

FeO-, Fe₂O₃- und SiO₂-Bestimmung im gleichen Aufschluss bei der Silikatanalyse

Autor(en): **Ayranci, B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **56 (1976)**

Heft 3

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-43699>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

FeO-, Fe₂O₃- und SiO₂-Bestimmung im gleichen Aufschluss bei der Silikatanalyse

Von *B. Ayranci*, Zürich *)

Mit 1 Figur und 2 Tabellen

Abstract

It is suggested that components such as FeO, Fe₂O₃ and SiO₂ could be determined from a single silicate solution: FeO colorimetrically as α , α' -Dipyridyl-complex and SiO₂ by means of AAS. Total iron could be determined either colorimetrically or by AAS.

A. Einleitung

Für die Bestimmung der Hauptkomponenten SiO₂, Fe₂O₃, FeO in Silikaten werden meistens drei unterschiedlich hergestellte Silikataufschlüsse verwendet, wenn die Analyse mit Hilfe der Schnellmethoden durchgeführt wird.

Für die SiO₂-Bestimmung wird die Probe alkalisch (üblicherweise mit NaOH oder Na₂CO₃) aufgeschlossen und die Schmelze in verdünnter HCl oder H₂SO₄ gelöst. Die kolloidal verteilte Kieselsäure wird in der Lösung entweder kolorimetrisch als Silikomolybdat-Komplex oder neuerdings mit Hilfe des AAS bestimmt.

Die Kieselsäure ist in kolloidaler Form instabil. Sie fällt leicht aus, weshalb sowohl kolorimetrische wie AAS-Bestimmungen etwas problematisch sind.

Auch werden die quantitativen AAS-Bestimmungen von SiO₂ durch die halbmetallischen Eigenschaften des Si und durch Interferenzen von Begleit-elementen ungünstig beeinflusst.

Die Proben werden zur Bestimmung von Gesamteisen häufig mit HF + HClO₄ oder HF + HNO₃ aufgeschlossen, und der Totaleisengehalt wird in der Lösung kolorimetrisch oder mit Hilfe des AAS gemessen.

Für FeO ist ein HF + H₂SO₄-Aufschluss notwendig, bei welchem die Oxidation durch Luftsauerstoff verhindert wird. Das dreiwertige Eisen (Fe₂O₃) errechnet sich dann aus der Differenz von Gesamteisen und zweiwertigem Eisen.

*) Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich.

Die Bestimmung des Totaleisens verläuft ohne besondere analytische Schwierigkeiten, jedoch treten bei der Bestimmung von FeO einige Probleme auf:

- a) Während der Zerkleinerung (Mahlprozedur) von Proben kann Fe(II) leicht zu Fe(III) oxidieren.
- b) Im weiteren werden die FeO-Resultate durch die inhomogene Korngrößenverteilung sowie durch die Verunreinigungen bei der Aufbereitungsarbeit verfälscht.
- c) Weitere Fehlerquellen sind die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) während des Aufschlusses, Unsicherheit bei der Titration und schliesslich Verunreinigungen der Chemikalien. Einige Möglichkeiten zur Behebung dieser Schwierigkeiten sind: Mahlen in Aceton, Arbeiten unter Luftabschluss (z. B. mit Hilfe von CO₂- oder N₂-Atmosphäre), moderne analytische Geräte, analysenreine Reagentien.

Eine weitere Herabsetzung der Fehler in der Eisenbestimmung könnte durch Verwendung ein und desselben Aufschlusses erreicht werden, was zudem noch eine zeitliche und wirtschaftliche Rationalisierung darstellte.

Die Tendenz der nasschemischen Analytik geht dahin, mit nur zwei Aufschlüssen alle Hauptkomponenten und gewisse Spurenelemente zu analysieren.

Bisher wurden Fe₂O₃ und FeO in einem einzigen Aufschluss folgendermassen bestimmt:

- a) Fe(II), Fe(III) (und Gesamteisen) im gleichen Aufschluss mittels polarographischen Messmethoden.
- b) Fe(II) und Fe(III) hintereinander: Zunächst FeO oder Fe₂O₃ für sich titrimetrisch, anschliessend nach Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) das gesamte Fe.
- c) FeO wird mit Hilfe organischer Komplexbildner aus dem Aufschluss extrahiert, anschliessend kolorimetriert. Dann wird das Gesamteisen bestimmt.

Der Aufschluss für die Eisenbestimmungen muss beide Oxidationsstufen des Fe enthalten, d. h. die Proben müssen unter Luftabschluss aufgeschlossen werden.

Im folgenden wird ein Aufschluss- und Analysenverfahren diskutiert, mit dem nicht nur FeO und Fe₂O₃, sondern dazu auch noch SiO₂ und bei Beachtung gewisser Modifikationen sogar viele weitere Haupt- und Nebenkomponten der Silikate bestimmt werden können.

B. Methodik

a) Aufschlusstechnik

In einem etwa 15 ml fassenden Teflonzylinder (Fig. 1) wird 0,200 g Probe mit zirka 1–2 ml ausgekochtem und entionisiertem H₂O befeuchtet und gut ver-

mischt. Dann werden 10 ml H₂SO₄ (25%) + 1 ml HF (40%) + 2–3 Tropfen H₃PO₄ (85%) zugefügt. Anstelle der verdünnten Schwefelsäure kann man auch 2,5 ml H₂SO₄ (konz.) nehmen und anschliessend mit 7,5 ml H₂O auffüllen.

Der Teflonzylinder wird mit einem Schraubdeckel verschlossen und mit einer N₂-Leitung verbunden. 5–10 Minuten lang wird mit N₂ gespült und die noch im Zylinder vorhandene Luft entfernt. Anschliessend wird die N₂-Leitung abgehängt und die Luftaustrittsöffnung im Deckel durch eine halbe Drehung des Deckels geschlossen.

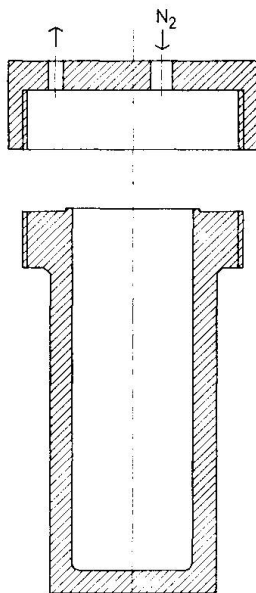


Fig. 1

Der Zylinder wird zur guten Durchmischung nochmals leicht geschüttelt. Dann wird das untere Drittel des Zylinders in ein Wasserbad von 80° C gesetzt. In Abständen von 15 Minuten wird der Zylinder geschwenkt oder vorsichtig geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden hat sich das Pulver im allgemeinen gelöst.

Der Zylinder wird mit kaltem Wasser gekühlt. Dann öffnet man, gibt 3 ml Borsäurelösung (5%) hinzu, schliesst wieder und schüttelt. Anschliessend wird der Inhalt in einen 200 ml fassenden Polyäthylenbecher gegeben, in welchem sich 50 ml H₂O und 7 ml Borsäurelösung (5%) befinden. Im allgemeinen erhält man eine klare Lösung. Eine eventuelle Trübung verschwindet meist nach kurzem Umrühren, da die entstehende HBF₄ (flüchtig und stark giftig) wesentlich stärker ist als HF. Die Lösung wird in einem Messkolben auf 250 ml gebracht.

In einer HF + H₃BO₃ + H₂SO₄ + H₃PO₄-Säuremischung polymerisiert SiO₂ sehr leicht. Auch andere Elemente gehen ohne grosse Schwierigkeiten in Lösung.

Die in Polyäthylenflaschen aufbewahrten Lösungen dienen zur Bestimmung von Fe₂O₃, FeO und SiO₂ und sind über einen Monat haltbar.

Stören anschliessend Si, F, B (z. B. Al-Bestimmung), so können sie durch

Abdampfen entfernt werden: z. B. kann man 50 oder 100 ml Probelösung (= 40 bzw. 80 mg Probe) in eine Platinschale geben und mit Hilfe eines Oberflächenstrahlers (Quarzlampe) eindampfen. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure aufgenommen.

Die Fluoroborsäure wirkt sich bei einigen kolorimetrischen und titrimetrischen Bestimmungen ungünstig aus.

Umstritten ist auch, ob diese Matrix einen Einfluss auf die AAS-Messungen hat.

Bei den kolorimetrischen und AAS-Messungen kann der Matrixeinfluss jedoch weitgehend eliminiert werden, wenn man nicht mit reinen Salzlösungen eicht, sondern mit natürlichen Silikatstandards, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Probe aufweisen.

Aus diesem Grund schliessen wir stets 3–5 Laborstandards oder internationale Eichgesteine sowie einen Blank (= Reagentien allein, ohne Probe) gleichzeitig mit den Analysenproben auf.

b) Messgeräte und Messtechnik

FeO wird mit Hilfe eines Zeiss-Spektralphotometers (PM-6) kolorimetrisch ermittelt. Für Gesamteisen und SiO₂ wird ein Perkin-Elmer-AAS-Gerät (Modell 305-A, neuerdings Modell 420) verwendet.

1. FeO-BESTIMMUNG

Das zweiwertige Fe bildet mit α, α' -Dipyridyl bei pH 5 eine stabile, rote Komplexverbindung, die bei 522 nm gemessen wird. Dabei stört das Fe(III) nicht, wenn Phosphorsäure und Na-Acetat-Puffer vorhanden sind.

Vom Aufschluss werden 5 ml Probelösung (= 4 mg Probe) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert, dann wird 1 ml Dipyridyl + 5 ml Na-Acetat-Puffer zugefügt und mit H₂O auf 100 ml aufgefüllt. Der rote Fe(II)-Dipyridyl-Farbkomplex bildet sich sofort und bleibt mehrere Stunden stabil.

Das Spektralphotometer wird auf die höchste FeO-Standardkonzentration (10%) eingestellt, so dass bei den folgenden Messungen direkt der Eisengehalt (FeO) in Gewichts-% abgelesen werden kann. Selbstverständlich wird vorher die eingestellte FeO-Konzentration mit Hilfe anderer Silikatstandards überprüft.

Reagentien für die FeO-Bestimmung

Dipyridil-Lösung

0,200 g α, α' -Dipyridyl p. a. in 100 ml verdünnter HCl (1,5 ml HCl 36–37% + 98,5 ml H₂O) gelöst.

Na-Acetat-Puffer (2 M)

136 g Na-Acetat (wasserfrei) p. a. in Wasser gelöst und auf 500 ml verdünnt.

2. Fe₂O₃-BESTIMMUNG

Für die Bestimmung des dreiwertigen Eisens wird zunächst das Totaleisen entweder mit dem AAS unter Verwendung der Luft-Acetylen-Flamme (248,3 nm) oder auf kolorimetrischem Weg (522 nm) nach Reduktion mittels Hydroxylaminchlorid gemessen.

Bei den AAS-Messungen werden die empfohlenen Standardbedingungen je nach Gerätetyp eingehalten (Brennerkopf, Spaltbreite, Flammenhöhe, Gas-mischverhältnis usw.). Bis zirka 12 Gewichts-% werden die Messungen ohne Verdünnung direkt an den Aufschlüssen durchgeföhrt.

Eine Eichkurve wird aus den Gesamteisengehalten der Silikatstandards, welche mit den Proben gleichzeitig aufgeschlossen wurden, gezeichnet.

Berechnung von Fe₂O₃

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Gesamteisen als Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \times 1,1113.$$

Tabelle 1 zeigt 5 bekannte Silikatstandards, deren Eisengehalte nach der beschriebenen Methode neu ermittelt wurden:

Tabelle 1. *Eisengehalte einiger Standardgesteine*

	1	2	1	2
	% FeO		% Fe ₂ O ₃ (total)	
FK-N	0,07	0,06	0,12	0,09
GM	1,27	1,14	1,99	2,02
G-2	1,41	1,45	2,74	2,69
GS-N	1,58	1,65	3,68	3,75
AGV-1	1,99	2,05	6,86	6,76
JB-1	6,12	6,02	8,99	9,04
BR	6,49	6,57	12,78	12,88
T2	7,66	7,61	10,45	10,47
W-1	8,78	8,74	11,04	11,09

1 = Eigene Bestimmung.

2 = Literaturhinweis.

Diese Resultate liegen im Bereich der empfohlenen Standardwerte.

3. SiO₂-BESTIMMUNG

SiO₂ wird mit dem AAS unter Verwendung einer Lachgas-Acetylen-Flamme bei 251,6 nm direkt an den Aufschlüssen bestimmt. Man stellt das Instrument entsprechend den Vorschriften ein, die vom Hersteller für Si empfohlen werden.

Eine indirekte SiO_2 -Bestimmung (im Sinne von K. GOVINDARAJU et al., 1972) dürfte in den gleichen Aufschlüssen mit Hilfe der Luft-Acetylen-Flamme möglich sein. Meistens jedoch wird die Lachgas-Acetylen-Flamme wegen der grösseren Empfindlichkeit und geringerer Interferenzen bevorzugt.

Die SiO_2 -Eichkurve wird ebenfalls unter Verwendung verschiedener Standards gezeichnet.

In der Regel wird mit einer 2–3fachen Skalenausdehnung von Absorptionssignalen, die mit einem Schreiber registriert werden, gearbeitet.

Die Aufschlüsse werden gruppiert, 5 Proben werden mit 3 Standards 10 Sekunden lang gemessen.

Messschema

0 = Blank	I) 0, S ₁ , 0, S ₂ , 0, S ₃ , 0
S ₁ = erster Standard (tiefstes SiO_2)	II) 0, S ₁ , 0, X ₁ , 0, X ₂ , 0, S ₂
S ₂ = zweiter Standard (mittleres SiO_2)	III) 0, S ₁ , 0, S ₂ , 0, X ₂ , 0, X ₃
S ₃ = dritter Standard (höchstes SiO_2)	IV) 0, S ₂ , 0, S ₁ , 0, X ₃ , 0, S ₃
X ₁ –X ₅ = Proben 1–5	V) 0, S ₃ , 0, X ₃ , 0, X ₄ , 0, S ₂ , 0, X ₅

Tabelle 2 zeigt von einigen Gesteinsstandards die SiO_2 -Gehalte, welche mit Hilfe der neuen Methode ermittelt wurden.

Die Abweichungen von den empfohlenen Literaturangaben sind gering (0,1 bis 0,3 Gewichts-%).

Tabelle 2. Kieselsäuregehalte einiger Standardgesteine

	1	2
	% SiO_2	
BR	38,38	38,2
T-2	49,55	49,49
W1	52,55	52,64
DR-N	52,72	52,65
AGV-1	58,90	59,00
FK-N	65,15	65,02
GS-N	65,88	65,80

1 = Eigene Bestimmung.

2 = Literaturhinweis.

C. Zusammenfassung

Bei der Bestimmung von SiO_2 , Fe_2O_3 und FeO als Hauptkomponenten in Silikaten wird ein einziger Aufschluss verwendet. Die Probe wird in einem Teflonzylinder mit Hilfe von $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ -Säuremischung in Stickstoff-Atmosphäre aufgeschlossen. FeO und Fe_2O_3 werden kolorimetrisch, oder Fe_2O_3 und SiO_2 mit Hilfe des AAS bestimmt. Fe_2O_3 wird als Differenz ermittelt.

Der Aufschluss kann aber auch ohne besondere Schwierigkeiten für die Be-

stimmungen weiterer Komponenten (s. Seite 516) verwendet werden. Bei der Serienanalyse von FeO und Fe₂O₃ hat man auch den Vorteil, im Vergleich zu Platin wesentlich billigere Teflengeräte zu benützen.

Auch bei niedrigen FeO-Konzentrationen (z. B. granitische Gesteine) sind die hier besprochenen Aufschluss- und Messverfahren sehr empfehlenswert.

Am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH-Z sei den Herren Prof. Dr. M. Weibel, PD Dr. V. Dietrich, Z. Fejér und PD Dr. R. Schmid für zahlreiche Diskussionen sowie Herrn E. Kleber für die sorgfältige Herstellung der Teflonzylinder bestens gedankt.

Literaturhinweis

- Analytical methods for atomic-absorption spectrophotometry.* Perkin Elmer Corp., Norwalk (1973).
- ANGINO, E. E., G. K. BILLINGS (1972): Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier.
- BERNAS, B. (1968): A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 40, 1682.
- BEYER, E. et al. (1975): Simultaneous polarographic determination of ferrous, ferric and total iron in standard rocks. *Anal. Chem.* 47, 3, 479.
- BILLINGS, K. G. and J. A. S. ADAMS (1964): The analysis of geological materials by atomic absorption spectrometry. *Atomic Absorption Newsletter* 23, 1.
- BOAR, P. L. and L. K. INGRAM (1970): The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique. *Analyst.* 95, 124.
- BUCKLEY, D. E. and R. E. CRANSTON (1971): Atomic absorption analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geol.* 7, 273.
- CHRISTIE, H. J. O. (1975): Three trace-element geological materials certified as a result of a co-operative investigation. *Talanta* 22, 1048.
- COBB, W. D. and T. S. HARRISON (1971): The determination of alumina in iron ores, slags and refractory materials by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst.* 96, 764.
- FERRIS, A. P. et al. (1970): Evaluation and correction of interference between aluminium, silicon and iron in atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst.* 95, 574.
- FLANAGAN, F. J. (1972): Values for international geochemical reference samples. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 37, 1189.
- FRENCH, W. J. and S. J. ADAMS (1972): A rapid method for the extraction and determination of iron (II) in silicate-rocks and minerals. *Analyst.* 97, 828.
- FRENCH, W. J. and S. J. ADAMS (1973): Polypropylene bottles in the decomposition of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* 62, 324.
- GILL, R. C. O. and B. I. KRONBERG (1975): The precise determination of silicon in fluoborate solutions by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter* 14, 6, 157.
- GOVINDARAJU, K. and N. L'HOMEL (1972): Direct and indirect atomic absorption determination of silica in silicate rock samples. *Atomic Absorption Newsletter* 11, 6, 115.
- GUEST, R. J. and D. R. MACPHERSON (1974): The use of flame procedures in metallurgical analysis. *Analytica chimica Acta* 71, 233.
- ITO, J. (1962): A new method of decomposition for refractory minerals and its application to the determination of ferrous iron and alkalies. *Bull. Chem. Soc. Japan* 35, 225.

- JEFFERY, P. G. (1975): Chemical methods of rock analysis. Pergamon Press.
- LANGMYHR, F. J. and P. E. PAUS (1968): The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and hydrofluoric acid decomposition technique, Part I, the analysis of silicate rocks. *Anal. Chim. Acta* 43, 397.
- LA ROCHE, H. (DE) et al. (1975): Rapport préliminaire (1974) sur deux nouveaux standards géochimiques de l'A.R.N.T.: Granite GS-N et Feldspath FK-N. Circulaire No 9699.
- LEE, W. R. and GUEVEN, N. (1975): Chemical interferences in atomic absorption spectrophotometric analysis of silicates in the fluoboric-boric acids matrix. *Chem. Geology* 16, 53.
- MIZUNO, T. (1972): Determination of traces of iron (II) in the presence of iron (III) by the bathophenanthraline method. *Talanta* 19, 369.
- MURPHY, J. M. et al. (1974): A method for the direct titrimetric determination of iron (III) in silicate rocks. *Analyst*. 99, 273.
- RANTALA, R. T. T. and D. H. LORING (1975): Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic-absorption spectrophotometry. *Atom-Absorption Newsletter* 14, 117.
- RILEY, J. P. (1958): The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta* 19, 413.
- (1959): The microanalysis of silicate and carbonate minerals, I. Determination of ferrous iron. *Microchim. Acta* 4, 516.
- ROUBAULT, M. et al. (1970): Etat actuel (1970) des études coopératives sur les standards géochimiques du centre de recherches pétrographiques et géochimiques. *Sciences de la Terre*, XV, 351.
- SANDELL, E. B. (1959): Colorimetric determination of traces of metals. Interscience.
- SCHAFER, H. N. (1966): The determination of iron(II)-oxide in silicate and refractory materials. *Analyst*. 91, Part I, II, 1089, 763.
- SHAPIRO, L. and W. W. BRANNOCK (1956): Rapid analysis of silicate rocks. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1036 C.
- TOMLJANOVIC, M. and Z. GROBENSKI (1975): The analysis of iron ores by atomic absorption spectrometry after pressure decomposition with hydrofluoric acid in a PTFE-autoclave. *Atomic Absorption Newsletter* 14, 3, 52.
- TRENT, T. and W. SLAVIN (1964): Determination of the major metals in granitic and di-basic rocks by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter* 19, 1.
- WEIBEL, M. (1961): Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 41, 285.
- WHITEHEAD, D. and S. A. MALIK (1975): Determination of ferrous and total iron in silicate rocks by automated colorimetry. *Anal. Chemistry* 47, 3, 554.
- WILSON, A. D. (1960): The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and a colorimetric method. *Analyst.*, 823.

Manuskript eingegangen am 15. Oktober 1976.