



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257543

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 G 25/00

(22) Přihlášeno 29 12 86

(21) PV 10 090-86.J

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob gravimetrického stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu a zirkonových pigmentů

Oddělí se nerozložený zbytek minerálu, resp. pigmentu z rozkladných produktů, jehož hmotnost se stanovuje. Oddělení se provede loužením, kdy se na rozkladné produkty působí směsí zředěné kyseliny fluorovodíkové a sírové a operace loužení se případně ještě jednou zopakuje. Metoda je využitelná v keramickém průmyslu a ve výzkumných zařízeních zabývajících se problematikou zirkonových sloučenin.

Vynález se týká způsobu gravimetrického stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu a zirkonových pigmentů.

K přípravě různých zirkonových sloučenin se často používá jako výchozí suroviny minerálu zirkonu. Ten se však v prvním stupni musí rozložit na zirkoničitou a křemičitou složku, resp. zirkoničito-křemičitou složku. Jestliže se rozklad provádí alkalickým tavením, vzniká buď alkalický zirkoničito-křemičitan, nebo směs alkalického zirkoničitanu a křemičitanu, provádí-li se rozklad působením vysoké teploty nebo plazmatu vzniká směs oxidu zirkoničitého a křemičitého, které jsou méně stabilní než oxidy minerálního původu a jestliže se zirkon rozkládá působením chloru a redukčního prostředí za vysokých teplot, vzniká chlorid, případně oxichlorid zirkoničitý.

Vedle toho obsahují rozkladné produkty zbytky případně nerozloženého minerálu zirkonu a zbytky rozkladných médií, které jsou často použity v přebytku. Často je pak třeba při výzkumu i v technologické praxi z těchto směsí rozkladných produktů stanovit stupeň rozkladu minerálu zirkonu. Podobně při posuzování kvality zirkonových pigmentů - např. zkoušením jejich termické stability či jejich odolnosti vůči jednotlivým složkám keramických glazur při jejich aplikaci - je často potřebné stanovit, jak tyto pigmenty zmíněným podmínkám odolávají, resp. jak dalece podlehly rozkladu působením těchto podmínek.

Stejně tak při analytických rozbozech těchto pigmentů (např. stanovení jejich účinného obsahu chromoforu) je nezbytné provedení jejich rozkladu (alkalickým tavením, termicky, chlorací) a přitom je také samozřejmě třeba stanovovat stupeň zmíněného rozkladu.

Přesné stanovení výše uvedeného stupně rozkladu minerálu zirkonu, nebo stupně rozkladu zirkonových pigmentů je však velice obtížnou záležitostí. Prakticky jedinou dosud využívanou metodou je rentgenová difrakční analýza, kde se stanovuje zpravidla obsah zirkoničité sloučeniny vzniklé při rozkladu, vedle nerozloženého zbytku minerálu zirkonu, nebo vedle zbytku zirkoničitého pigmentu (tj. v obou případech prakticky čistý křemičitan zirkoničitý). Tato metoda však poskytuje jen nepřesné výsledky a není vždy běžně k dispozici.

Výhodnější se proto jeví způsob založený na oddělení nerozloženého zbytku zirkonu či pigmentu z rozkladných produktů a jeho gravimetrického stanovení. Vzhledem k charakteru rozkladných produktů to může být jediné loužením. Dosud však nejsou popsána vhodná složení loužicích médií, která by zajišťovala dokonalé odloužení (převedení do roztoku) sloučenin vzniklých v rozkladných produktech (křemičitanu, zirkoničitanu, zirkoničito-křemičitanu, chloridu, oxidů) a byla přitom zcela netečná vůči nerozloženému zbytku, který představuje prakticky čistý křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou.

Je již znám způsob gravimetrického stanovení obsahu pigmentů zirkonového typu ve výpalcích, popsáný v čs. AO 233 691 a spočívající v oddělení čistých pigmentů, které jsou prakticky rovněž křemičitanem zirkoničitým, z výpalků loužením směsí kyselin za horka. Tato metoda však pracuje s takovými koncentracemi a množstvím loužicích kyselin a s takovými počty opakování operací loužení, že při její aplikaci ke stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu, resp. zirkonových pigmentů, jsou výsledky velice nepřesné. Je to dáno především tím, že nerozložený zbytek minerálu či pigmentu takto přešel působením teplot a médií při rozkladu, na sníženou chemickou a fyzikálně povrchovou stabilitu, takže loužení za těchto podmínek neodolává zcela.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob gravimetrického stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu a zirkonových pigmentů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se oddělí nerozložený zbytek minerálu, resp. pigmentu z rozkladných produktů, jehož hmotnost se stanovuje a oddělení se provede loužením, kdy se na rozkladné produkty působí více než 15násobným, s výhodou 20 až 25násobným hmotnostním množstvím loužicí kapalné fáze, sestávající z 2,1 až 7 hmot. dílů kyseliny fluorovodíkové hmot. koncentrace 35 až 40 % a 1 hmot. dílu kyseliny sírové hmot. koncentrace větší než 25 % a menší než 40 %, při teplotě vyšší než 100 °C, s vý-

hodou při teplotě 250 až 300 °C, do úplného odkouření kapalně fáze, přičemž loužení se s výhodou opakuje ještě jednou, vždy s použitím další kapalně loužicí fáze stejného složení a ve stejném množství jako bylo použito při prvním loužení.

Nerозložený podíl zirkonu, resp. zirkonových pigmentů v rozkladných produktech zůstane v průběhu loužení v tuhé fázi, kdežto podíly nerозloženého zirkonu, resp. zirkonových pigmentů přejdou jednak do plynné fáze a vytěkají (křemičitá složka), nebo přejdou do kyselinově rozpustné fáze (zirkoničitá složka) a proto se odparek dále přelije 20- až 200násobným, s výhodou 80- až 150násobným hmotnostním množstvím zředěné kyseliny sírové, s výhodou hmotnostní koncentrace větší než 5 a menší než 15 %. Tím vznikne suspenze, která se zahřeje k varu a tuhá fáze představující čistý křemičitan zirkoničitý se z ní po zchlazení oddělí filtrací či sedimentací a po promytí vodou a usušení či přežháním se stanoví její hmotnost. Tato hmotnost se poté vztáhne na původní známé množství zirkonu, resp. zirkonového pigmentu vzatého k rozkladu a výsledek představuje stupeň rozkladu minerálu zirkonu, resp. zirkonového pigmentu.

U způsobu podle vynálezu je vzhledem k agresivitě horké loužicí směsi kyselin, nutné provádět loužení v nádobkách z odolného materiálu. Lze použít teflonové misky, kdy je však třeba pracovat při nižších teplotách (okolo 250 °C), čímž se loužení zpomaluje, nebo platinové misky, kde lze použít teplot vyšších (nad 300 °C) a stanovení je rychlejší. Uvolněné dýmy je nutné odťahovat. Kyselý kapalně podíl po skončení loužení lze jímat do odměrné baňky a provést v něm stanovení obsahu zirkonia známými postupy (např. komplexometricky, atomovou absorpční spektrofotometrií).

Tato část zirkonia odpovídá podílu zirkonu, resp. zirkonového pigmentu, který rozkladu podlehl a přešel na různé produkty. Toho lze využít jednak ke kontrole stanovení podle vynálezu, neboť součet stanoveného zirkonia (přepočteného na křemičitan zirkoničitý) v kapalně fázi po loužení a křemičitanu zirkoničitého zbylého v tuhé fázi musí být ve shodě s celkovým obsahem zirkonu, resp. zirkonových pigmentů vzatých k rozkladu. Proto lze také dále tohoto součtu použít ke zjištění celkového obsahu zirkonia v rozkladné směsi, pokud tento není znám, neboť pro výpočet stupně rozkladu je znalost této hodnoty nezbytná.

Výhodou způsobu podle vynálezu je přesnost stanovení, která je podstatně větší než u rentgenové difrakční analýzy. Způsob je jednoduchý, levný a přístrojově nenáročný. Při současném rozboru více vzorků lze dosáhnout, za srovnatelných nároků na obsluhu i vyššího výkonu v počtu analyzovaných vzorků za jednotku času, než je tomu při použití rentgenové difrakční analýzy.

P ř í k l a d 1

Stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu ($96\% \text{ZrSiO}_4$) bylo provedeno v produktech po rozkladu minerálu alkalickým tavením se směsí hydroxidu draselného a sodného (s mol. poměrem KOH/NaOH rovným jedné) za teploty 700 °C po dobu 2 h, kdy bylo k rozkladu 3 g zirkonu použito 2 g směsi hydroxidů. Směs po rozkladu byla v platinové misce opatrně přelita 100 g loužicí kapaliny obsahující 75 g kyseliny fluorovodíkové koncentrace 35 % a 25 g kyseliny sírové stejné hmotnostní koncentrace a vzniklá suspenze byla odkuřována do sucha nad kahanem se síčkou. Odparek byl po zchlazení přelit 150 g zředěné kyseliny sírové hmotnostní koncentrace 10 % a nově vzniklá suspenze byla zahřáta k varu. Po zchlazení byl tuhý podíl ze suspenze oddělen filtrací přes filtrační papír modrá páska a promyt destilovanou vodou. Filtér se zachyceným tuhým podílem byl v předem zváženém porcelánovém kelímku spálen a vyžhán po dobu 1 h a poté byla stanovena jeho hmotnost, která činila 477 mg. To znamená, že stupeň rozkladu minerálu měl hodnotu 0,159, tj. 15,9 %.

P ř í k l a d 2

Stanovení stupně rozkladu modrého zirkonového pigmentu ($99,5\% \text{ZrSiO}_4$) bylo provedeno v produktech po rozkladu pigmentu alkalickým tavením se sodou za teploty 1 100 °C po dobu 1 h, kdy bylo k rozkladu 2 g pigmentu použito 5 g sody (bezvodý Na_2CO_3). Směs po rozkladu

byla v teflonové misce opatrně přelita 58 g loužicí kapaliny obsahující 40 g kyseliny fluorovodíkové hmot. koncentrace 35 % a 18 g kyseliny sírové hmot. koncentrace 39 % a vzniklá suspenze byla odkuřována do sucha na elektrické pískové lázni při 250 °C. Odparek byl po zchlazení přelit 100 g kyseliny sírové hmot. koncentrace 20 % a nově vzniklá suspenze byla zahřáta k varu. Po zchlazení byl tuhý podíl ze suspenze oddělen a promyt dekantací, usušen při 150 °C. Byla stanovena jeho hmotnost, která činila 144 mg, což znamená, že stupeň rozkladu minerálu měl hodnotu 0,073, tj. 7,3 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob gravimetrického stanovení stupně rozkladu minerálu zirkonu a zirkonových pigmentů vyznačující se tím, že se oddělí nerozložený zbytek minerálu, resp. pigmentu z rozkladných produktů, jehož hmotnost se stanovuje a oddělení se provede loužením, kdy se na rozkladné produkty působí více než 15násobným, s výhodou 20 až 25násobným hmot. množstvím loužicí kapalné fáze, sestávající z 2,1 až 7 hmot. dílů, s výhodou 2,1 až 3 hmot. dílů kyseliny fluorovodíkové hmot. koncentrace 35 až 40 % a 1 hmot. dílu kyseliny sírové hmot. koncentrace větší než 25 % a menší než 40 %, při teplotě vyšší než 100 °C, s výhodou při teplotě 250 až 300 °C, do úplného odkouření kapalné fáze, přičemž loužení se s výhodou opakuje ještě jednou, vždy s použitím další kapalné loužicí fáze stejného složení a ve stejném množství jako bylo použito při prvním loužení nerozložený podíl zirkonu, resp. zirkonových pigmentů v rozkladných produktech zůstane v průběhu loužení v tuhé fázi, kdežto podíly rozloženého zirkonu, resp. zirkonových pigmentů přejdou buď do plynné fáze a vytěkají, nebo přejdou do kyselinové rozpustné fáze a proto se odparek dále přelije 20- až 200násobným, s výhodou 80- až 150násobným, hmot. množstvím zředěné kyseliny sírové, s výhodou hmot. koncentrace větší než 5 a menší než 15 %, vzniklá suspenze se zahřeje k varu a tuhá fáze představující čistý křemičitan zirkoničitý se z ní po zchlazení oddělí filtrací či sedimentací a po promytí vodou a usušení či přežehání se stanoví její hmotnost, která po vztažení na původní množství zirkonu, resp. zirkonového pigmentu, vzatého k rozkladu představuje stupeň rozkladu minerálu zirkonu, resp. zirkonového pigmentu.