

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Badanie wpływu procesu mineralizacji na stężenie żelaza w bentonitach

## *Investigation of the influence of mineralization process on the concentration of iron in bentonites*

Bartosz Brzózka, Martyna Kęпка, Sara Krzyżyk, Kacper Kuryśko

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W artykule opisano badania wpływu mineralizacji na stężenie żelaza w trzech próbkach bentonitu. Próbki zostały pobrane z zakładu CERTECH na trzech różnych etapach produkcji. Każdą z nich poddano mineralizacji różnymi kwasami: wodą królewską, stężonym i rozcieńczonym kwasem azotowym oraz kwasem solnym. Przygotowano przesącze i poddano je badaniu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Każdą próbkę badano dwukrotnie. Przedstawiono wyniki badań, wygenerowano wykresy rozkładu stężeń żelaza w zależności od użytego do mineralizacji kwasu.

**ABSTRACT:** The topic of the following article is the effect of mineralization on iron concentration in three bentonite samples. The samples were taken from the CERTECH factory at three different stages of production. Each was mineralized with different acids: aqua regia, concentrated and diluted nitric acid and hydrochloric acid. The filtrates were prepared and subjected to atomic absorption spectrophotometry. Each sample was tested twice. The results of the study are presented, and graphs of the distribution of iron concentrations depending on the acid used for mineralization were generated.

---

**Słowa kluczowe:** absorpcyjna spektrometria atomowa, bentonit, żelazo, mineralizacja,

### 1. Wstęp

Mineralizacja jest jedną z najczęściej wykonywanych procedur podczas analizowania próbek na zawartość metali. Mineralizacja jest to całkowity rozkład substancji organicznych i przejście pożądaných metali do roztworu w formie jonów. Istnieje kilka rodzajów mineralizacji, pierwszym historycznie była mineralizacja mokra, czyli ogrzewanie próbki w tyglach kwarcowych lub kolbach Kjeldahla z dodatkiem silnych kwasów, których zadaniem jest rozłożyć część organiczną i przeprowadzić metale do roztworu. Metoda ta jest coraz rzadziej stosowana, gdyż zgodnie z koncepcją zielonej chemii ogranicza się ilości użytych odczynników. W dzisiejszych czasach dużo powszechniejszymi metodami są metody suche, czyli takie w których nie stosuje się stężonych kwasów. W tym przypadku rozkład następuje poprzez temperaturę, co pozwala zmineralizować próbkę i przemienić ją w formę, która może być analizowana przy zastosowaniu metod instrumentalnych. Metody te to np. absorpcyjna spektroskopia atomowa, fotometria płomieniowa, czy spektrometry masowe. Jedną z najpopularniejszych metod mineralizacji jest mineralizacja mikrofalowa, tak zwana metoda bomby teflonowej. W przypadku tej metody, podobnie jak w przypadku metody mokrej, stosuje się kwasy nieorganiczne do rozkładu matrycy. Mineralizacja ta jest prowadzona w obiegu zamkniętym, a co za tym idzie, ilość kwasów jest mniejsza i nie ma ryzyka strat wynikających z lotności. Czas mineralizacji w przypadku mineralizacji mikrofalowej jest niższy niż w przypadku mineralizacji mokrej w tyglach na płytach grzewczych.

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi w środowisku jest jednym z bardziej istotnych zagrożeń dla fauny i flory, wpływa także na życie i zdrowie ludzi. Większość metali ciężkich takich jak nikiel, chrom, ołów lub kadm przedostało się do środowiska przez działalność człowieka, a dokładniej przez przemysł ciężki. W zależności z jakim metalem mamy do czynienia jego potencjał zagrożenia może

być różny. Przykładowo przyjmuje się, że stront posiada niskie zdolności toksyczne, a w przeciwieństwie do niego rtęć lub ołów posiadają bardzo wysoką toksyczność.

Proces mineralizacji w znaczący sposób wpływa na dokładność wyników badania zawartości metali w próbkach środowiskowych, przemysłowych, czy farmaceutycznych. Niewłaściwie przeprowadzenie mineralizacji może skutkować zaniżeniem wartości zmierzonej stężenia analitu w stosunku do wartości prawdziwej. Z tego powodu kluczowe jest odpowiednie dobranie kwasów użytych do mineralizacji w przypadku metody mokrej i metody bomby teflonowej. Ważne jest także dobranie odpowiedniego czasu i temperatury procesu. Każdy z tych parametrów powinien być odpowiednio dobrany w zależności od matrycy, która występuje w materiale badanym.

Najczęściej stosowanymi kwasami w mineralizacji mokrej są: kwas azotowy (V), kwas chlorowodorowy i kwas siarkowy. W przypadku gdy próbka zawiera krzemionkę powinno się użyć kwasu fluorowodorowego w celu rozpuszczenia cząstek stałych, które nie ulegną reakcji z pierwszymi trzema wymienionymi kwasami.

Bentonit to osadowa skała ilasta, która składa się w większości z montmorylonitu. Skała ta znalazła zastosowanie między innymi jako materiał, z którego wytwarza się nośniki nawozów, sorbenty, czy materiały używane w wiertnictwie.

Próbki, które zostały pobrane do badań, to bentonity używane przez firmę CERTECH do produkcji zwirków dla kotłów lub nośników nawozów, których zadaniem jest wzbogacanie gleby o odpowiednie substancje odżywcze. W przypadku nośników nawozów stężenie metali ciężkich może skutkować ich uwalnianiem do gleby, a następnie wbudowaniem się w rośliny. Tak zanieczyszczone rośliny mogą być później spożywane przez zwierzęta gospodarcze, co niekorzystnie wpłynie na zdrowie tych zwierząt, a co za tym idzie – na zdrowie ludzi spożywających ich mięso.

Żelazo jest jednym z najpowszechniej występujących pierwiastków z bloku d, z tego powodu jego stężenie w bentonitach jest wystarczające, by oznaczać je w sposób stosunkowo prosty przy pomocy atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Jego sole wykazują analogiczne właściwości do soli kadmu, rtęci lub niklu. Można więc założyć, że możliwe jest zbadanie wydajności mineralizacji tych pierwiastków przy użyciu żelaza zawartego w próbce. Jest to prostsze ze względu na większą zawartość żelaza. Procedura ta nie wymaga zateżnienia, a co za tym idzie jest szybsza oraz obarczona mniejszym błędem.

W celu oznaczanie metali w próbkach można użyć wielu technik pomiarowych, najpopularniejszymi z nich są voltamperometria, atomowa spektroskopia absorpcyjna (ASA) oraz fotometria płomieniowa. W tej pracy wykorzystano atomową spektroskopię absorpcyjną, ponieważ ta metoda dysponuje odpowiednią czułością i precyzją do oznaczania stężenia żelaza w pobranych próbkach. Metoda ta opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez swobodne atomy i polega na pomiarze natężenia promieniowania określonej długości fali które przechodzi przez rozpylone atomy pierwiastka którego stężenie jest oznaczane. Długość fali jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka i zależy od przejść elektronów walencyjnych między określonymi poziomami energetycznymi. Ta właściwość gwarantuje selektywność metody i ograniczenie interferencji. Roztwór zawierający analit jest wprowadzany do układu poprzez pompę na przykład perystaltyczną i dostarczany do atomizera którym jest palnik acetylen/powietrze. W atomizerze dzięki energii termicznej następuje odparowanie rozpuszczalnika, krystalizacja soli i jej dysocjacja na atomy które pochłaniają promieniowanie w zależności od długości fali. Mierzone jest natężenie strumienia promieniowania z lampy z katodą wnękową i natężenie promieniowania, które przeszło przez zdysocjowane atomy pierwiastków. Z zależności pomiędzy tymi wielkościami można określić stężenie analitu w roztworze badanym. Stężenie to można wyliczyć ze wzoru (1), który jest zgodny z prawe Lamberta-Beera:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc \quad (1)$$

gdzie:

A - Absorbancja [-]

I - Natężenie strumienia promieniowania po przejściu przez atomizer [-]

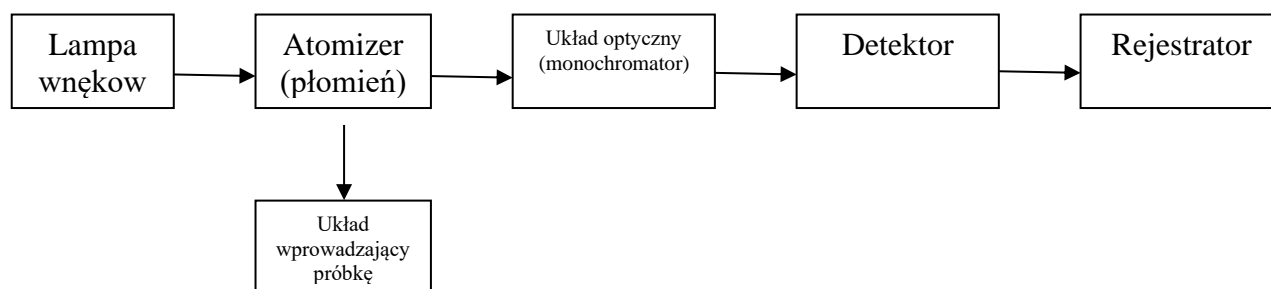
$I_0$  - Natężenie strumienia promieniowania lampy [-]

a - Współczynnik charakterystyczny dla każdej substancji [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]

b - Długość warstwy zdysocjowanych atomów [cm]

c - Stężenie badanego składnika [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

Schematyczny układ pomiarowy atomowego spektrometru absorpcyjnego został przedstawiony poniżej.



Artykuł ten ma na celu sprawdzenie wpływu kwasów zastosowanych w procesie mineralizacji na otrzymane stężenia żelaza w poszczególnych próbkach i wybraniu optymalnej metody mineralizacji bentonitu. Sprawdzone 4 warianty kwasów, były to: woda królewska, stężony kwas azotowy (V), stężony kwas chlorowodorowy i rozcieńczony kwas azotowy (V). Do oznaczenia zawartości żelaza wykorzystano atomową spektroskopie absorpcyjną.

## 2. Pobranie próbek

Próbki zostały pobrane podczas wizyty w firmie CERTECH, która posiada siedzibę i zakład w Niedomicach w województwie małopolskim nieopodal Tarnowa. Firma pozyskuje bentonity z kopalni położonych na terenie Słowacji. Zajmuje się ona przetwórstwem bentonitów do różnorodnych zastosowań np. do produkcji żwirków dla kotów, czy nośników nawozów. Teren zakładu jest widoczny na **Rysunku 1**.

Próbki pobierano na różnych etapach przeróbki kopaliny, zaczynając od surowca wyjściowego, który był hałdowany, aż po gotowy do pakowania produkt. Próbki pobrano przy pomocy polimerowych łyżek, co pozwoliło uniknąć zanieczyszczenia próbki metalami. Pojemnikami wykorzystanymi do przechowywania i transportu próbek do laboratorium były polimerowe woreczki strunowe. Próbki były pobrane z trzech różnych miejsc zakładu. Przykładem może być pierwszy pobór surowca, który był w formie hałdy (widoczny na **Rysunku 2**).



Rysunek 1. Teren zakładu firmy CERTECH.



Rysunek 2. Hałda surowca wyjściowego z której była pobrana próbka "X".

W Tabeli 1. przedstawiono osobę pobierającą próbkę, godzinę poboru, miejsce poboru i oznaczenie próbki wykorzystywane w dalszym opisie w tej pracy.

Tabela 1. Informacje o pobranych próbkach

Oznaczenie próbki	Miejsce poboru	Osoba pobierająca	Data i godzina poboru
KOPALINA X	Składowisko surowców	Martyna Kęпка	20.10.2022 10:30
GNIOTOWNIK Y	Linia produkcyjna	Kacper Kuryśko	20.10.2022 11:15
FINALNYPRODUKT Z	Pakownia	Sara Krzyżyk	20.10.2022 13:00

### 3. Przygotowanie próbek do mineralizacji

Próbki KOPALINA, GNIOTOWNIK i FINALNYPRODUKT ucierano w moździerz agatowym do momentu aż próbki były w postaci jednorodnego drobnoziarnistego proszku. Po każdej próbce moździerz był czyszczony w celu usunięcia pozostałości poprzedniej próbki. W przypadku próbki GNIOTOWNIK konieczne było suszenie materiału w suszarce POL-EKO-APARATURA SP.J. model SLN32SMART przez okres tygodnia w temperaturze 50°C. Po tym czasie utarto próbkę Y w moździerz analogicznie jak próbki X i Z. Rozdrobnione próbki przeniesiono do probówek typu Falcon. Odważono po około 1 g każdej z próbek w dwóch powtórzeniach przy pomocy wagi analitycznej RADWAG model AS 110/C/2 do tygli kwarcowych. Masy przedstawiono w **Tabeli 2**.

**Tabela 2.** Masy odważonych próbek.

Oznaczenie próbki	Masa [g]
KOPALINA Woda królewska/1	1.0200
KOPALINA Woda królewska/2	1.0347
KOPALINA Stężony HNO <sub>3</sub> /1	1.0557
KOPALINA Stężony HNO <sub>3</sub> /2	1.0163
KOPALINA Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /1	1.0959
KOPALINA Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /2	0.9929
KOPALINA HCl/1	1.0005
KOPALINA HCl/2	1.0569
GNIOTOWNIK Woda królewska/1	1.0536
GNIOTOWNIK Woda królewska/2	1.0599
GNIOTOWNIK Stężony HNO <sub>3</sub> /1	1.0694
GNIOTOWNIK Stężony HNO <sub>3</sub> /2	1.0284
GNIOTOWNIK Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /1	1.0233
GNIOTOWNIK Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /2	1.0234
GNIOTOWNIK HCl/1	1.0323
GNIOTOWNIK HCl/2	1.0170
FINALNYPRODUKT Woda królewska/1	0.9979
FINALNYPRODUKT Woda królewska/2	1.0233
FINALNYPRODUKT Stężony HNO <sub>3</sub> /1	1.0552
FINALNYPRODUKT Stężony HNO <sub>3</sub> /2	1.0548
FINALNYPRODUKT Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /1	1.0150
FINALNYPRODUKT Rozcieńczony HNO <sub>3</sub> /2	1.0516
FINALNYPRODUKT HCl/1	1.0364
FINALNYPRODUKT HCl/2	1.0766

### 4. Mineralizacja próbki

Użyte odczynniki:

- Kwas azotowy (V)
- Kwas chlorowodorowy
- Woda redestylowana

Użyty sprzęt:

- Pipety szklane o pojemności 5 i 10 ml
- Tygle kwarcowe
- Kolby miarowe o pojemności 50 ml
- Lejki szklane
- Sączki twarde

Na początku przygotowano roztwór wody królewskiej i roztwór rozcieńczonego kwasu azotowego (V). Następnie do tygli z odważoną próbką dodano 2 ml odczynnika który był używany w próbie i obserwowano gwałtowność reakcji, następnie dodawano 3 ml tego samego odczynnika. Użyte tygle przedstawiono na **Rysunku 3**.



**Rysunek 3.** Tygle podczas mineralizacji.

Czas mineralizacji został przyjęty jako 20 minut i po tym czasie w sposób ilościowy mineralizat wraz z osadem został przeniesiony do lejka z sączkiem twardym. Przesącz był zbierany do kolb miarowych o pojemności 50 ml. Układ filtracyjny został przedstawiony na **Rysunku 4**.



**Rysunek 4.** Układ do filtracji mineralizatu

Filtrat w kolbach dopełniono wodą redestylowaną do kreski. Wykonano ślepe próby odczynnikowe. Tak przygotowane roztwory poddano badaniu atomowym spektrometrem absorpcyjnym na zawartość żelaza.

## 5. Analiza ilościowa żelaza metodą atomowej spektrometria absorpcyjnej

### 5.1 Parametry pomiaru

Pomiary zawartości żelaza zostały przeprowadzone przy pomocy metody ASA, aparatem Perkin Elmer (model 3110 produkcji USA). Zastosowano metodą płomieniową z płomieniem acetylen-powietrze. Szerokość szczeliny monochromatycznej ustawiono na 0.2 nm, a długość fali na 248.3 nm. Użyto lampy z katodą wnątkową do oznaczania żelaza firmy Perkin Elmer.

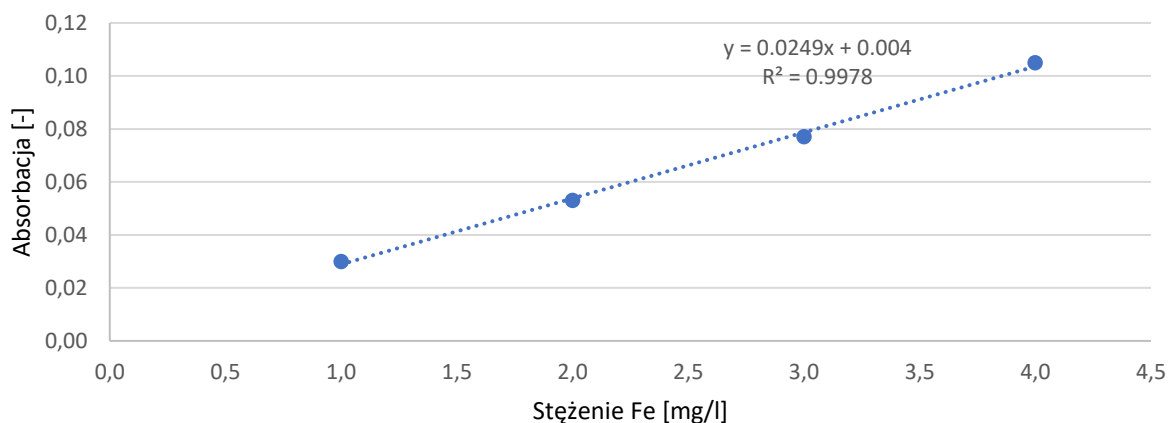
### 5.2 Kalibracja aparatu

W celu sporządzenia krzywej kalibracyjnej użyto roztworów wzorcowych żelaza o stężeniach 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l i 4 mg/l. Wyniki wartości absorpcji uzyskane dla poszczególnych stężeń żelaza kalibracyjnej przedstawiono w **Tabeli 3**.

**Tabela 3.** Pomiary do krzywej kalibracyjnej.

Numer wzorca	Stężenie żelaza [mg/l]	Absorbancja [-]
Wzorzec 1	1	0.03
Wzorzec 2	2	0.053
Wzorzec 3	3	0.077
Wzorzec 4	4	0.105

Wykorzystując otrzymane wartości absorpcji roztworów wzorcowych sporządzono krzywą kalibracyjną widoczną na **Rysunku 5**.



**Rysunek 5.** Krzywa kalibracyjna żelaza.

Otrzymany współczynnik korelacji jest wystarczający by przyjąć zależność za liniową. W dalszej części użyto widoczne na wykresie równanie kalibracyjne.

### 5.3 Wyniki pomiarów oznaczenia żelaza w próbkach

Wykonano odpowiednie rozcieńczenia by otrzymane wyniki absorpcji mieściły się w zakresie liniowości krzywej kalibracyjnej. Każda z trzech próbek była przygotowana dwukrotnie. Obliczone stężenia w poszczególnych próbkach, ich średnie wartości, odchylenia standardowe (SD) i względne odchylenia standardowe (RDS) odpowiednich wartości przedstawiono w **Tabeli 4**.

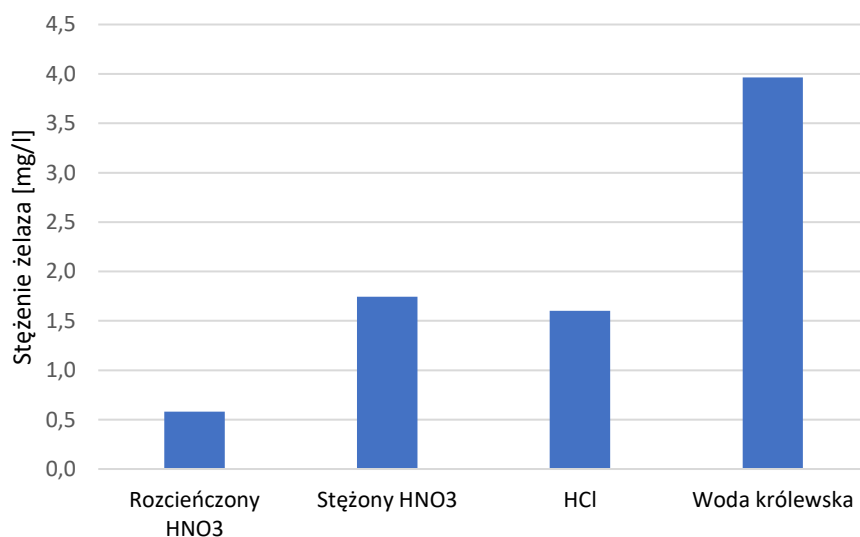
**Tabela 4.** Zestawienie otrzymanych stężeń żelaza w poszczególnych próbkach.

Rozcieńczony HNO <sub>3</sub>				
Oznaczenie	Stężenie żelaza [mg/l]	SD [mg/l]	Średnia [mg/l]	RSD [%]
Ślepa próba	0	0	0	-
KOPALINA/1	0.547	0.580	0.580	7%
KOPALINA/2	0.614			
GNIOTOWNIK/1	2.451	0.066	2.50	8%
GNIOTOWNIK/2	2.544			
FINALNYPRODUKT/1	1.180	0.086	1.266	3%
FINALNYPRODUKT/2	1.351			
Stężony HNO <sub>3</sub>				
Oznaczenie	Stężenie żelaza [mg/l]	SD [mg/l]	Średnia [mg/l]	RSD [%]
Ślepa próba	0.059	0	0	-
KOPALINA/1	1.801	0.004	1.745	0%
KOPALINA/2	1.808			
GNIOTOWNIK/1	2.662	0.129	2.474	5%
GNIOTOWNIK/2	2.404			
FINALNYPRODUKT/1	3.927	0.087	3.781	2%
FINALNYPRODUKT/2	3.753			
HCl				
Oznaczenie	Stężenie żelaza [mg/l]	SD [mg/l]	Średnia [mg/l]	RSD [%]
Ślepa próba	0.137	0	0	-
KOPALINA/1	1.724	0.014	1.601	1%
KOPALINA/2	1.752			
GNIOTOWNIK/1	2.704	0.023	2.544	1%
GNIOTOWNIK/2	2.658			
FINALNYPRODUKT/1	1.984	0.051	1.898	3%
FINALNYPRODUKT/2	2.086			

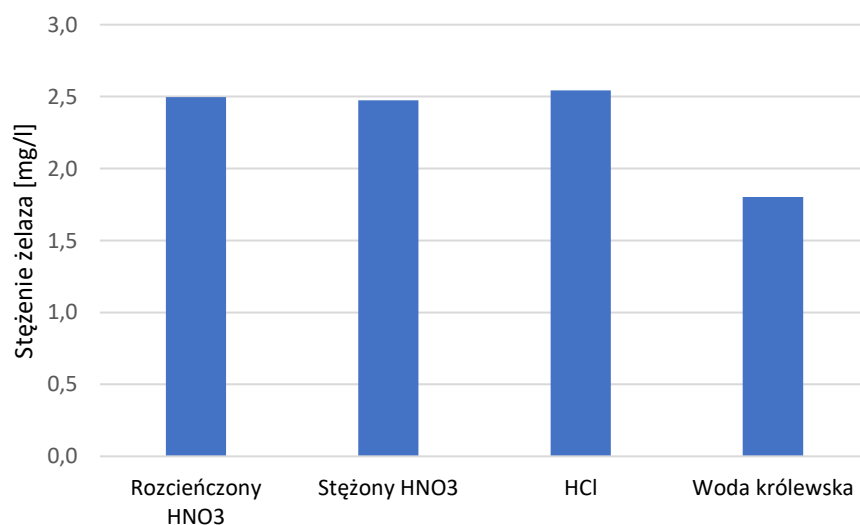


Tabela 4. c.d.

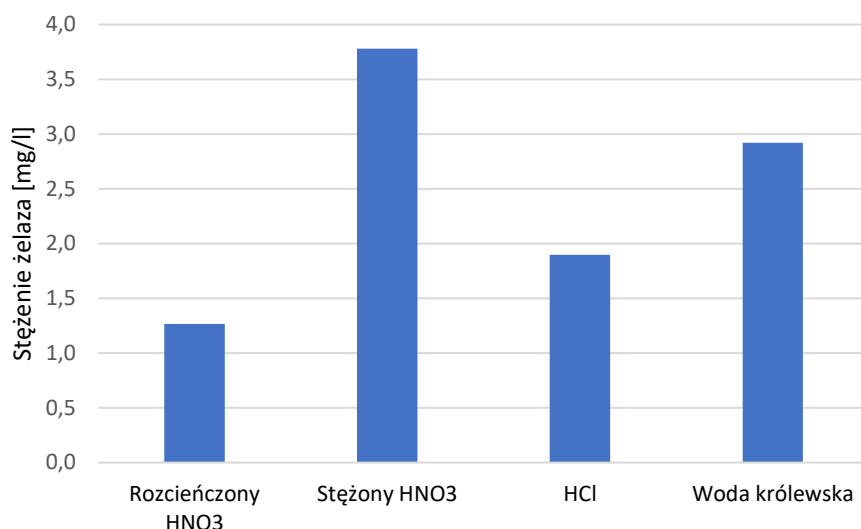
Woda królewska				
Oznaczenie	Stężenie żelaza [mg/l]	SD [mg/l]	Średnia [mg/l]	RSD [%]
Ślepa próba	0.126	0	0	-
KOPALINA/1	4.316	0.225	3.965	6%
KOPALINA/2	3.866			
GNIOTOWNIK/1	2.009	0.081	1.802	4%
GNIOTOWNIK/2	1.847			
FINALNYPRODUKT/1	3.302	0.255	2.921	9%
FINALNYPRODUKT/2	2.793			



**Rysunek 6.** Wpływ rodzaju kwasu stosowanego do mineralizacji mokrej na wartości stężenia żelaza w próbce KOPALINA



**Rysunek 7.** Wpływ rodzaju kwasu stosowanego do mineralizacji mokrej na wartości stężenia żelaza w próbce GNIOTOWNIK.



**Rysunek 8.** Wpływ rodzaju kwasu stosowanego do mineralizacji mokrej na wartości stężenia żelaza w próbce FINALNYPRODUKT

## 6. Podsumowanie i wnioski

Przebadano próbki bentonitu firmy CERTECH na trzech etapach produkcji żwirku dla kotów: KOPALINA X, GNIOTOWNIK Y, FINALNYPRODUKT Z. Oprócz żwirku dla kotów produkcja obejmuje również nośniki nawozów, które mają za zadanie wzbogacać glebę o odpowiednie substancje odżywcze. Celem badań było sprawdzenie zawartości żelaza w bentonicie na każdym z trzech etapów produkcyjnych oraz porównanie zawartości tego pierwiastka w zależności od zastosowania różnych kwasów podczas etapu mineralizacji próbek.

W celu przygotowania roztworów próbek użyto metody mineralizacji (**Rysunek 3**), a następnie sączenia w celu eliminacji frakcji nierozpuszczonej w formie osadu (**Rysunek 4**). Do badań stężenia żelaza wykorzystano metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Na początku przy użyciu czterech roztworów wzorcowych żelaza wykreślono krzywą kalibracyjną (**Rysunek 5**). Współczynnik determinacji uzyskanej krzywej kalibracyjnej wynosił 0.9978, na bazie czego można wnioskować, że kalibracja została przeprowadzona poprawnie, a zależność stężenia od absorbancji jest liniowa.

W celu zwiększenia wiarygodności pomiaru i zmniejszenia szansy popełnienia błędu, oznaczenie każdego typu próbek wykonano w dwóch powtórzeniach. Na podstawie danych zebranych w **Tabeli 4** można stwierdzić, że wyniki stężeń żelaza dla tych samych typów próbek były zbliżone, a odchylenie standardowe między poszczególnymi z nich nie przekraczało 9%. Można więc wnioskować, że roztwory zostały przygotowane poprawnie, z niewielkimi błędami wynikającymi prawdopodobnie z czynnika ludzkiego oraz użytej metody sączenia. Na sączkach (**Rysunek 4**) mimo wielokrotnego przemywania wodą destylowaną, mogły pozostać wraz z osadem niewielkie ilości żelaza, co miało wpływ na ostateczne stężenie żelaza w roztworze.

Analizując kolejno **Rysunek 6**, **7** oraz **8** widać zmianę stężenia żelaza występującego w poszczególnych próbkach. Końcowe stężenie w próbce kopaliny przedstawione na **Rysunku 6**, wskazuje na wzrost ilości jonów żelaza w roztworze proporcjonalnie z właściwościami utleniającymi użytego kwasów przy procesie krystalizacji. Wniosek ten potwierdza również porównanie wyników próbek, w których użyto kwas azotowy rozcieńczony i stężony. Można zauważyć, że na każdym z wykresów wartość stężenia żelaza dla kwasu stężonego była większa, co za tym idzie kwas ten powoduje przejście większej ilości jonów żelaza do roztworu z próbki, niż kwas rozcieńczony.

Dla próbki kopaliny, najwyższe stężenie uzyskano dla wody królewskiej, a znacznie mniejsze dla rozcieńczonego kwasu azotowego.

Dla próbki Gniotownika wyznaczone wartości stężenia jonów żelaza są bardzo zbliżone do siebie, niezależnie od rodzaju użytego do analizy kwasu. Można więc stwierdzić, że dla tego typu próbki maksymalne stężenie oznaczonych jonów z Gniotu wynosiło około 2.5 mg/l.

Zależności stężeń dla próbek finalnego produktu (**Rysunek 8**) nie zgadzają się z poprzednimi wnioskami. Próbka zmineralizowana za pomocą kwasu azotowego posiadała zdecydowanie najwyższe stężenia żelaza, przewyższające nawet próbkę przy której przygotowano użyto roztworu wody królewskiej. Może być to spowodowane zanieczyszczeniami lub dodatkami na końcowym etapie procesu wytwarzania do finalnego produktu, mogącymi w pewien sposób reagować z użytymi poszczególnymi kwasami.

Ostatecznie uwzględniając wszystkie wykresy przedstawiające stężenie żelaza w zależności od użytego kwasu przy mineralizacji, trudno jednoznacznie stwierdzić, który z nich jest najbardziej korzystny przy tego typu oznaczeniu. Dla każdej z trzech próbek zaobserwowano inne zależności, co podsuwa stwierdzenie, że dobór utleniacza powinien zależeć od badanego materiału.

## 7. Literatura

- [1] M. Gębski, Postęp Nauk Rolniczych nr 5/98