

KVANTITATÍVNA ROZTOKOVÁ SPEKTRÁLNA ANALÝZA MAKROKOMPONENTOV BAUXITU*

V KRIVÁŇ, M. MATHERNY

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Katedra mineralógie a kryštalografie Univerzity Komenského v Bratislave

Úvod

Pre veľkú dôležitosť bauxitu z hľadiska výroby, ako aj pri geologickom výskume sú potrebné početné, niekedy aj sériové kvantitatívne analýzy základných komponentov — makrokomponentov. K týmto radíme kysličníky Al, Fe, Si a Ti, prípadne i Ca a Mg. Chemická kvantitatívna analýza je nielen zdĺhavá, ale aj nákladná, v dôsledku čoho nie je najvýhodnejšia pre riešenie takýchto úloh. Je preto snaha klasickú chemickú analýzu obísť. V takomto prípade je spektrálna analýza pri menších požiadavkách na presnosť ($\pm 5\%$) pre svoju rýchlosť veľmi výhodná.

M. M. Kler a M. J. Rezvovová [1] vypracovali spektrálnu metódu pre rozbor makrokomponentov bauxitu. Vzorku briketovali zo zmesi bauxitu, spektrálne čistého uhlíkového prachu a z kysličníka kobaltnatého ako vnútorného štandardu. Lisovaná briketa sa umiestila ako spodná elektróda; proti-elektrodou bola grafitová tyčinka. Podobne aj E. J. Vajnštejn, T. F. Borovik-Romanovová a V. V. Korolev [2] vypracovali kvantitatívnu metódu pre stanovenie makrokomponentov kysličníkov ílovitých hornín.

Tieto tzv. práškové metódy sú síce dosť jednoduché, avšak pomerne ťažko pri nich vylúčiť vplyv kolísania pomeru jednotlivých komponentov. V dôsledku toho ich presnosť je okolo $\pm 10\%$ [3]. Keďže našou úlohou bolo vypracovať metódu, ktorá by mala väčšiu presnosť než $\pm 5\%$, použila sa na základe údajov F. Leutweina a K. Doerffela [4] ako najvhodnejšia roztoková metóda — metóda rotačného disku.

Experimentálna časť

Pri príprave vzorky pre analýzu najdôležitejšou časťou je jej prevedenie do roztoku tak, aby sa v ňom nachádzali všetky komponenty, teda aj SiO_2 . Možno to uskutočniť osobitnou úpravou predchádzajúceho alkalického tavenia a rozpúšťaním taveniny vo vhodnom roztoku. Vykonalo sa preto viac skúšobných tavení s rozličnými tavidlami a na rozpúšťanie taveniny sa vyskúšalo niekoľko roztokov. Tavenie bauxitu s čistým bóroxom [5] je vhodné a spoľahlivé. Má však veľkú nevýhodu v tom, že rozpúšťanie trvá dlho. Pokusmi sa dokázalo, že tavenina sa podstatne rýchlejšie rozpúšťa za použitia zmesi

* Táto práca je časťou diplomovej práce jedného z autorov (V. K.), spracovanej na Katedre analytickej chémie SVŠT v Bratislave a v laboratóriách závodů SNP v Žiari nad Hronom v študijnom roku 1957—1958.

sódy s bóraxom. Tavenina sa najrýchlejšie kvantitatívne rozpustí za použitia zmesi sódy s bóraxom v pomere 1 : 1,85 a pri rozpúšťaní taveniny v 30 % kyseline citrónovej pufrovannej citrátom sodným, ktorý bráni vylučovaniu SiO_2 z roztoku. Za týchto podmienok je prevedenie vzorky do roztoku úplné a spoľahlivé.

Pri príprave štandardných roztokov sa vychádzalo z kyslíčnikov stanovovaných prvkov. Al_2O_3 a Fe_2O_3 sa pripravili niekoľkonásobným vyzrážaním hydroxydov z príslušných solí a ich vyzrážaním. SiO_2 sa pripravil z obzvlášť čistého morského piesku. TiO_2 sa použil čistoty pss. po niekoľkonásobnom prečistení vyvarením v zriedenej kyseline soľnej. Z ďalších chemikálií sa použili uhličitan sodný, bórax, kyselina citrónová, citrát sodný a dusičnan nikelnatý; všetky boli čistoty p. a. Okrem toho sa všetky chemikálie kontrolovali kvalitatívnou spektrálnou analýzou.

Z kyslíčnikov sa pripravili zásobné roztoky tavením so zmesou sódy s bóraxom a rozpúšťaním v kyseline citrónovej za prídavku citrátu sodného. Zo zásobných roztokov sa pripravili štandardné roztoky, do ktorých sa pridal dusičnan nikelnatý ako vnútorný štandard.

Pre analýzu makrokomponentov bauxitu sa na základe štúdií údajov literatúry a predbežných pokusov vypracoval tento postup:

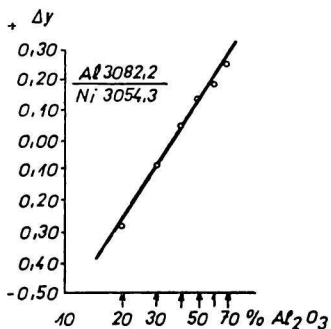
Vzorka sa rozotrie tak, aby bez zvyšku prešla sitom 0,08 mm, načo sa pri 110 °C vysuší do konštantnej váhy. Z vysušenej vzorky sa naváži presne 0,2 g a taví sa s 10 násobným množstvom zmesi sódy s bóraxom (1 : 1,85), až je tavenina úplne číra. Po vychladnutí sa tavenina rozpúšťa pri teplote 70–80 °C v zmesi 40 ml 30 % kyseliny citrónovej a 10 ml 20 % citrátu sodného. Roztok po vychladnutí sa doplní v odmernej banke do 100 ml destilovanou vodou. Z tohto roztoku sa odpipetuje 20 ml, pridá sa 2 ml 25 % roztoku dusičnanu nikelnatého a doplní sa v odmernej banke do 25 ml destilovanou vodou.

Spektrálna analýza sa vykoná za týchto pracovných podmienok:

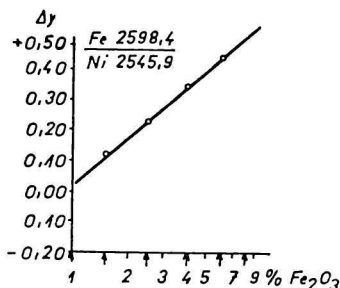
spektrograf:	ISP-22
zobrazenie:	trojšošovkový medzizobrazovací systém
vymedzovacia clona:	2
šírka štrbiny:	0,02 mm
vzdialenosť elektród:	2,5 mm
elektródy:	uhlíkové, Ringsdorff-Werke, BRD spodná: rotačný disk RW-I, tvar 12 horná: RW-I, tvar 10
spôsob budenia:	kondenzovaná iskra
generátor:	Feussner FF 20
napätie:	200 V
intenzita:	2,5 A
kapacita:	9,000 pF
samoindukčnosť:	0,08 mH
prediskrenie:	45 sek.
expozícia:	180 sek.
počet otáčok rotačného disku:	5 otáčok za jednu minútu
fotografická doska:	Agfa-Spektral-Blau-Hart
vývojka:	Agfa-Rodinal, zriedená 1 : 20
doba a teplota vyvolávania:	6 minút pri 18,0 ± 0,5 °C

Na kvantitatívne vyhodnotenie sa volil fotometrický spôsob. Hodnoty sčernania S analytických čiar a čiar vnútorného štandardu, ako aj hodnoty sčernaní príslušných

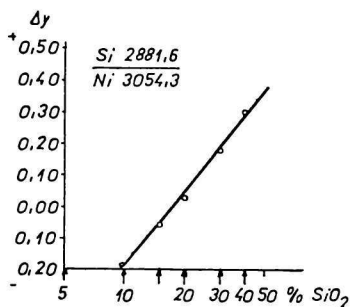
pozadí sa previedli na intenzity Y . Kalibračné krivky uvedené na obr. 1 až 4 sa konštruovali na základe závislosti $y = f(c)$, pričom sa brala do úvahy α -korekcia a γ -korekcia [6].



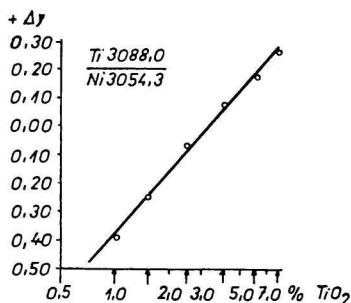
Obr. 1. Kalibračná krivka pre analytickú dvojicu čiar Al/Ni.



Obr. 2. Kalibračná krivka pre analytickú dvojicu čiar Fe/Ni.



Obr. 3. Kalibračná krivka pre analytickú dvojicu čiar Si/Ni.



Obr. 4. Kalibračná krivka pre analytickú dvojicu čiar Ti/Ni.

Diskusia

Pri briketovacej metóde [1] jedným zo zdrojov chýb je vplyv kolísania chemického zloženia. Okrem toho pri bauxitoch prichádza do úvahy aj kolísanie mineralogického zloženia ako zdroj chýb ovplyvňujúci najmä prípravu štandardov. Aj keď sa urobia určité zaužívané opatrenia na potlačenie týchto chýb, napríklad riedenie vzorky, prídavok stabilizujúci teplotu, vyššie spomenuté efekty sa tým úplne neodstránia. Okrem toho i dokonalé homogenizovanie práškovej vzorky je obťažné a zdĺhavé.

Roztoková metóda naproti tomu zväčša odstraňuje nevýhody práškovej metódy. Veľkou výhodou je, že na rozdiel od práškovej metódy príprava štandardov — štandardných roztokov — nerobí nijaké osobitné ťažkosti. Za účelom dosiahnutia čo najväčšej presnosti — reprodukovateľnosti — aplikovala sa metóda „rotačného disku“ [7]. A. Bardócz a F. Varsányi [8, 9] do-

Tabuľka 1

Por. čís.	Al ₂ O ₃				SiO ₂				Fe ₂ O ₃				TiO ₂			
	Analýza chem. spektr.		Odchýlka v % abs. rel.		Analýza chem. spektr.		Odchýlka v % abs. rel.		Analýza chem. spektr.		Odchýlka v % abs. rel.		Analýza chem. spektr.		Odchýlka v % abs. rel.	
1	55,78	53,90	-1,88	3,49	8,75	8,90	+0,15	1,69	10,83	11,20	+0,37	3,30	2,72	2,93	+0,21	7,17
2	54,64	53,50	-1,14	2,13	4,28	3,95	-0,33	8,35	16,29	17,35	+1,06	6,11	2,81	2,65	-0,16	6,04
3	48,67	49,60	+0,93	1,88	4,86	4,70	-0,16	3,40	23,57	23,60	+0,03	0,13	2,40	2,50	+0,10	4,00
4	53,65	53,50	-0,15	0,28	9,50	9,80	+0,30	3,06	17,12	16,70	-0,42	2,52	2,08	1,90	-0,18	9,47
5	31,56	32,50	+0,94	2,89	7,44	7,80	+0,36	4,62	41,95	43,90	+1,95	4,44	1,64	1,75	+0,11	6,29
6	51,39	50,70	-0,69	1,36	12,98	11,90	-1,08	9,08	14,57	14,30	-0,27	1,89	1,69	1,85	+0,16	8,65
7	53,65	53,70	+0,05	0,09	7,82	7,30	-0,52	7,12	22,90	23,50	-0,60	2,55	2,60	2,50	-0,10	4,00
8	53,65	53,80	+0,15	0,28	9,24	8,70	-0,54	6,21	17,71	18,00	+0,29	1,61	2,65	2,70	+0,05	1,85

kázali, že použitím oblúka striedavého prúdu sa obsah analyzovaného roztoku v predlohe silne zahrieva a odparuje, čo je nežiadúcim zjavom. Preto sa ako zdroj excitácie použila kondenzovaná iskra, pri ktorej k spomenutému efektu nedochádza. Po 180 sek. iskrení obsah predlohy (ca 3 mm) sa zahrial iba na 28—30 °C pri bežnej laboratórnej teplote miestnosti.

Predbežné pokusy, ako aj sériové analýzy ukázali, že pri roztokovej metóde za použitia rotačného disku ako nosnej elektródy treba veľmi presne dodržať váhové množstvá a vzájomný pomer taviacej zmesi, aby bola zachovaná konštantná viskozita roztoku. Táto má totiž dôležitú úlohu. Jej zmenou sa mení aj hrúbka povrchového filmu naneseného na disk, čím zasa dochádza k nepredvídaným zmenám v iskrovom výboji, a tým k zníženiu reprodukovateľnosti podmienok odiskrenia.

V tab. 1 sú porovnané výsledky ôsmich chemických analýz bauxitov s príslušnými spektrálnymi analýzami. Odchýlky sú vyjadrené v absolútnych a relatívnych percentách. Pravdepodobná chyba jednotlivého stanovenia [10] — teda reprodukovateľnosť — je uvedená v tab. 2.

Ďakujeme prof. G. Kupčovi z GÚDŠ v Bratislave a prom. chem. J. Li tomiskému z Ústavu nerastných surovín v Kutnej Hore za cennú diskusiu a inž. M. Bartošíkovej zo závodu SNP v Žiari nad Hronom za uvedenie do problematiky a umožnenie niektorých prác v laboratóriu závodu.

Tabuľka 2

Prvok	Ioni- začný stupeň	λ v [Å]	Inten- zita	Excitač- ný po- tenciál v eV	Repro- dukova- teľnosť v %	Poznámky
Al	I	3082,16	800 R	4,02	1,34	
Ti	II	3088,03	500 R	4,07	4,70	
Si	I	2881,58	400	5,08	3,10	
Fe	II	2598,40	1000	4,82	2,30	
Ni	I	3054,32	100	4,17]		čiar vnútorné- ho štandardu
Ni	II	2545,90	900	6,72]		

Súhrn

V práci sa opisuje roztoková metóda kvantitatívneho rozboru bauxitu na hlavné komponenty za použitia tzv. rotačného disku ako nosnej elektródy. Je vypracovaná metóda na stanovenie množstva Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 a TiO_2 .

Vzorka sa uvedie do roztoku tavením so zmesou sódy s bóraxom (1 : 1,85) v pomere 1 : 10. Tavenina sa rozpúšťa v roztoku kyseliny citrónovej pufrovanej citrátom sodným, aby sa zabránilo vylučovaniu SiO_2 . Vnútorným stan-

dardom je nikel, budiacim zdrojom je kondenzovaná iskra. Pracuje sa so štandardnou kalibračnou krivkou.

Pravdepodobná chyba jednotlivého stanovenia, počítaná z priemeru 26 stanovení, je $\pm 1,34$ % Al_2O_3 , $\pm 2,3$ % Fe_2O_3 , $\pm 3,1$ % SiO_2 a $\pm 4,7$ % TiO_2 .

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАКРОКОМПОНЕНТОВ БОКСИТА В РАСТВОРЕ

В. КРИВАНЬ, М. МАТЭРНЫЙ

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Bratislave
Кафедра минералогии и петрографии Университета им. Коменского в Bratislave

Выводы

В настоящей работе описан метод спектрального анализа боксита в растворе на основные составные части при применении ротационного диска как носящего электрода. Проба ведется в раствор при помощи щелочного плавления с примесью сода-боракс и расплав растворяется в растворе лимонной кислоты буфированной лимоннокислым натрием. Таким образом приготовленный раствор пробы вносится при помощи ротационного диска в простор разряда. Этот метод требует внутреннего стандарта и стандартных растворов. Источником возбуждения является конденсированная искра. Вероятная ошибка определения: $\pm 1,34$ % для Al_2O_3 , $\pm 3,1$ % для SiO_2 , $\pm 2,3$ % для Fe_2O_3 и $\pm 4,7$ % для TiO_2 .

Поступило в редакцию 21. 5. 1959 г.

QUANTITATIVE LÖSUNGS-SPEKTRALANALYSE VON MAKROKOMPONENTEN DER BAUXITE

V. KRIVÁŇ, M. MATHERNY

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Lehrstuhl für Mineralogie und Petrographie an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wurde eine Lösungs-Spektralanalyse für Bauxit-Hauptkomponenten (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) unter Benützung der sogenannten „Kohlerädchen-elektrode“ als Trägerelektrode, beschrieben: Die Probe wird mittels alkalischer Schmelzung unter Zugabe der Mischung Soda + Borax (1 1,85) im Verhältniss 1 10 und mittels Auflösung in Zitronensäure, durch Natriumzitat gepuffert ist, in die Lösung eingeführt. Die Lösung wird mit Hilfe der rotierenden Kohle-Scheibe in den Entladungsraum gebracht. Es wird Ni als Innerer Standard benützt, und als Anregungsquelle dient ein Kondensierter Funken (Feussner-Prinzip). Die Fehlerwahrscheinlichkeit der einzelnen Messung bei den Bestimmungen beträgt: $\pm 1,34$ % für Al_2O_3 , $\pm 2,3$ % für Fe_2O_3 , $\pm 3,1$ % für SiO_2 und $\pm 4,7$ % für TiO_2 .

In die Redaktion eingelangt den 21. 5. 1959

LITERATÚRA

1. Kler M. M., Rezvova M. J., Zavodskaja lab. 14, 1092 (1948). — 2. Vajnštejn E. J., Borovik-Romanova T. F., Korolev V. V., Ž. anal. chim. 10, 158 (1955). — 3. Matherný M., Zpráva Spektrálneho združenia, Praha 1959. — 4. Leutwein F., Doerffel K., Bergakademie 7, 426 (1955). — 5. Jánošíková V., Zpráva Spektrálneho združenia, Praha 1956. — 6. Kaiser H., Spectrochim. Acta 3, 159 (1947). — 7. Pieruccini M., Barbanti -Silva L., Nuovo Cimento 275 (1940). — 8. Bardócz A., Varsányi F., Acta Chim. Hung. 7, 1 (1955). — 9. Bardócz A., Varsányi F., Anal. Chem. 28, 989 (1956). — 10. Prokofjev V. K., *Spektrální analyse kovů a slitin II*, Praha 1954, 166.

Došlo do redakcie 21. 5. 1959

Adresa autorov:

Inž. Viliam Kriváň, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.

Inž. Mikuláš Matherný, Bratislava, Gottwaldovo nám. 2, Pavilón teoretických ústavov SVŠT.