

KVANTITATIVNÍ STANOVENÍ VÁPENATÝCH SULFÁTŮ V PŘÍRODNÍCH I PRŮMYSLOVÝCH MATERIÁLECH

Quantitative determination of the calcareous sulfates in the natural and industrial materials

Jan Černý¹, Václav Vávra^{1,2,3}

¹ Ústav geologických věd, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: vavra@sci.muni.cz

² Katedra biologie, PedF MU, Poříčí 7, 603 00 Brno

³ CEITEC MU, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Key words: calcium sulfate, X-ray diffraction, quantitative analysis, internal standard, RIR

Abstract

The XRD internal standard method and the RIR method were applied on quantitative phase analysis of anhydrite, bassanite and gypsum. Various test mixtures were analyzed and statistically significant results were obtained. The accuracy of both methods was checked by analysis of three artificial control mixtures. The average absolute error was less than 8 wt. % in all cases.

Úvod

Ve skupině sulfátů zaujímají minerály s vápníkem velmi významné místo. Jsou hojně zastoupeny nejen v přírodě, kde tvoří běžnou součást chemogenních sedimentů, ale i v celé řadě průmyslových materiálů a sekundárních surovin. Vápenaté sulfáty, mezi něž zahrnujeme především anhydrit, bassanit a sádrovec, se svým chemickým složením liší jen nepatrně, a to různým počtem molekul vody na vzorcovou jednotku. Přesto je jejich strukturní uspořádání zcela odlišné a umožňuje tak jednoznačné vzájemné rozlišení pomocí rentgenových difrakčních metod.

Bezvodou fází ve skupině těchto síranů reprezentuje anhydrit, jehož rombigy uspořádaná struktura spadá do prostorové grupy Amma. Tato polymorfni modifikace, označovaná též jako β -anhydrit, se běžně vyskytuje v přírodě jako součást chemogenních sedimentů. Polymorfni modifikace γ -CaSO₄ vzniká úplnou dehydratací sádrovice na vzduchu a α -CaSO₄ stabilní při teplotách nad 1 180 °C se symetrií v prostorové grupě P31c (Hlaváč 1981).

Polovinu molekuly vody na vzorcovou jednotku obsahuje hemihydrát síranu vápenatého bassanit, jehož monoklinická struktura spadá do prostorové grupy I2. Při teplotách pod 85 °C a tlaku do 2 kbar existuje pouze v metastabilním stavu a velmi snadno se hydratuje. Obsah vody kolísá od 0,48 do 0,8 molekuly ve vzorci a jednotlivé struktury vykazují různý stupeň uspořádání s různou výslednou symetrií (Chang et al. 1998).

Dvě molekuly vody na vzorcovou jednotku obsahuje sádrovec a výsledná struktura má monoklinickou symetrii z prostorové grupy I2/a (Pedersen – Semmingsen 1982). Jeho postupnou dehydratací vznikají různé polymorfni modifikace bassanitu a anhydritu, přičemž vzniká stabilita produktů závisí nejen na teplotě, ale i na rychlosti zahřívání nebo tlaku. S hydratací bassanitu na sádrovec se běžně setkáváme při použití stavební sádry (Hlaváč 1981).

Společným rysem všech tří různě hydratovaných forem síranu vápenatého je jejich minimální chemická variabilita na kationtových pozicích vápníku a síry. Některé substituce jsou možné, ale probíhají jen velmi omezeně nebo za vysokých teplot. Rozlišení jednotlivých minerálů nebo dokonce kvantifikace jejich obsahů stanovených pouze na základě chemického složení směsi je tak velmi obtížné. Nabízí se využít zcela odlišných struktur těchto tří fází, které jsou v rentgenovém práškovém difrakčním záznamu reprezentovány výrazně odlišitelnými difrakčními maximy. Prášková difrakce tak nabízí nejen možnost rozlišení β -anhydritu (dále jen anhydritu), bassanitu a sádrovice, ale i řadu metod kvantitativního stanovení obsahu jmenovaných fází.

Předložená práce se zabývá aplikací dvou možných metod při kvantitativním stanovení anhydritu, bassanitu a sádrovice. V přírodních materiálech se běžně setkáme s anhydritem a sádrovcem. V chemogenních sedimentech typu evaporitů tvoří hlavní součást horniny, resp. těžené suroviny a od jejich hmotnostního podílu se odvíjí způsob využití nebo technologie zpracování. Materiály průmyslového původu mohou obsahovat všechny tři minerály a v řadě případů je informace o jejich procentuálním zastoupení zásadní. V největších objemech jsou anhydrit, sádrovec i bassanit zastoupeny v materiálech vznikajících v energetickém průmyslu. Jde zejména o energosádrovec představující finální produkt při odsiřování spalovacího procesu a elektrárenské popílky vznikající při spalování ve fluidním loži. Tyto sekundární suroviny běžně využívá například průmysl stavebních hmot, kde mohou tvořit přísady do cementů. Obsah sulfátů spolu s dalšími složkami přispívá ke vzniku ettringitu, který může významně ovlivnit objemovou nestabilitu produktu. Znalost fázového složení směsi s ohledem na zastoupení sulfátů je důležitá i v jiných typech průmyslové výroby, například ve výrobě

sádrokartonových kompozitů, pórobetonových tvárnic, stavební sádry nebo sádrových obvažů ve zdravotnictví.

Metodika

Pro srovnání metod kvantitativního stanovení obsahu anhydritu, bassanitu a sádrovce rentgenovou práškovou diffrakcí byly vybrány dvě z použitelných metod. První z nich je bezstandardová metoda korundového čísla (RIR), která je velmi vhodná pro analýzu trojfázových směsí výše uvedených minerálů. Jako druhá možnost byla vybrána metoda vnitřního standardu, která se jeví pro stanovení zájmových fází jako univerzální. Pro obě metody je v přípravné fázi nezbytné stanovení poměrového koeficientu, resp. vytvoření kalibrační křivky (Zevin – Kimmel 1995).

Metoda korundového čísla vyžaduje stanovení intenzitního faktoru pro každou analyzovanou fázi. Korundové číslo se označuje jako RIR (reference intensity ratio) a je definováno jako poměr intenzity nejsilnější difrakce stanovené fáze (I_j) vůči intenzitě nejsilnějšího maxima korundu (I_c) ve směsi 1 : 1

$$(RIR)_j = \frac{I_j}{I_c} \text{ (Fiala 1994).}$$

Pro řešení této práce byly změřeny dvě sady binárních směsí anhydrit – korund, bassanit – korund a sádrovec – korund a získány odpovídající intenzitní faktory použitelné při vlastní fázové analýze reálných vzorků.

Metoda vnitřního standardu vyžaduje definovaný přírůstek referenční krystalické látky do analyzované směsi, takže obsah analyzované fáze se změní podle vzorce

$$c_j = c_j(1 - c_s)$$

kde c_s je hmotnostní podíl vnitřního standardu a c_j představuje hmotnostní podíl stanovené fáze v původním vzorku. Skutečný podíl stanovené fáze (c_j) je pak lineární funkcí poměru integrálních intenzit vybraných analytických difrakčních maxim analyzované fáze a vnitřního standardu, který je nezávislý na absorpčních koeficientech zúčastněných složek (Zevin – Kimmel 1995). Potřebný koeficient směrnice sklonu lineární závislosti získáme pomocí několika uměle připravených kalibračních směsí, do kterých je přidáno konstantní množství vnitřního standardu.

Pro účely této práce byly připraveny dvě sady kalibračních směsí s obsahem 20, 40, 60 a 80 % anhydritu, bassanitu a sádrovce. Zbytek definované směsi tvořil vápenc (čistý kalcit). Jako vnitřní standard byl do každé směsi v konstantním množství 10 hmot. % přidán fluorit. Jeho

předností je vysoká symetrie, dobrá difrakční mohutnost a skutečnost, že se s analyzovanými minerály vyskytuje v přírodním prostředí jen zcela vzácně. Po pečlivé homogenizaci byly připraveny vzorky pro transmisní měření a ze změřených difrakčních záznamů získány potřebné integrální intenzity vybraných difrakcí síranů a fluoritu, které pak byly použity k sestavení kalibračních křivek.

K měření práškových difrakčních záznamů byl použit automatický difraktometr Stadi P (výrobce STOE) v transmisním uspořádání. Primární rentgenové záření (parametry nastavení generátoru 40 kV, 25 mA) bylo filtrováno primárním Ge (111) monochromátorem na svazek $CoK\alpha_1$ ($1,788965 \cdot 10^{-10}$ m). Detekce byla provedena proporcionálním lineárním pozičně citlivým detektorem s rozlišením $0,05^\circ 2\theta$, posun detektoru o $1^\circ 2\theta$ v jednom načítacím kroku 600 s, rozsah záznamu $5-75^\circ 2\theta$. Pro získávání potřebných integrálních intenzit analytických difrakčních maxim byl použit software VisualXpov.

Výsledky experimentu kvantitativního stanovení

Pro metodu korundového čísla (RIR) byly připraveny dvě sady binárních směsí analyzovaných síranů s korundem v poměru 1 : 1. Ze získaných integrálních intenzit nejsilnější difrakce korundu a dvou nejsilnějších difrakčních maxim anhydritu, bassanitu a sádrovce byly vypočteny potřebné koeficienty prezentované v tabulce 1.

	sada 1	sada 2	průměr
anhydrit 3,499 (020)	2,3963	2,0809	2,2386
anhydrit 2,849 (012)	0,6227	0,6531	0,6379
bassanit 3,006 (400)	1,0146	0,9125	0,9636
bassanit 2,803 (204)	1,2286	1,1064	1,1675
sádrovec 4,28 (021)	1,0852	0,9934	1,0393
sádrovec 3,065 (041)	0,5845	0,5271	0,5558

Tab. 1: Změřené koeficienty RIR pro dvě nejsilnější difrakce anhydritu, bassanitu a sádrovce. Difrakce je charakterizována d-hodnotou (10^{-10} m) a (hkl).

Tab. 1: Measured RIR-coefficients for the two strongest diffractions of anhydrite, bassanite and gypsum. The diffraction is characterized by d-value (10^{-10} m) and (hkl)-value.

Přesnost a použitelnost získaných RIR koeficientů byla ověřena na třech uměle připravených směsích se známým obsahem stanovených síranů. Výsledky stanovení jsou prezentovány v tabulce 2.

Koeficienty lineární regresní závislosti pro metodu vnitřního standardu byly vypočteny ze dvou sad měření uměle připravených kalibračních směsí pro anhydrit,

	směs 1			směs 2			směs 3		
	obsah	sada 1	sada 2	obsah	sada 1	sada 2	obsah	sada 1	sada 2
anhydrit d = 3,499 (020)	40,0%	30,0%	31,9%	24,0%	20,0%	21,5%	33,0%	21,6%	23,1%
anhydrit d = 2,849 (012)	40,0%	34,4%	31,1%	24,0%	22,3%	19,8%	33,0%	28,2%	25,2%
bassanit d = 3,006 (400)	26,0%	32,9%	32,2%	16,0%	19,9%	19,8%	47,0%	57,2%	56,4%
bassanit d = 2,803 (204)	26,0%	31,9%	33,5%	16,0%	21,0%	21,7%	47,0%	52,6%	54,8%
sádrovec d = 4,28 (021)	34,0%	37,2%	35,8%	60,0%	60,1%	58,7%	20,0%	21,1%	20,4%
sádrovec d = 3,065 (041)	34,0%	33,7%	35,4%	60,0%	56,7%	58,5%	20,0%	19,3%	20,0%

Tab. 2: Výsledky kvantitativního stanovení anhydritu, bassanitu a sádrovce metodou RIR pro tři uměle připravené směsi. Složení původních směsí je uvedeno tučně, všechny hodnoty jsou v hmotnostních %.

Tab. 2: Quantitative determination of anhydrite, bassanite and gypsum by RIR method in the three artificial mixtures. Composition of original mixtures is in bold letters, all values are in wt. %.

	sada 1		sada 2	
	a	R2	a	R2
anhydrit (d = 3,499) / fluorit (d = 1,932)	0,113	0,942	0,13	0,9953
anhydrit (d = 2,849) / fluorit (d = 1,932)	0,3481	0,9759	0,3607	0,9727
anhydrit (d = 2,328) / fluorit (d = 1,932)	0,6956	0,9892	0,6885	0,9928
bassanit (d = 6,013) / fluorit (d = 3,154)	0,1963	0,9970	0,1681	0,9829
bassanit (d = 3,006) / fluorit (d = 1,932)	0,2016	0,9795	0,2108	0,9882
bassanit (d = 2,803) / fluorit (d = 3,154)	0,1553	0,9929	0,1353	0,9820
sádrovec (d = 3,065) / fluorit (d = 1,932)	0,4203	0,9995	0,395	0,9701
sádrovec (d = 4,283) / fluorit (d = 1,932)	0,2327	0,9999	0,1971	0,9678
sádrovec (d = 2,873) / fluorit (d = 1,932)	0,3859	0,9955	0,3175	0,9762

Tab. 3: Vybraná difrakční maxima anhydritu, bassanitu a sádrovce pro stanovení regresní závislosti hmotnostního podílu (y) na poměru integrálních intenzit zvolených difrakčních maxim (x). Tvar závislosti je $y = ax$.
 Tab. 3: Anhydrites, bassanites and gypsums analytical peaks used for determination of linear regression equations $y = ax$, where y is phase content in wt. % and x is integral intensity ratio of analytical peaks.

bassanit a sádrovec. Pro vlastní výpočet jsou upraveny do formy $y = ax$, kde y reprezentuje hmotnostní podíl stanovené fáze, x představuje podíl integrálních intenzit analytických difrakčních maxim stanovené fáze a vnitřního standardu a hodnota a udává sklon regresní přímky. Získané hodnoty shrnuje tabulka 3.

Presnost experimentálně získaných koeficientů pro metodu vnitřního standardu byla ověřena na třech uměle připravených směsích a získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Diskuze

Z provedených experimentů metodou korundového čísla vyplývá, že absolutní chyba stanovení nepřekročila hodnotu 11,4 hmot. %. Vybereme-li jako analytické nejsilnější difrakční maximum každé fáze (viz definice metody RIR) je průměrná absolutní chyba stanovení ve všech třech kontrolních směsích pro anhydrit $7,7 \pm 3,3$ hmot. %, bassanit $6,7 \pm 2,5$ hmot. % a sádrovec $1,3 \pm 1,0$ hmot. %. Pro tytéž analytické difrakce můžeme definovat průměrnou relativní chybu stanovení hodnotami pro anhydrit 22,8 %, bassanit 23,4 % a sádrovec 4,1 %.

Získané koeficienty RIR pro tři studované fáze síranů jsou pro běžnou kvantitativní fázovou analýzu použitelné. Vlastní metoda korundového čísla se velmi dobře hodí pro studium trojfázových směsí anhydrit – bassanit – sádrovec, nebo pro směsi s dalšími fázemi za předpokladu, že pro

všechny bude stanoven RIR koeficient pro dané uspořádání rtg difraktometru. Poté se každá analýza stává „bezstandardovou“ a je poměrně rychlá s výše uvedenými hodnotami chyb stanovení.

Pro metodu vnitřního standardu byly vypočteny lineární regresní závislosti poměru integrálních intenzit analytických difrakcí fáze a vnitřního standardu na obsahu analyzované fáze ve směsi. Na ověřovacích směsích byla zjištěna maximální chyba stanovení 12,3 hmot. %. Pro kvantitativní stanovení síranů bylo vybráno více difrakčních maxim a ze získaných výsledků bylo do jisté míry možné vyloučit případné náhodné chyby. Průměrná absolutní chyba stanovení u tří zkušebních směsí činila pro anhydrit $3,0 \pm 1,9$ hmot. %, bassanit $3,2 \pm 3,0$ hmot. % a sádrovec $3,3 \pm 2,9$ hmot. %. Pro stejnou sadu analytických difrakcí (tabulka 4) můžeme definovat i průměrnou relativní chybu stanovení, která je pro anhydrit 8,9 %, bassanit 11 % a sádrovec 9 %.

Závěr

Pro praktickou aplikaci představuje metoda vnitřního standardu větší zátěž na přípravnou fázi, kdy je nezbytné získat potřebné regresní závislosti, zvláště pro každou fázi. Další měření neznámých směsí se neobejde bez přidavku příslušného množství vnitřního standardu do každé analyzované směsi. Větší pracnost je však vyvážena širokou univerzálností v použití této metody, protože stanovení zájmové složky je nezávislé na obsahu jiných složek a mohou být přítomny i špatně krystalické nebo amorfni fáze.

Presnost stanovení metodami RIR a vnitřního standardu se v neposlední řadě odvíjí i od přesnosti navážení jednotlivých složek kalibračních směsí, resp. vnitřního standardu, a dokonalé homogenizaci vzorku před vlastním měřením. Při práci s bassanitem je třeba zabránit reakci s vodou, která by mohla významně pozměnit původní fázové složení směsi. Obě testované metody se jeví jako vhodné pro kvantitativní fázové analýzy anhydritu, bassanitu a sádrovce, obzvláště u velkých sad analyzovaných vzorků.

Poděkování: Tato práce vznikla díky projektu „CEITEC – střeoevropský technologický institut“ (CZ.1.05/1.1.00/02.0068) z Evropského fondu regionálního rozvoje. Autoři děkují MSM0021622410 a GAČR P207/11/0555.

	směs 1			směs 2			směs 3		
	obsah	sada 1	sada 2	obsah	sada 1	sada 2	obsah	sada 1	sada 2
anhydrit (d = 3,499) / fluorit (d = 1,932)	40,0 %	36,2 %	41,6 %	24,0 %	22,3 %	25,7 %	33,0 %	30,1 %	34,6 %
anhydrit (d = 2,849) / fluorit (d = 1,932)	40,0 %	47,1 %	48,8 %	24,0 %	20,8 %	21,6 %	33,0 %	33,2 %	34,4 %
anhydrit (d = 2,328) / fluorit (d = 1,932)	40,0 %	44,5 %	44,1 %	24,0 %	26,1 %	25,9 %	33,0 %	37,5 %	37,2 %
bassanit (d = 6,013) / fluorit (d = 3,154)	26,0 %	34,1 %	29,2 %	16,0 %	18,9 %	16,2 %	47,0 %	54,5 %	46,7 %
bassanit (d = 3,006) / fluorit (d = 1,932)	26,0 %	27,2 %	28,5 %	16,0 %	15,1 %	15,8 %	47,0 %	46,7 %	48,8 %
bassanit (d = 2,803) / fluorit (d = 3,154)	26,0 %	33,2 %	29,0 %	16,0 %	19,5 %	17,0 %	47,0 %	59,3 %	51,7 %
sádrovec (d = 3,065) / fluorit (d = 1,932)	34,0 %	35,2 %	33,1 %	60,0 %	58,7 %	55,2 %	20,0 %	18,0 %	16,9 %
sádrovec (d = 4,283) / fluorit (d = 1,932)	34,0 %	40,5 %	34,3 %	60,0 %	61,2 %	51,9 %	20,0 %	22,0 %	18,7 %
sádrovec (d = 2,873) / fluorit (d = 1,932)	34,0 %	43,9 %	36,2 %	60,0 %	59,2 %	48,7 %	20,0 %	20,1 %	16,5 %

Tab. 4: Výsledky kvantitativního stanovení anhydritu, bassanitu a sádrovce metodou vnitřního standardu pro tři uměle připravené směsi. Složení původních směsí je uvedeno tučně, všechny hodnoty jsou v hmotnostních %.

Tab. 4: Results of anhydrite, bassanite and gypsum quantity in tree artificial mixtures by using internal standard method. Original mixtures composition is in bold letters and all values are in wt. %.

Literatura

- Fiala, J. (1994): Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza. – In: Smrček, L. (ed.): Difrakcia na polykryštalických látkách. – R&D Print, Bratislava, 458 s.
- Hlaváč, J. (1981): Základy technologie silikátů. – SNTL, Praha, 520 s.
- Chang, L. L. Y. – Howie, R. A. – Zussman, J. (1998): Rock-forming minerals. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. – London, 383 pp.
- Pedersen, B. F. – Semmingsen, D. (1982): Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. – Acta Cryst., B38, 1074–1077.
- Zevin, L. S. – Kimmel, G. (1995): Quantitative X-ray diffractometry. – Springer, New York, 372 pp.