

# Ćwiczenie nr 5.1 Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie portlandzkim, wyznaczenie modułów cementu

## Cel ćwiczenia

Ćwiczenie 5.1 jest kontynuacją ćwiczenia 4.1.

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z jedną z instrumentalnych metod analizy chemicznej – spektrofotometrią absorpcyjną, dalsza analiza składu cementu portlandzkiego oraz utrwalenie wiedzy o zależności właściwości cementu od modyfikacji procesu produkcji.

W trakcie ćwiczenia studenci:

- wyznaczają zawartość krzemionki w badanym cemencie metodą gravimetryczną
- wyznaczają zawartość tlenku żelaza w badanym cemencie metodą spektrofotometryczną
- obliczają zawartość tlenku glinu w cemencie
- obliczają moduły cementu
- przeprowadzają analizę poprawności składu mieszanki użytej do produkcji badanego cementu, proponując korektę składu.

## Aparatura i odczynniki:

- spektrofotometr Marcel Mini z monitorem i kuwetami pomiarowymi,
- 7 kolb miarowych 100 ml z korkami,
- pipeta jednomiarowa  $25 \text{ cm}^3$ ,
- pipeta wielomiarowa  $5 \text{ cm}^3$ ,
- zlewka z tworzywa  $250 \text{ cm}^3$ ,
- tryskawka z wodą destylowaną,
- biureta z roztworem wzorcowym żelaza o stężeniu  $7,5 \times 10^{-2} \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 / 1 \text{ cm}^3$ ,
- kwas sufosalicylowy 10%,
- bufor amonowy o  $\text{pH}=10$  (w butelce z dozownikiem).

## Wykonanie ćwiczenia:

Ćwiczenie składa się z 3 części:

### 1. Oznaczenie zawartości krzemionki w cemencie

- Odszukać pozostawione do wyschnięcia sączki z osadem z poprzedniego ćwiczenia 4.1.
- Pobrać od prowadzącego tygłę lub parowniczkę
- Zważyć parowniczkę na wadze z dokładnością  $0,001 \text{ g}$ . Wagę zanotować w sprawozdaniu ( $m_0$ ).
- Włożyć sączek do parowniczkę
- Przenieść parowniczkę pod dygestorium zapalić palnik gazowy i ogrzewając od spodu parowniczkę trzymaną za pomocą pincety doprowadzić do całkowitego spalania umieszczonego w parowniczkę sączka.
- Ostrożnie (żeby nie wyleciała zawartość parowniczkę) przenieść parowniczkę i umieścić, używając specjalnych

# Ćwiczenie nr 5.1

## Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie portlandzkim, wyznaczanie modułów cementu

szczypiec i rękawic ochronnych, w nagrzanym do ok.  $1000^\circ\text{C}$  piecu – należy bezwzględnie przestrzegać poleceń prowadzącego.

- Po ok. 1 godzinie wyjąć delikatnie parowniczkę z pieca (ponownie używając szczypiec i rękawic ochronnych) i trzymać w powietrzu przez ok. 5 minut, aż parowniczka ostygnie (zmieni kolor z pomarańczowego na biały)
- Umieścić parowniczkę w ekсыkatorze.
- Po upływie ok. 15-20 minut wyjąć parowniczkę z zawartością z ekсыkatora i zważyć na wadze z dokładnością 0,001 g, wynik zapisać w sprawozdaniu ( $m_1$ ).
- wykonać obliczenie procentowej zawartości krzemionki w cemencie ze wzoru:

$$S = \frac{m_1 - m_0}{a} \times 100\% \quad \text{gdzie } a - \text{ naważka cementu z ćwiczenia 4.1}$$

wynik zapisać w sprawozdaniu.

### 2. Oznaczenie zawartości tlenku żelaza w cemencie

#### A. Przygotowanie roztworów

- Do kolb miarowych o pojemności  $100 \text{ cm}^3$  oznaczonych numerami od 1 do 5 odmierzyć za pomocą biurety roztwór wzorcowy żelaza w ilości zgodnej z Tabelą 1.
- Do kolby miarowej oznaczonej symbolem "X" odmierzyć pipetą jednomiarową,  $25 \text{ cm}^3$  roztworu badanego cementu.
- Do kolb miarowych dodać następnie pipetą wielomiarową 10% roztwór kwasu sulfosalicylowego w ilości zgodnej z Tabelą 1, zawartość lekko wymieszać a potem dodać za pomocą dozownika (na butelce)  $10 \text{ cm}^3$  buforu amonowego o  $\text{pH}=10$ , zawartość lekko wymieszać.
- Sporządzone roztwory uzupełnić wodą destylowaną do nominalnej objętości kolby (do kreski), zatkać korkiem i starannie wymieszać.
- Odczekać ok. 15 minut do ujednorodnienia się roztworów. W tym czasie poprosić prowadzącego o zapoznanie z obsługą spektrofotometru.

Tabela 1. Proporcje składników roztworów do pomiaru zawartości żelaza

		Oznaczenie kolby						
		0	1	2	3	4	5	X
Roztwór wzorcowy żelaza $7,5 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^3$	$\text{cm}^3$	0	4	8	12	16	20	0
Roztwór cementu	$\text{cm}^3$	-	-	-	-	-	-	25
10% kwas sulfosalicylowy	$\text{cm}^3$	5	5	5	5	5	5	5
bufor $\text{pH}=10$	$\text{cm}^3$	10	10	10	10	10	10	10

# Ćwiczenie nr 5.1 Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie portlandzkim, wyznaczenie modułów cementu

## B. Pomiar absorbcancji

### UWAGA:

1. Nigdy nie dotykamy powierzchni gładkich kuwety pomiarowej.
2. Nigdy nie wkładamy mokrej kuwety do pomiaru.
3. Wartość absorbcancji odczytujemy z małego ciemnego pola po środku górnej części ekranu.
  - Minimum 30 min. Przed rozpoczęciem pomiarów włączyć spektrofotometr
  - Za pomocą klawiszy funkcyjnych  $\uparrow \downarrow$  wybrać z menu spektrofotometru program do pomiaru żelaza.
  - Zatwierdzić wybór klawiszem „Zatwierdź program”.
  - Przed pomiarem przepłukać kuwetę pomiarową wodą destylowaną z tryskawki, wytrzeć suchą bibułą powierzchnie zewnętrzne.
  - Przepłukać kuwetę pomiarową roztworem z kolby „0” poprzez kilkakrotne wlewanie i wylewanie roztworu.
  - Włożyć kuwetę z roztworem „0” do gniazda pomiarowego
  - Wyzerować spektrofotometr włączając klawisz „ZERO A” odczekać aż w polu odczytu absorbcancji pojawi się wartość  $0,000 \pm 0,001$ . Jeżeli wyświetlona wartość jest inna należy powtórzyć płukanie kuwety.
  - Po wyzerowaniu urządzenia przystąpić do pomiaru kolejnych roztworów od 1 do 5 za każdym razem płuczając kuwetę kilkakrotnie nowym roztworem. Kuwetę włożyć do gniazda pomiarowego i poczekać aż wartość absorbcancji pojawi się na ekranie monitora. Wyniki zanotować w dzienniku sprawozdań.
  - Przed przystąpieniem do pomiaru roztworu cementu „X”, przepłukać kuwetę wodą destylowaną a potem roztworem badanym. Włożyć kuwetę do gniazda pomiarowego. Wynik odczytać i zapisać.

## C. Wyznaczenie krzywej wzorcowej i zawartości żelaza w cemencie

- Na podstawie uzyskanych wyników z pomiaru kolb 1-5 wykreślić zależność absorbcancji od zawartości tlenku żelaza.
- Wykres sporządzić na papierze milimetrowym lub w programie Excel i dołączyć do sprawozdania.
- Odczytać z wykresu zawartość tlenku żelaza odpowiadającą absorbcancji uzyskanej dla roztworu cementu „X”.
- Przeliczyć procentową zawartość tlenku żelaza w badanym cemencie portlandzkim ze wzoru:

$$F = \frac{m_x \times R}{a} \times 100\% \quad \text{gdzie: } m_x - \text{masa tlenku żelaza w kolbie „X”}$$

$$R - \text{rozcieńczenie roztworu cementu}$$

$$a - \text{naważka cementu z ćw. 4.1.}$$

## 3. Obliczenie modułów cementu analiza wyników

- Mając obliczoną procentową zawartość w cemencie tlenku wapnia(C), tlenku żelaza(F), krzemionki(S) oraz zakładając, że pozostałe składniki cementu są na poziomie 2%, obliczyć zawartość w cemencie tlenku glinu(A) ze wzoru:

$$A = 100\% - (C+S+F+2)$$

# Ćwiczenie nr 5.1 Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie portlandzkim, wyznaczenie modułów cementu

- Obliczyć moduły badanego cementu portlandzkiego :

$$MH = \frac{C}{S + A + F}$$

$$MK = \frac{S}{A + F}$$

$$MG = \frac{A}{F}$$

- Porównać otrzymane wartości modułów z zalecanymi – **wyciągnąć wnioski**.
- **Zaproponować zmiany** składu surowcowego w celu polepszenia własności badanego cementu.

#### 4. Przykładowe zadanie – schemat wykonania.

Do analizy pobrano roztwór cementu dla którego w ćwiczeniu 4.1 uzyskano procentową zawartość tlenu wapnia  $C = 62,35\%$  oraz sączek z odfiltrowaną krzemionką. Naważka cementu a wynosiła 400 mg.

- Ze spalania sączka uzyskano masy :

$$m_0 = 35,124 \text{ g}$$

$$m_1 = 35,170 \text{ g}$$

- Obliczona zawartość krzemionki w cemencie wynosi:

$$S = [(35,170 - 35,124) / 0,4] \times 100\% = 11,50\%$$

- Z pomiaru na spektrofotometrze roztworu cementu uzyskano absorbancję  $A_x = 0,224$

Wartość odczytana z wykresu wzorcowego dla absorbancji 0,224 wynosi 1,12 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ponieważ próbka do pomiaru absorbancji była rozcieńczona 10 razy masa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w badanym cemencie wynosi  $10 \times 1,12 \text{ mg} = 11,2 \text{ mg} = 0,0112 \text{ g}$  co daje zawartość procentową  $F = (0,0112 / 0,4) \times 100\% = 2,8\%$ .

- Zawartość tlenu glinu  $A = 100 - (62,35 + 11,50 + 2,80) = 21,35\%$

- Moduły cementu wynoszą:

$$MH = 62,35 / (11,50 + 21,35 + 2,8) = 1,75$$

$$MK = 11,50 / (21,35 + 2,8) = 0,48$$

$$MG = 21,35 / 2,8 = 7,625$$

- Analiza wyników.

Uzyskana niska wartość modułu hydraulicznego praktycznie na granicy dopuszczalnych wartości wskazuje na niską wytrzymałość badanego cementu. Należy zdecydowanie podnieść wartość MH a ponieważ zawartość tlenu wapnia w cemencie jest wysoka należy zmniejszyć zawartość pozostałych składników, głównie tlenu glinu.

Moduł krzemianowy jest dramatycznie niski (powinien być powyżej 1,5) co świadczy o dużej tendencji do zbrzylenia się klinkieru podczas procesu spiekania i niskich parametrach użytkowych cementu. Należy

# Ćwiczenie nr 5.1 Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie portlandzkim, wyznaczanie modułów cementu

podnieść wartość modułu krzemianowego przez zmniejszenie zawartości tlenu wapnia i zwiększenia zawartości krzemionki.

Moduł glinowy jest zdecydowanie za wysoki co jest konsekwencją zbyt wysokiej zawartości tlenu glinu.

- Wnioski :

- zwiększyć we wsadzie zawartość piasku a zmniejszyć zawartość gliny.

## 5. Arkusz sprawozdania

### 5.1A. Fotokolorymetryczne oznaczanie tlenu żelazowego w cemencie

- metodą spektroskopową

Oznaczenie kolby	Objętość roztworu wzorcowego [cm <sup>3</sup> ]	Zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w kolbie m [mg]	Absorbancja/ekstynkcja A
0	0		
1	4		
2	8		
3	12		
4	16		
5	20		
X	0	Odczyt z wykresu	
Procentowa zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w cemencie $F = (m_s/a) \times 100\%$			

Obliczenia:  $m_s = 10 \times m = \dots\dots\dots \text{mg } \text{Fe}_2\text{O}_3$  , %  $F = (m_s/a) 100\% = \dots\dots\dots \% \text{Fe}_2\text{O}_3$  ; sporządzić wykres A(absorbancji) w funkcji zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w kolbie

gdzie a jest wielkością z ćwiczenia 4.1

Ćwiczenie nr **5.1** Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w cemencie portlandzkim, wyznaczenie modułów cementu

5.1B. Wyznaczanie modułów w badanym cemencie

Oznaczenie zawartości krzemionki $\text{SiO}_2$ w cemencie			
	Oznaczenie we wzorze	Jednostka	Pomiar
Naważka cementu (z ćwiczenia 4.1)	a	g	
Masa tygla przed wypaleniem	$m_0$	g	
Masa tygla z sączkiem po wypaleniu	$m_1$	g	
Zawartość krzemionki w gramach	$\Delta m$	g	
Procentowa zawartość krzemionki w cemencie	S	%	

$\Delta m = m_1 - m_0$ ;  $S = (\Delta m/a) \cdot 100\%$

Skład chemiczny badanego cementu					
Wzór chemiczny	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} + \text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
Oznaczenie	C	S	F	A	Z
Obliczona wartość [%]					2

$A = 100\% - (C + S + F + Z)$ ; założona wartość  $Z = 2\%$

Moduły cementu			
	MH	MK	MG
wartość zalecana	1,8 – 2,4	1,7 – 3,4	1,8 – 2,8
obliczona wartość			
<b>Wnioski – propozycje zmiany składu cementu i modułów</b>			

$MH = C / (S + A + F)$ ;  $MK = S / (A + F)$ ;  $MG = A / F$