

Ing. Zdena Benešová, VÚHU

Stanovení křemene a sideritu v nadložních sedimentárních horninách
Severočeské mědouhelné pánve

Úvod

Při zjišťování mineralogického složení nadložních sedimentárních hornin Severočeské mědouhelné pánve, zvláště pelitů, se setkáváme zpravidla s problémem analýzy směsí různých jílových a nejílových nerostů, za současné přítomnosti organických látek. Dělením směsi ať již klidnou sedimentací suspenze, nebo i za pomoci supercentrifugy nedosáhneme v žádném případě monominerálního složení příslušné frakce. Při nejmenším je nutné analyzovat sice nabohacenou směs několika různých minerálů typu alumosilikátů, avšak vždy za přítomnosti určitého množství nejílových nerostů.

Tato okolnost byla příčinou, že byly hledány nové metody, které by umožnily s uspokojivou přesností procenticky vyjádřit obsah nejílových minerálů ať již v jednotlivých frakcích, nebo i v naupravených pelitických sedimentech. Vzhledem k tomu, že některé nejílové minerály mohou značně ovlivňovat pevnost a tvrdost pelitických sedimentů v kladném i záporném směru, vynutila si současně i praxe nalezení vhodných metod pro jejich určení.

Je všeobecně známo, že karbonáty (u pelitických sedimentů pánve především siderit) způsobují často tak velikou tvrdost sedimentu, že není běžně rýpatelný nasazenými skryvkovými stroji. Z tohoto důvodu je žádoucí vědět do jakého procentického obsahu tohoto minerálu je možno ještě použít určité báňské technologie.

Křemen hraje, pokud se týká tvrdosti a pevnosti sedimentů, poněkud jinou úlohu. Svoji přítomností v sedimentu může ovlivňovat pevnost jak v kladném, tak i záporném smyslu. Záleží nejen na jeho granulometrickém zastoupení, ale i na celkovém mineralogickém složení horniny. Byly proto vypracovány metody na stanovení minerálů uvedených v úvodu.

Stanovení křemene

Kvantitativní stanovení křemene v horninách bylo předmětem mnoha

různých prací několika posledních desetiletí. Důvody k tomu byly velmi různé; kromě výše jmenovaných je to i otázka silikózy, jenž se vyskytuje u pracovníků v prašném prostředí, kteří vdechují prach z hornin obsahujících křemen. Postupně bylo vypracováno mnoho metod pro nejrůznější druhy hornin. Podle druhu hornin a s ohledem na velikost minerálů, které horniny tvoří, byly popsány tyto fyzikálně chemické metody:

- optické
- termické
- rentgenografické
- chemické

Nejpřesnější stanovení dosud poskytují metody optické, které ovšem nejsou aplikovatelné u hornin obsahujících částice malých rozměrů, jako jsou například pelitické sedimenty (jíly).

Termické metody naproti tomu využívají tepelné změny při přeměně α - křemene na β - křemen, nedají se použít u hornin, které obsahují komponenty, jejichž termické reakce probíhají při 575 °C a při které dochází ke strukturní přeměně α - křemene na β - křemen. Při této teplotě probíhají výrazné endotermické reakce, které charakterizují dehydroxilaci některých jílových minerálů.

Rentgenografické metody jsou rovněž velmi přesné a vyžadují splnění velmi mnoha různých podmínek. Jednou z nich je dodržení optimální velikosti částic, která v mnoha případech a hlavně při sériově prováděných analýzách je jen těžko splnitelná. Rovněž i výběr vhodné analytické linie, která nesmí koincidovat s liniemi ostatních látek přítomných ve vzorku, je při často pestrém mineralogickém složení pelitů velmi obtížný. Má-li být stanovení křemene skutečně kvantitativní, vyžadují kromě toho i velmi zkušeného a odborně fundovaného pracovníka s vyhovujícím rentgenovým přístrojem.

Pro stanovení křemene byly proto zvoleny metody chemické, jenž se jevily pro určení tohoto minerálu v nadložních pelitických sedimentech jako nejvhodnější.

Chemická činidla, která se pro stanovení křemene používají, jsou jednak anorganické kyseliny, například: fluorokřemičitá, sírová, lučavka královská, fosforečná, solná, fluoroboritá, a jednak různá tavidla, například: persíran draselný, kyselý uhličitán sodný nebo draselný,

chlorid draselný a jiné.

Pro stanovení křemene v jílech byly vybrány metody dvě, a to: metoda W.R. Linea a P.W. Aradinea, která ke stanovení křemene vedle silikátů používá kyseliny fluoroborité a metoda L.J. Trostela a D.J. Wynneho, založená na tavení persíranem draselným. Obě metody byly zkoušeny a porovnávány nejprve na standardních minerálech i na uměle vytvořených směsích a po zjištění základních parametrů byla pak metoda Linea a Aradinea použita pro analýzu vzorků jílu.

1/ Postup při stanovení křemene kyselinou fluoroboritou

Tato metoda je založena na rozdílných chemických vlastnostech křemene a silikátů. Kyselina fluoroboritá při správně dodržném postupu analýzy a při nižší teplotě atakuje křemen jen velmi nepatrně. Při zvýšené teplotě dochází ke značnějšímu rozpouštění křemene, pravděpodobně vlivem volné kyseliny fluorovodíkové. Kyselina fluoroboritá je komplexní sloučenina a ve vodném roztoku nedisociuje na volné ionty F^- . Ke snížení koncentrace fluoridových iontů a současně i k lepšímu rozpouštění SiO_2 z alumosilikátů a silikátů se používá kyselina fosforečná a chlorid železitý.

Potřebné chemikálie: - kyselina ortofosforečná p. a. 85 %ní
- chlorid železitý p. a.
- kyselina fluorovodíková p. a.
- kyselina boritá p. a.
- kyselina solná p. a.

Kyselina fluorovodíková komerční nemá přesnou koncentraci a kolísá v rozmezí 38 - 40 %. Rovněž i kyselina boritá není stoprocentně čistá. Vzhledem k tomu, že při analýze vadí jak přebytek, tak i nedostatek kyseliny borité, je nejlepší před přípravou kyseliny fluoroborité stanovit přesnou koncentraci obou kyselin.

Stanovení koncentrace HF v prodejné kyselině fluorovodíkové

Do platinové misky se navěsí 2 g prodejné kyseliny fluorovodíkové 38 - 40 %ní (případně se odpipetují 2 - 3 ml polyetylenovou pipetkou, nebo jínou kalibrovanou nádobou z plexiskla) zředí se destilovanou vodou a titruje 1N NaOH na indikátor fenolftalein:

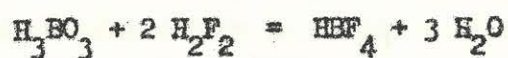
1 ml 1N NaOH - 20,01 mg HF

Kontrola čistoty kyseliny borité

Odvážené množství 1 - 2 g H_3BO_3 se rozpustí ve vodě a obsah se přelije do 100 ml odměrné banky a doplní po značku. Pipetujeme 25 ml roztoku a po přidání manitu se titruje na indikátor fenolftaleín 0,5 N NaOH do červeného zbarvení. Čistota kyseliny borité se vypočítá běžným způsobem.

Příprava kyseliny fluoroborité

Kyselina fluoroboritá vzniká z obou základních kyselin podle této rovnice:



Podle tohoto vztahu, s ohledem na stanovenou koncentraci kyseliny fluorovodíkové a na zjištěnou čistotu kyseliny borité, se vypočte stechiometrický poměr obou reagensů. Reakce spočívá na rozpouštění kyseliny borité v roztoku kyseliny fluorovodíkové. Kyselinu boritou je třeba přidávat po malých dávkách za intenzivního chlazení v ledové lázni. Reakci provádíme v platinovém nebo teflonovém nádobí. Novou dávku kyseliny borité přidáváme až tehdy, je-li předcházející dávka zcela rozpouštěna. Kyselina fluoroboritá je nažloutlá sirupovitá tekutina, kterou je nutno uchovávat v chladnu a nejlépe v polyetylenových lahvích.

Postup metody

Analyzovaný a vysušený vzorek jílu se vyžihá při teplotě 600-700 °C, při níž dochází k porušení mřížky aluminosilikátů - jílových minerálů a k rozkladu sideritu. Po vyžihání se stanoví ztráta žiháním. Dávku 0,1 g takto upraveného a jemně rozetřeného vzorku navážíme do 20 ml polyetylenových nádobek válcovitého tvaru, které mají dvojitý pevný uzávěr. K naváženému vzorku přidáme 5 ml kyseliny fluoroborité, 2 ml 2 N $FeCl_3$ a 1 ml koncentrované kyseliny fosforečné. Uzavřené polyetylenové nádobky se vloží do ultratermostatu zahřátého na 60°. Během rozkladu je nutné časté promíchávání reakční směsi, které provádíme tak, že polyetylenovou nádobku vyjmeme z termostatu a krouživými pohyby celé nádobky promícháme současně i její obsah.

Doba rozkladu závisí na petrografickém typu jednotlivých vzorků

jílů a trvá 2 - 4 hodiny. Dvouhodinová doba rozkladu byla určena pro jílů a písčité jílů petrografického typu I-K (illiticko-kaolinitický), který obsahuje kolem 20 % křemene a výše. Čtyřhodinová doba je nutná pro jílů petrografického typu I-K-M (illiticko-kaoliniticko-montmorillonitické) s nízkým obsahem křemene. Montmorillonit se hůře rozpouští a při kratší době rozkladu způsobuje kladnou chybu.

Po skončení doby rozpouštění se obsah filtruje filtrem modrá páska, nejlépe Ø 9 cm, promývá horkým 1 M HCl a nakonec horkou vodou. Po dokonalém promytí se filtr spálí v platinovém kelímku a vyžihá při teplotě 1000 °C přibližně 2 hodiny. Vážením stanovíme množství křemene (A). Pro kontrolu čistoty křemene odkouříme zbytek v platinovém kelímku s HF a několika kapkami H₂SO₄. Po opětovném vyžihání a zvažení dostaneme zbytek (B). Obsah volného křemene se vypočítá ze vztahu:

$$K = \frac{(A - B) \cdot 100}{\text{navážka}} \%$$

Skutečný obsah křemene je nutno přepočítat na původní vysušený vzorek. Při správně provedené analýze a při správném rozpouštění má být zbytek nulový, to znamená, že v nerozpustném zbytku na filtru má zůstat pouze křemen. U vzorků jílů se samozřejmě nepodaří dosáhnout tohoto ideálního stavu. Zbytek po odkouření bývá 2 - 3 mg. Větší zbytek může být někdy způsoben i špatným roztřením vzorku. Při žihání vzorků jílů dochází někdy k mírnému smolení, a proto je nutné vždy před vážením vzorek dokonale rozpojit. Někdy je větší zbytek způsoben i přítomností většího množství oxidů železa přítomných ze sideritu. Ve většině případů dochází k jejich dobrému rozpouštění.

Uvedený postup metody byl zkoušen na standardních vzorcích i na uměle vytvořených směsích. Doba rozpouštění byla volena na dvě hodiny. Výsledky udává následující tabulka:

Minerál	Navážka (g)	Stanoveno (g)	Celková ztráta %
křemen	0,1000	0,0979	2,1
kaolinit	0,1000	0,0005	99,5
bentonit	0,1000	0,0035	96,5
biotit	0,1000	0,0011	98,9
ortoklas	0,1000	0,0013	98,7

pokrač.

pokrač.

Křemen+kaolinit+živec 1:1:1	0,1000	0,0321	67,9
Křemen+kaolinit+bentonit 1:1:1	0,1000	0,0341	65,9

Dále byla sledována závislost doby rozpouštění u uměle vytvořených směsí. Směs tvořily vždy tři standardní minerály, a to: kaolinit, bentonit a křemen. Jejich poměr byl upraven následujícím způsobem: Obsah křemene 10 %, 20 % a 50 %, zbývající procenta do 100 % tvořily kaolinit a bentonit v poměru 1:1. Výsledky udává následující tabulka:

Obsah křemene %	Doba rozpouštění hod.	Stanoveno %
50	2	49,1
20	2	19,8
10	2	10,8
50	4	46,8
20	4	19,1
10	4	9,9

Před každým analytickým stanovením křemene ve vzorku je vždy prováděna rentgenografická analýza, podle které je možno předem stanovit typ jílu, a tím i zvolit dobu rozpouštění.

Některé těžko rozložitelné minerály (těžké minerály), které se uvedeným postupem nerozpouštějí jsou obsaženy ve velmi malém množství. Dosažená přesnost danému účelu zcela vyhovuje.

2/ Postup při stanovení metodou pyrosulfátovou

Stanovení křemene je založeno na tavení vzorku s pyrosíranem draselným při teplotě kolem 1000 °C. Metoda je velmi citlivá na přesné dodržení podmínek při tavení, jinak dochází ke ztrátám na křemenu.

Potřebné chemikálie: - pyrosíran draselný p. a.
- hydroxid sodný p. a.
- kyselina solná p. a.

Postup metody

Do porcelánového kelímku se naváží 0,5 g vysušeného a analyticky rozestřenoého jílu a přidá se 10 - 15 g pyrosíranu draselného. Směs se důkladně vytaví, nejprve postupným zahříváním, aby se zabránilo ztrátě kysličníku sirového a nakonec se zahřívá při 900 - 1000 °C. Nesmí se zahřívát tak dlouho až soli začnou na stěnách kelímku a na povrchu taveniny tuhnout.

Vychladlá tavenina se rozpustí ve 150 - 200 ml horké vody v kádince na 400 ml a potom se přidává asi 12 g NaOH v pokroutkách po jedné nebo po dvou (ne více - bouřlivě reaguje), aby se rozpustila vyloučená kyselina křemičitá. Směs se zahřívá 30 minut na kahanu nebo na elektrickém vařiči a teplota se při tom udržuje na 85-90 °C. Potom se směs rychle filtruje hustým filtračním papírem (modrá páska), promývá horkou vodou, horkou zředěnou HCl (1:1), aby se rozpustilo železo a jiné nečistoty v křemeni a nakonec ještě horkou vodou. Papír se zbytkem se vyžihá v platinovém kelímku a po ochlazení zváží množství volného křemene. Po dokonalém promytí je čistě bílý.

Uvedeným postupem byly analyzovány stejné standardní vzorky i uměle vytvořené směsi, jako u metody Linea a Aradinea. Výsledky udává následující tabulka.

Minerál	Navážka g	Stanoveno g	Celková ztráta %
křemen	0,5000	0,4840	3,2
kaolinit	0,5000	0,0040	99,2
bentonit	0,5000	0,0045	99,1
biotit	0,5000	0,0060	98,8
ortoklas	0,5000	0,4080	18,4
křemen+kaolinit+živce 1:1:1	0,5000	0,2955	40,7
křemen+kaolinit+bentonit 1:1:1	0,5000	0,1650	67,0

Jednotlivé minerály se podle této metody rozpouští přibližně stejně jako u metody předcházející, až na ortoklas. Z celkového množství tohoto živce se rozpustila přibližně jen pětina. Podobně je tomu i u uměle vytvořené směsi obsahující živce. Pokud nebudou sedimentární horniny obsahovat živce, je možné použít rovněž i této metody. U velké

většiny jílu je to možné. Metoda Linea a Aradinea vyhovuje lépe sériové práci, a proto byla zvolena pro kvantitativní stanovení křemene v nadložních pelitických sedimentech Severočeské hnědouhelné pánve.

Špatné rozpustnosti živců metodou pyrosulfátovou můžeme využít pro jejich stanovení. Jestliže u vzorků obsahujících živce použijeme k určení křemene obou metod, můžeme z rozdílů jednotlivých stanovení určit množství živce. Je nutné počítat s tím, že skutečný obsah tohoto minerálu je přibližně o jednu pětinu menší. Uvědomíme-li si, že neexistuje dosud metoda, která by uspokojivě stanovila živce v pelitických sedimentech, je to v jistém smyslu úspěch.

Stanovení sideritu

Siderit, který je z hlediska chemického uhličitánem železnatým - FeCO_3 , je možno z teoretického hlediska určit jak pomocí kationtů Fe^{++} , tak i po rozkladu, pomocí kysličníku uhličitého. V obou případech budou stanovení zatížena chybou, která bude záviset na celkovém mineralogickém složení vzorku.

Jestliže siderit stanovíme pomocí dvojmocného železa a přepočteme na FeCO_3 , bude konečný výsledek, vyjadřující obsah sideritu, zvýšen o obsah toho dvojmocného železa, které se rozpustilo z minerálů, jenž jsou přítomny ve vzorku a rovněž tento dvojmocný kationt obsahují.

V případě, že siderit určíme pomocí kysličníku uhličitého po jeho rozkladu, může být výsledek rovněž zvýšen přítomnými organickými látkami, případně i rozkladem některých dalších karbonátů. Je nutné zjistit, zda inertní atmosféra a vhodně volená teplota mohou uvedeným chybám zabránit. Rovněž tak bylo nutno zjistit jak dalece mohou ovlivnit stanovení sideritu pomocí Fe^{++} minerály obsahující tento kationt, u pelitických sedimentů SHR biotit.

1/ Stanovení sideritu pomocí dvojmocného železa

Stanovení Fe^{++} je z analytického hlediska poněkud složitějším problémem. Složitost nespočívá ve stanovení iontu samotného jako v rozpouštění vzorku tak, aby nedocházelo k jeho oxidaci vzdušným kyslíkem. Z tohoto důvodu je vždy nutné stanovení provádět v dokonale vytvořené inertní atmosféře.

Protože nebyla v literatuře nalezena vhodná metoda, která by vyhovovala požadavku jen selektivního rozpouštění vzorku (nalezené metody byly vesměs založeny na celkovém rozložení vzorku), byla pro rozklad sideritu volena směs kyseliny sírové a kyseliny fosforečné. Pro vytvoření inertní atmosféry byla zvolena atmosféra CO_2 , vznikající rozkladem kyselého uhličitanu sodného. Směs obou kyselin byla volena proto, aby byly vytvořeny vhodné podmínky pro následnou titraci manganistanem draselným (H_2SO_4); kromě toho mělo být zabráněno případnému zabarvení vzorku rozpouštěním hydratovaných oxidů železa, které jsou někdy ve vzorcích přítomny (H_3PO_4). Předem bylo zjištěno, že reakční směs rozkládá siderit za tepla velmi dobře.

Použité chemikálie: - kyselina sírová p. a. 96 %ní
- kyselina ortofosforečná p. a. 85 %ní
- kyselý uhličitan sodný p. a.
- manganistan draselný p. a.
- kyselina šťavelová p. a. (pro určení faktoru KMnO_4)

Navržený postup metody

Do Erlenmayerovy banky 500 ml se navěží 0,2 - 0,5 g vzorku (podle obsahu Fe^{++}), přidá 4 g NaHCO_3 a nakonec přilije 50 - 100 ml rozkladné směsi $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1:2$. Na banku se po chvíli (po úniku vzduchu, který je vytlačován kysličníkem uhličitým po rozkladu NaHCO_3) nasadí Konta-Göckelův nástavec s 5 %ním roztokem NaHCO_3 . Vzorek se pak rozkládá za mírného varu na kahanu 20 - 30 min. Po skončení rozkladu se roztok ochladí přibližně na teplotu 60°C , před titrací zředí na objem cca 200 ml a okamžitě titruje v téže baňce odměrným roztokem 0,1 N KMnO_4 - metoda Zimmerman-Reinhardtova. Zředění vzorku na uvedený objem dovolí lépe určit barevný přechod při titraci manganistanem. Nezředěný vzorek je mírně zakalen nerozpouštěnými jílovými minerály a mohlo by zbytečně docházet k chybám při stanovení. Ze spotřeby 0,1 N manganistanu draselného se pak stanoví přepočtem procentový obsah sideritu ve vzorku. Za předpokladu, že siderit neobsahuje jiné isomorfnní kationty, je jeho množství určeno vztahem

$$S = \frac{1,1586 \cdot \text{ml } 0,1 \text{ N } \text{KMnO}_4 \cdot \text{faktor}}{\text{navážka}} \%$$

Určené množství NaHCO_3 má po rozkladu směsí kyselin vytvořit dokonale inertní atmosféru a zabránit ztrátám na Fe^{++} . Konta-Gückerův nástavec s roztokem NaHCO_3 funguje nejen jako uzávěr, ale i jako pojistka, která v případě podtlaku (při případném snížení teploty při zahřívání) nasaje roztok NaHCO_3 a jeho rozložením vyrovná tlak v nádobce. Podobně je tomu při ochlazování vzorku po skončení rozkladu.

U navržené metody bylo nutné zjistit postupně tyto otázky:

- uvolňování Fe^{++} směsí kyselin z mřížky biotitu
- vliv organických látek přítomných ve vzorku při titraci manganistanem
- rozdíl ve stanovení Fe^{++} vizuální a potenciometrickou titrací (vyloučení vlivu subjektu)
- zda inertní atmosféra vytvořená rozkladem NaHCO_3 dokonale zabráni oxidaci Fe^{++}
- zda stanovená doba 20 - 30 minut stačí ke kvantitativnímu rozpouštění sideritu ve vzorku.

Pro ověření metody byl vybrán standardní vzorek sideritu (nebyl navětrán), u kterého bylo nejdříve stanoveno složení tímto postupem:

Vzorek rozpouštěn v koncentrované HCl za varu po dobu třiceti minut. Po odfiltrování nerozpustného zbytku byly R_2O_3 (seskvioxidy) stanoveny amoniakem, Fe_2O_3 komplexometricky (kyselina salicylová), MgO komplexometricky (methylothymol modř) a CaO rovněž komplexometricky (fluorexon). SiO_2 bylo stanoveno běžným postupem v nerozpouštěném zbytku. Složení vzorku sideritu po přepočtení kationtů na uhličitany (silně isomorfní) bylo následující:

SiO_2	=	5,93 %
R_2O_3	=	4,78 % (bez Fe_2O_3)
FeCO_3	=	79,54 %
CaCO_3	=	1,00 %
MgCO_3	=	3,16 %

U téhož vzorku byl obsah sideritu stanoven navrženou metodou. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Minerál	FeCO_3 v %	FeCO_3 v %
	(komplexometricky)	($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$)
siderit	79,54	79,42; 79,58; 79,63

Z uvedených hodnot, které jsou v mezích dobré analytické metody vyplývá, že atmosféra CO_2 , vytvořená rozkladem NaHCO_3 , je dobrá a dokonale zabráňuje oxidaci Fe^{++} . Rovněž dostačující je i doba rozkladu pro rozpuštění sideritu.

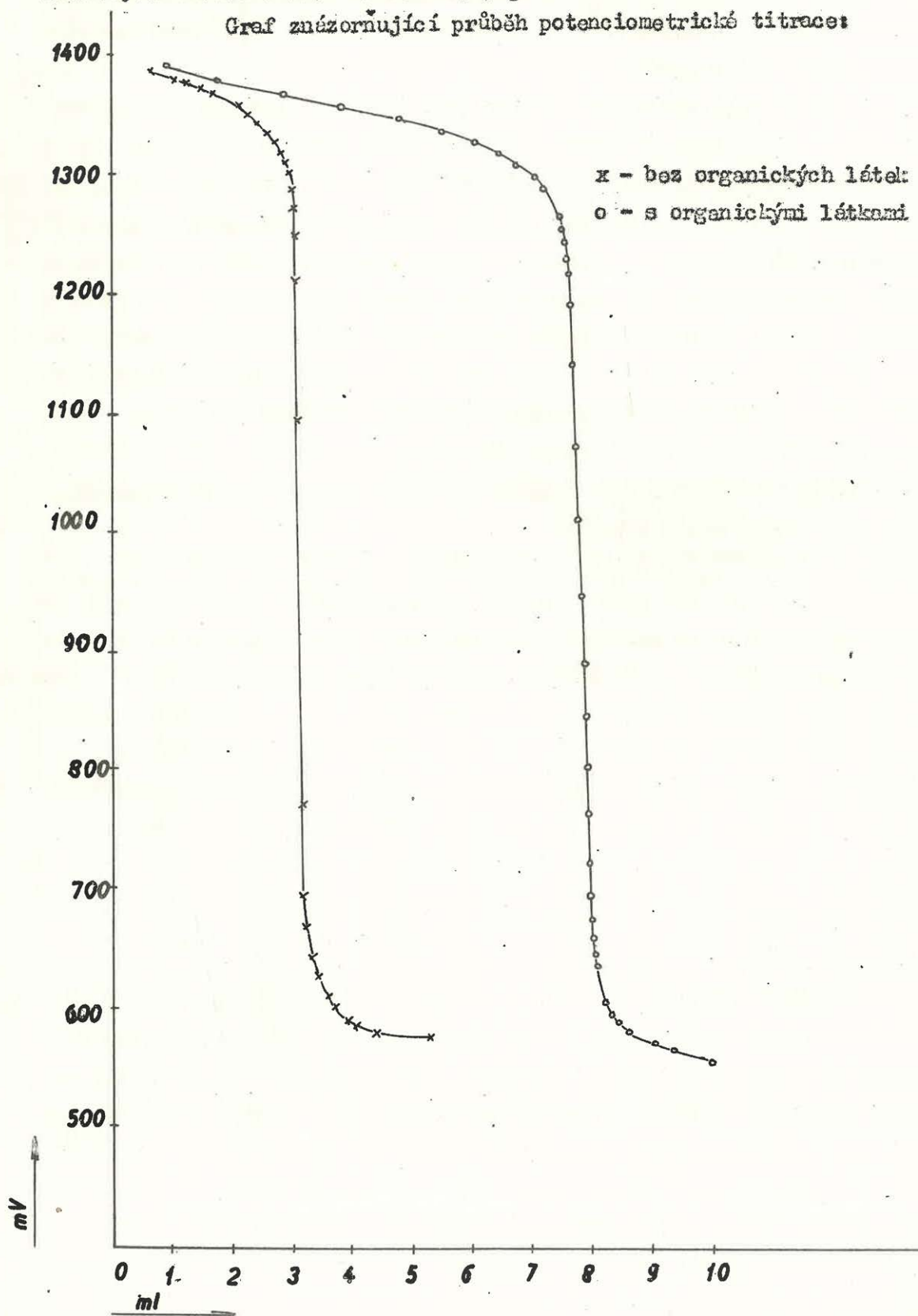
Metoda byla bez úpravy použita pro stanovení sideritu v jílech. Navážka 0,5 g vzorku podrceného v achátové třecí misce (nedoporučuje se příliš drtit, nebezpečí oxidace Fe^{++} při roztírání) byla převedena kvantitativně do Erlennayerovy baňky a vzorek byl rozpouštěn uvedeným postupem. Po skončení rozkladu byl každý vzorek titrován jak vizuálně, tak i potenciometricky. Přestože byly navážky pro jednotlivá stanovení navažovány ze stejného dokonale homogenizovaného zásobního vzorku, byly výsledky u obou titrací velmi rozdílné (výsledky jsou uvedeny v následující tabulce). Příčinou mohly být pouze přítomné organické látky, a proto byly při dalším postupu vždy předem odstraněny (několikanásobnou oxidací 30 %ním H_2O_2). Postup byl dále opakován stejným způsobem. Výsledky udává tatož tabulka:

č.vz.	FeCO_3 s org.l. norm. titrace %	FeCO_3 s org.l. pot. titrace %	FeCO_3 bez org.l. norm. titrace %	FeCO_3 bez org.l. pot. titrace %
1	8,3	10,6	3,6	3,5
2	4,1	8,5	3,4	3,4
3	5,9	6,6	1,4	1,5
4	5,2	9,6	1,5	1,5
5	5,9	9,6	2,2	2,1
6	7,7	9,9	3,3	3,3
7	5,2	8,5	1,2	1,1
8	7,1	7,0	0,3	0,2
9	4,0	8,1	1,3	1,3
10	12,5	16,8	7,5	7,3
11	15,3	18,0	12,5	12,3
12	16,2	17,7	15,2	15,2

Přestože výsledky vizuální a potenciometrické titrace byly v přítomnosti organických látek velmi nepřesné, po jejich odstranění bylo dosaženo velmi dobré shody. Zajímavým poznatkem je i to, že průběh potenciometrické titrace u vzorků bez organických látek a s organickými látkami má zcela stejný průběh (viz přiložený graf jednoho ze stanovených vzorků). Lze z toho usuzovat na to, že organické látky přítomné ve vzorku, které se manganistanem draselným rovněž oxidují, mají stejný redox- potenciál jako Fe^{++} a spotřeba manganistanu na jejich oxidaci

nemůže být zjištěna ani potenciometrickou titrací. Průběhy potenciometrických křivek u všech vzorků byly podobné.

Graf znázorňující průběh potenciometrické titrace:



Uvedené závislosti ukazují, že metoda je pro stanovení vhodná a že je možné při stanovení použít obou titrací. Při potenciometrické titraci je sice odstraněna subjektivní chyba, ale je zase časově náročnější. Při provádění sériových analýz doporučujeme raději vizuální titraci. Při titraci manganistanem draselným je přechod velmi dobře patrný. Za předpokladu, že analýzu provádí vždy týž pracovník, je stanovení zatíženo minimální chybou.

Nakonec zbývalo určit, jak dalece se uvedenou metodou uvolňuje Fe^{++} z biotitu. Pro pokus byla vybrána krušnohorská žula, částečně navětraná, ze které byl ručně vyseparován biotit. Na vzorku biotitu byla zjišťována závislost mezi dobou rozpouštění a množstvím vyloučeného dvojmocného železa (přepočteno na FeCO_3). Dobu rozpouštění jsme volili na 5, 10, 20, 30 a 60 minut. Závislost udává následující tabulka:

Doba rozpouštění v minutách	5	10	20	30	60
Obsah vyloučeného Fe^{++} přepočtený na siderit v %	8,0	8,2	8,2	8,3	8,2

Výsledky ukazují, že Fe^{++} se uvolňuje z mřížky biotitu velmi rychle; pro vyloučení prakticky celkového množství Fe^{++} stačilo pět minut. S tímto faktem je nutné v každém případě počítat.

Pokusme se zjistit, jak velká chyba ve stanovení sideritu bude způsobena v tom případě, kdy vzorek obsahuje například 5 % slíd (obsah slíd bývá většinou akcesorický).

K pokusu jsme použili vzorků slíd, které byly vyseparovány pomocí těžkých kapalin z kuřavkových horizontů bílinské oblasti. Polarizačním mikroskopem bylo zjištěno, že z celkového množství slíd je přibližně 60 % muskovitu a 40 % biotitu. Biotit byl navíc silně baueritizován (analýzu provedl p. g. Z. Brus). Vráťme-li se k předpokladu, že vzorek obsahuje 5 % slíd, pak biotitu bude cca 2 %. Chyba způsobená při stanovení sideritu (při 8 % FeCO_3 jak vyplynulo pro biotit z krušnohorské žuly) je +0,08 %. Při 50 %ním navětrání by se chyba zmenšila ještě na polovinu. Vzhledem k tomu, že u většiny jíílů (jíílovců) je obsah slíd menší než 3 %, je chyba zanedbatelná a metodu je možno použít

pro převážnou část nadložních sedimentárních hornin.

2/ Stanovení sideritu pomocí CO_2

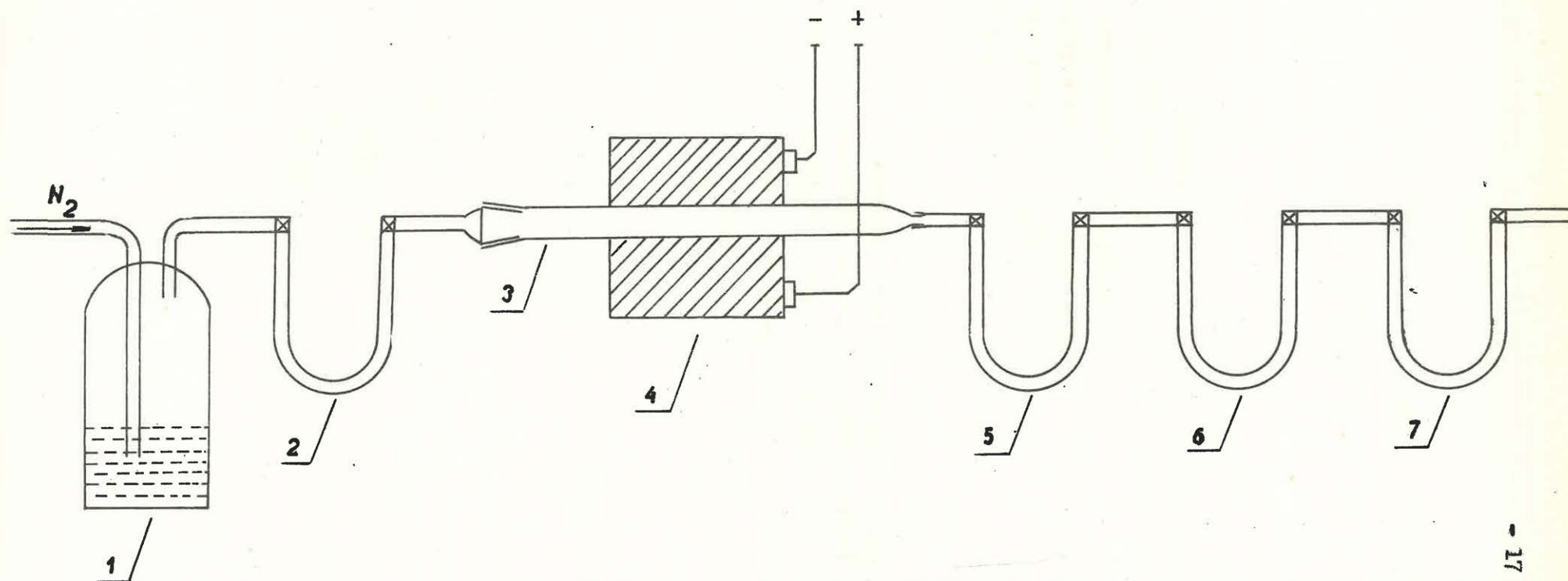
Kysličník uhličitý je možno ze sideritu uvolňovat mokrou i suchou cestou. Protože rozklad kyselinami (HCl) je metodicky náročnější a vyžaduje konstrukci složité aparatury, vybrali jsme rozklad suchou cestou - rozkladem při dané teplotě.

Použité chemikálie: - alkalický roztok pyrogalolu
- natronové vápno nebo askarit
- chlorid vápený

Postup metody

Vzorek obsahující siderit se rozkládá v trubkové peci v inertní atmosféře N_2 , aby nedocházelo k oxidaci organických látek. Dusík před vstupem do pece byl zbaven O_2 a CO_2 při průchodu U-trubice s natronovým vápnem a promývačkou s alkalickým roztokem pyrogalolu. U trubkové pece, v které jsme analýzu prováděli, je možné velmi přesné nastavení teploty (pec zn. Herraus s automatickou regulací teploty) tak, že nemůže během analýzy dojít k podstatnému zvýšení teploty, která by mohla způsobit rozklad dalších uhličitánů. Kromě toho trubice pece, ve které se vzorek spaluje, je neporézní (tavený křemen) a tak nemůže dojít k úniku plynů a tím ke ztrátám. Plyny po průchodu pecí procházejí nejdříve U-trubicí s chloridem vápenatým (odstranění vlhkosti - uvolňuje se z mřížky jílových minerálů při teplotách větších než 100°C) a potom teprve dalšími dvěma trubicemi s natronovým vápnem. U druhé U-trubice dochází k absorpci CO_2 vzniklého rozkladem sideritu, třetí slouží jako pojistka pro případ, že by nedošlo ve druhé trubicí k úplné absorpci (viz přiložené schéma).

Použitá teplota rozkladu byla volena na 600°C (rozklad sideritu = 570°C). Vzorky byly navažovány na úzkou porcelánovou lodičku a při vkládání do pece byla trubice z taveného křemene částečně vytažena, aby nedošlo k rozkladu dřívě, než bude celá aparatura znovu utěsněna a připravena k analýze. Teprve potom byl vzorek vrácen posunutím křemenné trubky zpět do pece, která byla předem vyhřátá na uvedenou teplotu. Doba rozkladu byla stanovena na 30 minut. Vztah mezi množstvím



Zařízení pro rozklad sideritu:

1 - promývačka s alkalickým roztokem pyrogalolu, 2 - U-trubice s natronovým vápnem, 3 - křemenná trubice, 4 - automatická pec, 5 - U-trubice s chlorádem vápenatým, 6 - U-trubice s natronovým vápnem, 7 - U-trubice s natronovým vápnem

CO₂ zjištěným vážkově a, obsah sideritu je dán vztahem:

$$S = \frac{2,56 \cdot \text{vyvážka} \cdot 100}{\text{navážka}} \%$$

Vyvážka = množství CO₂

Metoda byla ověřována na stejných vzorcích jakých bylo použito u stanovení metodou titrační. Získané výsledky nedávaly reprodukovatelné hodnoty. Na křemenné trubici v místech, kde plyny odcházely z pece a mají menší teplotu, docházelo ke srážení prchavých organických látek (dehet). Organické látky v inertní atmosféře sice nehořely, ale jejich těkavé složky prošly aparaturou až do U-trubice s natronovým vápnem, a tím zkreslovaly výsledky analýzy. Bylo proto nutné i pro tuto metodu organické látky předem odstranit (30 % H₂O₂). Po odstranění organických látek byly výsledky reprodukovatelné. Jsou uvedeny v následující tabulce, kde jsou hodnoty určeny oběma metodami.

č. vz.	FeCO ₃ stanoveno titrací %	FeCO ₃ stanoveno rozkladem %
1	3,4	3,8
2	3,4	3,9
3	1,5	1,7
4	2,2	2,6
5	3,3	3,6
6	1,2	1,5
7	1,3	1,6
8	7,5	7,9
9	12,5	12,9
10	15,2	15,7

Z výsledků je patrné, že obsah FeCO₃ stanovený rozkladem je vždy o něco větší než obsah stanovený titračně. Odchytky budou pravděpodobně způsobeny isomorfií sideritu.

Z výsledků jednotlivých metod je vidět, že obě metody poskytují reprodukovatelné výsledky. Při stanovení sideritu v jílech doporučujeme použít raději metodu titrační. Je velmi rychlá, jednoduchá a zcela vyhovující pro sériovou práci.