

29. Oznaczanie węglanów w minerałach metodą wagową

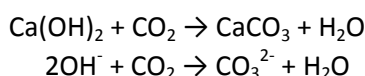
Węglany są ważnymi składnikami wielu minerałów; najbardziej rozpowszechnione to kalcyt CaCO_3 , dolomit (mieszany węglan wapnia i magnezu, CaCO_3 i MgCO_3) i inne. Te minerały są surowcem dla produkcji wapna i cementu. Z tego powodu analiza ich zawartości w skale jest istotna dla wielu gałęzi wielkotonażowej technologii chemicznej.

Węglany rozkładają się pod wpływem rozcieńczonych kwasów, powstaje gazowy CO_2 . Ta reakcja jest wykorzystywana w dwóch typach oznaczeń grawimetrycznych (wagowych): oznaczanie ubytku masy węglanu wskutek utraty dwutlenku węgla, lub pochłanianie wydzielonego CO_2 przez odpowiednią substancję i pomiar wzrostu masy absorbentu (metoda bezpośrednia). Ta ostatnia jest dokładniejsza i ją wykorzystamy w naszym ćwiczeniu.

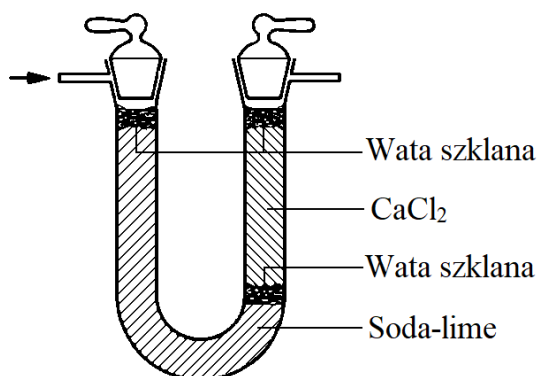
Do rozkładu węglanów można stosować rozcieńczone kwasy, takie jak HCl , HClO_4 , lub H_3PO_4 . Najodpowiedniejszy wydaje się być ten ostatni, ponieważ nie jest lotny (dlaczego to jest ważne?), zaś jego reakcję z węglanem daje się łatwo kontrolować. Stosując rozcieńczony HCl trzeba do zestawu dołączyć krótką chłodnicę pomiędzy naczyniem reakcyjnym a linią absorpcyjną.

Potrzebne będą dwa absorbenty. Jednym z nich jest substancja pochłaniająca parę wodną: bezwodny CaCl_2 o granulacji 14-20, bezwodny CaSO_4 , lub bezwodny $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. CaCl_2 jest mniej wygodny, bo może zawierać nieco wodorotlenku wapniowego, który także absorbuje dwutlenek węgla. Można temu zapobiec nasycając U-rurkę zawierającą chlorek wapniowy dwutlenkiem węgla przez kilka godzin i następnie przepłukując U-rurkę czystym suchym powietrzem lub azotem przed użyciem. Natomiast $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ stosuje się rzadziej z powodu jego ceny.

Drugi absorbent ma za zadanie pochłaniać dwutlenek węgla. Najczęściej stosuje się wodorotlenek sodowy w formie granulek. Istnieją też granulki będące mieszaniną $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ok. 75%), H_2O (ok. 25%), NaOH (ok. 3%) i KOH (ok. 1%) – tzw. soda-lime – zawierające indykator, "Carbosorb", które zmieniają kolor gdy absorber się zużyje. Reakcja ma postać:



Produktem jest także woda, dlatego zaleca się wypełnienie U-rurki w 1/4 - 1/3 środkiem suszącym. Sposób wypełnienia U-rurki absorpcyjnej jest zilustrowany na Rys. 1.



Rys.1. U-rurka absorpcyjna stosowana w tym ćwiczeniu

Celem tego ćwiczenia jest wyznaczenie zawartości węglanów w próbce minerału. Próbkę rozkładamy kwasem z wydzielaniem stechiometrycznej ilości CO_2 , który następnie jest absorbowany w U-rurce przygotowanej jak na Rys. 1. Wzrost masy U-rurki po absorpcji oznacza masę pochłoniętego CO_2 .

Odczynniki:

- stężony H_3PO_4 (ok. 25mL)
- soda-lime
- bezwodny CaCl_2
- wata szklana
- smar do szlifów

Sprzęt:

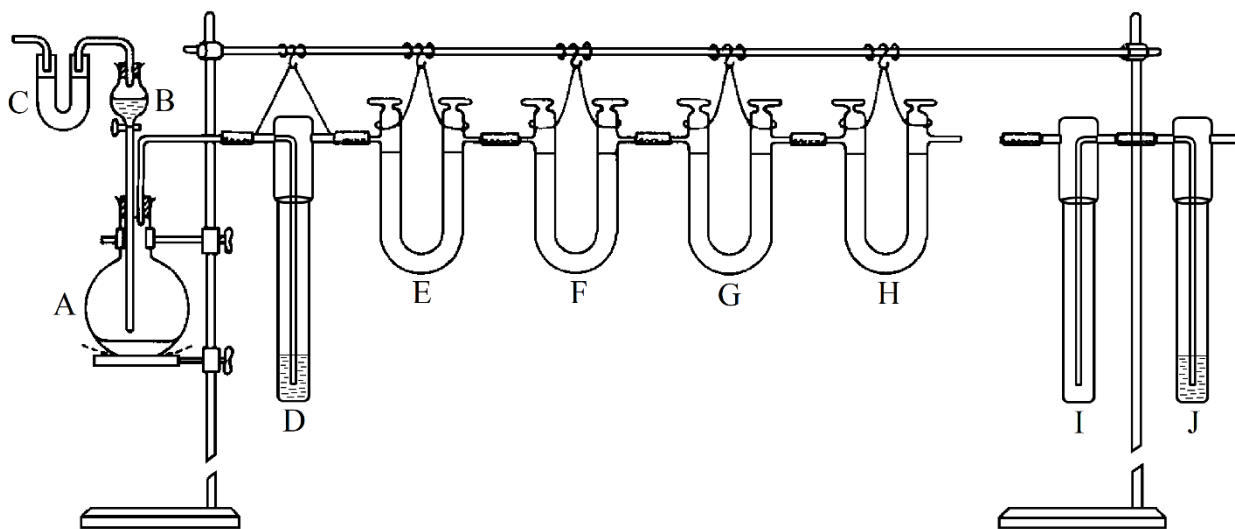
- statyw laboratoryjny (x2)
- pręt metalowy
- łoża laboratoryjna (x3) oraz łoża podwójna
- mufa (x4)
- haczyk do U-rurek (x5)
- podnośnik laboratoryjny
- kabel do płaszcz grzejnego oraz transformator
- płaszcz grzejny
- kolba reakcyjna (na 50 mL lub 100 mL)
- klips do szlifów
- wkraplacz
- U-rurka (x5)
- łącznik gumowy (x7)
- łącznik szklany („fajka” szklana)
- wąż gumowy
- płuczka (x3)
- nasadka gumowa do N₂
- lejek szklany
- pipeta Pasteura
- moździerz i tłuczek
- cylinder miarowy (na 50 mL)
- krystalnica
- łyżka
- naczynko wagowe
- bibuła lub sączek

Procedura:

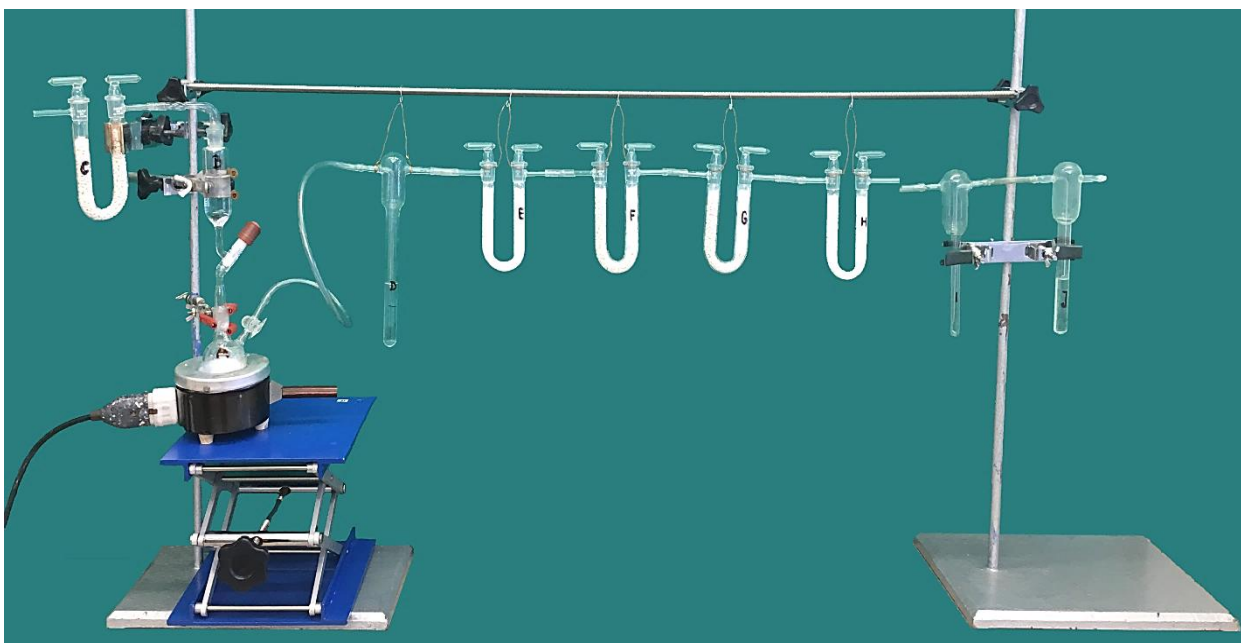
1. Otrzymałą od asystenta próbkę rozkrusz i zmiel na drobny proszek w razie potrzeby. Pozostaw U-rurki F i G, kolbę A, krystalnicę oraz badaną próbkę obok wagi na około 30 min. w celu wytermostatowania.
2. Napełnij płuczki D i J stężonym H₃PO₄ (tak, żeby wyloty ich wewnętrznych rurek były całkowicie zanurzone w kwasie), zaś U-rurkę zabezpieczającą (C) granulami soda-lime. Dwie U-rurki (E i H) napełnij CaCl₂, a dwie pozostałe (F i G) w sposób pokazany na Rys. 1. Posmaruj kraniki wszystkich U-rurek.

Uwaga: przed użyciem U-rurka E jest nasycana dwutlenkiem węgla przez parę godzin i następnie przepłukiwana suchym azotem.

Wlej ok. 25 mL kwasu do wkraplacza (B). Zmontuj aparaturę jak pokazano na Rys. 2 i 2a, na razie bez U-rurek F i G oraz kolby A. Poproś asystenta o pokazanie, w jaki sposób połączyć elementy zestawu.

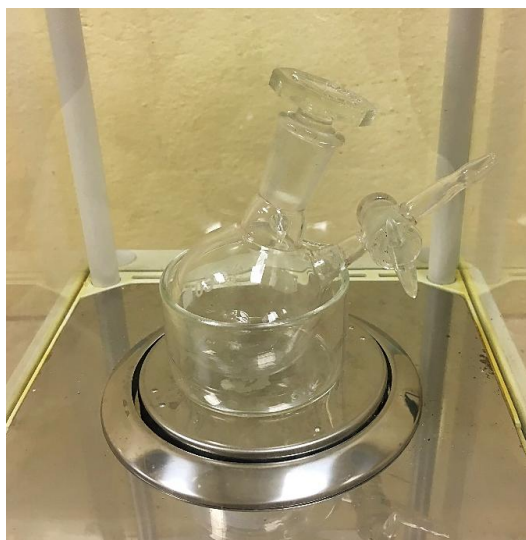


Rys.2. Zestaw doświadczalny

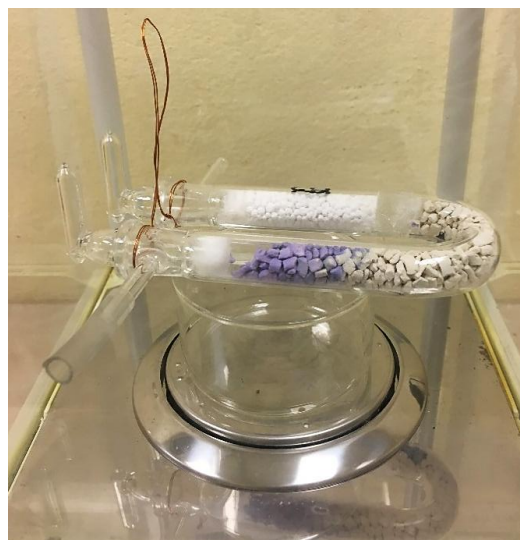


Rys.2a. Zestaw doświadczalny

3. Odważ dokładnie 1–1,3 g otrzymanej próbki do analizy w czystym i suchym naczynku wagowym lub bezpośrednio w kolbie reakcyjnej A (sposób skonsultuj z prowadzącym w zależności od analizowanej próbki). Wytrzyj U-rurki F i G za pomocą czystej lnianej szmatki (nie ma takiej potrzeby w przypadku stosowania rękawiczek laboratoryjnych). Otwórz na chwilę kraniki tych U-rurek i zważ je, każdą z osobna, zamknąwszy kraniki (masy m_{F1} i m_{G1}). Ważymy U-rurki zawsze z tym samym łącznikiem gumowym (albo zawsze bez niego)! Sposób ważenia kolby reakcyjnej oraz U-rurek jest pokazany na Rys. 3 i 4.



Rys.3. Ważenie kolby reakcyjnej



Rys.4. Ważenie U-rurki

Uwaga: podczas ważenia mogą wynikać trudności z odczytaniem masy na wadze – masa może ciągle spadać, mimo że na wadze jest wyświetlony znak „stabilności”. W tym przypadku należy wykazać cierpliwość i odczekać, aż masa się ustabilizuje i nie będzie się zmieniać przez kolejne 10–15 s. Całkowity czas ważenia może wtedy zająć nawet do 4 – 5 min.

4. Zamontuj U-rurki F i G oraz kolbę A w zestawie, łącząc kolbę oraz wkraplacz za pomocą klipsa i smaru. W celach bezpieczeństwa ustaw boczny wylot kolby w kierunku od siebie. Upewnij się, że zestaw jest szczelny.

5. Otwórz kraniki wszystkich U-rurek.
6. Dodawaj powoli kwas z wkraplacza do kolby. Przez płuczkę D powinno przepływać nie więcej niż 3 pęcherzyki gazu na sekundę. Po pewnym czasie, gdy „bąbelkowanie” się zmniejszy (albo zaniknie – co oznacza, że reakcja już nie zachodzi), ostrożnie wlej cały kwas do kolby. Zamknij wylot wkraplacza.
7. Podgrzej zawartość kolby do wrzenia.
Uwaga: zbyt intensywne ogrzewanie kolby może spowodować gwałtowne wyrzucenie jej zawartości na zewnątrz.
8. Połącz płuczki I i J z U-rurką H (przyłącz je do zestawu). Odłącz grzanie, rozłącz łącznik szklany („fajkę”) U-rurki C od wkraplacza, podłącz przewód z azotem do wkraplacza poprzez nasadkę gumową. Otwórz wylot wkraplacza i przepuszczaj azot przez całą aparaturę przez 5–6 min, z prędkością nie większą niż 3 pęcherzyki na sekundę.
9. Odłącz U-rurki F i G, zamknij ich kraniki i zważ w sposób opisany w punktach 1 i 3 (masy m_{F2} i m_{G2}).
10. Oblicz zawartość procentową węglanów w badanej próbce.
11. Jeśli starczy czasu lub są wątpliwości co do analizy, należy ją powtórzyć (tabela „Drugi pomiar” w formularzu sprawozdania).

Źródła:

Podręczniki, w szczególności „*Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*”, G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney, Longman, Great Britain, 5th edition, 1989.

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:	Oznaczanie węglanów w minerałach metodą wagową		
Oznaczam (wpisz oznaczenie próbki):			
	Pierwszy pomiar:	Drugi pomiar (alternatywnie, w razie potrzeby):	
Naważka m [g]			
Masa U-rurki F (przed reakcją) m_{F1} [g]			
Masa U-rurki F (po reakcji) m_{F2} [g]			
Masa U-rurki G (przed reakcją) m_{G1} [g]			
Masa U-rurki G (po reakcji) m_{G2} [g]			
Masa wydzielonego CO ₂ $m(\text{CO}_2)$ [g]			
Procentowa zawartość składnika w próbce			
Uwagi:			