

METODE ODREĐIVANJA SLOBODNE KREMIČNE KISELINE

V. STUBIČAN

*Institut za medicinska istraživanja Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti,
Zagreb*

(Primljeno 3. VI. 1957.)

Dani su principi na kojima se osniva određivanje slobodne kremične kiseline. Za ta određivanja upotrebljavaju se danas kemijske, optičke i termičke metode, te u znatno manjoj mjeri metoda sedimentacije. Pored prikaza glavnije literature diskutirane su granice pojedinih metoda. Istaknuto je, da uzroke netočnosti kod kvantitativne analize smjesa, u kojima dolazi slobodna kremična kiselina, treba tražiti, kod mnogih metoda, u strukturnim poremećajima kod kristaliziranih modifikacija kremične kiseline, u svojstvima čestica visokog disperziteta i u svojstvima prisutnih silikata u određenoj smjesi.

Prethodna kvalitativna analiza rentgenom, metodom Debye-Scherrera, može nam mnogo pomoći pri izboru metode, koju ćemo primijeniti za određivanje slobodne kremične kiseline u konkretnom slučaju.

Silicijev ion dolazi u prirodi u nizu silikatnih spojeva, no često je on vezan u kristalnoj rešetci samo s kisikovim ionima. Takve spojeve silicija s kisikom zovemo slobodna kremična kiselina. Ona u prirodi dolazi u više polimornih oblika, i to kao kvarc, kristobalit, tridimit i opal. Kod svih polimornih modifikacija kremične kiseline dolaze silicijevi i kisikovi ioni vezani u tetraedrijskoj konfiguraciji, no međusobni položaj tih tetraedara je kod svake pojedine različit (1). Dok su kvarc, kristobalit i tridimit kristalizirani, dotle je opal amorfan.

Kako je slobodna kremična kiselina aktivni uzročnik oboljenja od silikoze, to je njezino kvantitativno određivanje u industrijskim prašinama od znatne važnosti za procjenjivanje potencijalne izloženosti radnika pri radu u takvim sredinama.

Taj problem nije uvijek jednostavan. Za kemičara on je stoga složen, što u većini slučajeva djelovanjem kemijskih agensa na složeni mineralni materijal dolazi do neselektivnog otapanja slobodne i vezane kremične kiseline (na pr. u glinencima, azbestu, kaolinitu i t. d.). Ako se, međutim, izaberu određeni agensi, koji vrše selektivno otapanje, onda često ta selektivnost zavisi o nizu fizikalnih i kristalo-kemijskih faktora (utjecaj veličine čestica, topljivosti polimornih modifikacija slobodne kremične kiseline i topljivosti silikata).

S druge strane, razvijene su i fizikalne metode za određivanje slobodne kremične kiseline, koje bilo same ili u kombinaciji s kemijskim metodama mogu poslužiti njezinu što točnijem određivanju u industrijskim prašinama.

Općenito se danas slobodna kremična kiselina određuje ovim metodama:

1. Kemijske metode
2. Optičke metode a) petrografska analiza
 b) rentgenska analiza
3. Termičke metode a) diferencijalno-termička analiza
 b) metoda taljenja
4. Sedimentacija.

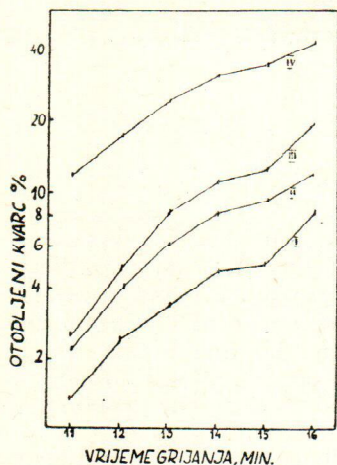
1. Kemijske metode

Kod primjene kemijskih metoda za određivanje slobodne kremične kiseline mogu se principijelno izabrati dva načina, i to da se izaberu takvi reagensi, koji otapaju samo slobodnu kremičnu kiselinu, a ostavljaju netaknute ostale minerale (2), odnosno takvi reagensi, koji otapaju sve ostale minerale, dok je slobodna kremična kiselina prema njima otporna. Ovaj drugi način pokazao se boljim i on omogućava u mnogim slučajevima kvantitativno određivanje slobodne kremične kiseline u industrijskim prašinama.

Tako su na pr. izrađeni postupci za određivanje slobodne kremične kiseline pomoću otapanja ostalih minerala silikofluorovodičnom kiselinom (3), fluorobornom kiselinom (4) odnosno fosfornom kiselinom (5, 6). Na istom se principu osniva upotreba dvaju reagensa, t. j. prvo se kalijevim bisulfatom razore prisutni silikati, a zatim se pri razaranju nastala koloidna kremična kiselina otopi djelovanjem natrijskog karbonata odnosno natrijskog hidroksida. Pretpostavlja se zatim, da kao netopljivi ostatak zaostaje kvarc (7, 8).

Među navedenim metodama naročito je pogodna ona, kod koje se upotrebljava kao reagens za otapanje fosforna kiselina. Tu metodu uveli su *H. Hirsch* i *W. Dawihl* (5), a zatim ju je kasnije razradilo nekoliko autora. Prema *N. A. Talvitiu* (9) uzorak, u kojemu se određuje kvarc, prosije se kroz sito od 200 mesha, a zatim se 0,5 g. tretira sa 85% fosfornom kiselinom u koničnoj staklenoj posudi od borosilikatnog stakla na specijalnom grijaču kod temperature 220–250° C kroz 12 min. Pritom fosforna kiselina prelazi u pirofosfornu, koja brzo otapa prisutne silikate. Pošto se otopina ohladila i razrijedila vodom, filtrira se kroz filter papir, koji se zatim spali u platinskom lončiću. Zaostala slobodna kremična kiselina isplina se na uobičajeni način fluorovodičnom kiselinom. Gubitak težine nakon isplinjavanja daje količinu slobodne kremične kiseline.

Isti autor iznosi rezultate ispitivanja topljivosti mnogih silikata, u fosfornoj kiselini, u ovisnosti o vremenu, iz kojih se vidi, da postoji čitav niz minerala, koji se potpuno otapaju u roku od 12 min. (na pr. amfiboli, hrisotil, kaolinit, haloazit, sericit, hornblenda, diopsid i epidot i t. d.), dok su drugi znatno otporniji. Tako na pr. u roku od 12 min. otapa fosforna kiselina, pod navedenim uvjetima, svega 74% talka, 70% albita, 28% silimanita, 3% berila i t. d. Produži li se vrijeme tretiranja uzorka, u kojemu su prisutni takvi minerali, dolazi do znatnog neselektivnog otapanja slobodne kremične kiseline, koje s druge strane zavisi i o veličini čestica, kako se to vidi na sl. 1.



Sl. 1. Gubitak kvarca kod otapanja u fosfornoj kiselini (9)

I. 200 mesha III. 2-10 μ
II. 10-20 μ IV. 0-10 μ

Istom metodom mogu se odrediti, u industrijskim prašinama, osim kvarca kristobalit i tridimit, iako oni rjeđe dolaze (10). Nešto modificiran postupak, pri otapanju mineralne probe, predlaže K. G. Schmidt (11). Otapanje probe vrši se u kvarcnom lončiću u bakrenom bloku, kod temperature od 250° C. Isti autor smatra, da metoda fosforne kiseline nije samo najtočnija među kemijskim metodama, nego je ona i točnija od mnogih optičkih metoda. Ona se tehnički lako izvodi, a obuhvaća veličine čestica koje se donedavna nisu mogle obuhvatiti bez fazno-kontrastnog mikroskopa. Isti autor ističe i manju točnost rezultata kod metode fosforne kiseline, ako namjesto kvarca u uzorku dolaze kristobalit ili tridimit. Lakše otapanje tih polimorfni modifikacija u fosfornoj kiselini uzrokovano je njihovom otvorenijom kristalnom strukturom. Interesantni su rezultati tog autora s obzirom na topljivost čistih uzoraka polimorfni modifikacija kremične kiseline. Tako na pr. K. G. Schmidt iznosi ove rezultate topljivosti:

Kvarcno brašno (Frechen), frakcija < 5 μ	
Ukupan SiO ₂ (Na ₂ CO ₃)	98,04%
Slobodna krem. kis. (H ₃ PO ₄)	90,29% (10 min.)
Gubitak nakon otapanja od 10 min. cca	8%

Tridimit, frakcija $< 5 \mu$

Ukupan SiO_2 (Na_2CO_3)	99,04%	
Slobodna krem. kis. (H_3PO_4)	80,06%	(10 min.)
.	79,43%	(10 min.)
Gubitak nakon otapanja od 10 min. cca	19%	

Kristobalit, frakcija $< 5 \mu$

Ukupan SiO_2 (Na_2CO_3)	99,90%	
Slobodna krem. kis. (H_3PO_4)	80,51%	(10 min.)
.	78,22%	(15 min.)
.	72,67%	(20 min.)
Gubitak nakon otapanja od 10 min. cca	19%	

Znatne se prednosti za kvantitativno određivanje slobodne kremične kiseline dobivaju, ako postoji mogućnost prethodnog kvalitativnog određivanja mineralnog sastava uzorka ren genografskom metodom. U tom slučaju možemo točnije ocijeniti vrijeme otapanja s fosfornom kiselinom, te kritički ocijeniti dobiveni rezultat s obzirom na utjecaj topljivosti prisutnih minerala i gubitaka slobodne kremične kiseline, koji ovisi u značajnoj mjeri o veličini čestica i prisutnoj modifikaciji.

2. Optičke metode

a) Petrografska analiza

Postoje neke optičke konstante koje služe za identifikaciju različitih minerala. Samo određivanjem više takvih konstanta moguće je sa sigurnošću izvršiti identifikaciju. I kod mineralne identifikacije oslanjamo se često na tipičnu kalavost, oblik čestica, boju i t. d. Te se osobine u mnogim slučajevima zadržavaju i u mikroskopskim dimenzijama.

Kod petrografske analize ima veliku ulogu polarizacijski mikroskop. On se razlikuje od običnog mikroskopa po tome, što ima dodatne dvije Nikolove prizme (kod nekih mikroskopa polaroid filtre) i rotirajući stol. Pomoću jedne od tih prizma (polarizator) dobiva se svjetlo, koje titra u jednoj ravnini, dok druga prizma (analizator) ima ravninu polarizacije okomitu na onu od polarizatora. Kad su obje prizme uključene u optički sistem, vidno je polje tamno (unakršteni nikol). Prisustvo nikola i rad unakrštenim nikolima od velike je važnosti kod mineralne identifikacije (12).

Optička svojstva važna za identifikaciju minerala jesu:

a) Indeks refrakcije kao mjera sposobnosti loma svjetla minerala. Amorfni minerali imaju isti indeks loma bez obzira na smjer prolaza svjetla. Kristalizirani minerali optički su jednoosni, dvoosni ili troosni, te imaju jedan, dva ili tri glavna indeksa refrakcije u smjerovima okomitim jedan na drugi.

b) Dvolom, kao razlika između maksimalnog i minimalnog indeksa refrakcije. Boje, koje se pojavljuju pod unakrštenim nikolima zavise o dvolomu, veličini čestica i njihovoj orijentaciji na mikroskopskom stoliću.

c) Pleohroizam je pojava mijenjanja boje, koju pokazuju neki minerali, ako se njihove čestice okrenu za 90° u polariziranom svjetlu.

d) Ekstinkcijski kut. Ako se stolić polarizacijskog mikroskopa okrene za 360° (unakršteni nikoli), svako mineralno zrno potamnjete će četiri puta u smjerovima, koji čine među sobom kut od 90° . Ti su smjerovi poznati kao ekstinkcijske pozicije. Potamnjenja nastaju zbog podudaranja glavnih vibracijskih ravnina kristala s vibracijskim ravninama nikola. Paralelna ekstinkcija nastaje, ako se optička os minerala podudara s kristalografskom osi. Ako se ne podudara, čestica nekog minerala ne će biti tamna pod unakrštenim nikolima, ako je orijentirana u ravnini polarizatora, već će potamnjenje nastati nakon njezina zaokretanja za određeni kut. Ekstinkcijski kut je najmanji kut za koji se čestica mora okrenuti iz ravnine polarizatora do položaja potamnjenja.

e) Elongacijski predznak odnosi se na produžene čestice u smjeru jedne osi. On je pozitivan, ako je smjer elongacije paralelan s optičkom osi, koja odgovara najvećem indeksu loma, a negativan, ako odgovara najnižem indeksu refrakcije.

Za identifikaciju kvarca u industrijskim prašinama petrografskom metodom važna su samo prva dva spomenuta svojstva, i to indeks refrakcije i dvolom, no ostala optička svojstva od bitnog su značaja za identifikaciju ostalih prisutnih minerala. Kristalinične modifikacije kremične kiseline imaju dva indeksa refrakcije i vrlo nizak dvolom, što se vidi iz daljih podataka:

Kvarc	Kristobalit	Tridimit
$N_O = 1.544$	$N_E = 1.480-1.484$	$N_X = 1.464-1.478$
$N_E = 1.553$	$N_O = 1.486-1.487$	$N_Z = 1.473-1.480$
$A = 0.009$	$A = -0.01-0.005$	$A = +0.001-0.005$

A = dvolom

N_O = indeks loma za ordinarnu zraku

N_E = indeks loma za ekstraordinarnu zraku

Dok su indeksi loma za kvarc fiksne vrijednosti, dotle oni kod kristobalita i tridimita variraju s obzirom na poremećaje u kristalnoj rešetci (13).

H. I. Ross i F. W. Sehl (14) oslanjajući se na podatke A. Knopfa (15), izradili su 1935. god. imerzijsku metodu za određivanje kvarca u mineralnim prašinama. Oni upotrebljavaju običan mikroskop s Whippleovom pločom, te broje mineralne čestice u dva posebna uzorka priređena s uljem od anisova sjemena (indeks refrakcije 1,54), odnosno s nitrobenzenom (indeks refrakcije 1,55). Da bi se razlučile čestice

kvarca od čestica ostalih minerala, oni upotrebljavaju princip t. zv. centralnog osvjetljenja, koji je u biti identičan s metodom Beckeove linije. (12). Taj se princip zasniva na idućem fenomenu: ako se mineral uroni u tekućinu istog indeksa loma, kao što je i njegov, onda će čestice tog minerala biti nevidljive. Ostale čestice drugih minerala, koji imaju drugi indeks loma, ponašaju se kao nepravilne leće. Ako čestica ima veći indeks loma od imerzijske tekućine, ona fokusira svjetlo u ravninu iznad nje; u protivnom slučaju ona fokusira svjetlo u ravninu ispod nje. U prvom će slučaju, ako se tubus mikroskopa malo podigne, čestice postati svjetlije, a u drugom slučaju tamnije. Postotak čestica kvarca u uzorku dobije se na taj način, da se u pripremljenom uzorku u imerzijskoj tekućini indeksa loma 1,54 odredi brojanjem čestica postotak onih, koje postaju svjetlije, kad se tubus podigne. Na taj se način dobije postotak čestica kvarca i svih onih čestica, koje imaju veći indeks loma od 1,54. Zatim se na isti način odredi postotak čestica, koje postaju svjetlije kod podizanja tubusa u uzorku prirednom s imerzijskom tekućinom indeksa loma 1,55. U tom se slučaju dobiva postotak čestica, koje imaju veći indeks loma od čestica kvarca. Odbijemo li drugu vrijednost od prve, dobivamo, prema tim autorima, postotak kvarcnih čestica s obzirom na ukupan broj čestica. Uz izvjesne aproksimacije moguće je tada, poznavajući razdiobu čestica, dobiti i težinski postotak kvarca u ispitivanom uzorku.

Ta se metoda može primijeniti i na mineralne prašine, koje sadržavaju dobro kristaliziran kristobalit ili tridimit uz izbor pogodnih imerzijskih tekućina.

Glavni prigovor toj metodi sastoji se u tome, što se ona zasniva na upotrebi samo jednog optičkog svojstva za identifikaciju, zbog čega se svi oni minerali, koji imaju indeks loma za ordinarnu zraku između 1,54 i 1,55, broje kao kvarc (na pr. plagioklasi).

Mnogo općenitiju metodu za petrografsku analizu prašina izradio je *C. R. Williams* (16). Taj autor upotrebljava za mineralnu identifikaciju više optičkih svojstava, i to indeks refrakcije, kut ekstinkcije i dvolom. Analiza se vrši pomoću polarizacijskog mikroskopa uz upotrebu niza imerzijskih tekućina indeksa loma od 1,420–1,770. Tehnika rada sastoji se u glavnim crtama u ovom: ako se određuje neki određeni mineral, na pr. kvarc, kojega su indeksi loma poznati (1,544, 1,533) odabere se kao i imerzijska tekućina ona, koja ima indeks loma 1,540. Ako je uzorak nepoznatog sastava, imerzijske tekućine se moraju odabrati probanjem. Na taj se način mogu identificirati mnogi minerali uzimajući u obzir i druga njihova svojstva (dvolom, boja, kalavost i t. d.). U mnogim slučajevima ta metoda zahtijeva veće mineraloško iskustvo i dobro poznavanje optičke mineralogije. Broje se samo čestice ispod 10 μ . Pod polarizacijskim mikroskopom identificira se i broji oko stotinu čestica u tri od pet polja. Za točnije kvantitativno određivanje taj autor predlaže, da se izvrši i disperzijska analiza, te da se na taj način odredi procenat čestica ispod i iznad 10 μ .

Idući primjer može poslužiti za bolje razumijevanje rada po toj metodi: jedan uzorak prašine, ispitan petrografski, pokazao je da sadržava kvarc, kalijev glinenac i biotit, te manje količine akcesornih minerala magnetita i cirkona.

Ti minerali imaju ove indekse loma:

Kvarc	1.544	1.533	
Kalijev glinenac	1.519	1.523	1.525
Biotit	1.616	1.670	1.670
Magnetit (neproziran)	2.42		
Cirkon	1.926	1.985	

Iz tih se podataka vidi, da će, ako uzorak uronimo u imerzijsku tekućinu indeksa loma 1.540, indeksi loma kvarca i biotita biti veći od indeksa loma tekućine, a indeksi loma kalijeva glinenca manji. Ocjenjivanje, da li mineral ima veći ili manji indeks loma od imerzijske tekućine, vrši se pod mikroskopom pomoću Beckeove linije. Na taj se način mogu odvojiti i odvojeno brojiti kvarc i kalijev glinenac. Biotit se može razlikovati od kvarca i kalijeva glinenca pomoću višeg dvoloma i indeksa loma. Zrna magnetita su neprozirna i na njih djeluje magnet, dok cirkon ima ekstremno visok dvolom i indeks loma.

Ta metoda ima svoju donju granicu s obzirom na veličine čestica, a ta granica zavisi o dužini vala upotrebljenog svjetla. Minerali niskog dvoloma kao kvarc i glinenci ne mogu biti identificirani tom metodom, ako su im čestice manje od 2μ , dok minerale visokog dvoloma (na pr. kvarcit) možemo identificirati, ako im je radius čestica veći od 1μ . Nije moguće tom metodom razlikovati ni minerale bliskog indeksa loma, na pr. kvarc i plagioklase, naročito u području veličina čestica manjih od 10μ . Autor ističe važnost petrografske metode za analizu industrijskih prašina, uz identifikaciju i brojanje čestica manjih od 10μ , koje su važne pri procjenjivanju opasnosti kod udisavanja.

Metoda, koju se izradili *W. D. Foster* i *H. H. Schrenk* (17), naročito je pogodna za petrografsko određivanje kvarca u veoma sitnim mineralnim prašinama. Ta se metoda osniva na upotrebi mikroskopa s tamnim poljem i u, konkretnom slučaju, kvarca na upotrebi imerzijske tekućine indeksa loma 1,56. U tom slučaju mogu se identificirati čestice kvarca i do $0,3 \mu$. I *G. Crossmon* (18) preporučuje određivanje kvarca u mineralnim prašinama pomoću metode tamnog polja ili pomoću faznog mikroskopa (19).

Kod upotrebe mikroskopa s tamnim poljem dužine vala svjetla, za koje je razlika indeksa refrakcije imerzijske tekućine i slobodne kremične kiseline mala, ne dolaze u oko, dok se ostalo svjetlo lomi i reflektira u objektiv. Oko vidi tada čestice slobodne kremične kiseline tipično obojene, a ta boja nastaje kao rezultat propuštanja odnosno

difrakcije svijetla raznih valnih dužina u mineralnim česticama. Taj autor u; otrebljava kod analize dva uzorka pripravljena sa dvije imerzijske tekućine (indeksi loma 1.544 i 1.533), koje dobiva miješanjem dietilen glikola i cinamaldehida po formuli:

$$V_1 n_1 + V_2 n_2 = V_x n_x \quad (1)$$

gdje su

V_1 i V_2 volumeni ishodnih tekućina

n_1 i n_2 indeksi loma ishodnih tekućina

V_x i n_x konačni volumen i indeks loma

Identifikacija kvarcnih čestica metodom tamnog polja može se ovako prikazati tabelarno:

Imerzijska tekućina (indeks loma)	Svijetlo	Boja kvarcnih čestica
1.544	obično	plava s malo crvenog
1.544	polarizirano	čestice orijentirane u smjeru indeksa 1.544 plave čestice orijentirane u smjeru indeksa 1.533 crvene

Identifikacija: sve čestice, koje mijenjaju boju od plave prema crvenoj ili obrnuto, kod okretanja analizatora za 90° indentificiraju se kao čestice kvarca.

Imerzijska tekućina (indeks loma)	Svijetlo	Boja kvarcnih čestica
1.533	polarizirano	čestice orijentirane u smjeru indeksa 1.533 tamnoplave
1.533	polarizirano	čestice orijentirane u smjeru indeksa loma 1.544 svijetloplave

Identifikacija: sve čestice, koje mijenjaju boju od tamnoplave do svijetloplave boje ili obrnuto, kod okretanja analizatora za 90°, indentificiraju se kao čestice kvarca.

U slučaju upotrebe kontrastno-faznog mikroskopa s tamnim poljem priprema je uzoraka jednaka kao i kod upotrebe mikroskopa s tamnim

poljem, no umetak fazno-kontrastnog dijela u objektiv uzrokuje tipične obojenosti na rubovima mineralnih čestica, i to:

Imerzijska tekućina (indeks loma)	Svijetlo	Boja kvarcnih čestica
1.544	nepolarizirano	plava s narančastim difrakcijskim rubovima,
1.533	„	svijetloplava s tamno crvenim rubovima
1.544	polarizirano	čestice orijentirane u smjeru indeksa loma 1.544 plave sa svijetlocrvenim rubovima čestice orijentirane u smjeru indeksa loma 1.533 plave sa žutim rubovima
1.533	polarizirano	čestice orijentirane u smjeru indeksa loma 1.533 plave s crvenim rubovima čestice orijentirane u smjeru indeksa loma 1.544 svijetloplave do žute

Identifikacija: sve čestice, kojih se boja rubova mijenja od crvene do žute ili obrnuto, kod okretanja analizatora za 90° , identificiraju se kao čestice kvarca.

Obje navedene metode daju i kvantitativne rezultate po težini s oko 10% točnosti, ako se čestice broje na Whippleovoj ploči i ako im se odredi približna težina iz veličine, uzevši u obzir, da je specifična težina kvarca 2,65, a da ostali prisutni minerali mogu imati specifičnu težinu između 2,5 i 3,0.

Time je znatno prošireno područje identifikacije i kvantitativne analize pomoću polarizacijskog mikroskopa i na onu veličinu čestica kvarca, koja je naročito interesantna s toksikološkog stajališta.

b. Rentgenska analiza

Za ispitivanje industrijskih prašina rentgenskim zrakama dolazi u obzir samo metoda po Debey-Scherreru (20). Ako snop rentgenskih zraka određene valne dužine padne na uzorak praha, koji se nalazi u jednoj kapilari bilo od specijalnog stakla ili od kolodija, jedan dio tih zraka proći će nepromijenjen, dok će drugi dio biti skrenut sa svog pravca zbog difrakcije na kristalnoj mrežici prisutnih kristala. Geometrijsko mjesto svih zraka, koje su nastale difrakcijom od istovrsnih kristalnih ploha, nalazi se na istoj kružnici, tako da na filmu, koji je kružno postavljen u određenoj udaljenosti od preparata, dobivamo karakteristične Debey-Scherrerove prstene. Ti prsteni služe za kvalitativnu, a u mnogim slučajevima i za kvantitativnu analizu.

Kvalitativna rentgenska analiza metodom Debey-Scherrera osniva se na Braggovim refleksijskim uvjetima, koji glase:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

gdje je

$$\begin{aligned} n &= \text{cijeli broj} \\ \lambda &= \text{valna dužina rentgenskog svjetla} \\ d &= \text{daljina među istovrsnim plohama} \\ \theta &= \text{kut difrakcije.} \end{aligned}$$

Za kvalitativnu analizu treba izmjeriti dijemetre Debey-Scherrerovih prstena na filmu, te iz formule 3 izračunati θ .

$$\theta \text{ (stupnjevi)} = \frac{45 l}{\pi r}, \quad (3)$$

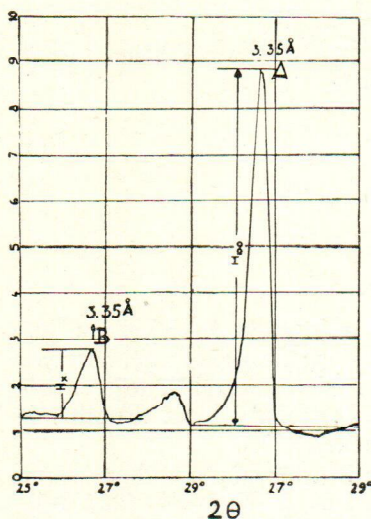
gdje je

$$\begin{aligned} l &= \text{dijametar prstena} \\ r &= \text{radius rentgenske komore.} \end{aligned}$$

Uvrstimo li izračunane vrijednosti za θ u formulu 2, dobivamo karakteristične planarne daljine za pojedini mineral. (Kod računanja d uzimamo za $n = l$, a za λ vrijednost, koja ovisi o upotrebljenoj antikati.) Karakteristične d za kvarc, tridimit, kristobalit i niz drugih minerala, možemo naći u specijalnim priručnicima (21).

Kvantitativno određivanje kvarca i drugih minerala u industrijskim prašinama razvili su 1936. god. *G. L. Clack* i *D. H. Reynolds* (22). Njihova tehnika, koja je kasnije doživjela niz modifikacija, sastoji se u primjeni t. zv. internog standarda. Ti autori upotrebljavaju CaF_2 kao materijal, koji se dodaje industrijskoj prašini u određenoj količini, te se nakon snimanja dobiveni film fotometriira. Odnos intenziteta jedne od najjačih linija kvarca ($d = 3,55 \text{ \AA}$) ispodređuje se s intenzitetom jedne bliske linije standarda CaF_2 ($d = 3,16 \text{ \AA}$). Sadržaj kvarca dobiva se tada iz baždarne krivulje, na kojoj je taj odnos intenziteta dan u ovisnosti o sadržaju kvarca u smjesama poznatog sastava. Prema tim autorima najmanja količina kvarca, koja se može odrediti na taj način, iznosi 1% uz točnost rezultata od $\pm 4\%$. Vrijeme ekspozicije, kod malih količina kvarca, vrlo je dugačko (3–6 sa'i), a upotreba internog standarda uzrokuje izvjesne teškoće kod mrvljenja i homogeniziranja. Taj su problem detaljnije studirali *J. W. Ballard*, *H. I. Oshry* i *H. H. Schrenk* (23), koji upotrebljavaju u analizu frakcije ispod 5μ , a kao interni standardi služe CaF_2 odnosno NiO . Oni su uspjeli smanjiti i vrijeme ekspozicije pomoću zastora za kolimaciju. *J. W. Ballard* i *H. H. Schrenk* (24) preporučuju, da se prvo utvrdi kvalitativni sastav mineralne prašine, a zatim da se izabere kao standard CaF_2 ili NiO . Kod fotometriiranja oni upotrebljavaju niz linija kvarca i standarda.

Uvođenjem rentgenskog spektrografa s Geigerovim brojačem (25) otvorene su nove mogućnosti za analizu smjesa u prašinama. Taj je instrument u uvjetima dobrog fokusiranja sposoban za točna kutna mjerenja i ima moć razdvajanja veću od one, koja se dobiva pomoću rentgenskih komora s filmom. Vrlo osjetljiv Geigerov brojač mjeri direktno intenzitete zraka difrakcije, pod određenim kutom, a time se izbjegava nesigurnost fotografskog odnosa između intenziteta s jedne strane, zacrnljenja i veličine zrna s druge strane.



Sl. 2. Maksimumi intenziteta linija kvarca (3.35 Å) dobiveni Geigerovim brojačem. A. Maksimum čistog kvarca B. maksimum kvarca u uzorku (27)

Na osnovi metode internih standarda H. P. Klug, L. Alexander i E. Kummer (26) izradili su metodu određivanja kvarca pomoću rentgena s Geigerovim brojačem. Kao mjeru intenziteta uzimaju ti autori produkt širine maksimuma intenziteta (mjereno u točki polovičnog intenziteta) i maksimalne visine intenziteta. Da bi se dobili reproducirajući rezultati, treba raditi s frakcijama ispod 15 μ . Rezultati dobiveni tom metodom točni su na $\pm 5\%$ apsolutne vrijednosti.

Isti autori razmatraju u svojoj radnji mogućnost direktnog određivanja kvarca bez upotrebe internih standarda, čime bi se izbjegla mučna izrada baždarnih krivulja. Kao glavnu teškoću kod takvog određivanja ti autori navode različitu apsorpciju kvarca i ostalog dijela uzorka. Sličnu metodu oni primjenjuju i za kvantitativno određivanje kristobalita i tridimita, uz napomenu, da se u tim slučajevima mogu očekivati manje točni rezultati.

L. L. Schmelzer (27) isporučuje rezultate dobivene direktnom rentgenskom metodom s rezultatima kvantitativnog određivanja kvarca metodom fosforne kiseline. Točnost direktne rentgenske metode procjenjuje taj autor na 5% apsolutne vrijednosti. Na sl. br. 2 prikazani su maksimumi intenziteta čistog kvarca i jednog uzorka, koji sadržava određenu količinu kvarca. Kod upotrebe direktne metode postotak kvarca dobiva se iz odnosa

$$\text{Kvarc } \% = \frac{H_x}{H_{100}} \times 100, \quad (4)$$

gdje su

$$H_x = \text{visina maksimuma intenziteta linije kvarca } d = 3,35 \text{ \AA} \text{ dobivena s uzorkom}$$

H_{100} visina maksimuma intenziteta kvarcne linije $d = 3,35 \text{ \AA}$ dobivena s čistim kvarcom.

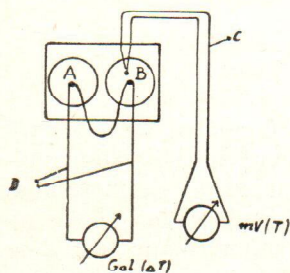
Najbolja slaganja dobiva isti autor između rentgenske direktne metode o'apanja s fosfornom kiselinom modificirane prema T. M. Durkanu (6).

Rentgenska metoda sve se više usvaja za analize industrijskih prašina, jer je brza i pouzdana, jer obuhvaća i najsitnije čestice, te pomoću nje dobivamo potpuni mineralni sastavi s vrlo malo materijala. Ona zatajuje kod kvantitativne analize, kad dolazi do strukturnih poremećenja. Kritiku primjene te metode kod analize kristobalita i tridimita u kvantitativnom smislu dao je O. Flörke (13) analizirajući veoma česte strukturne poremećaje kod tih modifikacija.

3. Termičke metode

a. Diferencijalno termička analiza

Kod diferencijalno termičke analize (d. t. a.) supstancije, koje pokazuju karakteristične termičke reakcije, griju se istovremeno istom količinom nekog inertnog materijala (na pr. $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$) u električnoj laboratorijskoj peći konstantnom brzinom (obično $10^\circ/\text{min}$). Oba se uzorka drže odvojeno u rupicama keramičkog ili metalnog bloka (sl. 3 A i B). Za vrijeme grijanja mjere se temperatura u peći (termoelementom C u inertnom materijalu), kao i temperaturna razlika između ispitivanog i inertnog uzorka (diferencijalni termoelementi sl. 3 D). Temperatura peći, odnosno razlika temperature ispitivanog i inertnog uzorka, mjere se električki i registiraju fotografski.



Sl. 3. Shematski prikaz diferencijalno termičke analize. Opis u tekstu

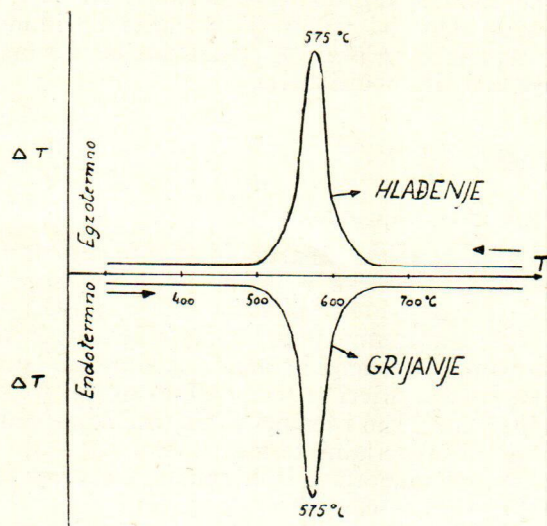
Termičke reakcije pojedinih supstancija nastaju zbog dehidracije, disocijacije, pojava novih faza, kristalnih promjena, sagorijevanja i t. d. One su bilo egzotermne ili endotermne. Poznavanje temperature odnosno temperaturnog područja kao i intenziteta toplinskih efekata omogućava, da se d. t. a. može upotrebiti za kvalitativnu identifikaciju mnogih minerala, a često i za kvantitativni rad.

Općenito je rezultati d. t. a. nanose kao krivulje (termograma), koje daju ovisnost razlike temperature (ΔT) između ispitivanog i inertnog uzorka o temperaturi peći (T).

Kod grijanja kristaliničnih modifikacija kremične kiseline kvarca kristobalita i tridimita dolazi do termičkih promjena zbog promjena u kristalnoj rešetci. Takozvane nisko temperaturne forme (α) prelaze u visoko temperaturne (β). Ti su prijelazi reverzibilni, uz apsorpciju topline

kod grijanja i odavanja topline kod hlađenja. Na sl. 4 dane su idealizirane krivulje d. t. a. za prijelaz $\alpha \rightleftharpoons \beta$ kvarca kod grijanja i hlađenja. Termički efekti (kod 575° C) kvarca relativno su vrlo maleni (3–4 cal/g), te su prema tome za njihovu registraciju potrebni vrlo osjetljivi diferencijalni termoelementi ili vrlo osjetljiv galvanometar.

Osjetljivost mjernja diferencijalne temperature može se povećati ukopčavanjem istosmjernog elektronskog pojačala između diferencijalni termoelemenata i galvanometra (28).



Sl. 4. Diferencijalno termičke krivulje kvarca kod grijanja (A) i kod hlađenja (B) (idealizirano)

Kvalitativan dokaz kristaliničnih modifikacija metodom d. t. a. vrlo je jednostavan, ako imamo pogodnu aparaturu. Taj je dokaz tom metodom vrlo jednoznačan, iako su te modifikacije u smjesi s mineralima, koji daju termičke efekte u istim temperaturnim područjima. Tako na pr. kaolinit, haloazit, antigorit, iliti i t. d. daju endoterman efekt zbog dehidratacije u temperaturnom području 500–620° C te smetaju kvalitativnom dokazu kvarca kod grijanja. No kako je prijelaz $\alpha \rightleftharpoons \beta$ kvarca reverzibilan, to se kvarc može dokazati pomoću egzotermnog efekta na 575° C kod hlađenja. Taj efekt, u tom području, ne pokazuje ni jedan drugi mineral.

Kod kvantitativnog određivanja pojedinih minerala pomoću d. t. a. mnogi istraživači (29) koreliraju količinu pojedinog minerala u smjesi s površinom diferencijalno termičkog maksimuma, dok drugi (30) po-

stavljaju baždarne krivulje na osnovi visine termičkog maksimuma, odnosno kosekansa kuta na vrhu tog maksimuma (31). *L. H. Berkelhamer* (32) primijenio je d. t. a. na kvantitativno određivanje kvarca u mineralnim smjesama. Prema tom autoru tom je metodom moguće odrediti kvarc sa 5% apsolutne točnosti, ako se pozna »vrsta kvarca« (u,otreba različitih baždarnih krivulja za flint, kvarcite i t. d.).

O. Preining i *J. A. Schedling* (33) određuju količinu kvarca iz maksimuma d. t. a. krivulja korelirajući visinu maksimuma s količinom kvarca. Ako su prisutne male količine kvarca u smjesama, onda ti autori preporučuju postupak postepenih dodataka kvarca prašini i ocjene prvotne nepoznate količine iz dobivenih visina diferencijalno termičkih maksimuma nakon dodatka (Beimengungsverfahren). Ispitani uzorci mineralnih prašina pomoću d. t. a. pokazali su gotovo identične rezultate s obzirom na količinu kvarca, kao i metoda fosforne kiseline. *J. A. Schedling* i *J. Wein* (34) primijenili su s uspjehom istu metodu na određivanje kvarca u abrazivima (SiC).

Vrijednost d. t. a. za kvantitativno određivanje kvarca kao i mnogih drugih minerala ne može se još potpuno kritički ocijeniti s obzirom na to, da se takva ispitivanja nalaze još u razvitku. No već dosadašnji rezultati pokazuju i slabosti te metode. Tako na pr. endotermni i egzotermni maksimumi prijelaza $\alpha \rightleftharpoons \beta$ kvarc pokazuju kod nekih primjeraka kvarca pomak s obzirom na temperaturu, što je prema *M. L. Keithu* i *O. Tuttleu* (35) uzrokovano prisustvom Ge, Ba, Al, Ti u krutoj otopini. Isti autori upozoravaju, da se dobivaju maksimumi vrlo različitog intenziteta ako se iz većeg kvarcnog kristala izrežu pojedini komadići iz raznih zona. Nedavno je *G. Nagelschmidt* (36) pokazao, da veličina termičkih maksimuma pada s veličinom čestica kvarcnih kristala.

R. W. Grimshaw i *A. L. Roberts* (37) utvrdili su, da je smanjenje termičkih maksimuma kvarca, kod malih veličina čestica, uzrokovana prisutnošću amorfnog sloja na površini kristala. Ako se taj sloj ukloni djelovanjem fluorovodlične kiseline, termički maksimumi postaju ponovo intenzivniji.

Kritiku mogućnosti kvantitativnog određivanja kristobalita i tridimita metodom d. t. a. dao je *O. Flörke* (13).

Ispitivanje mogućnosti kvantitativnog određivanja polimorfni modifikacija kremične kiseline metodom d. t. a. nalazi se u razvitku, pa će tek dalji radovi pokazati prednosti i granice te metode pri ispitivanju mineralnog sastava industrijskih prašina.

b. Metoda taljenja

God. 1943. izradili su *A. Salazar* i *L. Silverman* (38) metodu za određivanje kvarca u smjesama s drugim mineralima, koja se osniva na visokom tališću kvarca. Principijelno se ta metoda može primijeniti i za određivanje kristobalita i tridimita. Uzorak, koji se podvrgava taljenju

(kod oko 1500° C), a koji sadržava pored kvarca i druge minerale, kojima je talište većinom niže od tališta kvarca (1600° C), ispituju se zatim mikroskopski. Sve mineralne čestice, koje imaju relativno nisko talište, tale se i ostaju u obliku kuglica. Kvarc i ostali oblici slobodne kremične kiseline zbog visokog tališta zadržavaju prvotan nesferičan oblik. Brojanjem pod mikroskopom ukupnog broja čestica i čestica, koje nisu staljene, dobiva se procenat čestica slobodne kremične kiseline po broju čestica. Ako se odredi i razdioba čestica po veličini, može se na taj način dobiti i procenat kremične kiseline po težini.

Taljenje se vrši sa smjesom acetilena i kisika u aparaturi, koja se sastoji iz kontrolnog uređaja za acetilen i kisik, uređaja za raspršavanje uzorka, acetilenskog plamenika, tankostijenc čelične cijevi, gdje se vrši taljenje uz strujanje i elektrorecipitatora za precipitaciju produkta taljenja. Sami autori ispitali su velik broj uzoraka i, kako se moglo očekivati, neki minerali (minerali visokog tališta) ne formiraju kod 1500° C kuglice, te se kod brojanja pod mikroskopom broje kao slobodna kremična kiselina (korund, barit, garnierit, spineli, silicijev karbid i t. d.). Međutim, iako minerali visokog tališta interferiraju sa slobodnom kremičnom kiselinom, prethodnim taljenjem uzorka po metodi A. Salazara i L. Silvermana eliminiraju se mnogi minerali, te se ostatak može lakše identificirati petrografskom metodom s tekućinama raznih indeksa loma.

Navedena je metoda u principu vrlo jednostavna i brza, a s obzirom na zamisao vrlo duhovita. Ona ima izvjesnih prednosti pred petrografskom metodom, naročito što se tiče razlikovanja glinenaca i slobodne kremične kiseline u frakcijama manjim od 10 μ .

4. Sedimentacija

Ta se metoda osniva na razlici specifičnih težina pojedinih minerala. Izabiranjem takvih tekućina, koje imaju specifičnu težinu veću od specifične težine kvarca (2,65), moguće je centrifugiranjem istaložiti sve one minerale, koji imaju veću specifičnu težinu od tekućine. Upotrebimo li tada tekućinu specifične težine nešto manje od specifične težine kvarca, možemo zatim istaložiti centrifugiranjem kvarc. Metoda nije specifična, a odijeljene frakcije ne moraju biti čiste, *Sartorius* i *K. W. Jotten* (39) upotrebljavaju tu metodu za određivanje kvarca. Kao teške tekućine služe im acetilen tetrabromid i etilen bromid.

Ta metoda, sama za sebe, nema velikog izgleda za razvitak u tom smislu, da bi mogla poslužiti za kvantitativno određivanje slobodne kremične kiseline u industrijskim prašinama, jer je nespecifična i ovisi ne samo o razlici specifičnih težina, već i o nizu koloidno kemijskih utjecaja.

Literatura

1. Vidi na pr. *Eitel, W.*: Physical Chemistry of the Silicates, The University of Chicago Press 1954, str. 57.
2. *Foster, M. D.*: Geochim. Cosmochim. Acta, 3 (1953) 143.
3. *Kroph, A.*: U. S. Public Health Repts., 48 (1933) 183.
4. *Line W. R.* i *Aradine, P. W.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9 (1937) 60.
5. *Hirsch, H.* i *Dawihl, W.*: Ber DKG 13 (1932) 54.
6. *Durkan, T. M.*: J. Ind. Hyg. Toxicol., 28 (1946) 217.
7. *Florentin, D.* i *Heros, M.*: Bull. Soc. Chim. France, (1947) 213.
8. *Trostel, L. J.* i *Wynne, D. J.*: J. Amer. Ceram. Soc., 23 (1940) 18.
9. *Talvitie, N. A.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 23 (1951) 623.
10. *Brasch, J. K.*: J. Ind. Hyg. Quarterly 17, (1956) 65.
11. *Schmidt, K. G.*: Ber. DKG, 32 (1955) 402.
12. Vidi na pr. *Winchell, A. N.*: Elements of Optical Mineralogy, John Wiley and Sons. Inc. New York, 1937.
13. *Flörke, O.*: Ber. DKG, 32 (1955) 369.
14. *Ross, H. L.* i *Sehl, F. W.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7 (1935) 30.
15. *Knopf, A.*: Pub. Health, Rep., 48 (1933) 183.
16. *Williams, C. R.*: J. Indust Hyg. and Tox., 19 (1937) 44.
17. *Foster, W. D.* i *Schrenk, H. H.*: U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations 3368, 1938.
18. *Crossmon, G.*: Am. Indust. Hyg. Assoc. Quarterly, 12 (1951) 117.
19. *Crossmon, G.*: Science, 110 (1949) 237.
20. Vidi na pr. *Klug, H. P.* i *Alexander, L. E.*: X-ray Diffraction Procedures, John Wiley and Sons, New York 1954, str. 162.
21. Vidi na pr. *Torre de Assuncao, Carlos* i *Garrido, Julio*: Tables pour la determination des mineraux au moyen des rayons X, Lisbon 193.
22. *Clack, G. L.* i *Reynolds, D. H.*: Ind. Eng. Chem. Ed., 8 (1936) 36.
23. *Ballard, J. W., Oshry, H. I.* i *Schrenk, H. H.*: U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations 3520, 1946.
24. *Ballard, J. W.* i *Schrenk, H. H.*: U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations 3888, 1946.
25. *Friedeman, H.*: Electronics 18 (1945) 132.
26. *Klug, H. P., Alexander, L.* i *Kummer, E.*: J. Indust. Hyg. and Tox., 30 (1948) 166.
27. *Schmelzer, L. L.*: A. M. A. Arch. of Indust. Hyg. and Occup. Med., 3 (1951) 121.
28. Vidi na pr. *Beck, Am. Mineral.*, 35 (1950) 508.
29. Vidi na pr. *van der Marel, H. W.*: Am. Mineral. 41 (1956) 222; *Speil, S.* et al.: U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper No. 664, 1945.
30. Vidi na pr. *Grim, R. E.* i *Rowland, R. H.*: Am. Mineral., 27 (1942) 746, 801. *Vold, M. J.*: Analytical Chem. 21 (1949) 683.
31. *Bramao, L., Cady, J. G.* i *Hendrics, S. B.*: 4-th. Internat. Cong. Soil Sci., Part I, str 313, 1950. god.
32. *Berkelhamer, L. H.*: U. S. Bureau of Mines, Report of investigations 3762, 1944.
33. *Preining, O.* i *Schedling, J. A.*: Acta Phys. Austriaca, VIII (1953) 89.
34. *Schedling, J. A.* i *Wein, J. B.*: Staub, 31 (1953) 13.
35. *Keith, M. C.* i *Tuttle, O.*: Am. J. Sci., 1 (1952) 203.
36. *Nagelschmidt, G.*: Clay Minerals Bull., 2 (1953) 5.
37. *Grimshaw, R. W.* i *Roberts, A. L.*: Trans. Brit. Ceram. Soc., 52 (1953) 50.
38. *Salazar, A.* i *Silverman, L.*: J. Indust. Hyg. and Tox. 25 (1943) 139.
39. *Sartorius, F.* i *Jotten, K. W.*: Archiv für Hygiene und Bakteriologie, 115 (1935) 135.

Summary

METHODS FOR THE DETERMINATION OF FREE SILICA

The principles for the determination of free silica are presented. At present chemical, optical and thermal methods, and to a less considerable degree the sedimentation method are used. The limitation of these methods is discussed, and a review of the literature concerned is given. It is pointed out that the errors occurring in a number of methods for the quantitative analysis of the mixtures containing free silica seem to be due to the structural disorder of the crystallized modifications of free silica, to the properties of the particles of high dispersity, and to the properties of silicates contained in such mixtures.

A preliminary qualitative X-ray analysis by the Debey-Scherrer method can help a great deal in the choice of the method for the determination of free silica to be applied in a given case.

*Institute for Medical Research,
Zagreb*

*Received for publication
June 3, 1957*