 Odczynniki

1. Mianowany roztwór EDTA (r_2)
2. Kalces
3. 25% Roztwór amoniaku
4. 15% NaOH
5. Trójetanoloamina (1:1) (trietanoloamina, triethanolamine)

4.3 Wykonanie oznaczenia

1. Z roztworu uzyskanego w punkcie 1.3.8 odmierzyć za pomocą pipety 50 ml roztworu i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 500 ml. Rozcieńczyć wodą do około 200 ml. Kontrolując pH za pomocą pehametru wkraplać roztwór wodorotlenku sodu do pH 3-5. Dodać 2 ml roztworu trójetanoloaminy i roztworu EDTA w ilości o kilka mililitrów mniejszej od przewidywanej do zakończenia miareczkowania.
2. Dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu, szczyptę kalcesu i miareczkować za pomocą EDTA do uzyskania niebieskiego zabarwienia.
3. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_3).

5 Oznaczenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu

5.1 Zasada oznaczenia

Łączna zawartość jonów wapnia i magnezu jest oznaczana za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego z użyciem EDTA w roztworze o pH = 10 wobec „wskaźnika mieszanego" (metaloftaleina, czerwień metylowa, zieleń naftolowa), po zamaskowaniu jonów przeszkadzających za pomocą trójetanoloaminy.

5.2 Wykonanie oznaczenia

1. Z roztworu uzyskanego w punkcie 1.3.8 odmierzyć za pomocą pipety 50 ml roztworu i przenieść do kolby stożkowej o pojemności 500 ml. Rozcieńczyć wodą do około 200 ml. Po kropli dodawać roztwór amoniaku do uzyskania pH między 3 a 5. Dodać 2 ml trójetanoloaminy. Dodać taką objętość roztworu ETDA, jaka została zużyta na miareczkowanie wapnia a następnie 10-15 ml roztworu amoniaku. Wsypać niewielką porcję „wskaźnika mieszanego" do uzyskania różowego zabarwienia i miareczkować do zaniku barwy różowej.
2. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_4).

6 Oznaczenie siarki siarczanowej

6.1 Zasada oznaczenia

Próbkę roztwarza się w kwasie solnym a następnie usuwa na drodze strącania przeszkadzające związki krzemu, glinu oraz żelaza. Mieszaninę sączy się, osad odrzuca a przesącz poddaje dalszym badaniom. Siarczany strąca się w postaci siarczanu baru. Świeżo strącony osad pozostawia się celem rekrystalizacji. Po przesączeniu osad praży się, studzi i waży.

6.2 Odczynniki

1. Chlorek amonu cz.d.a.
2. 10% $BaCl_2$

3. 0,1% roztwór czerwieni metylowej
4. Kwas solny stężony
5. 10% NH_3

6.3 Wykonanie oznaczenia

6.3.1 Usunięcie jonów przeszkadzających

1. Odważyć na wadze analitycznej 2 g próbki, przenieść do zlewki o pojemności 250 ml, dodać 1 g chlorku amonu i 10 ml stężonego kwasu solnego. Zawartość zlewki ogrzewać w czasie 30 minut na płycie grzejnej rozcierając grudki próbki za pomocą pręcika szklanego.
2. Do zlewki dodać wody do objętości około 130 ml, 2-3 krople czerwieni metylowej i wytrącić wodorotlenki za pomocą wody amoniakalnej (10% NH_3). Wodę amoniakalną dodawać do zmiany barwy roztworu z czerwonej na żółtą.
3. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia, gotować 1 – 2 minuty.
4. Mieszaninę przesączyć przez miękki sączek do wysokiej zlewki o pojemności 400 ml. Osad na sączku przemywać gorącą wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy.

6.3.2 Strącenie siarczanów w postaci siarczanu baru

1. Przesącz rozcieńczyć do objętości 300 ml, zobojętnić dodając po kropli stężony kwas solny do zmiany barwy wskaźnika z żółtej na czerwoną. Następnie dodać 3 ml stężonego kwasu solnego. Roztwór ogrzać do wrzenia.
2. Zlewkę zestawić z płyty grzewczej i dodawać małymi porcjami 10 ml gorącego roztworu 10% chlorku baru. Po każdym dodatku roztworu chlorku baru mieszać zawartość zlewki.
3. Ponownie umieścić zlewkę na płycie grzewczej i gotować przez 10 minut.
4. Zlewkę pozostawić na gorącej płycie grzewczej na kilka godzin, uzupełniając odparowaną wodę do objętości 300 ml. Pozostawić osad do rekrystalizacji do następnego dnia.
5. Przesączyć zawartość zlewki przez twardy sączek. Osad na sączku przemywać gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe.
6. Sączek z osadem przenieść do wyprażonego i zważonego tygla porcelanowego.
7. Tygiel umieścić w piecu i prażyć w temperaturze 850 – 900°C przez 45 minut.
8. Wyprażony tygiel z osadem umieścić w eksykatorze, ochłodzić i zważyć.
9. Na podstawie masy $BaSO_4$ obliczyć zawartość SO_3 w próbce.

7 Oznaczenie straty po prażeniu

7.1. Zasada oznaczenia

Badanie polega na określeniu zmiany masy próbki po prażeniu w temperaturze 950°C.

7.2. Wykonanie oznaczenia

1. Wyprażyć tygiel porcelanowy do stałej masy.
2. Odważyć za pomocą wagi analitycznej około 1 grama próbki.
3. Tygiel z próbką umieścić w piecu i prażyć w temperaturze 950°C przez 2 godziny.
4. Wyprażony tygiel z próbką mieścić w eksykatorze, wystudzić i zważyć.
5. Obliczyć stratę po prażeniu.

Wyniki oznaczeń

1. Oznaczenie łącznej zawartości bezwodnika kwasu krzemowego i części nierozpuszczalnych

Rodzaj próbki: a_____, b_____

Masa próbki (m_n)

1.1. a _____g

1.2. b _____g

Numer i masa tygla Pt:

1.3. a _____g

1.4. b _____g

Masa tygla Pt z zanieczyszczoną krzemionką (po pierwszym prażeniu):

1.5. a _____g

1.6. b _____g

Masa krzemionki oraz części nierozpuszczalnych

1.7. a_____g

1.8. b _____g

Łączna zawartość procentowa krzemionki oraz części nierozpuszczalnych próbce:

1.9. a_____

1.10. b _____

2. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego

Masa tygla Pt po odparowaniu z HF (po drugim prażeniu):

1.10. a _____g

1.11. b _____g

Masa krzemionki*

1.12. a_____g

1.13. b _____g

Zawartość procentowa krzemionki w próbce:

1.14. a_____

1.11. b _____

3. Oznaczenie zawartości tlenku glinu i tlenku żelaza

3.1. Miareczkowanie żelaza

Objętości EDTA (V_1):

3.1.1. a_1 _____, a_2 _____

3.1.2. b_1 _____, b_1 _____

„miano roztworu” M_1† _____

* Masa „czystego” SiO_2, który przereagował z HF i w postaci lotnego związku został usunięty z próbki

† współczynnik uwzględniający stężenie EDTA i masę molową tlenku oraz objętość próbki

Zawartość procentowa tlenku żelaza w próbce:

3.1.3. $\%Fe_2O_3 = V_{1a} \cdot M_1 \cdot m_{na} =$ _____

3.1.4. $\%Fe_2O_3 = V_{1b} \cdot M_1 \cdot m_{nb} =$ _____

3.2. Miareczkowanie glinu (V_2)

Objętości EDTA (V_1):

3.2.1. a_1 _____, a_2 _____

3.2.2. b_1 _____, b_1 _____

„miano roztworu" M_2_____

Zawartość procentowa tlenku glinu w próbce:

3.2.3. $\%Al_2O_3 = V_{2a} \cdot M_2 \cdot m_{na} =$ _____

3.2.4. $\%Al_2O_3 = V_{2b} \cdot M_2 \cdot m_{nb} =$ _____

4. Oznaczenie zawartości tlenku wapnia

Objętości EDTA (V_3):

4.1. a_1 _____, a_2 _____

4.2. b_1 _____, b_1 _____

„miano roztworu" M_3_____

Zawartość procentowa tlenku w próbce:

4.3. $\%CaO = V_{3a} \cdot M_3 \cdot m_{na} =$ _____

4.4. $\%CaO = V_{3b} \cdot M_3 \cdot m_{nb} =$ _____

5. Oznaczenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu

Objętości EDTA (V_3):

5.1. a_1 _____, a_2 _____

5.2. b_1 _____, b_1 _____

5.3. Objętość EDTA zużyta na miareczkowanie magnezu (V_5): $V_5 = V_4 - V_3$

5.3.1. a_1 _____, a_2 _____

5.3.2. b_1 _____, b_1 _____

„miano roztworu" M_4_____

Zawartość tlenku magnezu wapnia w próbce:

5.3.3. $\%MgO = V_{4a} \cdot M_4 \cdot m_{na} =$ _____

5.3.4. $\%MgO = V_{4b} \cdot M_4 \cdot m_{nb} =$ _____

6. Oznaczenie siarki siarczanowej

Masa próbki (m_n):

6.1. a _____g

6.2. b _____g

Masa wyprażonego tygla porcelanowego:

6.1. a _____g

6.2. b _____g

Masa wyprażonego tygla porcelanowego z osadem siarczanu baru:

6.1. a _____g

6.2. b _____g

Masa siarczanu baru

6.3. a _____g

6.4. b _____g

Zawartość siarki siarczanowej w próbce (w przeliczeniu na SO_3):

6.5. a _____g

6.6. b _____g

7. Oznaczenie straty po prażeniu

Masa wyprażonego tygla porcelanowego:

7.1. a _____g

7.2. b _____g

Masa wyprażonego tygla porcelanowego z próbką przed prażeniem:

7.1. a _____g

7.2. b _____g

Masa wyprażonego tygla porcelanowego z próbką po prażeniu:

7.1. a _____g

7.2. b _____g

Strata po prażeniu

7.1. a _____g

7.2. b _____g

Zestawienie wyników

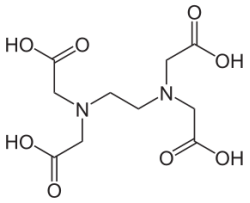
Składniki główne próbki

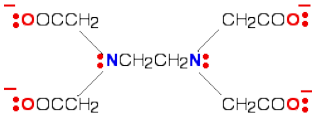
Składnik	Zawartość / %		Metoda oznaczania*
	Próbka a	Próbka b	
Strata po prażeniu			
SiO_2 i części nierozpuszczalne			
SiO_2			
Fe_2O_3			
Al_2O_3			
CaO			
MgO			
SO_3			
Na_2O^{**}			
K_2O_{**}			
Cl^-			
Suma			

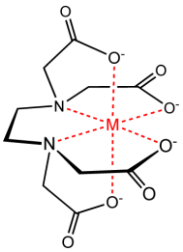
*wybrać odpowiednią: wagowa, objętościowa, instrumentalna; *** wyniki z drugiej części oznaczenia

Informacje dodatkowe

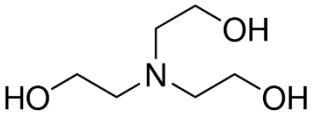
1) EDTA (***e**thylene**d**iamine**t**etraacetic **a**cid*, kwas kwas etylenodiaminotetraoctowy, kwas wersenowy), jon i kompleks metalu)





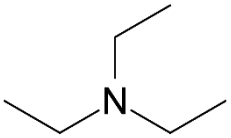


2) Trietanoloamina



„Nie jest substancją lub mieszaniną niebezpieczną zgodnie z rozporządzeniem (WE) 1272/2008" – karta charakterystyki; „Ta substancja nie została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z dyrektywą 67/548/EWG" – karta charakterystyki

3) Trietyloamina



– karta charakterystyki