Ćwiczenie A:

Analiza chemiczna surowców i spoiw mineralnych

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z metodami oznaczania zawartości składników głównych próbek kamienia wapiennego i dolomitu.

Program ćwiczenia:

1. Przedstawienie składu chemicznego surowców wykorzystywanych do produkcji spoiw mineralnych.
2. Przedstawienie metod analitycznych stosowanych do badania surowców do produkcji.
3. Wykonanie oznaczeń.

Wymagane podstawy teoretyczne:

Metody roztwarzania próbek stałych (stapianie, roztwarzanie w kwasach). Analiza chemiczna: wagowe (SiO_2, SO_3) Miareczkowanie kompleksometryczne (Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO).

Warunki zaliczenia zajęć:

Pozytywna ocena z kolokwium odbywającego się na początku zajęć (forma pisemna lub ustna), wykonanie ćwiczenia i poprawne opracowanie sprawozdania wraz z interpretacją wyników.

Uwaga!!!

– po zakończeniu zajęć, osoby biorące udział w ćwiczeniach mają obowiązek posprzątania laboratorium oraz oddania sprzętu niezbędnego do wykonania ćwiczenia

– na zajęciach laboratoryjnych obowiązuje odzież ochronna (fartuch)

– podczas przebywania w laboratorium obowiązuje Regulamin Pracowni i Regulamin BHP (wywieszone do wglądu przy wejściu do pracowni)

Literatura:

1. W. Nocuń – Wczelik (red.), Laboratorium materiałów wiążących, rozdział 2, „Analiza chemiczna spoiw mi-neralnych”, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2003.

Instrukcja wykonawcza

1. Oznaczenie łącznej zawartości bezwodnika kwasu krzemowego i części nierozpuszczalnych

1.1. Zasada oznaczenia

1.1.1. Próbka rozpuszczona zostaje w mieszanie kwasów solnego i chlorowego (VII). Wydzielona krzemionka wraz z związkami nierozpuszczalnymi w kwasach zostaje oddzielona od roztworu, wyprażona i zważona. Uzyskany roztwór przeznaczony jest do oznaczania żelaza, glinu, wapnia oraz magnezu.

1.2. Odczynniki

1.2.1. Stężony kwas solny (d = 1,19 g/ml)

1.2.2. Stężony kwas chlorowy(VII) (60-70%)

1.3. Wykonanie oznaczenia

1.3.1. Odważyć na wadze analitycznej 1 g próbki.

1.3.2. Odważkę umieścić w zlewce o pojemności 250 ml, przykryć szkiełkiem zegarkowym i dodać 1 ml wody, 1 ml HCl oraz 15 ml $HClO_4$.

1.3.3. Po ustaniu burzliwej reakcji, szkiełko zegarkowe opłukać i usunąć.

1.3.4. Zlewkę umieścić na płycie grzejnej i ogrzewać do pojawienia się gęstych dymów i pozostawić w tej temperaturze przez 5 minut.

1.3.5. Zlewkę zdjąć z płyty, ochłodzić, dodać 200 ml wrzącej wody, dokładnie wymieszać.

1.3.6. Zawartość zlewki przesączyć przez miękki sączek do kolby o pojemności 500 ml.

1.3.7. Zlewkę i sączek przemywać małymi porcjami gorącej wody o łącznej objętości około 250 ml. Szczególnie starannie obmyć brzegi sączka. Resztki osadu ze zlewki zetrzeć kawałkiem sączka (np. owiniętego wokół bagietki szklanej) i umieścić w lejku z sączkiem.

1.3.8. Kolbę uzupełnić wodą do kreski, wymieszać i pozostawić do dalszych oznaczeń.

1.3.9. Sączek z osadem przenieść do uprzednio wyprażonego i zważonego tygla platynowego.

1.3.10. Umieścić w piecu i ogrzewać do temperatury 1050°C, prażyć przez 45 minut. Po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć.

1.4. Obliczenia

1.4.1. Obliczyć masę osadu (m_1). Masa osadu odpowiada masie bezwodnika kwasu krzemowego wraz z częściami nierozpuszczalnymi w kwasach solnym i chlorowym (VII).

2. Oznaczenie zawartości bezwodnika kwasu krzemowego

2.1. Zasada oznaczenia.

2.1.1. Krzemionka wraz z ze związkami nierozpuszczalnymi w kwasach po wyprażeniu i zważeniu zostaje odparowana z kwasem fluorowodorowym. Ubytek masy osadu po odparowaniu równy jest masie „czystej" krzemionki.

2.2. Odczynniki

2.2.1. Stężony kwas fluorowodorowy (d = 1,12 g/ml)

2.2.2. Kwas siarkowy (VI) (1:1)

2.3. Wykonanie oznaczenia

2.3.1. Zawartość tygla platynowego (1.3.10) zwilżyć 2-3 kroplami roztworu kwasu siarkowego (VI), dodać 2-3 ml kwasu fluorowodorowego.

2.3.2. Odparować na płycie grzejnej.

2.3.3. Zestawić tygiel z płyty grzejnej, dodać kwasu fluorowodorowego i kwasu siarkowego (VI). Prowadzić odparowanie o zaprzestania wydzielania białych dymów kwasu siarkowego (VI).

2.3.4. Tygiel umieścić w piecu i ogrzewać do temperatury 1050°C, prażyć przez 45 minut. Po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć.

2.4. Obliczenia

2.4.1. Obliczyć masę bezwodnika krzemowego pozbawionego zanieczyszczeń (m_2).

3. Oznaczenie zawartości tlenku glinu i tlenku żelaza

3.1. Zasada oznaczenia

3.1.1. 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

3.2.1. Mianowany roztwór EDTA (r_1)

3.2.2. Błękit bromofenolowy

3.2.3. Kwas octowy stężony

3.2.4. Kwas salicylowy 5%

3.2.5. Kwas solny stężony i 0,1 M HCl

3.2.6. 0,1% PAN w etanolu

3.2.7. Wersenian miedzi

3.3. Wykonanie oznaczenia – oznaczenie żelaza

3.3.1. 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 około 1,5.

3.3.2. 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.

3.3.3. Roztwór ogrzać do temperatury 40-50°C i miareczkować roztworem EDTA do zmiany z fioletowej na żółtą.

3.3.4. W czasie miareczkowania utrzymywać temperaturę 40-50°C.

3.3.5. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_1).

3.4. Wykonanie oznaczenia – oznaczenie glinu

3.4.1. 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.

3.4.2. Roztwór ogrzać do wrzenia i miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na żółtą.

3.4.3. 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.

3.4.4. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_2).

4. Oznaczenie zawartości tlenku wapnia

4.1. Zasada oznaczenia.

4.1.1. 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

4.2.1. Mianowany roztwór EDTA (r_2)

4.2.2. Kalces

4.2.3. 25% Roztwór amoniaku

4.2.4. 15% NaOH

4.2.5. Trójetanoloamina (1:1) (trietanoloamina, triethanolamine)

4.3. Wykonanie oznaczenia

4.3.1. 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.

4.3.2. Dodać 20 ml roztworu wodorotlenku sodu, szczyptę kalcesu i miareczkować za pomocą EDTA do uzyskania niebieskiego zabarwienia.

4.3.3. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_3).

5. Oznaczenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu

5.1. Zasada oznaczenia

5.1.1. 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

5.2.1. 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.

5.2.2. Zapisać objętość zużytego EDTA (V_4).

6. Oznaczenie siarki siarczanowej

6.1. Zasada oznaczenia

6.1.1. 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

6.2.1. Chlorek amonu cz.d.a.

6.2.2. 10% $BaCl_2$

6.2.3. 0,1% roztwór czerwieni metylowej

6.2.4. Kwas solny stężony

6.2.5. 10% NH_3

6.3. Wykonanie oznaczenia

6.3.1. Usunięcie jonów przeszkadzających

6.3.1.1. 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.

6.3.1.2. 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.

6.3.1.3. Zawartość zlewki doprowadzić do wrzenia, gotować 1 – 2 minuty.

6.3.1.4. 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

6.3.2.1. 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.

6.3.2.2. 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.

6.3.2.3. Ponownie umieścić zlewkę na płycie grzewczej i gotować przez 10 minut.

6.3.2.4. Zlewkę pozostawić na gorącej płycie grzewczej na kilka godzin, uzupełniając odparowaną wodę do objętości 300 ml. Pozostawić osad do rekrystalizacji do następnego dnia.

6.3.2.5. Przesączyć zawartość zlewki przez twardy sączek. Osad na sączku przemywać gorącą wodą do zaniku reakcji na jony chlorkowe.

6.3.2.6. Sączek z osadem przenieść do wyprażonego i zważonego tygla porcelanowego.

6.3.2.7. Tygiel umieścić w piecu i prażyć w temperaturze 850 – 900°C przez 45 minut.

6.3.2.8. Wyprażony tygiel z osadem umieścić w eksykatorze, ochłodzić i zważyć.

6.3.3. Na podstawie masy $BaSO_4$ obliczyć zawartość SO_3 w próbce.

7. Oznaczenie straty po prażeniu

7.1. Zasada oznaczenia

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

7.2. Wykonanie oznaczenia

7.2.1. Wyprażyć tygiel porcelanowy do stałej masy.

7.2.2. Odważyć za pomocą wagi analitycznej około 1 grama próbki.

7.2.3. Tygiel z próbką umieścić w piecu i prażyć w temperaturze 950°C przez 2 godziny.

7.2.4. Wyprażony tygiel z próbką mieścić w eksykatorze, wystudzić i zważyć.

7.2.5. Obliczyć stratę po prażeniu.

II. 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]

1.12. a_____g
1.13. b _____g

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

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[2] _____

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_____

[2] współczynnik uwzględniający stężenie EDTA i masę molową tlenku oraz objętość próbki

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

III. Wyniki

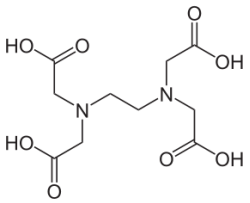
Składniki główne próbki

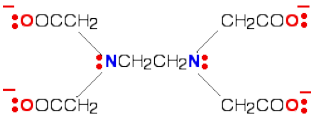
Składnik	Zawartość / %		Metoda oznaczania*
	Próbka a	Próbka b	
Strata po prażeniu			
SiO_2 i części nierozpuszczalne			
SiO_2			
Fe_2O_3			
Al_2O_3			
CaO			
MgO			
SO_3			
Suma			

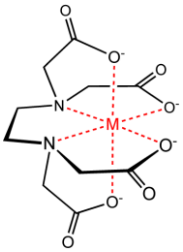
*wybrać odpowiednią: wagowa, objętościowa

IV. Informacje dodatkowe

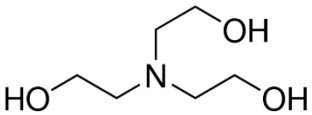
1) EDTA (***e**thylene**d**iamine**t**etraacetic **a**cid*, kwas kwas etylenodiaminotetraoctowy, kwas wersenowy), jon i kompleks metalu)







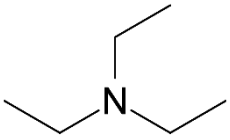
2) Trietanoloamina



„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