

Možnosti využitia termoevolučnej metódy pri stanovovaní obsahu uhlíka a jeho jednotlivých foriem v horninách

Zuzana Kubínová¹, Štefan Kuzevič², Žofia Kuzevičová²

Possibilities of applying the thermoevolution method for the estimation of carbon content and structure in the materials

Determination of total carbon content in rock materials by the classical chemical analysis is difficult. Also, EDAX or WDX analyses do not permit to determine the content of carbon. Besides the determination of total carbon content, the knowledge of individual forms of carbon is of value in many analytical application fields. Such knowledge can be used, for example, to discern between various elemental carbon forms, on between free and bound carbon, to determine organic forms of carbon, etc. The analyzer LECO RC-412 (Corp. St. Joseph Michigan, USA) has been developed to fulfill the above mentioned requirements, which employs infrared spectrometry. Thermoevolution method is used as the principle of equipment operation which is based on the fact, that individual forms of carbon react with oxygen forming carbon oxides at different and quite specific temperature levels.

LECO RC 412 is fastest and most efficient equipment for the qualitative and quantitative determination of various forms of carbon using infrared spectrometry.

Simplest way of qualitative analysis is to use the single-phase temperature profile when the furnace is set to rise the temperature from 100 °C to 1000 °C with the rate of 20 °C per minute. It is used for the analysis of unknown sample with the various carbon content.

This kind of analysis points out the temperatures at which the individual forms of carbon are released. After the forms of carbon were determined, it is possible to set the program for the quantitative analysis by selecting the proper time interval and temperature.

Key words: thermoevolution method, carbon content, carbon forms

Úvod

Stanovenie celkového obsahu uhlíka v horninách klasickou chemickou analýzou je obtiažne. Ani využitie energiovo-disperznej a vlnovo-disperznej analýzy neumožňuje stanoviť tohoto daného prvku. V mnohých analytických aplikačných oblastiach má okrem stanovenia celkového uhlíka veľký význam aj znalosť jeho jednotlivých foriem. Jedná sa napr. o rozlíšenie rôznych elementárnych foriem uhlíka, rozlíšenie a stanovenie voľného a viazaného uhlíka, stanovenie organických foriem uhlíka, atď. na pokrytie uvedených požiadaviek bol vyvinutý analyzátor LECO RC-412 (Corp. St. Joseph Michigan, USA), využívajúci infračervenú spektrometriu, ktorého podstatou je termoevolučná metóda, založená na poznatku, že rôzne formy uhlíka a jeho rôzne zlúčeniny reagujú s kyslíkom tak, že vznikajú oxidy uhlíka pri rôznych a pomerne špecifických teplotných hladinách (Ďurišinová a kol., 1997).

Princíp použitej metodiky

Pri termoevolučnej metóde sa využíva poznatok, že všetky molekuly, okrem dipólových (O₂, H₂, N₂), sa absorbujú v infračervenom pásme.

Pretože rôzne zložky sa neabsorbujú rovnakým spôsobom, infračervená spektrometria je zvlášť užitočná pre kvalitatívne a kvantitatívne chemické analýzy. Vzorky sa môžu analyzovať v oxidačnej (O₂) alebo v inertnej (N₂) atmosfére (Ďurišinová, Ďurišin a Kyseľová, 1997).

Energia žiarenia prechádza cez vzorku, vytvára sa infračervené absorbné spektrum. Pretože všetky molekuly majú charakteristické spektrum, môže sa stanoviť identita a kvalita jednotlivých zložiek.

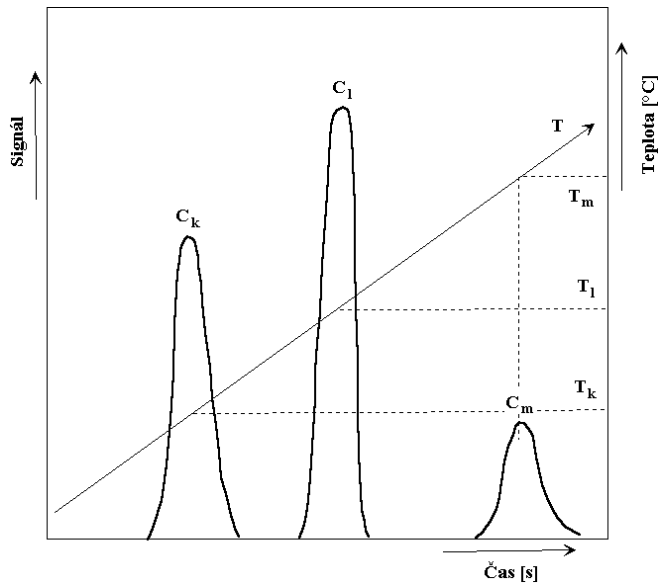
V bunke infračerveného detektora vyžaruje energia z nichrómového drôtu pri teplote na 850°C. Radiačná energia, ohraničená pri 85 Hz, vstupuje do bunky cez okienko z fluoridu vápenatého a prechádza cez meraciu komôrku bunky, ktorá obsahuje nosný alebo merací plyn. Plyny pri prechode cez komôrku bunky absorbujú infračervenú energiu a vytvárajú spektrum. Energia vychádza z komory bunky cez druhé okienko z fluoridu vápenatého do kondenzačného kúpeľa a na detektor. Detektor sníma zmeny energie medzi nosným a meraným plynom a stanovuje koncentráciu CO₂ a po prepočítaní zobrazuje na displeji ako obsah uhlíka (Ďurišinová a kol., 2000).

Metodika práce

Analyzovaná vzorka sa zahrieva podľa vhodného teplotného programu v prúde O₂. Kontinuálne, v závislosti na teplote, sa detekuje množstvo oxidov uhlíka metódou infračervenej spektrometrie. Nositeľom

¹ RNDr. Kubínová Zuzana, SjF TU, ul.Letná 9, 043 84 Košice.

² Ing.Kuzevič Štefan, Ing.Kuzevičová Žofia, Fakulta BERG TU, Park Komenského 19, 043 84 Košice.
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 17.4.2001)



Obr.1. Tzv. uhlíkové spektrum foriem uhlíka C_k , C_l a C_m ; teploty T_k , T_l a T_m jednotlivých píkov určujú typ uhlíkovej fázy, plochy píkov sú úmerné obsahu uhlíka príslušnej fázy.

Fig.1. C-spectrum form carbon C_k , C_l and C_m ; temperature T_k , T_l and T_m individual peaks define type carbonization stage, surface peaks they are measured quantity equivalent stage.

analytickej informácie o zložení analyzovanej vzorky z hľadiska prítomnosti a obsahu jednotlivých foriem uhlíka je v prípade termoevolučnej metódy tzv. uhlíkové spektrum (obr. 1).

Toto spektrum dokumentuje oxidačné procesy spojené s tvorbou CO_2 , ktoré prebiehajú v reakčnom systéme vzorky - kyslíková atmosféra pri postupnom zvyšovaní teploty reakčného systému. Analyzovaná vzorka sa zahrieva podľa vhodného teplotného programu v prúde kyslíka v spaľovacej peci a kontinuálne v závislosti na teplote sa detekuje množstvo vzniknutých oxidov uhlíka. Výšky jednotlivých píkov identifikujú typy prítomných foriem uhlíka a plochy píkov sú úmerné ich obsahu.

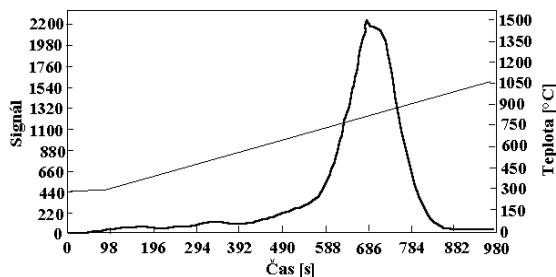
Aplikáciou termoevolučnej metódy môžeme získať kvantitatívnu a kvalitatívnu informáciu o formách uhlíka v priebehu niekoľkých minút (Ďurišin a kol., 1999).

Výsledky a diskusia

Z hľadiska petrografického a fyzikálno-chemického boli pre štúdium obsahu uhlíka

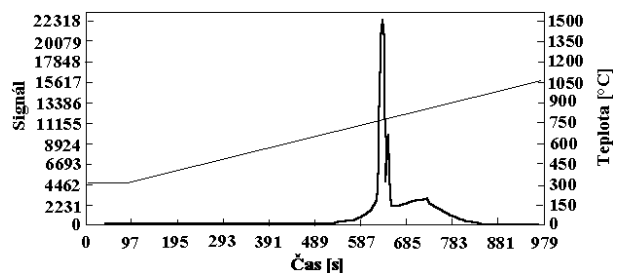
a jeho foriem vybrané najrozšírenejšie horniny Západných Karpát zo skupiny magmatitov, metamorfítov a sedimentov, a to:

1. nefelinický bazanit z lokality Konrádovce,
2. nefelinický bazanit z lokality Šomoška,
3. biotitická kremenná rula z lokality Branisko,
4. hyperstenicko-augitický andezit z lokality Ruskov,
5. ramsauský dolomit z lokality Malá Vieska,
6. kryštalický vápenec z lokality Tuhár,
7. wettersteinský lagunárny vápenec z lokality Včeláre.



Obr.2. C-spektrum nefelinického bazanitu z lokality Konrádovce (Rybár a kol., 1998).

Fig.2. C-spectrum of nefelinitic basanite from Konradovce (Rybár a kol., 1998).



Obr.3. C-spektrum nefelinického bazanitu z lokality Šomoška (Rybár a kol., 1998).

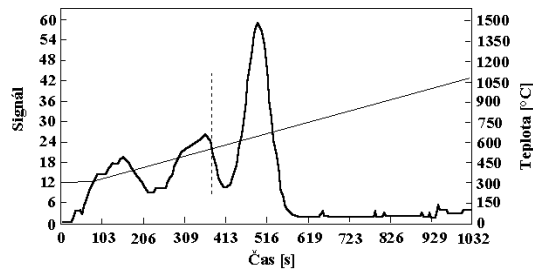
Fig.3. C-spectrum of nefelinitic basanite from Šomoška (Rybár a kol., 1998).

Vyhodnotením uhlíkového spektra (obr. 2) nefelinického bazanitu z lokality Konrádovce bolo zistené, že analyzovaná vzorka z kvantitatívneho hľadiska obsahuje 2,02 hmot. % uhlíka. Teplotná hladina piku identifikuje prítomnosť anorgonickej formy uhlíka.

Z plochy píkov C-spektra nefelinického bazanitu z lokality Šomoška (obr. 3) vyplýva, že jeho obsah je 1,82 hmot. %. Podobne ako u predchádzajúcej vzorky nefelinického bazanitu, aj tu sa stretávame iba s anorgonickou formou uhlíka.

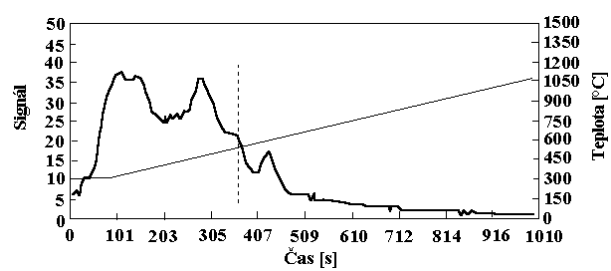
Veľmi zaujímavé z hľadiska stanovenia foriem uhlíka sú teplotné hladiny jednotlivých píkov zachytené na C-spektrách biotitickej kremennej ruly z lokality Branisko (obr. 4). V uvedenom prípade je kvalitatívny obsah

uhlíka veľmi nízky – predstavuje iba 0,288 hmot. %, ale na uhlíkovom spektre môžeme pozorovať okrem výraznej anorganickej formy uhlíka aj organickú.



Obr.4. C-spektrum biotitickej kremennej ruly z lokality Branisko (Rybár a kol., 2001).

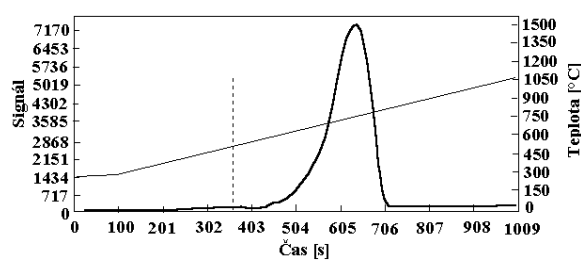
Fig.4. C-spectrum of biotitic-quartzitic gneisses from Branisko (Rybár a kol., 2001).



Obr.5. C-spektrum hyperstenicko-augitického andezitu z lokality Ruskov (Rybár a kol., 1999).

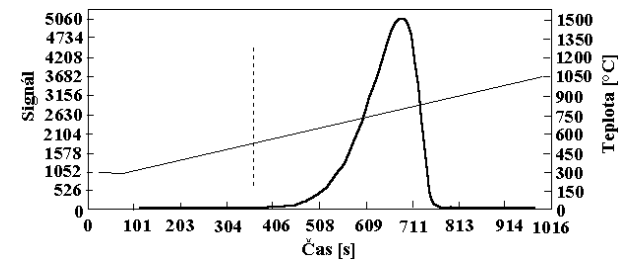
Fig.5. C-spectrum of hyperstenico-augitic andesite from Ruskov (Rybár a kol., 1999).

Analýzou vzorky hyperstenicko-augitického andezitu z lokality Ruskov bol stanovený na základe plôch pikov C-spektra (obr. 5) kvantitatívny obsah uhlíka na 0,160 hmot. %. Študovaná vzorka obsahuje z kvalitatívneho hľadiska anorganickú i organickú formu uhlíka.



Obr.6. C-spektrum ramsauského dolomitu z lokality Malá Vieska (Kyselová, 1998).

Fig.6. C-spectrum of ramsausic dolomite from Malá Vieska (Kyselová, 1998).



Obr.7. C-spektrum kryštalického vápenca z lokality Tuhár (Kyselová, 1998).

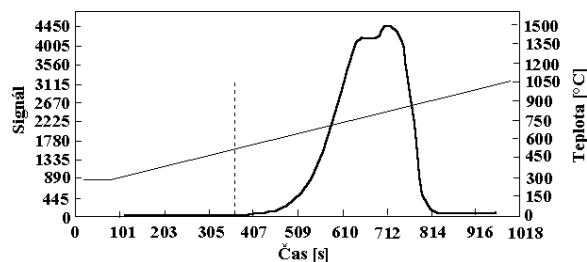
Fig.7. C-spectrum of crystalline calcite from Tuhár (Kyselová, 1998).

Vzorka ramsauského dolomitu z lokality Malá Vieska obsahuje na rozdiel od predtým sledovaných vzoriek pomerne vysoký obsah uhlíka – až 12,04 hmot. %. Ako vyplýva z vyhodnotenia C-spektra (obr. 6) teplotnej hladiny jeho jediného píku, je zaujímavé, že celý obsah je iba v anorganickej forme.

Zo skupiny karbonátov pochádza aj ďalšia skúmaná vzorka - kryštalický vápenec z lokality Tuhár. Kvantitatívny obsah uhlíka v sledovanej hornine je podľa očakávania dosť vysoký 11,00 hmot. %. Z vyhodnotenia teplotnej hladiny jeho jediného píku v C-spektre (obr. 7) vyplýva, že uhlík je v anorganickej forme. Z ďalších chemických analýz je zrejmé, že uhlík v sledovanej vzorke je viazaný najmä v uhličitan vápenatom.

Na základe vyhodnotenia C-spektra wettersteinského lagunárneho vápenca z lokality Včeláre (obr. 8) bol zistený celkový obsah uhlíka 11,40 hmot. %. Tak ako v prípade ostatných karbonátov, aj v tejto vzorke sa uhlík vyskytuje iba v anorganickej forme.

Anorganická forma uhlíka v študovaných horninách vyplýva z jeho viazanosti na oxidy. Organická forma, identifikovaná vo vzorkách biotitickej kremennej ruly z lokality Branisko a hyperstenicko-augitického andezitu z lokality Ruskov, pochádza pravdepodobne z impregnátor ropných uhľovodíkov, ktorými hornina nasiakla, alebo z uhlia, prípadne grafitu, ktorý sa dostal do hornín pri ich pohyboch.



Obr.8. C-spektrum wettersteinského lagunárneho vápenca z lokality Včeláre (Kyselová, 1998).

Fig.8. C-spectrum of wettersteinic lagunar calcite from Včeláre (Kyselová, 1998).

Záver

Prístroj LECO RC 412 je najrýchlejší a najúčinnejší prístroj pre kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie rôznych foriem uhlíka s využitím infračervenej spektrometrie.

Rôzne formy uhlíka môžu byť rozlíšené teplotou, pri ktorej sa oxidujú alebo prchajú

(uvolňujú sa). Takto sa získa teplotný profil, ktorý sa v každej fáze dá naprogramovať:

- počiatočná teplota - START TEMPERATURE,
- teplota ukončenia - END TEMPERATURE,
- rýchlosť stúpania teploty – RAMP,
- čas výdrže na teplote – HOLD.

Najjednoduchším spôsobom vykonávania kvalitatívnej analýzy je používanie jednofázového teplotného profilu, keď je pec nastavená na zvýšenie teploty zo 100°C na 1000°C rýchlosťou 20°C za minútu. Využíva sa to pri analýze neznámej vzorky, s rôznym kvantitatívnym obsahom.

Tento typ analýzy ukáže, pri akých teplotách sa zo vzorky uvoľňujú rôzne formy uhlíka. Potom, čo boli nájdené hľadané formy uhlíka, je možné realizovať program pre kvantitatívnu analýzu v danom časovom intervale s požadovanou teplotou (Ďurišinová a kol., 1999).

Literatúra

- ĎURIŠINOVÁ D., DIOSZEGIOVÁ H. a KYSEĽOVÁ K.: Stanovenie povrchového uhlíka termoevolučnou metódou. In: Zborník prednášok z vedecko-technickej konferencie, Stará Lesná, 1997, s. 171-178.
- ĎURIŠINOVÁ D., ĎURIŠIN J. a KYSEĽOVÁ K.: Determination of carbon content in moulding powders by thermoevolution method. In: Inf. conf. Analyses for geology and environment, Spišská Nová Ves, 1997.
- ĎURIŠINOVÁ D., ĎURIŠIN J. a KYSEĽOVÁ K.: Formy uhlíka v žiaruvzdorných uhlíkatých stavivách. In: Hutnícka analytika 2000, Nízke Tatry – Jasná, apríl 2000, s. 96 – 99.
- ĎURIŠINOVÁ D., ĎURIŠIN J. a KYSEĽOVÁ K.: Uhlík v hutníckych surovinách a produktoch. In: Hutní analytika '99, Malenovice, apríl 1999, s. 102-106.
- ĎURIŠIN J., KYSEĽOVÁ K. a ĎURIŠINOVÁ D.: Stanovenie uhlíka v liacích práškoch a oceľových pásoch. Acta Metallurgica Slovaca, 5, 1999, 3, 165-171.
- KYSEĽOVÁ K.: Zmeny vlastností hornín po ich pretavení. Doktorandská dizertačná práca, Fakulta BERG TU v Košiciach, 1998.
- RYBÁR P., KYSEĽOVÁ K., CEHLÁR M., ZACHAROV M. a SEKULA F.: Changes in the Properties of Remolten Biotitic – Quartzitic Gneisses from Branisko, Slovak Republik. Metalurgija, 40, Zagreb, 2001, 1, 51-56.
- RYBÁR P., KYSEĽOVÁ K., ZACHAROV M. a SEKULA F.: Zmeny vlastností hyperstenicko-augitického andezitu z lokality Ruskov. Acta Montanistica Slovaca, 4, 1999, 3, 245-252.
- RYBÁR P., KYSEĽOVÁ K., ZACHAROV M. a SEKULA F.: Changes of the structural and physico-chemical properties of the remolten nefelinic basanite. Metalurgija, 37, Zagreb, 1998, 4, 239-244.