

Analiza chemiczna dolomitu

/dr A. Szymczycha-Madeja/

Dolomit naturalny to minerał zawierający głównie węglan wapnia i magnezu oraz nieznaczące ilości żelaza, glinu, krzemionki, manganu, cynku i miedzi. Dokładna analiza chemiczna dolomitu jest zadaniem bardzo złożonym. W praktyce oznacza się zazwyczaj tylko zawartości wapnia, magnezu, a także żelaza, glinu i krzemionki.

Zgodnie z przyjętym zwyczajem, wyniki analizy dolomitu wyraża się w procentach wagowych tlenków poszczególnych pierwiastków (CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂).

Celem ćwiczenia jest klasyczna analiza dolomitu według następującego schematu:

- oddzielenie i wagowe oznaczenie części nieroztworzalnych w HCl (głównie SiO₂)
- oddzielenie wapnia i magnezu od żelaza i glinu poprzez wytrącanie osadu wodorotlenków glinu i żelaza
- kompleksometryczne oznaczenie wapnia i magnezu w przesączu po oddzieleniu od żelaza i glinu
- roztworzenie osadu wodorotlenków i kompleksometryczne oznaczenie żelaza i glinu w otrzymanym roztworze.

1. Oznaczanie części nieroztworzalnych w HCl

Wykonanie oznaczenia

W zlewce o pojemności 250 cm³ umieścić około 5 g odważonej próbki (z dokładnością 0,0001 g). Próbkę zwilżyć wodą, dodać 1 cm³ stężonego HNO₃ i chwilę ogrzewać na łaźni piaskowej, następnie dodać 25 cm³ HCl (1:1). Zlewkę z zawartością ogrzewać na łaźni piaskowej do odparowania wody i nadmiaru kwasu (do sucha). Nie dopuścić do intensywnego wrzenia roztworu oraz silnego zapiecenia osadu.

Zawartość zlewki ostudzić, dodać 10 cm³ stężonego HCl i po 10 minutach 50 cm³ gorącej H₂O. Zlewkę z zawartością pozostawić na gorącej łaźni piaskowej. Po 30 min ogrzewania osad zawarty w zlewce odsączyć na gorąco, przemyć gorącą wodą z dodatkiem 1 M HCl aż do zaniku reakcji na żelazo (reakcja z KSCN). **Przesącz (oznaczony dalej jako przesącz I)** zachować do dalszych oznaczeń.

Sączek z osadem umieścić w zważonym tyglu porcelanowym, wysuszyć, spopielić i wyprażyć w temperaturze 900°C do stałej masy.

Obliczyć procentową (% wagowe) zawartość części nieroztworzalnych w kwasie solnym w analizowanej próbce.

2. Oznaczanie Ca, Mg, Fe i Al

Wykonanie oznaczenia

Do **przesączu I** dodać 10 cm³ kwasu solnego (1:1) i ogrzać do wrzenia. Następnie do roztworu dodawać kroplami roztwór amoniaku (1:1) aż do pojawienia się trwałego zmętnienia. Usunąć to zmętnienie dodając kroplami HCl (1:1). Następnie dodać kroplami 30% roztwór urotropiny do uzyskania pH 5, po czym jeszcze 20 cm³ tego roztworu w nadmiarze.

Uwaga: Urotropina (heksametylenotetramina) jest tutaj odczynnikiem dostarczającym jonów wodorotlenkowych do strącania Al(OH)₃ i Fe(OH)₃, czyli zachodzi tzw. strącanie z roztworu homogenicznego (patrz literatura pozycja [1]).

Zawartość zlewki ogrzewać przez 10 min w temperaturze nie przekraczającej 70°C. Gdy powstały osad wodorotlenków opadnie na dno, przenieść go na średniej twardości sączek (zlewkę opłukać pipetką za pomocą 1% ciepłego roztworu urotropiny) i przemyć kilkakrotnie 1% roztworem urotropiny o temp. około 50°C. Przesącz (**oznaczony dalej jako przesącz II**) przenieść do kolby miarowej o pojemności 500 cm³, uzupełnić do kreski i pozostawić do oznaczania wapnia i magnezu.

Osad na sączku roztworzyć za pomocą 30 cm³ gorącego kwasu solnego (1:5). Sączek przemyć gorącą wodą aż do zaniku reakcji na żelazo (reakcja z KSCN). Przesącz (**oznaczony dalej jako przesącz III**) przenieść do kolby miarowej o pojemności 200 cm³ i pozostawić do oznaczania żelaza i glinu.

a) oznaczanie sumy magnezu i wapnia

Do kolby stożkowej odmierzyć 10,00 cm³ roztworu oznaczonego jako **przesącz II**, dodać około 100 cm³ wody destylowanej, 10 cm³ buforu amonowego o pH=10 i szczyptę czerni eriochromowej T. Miareczkować roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na niebieską.

b) oznaczanie wapnia

Do kolby stożkowej odmierzyć 10,00 cm³ roztworu oznaczonego jako **przesącz II**, dodać 20 cm³ 20% KOH i rozcieńczyć wodą destylowaną do około 100 cm³. Następnie dodać szczyptę kalcesu i miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z różowej na niebieską.

c) oznaczanie żelaza

Do kolby stożkowej odmierzyć 50,00 cm³ roztworu próbki (**przesącz III**) i doprowadzić pH roztworu do wartości 2. W tym celu należy dodawać po kropli roztwór amoniaku (1:1), aż do pojawienia się zmętnienia roztworu od powstającego osadu wodorotlenku żelaza(III), po czym dodać 1 cm³ kwasu solnego (2 M). Następnie dodać 5 cm³ kwasu sulfosalicylowego, ogrzać roztwór do temp. około 40°C* i miareczkować go mianowanym roztworem EDTA do zmiany zabarwienia roztworu z fioletowej na żółtą (pod koniec miareczkować bardzo powoli, czekając około 15 sekund po dodaniu każdej kropli roztworu EDTA).

* Podczas miareczkowania żelaza przy pH 2 temperatura roztworu nie powinna przekraczać 40°C, ponieważ w wyższych temperaturach występuje współmiareczkowanie się glinu, czego konsekwencją jest znaczne zwiększenie wyników.

d) oznaczanie glinu

Do próbki **po zmiareczkowaniu żelaza** dodać 1,00 cm³ roztworu wzorcowego glinu o stężeniu 1500 µg/cm³ i doprowadzić do pH 3 wobec papierka wskaźnikowego wkraplając 10% roztwór octanu amonu, następnie dodać 5 kropli roztworu kompleksu Cu-EDTA i 10 kropli roztworu PAN. Przykryć kolbkę szkiełkiem zegarkowym, ogrzać roztwór do wrzenia i miareczkować go mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z różowofioletowej na żółtą. Ponownie zagotować roztwór i po zjawieniu się barwy różowej kontynuować miareczkowanie. Czynność tę powtarzać do uzyskania trwałej barwy żółtej.

Na podstawie wyników analizy miareczkowej obliczyć zawartości wapnia, magnezu, żelaza i glinu w całej próbce dolomitu, a następnie wyrazić je w procentach wagowych tlenków poszczególnych pierwiastków

Zagadnienia do kartkówki

1. Dolomit i jego składniki.
2. Metody miareczkowe oznaczania składników dolomitu (Fe, Al, Ca, Mg).
3. Metody wagowe oznaczania tzw. części nieroztworzalnych w HCl oraz SiO₂.
4. Wytrącanie osadów z roztworu homogenicznego.

5. Reakcje chemiczne i obliczenia rachunkowe związane z oznaczaniem składników dolomitu.

Literatura:

1. Z. Szmaj, T. Lipiec, Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1996.
2. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Podstawy chemii analitycznej. Przekład z ang., PWN, Warszawa 2006.
3. J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna 2, Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.