

Studium des Einflusses der Probenaufbereitung bei der spektrochemischen Analyse von Magnesiten

M. HERKELOVÁ

*Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

Eingegangen am 7. Juni 1976

*Gewidmet Herrn Prof. Dr. Ing. M. Gregor, DrSc., korrespondierendem Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zu seinem 75. Geburtstag*

Unter Verwendung von Modellproben wurde eine spektrochemische Analyse der in Magnesiten am häufigsten vorkommenden Beimischungen ausgearbeitet. In den Modellproben wurde der Gehalt an Beimischungen folgendermaßen abgeändert: für SiO_2 , Al_2O_3 und CaO von 0,1 bis 3% und für Fe_2O_3 in der Spannweite von 0,2 bis 6%. Der MgO -Gehalt betrug etwa 90%. Für die Messungen wurden zwei Probengruppen verwendet: Die erste Standardgruppe bilden nichtausgeglühte Proben, die zweite Standardgruppe beinhaltet die selben Proben, welche jedoch vor der Analyse zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 1600°C ausgeglüht wurden. Es wurde festgestellt, daß durch das Ausglühen der Modellproben vor der Analyse nur bei der Bestimmung des CaO -Gehalts eine Verbesserung der analytischen Parameter erreicht wurde.

A method of spectrochemical analysis of the most frequently found ingredients in magnesites has been worked out by using model samples. In the model samples the content of ingredients varied in the range 0.1—3% for SiO_2 , Al_2O_3 , and CaO and in the range 0.2—6% for Fe_2O_3 . The content of MgO was about 90%. Two sets of samples were used for the measurements: the first set of standards contained unannealed samples, the second one consisted of the same samples annealed at 1600°C for 2 h before analysis. It was found that by annealing model samples before analysis an improvement of analytical parameters was achieved only in the determination of CaO content.

При использовании модельных образцов был разработан метод спектрохимического анализа наиболее встречающихся примесей в магнезитах. В модельных образцах изменялось содержание примесей в интервале 0,1—3% для SiO_2 , Al_2O_3 и CaO и в интервале 0,2—6% для Fe_2O_3 . Содержание MgO составляло около 90%. Для измерений были использованы две серии образцов. Первую серию стандартов составляли непрокаленные образцы, вторую — те же образцы, но прокаленные при 1600°C в

течение 2 часов. Было найдено, что прокаливанием образцов перед анализом можно добиться улучшения аналитических параметров только в случае определения содержания CaO.

Um in der Emissionsspektroskopie optimale analytische Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig die Proben sowie die Standards unter völlig identischen Bedingungen anzuregen. Bei der Analyse nichtleitender fester Proben unter Anwendung des Wechselstrombogens ist notwendigerweise die chemische Zusammensetzung sowie der physikalische und kristallographische Zustand des zu analysierenden Materials zu berücksichtigen. Um die kristallochemischen Einflüsse auf die spektroanalytischen Ergebnisse zu beseitigen und die Reproduzierbarkeit derselben zu erhöhen, wurde bereits eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, bei denen die Proben vor der Analyse geschmolzen werden. *Pedan* [1] schmilzt Magnesitproben im Muffelofen bei 1100°C, *Kudrjavcev* [2] schmilzt Proben mit B₂O₃ und Li₂CO₃ bei 1000°C. *Maessen* und *Boumans* [3] stellen in ihrer Arbeit u. a. einen Vergleich der geschmolzenen Proben mit und ohne verschiedenen Beimengungen an und geben eine Höchst-Schmelztemperatur für bestimmte Elemente an, bei welcher noch keine Verluste durch Verdampfung auftreten.

In der letzten Zeit wird immer mehr die Ausarbeitung von spektrochemischen analytischen Methoden zur Bestimmung höherer Gehalte an Elementen, u. zw. im Bereich von ganzen Prozenten, gefordert.

Die vorliegende Arbeit gilt dem Vergleich und der Bewertung der spektrochemischen Analyse der in Magnesiten am häufigsten vorkommenden Beimengungen. Die Arbeit wurde unter Verwendung von Modellproben mit veränderlichem Gehalt an Beimengungen und etwa 90% MgO-Gehalt und unter Verwendung der gleichen Modellproben, die vor der Analyse bei 1600°C ausgeglüht wurden, durchgeführt.

Experimenteller Teil

Aufgrund von Vorversuchen erwiesen sich geeignete die Mischverhältnisse der Probe mit dem Bezugsэлемент und Kohlenpulver 4 : 1 : 10 und 4 : 1 : 20. Aufgrund der Ergebnisse der Streudiagramme, die mittels des *Programms SD-LM-69* [4] aufgestellt wurden, erwies sich das Verhältnis der Probe zum Bezugsэлемент und zu Kohlenpulver von 4 : 1 : 20 als das günstigere. Bei diesem Verhältnis wurden das stabilste Brennen der Entladung und geeignete Intensitätswerte der Spektrallinien erreicht. Als Proben wurden 15 synthetische Standards durch Vermischen von Oxiden in verschiedenen Verhältnissen vorbereitet : etwa 90% MgO + Fe₂O₃ in der Spanne von 0,2 bis 6%, CaO, SiO₂, Al₂O₃ in der Spanne von 0,1 bis 3%. Sämtliche verwendete Oxide waren von der Reinheit p. a., CaO wurde nach Umrechnung in Form von CaCO₃ eingewogen. Die bei 1600°C ausgeglühten Modellproben wurden durch Vermischen von MgO, Fe₂O₃, CaO, SiO₂ und Al₂O₃ in denselben Verhältnissen wie die genannten 15 synthetischen Standards zubereitet, nur mit dem Unterschied, daß

sie zwei Stunden bei 1600°C im Ofen mit Superkanthalwindung ausgeglüht wurden. Beide Gruppen der synthetischen Standards wurden dann im angeführten Verhältnis 4 : 1 : 20 mit dem Bezugsэлеment und Kohlenpulver vermischt. Aufgrund von Vorversuchen sowie Literaturangaben [5] wurde als Bezugsэлеment für die Bestimmung von Fe, Al, Ca und Si Kobalt in Form seines höheren Oxids herangezogen, welches durch Ausglühen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ unter Luftzutritt zubereitet wurde.

Die Gleichmäßigkeit der Verdampfung der einzelnen Komponenten der Probe aus dem Krater der Graphitelektrode wurde mittels der von *Pliško* [6] ausgearbeiteten Methode der Bezugskurven verfolgt. Es wurden zwei Proben aus der Gruppe der nichtausgeglühten und der ausgeglühten Proben aufgenommen.

Um den Einfluß des durch die Konzentrationsänderung der dritten Komponente verursachten Matrixeffekts zu prüfen und um analytische Eichkurven zur Bestimmung des Al-, Ca-, Si- und Fe-Gehalts in Magnesiten zu gewinnen, wurden die Spektren beider Probengruppen, also der nichtausgeglühten sowie der ausgeglühten, u. zw. bei jeder Probe achtmal, aufgenommen.

Die Reproduzierbarkeit der angeführten spektrochemischen Methode wurde einerseits durch die Aufstellung von Streudiagrammen [7—9] — die dazu notwendigen Werte wurden wiederum am Computer mit Hilfe des *Programms SD-LM-69* an der Fakultät für Hüttenkunde der Technischen Hochschule in Košice gewonnen — anhand von Schwär-

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

Spektrograph	Gitterspektrograph PGS-2, Plattenmitte 320 nm
Abbildungsart	dreilinsig mit Zwischenabbildung
Höhe der Zwischenabbildungsblende	5 mm
Spaltbreite	0,030 mm
Elektrodenentfernung	2,5 mm
Elektrodenmaterial	Graphit, Elektrokarbon, n.p., Topolčany
Trägerelektrode	SU-302
Gegenelektrode	SU-202
Verdünnungsmittel	Graphitpulver SU-602
Anregungsquelle	elektronisch gesteuerter Generator BIG 300, Wechselstrombogen
Effektive Spannung	III, 1 (300 V)
Intensität des primären elektrischen Stroms	11,5 A
Frequenz	25 Hz, ±Polarität
Widerstand	97,5 Ω
Kapazität	15 μF
Selbstinduktion	75 μH
Phase	Zündung im Maximum der Sinus-Kurve
Expositionszeit	90 s
Photomaterial	ORWO WU-3
Entwicklung	ORWO R 09, Verdünnung 1 : 20, 4 Minuten bei 18°C

Tabelle 2

Wellenlängen der verwendeten Spektrallinien

Element	Wellenlänge nm	Anregungspotential eV
Al I	308,22	4,02
Ca II	317,93	7,05
Si I	251,61	4,95
Si I	288,16	5,08
Fe I	294,79	4,26
Fe I	299,44	4,19
Co I	304,40	4,18

zungsmessungen der Spektrallinien einer 40mal aufgenommenen Probe aus der Gruppe der nichtausgeglühten sowie auch der ausgeglühten Standards überprüft, zum anderen wurden die relativen Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung für die einzelnen verfolgten Elemente Al, Ca, Si und Fe in den nichtausgeglühten und in den bei 1600°C ausgeglühten Modellproben berechnet.

Die Spektren wurden unter den in Tabelle 1 angeführten experimentellen Bedingungen aufgenommen. Die Schwärzung der Spektrallinien wurde mit einem Schnellphotometer der Fa Zeiss gemessen, die Spaltbreite betrug 0,25 mm. Für die Schwärzungsmessung der Linien wurden die in Tabelle 2 angeführten Spektrallinien der verfolgten Elemente verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Gleichmäßigkeit der Verdampfung der einzelnen Komponenten der Probe aus dem Krater der Elektrode, u. zw. Al_2O_3 , CaO , SiO_2 und Fe_2O_3 gegenüber Kobalt wurde, wie bereits erwähnt, mittels der Methode der Bezugskurven verfolgt. Aus den für die nichtausgeglühten und bei 1600°C ausgeglühten Proben gewonnenen graphischen Abhängigkeiten geht hervor, daß die Verdampfung derselben gleichmäßig verläuft. Als Beispiel sind die für $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CoO}$ gewonnenen Bezugskurven angeführt (Abb. 1).

Aus den aufgenommenen Spektren der synthetischen nichtausgeglühten und ausgeglühten Standards wurde der Einfluß des durch die Konzentrationsänderung der dritten Komponente verursachten Matrixeffekts durch Verfolgung der Intensität der Spektrallinie (Y) des ausgewählten Elements mit konstanter Konzentration und des weiteren Elements mit veränderlicher Konzentration ausgewertet. Auf diese Weise wurde der Einfluß von Si, Ca, Fe auf Al, weiter von Si, Al, Fe auf Ca verfolgt. Der Einfluß von Eisen auf die Bestimmung von Aluminium bei nichtausgeglühten und ausgeglühten Proben wurde als Beispiel angeführt (Abb. 2 und 3).

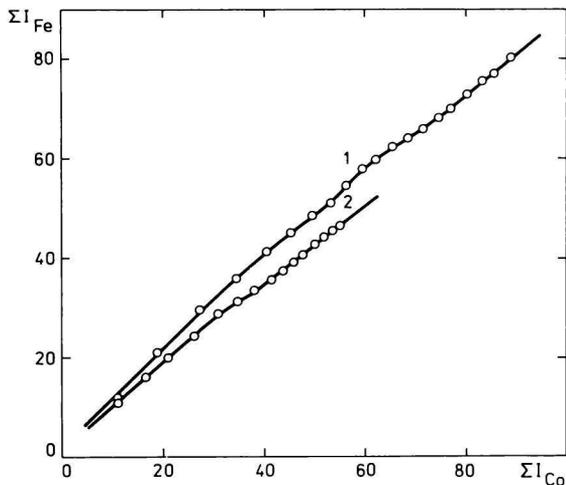


Abb. 1. Bezugskurven für $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CoO}$, gemessen an den Linien Fe 294,7 nm und Co 304,4 nm ;
1. nichtausgeglühte Probe ; 2. ausgeglühte Probe.

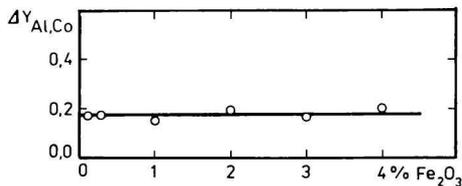


Abb. 2. Abhängigkeit $\Delta Y_{\text{Al,Co}}$ vom veränderlichen Fe_2O_3 -Gehalt.

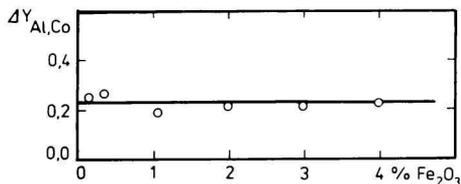


Abb. 3. Abhängigkeit $\Delta Y_{\text{Al,Co}}$ vom veränderlichen Fe_2O_3 -Gehalt bei ausgeglühten Proben.

Aufgrund der festgestellten gleichmäßigen Verdampfung der einzelnen Komponenten aus dem Krater der Elektrode und nach der Feststellung, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die Einflüsse des durch die Konzentrationsänderungen hervorgerufenen Matrixeffekts unterdrückt sind, konnte mit dem Aufnehmen der Spektren beider Gruppen der synthetischen Proben für die Aufstellung der analytischen Eichkurven begonnen werden. Auf den Abbildungen 4—7 sind als Beispiel die für die Bestimmung des Ca- und Fe-Gehalts in Magnesiten aus beiden Gruppen der Modellproben gewonnenen analytischen Eichkurven veranschaulicht. Aufgrund der erhaltenen graphischen Abhängigkeiten kann festgestellt werden, daß zwischen den analytischen Eichkurven der nichtausgeglühten und ausgeglühten Standardgruppen nur geringfügige Unterschiede bestehen. Eine Verbesserung des Verlaufs der analytischen Eichkurve ist vielleicht bei der Bestimmung des Kalziumgehalts erkennbar und bei der Bestim-

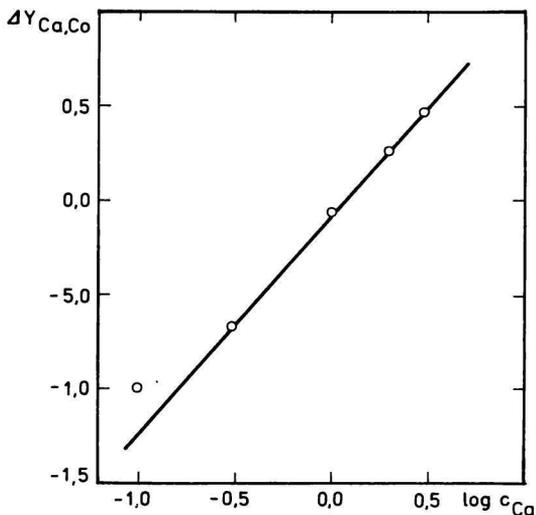


Abb. 4. Analytische Kurve für die Bestimmung von CaO, gemessen an den Linien Ca 317,9 nm und Co 304,4 nm.

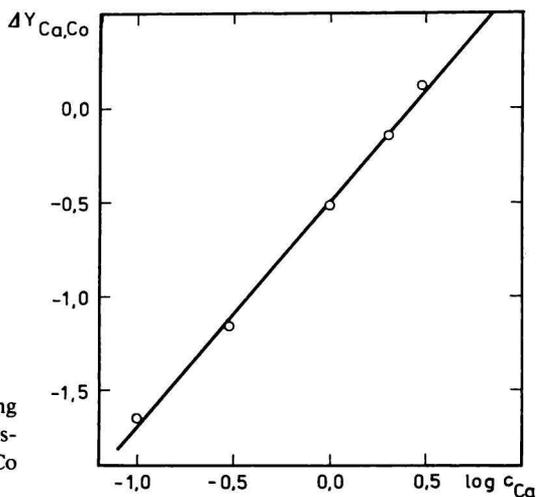


Abb. 5. Analytische Kurve für die Bestimmung von CaO (ausgeglühte Modellproben), gemessen an den Linien Ca 317,9 nm und Co 304,4 nm.

mung von Eisen ist eine geringfügige Verschlechterung des Verlaufs der analytischen Eichkurven zu beobachten.

Ähnliche Angaben für die Bestimmung der einzelnen Beimischungen in Magnesiten, also Al_2O_3 , CaO, SiO_2 und Fe_2O_3 , wurden aus den Streudiagrammen (die Werte der Streudiagrammparameter sind aus Tabelle 3 ersichtlich) und aufgrund der Berechnungen der relativen Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmungen an den nichtausgeglühten und bei 1600°C ausgeglühten Modellproben (Tabelle 4) gewonnen. Die beobachtete Verschlechterung des Verlaufs der analytischen Eichkurve (größere Streuung) bei der Bestimmung des Eisengehalts sowie

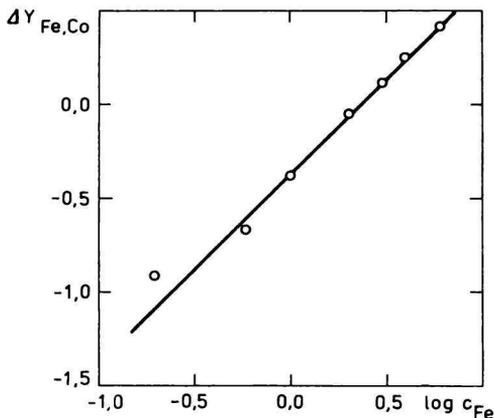


Abb. 6. Analytische Kurve für die Bestimmung von Fe_2O_3 , gemessen an den Linien Fe 299,4 nm und Co 304,4 nm.

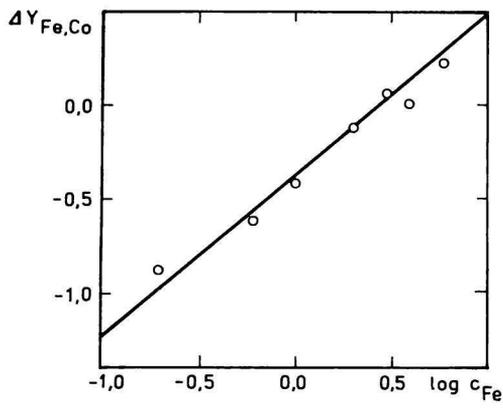


Abb. 7. Analytische Kurve für die Bestimmung von Fe_2O_3 (ausgeglühte Modellproben), gemessen an den Linien Fe 299,4 nm und Co 304,4 nm.

auch der berechneten relativen Standardabweichung der Bestimmung von Eisen in den bei 1600°C ausgeglühten Modellproben kann durch Verluste infolge der Verdampfung bei dieser Temperatur verursacht sein, worauf aufgrund der Tatsache zu schließen ist, daß im binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$ Eisen im Mittel bei einer Temperatur von etwa 1400°C zu verdampfen beginnt [10].

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse kann festgestellt werden, daß bei der Bestimmung des Gehalts an SiO_2 und Al_2O_3 fast kein Unterschied in den für nichtausgeglühte und für bei 1600°C ausgeglühte Modellproben gewonnen Ergebnissen besteht. Bei der Bestimmung des Fe_2O_3 -Gehalts ist eine geringfügige Verschlechterung des Verlaufs der analytischen Eichkurven bei den ausgeglühten Modellproben zu beobachten und auch die relative Standardabweichung der

Tabelle 3

Werte der Streudiagrammparameter für die nichtausgeglühte und ausgeglühte Probengruppe

Spektrallinienpaar	Nichtausgeglüht		Ausgeglüht	
	r	$s_{\Delta Y}$	r	$s_{\Delta Y}$
Si 288/Co 304	0,652	0,065	0,542	0,103
Al 308/Co 304	0,921	0,029	0,729	0,050
Ca 317/Co 304	0,702	0,050	0,732	0,046
Fe 294/Co 304	0,956	0,020	0,892	0,032
Fe 299/Co 304	0,952	0,021	0,782	0,044

Tabelle 4

Berechnete relative Standardabweichungen der Konzentrationsbestimmung für die einzelnen bestimmten Elemente

Beimischung	Wellenlängen	S_R % nichtausgeglüht	S_R % ausgeglüht
CaO	Ca 317,9 nm	11,05	7,66
	Co 304,4 nm		
Al ₂ O ₃	Al 308,2 nm	6,7	6,9
	Co 304,4 nm		
SiO ₂	Si 288,1 nm	10,67	10,82
	Co 304,4 nm		
Fe ₂ O ₃	Fe 294,7 nm	4,59	10,29
	Co 304,4 nm		
Fe ₂ O ₃	Fe 299,4 nm	6,06	10,45
	Co 304,4 nm		

Konzentrationsbestimmung von Eisen liegt höher. Durch das Ausglühen der Modellproben bei 1600°C vor der Analyse konnte nur bei der Bestimmung des CaO-Gehalts eine Verbesserung der analytischen Parameter erreicht werden.

Ich danke Herrn Ing. K. Flórián, CSc., für die Berechnung der Streudiagrammparameter am Computer.

Literatur

1. Pedan, G. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **19**, 102 (1955).
2. Kudrjavcev, V. A., *Spektralnyj analiz v geologii i geochimii, Materialy II. Sibirskogo soveščanija po spektroskopii*, S. 213. Izdatelstvo Nauka, Moskau 1967.
3. Maessen, F. J. und Boumans, P. W., *Spectrochim. Acta* **23B**, 739 (1969).
4. Lavrin, A. und Matherny, M., *Programm SD-LM-69*; unveröffentlichte Angaben.
5. Matherny, M., *Z. Anal. Chem.* **209**, 293 (1965).
6. Pliško, E., *Chem. Zvesti* **18**, 830 (1964).
7. Strasheim, A. und Keddy, R. J., *Appl. Spectrosc.* **12**, 29 (1958).
8. Holdt, G. und Strasheim, A., *Appl. Spectrosc.* **14**, 64 (1960).
9. Holdt, G., *Emissionsspektroskopie*, S. 63. Akademie-Verlag, Berlin 1964.
10. Buchta, Š., Herkelová, M., Pisárčik, M., und Sakál, L., unveröffentlichte Angaben.

Übersetzt von H. Seidel