

STANOVENÍ ŽELEZA A TITANU VE SKLÁŘSKÉM PÍSKU PO ROZKLADU PARAMI KYSELIN

ZDENĚK ŠULCEK, LUBOŠ MUŽÍK*

Ústřední ústav geologický, Malostranské nám. 19, 118 21 Praha 1

*Spolek pro chemickou a hutní výrobu, 400 30 Ústí n. L.

Došlo 24. 6. 1982

Základním stanovením pro určení kvality sklářského píska je stanovení obsahu železa. V této práci byl studován rozklad sklářského píska parami kyselin za zvýšené teploty a tlaku v navržené nádobě PTFE. Směs par kyselin chlorovodíkové a fluorovodíkové se ukázala jako nejvhodnější pro studovaný rozklad. Při rozkladu vznikající H_2SiF_6 je transportována do vnitřního prostoru PTFE nádoby a rozpouští se v kapalné fázi (kyselinách). Pevný zbytek je snadno rozpustný ve zředěné kyselině nebo ve vodě. V předložené práci je uveden pracovní postup používaný při rozkladu sklářských písků. Vhodnost metody je doložena výsledky chemických rozborů standardních referenčních materiálů.

ÚVOD

Rychlé a úplné převedení tuhé fáze do roztoku představuje důležitou úvodní fázi chemické analýzy, která bývá často rozhodujícím faktorem ve spolehlivosti produkovaných analytických dat [1].

Určující složkou kvality sklářských písků je obsah železa, proto zvolený způsob rozkladu analyzované látky musí umožnit dostatečně přesné stanovení Fe_2O_3 v rozsahu 10^{-2} — $10^{-3}\%$.

Stanovení Fe_2O_3 ve sklářských písečích má z hlediska rozkladné techniky svoje specifické problémy:

1. Vzhledem k možnostem kontaminace je třeba rozklad provádět jednoduchou operací.

2. Látku je nutno úplně převést do roztoku, protože část Fe může být vázána na rezistentní minerály.

3. K rozpouštění je žádoucí používat minimální množství rozkladných činidel, aby se nezvyšovala hodnota „slepého“ pokusu.

4. Vzhledem k možnostem znečištění je třeba výrazně omezit styk reakční směsi s laboratorní atmosférou.

5. K zjednodušení analytického postupu je výhodné získat roztoky neobsahující SiO_2 .

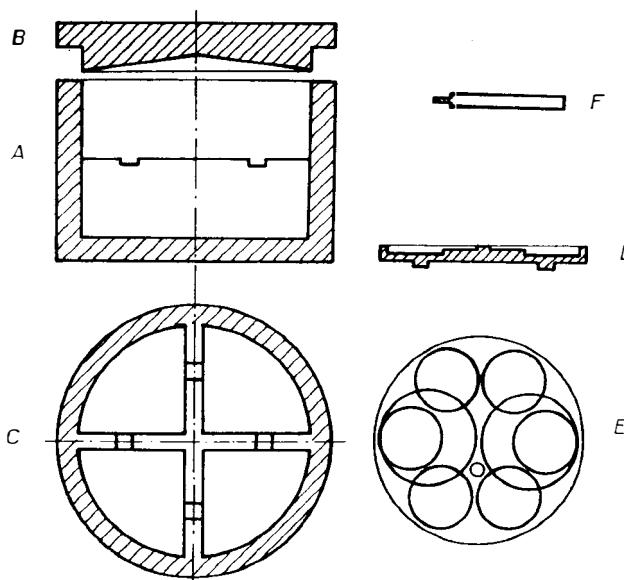
Za obvyklých laboratorních podmínek nelze sklářské písky z některých lokalit působením směsi HF a dalších anorganických kyselin úplně převést do roztoku, protože železem bohaté rezistentní minerály (např. turmalín, staurolit, některé spinely) se použitými kyselinami jen velmi obtížně rozkládají. Většina analytických postupů doporučuje pro stanovení železa nejprve provést rozložení vzorku HF (s přídavkem H_2SO_4 , $HClO_4$ nebo HNO_3) a dokončit rozklad tavením v misce Pt se směsi uhličitanu sodného a boraxu, nebo s dvojsíranem draselným. Hlavním zdrojem chyb je vlastní proces tavení, zejména reakce taveniny se stěnami misek [2], ze kterých přechází do taveniny nedefinovatelné množství železa.

Aby bylo možno vynechat dodatečný rozklad tavením, byla v této práci studována možnost rozkladu sklářských písků působením par kyselin za zvýšené teploty a tlaku v uzavřeném systému teflonové nádoby vložené v kovovém plášti autoklávu [1, 3].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přístroje

Pro rozklad sklářských písků parami kyselin byla použita teflonová nádoba podobného typu, popsaného v pracích [4, 5], která umožnila zvýšit počet najednou rozkládaných vzorků i teplotu rozkladu (obr. 1): do PTFE válcové nádoby *A* (vnější průměr 12 cm, výška 8 cm, síla stěn 1 cm), kryté teflonovým víčkem *B* se vlije do prostoru *C* kyseliny, používané k rozkladu. Čtyři navzájem oddělené zásobníky *C* mohou obsahovat celkem až 200 ml kyselin. Při zahřívání stoupají páry kyselein kolem nosiče *D* a rozpouštějí vzorky, navážené v teflonových mističkách *E*.



Obr. 1. Nádoba na rozklad sklářských písků v parádech kyselin; *A* — PTFE nádoba, *B* — víko, *C* — zásobník pro kyseliny, *D* — nosič vzorků, *E* — misky pro vzorky, *F* — šroubovací nástavec k vyjmání nosiče vzorků.

Současně může být rozkládáno šest vzorků s navážkami 0,5 g nebo 2–4 vzorky o hmotnosti 1–1,5 g při teplotách do 230 °C. Kromě této nádoby byla používána též zcela totožná nádoba menšího rozměru pro rozklad dvou 0,5 g navážek.

K měření byl použit spektrofotometr typ 200 a AAS spektrofotometr typ 306, výrobky firmy Perkin—Elmer.

Chemikálie a roztoky

K rozborům byly použity anorganické kyseliny v koncentrované formě, čistoty pro analýzu nebo pro polovodiče.

Standardní roztok železité soli obsahující $2 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{ml}$ byl připraven rozpouštěním spektrálně čistého kovového železa (Johnson—Matthey) v kyselině chlorovo-díkove C (HCl) = 2 mol/l.

Výsledky

Rozklad anorganických látek parami kyselin se uplatnil v anorganické chemii teprve v poslední době, kdy mimořádně vzrostly požadavky na stanovení stopových prvků v technicky důležitých materiálech extrémní čistoty. Pro stanovení některých složek v těchto látkách je rozklad tavením zcela nepoužitelný, neboť tavidla často obsahují značná množství právě těch iontů, které jsou předmětem analýzy, nebo tavidlo zvýší iontovou sílu roztoku do té míry, že se roztok může stát nepoužitelný pro další zpracování instrumentální metodou. Rovněž rozpouštění v kyselinách v otevřeném systému vede ke znečištění reakční směsi v míře často mnohonásobně převyšující obsah hledaných složek v analyzovaných látkách. Páry kyselin jsou (s výjimkou omezeného počtu nečistot přítomných ve formě těkavých sloučenin) mnohem čistší než jejich roztoky. Obvykle se pro tento typ rozkladu používá silných anorganických kyselin s bodem varu mezi 100–180 °C (zejména HCl, HNO₃ a HBr). Pro destrukci krystalové mřížky silikátů a křemene se do reakční směsi přidává HF. Kritické hodnocení dosud používaných pracovních technik při rozkladu anorganických materiálů parami kyselin je obsaženo v připravované publikaci [6].

Na rozdíl od tlakového rozkladu roztoky kyselin je nutno při rozpouštění látek v parách kyselin volit takové reakční podmínky, při nichž nedochází k tvorbě těkavých sloučenin hledaných prvků. Tyto sloučeniny se vytvářejí působením plynné fáze na analyzované látky. Mohou být též obsaženy v malém množství v zásobních kyselinách a těkají při zvýšené teplotě; někdy vznikají vzájemnou reakcí par kyselin za daných experimentálních podmínek. Těkavé produkty jsou přenášeny ze vzorku do vnitřního prostoru autoklávu, zde často reagují při ochlazení s kapalnou fází (kyselinou) a zůstávají v ní rozpuštěny (např. H₂SiF₆ při rozkladu sklářských písků). Naopak těkavé plynné složky z použitych kyselin mohou kontaminovat analyzovaný vzorek.

V experimentální části této studie byly analyzované sklářské písky rozkládány v PTFE nádobě (obr. 1) uzavřené v kovovém plášti. Ve většině případů byl používán tento pracovní postup: 0,5–1,5 g sklářského píska (popř. po dvouhodinovém žihání při 550 °C) se naváží do malých PTFE misek. V některých případech (tab. I) se k navážce přidává malé množství konc. kyselin (0,2–0,5 ml HClO₄, H₂SO₄ nebo H₃PO₄). Do zásobníku C (obr. 1) se nalije 10–20 ml HF na každý 1 g naváženého SiO₂. Misky E se vloží do teflonové nádoby A, která se uzavře do kovového pouzdra a zahřívá určenou dobu při dané teplotě. Po vychladnutí se misky vyjmou, jejich obsah se ovlhčí 0,5–1 ml konc. HCl a zahřeje. Roztok se převede minimálním množstvím H₂O do 50 ml kádinky (nejlépe křemenné), zakrytá kádinka se zahřívá 0,5–2 hodiny a obsah se po krátkém povaření převede do 50 ml polypropylenové odměrné baňky.

Přidá-li se ke vzorku malé množství netěkavé kyseliny, dochází v misce ke kondenzaci 0,5–2 ml kondenzátu. Tento kondenzát se obvykle odpaří do vzniku vlhkých solí a přenese se do 25–50 ml odměrné baňky. V některých případech se kondenzát po převedení do odměrné baňky a po zředění analyzoval bez předchozího odpaření. Obsah Fe₂O₃ se stanovil spektrofotometricky α , α' — dipirydylem nebo AAS [7, 8]. Titan byl stanoven spektrofotometricky s diantipyrylmethanem v prostředí kyseliny chlorovodíkové a askorbové [7].

Pro stanovení železa ve sklářských píscích bylo nutno ověřit chování sloučenin železa, které mohou vznikat při rozkladu. Působením par HCl se tvoří FeCl₃, případně FeCl₂ a TiCl₄. FeCl₃ vře při 319 °C, TiCl₄ má bod varu 136 °C [10]. V parách

HF se tvoří fluoridy železa a titanu. FeF_3 je netěkavý (b. v. 1300°C), TiF_4 vře při 284°C [10]. Uvedené hodnoty platí pro bezvodé prostředí a atmosférický tlak. V soustavě obsahující plynny chlorovodík, fluorovodík a vodní páry vznikají sloučeniny s odlišným složením i body varu. V případě titanu je tvorba těkavého chloridu nebo fluoridu prakticky znemožněna bočními reakcemi spojenými s hydrolyzou.

Bylo nutné ověřit zejména těkavost FeCl_3 . Protože HCl obsahuje pravidelně FeCl_3 jako nečistotu, byl zjišťován nejen trasport sloučenin železa z rozpouštěných sklářských písků do kyselin, ale též znečištění analyzovaných vzorků železem z kyseliny chlorovodíkové použité k rozkladu.

Pokusy byly provedeny tak, že ke vzorku sklářského písku o hmotnosti 0,5 g byl přidán chlорid železitý obsahující izotop ^{59}Fe a reakční směs byla zahřívána 4 hodiny při 190°C . Zjištěná aktivita v použitych kyselinách v zásobnících (10 ml HF a 10 ml HCl) činila $2,8 \cdot 10^{-3} \%$ z přidané celkové aktivity. Transport těkavých sloučenin železa z použitych kyselin do analyzovaných látek byl sledován analýzami sklářských písků po přídavku FeCl_3 do kyseliny chlorovodíkové.

Z výsledků pokusů s izotopem i s přídavky FeCl_3 (tab. III) vyplynulo, že nedochází ke ztrátám železa ze vzorku, ani ke znečištění analyzovaných látek tě-

Tabulka I

Účinnost rozkladu parami kyselin za různých reakčních podmínek

Složení reakční směsi v zásobníku	Teplota °C	Doba rozkladu h	Nalez. Fe_2O_3 ppm			Nalez. TiO_2 ppm		
			\bar{x}	n	R	\bar{x}	n	R
HF	160	16 ^a	256	3	22	341	3	10
	190	5,5	360	2	6	350	2	12
HF, HCl	180	6 ^b	365	2	10	—	—	—
	180	2. 5 ^c	358	2	2	—	—	—
HF, HCl	185	5 ^d	362	3	6	311	3	72
	150	16	378	4	6	353	4	18
HF, HCl	180	2. 5 ^e	367	2	8	—	—	—
	195	5	355	2	1	—	—	—
HF, HBr	190	6	260	4	56	—	—	—
	190	12	224	2	2	—	—	—
HF, dým HNO_3	195	5	239	2	6	—	—	—
	180	12 ^f	322	4	35	—	—	—
HF, HClO_4	195	5 ^g	251	2	17	—	—	—
	195	2. 5f ^h	307	2	18	—	—	—
HF, H_2SO_4	200	5 ^g	342	2	4	—	—	—
	190	5,5	360	2	8	352	2	10

navážka 0,5 — lg vzorku, v zásobníku pro kyseliny bylo 10—20 ml HF (HCl, HBr, HNO_3 event. 5 ml H_2SO_4);

^a — aritm. průměr, ^b — počet paralel. stanovení, ^c — variační rozpětí.

Sklářský písek Střelec SRM-RVHP, doporučené hodnoty uvedeny v tab. II

^{a)} navážka 0,25 g

^{b)} spektrometrické stanovení na spektrometu ARL s mikrovlnně buzeným plasmatem

^{c)} opakováný rozklad s novou dávkou kyselin

^{d)} rozklad vzorku vyžádaného 2 h při 550°C

^{e)} postup podle c): do misky před opakováním rozkladu přidáno 0,5 ml HClO_4 ,

^{f)} 0,5 ml HClO_4 přidáno před rozkladem,

^{g)} postup f), místo HClO_4 přidáno 0,5 ml H_2SO_4 .

kavými sloučeninami železa přítomnými v použité HCl. Přídavek H_3PO_4 nebo Na_2HPO_4 měl zabránit popř. tvorbě těkavého $FeCl_3$.

Základní pokusy byly provedeny se sklářským pískem ze Střelče (standardní ref. materiál RVHP), kde obsah hlavních, minoritních i stopových prvků je spolehlivě stanoven a kvalitativně je provedena i fázová analýza přítomných akcesorických minerálů. Obsah hlavních složek je uveden v tab. II. Sledovaný teplotní interval při rozkladu parami činil 130–220 °C (tab. IV), krátkodobě může být autokláv vystaven i teplotám 240 °C. Účinnost rozkladu parami u různých kyselin a jejich směsí je uvedena v tab. I.

Jak vyplývá z dat uvedených v tab. IV, je teplotní rozmezí, ve kterém bylo dosaženo úplného rozkladu sloučenin železa, velmi široké: dlouhodobým působením par HF a HCl při 130 °C se získají výsledky stanovení Fe_2O_3 odpovídající přípustnému rozmezí analytických hodnot. I když někdy zůstane na dně misky po rozkladu malá část nerozloženého analyzovaného materiálu (obvykle méně než 0,3 % z navážky), přesto jsou výsledky stanovení Fe_2O_3 dostatečně přesné i správné. Rozklad minerálů obsahujících titan není však za těchto podmínek úplný.

Tabulka II

Doporučované hodnoty pro některé prvky v analyzovaných standardních referenčních materiálech (SRM) sklářských písků

Typ SRM	Stanovená složka	Doporučená hodnota ppm	Přípustné roz- mezí hodnot ppm
RVHP Střeleč	Fe_2O_3	370	350—390
	TiO_2	350	320—380
	Al_2O_3	2480	2350—2510
	Na_2O	450	400—500
	K_2O	580	520—640
rezortní ČGÚ E-44 Střeleč	Fe_2O_3	140	110—161
	TiO_2	230	192—250
rezortní ČGÚ E-45 Střeleč	Fe_2O_3	320	280—362
	TiO_2	390	337—430
britský sklář. písek č. 2	Fe_2O_3	330	300—360
britský sklář. písek č. 4	Fe_2O_3	950	910—990
	TiO_2	330	320—340
britský sklář. písek č. 5	Fe_2O_3	2730	2660—2800
	TiO_2		
sklář. písek US-NBS	Fe_2O_3	189	neudáno
	TiO_2	300	neudáno
SRM No 165			
US sklářský písek No 2	Fe_2O_3	335	neudáno

Účinnost rozkladu je více ovlivňována dobou, po kterou je analyzovaná látka vystavena působení par, než teplotou. Páry HF rozkládají sloučeniny Fe úplně až při teplotě 190 °C, komplexotvorné účinky této kyseliny však umožňují úplný rozklad sloučenin titanu (tab. I) již při 160 °C. Obsahuje-li plynná fáze vedle HF

též HCl je po 16hodinovém působení par kyselin rozklad kvantitativní pro sloučeniny železa i při 130 °C, pro sloučeniny titanu musí být teplota rozkladu minimálně 150 °C.

Tabulka III

Tékání chloridu železitého za různých reakčních podmínek

Složení reakční směsi v zásobníku ml konc. kyselin	Přídavek mg Fe ³⁺ do reakč. směsi	Nalezeno ppm Fe ₂ O ₃	
		\bar{x}	R
10 ml HCl	—	374	15
6 HCl; 5 H ₃ PO ₄	1	376	8
7 HCl; 2 g Na ₂ HPO ₄ · 4 H ₂ O	1	368	12
10 HCl	2	376	7
9 HCl; 1 H ₃ PO ₄	2	372	14
10 HCl	4	384	16
5 HCl; 5 H ₃ PO ₄	4	352	32
10 HCl; 4 g Na ₂ HPO ₄ · 4 H ₂ O	4	382	12

0,5 g sklářského písku, SRM-RVHP, n = 2

Zahříváno 7 h. při 190 °C. Kromě uvedeného množství HCl (event. s H₃PO₄, nebo Na₂HPO₄) byl další oddíl zásobníku s kyselinami naplněn 10 ml HF.

Tabulka IV

Vliv teploty a reakční doby na úplnost rozkladu parami HF a HCl

Teplota rozkladu °C	Doba rozkladu h	Nalezeno ppm					
		Fe ₂ O ₃			TiO ₂		
		n	\bar{x}	R	n	\bar{x}	R
220	16	2	363	17	2	352	19
	6	2	365	14	2	350	16
190	16	3	365	28	3	341	28
	13	2	388	8	—	—	—
	7	7	385	16	2	369	23
	5,5	9	372	36	3	338	10
	4	2 ^a	384	16	—	—	—
160	16	2	384	12	—	—	—
	10	3	367	9	—	—	—
	7	3	363	6	3	351	5
	4,5	2 ^b	—	—	2 ^b	—	—
	16	14	365	14	12	352	20
130	16	3	356	12	3	350	16
	7	4 ^b	364	32	3 ^b	265	20

0,5—1,0 g vzorku SRM-RVHP Středěč.

Přidáno 10 ml HF a 10 ml HCl na 0,5 g vzorku.

a) po rozkladu na dně misky malý bílý zbytek,

b) více než 15 % materiálu nerozloženo.

Stanovení železa a titanu ve sklářském písku po rozkladu parami kyselin

Z těchto důvodů byla teplotní závislost rozkladu parami experimentálně sledována se směsi HF a HCl (tab. IV), která se i v průběhu dalších pokusů ukázala jako nejúčinnější. Použití směsi dýmové HF a HCl umožňuje úplný rozklad již při 150 °C; práce s dýmovou HF je však náročná z hlediska bezpečnosti práce.

Protože písek ze Střelče obsahuje organické látky, které se při rozkladu parami HF a HCl nerozloží, byly analýzy provedeny též ze vzorků vyžíhaných při 550 °C. Dosažené výsledky pro Fe₂O₃ leží uvnitř přípustného rozmezí hodnot, v některých případech (tab. I) bylo však pozorováno snížení rozpustnosti sloučenin (minerálů) titanu.

Tabulka V

Stanovení Fe₂O₃ a TiO₂ v některých SRM sklářských písků po rozkladu parami HF a HCl

Typ SRM	Doba rozkladu h	Teplota rozkladu °C	Nalezeno ppm					
			Fe ₂ O ₃			TiO ₂		
			n	\bar{x}	R	n	\bar{x}	R
E 44	5 ^a	180	3	122	4	3	209	25
	5,5	190	2	128	16	2	213	20
	6 ^b	180	3	139	8	3	221	4
	6	180	19	132	31	17	219	54
E 45	5,5	180	5	335	25	5	371	60
	5,5	190	11	324	43	9	386	67
britský sklář. písek č. 2	16 ^c	160	6	320	62	—	—	—
britský sklář. písek č. 4	16 ^c	155	4	931	52	—	—	—
britský sklář. písek č. 4	16 ^{c,d}	160	2	920	25	—	—	—
britský sklář. písek č. 5	16 ^c	160	6	2730	25	—	—	—
US sklářský písek NBS SRM No 165	16	150	9	196	32	9	273	10
US sklářský písek No 2	6	180	3	326	10	—	—	—

0,5—1,0 g sklářských písků

přidáno 10 ml HF a 10 ml HCl na 0,5 g vzorku,

a) vzorek žíhán 2 hodiny při 550 °C,

b) obsahy stanoveny po dvoudenním stání roztoku v dobře uzavřených polypropylenových odměrných baňkách,

c) velikost zrna 0,5 mm,

d) rozklad 70 % HF a HCl.

Kyselina bromovodíková, která v roztocích rychle rozpouští minerály železa, je ve směsi s HF stejně účinná i v parách. Naproti tomu páry kyseliny dusičné ve směsi s HF nerozkládají úplně sloučeniny železa. Zlepšení nebylo dosaženo ani při aplikaci dýmové HNO₃. Protože oxid dusíku difunduje do stěn PTFE nádob a mohou ovlivňovat následné spektrofotometrické stanovení železa (zvláště redukci $Fe^{3+} \xrightarrow{+a} Fe^{2+}$), bylo závěrečné stanovení provedeno též metodou AAS. Výsledky získané oběma metodami byly totožné, ale zatížené značnou negativní chybou (tab. I). Rozklad sloučenin Fe³⁺ v kyselině dusičné probíhá podle komplikovaného reakčního schématu a je brzděn tvorbou zásaditých dusičnanů [3].

Podobně vznikají v parách HNO_3 sloučeniny, které jsou značně odolné proti dalšímu působení kyselin. Nejde zřejmě o neúplný rozklad, ale o tvorbu nerozpustných sloučenin na povrchu minerálů. Při rozkladu křemičitanových hornin s vyšším obsahem sloučenin hliníku působením HF byla pozorována tvorba těžce rozpustných komplexních fluoridů hlinitých proměnlivého složení. Tyto sloučeniny vznikají ve velmi malé míře i při rozkladu sklářských písků parami HF. Stanovení Fe_2O_3 ani TiO_2 nebylo však tvorbou uvedených látek ovlivněno.

Protože účinnost rozkladu parami je závislá na fázovém složení příměsi ve sklářském písru, byly v rámci této práce analyzovány další dostupné standardní vzorky sklářských písků známého složení. Věrohodnost analytických údajů pro železo a titan je v těchto materiálech podstatně menší, než u standardního písru Střelec (SRM RVHP). Výsledky (tab. VI) dosažené při jejich analýze jsou blízké uváděným doporučeným hodnotám. U etalonu E 44 se průměry nalezených hodnot liší pro Fe_2O_3 o 13 % od průměru, udaného jako doporučená hodnota. Rozmezí výsledků, na jejichž základě byla atestovaná hodnota získána, je však široké — od 110 až 161 ppm Fe_2O_3 (tab. II).

Tabulka VI

Stanovení některých dalších prvků ve sklářských píscích po rozkladu parami HF a HCl

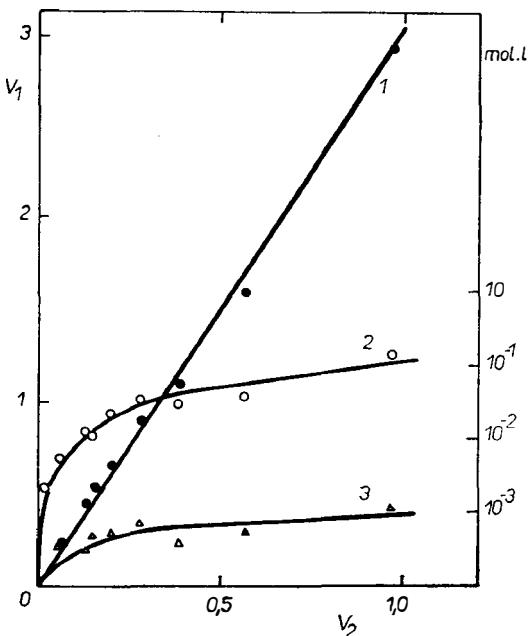
Stanovená složka	Nalezeno ppm			Doporučená hodnota ppm
	\bar{x}	n	R	
Na_2O	410	3	20	421
K_2O	565	3	70	588
Al_2O_3	2450	2	2	2490
	2200 ^a	2	2	

sklářský písek Střelec (SRM-RVHP), detaily viz tab. I—II, doba .. rozkladu 5,5 hodin při 185—190 °C

a) analýza SVÚS Hradec Králové pomocí mikrovlnně buzeného plazmatu.

Při zjišťování účinnosti par kyselin bylo v některých případech přidáno do misky PTFE se vzorkem malé množství netékavé silné kyseliny (tab. I-e f) g)). Přidávek uvedených kyselin měl omezit tvorbu těžko rozpustných komplexních fluoridů hliníku. Po skončení reakce obsahoval kelímek vždy malé množství kondenzátu. Výsledky, zachycené v tab. I však ukazují, že tento způsob nelze zatím použít ke stanovení železa ve sklářských píscích. Tvorbě komplexních fluoridů se nepodařilo úplně zabránit a výsledky byly zatíženy značnou negativní chybou. V systému obsahujícím páry HF a HCl se objem kondenzátu zvětšoval s rostoucím množstvím přidané málo těkavé kyseliny. Koncentrace HF však zůstávala téměř konstantní a koncentrace HCl mírně vzrůstala (obr. 2).

Protože kondenzáty se tvořily i v nepřítomnosti vzorku sklářského písru, souvisí zřejmě uvedené jevy s chováním ternárních resp. kvaternárních systémů par HF—HCl— H_2O —(H_2SO_4). Pro tyto složité systémy nebyly dosud sestaveny rovnovážné diagramy. Analytické využití tohoto jevu bude dále sledováno.



Obr. 2. Tvorba kondenzátů za přítomnosti konc. H_2SO_4 systém obsahoval 10 ml HCl a 10 ml HF při 160 °C; 1 — objem kondenzátu, 2 — koncentrace chloridů v kondenzátu, 3 — koncentrace fluoridů v kondenzátu, V_1 — objem kondenzátu v ml, V_2 — objem konc. H_2SO_4 v ml.

DISKUSE A ZÁVĚRY

Rozpouštění anorganických materiálů v parách kyselin v uzavřeném systému má řadu výhod, které se výrazně projevují zvláště při analýze látek vysokého stupně čistoty:

- a) obsah nečistot v plynné fázi je až o několik rádů nižší než v původních kyselinách (s výjimkou těkavých sloučenin); hodnota „slepého“ pokusu je prakticky nulová;
- b) celý proces rozkladu je izolován od styku s laboratorní atmosférou;
- c) navržené jednoduché zařízení je univerzálně použitelné pro rozklad anorganických látek např. monokrystalů oxidických sloučenin železa, polovodičových látek o vysokém stupni čistoty atd. Může sloužit i pro přípravu malých množství velmi čistých kyselin izotermální destilací;
- d) k rozkladům stačí kyselina čistoty p. a. nebo v některých případech dokonce chemicky čistá. Při stanovení složky, kterou obsahuje použitá kyselina jako nečistotu ve formě těkavé sloučeniny, je nutno analyzovaný materiál rozkládat kyselinou nejvyššího stupně čistoty (p. p.). V některých případech stačí převést těkavou sloučeninu oxidací na termicky stabilní sloučeninu [9];
- e) proces rozkladu nekontaminuje prostředí laboratoře, protože probíhá v uzavřeném systému;
- f) reagují-li páry kyselin s hlavní složkou analyzované látky za vzniku těkavého produktu, dochází k transportu těkavé látky většinou do použitých kyselin. V reakční misce se nečistoty koncentrují, k jejich rozpuštění postačí zředěné kyseliny

nebo dokonce destilovaná voda. Při analýze křemenů a sklářských písků vytéká více než 99,5 % SiO_2 . Zbytek po rozpouštění obsahuje pouze malá množství fluoridů.

Při současných technických podmínkách rozborů mají však rozklady v plynné fázi parami kyselin i některé nevýhody:

a) technický stav zařízení neumožňuje zatím rozklad velkých navážek křemičitých surovin, což zvyšuje nároky na homogenitu analyzovaných látek;

b) dosud nebyly pro širší použití uvolněny nové organické polymery, které jsou rezistentní vůči účinkům par kyselin i při teplotách nad 400 °C. Tím by se zvýšila kinetická energie molekul kyselin v plynné fázi a jejich reaktivnost;

c) při rozkladu parami je nutno znát fázové složení analyzovaných látek, některé sloučeniny (minerály) se rozkládají neúplně.

Dodatek

Ve sklářských píscích, rozložených parami kyselin HF a HCl, byly stanoveny i některé další kationty. V tab. VI jsou shrnutý výsledky stanovení Na_2O , K_2O a Al_2O_3 .

Stanovení alkalických kovů je po rozkladu parami v uzavřeném systému velmi spolehlivé a výhodnější než tlakový rozklad kyselinami, které často obsahují soli alkalických kovů, vyložené ze stěn zásobních skleněných nádob. Roztok získaný po rozkladu sklářského písku (1 g v 50 ml) obsahuje minimální množství kyseliny fluorovodíkové resp. rozpustných fluoridů. Jejich koncentrace, stanovená iontově selektivní elektrodou, byla menší než $5 \cdot 10^{-4}$ mol. l⁻¹.

Stanovení Al_2O_3 ve sklářských píscích po rozkladu parami HF a HCl může být zatíženo negativní chybou. Při pečlivé práci je tato chyba malá, avšak pro rutinní rozbory nelze tento způsob rozkladu doporučit.

Rozklad parami kyselin je vhodný též pro některá skla. Tab. VII zachycuje výsledky stanovení Fe a Ti ve standardních sodnovápenatých a olovnatobarnatých sklech. Vzorky byly zpracovány stejným způsobem, jak bylo uvedeno při analýze

Tabulka VII

Stanovení Fe_2O_3 a TiO_2 v některých SRM skel po rozkladu parami HF a HCl

Typ SRM skla	Doba rozkladu h	n	Nalezeno ppm			
			Fe_2O_3		TiO_2	
			\bar{x}	R	\bar{x}	R
ICG ^b						
EC 1·2	8	4	773	55	259	22
NBS 89 ^a	7	4	486	15	—	—
NDR ^b	7	4	1052	148	291	45
BCR ^a	6	6	60	7	—	—

0,5 g skla, teplota rozkladu 180 °C

a) olovnatobarnatá skla,

b) sodnovápenatá skla.

Doporučené hodnoty: ICG-EC 1·2 770 ppm Fe_2O_3 ; 290 ppm TiO_2

 NBS 89 490 ppm Fe_2O_3 ; — — —

 NDR 1100 ppm Fe_2O_3 ; 350 ppm TiO_2 (rozmezí 260—440 ppm TiO_2)

 BCR 59 ppm Fe_2O_3 ; — — —

sklářských písků. Při vyšším obsahu olova dochází při rozpouštění zbytků k vyčkování málo rozpustného $PbCl_2$, který se oddělí filtrace nebo centrifugací. Stanovení Fe ani Ti není však tvorbou sraženiny ovlivněno (tab. VII). Pro rutinní rozpory doporučujeme však rozpouštět suchý zbytek po rozkladu ve zředěné HNO_3 , nebo $HClO_4$, a obsah Fe stanovit AAS.

Porovnáme-li účinnost procesu rozpouštění kyselinami v uzavřeném systému v kapalné a plynné fázi, pak rozpouštěcí účinek vodných roztoků kyselin je vyšší. V koncentrovaných kyselinách se za těchto podmínek rozpouštějí i rezistentní minerály, jako turmalín, chromit, staurolit, cassiterit a další. Uvedené minerály se při rozkladu parami (HF , HCl , $HClO_4$) chovají různě. Turmalín se rozpouští za tvorby gelovité sraženiny komplexních fluoridů hliníku, která však téměř neobsahuje (po vylouzení HCl) Fe ani SiO_2 . Chromit je rozpouštěn přibližně z 40 až 70 %. Přirozený rutil se nerozpouští v roztocích koncentrovaných kyselin ani za teploty 220 °C, syntetické rutily jsou však podstatně rozpustnější.

Ze sloučenin cínu byl parami kyselin rozpouštěn syntetický i přirozený cassiterit. Pro syntetický preparát se osvědčila k rozkladu kyselina chlorovodíková, bromovodíková a směs Br_2 a HBr . Přirozený cassiterit z lokality Slavkov a Krupka se rozpustil účinkem par HCl při 190 °C. Při rozkladu téká cín jako příslušný halogenid a je zachycován v zásobníku s kyselinami.

Křemence se působením par kyselin dobře rozkládají; po rozpouštění reakčního produktu v HCl zůstává v misce malý zbytek, tvořený převážně uvedenými fluoridy (tab. VIII). Výsledky stanovení Fe souhlasí s udanými hodnotami, pro Ti jsou o 10–15 nižší, což je patrně způsobeno přítomností rutilu popř. jiných rezistentních Ti minerálů v analyzovaných horninách (stejně jako v granitu GM). U hornin s vyšším obsahem Al_2O_3 se tvoří při rozkladu nerozpustné komplexní fluoridy, které při větším množství sraženiny a složitém izomorfním zastupování

Tabulka VIII

Stanovení Fe_2O_3 a TiO_2 po rozkladu parami HF a HCl
v některých horninových SRM

Typ SRM	Doba rozkladu h	Nalezeno %			
		Fe_2O_3		TiO_2	
		\bar{x}	R	\bar{x}	R
rezortní ČGÚ E 46	6	0,57 ₃	0,03	0,80	0,04
limnokvarecit Šobov					
rezortní ČGÚ E 47	6	0,14 ₇	0,01	0,041	0,002
kvarcit Lahošť					
granit GM Meissen	8	1,83	0,09	0,16 ₃	0,01

E 46 doporučená hodnota 0,56 % Fe_2O_3 a 0,86 % TiO_2 ,
E 47 doporučená hodnota 0,14 % Fe_2O_3 a 0,045 % TiO_2 ,
granit GM doporučená hodnota 1,99 % Fe_2O_3 a 0,21 % TiO_2 ,
 $n = 3$, teplota rozkladu 180 °C.

mohou obsahovat příměs železa. S výjimkou uvedených akcesorických minerálů jsou horniny úplně rozloženy a neropustný podíl neobsahuje nerozložené základní horninotvorné alumosilikáty.

Rozklad parami kyselin lze využít pro rozpouštění řady dalších anorganických látek, např. při zjišťování příměsí v některých čistých sloučeninách používaných v elektronice. GaAs se parami HF a HNO₃ při teplotě 190 °C rozloží za 16 hodin, optimální podmínky rozkladu nebyly však blíže zjištovány.

Literatura

- [1] Šulcek Z., Povondra P., Doležal J.: Critical Review in Analytical Chemistry 6, 255 (1977).
- [2] Russel B. G., Spangenberg J. D., Steele T. W.: Talanta 16, 487 (1969), Report No 193 (1967), Nat. Inst. Metall., Johannesburg, S. Africa.
- [3] Doležal J., Povondra P., Šulcek Z.: *Decomposition Technique in Inorganic Analysis*. Illiffe, London 1967.
- [4] Wooley J. F.: Analyst 100, 896 (1975).
- [5] Mitchell J. W., Nash D. L.: Anal. Chem. 46, 326 (1974).
- [6] Šulcek Z.: Nepublikované sdělení.
- [7] Malát M.: *Absorpční anorganická spektrofotometrie*, s. 683, 393, Academia, Praha 1973.
- [8] Mikšovský M., Moldan M.: Chem. Zvesti 24, 128 (1970).
- [9] Feldman C.: Anal. Chem. 49, 825 (1977).
- [10] Hlasivcová N., Novák J.: Chem. listy 63, 129 (1969).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА В КВАРЦЕВОМ ПЕСКЕ ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРАМИ КИСЛОТ

Зденек Шульцек, Лубош Мужик

Центральный геологический институт,
118 21 Прага,

Общество для химического и металлургического производства, науч. предпр.
400 30 Усти на Лабе

Исследовали разложение кварцевых песков парами кислот при повышенной температуре и давлении в PTFE сосуде собственной конструкции (рис. 1), закрытом в металлическом автоклаве. Таким образом исключалась возможность контаминации разлагаемого материала загрязнениями, присутствующими в лабораторной среде. Смесь фтористоводородной и хлористоводородной кислот оказалась наиболее пригодной для исследуемого разложения. При разложении образующаяся H₂SiE₆ транспортируется в нижнюю часть PTFE сосуда, где растворяется в присутствующей жидкой фазе (кислотах). Твердый остаток после разложения содержит только те компоненты кварцевого песка, которые при условиях разложения не образуют с реакционными кислотами летучие продукты. Контроль полноты разложения проводили определением оксида трехвалентного железа и оксида четырехвалентного титана в SRM кварцевых песков.

Рис. 1. Сосуд для разложения кварцевых песков в парах кислот: A — PTFE сосуд, B — колпак, C — сборник для кислот, D — носитель проб, E — чашки для проб, F — винтовой наконечник для выемки носителя.

Рис. 2. Образование конденсатов в присутствии концентр. H₂SO₄: система содержания 10 мл HCl и 10 мл HF при 160 °C: 1 — объем конденсата, 2 — концентрация хлоридов в конденсате, 3 — концентрация фторидов в конденсате, V¹ — объем конденсата в мл, V₂ — объем конц. H₂SO₄ в мл.

DETERMINATION OF IRON AND TITANIUM IN GLASS SAND AFTER DECOMPOSITION BY VAPOURS OF ACIDS

Zdeněk Šulcек, Luboš Mužík

Central Geological Institute, 118 21 Prague

Association for Chemical and Metallurgical Production, N. C., 400 30 Ústí n. L.

The study was concerned with decomposition of glass sands by vapours of acids at elevated temperature and under high pressure in a PTFE vessel of original design (Fig. 1) sealed in a metallic autoclave. In this manner it was possible to rule out the possibility of contaminating the material being decomposed with impurities from the laboratory atmosphere. A mixture of hydrofluoric and hydrochloric acids was proved as the most suitable agent for the decomposition. The H_2SiF_6 formed by decomposition passes to the bottom of the PTFE vessel, where it is dissolved in the liquid phase (the acids). Following the decomposition, the solid residue contains only those components of the glass sand which do not form volatile products with the reaction acids under the conditions of the decomposition. The completeness of the decomposition was checked by determining ferric oxide and titanium dioxide in SRM of glass sands.

Fig. 1. Vessel for decomposition of glass sands in vapours of acids;

A — PTFE vessel, B — lid, C — storage vessel for acids, D — specimen carrier, E — specimen dishes, F — screw extension for removing the carrier.

Fig. 2. Formation of condensates in the presence of concentrated H_2SO_4 ; the system contained 10 ml HCl and 10 ml HF at 160 °C;

1 — volume of the condensate, 2 — concentration of chlorides in the condensate, 3 — concentration of fluorides in the condensate, V_1 — volume of condensate in ml, V_2 — volume of concentrated H_2SO_4 in ml.

SEZONNÍ AKUMULACE TEPLA POMOCÍ TERMOCHEMICKÝCH REAKcí.
Orientace na druhotné zdroje energie, vynucená v poslední době jejím nedostatkem, přináší s sebou problémy s akumulací tepelné energie v případech, kdy existence zdroje energie a její spotřeba je vzájemně časově posunutá. Způsoby akumulace energie na dobu minimálně několika měsíců (tzv. sezonní akumulace) jsou v poslední době v popředí zájmu nejen např. u využití sluneční energie, zachycené v létě pro vytápění v zimě, ale možnosti sezonní akumulace jsou diskutovány i pro možnost lepšího sladění instalovaného výkonu s proměnlivým odběrem u elektrárenských zařízení, tedy pro výkony rádiové stovky MW.

Při dlouhé době akumulace se požadavek minimalizace teplotních ztrát na jedné straně a nízká cena pracovní náplně velkokapacitních akumulátorů na straně druhé stávají prvořadými faktory při výběru vhodné koncepce akumulace. V poslední době byly ziskány překvapivě dobré výsledky při použití termochemických reakcí. Podstatou využití vratných (endo-exotermických) reakcí je v přeměně tepelné energie na energii chemických vazeb. Po proběhnutí reakce jedním směrem s dodávkou tepla, které má být akumulováno, mohou být tedy produkty reakce uchovány libovolně dlouho bez jakékoliv tepelné izolace. Při požadavku vybavení akumulované energie jsou opět produkty reakce uvedeny do styku a reakce je odstartována v opačném směru za vývinu tepla.

Vhodný typ chemických vazeb z hlediska ne příliš vysokých teplot mají mimo hydratační reakce, což je vzhledem k ekologické neškodnosti vody velmi vítané. Z dosud testovaných hydratačních reakcí jsou uváděny především systémy používající pevných pohlcovače vlhkosti. Pro použití pohlcovače vlhkosti je zapotřebí zdroje vodní páry; nejjednodušší je použití vlhkého vzduchu jako zdroje vlhkosti a současně jako teplonosného média.

Teplo je tedy akumulováno využitím pohlcovače vlhkosti horkým suchým vzduchem a zpětně získáno při prohánění vlhkého a chladného vzduchu. Bylo ověřeno, že reakci lze vést s různým stupněm konverze na různých teplotních hladinách tak, že celek má funkci nejen tepelného akumulátoru, ale též chemického tepelného čerpadla.

Po průzkumu jednotlivých pohlcovačů vlhkosti je v poslední době věnována pozornost především přírodním i syntetickým zeolitům. Při použití peletizovaného syntetického zeolitu je jeho původní cena si 2000 US dolarů/t. V současné době začínají některé firmy vyrábět zeolit ve velkém množství jako náhradu za polyfosfáty v pracích prášcích, přičemž cena poklesla asi na 500 US dolarů/t.

Doba névratnosti investičních nákladů na akumulační systém při použití této látky nepřesahne 9 let.

Pro regeneraci navlhčené náplně zeolitového akumulátoru horkým vzduchem je vhodné zajistit teplotu vzduchu coa 300 °C. Pro dosažení této teploty bylo testováno zařízení na obr. 1, které