

Oznaczanie zawartości SiO₂ w piasku chromitowym metodą spektroskopii w podczerwieni

A. Bobrowski, M. Holtzer*

Wydział Odlewnictwa, Akademia Górniczo-Hutnicza, Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Adres do korespondencji: E-mail: holtzer@agh.edu.pl

Received 20.05.2010; accepted in revised form 05.06.2010

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki oznaczania zawartości SiO₂ w piasku chromitowym oraz w regeneracji piasku chromitowego metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i metodą chemiczną. Ze względu na interferencyjne oddziaływanie składników badanych próbek z pasmem analitycznym, charakterystycznym dla krzemionki (798 i 779 cm⁻¹), do analizy przyjęto jako pasmo analityczne pasmo przy liczbie falowej 1080 cm⁻¹. Analiza regresji wykazała zadowalającą zgodność wyników uzyskanych metodą FTIR i metodą chemiczną, szczególnie przy wyższych zawartościach SiO₂.

Słowa kluczowe: Piasek chromitowy, Krzemionka, FTIR, Odlewnictwo

1. Wprowadzenie

Terminem „wolna krystaliczna krzemionka (WKK)” określa się krystaliczne odmiany dwutlenku krzemu, a mianowicie: kwarc, krystobalit i trydymit. W pyłach przemysłowych (WKK) występuje najczęściej w postaci kwarcu, bardzo rzadko w postaci krystobalitu i trydymitu [1]. Wszystkie krystaliczne odmiany krzemionki są ogólnie uznanym czynnikiem pylicotwórczym, a od kilkunastu lat uważa się je ogólnie także za czynnik rakotwórczy lub prawdopodobnie rakotwórczy (w zależności od kraju). Powszechnie w Polsce stosowaną metodą do oznaczania ilościowego WKK w pyłach przemysłowych jest metoda spektrofotometrii w zakresie światła widzialnego – nazywana metodą chemiczną [2]. Metoda ta jest czasochłonna (przygotowanie dużej ilości roztworów, stapianie pobranej próbki z odpowiednimi topnikami, prażenie w piecu, kilkakrotne rozpuszczanie powstałych osadów, sączenie i przemywanie) oraz wymaga pobrania do analizy stosunkowo dużej

ilości próbki (co najmniej 4 mg). Poza tym metody chemiczne nie można stosować w przypadku występowania w pyłach szkła, znacznych ilości fluorków i krzemionki bezpostaciowej. Z tego względu dla oznaczania krystalicznych odmian SiO₂ w próbkach o małej masie – nie przekraczającej 2 mg opracowano inne metody analityczne [3 – 8]. Należą do nich: metoda spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz metoda dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Wyniki oznaczeń krystalicznej krzemionki otrzymane każdą z powyższych metod są w różny sposób zależne od wielkości cząstek w analizowanej próbce, występowania krzemionki bezpostaciowej oraz innych składników i związanych z tym interferencji [4, 7-8].

Metody FTIR oraz XRD pozwalają na oddzielne oznaczenie głównych odmian krystalicznych krzemionki, tj. kwarcu, krystobalitu i trydymitu, natomiast metodą spektrofotometrii w świetle widzialnym oznacza się sumaryczną zawartość wszystkich form krystalicznej krzemionki. W Polsce do oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki w pyłach, poza metodą

spektrofotometrii w świetle widzialnym, zgodnie z normą [2], stosowana jest metoda spektroskopii w podczerwieni [9, 10].

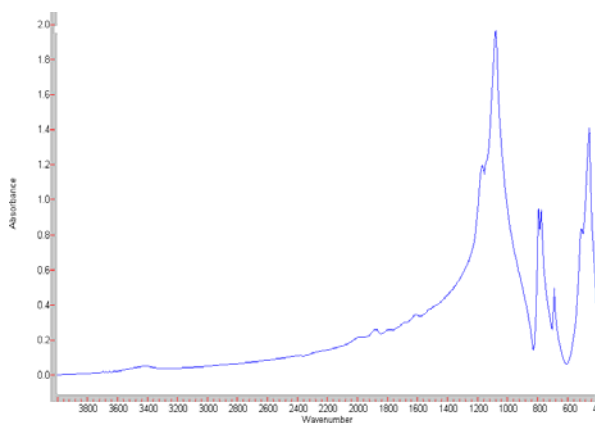
W artykule przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem metody spektroskopii w podczerwieni (FTIR) do oznaczania zawartości SiO₂ w materiałach stosowanych w przemyśle odlewniczym. Dotyczy to szczególnie regeneratu uzyskiwanego w procesie regeneracji mechanicznej mieszanki mas na osnowie piasku kwarcowego (masa wypełniająca) i piasku chromitowego (masa przymodelowa). Jako produkt uzyskuje się

oddzielnie regenerat kwarcowy oraz regenerat chromitowy, który może być zanieczyszczony obecnością SiO₂. Metoda powyższa może również być pomocna przy ocenie jakości świeżego piasku chromitowego. Maksymalna dopuszczalna zawartość SiO₂ w piasku chromitowym, a tym samym i w regeneracie, wynosi 1,5% [11]. Przy wyższych zawartościach krzemionki maleje odporność termiczna piasku chromitowego oraz pogarsza się dokładność wymiarowa.

Tabela 1.
Charakterystyka piasku wzorcowego Osiecznica OS 03/15

Skład ziarnowy		Analiza chemiczna	
Klasa ziarnowa, mm	Udział, % mas.	Składnik	Udział, % mas.
>1,0	0 – 0,2	SiO ₂	99,4
>0,5	5	Fe ₂ O ₃	0,015
0,1 – 0,5	90	TiO ₂	0,03
<0,1	5	Al ₂ O ₃	0,30
-	-	Wilgotność	0,2 – 5,5

Na rysunku 1 przedstawiono widmo FTIR otrzymane dla piasku kwarcowego Osiecznica, przyjętego jako wzorec w pełnym zakresie liczb falowych, natomiast na rysunku 2 w zakresie 1500-400 cm⁻¹.

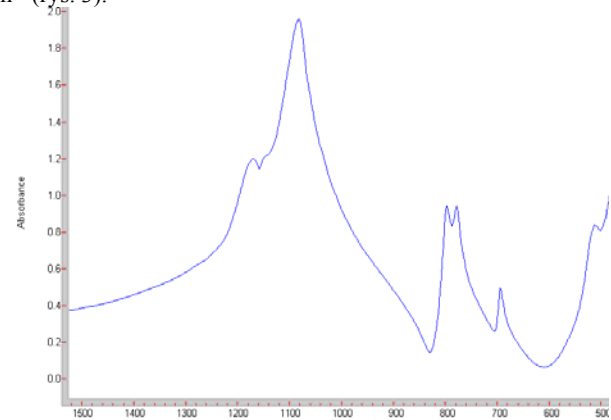


Rys. 1. Widmo piasku Osiecznica OS 03/15 kl. I

Badano 3 próbki świeżego piasku chromitowego (oznaczenie: I.2, II.2, III.2) oraz 3 próbki regeneratu piasku chromitowego (oznaczenie: I.5, II.5, III.5), uzyskanego jako produkt regeneracji mechanicznej mieszanki mas na osnowie piasku kwarcowego i piasku chromitowego, z separacją magnetyczną.

W spektroskopii w podczerwieni wykorzystuje się zjawisko selektywnej absorpcji promieniowania podczerwonego przez różne substancje. Analiza ilościowa oparta jest na zależności między absorpcją promieniowania, a zawartością oznaczanej fazy krystalicznej w próbce. W celu oznaczenia zawartości określonej substancji w badanej próbce należy wyszukać tzw. pasmo analityczne tzn. takie, które jest dostatecznie ostre, a nie pokrywa się z pasmami innych faz występujących w próbce. Najczęściej stosowanym pasmem analitycznym w przypadku ilościowego oznaczania kwarcu są dwa pasma absorpcji: 798

i 779 cm⁻¹, natomiast dla krystalobalitu pasma absorpcji: 796 i 622 cm⁻¹ (rys. 3).

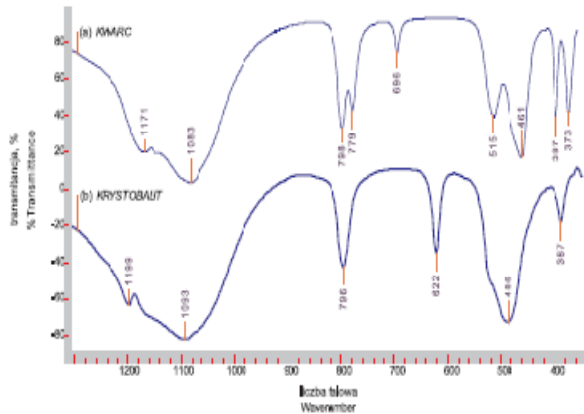


Rys. 2. Widmo piasku Osiecznica OS 03/15 kl. I (1500 – 400 cm⁻¹)

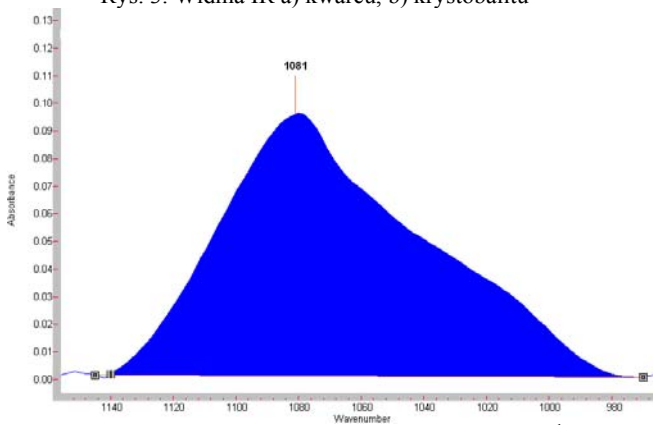
Z uwagi na silne oddziaływanie interferencyjne pasm pochodzących od piasku chromitowego, pasmo podwójne 798 i 779 cm⁻¹ w prowadzonych pomiarach nie mogło być traktowane jako pasmo analityczne do oznaczania ilościowego SiO₂ w piasku chromitowym i jego regeneracie. W związku z tym za pasmo analityczne przyjęto pasmo przy liczbie falowej 1080 cm⁻¹. Wówczas istnieje możliwość oznaczenia ilościowego krzemionki krystalicznej, jeżeli zawartość SiO₂ wynosi tylko 0,5%. Pasma to jest wtedy bardzo słabe, ale możliwe do wykrycia. Wraz ze wzrostem zawartości krzemionki obserwujemy wzrost intensywności tego pasma. Przy zawartości krzemionki powyżej 1% pojawia się pasmo podwójne 798 i 779 cm⁻¹.

Do oznaczania ilościowego SiO₂ w badanych próbkach piasku chromitowego i regeneratu chromitowego zastosowano metodę pomiaru pola powierzchni pod pasmem 1080 cm⁻¹, w zakresie 1140 – 970 cm⁻¹, które jest wprost proporcjonalne do zawartości SiO₂ w badanym materiale (rys. 4).

Jako czynniki zaburzające analizę kwarcu metodą FTIR uznaje się m. in. następujące minerały: skalenie, kaolinit, montmorillonit, wermikulit, muskowit, mullit, piryt, talk [7, 12, 13].



Rys. 3. Widma IR a) kwarcu, b) krystalitu



Rys. 4. Pomiar powierzchni pod pasmem 1081 cm⁻¹

Równocześnie przeprowadzono analizę ilościową SiO₂ w badanych próbkach metodą chemiczną według normy PN-91/Z-04018/04 [2].

2. Wyniki badań i ich omówienie

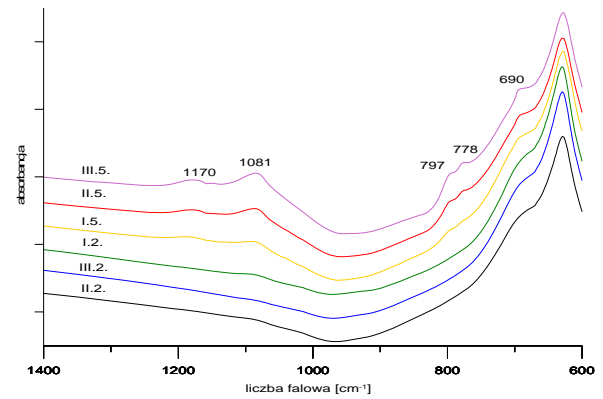
Uzyskane widma dla badanych próbek świeżego piasku chromitowego i regeneratu piasku chromitowego w zakresie liczb falowych 1400 – 600 cm⁻¹ przedstawiono na rys. 5.

W tabeli 2 zamieszczono wyniki analizy zawartości SiO₂ uzyskane metodą chemiczną oraz metodą spektroskopii FTIR.

Tabela 2.

Wyniki badań zawartości SiO₂ w piaskach chromitowych

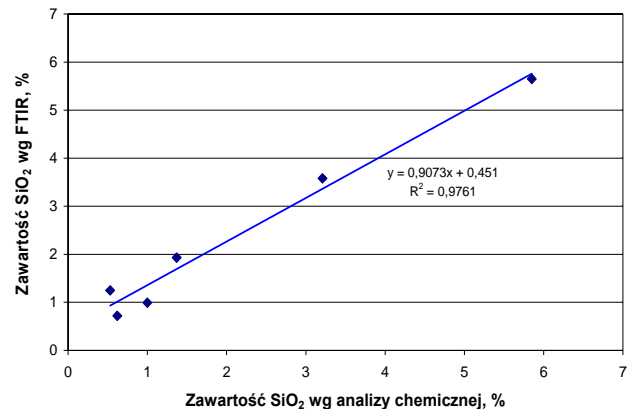
Próbka badana	Piasek chromitowy świeży			Regenerat piasku chromitowego		
	I.2	II.2	III.2	I.5	II.5	III.5
Zawartość SiO ₂ metodą FTIR, %	0,988	1,253	0,72	1,928	3,581	5,645
Zawartość SiO ₂ metodą analizy chemicznej, %	1,00	0,53	0,62	1,37	3,21	5,85
Odchylenie standardowe	0,048	0,182	0,075	0,158	0,072	0,162
Względne odchylenie standardowe, %	4,877	14,537	10,457	8,281	2,014	2,863



Rys. 5. Widma FTIR piasków chromitowych (I.2, II.2, III.2) oraz regeneratów piasku chromitowego (I.5, II.5, III.5) w zakresie liczb falowych 1400-600 cm⁻¹

Wyniki uzyskane metodą FTIR, szczególnie w zakresie wyższych zawartości SiO₂, są porównywalne z wynikami metody chemicznej. Względne odchylenie standardowe metody FTIR wahało się w granicach 2 – 14%, przy czym można zauważyć pewną prawidłowość: im wyższe zawartości krzemionki tym mniejsze względne odchylenie standardowe.

Na rys. 6 przedstawiono wykres współzależności średnich wyników oznaczeń SiO₂ metodą chemiczną i metodą FTIR. Wyznaczony współczynnik regresji wskazuje na dobrą zgodność wyników uzyskanych obydwojema metodami.



Rys. 6. Porównanie średnich wyników oznaczeń zawartości SiO₂ metodami: chemiczną i FTIR

3. Wnioski

1. Fourierowska spektroskopia w podczerwieni (FTIR) umożliwia oznaczanie zawartości SiO₂ w świeżym piasku chromitowym oraz regeneracie uzyskiwanym z mas mieszanych: na osnowie piasku chromitowego i piasku kwarcowego i może służyć do wstępnej oceny jakości tych materiałów.
2. Z uwagi na silne oddziaływanie interferencyjne pasm pochodzących od piasku chromitowego, pasmo podwójne 798 i 779 cm⁻¹ w prowadzonych pomiarach nie mogło być traktowane jako pasmo analityczne do oznaczania ilościowego SiO₂ w piasku chromitowym i jego regeneracie. W związku z tym za pasmo analityczne przyjęto pasmo przy liczbie falowej 1080 cm⁻¹.
3. Zadawalająca zgodność wyników otrzymanych metodą chemiczną i metodą FTIR występuje w przypadku zawartości SiO₂ powyżej 1%.
4. Duży wpływ na wyniki uzyskiwane metodą FTIR ma wielkość cząstek w analizowanych próbkach. Jak stwierdzono w pracy [7] najwyższą absorbcję promieniowania IR wykazują cząstki kwarcu o średnicy około 2 μm, natomiast absorbcja IR cząstek o średnicy od kilkunastu do 20 μm jest 5-7 krotnie niższa.

Praca finansowana przez MNiSW w ramach projektu badawczego Nr N N507 370835 realizowanego w latach 2008-2010.

Literatura

- [1] Polska Norma PN-91/Z-04018/01. Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki. Postanowienia ogólne i zakres normy.
- [2] Polska Norma PN-91/Z-04018/04. Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.
- [3] U. Kołodyńska, Spektrofotometryczna metoda oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki zawartej w pyłach przemysłowych występujących w powietrzu na stanowiskach pracy. Prace CIOP, Rok XL, zeszyt 146, (1990), 201-219.
- [4] A. Maciejewska, Wolna krystaliczna krzemionka – możliwości i ograniczenia wykrywania oraz oznaczania w pyłach metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FT-IR). Medycyna Pracy, 2001, 53; 5; 337-341.
- [5] A. Maciejewska, I. Szadkowska-Stańczyk, G. Kondratowicz, Wolna krystaliczna krzemionka (WKK) – porównanie metod jej oznaczania w pyłach całkowitych. Medycyna Pracy, 2005; 56 (1); 1-8.
- [6] A. Maciejewska, Podstawy oceny narażenia zawodowego na pył krystalicznej krzemionki w Polsce i na świecie. Medycyna Pracy 2007; 58 (4); 327-344.
- [7] R.D. Foster, R.F. Walker, Quantitative Determination of Crystalline Silica In Respirable-size Dust samples by Infrared Spectrophotometry. Analyst, 1984; 109, 1117-1127.
- [8] D.K. Smith, Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods. Powder Diffraction, 1997; 12; 200-227.
- [9] Polska Norma PN-91/Z-04018/02: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym na stanowisku pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.
- [10] Polska Norma PN-91/Z-04018/03: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe respirabilnym na stanowisku pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.
- [11] Polska Norma PN-91/H-11007. Piasek chromitowy.
- [12] R. Bhaskar, J. Li, L. Xu, A Comparative Study of Particle Size Dependency of IR and XRD Methods for Quartz Analysis. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1994, 55; 605-609.
- [13] J. Ojima, Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. J. Occup. Health. 2003; 45; 94-103.

Determination of the SiO₂ content in a chromite sand by the infrared spectroscopy

Abstract

The results of determination of the SiO₂ content in a chromite sand and in a reclaimer chromite sand by the infrared spectroscopy (FTIR) and by the chemical method, are presented in the paper. Due to the interference of components of the investigated samples with the analytical band characteristic for silica (798 and 779 cm⁻¹), the band at a wave number of 1080 cm⁻¹ was accepted as the analytical band in examinations. The regression analysis exhibited the satisfactory compatibility of the results obtained by the FTIR method and by the chemical one, especially at the higher SiO₂ content.

Keywords: Chromite sand, SiO₂ analysis, FTIR method, Foundry