

*St. Vagy*

# MŰSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

**KÉMIAI  
ELEMZÉSEK**

Kézirat lezárva 1973-ban

*Lektorálta:*

DR. FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA

*Összeállította:*

TOLNAY VERA

*Munkatársak:*

BARABÁSNÉ SERÉNYI ERZSÉBET

BAKÓNÉ SASHEGYI MÁRIA

EMSZT MIHÁLY

GUZYNÉ SOMOGYI ARANKA

NEMESNÉ VARGA SAROLTA

SOHÁNÉ SZALAY KAROLA

*Technikai szerkesztő:*

SIMONYI DEZSŐ

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet

Felelős kiadó: DR. KONDA JÓZSEF

Készült a Magyar Állami Földtani Intézet  
házinyomdájában

Terjedelem: 9,9 /A/5/ iv

Példányszám: 300

Engedélyszám: 99095/73.

Felelős vezető: BALOGH ERNŐ

## E L Ő S Z Ó

Az elmúlt évben első ízben jelentkeztünk laboratóriumaink módszereinek közreadásával. Első kiadványunkban elsősorban azokat az új eljárásokat ismertettük, melyeket laboratóriumaink munkatársai az elmúlt évek során kidolgoztak, illetve bevezettek.

A jelenlegi összeállítás részletesen ismerteti a Geokémiai Osztály kémiai laboratóriumában jelenleg használatos elemzési eljárásokat. Célunk ennek közreadásával az, hogy egyrészt a laboratóriumunkba később belépő munkatársaknak kézikönyvet tudjunk biztosítani, másrészt hasonló munkaterületen dolgozó szakkollégáknak is segítséget nyújtsunk.

E füzetrel emléket kívánunk állítani CSAJÁGHY GÁBORNAK, ki a kémiai laboratóriumnak több, mint 25 éven át volt irányítója és e füzet összeállító legnagyobb részének tanítómestere. A példamutató, megbízható munkája mindannyiunk számára iránymutató volt és laboratóriumi eljárásainkat ezáltal cégjelezte.

Budapest, 1973. február

FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA



## I. rész

## ÁLTALÁNOS ELJÁRÁS

A Földtani Intézet vegyi laboratóriumában évtizedeken keresztül a jól bevált klasszikus módszerekkel dolgoztak és dolgoztunk. Ezek a módszerek, sok tekintetben felülmulthatatlanok /főként pontosságban/, de igen munkaigényesek és sokszor nagy gyakorlatot kívánnak elvégzőjüktől. A geológiai kutató munka és a nyersanyagkutatás a laboratórium dolgozóitól nemcsak minőségi, de mennyiségi munkát is kíván, ezért olyan módszereket kellett bevezetni, mellyel a pontosságot tartani tudjuk, de növelni tudjuk teljesítményünket. Több éves kutatómunka eredménye a kialakult munkamódszerünk, mellyel minden eddigi követelmőnynek meg tudtunk felelni. A szilikátelemlés klasszikus módszereit összekapcsoltuk korszerűbb módszerekkel. Jelen összefoglaló munkánk ezt tükrözi. Munkamódszer fejlesztésében nem álltunk meg. Állandóan folyik olyan irányú kutatómunka, hogy gyorsabban tudjunk pontos adatokat szolgáltatni. Az általános részben a szilikátelemlés módszereit ismertetjük. A kőzetek vizsgálatánál általában a következő fő alkotórészeket határozzuk meg:  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $-H_2O$ ,  $+H_2O$ ,  $CO_2$ .

A módszerek sorrendbeli ismertetése egyben a munkamenet sorrendjét is jelenti, mely egyrészt az ésszerűséget, másrészt a célszerűséget követi.

## 1. FERROVAS MEGHATÁROZÁSA

Nagy gondossággal megtört és porított mintából legcélszerűbb először a kőzet ferrovas tartalmát meghatározni, mivel

nagyon sok esetben a törés utáni állás közben a közet ferrosavas-tartalma oxidálódik és a megadott értékek nem a valóságnak megfelelőek lesznek.

Az elporított közetből egy nagyobb méretű platina tégelybe, melyre pontosan ráillő fedőnk van, bemérünk 0,8 grammot. A tégelyben a közetport desztillált vízzel megnedvesítjük. Mérőhengerrel lemérünk 8 ml 50 %-os kénsavat, a közetporra öntjük és körülbelül ugyanannyi mennyiségű hidrogén-fluoridot adunk hozzá. A tégelyt a ráillő platina fedővel befedjük, drótháromszögre vagy dróthálóra állítjuk, igen kis lánggal forrásig melegítjük, majd a fehér gőzök megjelenése után még három percig forraljuk. Előkészítünk egy 600 ml-es magas főzőpoharat, melyben 200 ml telített bórsav oldat van. A 3 perc letelte után a tégelyt fedővel együtt, nikkelfogóval telített bórsav oldatba csusztatjuk. Egy kiskanál nátrium-hidrogén-karbonátot adunk hozzá és 0,1 normál kálium-permanganáttal titráljuk maradandó rózsaszínig. 1 ml 0,1 normál kálium-permanganát megfelel 7,185 mg  $FeO$ -nak.

*Megjegyzés:* A meghatározáskor a közet nedvesítésétől kezdve folyamatosan dolgozunk, mert a ferrosav könnyen oxidálódhat. Forralás közben, amennyiben kifutna az oldat, a meghatározást megismételjük. A legtöbbször előforduló zavaró alkotórész a közetben a szervesanyag. Kis mennyiségű szervesanyag jelenlétében nem kapunk pontos értéket, mivel a titrálás alatt a végpont elhúzódik, ebben az esetben az első rózsaszín megjelenésekor olvassuk le a bürettát. Nagy mennyiségű szervesanyag és mangán-dioxid mellett a ferrovasat e módszerrel meghatározni nem lehet.

*Oldatok:* 1. 0,1 normál  $KMnO_4$  Bemérünk 3,2 gramm kálium-permanganátot és 1 liter desztillált vízben oldjuk. Oldás után átöltjük egy nagy lombikba és 1 napig vízfürdön tartjuk. Másnap betöltjük sötét üvegbe, melyben a továbbiakban tárolni fogjuk. A melegítésre azért van szükség, hogy egy állandó faktorú permanganát oldatunk legyen. Ez a folyamat végbemegy lassan is,

de egy-két hétre volna szükségünk, hogy kivárjuk /szennyezések oxidációja miatt/.

2. Telített bórsav oldat,
3. 50 %-os kénsav oldat,
4. tömény fluorsav.

A mérőoldat faktorának beállítása.  $130^{\circ}\text{C}$ -on kiszáritott nátrium-oxalátból /Sörensen féle/ bemérünk 120 mg-ot egy Erlenmayer lombikban, hozzáadunk 100 ml desztillált vizet, 10 ml 50 %-os kénsavat. Feloldás után felforraljuk és melegen, maradé rózsaszínig titráljuk  $0,1 \text{ KMnO}_4$  mérőoldatunkkal. A permanánátból fogyott ml-ek számát szorozzuk 6,7007 mg nátrium-oxalát egyenértékűsúlyával; ez egyenlő a számított nátrium-oxalát súlyával.

$$\text{A faktor} = f = \frac{\text{bemért nátrium-oxalát sulya}}{\text{számított nátrium-oxalát sulya}}$$

## 2. VIZMEGHATÁROZÁSOK

A közetelemzésnél a vizek meghatározása sokszor döntő fontosságú. Kétféle vizet szoktunk megadni, melyet mint  $/-\text{H}_2\text{O}/$ -t és mint  $/+\text{H}_2\text{O}/$ -t tüntetünk fel az elemzési adatok közt. A  $/-\text{H}_2\text{O}/$  jelzésű víz higroszkópos, mechanikailag kötött vizet jelenti, mely nem áll stöchiometriai viszonyban a vízmentes anyaggal a  $/+\text{H}_2\text{O}/$  a közet, ásvány-szerkezeti vizét jelenti, mely stöchiometriai viszonyban áll a vízmentes közettel. A jövőben röviden csak a  $/-\text{H}_2\text{O}/$  és a  $/+\text{H}_2\text{O}/$  jelzéseket használjuk hasonlóan, mint az irodalomban is.

### 2.1. HIGROSZKÓPOS, MECHANIKAILAG KÖTÖTT VIZ $/-\text{H}_2\text{O}/$ MEGHATÁROZÁSA

A kiizzított platina tégelyt exszikkátorba tesszük. Lehűlés után a súlyát lemérjük, a finomra porított közetből bemérünk a tégelybe 1 grammot. A bemért anyagot az előre 105-110

$^{\circ}\text{C}$ -ra beállított szárítószekrénybe helyezük, és két órán át tartjuk ezen a hőmérsékleten. Ezután exsikkátorba helyezük a platina tégelyben levő szárított mintát és lehülés után a súlyát újra lemérjük. A nyert súlycsökkenés adja a minta  $/-\text{H}_2\text{O}/$  tartalmát, amit % -ba átszámítva adunk meg.

*Megjegyzés:* Az agyagásványok - különösen a montmorillonit-  $/-\text{H}_2\text{O}/$  értékét csak  $250-360^{\circ}\text{C}$ -on veszíti el. Az ilyen típusu anyagot hideg kemencébe helyezve körülbelül  $300^{\circ}\text{C}$ -ig hevítjük fel, és egy órán át tartjuk ezen a hőmérsékleten, utána a szokott módon mérjük. Mérés után újból visszatesszük negyed órára, újból mérjük, s ezen műveletet mindaddig ismételjük, míg a súlyállandóság be nem áll.

## 2.2. SZERKEZETI VIZ $/+ \text{H}_2\text{O}/$ MEGHATÁROZÁSA

### 2.2.1. Izzitási veszteségből meghatározott $/+ \text{H}_2\text{O}/$

A  $/-\text{H}_2\text{O}/$  meghatározása után a platina tégelyt az anyaggal együtt hideg elektromos kemencébe helyezük, melyet fokozatosan  $1050^{\circ}\text{C}$ -ra fűtünk fel. Miután a kemence elérte a fenti hőfokot, az anyagot kivesszük, exsikkátorba helyezük, lehütjük és mérjük. Az izzitással kapott súlycsökkenés adja a  $/+ \text{H}_2\text{O}/$ -t, ha a kőzet szén-dioxidot nem tartalmaz. Amennyiben a kőzet széndioxidot tartalmaz, annak az értékét az izzitással kapott súlycsökkenésből levonjuk. A kőzet izzítása alkalmával a ferrovass tartalma ferrioxidá oxidálódik és ezáltal látszólag csökken a nyert  $/+ \text{H}_2\text{O}/$  érték. A hibát azonban a minta ferrovass tartalmának meghatározása után helyesbiteni tudjuk. A kőzet  $\text{FeO}$  tartalmát beszorozzuk 1,111-es faktorial, így nyerjük azt a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mennyiséget, ami a  $\text{FeO}$  tartalomból keletkezik. A két érték különbsége az, amit korrekcióként a  $/+ \text{H}_2\text{O}/$  értékhez hozzá kell adnunk/.

### 2.2.2. Összesvíz meghatározása Penfield-módszerrel

A Penfield-csővet alkohollal, majd utána desztillált vízzel kimossuk. 150 °C-ra beállított szárítószekrényben szárítjuk 1-2 órán át. A szárítószekrényből kivett Penfield-csővet láng felett végig izzítjuk. Izzítás után egy jól záró exszikkátorba helyezük. Az így előkészített Penfield-csőbe szabad csak a közetport bemérni. A csőbe egy hosszuszáru tölcse segítségével 0,5-1 gramm közetport mérünk be, visszaméréssel. Exszikkátorban tartott gumigyűrűvel ellátott, kihuzott csövet huzunk a közet bemérése után a Penfield-cső végére. A Penfield-csővet egy megfelelően szerkesztett tartóba helyezük. A cső első és második gömbje közé azbesztlapot teszünk, hogy a melegítés közben a rendszer többi részét óvjuk a felmelegedéstől. A második gömbre vizes gézt rakunk, melyre állandóan lassan csöpög egy választótölcseből a víz. Alá egy megfelelő méretű porcelántálat készítünk, egyrészt a lecsepegő víz elfogására, másrészt, hogy a gézdarab a vízbe érjen és ezáltal a hűtést még jobban biztosítsuk.

Az anyagot tartalmazó gömb alá kis lángot teszünk és a csövet a láng felett lassan forgatjuk. A láng hőmérsékletét fokozatosan emeljük. Az eltávozó víz mennyisége, - amit látni lehet - szabja meg a hőmérséklet emelésének ütemét. Körülbelül 10-15 perc után a lángot kicseréljük egy olyan gázlánggal, melybe oxigént fuvattunk. Ezzel a lánggal addig izzítjuk, ameddig a magasabb hőfokon távozó víz is elmegy. - Az egész folyamat alatt a Penfield-csővet lassan körbe forgatjuk a lángban. - Miután az összes víz eltávozott a közetből, szurólánggal a csövet az anyagot tartalmazó gömb felett leforrasztjuk és a gömböt leválasztjuk a rendszerről. A Penfield-cső maradék-részét az állványon hagyjuk lehülésig. A leválasztott, vizet tartalmazó gömböt nedves ruhával kétszer-háromszor, majd nem bolyhosodó, száraz ruhával is végigtöröljük. Egy megfelelő száraz állványra helyezük és 20 percig szobahőmérsékleten hagyjuk. A cső végéről a toldalékot levesszük és a maradék

Penfield-csővet a benne levő vízzel együtt mérjük, majd két órára szárítószekrénybe helyezük. Láng felett izzítjuk, jól záródó exszikkátorban hűlni hagyjuk. Az exszikkátorból kivéve, gumigyűrűvel ellátott kihuzott csövet huzunk a Penfield-cső végére. Nedves ruhával kétszer-háromszor áttöröljük, majd szárazsal is. Az előbbi állványra helyezük, 20 percig szobahőmérsékleten tartjuk, majd mérjük. A két mérés különbsége adja a közet összes víztartalmát, melyből ha levonjuk a már előzetesen meghatározott  $-H_2O$ -t megkapjuk a  $+H_2O$ -t. Fontos, hogy az időt és a műveleteket a mérés előtt betartsuk. A mérés lehetőleg gyorsan történjék. *Kén, fluór és klór tartalmá kőzeteknél* a Penfield-csőbe bemért anyaghoz, visszamérési módszerrel, ólom-kromátból  $/PbCrO_4/$  a közettel azonos mennyiséget mérünk be. A két anyagot forgatással homogenizáljuk vigyázva, hogy a gömb felett levő csőbe ne kerüljön anyag. Természetesen az üvegcső toldalékot a mérések után azonnal ráhelyezzük a Penfield-csőre. A továbbiakban a meghatározás a fentebb leírtak szerint történik.

*Az ólom-kromát előkészítése a vizsgálathoz:* Porcelán, vagy kvarctálban az elporított ólom-kromátot vékony rétegben szétterítjük, és elektromos kemencében  $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át szárítjuk. Kivesszük, exszikkátorba helyezük és hűlni hagyjuk, utána egy jól záródó bemérő edénybe helyezük. Az edénykét exszikkátorban tartjuk.

### 2.2.3. *Összesvíz meghatározása közvetlen úton*

A közetporból előre kiizzított és exszikkátorban lehült platina, vagy kvarccsónakba 0,5-1 grammot bemérünk. A csónakot a zárt rendszerű elektromos kemencébe helyezük, melyen lassú áramban tömény kénsavval szárított levegőt hajtunk keresztül. A kemencére rácsatoljuk a tömény kénsavval töltött, a víz felfogására szolgáló kigyócsövet. 5 perc után a kigyócsövet lekapcsoljuk, kis üveg dugóval a levegőtől elzárjuk és a mérleg mellé helyezük. A levegőáramot a kemencében tovább is fenn tartjuk. 5 perc állás után a kigyócsőről eltávolítjuk a gumi-

val ellátott dugókat, a végeket letöröljük puha ronggyal és lemérjük a kigyócső súlyát. Visszakapcsoljuk a kigyócsövet a kemencére, s lassu ütemben 15 percenként emeljük a kemence hőfokát, /nálunk 6 alkalommal/ míg eléri az  $1000^{\circ}\text{C}$ -ot, ahol szintén 15 percig tartjuk. A meghatározás befejezése után a kigyócsövet lekapcsoljuk a kemencéről, üveg dugóval lezárjuk, mérleg mellé állítjuk 5 percre. A fentiek szerint mérjük. A két mérés különbsége adja a kőzet összes víztartalmát. A kapott eredményből levonjuk a  $/-\text{H}_2\text{O}/$ -t és megkapjuk a  $/+ \text{H}_2\text{O}/$  értéket.

*Megjegyzés:* Kén, fluor és klórtartalmu kőzeteknél hasonlóan járunk el, mint a Penfield-módszernél leirtaknál. A kőzet összekeverését az ólom-kromáttal bemérő edénykében végezzük el. Veszteség nélkül átvisszük a porcelán csónakba /platina csónakot nem szabad használni/, kevés ólom-kromáttal átöblítjük a bemérő edénykét és ezt a kromátot is a porcelán csónakban levő anyagra rétegezzük. A kemence hőmérsékletét  $850-900^{\circ}\text{C}$ -ig lehet csak emelni.

### 3. A KŐZET FELTÁRÁSA

Általában a kiizzított kőzetport tárjuk fel /melyet a vizek meghatározására használtunk/. Ha külön bemérésből történik a feltárás, akkor egy gramm kőzetport mérünk be. A feltáráshoz körülbelül 8 gramm vízmentes nátrium-karbonátot használunk  $/\text{Na}_2\text{CO}_3/$ . Kis részletekben egy üvegbot segítségével a kőzetport elkeverjük a nátrium-karbonáttal. Lényeges, hogy jól homogénizáljuk. Az üvegbotra esetleg ráragadt anyagot kevés nátrium-karbonátban ledörzsöljük és ezt a feltáró keverék tetejére rétegezzük. A tégelyt platina fedővel befedjük, izzító háromszögre helyezük és kis lángon melegíteni kezdjük. A láng erősségét lassan fokozzuk, végül Teklő-éggővel erősen hevítjük. Ha az olvadék tisztán, egyenletesen kavarog, belőle buborékok nem szállnak fel, a feltárás befejeződött. A tégelyfedőt le-

véve még körülbelül 5-10 percig tovább hevítjük. Fogóval a tégelyt levesszük a lángról és óvatosan körkörös mozgatóval az olvadékot egyenletesen eloszlatjuk a tégely falán. Lehülés után a fedőt és a tégelyt oldalára fektetve alacsony 250 ml-es főzőpohárba helyezük, melyben körülbelül 30-40 ml desztillált víz és 2-3 csepp alkohol van. A poharat megfelelő nagyságu óraüveggel lefedjük. Kis részletekben 1:1 higitásu sósavat adagolunk hozzá /kb. 30-40 ml/ az óraüveg megemelése közben. Az oldódást gyorsíthatjuk, ha vízfürdőre helyezük a poharat, egyébként egy éjjelre félretesszük. A feltárt anyag tökéletes feloldódása után az óraüveget gondosan bemossuk a főzőpohárba. A tégelyt és a fedőt üvegbottal kiemeljük, lemossuk és félretesszük. Az oldatot egy megfelelő nagyságu platina vagy porcelántálba átmoszuk és vízfürdőre helyezük. Ezen feltárásból határozzuk meg a kovasavat  $/SiO_2/$ , alumíniumoxidot  $/Al_2O_3/$ , kalciumoxidot  $/CaO/$  és magnéziumoxidot  $/MgO/$ .

### 3.1. SZILICIUM-DIOXID MEGHATÁROZÁSA

A feltárt és vízfürdőre helyezett anyagot a porcelán vagy platina tálban szárazra pároljuk. Az atmosáshoz használt laposvégű üvegbotot a tálba tesszük, mert ennek segítségével dörzsöljük el a beszáradt sókat. Száraz állapotban 4 óra hosszat tartjuk még a vízfürdőn. Levesszük a tálát, lehülés után 10-15 ml cc. sósavval átnedvesítjük a tálban levő sókat. 5 percig hagyjuk így állni, majd körülbelül 80 ml hideg desztillált vizet adunk hozzá, hogy a feltárt sók oldatba menjenek. Egy 500 ml-es mérőlombikba fehér-szalagos szűrőpapírral üvegtölcsért helyezünk és ezen szűrjük meg az oldatunkat. Szűrés előtt a tál kiöntőjét - alsó oldalán - megzsírozzuk, nehogy veszteséggel vigyük át az anyagunkat. Az oldatunkban levő kovasavat gondosan a szűrőre vesszük. Szűrőpapír darabkával az üvegbotról, a tálból, a feltáráskor félretett tégelyfedőről és a tégely faláról gondosan letöröljük a kovasavnak az utolsó nyomait is. Ezeket a szűrőpapír darabkákat a szűrt csapadék tete-

jére helyezük. A kovasavat forró desztillált vízzel kloridmentesre mossuk. Ha a mosást befejeztük, a kovasavat szűrőpapírral együtt kiemeljük a tölcsérből, vigyázva, hogy a kezünkre ne tapadjon a csapadékból. A feltárásnál használt platina tégelybe helyezük és hideg elektromos kemencébe tesszük, melynek hőfokát először lassan  $400^{\circ}\text{C}$ -ra emeljük. A szűrőpapír elszenesedése után igen lassan emeljük a hőfokot körülbelül  $600^{\circ}\text{C}$ -ig. Ezen hőmérséklet eléréséig a kovasavnak teljesen ki kell fehérednie. Ha elsietjük a szűrőpapír elégetését, az egész meghatározást tönkre tehetjük. Később hiába emeljük a hőfokot és az izzítás idejét hiába hosszabbítjuk, a fekete szilícium-karbid visszamarad. A kemence hőfokát végül  $1050$ , esetleg  $1100^{\circ}\text{C}$ -ra emeljük. Mikor elértük ezt a hőfokot, a kemencét kikapcsoljuk, a tégelyeket exszikkátorba helyezük - az exszikkátor tetejét teljesen csak akkor zárjuk be, ha a platina és a csapadék vörös izzása megszűnt, mert ellenkező esetben a kinyitáskor az exszikkátorban keletkezett vákuum a csapadékokat a tégelyből kiszívja. Lehülés után mérjük. A kovasavat desztillált vízzel megnedvesítjük, két-három csepp  $50\%$ -os kénsavat adunk hozzá és a tégely háromnegyed részéig hidrogénfluoridot öntünk. Samottlapra helyezük a tégelyt és "rózsáéégős" gyenge gázlánggal melegítjük. A lángot úgy állítjuk be, hogy forrás nélkül füstölögjön el a tégely tartalma. Szárazra párolódás után a tégelyt drótháromszögre helyezük, kissé oldalra döntjük és kis lángon a kénsav utolsó nyomait is elfüstöljük. A láng erősségét fokozzuk, majd Teklu-éögöre helyezük  $5-10$  percig. A lángról levesszük, exszikkátorba tesszük, lehütjük és mérjük. A két mérés különbsége adja a szilícium-dioxid mennyiségének fő tömegét. Mivel csak egyszeri beszáritás után határoztuk meg a szilíciumdioxidot, ezért ennek egy része oldatban maradt, melyet a később ismerttetett módon még meghatározunk és a kapott értéket hozzáadjuk a szilícium-dioxid fő tömegéhez.

A tégelyben található lefüstölés utáni maradékot nátriumpiroszulfáttal feltárjuk. A tégelyt drótháromszögre helyezük,

platina fedővel lefedjük és kis lánggal elkezdjük a feltárást. Lassan emeljük a láng hőmérsékletét. Időközben óvatosan megemeljük a platina fedőt és ellenőrizzük a feltárási menetet. Mikor meggyőződünk róla, hogy a tégely falán levő maradék teljesen feltáródott, a feltárást befejezzük.

250 ml-es főzőpohárba körülbelül 30-40 ml desztillált vizet teszünk és annyi cc. sósavat, hogy a tálban levő só megnedvesítésekor és a jelenleg hozzáadott sósav összmenyisége 25 ml legyen. A lehűlt tégelyt a pohárba helyezzük, vízfürdőre tesszük, feloldódás után kristálytiszta oldatot kell kapnunk. Az oldatból a tégelyt és a fedőt üvegbottal kiemeljük és visszamossuk a pohárba. Az oldatot az 500 ml-es lombikban levő szűrlethez öntjük, a poharat és a szűrőt átmoszuk. Ha az oldat hőmérséklete a szobahőfokot elérte, az 500 ml-es mérőlombikot jelig feltöltjük és gondosan összerázzuk. Az így kapott törzsoldatból határozzuk meg a következőkben az oldatban maradt kóvasavat, alumíniumot, kalciumot és magnéziumot.

### 3.1.1. *Maradék kóvasav meghatározása*

Az elemzés folyamán kapott 500 ml-es törzsoldatból 10 ml-t pipetázunk egy 100 ml-es lombikba. Hozzáadunk körülbelül 70 ml desztillált vizet és 1 ml ammónium-molibdenátot, mellyel pontosan 10 percig állni hagyjuk. Tíz perc múlva 5 ml oxálsavat és 2 ml redukáló oldatot pipetázunk hozzá, jelig feltöltjük és összerázzuk. Legkevesebb 30 percnyi állás után fotometráljuk a keletkezett molibdén-kéket. E meghatározással egyidejűleg a vegyszerek tisztaságának ellenőrzése céljából ún. "vakpróbát" is készítünk.

*A vakpróba készítése:* 100 ml-es mérőlombikba mérünk 10 ml olyan összetételű sósav oldatot, melynek 500 ml-ében 25 ml cc. sósavat oldottunk. Felhígítjuk 70 ml desztillált vízzel, 1 ml ammónium-molibdenátot adunk hozzá, 10 percnyi állás után még 5 ml oxálsavat és 2 ml redukáló oldatot. Jelig feltöltjük, összerázzuk. Harminc percig állni hagyjuk és fotometráljuk. A "vak" értékét levonjuk a meghatározásnál kapott értékből és az

igy nyert korrigált értéket olvassuk le az előzőleg felvett extinkciós görbéről. - Ha a törzsoldatból kivett 10 ml-nyi mennyiség fotometrálásra soknak bizonyulna, kivehetünk kevesebbet is, de akkor 10 ml-ig pótolni kell a megfelelő töménységű sósav oldatunkkal.

*Oldatok:* 1. sósavoldat: 500 ml-ben 25 ml cc. sósav,

2. oxálsav: 10 %-os,

3. ammónium-molibdenát: 100 ml normál ammónium-hidroxidban 10 gramm ammónium-molibdenátot oldunk.

4. Redukáló oldat

a/ 0,7 gramm  $Na_2SO_3$ -at és 0,15 gramm 1-amino-2-naftol-4-szulfonsavat 10 ml vízben oldunk,

b/ 9,0 gramm nátrium-meta-biszulfitot  $/Na_2S_2O_5/$  80 ml desztillált vízben oldunk.

Oldódásuk után összeöntjük az "a" és "b" oldatot, ha szükséges, kiegészítjük 100 ml-re.

5. Kovasav - összehasonlító, standard oldat: 0,1 gramm  $SiO_2$ -t vízmentes nátrium-karbonáttal feltárunk. Desztillált vízzel kilugozzuk és 1 literre feltöltjük. A továbbiakban ezen oldatból készítünk különböző higitású oldatokat úgy, hogy 10 gammától 200 gamma mennyiséget mérhessünk be a 100 ml-es mérőlombikunkba a szilícium-dioxid meghatározásához. A kovasav tartalmu oldatokat csak műanyag edényben tárolhatjuk, de így se sokáig, mivel a kovasav kiválik.  $/A HCl$  koncentrációt itt is be kell tartani./

*Számítás:* Az összehasonlító oldatok extinkcióját Pulfrich, vagy Beckman fotométeren mérjük. Mivel ismerjük az oldat pontos szilícium-dioxid tartalmát, így el tudjuk készíteni a számításhoz a megfelelő görbét. Az ismeretlen szilícium-dioxid tartalmu oldat extinkcióját meghatározzuk, levonjuk belőle a vakpróba értéket. A kapott extinkciónak megfelelő kovasav értéket az elkészített mérőgörbéről leolvassuk. Ha az 500 ml-es törzsoldatból 10 ml-t vettünk ki, akkor beszorozzuk 50-nel a kapott értéket, hozzáadjuk az előzőleg meghatározott kovasavhoz és csak azután számoljuk ki a közet %-os kovasav tartalmát.

## 3.2. ALUMINIUM MEGHATÁROZÁSA /Komplexometriásan/

Schwarzenbach és munkatársainak köszönhető, hogy az analitikának néhány évtizede egy új ága alakult ki, melyet ma mint komplexometriát ismerünk. Mérőoldatnak etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium-sóját használjuk, melyet komplexon III. néven ismerünk.

A komplexometriás módszerek bevezetésénél számos kísérletet végeztünk arra, hogy a legkülönbözőbb összetételű szilikátok, kőzetek és ércek esetében miként alkalmazható a módszer? Ma már jól kialakult komplexometriás eljárásaink vannak, melyekkel nagy mértékben tudjuk gyorsítani munkánkat.

*Az eljárás menete a következő:*

A törzsoldatból /500 ml/ kiveszünk egy széles száju Erlenmayer-lombikba 50 ml-t. Az oldathoz adunk 50 ml desztillált vizet, egy csepp metanilsárgát, pontosan 20 ml komplexon III.-at és 15 ml 5pH-ju puffert. A gázlángra helyezzük, 3 percig forraljuk. Lehűlés után 1 ml vanádium-komplexonátot, 1 ml metilén-kéket és 1 ml difenil-karbazont adunk hozzá és titráljuk cink-acetáttal. A végpontnál az indikátor a zöldes színből jellegzetes vörös színbe csap át. Tulajdonképpen ezzel az  $R_2O_3$ -at / $TiO_2$ ;  $Al_2O_3$ , és összes  $Fe_2O_3$ / határozzuk meg és ebből számoljuk ki az  $Al_2O_3$ -at /a  $TiO_2$  és  $Fe_2O_3$  meghatározása külön eljárással történik/.

*Oldatok:* 1. 0,05 mólos komplexon III./szelektion  $B_2$ -ből bemérünk 19,2 grammot, adunk hozzá 1-2 gramm nátrium-hidroxidot, majd 1 liter desztillált vízben oldjuk.

2. 0,05 mólos cinkacetát oldat; 11,1 gramm cinkacetátot mérünk le, 1 literben oldjuk. - Ha az oldat hidrolizál, akkor cseppenként normál ecetsavval a hidrolizist visszaszorítjuk.

3. Aluminium törzsoldat: 99,999 %-os tisztaságu fém-aluminiumból 1,35-1,50 gramm közötti mennyiséget mérünk le. Lugban vagy sósavban oldjuk. Ha lugban oldottuk, akkor oldás után az oldatot sósavval átsavanyítjuk. Végül a kapott oldatot

gondosan egy 2 literes mérőlombikba átmoszuk és jelig feltöltjük. A bemért alumínium oldását a 2 literes mérőlombikban is elvégezhetjük, de akkor melegíteni nem szabad. Miután a mérőoldatot gondosan összeráztuk, kimosott és kiszáritott üveg dugós üvegbe töltjük át. Az üveget áttöltés előtt az oldat kis részletével 3-szor, 4-szer gondosan átöblítjük és csak azután töltjük bele a mérőoldatot. Az üveg dugót és belülről az üveg nyakát gondosan szárazra töröljük. Minden egyes használatkor az oldatot jól összerázzuk és csak így veszünk ki az oldatból. Ezekre az előírásokra azért kell vigyáznunk, hogy a mérőoldatunk töménysége ne változzon.

4. Metanil-sárga: 0,1 %-os vizes oldat.

5. Metilén-kék: 0,01 %-os vizes oldat.

6. Difenil-karbazon: 0,5 %-os alkoholos oldat /csak 1-2 hétig használható/.

7. 5 pH-ju puffer: 500 gramm ammónium-acetátot kevés desztillált vízben oldunk, 200 ml jégecetet adunk hozzá és desztillált vízzel 1 literre feltöltjük.

8. Vanádium-komplexonát: lemérünk 11,7 gramm ammónium-meta-vanadátot és 37,2 gramm komplexont. Desztillált vízzel 1 literes mérőlombikba mossuk át. Teljes oldódás után jelig töltjük.

*Az alumínium meghatározáshoz a mérőoldat faktorának beállítására*

a/ 4 db Erlenmayer-lombikba egyenként 20-20 ml komplexon III.-at mérünk be. Adunk hozzá 100 ml desztillált vizet, egy csepp metalinsárgát, 15 ml 5-ös pH-ju puffert, 1 ml vanádium-komplexonátot, 1 ml metilén-kéket és 1 ml difenil-karbazont. A sorrendet betartjuk. Ezek után az oldatot cink-acetáttal egy jellegzetes zöld szinből mélyvörösre titráljuk. A fogyott ml-ek száma "a".

b/ Az alumínium-mérőoldatunkból 4 db Erlenmayer-lombikba egyenként 20-20 ml oldatot mérünk be. Hozzáadunk 80 ml desztillált vizet, 20 ml komplexon III.-at, 1 csepp metalinsárgát, 15 ml 5-ös pH-ju puffert. A metalinsárga színének a puffer 5-6 ml-

A legkülönbözőbb fémsók maszkirozására a kálium-cianid a legmegfelelőbb, de ha ezt használjuk, nagyon körültekintően kell dolgoznunk, mert ez egyike a legveszedelmesebb mérgeknek. *Oldatok:* 1. 0,05 mólos komplexon III. /készítése az alumínium meghatározásánál leírva/.

2. 30 %-os nátrium-hidroxid oldat,

3. niluskék oldat. 0,03 %-os vizes oldat.

4. Patton-Reeder indikátor. 1:100 nátrium-kloriddal dörzsöljük el. A nátrium-kloridnak kálcium és magnézium mentesnek kell lennie.

5. Kálcium-klorid oldat. Víziszta kálcitból /kálcium-karbonát/ kb. 3 grammot mérünk le 4 tizedes pontossággal. Desztillált vízzel magas 600 ml-es főzőpohárba mossuk át és még kb. 80 ml desztillált vizet adunk hozzá. A poharat óraüveggel lefedjük, kiöntőjén át pipettából híg sósavat engedünk bele, míg a kálcium-karbonát feloldódik. Oldás után óraüveggel lefedve gázlángra tesszük és a keletkezett szén-dioxidot kiforraljuk. Lehülés után nagyon gondosan átmoszuk egy 2 literes mérőlombikba és jelíg feltöltjük desztillált vízzel. Jól összerázzuk és a továbbiakban az alumínium törzsoldat készítésénél leírt módon járunk el.

6. Trietanol-amin oldat. 1:4 arányban desztillált vízzel higitjuk.

#### *Komplexon III. faktorának beállítása*

Víziszta kálcitból kálcium-klorid mérőoldatot készítetünk, melyből 25 ml-t pipettázunk egy 500 ml-es Erlenmayer-lombikba. Körülbelül 170 ml desztillált vizet adunk hozzá, 1 késhegynyi ammónium-kloridot, 1 csepp niluskéket, cseppenként nátrium-hidroxidot, míg az indikátor átvált kékről rózsaszínűre. A megfelelő pH biztosítására a nátrium-hidroxidból 3 ml-t adunk még feleslegben. Fél órai állás után Patton-Reeder indikátor mellett komplexon III.-al megtitráljuk. 5-6 titrálást végzünk el és ebből számítjuk ki a komplexon III. faktorát.

*Számítás.* A kálciumra fogyott 0,05 mólos komplexon III. ml-ét beszorozzuk a faktorial és 2,804 mg kálcium-oxid gr.

egyenérték mennyiségével. Tekintetbe vesszük a higitást és kiszámítjuk a közet. %-os kalcium-oxid tartalmát.

### 3.3.2. Magnézium meghatározása

A kivett 100 ml oldathoz 100 ml desztillált vizet és 10 ml 10 pH-ju puffert adunk. Az oldat maszkrozása továbbá a kalciumnál leirt előírások szerint történik. Eriokróm-fekete T indikátor mellett komplexon III.-al titráljuk. Az indikátor szine vörösből kékre vált át. Titráláskor a kalcium és magnézium mennyiségét együtt határozzuk meg.

*Oldatok.* 1. 10-es pH-ju puffer. 70 gramm ammónium-kloridot feloldunk 150 ml desztillált vízben, hozzáadunk 570 ml cc. ammónium-hidroxidot és 1 literre desztillált vízzel feltöltjük.

2. Eriokróm-fekete T. indikátor. 1:100 arányban nátrium-kloriddal dörzsöljük el. A nátrium-kloridnak kalcium és magnézium mentesnek kell lennie.

3. Magnézium-oxid. Megvizsgáljuk a pro analizi minőségű magnézium-oxidot, hogy tartalmaz-e karbonátot. Ha tartalmaz, akkor elektromos kemencében 950 °C-ig felfűtjük, ha nem akkor 650 °C-on tartjuk lórán át. Platina tálban vékony rétegben szétterítjük a magnézium-oxidot és a hideg kemencébe tesszük. - A kemencéből exszikkátorba vesszük ki és lehütjük. Jól záró üveg dugós edényben és exszikkátorban tartjuk. Így előkészítve is csak 1-2 napig használhatjuk.

4. Trietanol-amin oldat. 1:4 arányban desztillált vízzel higitjuk.

5. 0,05 molos komplexon III. /leírása a 18. oldalon/.

#### *Komplexon III. faktorának beállítása*

Szélesszáju Erlenmayer-lombikba a fent leirt és előkészített magnézium-oxidból visszamérési módszerrel 0,0400 grammot mérünk be. Hozzáadunk 50 ml desztillált vizet és 5-10 ml 1:1 arányban higitott sósavat. Addig melegítjük, míg feloldódik. Feloldódás és lehülés után a térfogatot 200 ml-re egészítjük ki desztillált vízzel. Feloldunk benne egy késhegynyi ammónium-kloridot és 1 csepp metilvörös indikátor mellett ammó-

nium-hidroxiddal átlugosítjuk. A magnézium meghatározásánál leirt módon eriokróm-fekete T. indikátor mellett megtitráljuk. Körülbelül 6-7 titrálást végzünk el. A meghatározások után kiszámítjuk komplexon III. faktorát.

*Számítás.* A magnéziumra fogyott 0,05 mólos komplexon III. ml-ét beszorozzuk a faktorial. Mivel a titráláskor a kalcium és a magnézium mennyiségét együtt határoztuk meg, a magnézium értékét megkapjuk, ha a fogyott ml-ekből levonjuk a kalciumra fogyott ml-ek számát. Az így kapott ml-t 2,016 ml/gramm magnézium-oxidnak megfelelő egyenérték mennyiségével szorozzuk be. Tekintetbe vesszük a higitást és kiszámítjuk a közet %-os magnézium-oxid tartalmát.

*Megjegyzés:* Ha az oldatunk magnéziumot nem tartalmaz, vagy csak nagyon kis mennyiséget, akkor ezt a titrálást eriokróm-fekete T. indikátor mellett nem lehet elvégezni. A kálium-cianid használatára a kalciumnál leirtak itt is érvényesek.

#### 4. SZÉN-DIOXID MEGHATÁROZÁSA

A meghatározás az 1. sz. ábrán bemutatott készülékkel történik. A közetporból a küvettába 0,1-1 grammot mérünk be, desztillált vízzel megnedvesítjük és 2-3 üveggyöngyöt teszünk bele. Ezután a küvettát egy zárt rendszerű készülékre kapcsoljuk. A csapot először olyan állásba helyezzük, hogy a küvettából a folyamat alatt kinyomuló gáz a külső köpennyel ellátott, beosztásos üvegcsőbe kerülhessen. A savtartó tölcseréből 1:1 arányú sósavat lassu áramban, de folyamatosan a küvettába engedünk, míg az félig megtelik. A küvettát óvatosan kis lánggal melegítjük. Az oldatot a közettől függően minimálisan 1-2 percig forraljuk. A forralás befejezése után várunk, hogy a gázrendszer felvegye a hűtőviz hőmérsékletét. A savtartó tölcserébe telített nátrium-klorid oldatot töltünk. A gázkeveréket a rendszerből a telített nátrium-klorid oldattal a milliméterekre beosztott üvegcsőbe szoritjuk át. Miután a gáz átvette a

hűtőviz hőmérsékletét, 3-szor, 4-szer leolvassuk a gázoszlop térfogatát. Ezután a csap elfordítása után a gázt a káli- vagy nátronlugot tartalmazó elnyelető edénybe átnyomjuk. Az elnyeletést 3-szor, 4-szer megismételjük, hogy a lug a széndioxid teljes mennyiségét a gáztérből lekésse. A gázoszlop térfogatát újra leolvassuk. A két érték különbsége adja a közet széndioxid tartalmát. A vizsgálat tartama alatt és a végén is ellenőrizzük a hűtőköpenyben elhelyezett hőmérőn a hőmérsékletet, melyet feljegyzünk, mert a számításkor erre az értékre szükségünk van. Leolvassuk a barométer állását és a mellette elhelyezett hőmérőről a hőmérsékletet.

*Oldatok.* 1. 1:1 higitásu sósav.

2. Telített nátrium-klorid oldat. 1 liter telített nátrium-klorid oldatot készítünk, metilnarancs indikátorral megfestjük és 200 ml cc. sósavat adunk hozzá. Az oldatot azért festjük meg, hogy a térfogat leolvasása könnyebb legyen. Az oldatot másnapig állni hagyjuk, utána megsűrjük.

3. Elnyelető lug. 30-50 %-os kálium vagy nátrium-hidroxid oldat.

*Megjegyzés.* Ha a közet izzitási vesztesége 20-40 %, akkor 0,1-0,5 grammot, ha az izzitási veszteség 20 % alatt van, 0,5-1 grammot mérünk be a közetporból.

Ha a minta mangán-dioxid tartalmu, sósav helyett 1:3 arányu foszforsavat használunk. A telített nátrium-klorid helyett is a fenti higitásu foszforsavat használjuk.

Ha a minta szulfidot tartalmaz, akkor a minta bemérése után a küvettába 1 késhegynyi szublimátot / $HgCl_2$ / adunk.

*Számítás.* A gáztérfogat mérése utján kapott gáz térfogatát / $t^{\circ}C$ -on és  $p$  nyomáson/ normáltérfogatra kell átszámolnunk / $0^{\circ}C$  és 760 torr/, hogy a mérendő anyag széndioxid %-os mennyiségét a gáztérfogattól kiszámíthassuk. A számítást az egyesített gáztörvény /Boyle-Mariotte--Gay-Lusac/ alapján a következő képlet segítségével számíthatjuk ki:

$$v_o = \frac{v_t \cdot p_t}{p_o / (1 + \alpha t)}$$

ahol

$v_t$  = a mért gáztérfogat  $t$  °C-on, tehát a  $CO_2$  gáz térfogata elnyelés előtt /A/ és elnyelés után /B/. A  $CO_2$  gáz térfogata = A-B.

$$p_0 = 760 \text{ Hg mm,}$$

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

$t$  = a hűtővíz hőmérséklete, ami a gáz hőmérséklete is,

$p_t$  = a kísérlet közben leolvasott légnyomás korrigált értéke.

A fenti képlet szerint

$$v_0 = \frac{/A-B/ \cdot p_t}{760 / 1 + \frac{1}{273} \cdot t} = \frac{/A-B/ \cdot p_t}{760 + \frac{760}{273} \cdot t} = \frac{/A-B/ \cdot p_t}{760 + 2,78 \cdot t}$$

$p_t$  értékének korrigálása:  $p - /W \cdot 0,8 + U/$  képlettel történik,

ahol

$p$  = leolvasott barométer állás mm-ben kifejezve  $t_{sz}$  szobahőmérsékleten,

$W$  = vízgőz tenziója  $t$  hőmérsékleten /lásd I. táblázat/, szám jelenti a telített nátrium-klorid oldat tenzióját,

$U$  = barométer állás helyesbitése a  $t_{sz}$  szobahőmérsékleten /lásd II. táblázat/.

Végeredményben

$$v_0 = \frac{/A-B/ (p - /W \cdot 0,8 + U/)}{760 + 2,78 \cdot t}$$

A gáz suly szerinti számítása Avogadro törvénye szerint történik:

$$\frac{v_0 \cdot M}{v_m},$$

ahol

$v_0$  = a gáz normál térfogata,

$M$  = a gáz molekulásulya,

$v_m$  = a gáz moltérfogata.

A gáz suly százalékos összetételét a következő képlet adja:

$$\frac{v_o \cdot M \cdot 100}{v_m \cdot \text{bemérés}} = \text{suly \% gáz}$$

Számítás gyakorlati példán bemutatva

1/ Térfogatszámítás normál térfogatra /szükséges adatok/

$t = 14^\circ\text{C}$ , hűtővíz hőmérséklete=gáz hőmérséklete

$p = 750 \text{ mm}$  /leolvasott légnyomás/

$t_{sz} = 22^\circ\text{C}$ , /szobahőmérséklet/

$A = 60,3 \text{ ml}$ , /a gáz térfogata elnyeletés előtt/

$B = 52,7 \text{ ml}$ , /a gáz térfogata elnyeletés után/

$W = \text{I. táblázat alapján } t^\circ = 14^\circ\text{C-on} = 12,0$

$U = \text{II. táblázat alapján } t_{sz} = 22^\circ\text{C-on} = 2,8$

$v_t = /A-B/ = 60,3 \text{ ml} - 52,7 \text{ ml} = 7,6 \text{ ml}$

$p_t = (p - /W \cdot 0,8 + 2,8/) = 750 - /12,0 \cdot 0,8 + 2,8/ = 737,6 \text{ mm}$

$v_o = \frac{737,6 \text{ mm} - 7,6 \text{ ml}}{2,78 \cdot 14 + 760} = \frac{5605,76}{798,92} = 7,02 \text{ ml } CO_2$

2/ Sulyszázalékos számítás

$$\frac{v_o \cdot M \cdot 100}{v_m \cdot \text{bemérés}}$$

ahol

$v_o = 7,02$

$M = 44,011$

$v_m = 22,269$

bemérés = 1,0002

$$\frac{7,02 \cdot 44,011 \cdot 100}{22,269 \cdot 1,0002} = \frac{1,3871}{1,0002} = 1,386 \% CO_2$$

### I. táblázat

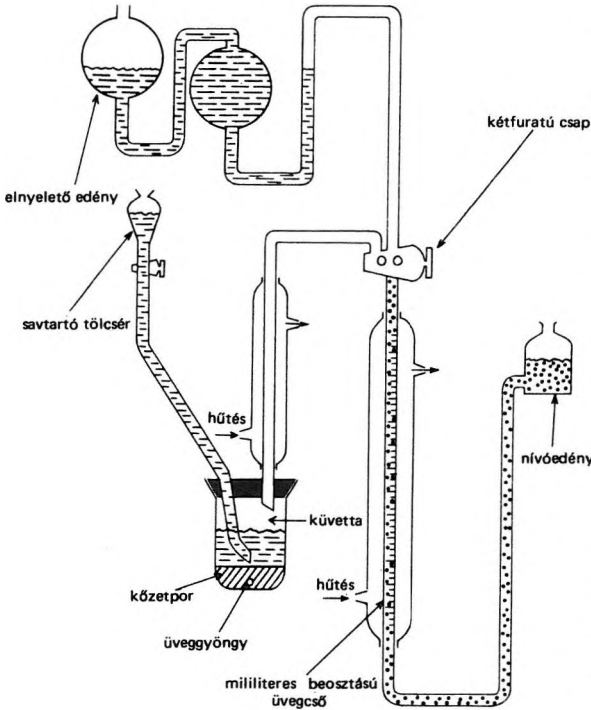
$W = \text{vizgőz nyomása a } t^\circ \text{ hőmérséklet függvényében}$

$t^\circ$	W	$t^\circ$	W	$t^\circ$	W	$t^\circ$	W
7 <sup>o</sup>	7,5	12 <sup>o</sup>	10,5	17 <sup>o</sup>	14,5	22 <sup>o</sup>	19,8
8 <sup>o</sup>	8,0	13 <sup>o</sup>	11,2	18 <sup>o</sup>	15,5	23 <sup>o</sup>	21,1
9 <sup>o</sup>	8,6	14 <sup>o</sup>	12,0	19 <sup>o</sup>	16,5	24 <sup>o</sup>	22,4
10 <sup>o</sup>	9,2	15 <sup>o</sup>	12,8	20 <sup>o</sup>	17,5	25 <sup>o</sup>	23,8
11 <sup>o</sup>	9,8	16 <sup>o</sup>	13,0	21 <sup>o</sup>	18,7	26 <sup>o</sup>	25,2

## II. táblázat

$U$  = barométerállás  
helyesbítése a  
 $t_{sz}$  szobahőmérséklet  
függvényében

$p$  730-770 770-790



$t_{sz}$	730-770	770-790
14°	1,75	1,9
15°	1,9	2,05
16°	2,0	2,2
17°	2,15	2,3
18°	2,25	2,45
19°	2,4	2,6
20°	2,5	2,75
21°	2,65	2,85
22°	2,8	3,0
23°	2,9	3,15
24°	3,05	3,3
25°	3,15	3,4
26°	3,3	3,55
27°	3,4	3,7
28°	3,55	3,8
29°	3,65	3,95
30°	3,8	4,1
31°	3,9	4,2
32°	4,05	4,35
33°	4,15	4,5

1. ábra. Berendezés a kőzet szén-dioxid tartalmának meghatározásához

## 5. SPEKTRIFOTOMETRIÁS MÓDSZERREL MEGHATÁROZOTT ALKOTÓRÉSZEK

Munkánk végzéséhez 2 db Beckman-féle spektrofotométerünk van, az egyik lángfotométeres tartozékkal. Így kedvező körülmények között dolgozhatunk.

A fényelnyelésen alapuló módszerek alkalmazásánál gondosan ellenőrizzük a felhasznált oldatok tisztaságát. Csak teljesen

átlátszó oldatokat fotometrálnak. Ugyanígy gondoskodjunk arról, hogy a mérésekhez használt küetták is mindig tiszták legyenek. Gyakran töröljük át őket alkoholos vattával, hogy a felületükre tapadt zsirt eltávolítsuk. A legcsekélyebb tisztátalanság is pontatlanságot eredményez. Azonos fényelnyeléssel bíró küettákat válogassunk a mérésekhez.

A felsorolt spektrofotometriás meghatározásoknál minden esetben "vak" meghatározást is végzünk a felhasznált oldatokból, melyet a mért extinkciókból levonunk.

A spektrofotometriás meghatározások megbízhatósága - az említetteken kívül - az igen pontos összehasonlító /standard/ oldatokon alapszik.

*Feltárás:* 0,2 gramm jól elporított mintát mérünk be 25 grammos platinatálba. Hozzáadunk 20 ml cc. sósavat és 20 ml cc. hidrogén-fluoridot. Homokfürdőn bepároljuk, majd 2 ml 1:1 higitásu perklórsavval / $HClO_4$ / kétszer, - nem teljesen szárazra - lefüstöljük.

2 ml egy-egy arányban desztillált vízzel higitott perklórsavval melegítve oldjuk. A feltárásból 200 ml-es törzsoldatot készítünk melyet a felhasználásig polietilén üvegekben tárolunk. A fent leírt módon a kőzetminták általában maradék nélkül feltárhatók. Néha azonban csak különleges eljárásokkal sikerül egyes kőzetek feltárása. Például: hematit esetében a minta előzetes és óvatos kiégetésére van szükség. A szervesanyag tartalmu mintákat is kiégetjük feltárás előtt, különben a perklórsavval robbanást okozhatnak. Mangán-dioxid tartalmu kőzeteknél hidrogén-peroxidot kell a feltárásnál használni és több savat a törzsoldat készítésénél. Bárium-szulfátot tartalmazó kőzetnél, a feltárás után fel nem tárodott bárium-szulfátot szűrővel távolítjuk el a törzsoldatból. Sok titán jelenlétében perklórsav helyett sósavval vesszük fel a bepárlási maradékot, mert így kapunk csapadékmentes tiszta oldatot. Az oldásnak igen makacsul ellenálló minták esetében szóródás feltárást alkalmazunk.

5.1. ÖSSZESVAS MEGHATÁROZÁSA / $Fe_2O_3$ -ban megadva/

A 200 ml-es törzsoldatból 2 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk. Hozzámérünk 4 ml hidroxilamin oldatot és 5 ml "oldatkeveréket" /lásd később/. Jelig töltjük, összerázzuk majd 522 mm hullámhosszuságnál mérjük az extinkciót. A vas mérőoldatunk - 200 ppm.  $Fe_2O_3$ -ban kifejezve - kb. 436 extinkciót ad 50 ml térfogatban. A meghatározás pH:5-nél történik.

A vasat hidroxilaminnal redukáljuk és alfa-alfa'-dipiridillel komplexvegyületbe visszük. Gyakori eset, hogy a vasat a szódás feltárás törzsoldatából határozzuk meg. Ilyenkor az oldat nagyobb savkoncentrációja miatt az adagolt puffer oldat nem elegendő a pH:5 beállításához. Néhány csepp 1:1 higitásu ammónium-hidroxidot adunk a lombikba és univerzál indikátorral ellenőrizzük a pH-t. E módszerrel a vas 0,01 %-tól, 50-70 %-ig határozható meg a bemérés növelésével, illetve megfelelő higitással.

- Oldatok:*
1. 25 %-os hidroxilamin-klórhidrát,
  2. dipiridil oldat, 0,2 gramm alfa-alfa'-dipiridilt 100 ml 0,2 normál sósavban oldunk,
  3. "oldat-keverék", 4 ml fenti hidroxilamin oldat, 6,8 gramm nátrium-acetát, 20 ml fenti dipiridil oldat 100 ml-re higitva /1 hónapig állandó/,
  4. vas mérőoldat /standard, összehasonlító oldat/. Lemérünk 0,1398 gramm spektrál tiszta vasszivacsot. 5 ml 2. normál sósavban oldjuk és 2 literre higitjuk. Az oldat 1 ml-re 100 ppm  $Fe_2O_3$ -al egyenlő.

*Számítás.* az alábbi képletek segítségével történik:

$$Fe_2O_3 = \frac{\text{mérendő extinkció}}{200 \text{ ppm } Fe_2O_3 \text{ extinkció}} \cdot 10$$

Az  $Fe_2O_3$  kiszámítására a fenti képlet csak akkor érvényes, ha a 0,2 gramm bemérésből készült 200 ml-es törzsoldat 2 ml-ét mértük be a meghatározáshoz. Sok vas jelenléte esetén 5- vagy 10-szeres higitást alkalmazunk. Ha a vas kevés, úgy 5, 10,

vagy 20 ml-t mérünk ki a 200 ml-es törzsoldatból. A számításnál a higitást figyelembe vesszük, - sőt a nagyobb bemérést is.

## 5.2. TITÁN MEGHATÁROZÁSA

A közet összetételétől függ, hogy a meghatározáshoz melyik módszert választjuk.

### 5.2.1. *Titán-dioxid meghatározása aszkorbinsavval*

A 200 ml-es törzsoldatból 20 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk. Hozzáadunk 10 ml redukáló oldatot és 10 ml pufferoldatot. Jelig töltjük a lombikot, összerázzuk és 1 óra múlva 400 mm hullámhosszuságnál mérjük az extinkciót. A titán mérőoldatunk - 400 ppm, ez  $TiO_2$ -ban kifejezve - 50 ml térfogatban körülbelül 380 extinkciót ad. Az aszkorbinsavval képzett sárga komplex pH 3,5-6 között állandó. Bauxitoknál a magas titán tartalom miatt a szódás feltárás oldatából határozzuk meg a titánt /kriolit képződés/. Sok foszfát zavarja a meghatározást ilyenkor a hidrogén-peroxidos módszert használjuk.

*Oldatok:* 1. redukáló-oldat. 1 gramm nátrium-meta-biszulfitot / $Na_2S_2O_5$ / oldunk 60 ml desztillált vízben, majd 2,5 gramm aszkorbinsavat oldunk ugyanebbe az oldatba és 100 ml-re töltjük,

2. puffer oldat. 200 ml ecetsavat elegyítünk 500 ml desztillált vízzel, majd 150 ml cc. ammónium-hidroxid hozzáadása után 1 literre töltjük,

3. titán mérőoldat /standard összehasonlító oldat/. Kis platina tálba bemérünk 80 mg kiizzított spektrál tiszta titán-dioxidot, 2 ml perklórsavat és körülbelül 10 ml hidrogén-fluoridot. Homokfürdőn majdnem szárazra pároljuk. Ezután 2 ml perklórsavat adunk hozzá, ismét majdnem szárazra pároljuk, hogy a fluór utolsó nyomait is elűzzük. Végül 8 ml cc. perklórsavval és 20 ml desztillált vízzel vízfürdőn melegítjük. Tökéletes oldódás után desztillált vízzel 1 literre töltjük fel. Az oldat 1 ml-e egyenlő 80 ppm titán-dioxiddal.

*Számítás.* Ha a 0,2 gramm bemérésű savas feltárás 200 ml-es törzsoldatából 20 ml-t emeltünk ki és aszkorbinsavat használunk a meghatározáshoz, akkor az alábbi képlet segítségével számolhatunk:

$$TiO_2 \% = \frac{\text{ismeretlen extinkció}}{50 \text{ ppm} \cdot TiO_2 \text{ extinkció}} \cdot 0,25$$

### 5.2.2. Titán meghatározása hidrogén-peroxiddal

A 200 ml-es törzsoldatból, vagy a szódás feltárás törzsoldatából 40 ml-t 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk és hidrogén-peroxidos savkeverékkel jelig töltjük. Összekeverés után 400 mm hullámhosszuságnál mérjük az oldat extinkcióját. A titán mérőoldatunk - 800 ppm.  $TiO_2$ -ban kifejezve - 50 ml térfogatban körülbelül 130 extinkciót ad. A sárga peroxid-titánsav színe állandó.

*Oldatok:* 1. hidrogén-peroxidos savkeverék: 200 ml 50 térfogat %-os kénsavat, 200 ml cc. foszforsavval és 200 ml 30 %-os hidrogén-peroxiddal összekeverünk. Barna színű, lazán bedugott üveg dugós üvegben tároljuk,

2. titán mérőoldat /standard, összehasonlító oldat/: az aszkorbinsavas titán-dioxid meghatározásánál leírva.

*Számítás.* Ha a savas feltárás 0,2 gr bemérésből készült, 20 ml-es törzsoldatból 40 ml-t mértünk ki és a meghatározást hidrogén-hiperoxidos módszerrel végeztük, akkor az alábbi képlet segítségével számolhatunk:

$$TiO_2 \% = \frac{\text{ismeretlen extinkció}}{800 \text{ ppm} \cdot TiO_2 \text{ extinkció}} \cdot 2$$

### 5.3. MANGÁN MEGHATÁROZÁSA

A 200 ml-es törzsoldatból 20 ml-t pipettázunk 50 ml-es mérőlombikba. Hidegen hozzáadunk 20 ml oldatkeveréket, jelig töltjük és összerázzuk. Egy órai állás után 525 mm hullámhosszuságnál mérjük az oldat extinkcióját. Szinerőssége 24

órán át állandó. Mangán mérőoldatunk - 100 ppm.  $MnO$ -ban kifejezve - 70 körüli extinkciót ad 50 ml térfogatban.

*Oldatok:* 1. ezüst-nitrát 1 %-os vizes oldata,

2. oldatkeverék: ammónium-perszulfátból /pro anal mi-nőség/ bemérünk 5 gr-ot, oldjuk, 10 ml 1 %-os ezüst-nitrát oldatot adunk hozzá és 200 ml-re töltjük,

3. mangán-mérőoldat: /standard összehasonlító oldat/. Bemérünk 0,0774 gramm spektrál tisztaságu mangánt egy főzőpohárba és oldjuk 20 ml 0,5 normál kénsavban. A lehűtött oldatot két literre higitjuk. Az oldat 1 ml-e egyenlő 50 ppm  $MnO$ -val. A standard oldatot  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  /molekulasulya = 233,05/-ből is készíthetjük. Bemérünk 0,3144 gr-ot, 10 ml normál kénsavval savanyítjuk, két literre töltjük. Az oldat 1 ml-e 50 ppm  $MnO$ -val egyenlő.

*Számítás.* Ha a savas feltárás 0,2 gr bemérésből készült, és a 200 ml-es törzsoldatból 20 ml-t mérünk ki, akkor az alábbi képlettel számolhatunk:

$$MnO \% = \frac{\text{ismeretlen extinkció}}{100 \text{ ppm} \cdot MnO \text{ extinkció}} \cdot 0,5$$

#### 5.4. FOSZFOR MEGHATÁROZÁSA

A 200 ml-es törzsoldatból 25 ml-t pipettázunk 50 ml-es mérőlombikba, 20 ml redukáló oldatot adunk hozzá, jelig feltöltjük és összerázzuk. Egy éjszakán át állni hagyjuk. Az oldat extinkcióját 827 mm hullámhosszuságnál mérjük. A foszfor mérőoldatunk - 50 ppm  $P_2O_5$ -ben kifejezve - 50 ml térfogatban 393 körüli extinkciót ad.

*Oldatok:* 1. Normál kénsav,

2. ammónium-molibdát oldat: 5 gr ammónium-molibdátot 250 ml desztillált vízben oldunk,

3. redukáló-oldat: 125 ml 3 normál kénsavat, 40 ml ammónium-molibdát oldatot és kevés desztillált vízben 1 gr aszkorbinsavat oldunk. Az egészet összetöltjük és 250 ml-re egészítjük ki. Naponta frissen készítjük.

4. foszfor mérőoldat /standard, összehasonlító oldat/:  
 110 °C-on szárított kálium-dihidro-foszfátból / $KH_2PO_4$ / 0,0959  
 gr-ot mérünk be egy literre. Az oldat 1 ml-e 50 ppm  $P_2O_5$ -tel  
 egyenlő.

*Számítás.* Ha a savas feltárás 200 ml-es törzsoldatából a  
 meghatározáshoz 25 ml-t mérünk ki, akkor az alábbi képlettel  
 számolhatunk:

$$P_2O_5 \% = \frac{\text{ismeretlen extinkció}}{50 \text{ ppm} \cdot P_2O_5 \text{ extinkció}} \cdot 0,2$$

#### 5.5. KÁLIUM ÉS NÁTRIUM MEGHATÁROZÁSA

A kálium és nátrium meghatározása is a 200 ml-es törzsol-  
 datból történik lángfotométerrel. A nátriumot 589 mm hullám-  
 hosszúságnál, a káliumot 770 mm hullámhosszuságnál mérjük. A  
 kálium és a nátrium meghatározásánál minden esetben mérőgör-  
 bét veszünk fel és erről olvassuk le az extinkciónak megfelelő  
 kálium és nátrium értéket. A perklórsavas közeg azért előnyös  
 mert az oldatban jelenlevő  $Ca/ClO_4/2$  nem gerjeszthetők. Még  
 mészkövek alkália tartalmának meghatározása is pontos a fenti  
 módszerrel.

Ha a feltárást csak szódás ömlesztéssel tudjuk elvégezni,  
 akkor a következőképpen járunk el: két darab platina tégelybe  
 azonos mennyiséget mérünk be nátrium-karbonátból. Az egyikhez  
 a vizsgálandó mintát is hozzámérjük. Megömlesztés és perklór-  
 savas kioldás után mindegyikből 200 ml-es törzsoldatot készi-  
 tünk és megmérjük a kálium tartalmát 770 mm hullámhosszuság-  
 nál. A minta nélküli "vak-oldat" kálium tartalmát levonjuk a  
 mintát tartalmazó oldatból s így a minta kálium tartalmát  
 nyerjük. Ugyanezeket a műveleteket végezzük el a kálium-kar-  
 bonáttal is és ebből a feltárásból a nátriumot határozzuk  
 meg - 589 mm hullámhosszuságnál.

*Oldatok:* 1. nátrium-mérőoldat /standard, összehasonlító ol-  
 dat/: körülbelül 2 grammnyi, nagy tisztaságu nátrium-kloridot  
 200 °C-on kiszáritunk. Exsikkátorba való lehülés után 1,8859

grammot kis platina tálban 1:1 higitásu perklórsavval lefüstölünk. Feloldás után 1 literre töltjük. Az így készített oldat 1 litere 1,000 gr nátrium-oxidnak felel meg.

2. Kálium-mérőoldat /standard, összehasonlító oldat/: A nátrium-oldathoz hasonlóan készítjük. Kálium-kloridból 1,5829 grammot mérünk be 1 literre, ami 1,000 gr kálium-oxidnak felel meg.

*Számítás:* a standard kálium és nátrium oldatból 2; 5; 10; 20 mg-liternek megfelelő mennyiségeket higitunk. Ezekkel az oldatokkal minden alkália-meghatározás alkalmával mérőgörbét veszünk fel és az ismeretlen alkália-tartalmu oldatok emisziójának megfelelő mg-értékeket a görbéről leolvassuk. Tekintetbe vesszük az alkália-tartalmu oldatunk higitását és a bemért közet mennyiségét. Ezen adatok birtokában a közet  $\%$ -os alkália-tartalmát kiszámítjuk.

bárium-szulfát alakban leválasztjuk. A csapadékot forralással tömöríthetjük. Másnapig állni hagyjuk, kék szalagos szűrőpapíron szűrjük, desztillált vízzel klorid és szulfát-mentesre mossuk. A csapadékot szűrőpapírral együtt, kiizzított és le-mért paltina tégelybe helyezzük és elektromos kemencében éget-jük, hasonló módon mint ahogy a szilícium-dioxidnál leirtuk, de a hőmérsékletet csak  $800^{\circ}\text{C}$ -ig emeljük. A tégelyt az elek-tromos kemencéből exsikkátorba vesszük ki és a bárium-szulfát csapadékot lehülés után mérjük.

*Megjegyzés:* ha a bárium-szulfát csapadék nem hófehér, ak-kor a csapadékot a fent leirt módon még egyszer feltárjuk és a meghatározást megismételjük, vagy néhány ml cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ben me-legítve feloldjuk. Lehülés után 50 ml hideg desztillált vízbe öntjük, a tégelyt át mossuk. Egy éjszakán át áll, szűrjük, iz-zitjuk és mérjük.

## 2. A KÖZET ÖSSZES KÉNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A kőzet kéntartalmától függően 0,2-1,0 gr kőzetport plati-na tégelybe mérünk be, hozzáadunk egy késhegynyi nátrium-nit-rátot és utána nátrium-karbonáttal a "kőzet feltárása" című fejezetben leirt módon feltárjuk, lehetőleg elektromos kemen-cében. A feltárás után a bárium meghatározásánál leirt módon járunk el, de jelen esetben a leszűrt oldatot használjuk fel a meghatározáshoz. A szűrletet a mosófolyadékkal együtt egy alacsony 600 ml-es pohárba gyűjtjük össze. Az oldatba üvegbo-tot helyezünk és a pohárra ráillő óraüveget teszünk. Egy csepp metilvörös indikátort adunk az oldathoz és kis részletekben 1:1 hígítási sósavat öntünk hozzá. - A sósav hozzáadásakor az óraüveget kissé megemeljük, de nem vesszük le, mert a nátrium-karbonát bomlásakor kipezsgő szén-dioxid veszteséget okozhat. - Az oldat térfogata sósav hozzáadásakor legalább 250-300 ml legyen, mert ellenkező esetben kovasav kiválás lehetséges.

Az oldat megsavanyítása után a szén-dioxidot kiforraljuk,

az oldatot kissé lehütjük, 100 ml-enként 1 gr ammónium-kloridot és egy késhegynyi hidroxil-amin-klorhidrátot adunk hozzá. Ujból felforraljuk és forrás közben pipettából cseppenként 10 ml 5 %-os bárium-kloridot adunk az oldatunkhoz, s tovább forraljuk, hogy a csapadék tömörüljön. A csapadékot másnap kék-szalagos szűrőpapíron szűrjük, klorid mentesre mossuk és elégetjük, hasonlóan, mint ahogy a bárium meghatározásnál jártunk el.

*Megjegyzés:* az irodalomban leirt szokványos savkoncentráció beállítását azért nem tartjuk be, mert a kovasav nagyon könnyen kiválik s mivel azt oldatba már nem tudjuk vinni, a csapadék szürése és kimosása majdnem lehetetlen. Ha a közetünk 0,1-0,2 % kenet tartalmaz, akkor a csapadékot szürés előtt két napig állni hagyjuk.

A szilícium-dioxiddal való szennyeződés gyanujánál a csapadékot kevés hidrogén-fluoriddal és  $H_2SO_4$ -el lefüstöljük, izitjuk és mérjük.

### 3. SAVBAN OLDHATÓ SZULFÁT MEGHATÁROZÁSA

A közetporból 1,0-2,0 gr-ot főzőpohárba mérünk, hozzáadunk 30-40 ml desztillált vizet és 20 ml 1:1 higitásu sósavat. A poharat óraüveggel lefedjük, vízfürdőre helyezzük, ahol 1-2 óráig tartjuk. Időnként megkevergetjük. Kék-szalagos szűrőpapíron szűrjük és mossuk, vigyázva, hogy a térfogat a 200 ml-t ne haladja meg. Az oldatot 1:1 higitásu ammónium-hidroxiddal metilvörös indikátor mellett éppen átlugositjuk, majd kb. normál sósavval visszavasanyitjuk és még minden 100 ml térfogatra számítva további 1,5 ml normál sósavat adunk hozzá. A továbbiakban pontosan úgy járunk el, mint az összes-kén meghatározásánál.

#### 4. A KÖZET ÖSSZES KLÓRTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

Platina tégelybe a kőzetporból bemérünk 1,0 gr-ot. Klórmentes nátrium-karbonáttal a már ismertetett módon feltárjuk és kilugozzuk. Szűrjük, mossuk /mint a bárium meghatározásánál/, az oldat térfogata a 300 ml-t ne haladja meg. Metilnancs indikátor jelenlétében hig salétromsavval semlegesítjük, s gyengén savanyítjuk. 5 %-os ezüst-nitrát oldat kis feleslegével a klórt leválasztjuk. Sötét papírral vesszük körül a poharat, hogy a levált csapadékot megvédjük a fénytől. Egy órára vízfürdőre tesszük, közben megkevergetjük. Másnapig félretesszük, lehetőleg olyan helyre, ahol a fénytől és sósavgőzöktől védve van. G-4-es üvegszűrőn szűrjük, 1:99 higitásu salétromsavas oldattal mossuk. 130-150 °C-on szárítjuk, s lehülés után mérjük.

*A szűrőtégely előkészítése:* a teljesen tiszta szűrőtégelyt 1:99 higitásu mosófolyadékkal, majd desztillált vízzel átmosuk, majd szárítószekrényben 130-150 °C-on kiszárítjuk. Exsikkátorba kivesszük, lehülés után mérjük. A klórtartalom meghatározása után az ezüst-klorid csapadékot a szűrőtégelyről ammónium-hidroxiddal oldjuk le.

#### 5. MAGAS BÁRIUM-TARTALMÚ KÖZETEK KOVASVTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

Ha egy kőzet bárium-szulfátot, vagy báriumot és szulfátot tartalmaz egymás mellett, akkor a szokásos módon nem határozhatjuk meg a kovasavat, mert jóval alacsonyabb, vagy magasabb értéket kapunk. Ezért a báriumot el kell távolítani a feltárt kőzetből.

Platina tégelybe bemérünk 1,0 gr anyagot, és 8 gr nátrium-karbonáttal a szokásos módon feltárjuk. Feltárás után 200 ml desztillált vizet tartalmazó pohárba tesszük a tégelyt. Vízfürdőre helyezzük, hogy a feltárt ömledék fellazuljon. A

fellazulás után a tégelyt és a fedőt kiemeljük, gondosan le-  
mossuk. Az oldatot leszűrjük, hasonlóan, mint a kén feltárásá-  
nál. A kimosáshoz 1-2 %-os nátrium-karbonát oldatot használ-  
unk. Az oldatot gondosan sósavval megsavanyítjuk, kiforral-  
juk. Vigyázzunk, nehogy veszteség álljon elő! Az oldatot pla-  
tina vagy porcelán tálba átmoszuk és elkezdjük a kovasav be-  
párlását.

A tégelyen és fedőn esetleg rajta maradt csapadékot a ki-  
oldáshoz használt pohárba sósavval leoldjuk, utána kivesszük a  
tégelyt és lemossuk. Ezt az oldatot felmelegítjük és a szűrő-  
papírt csapadékostól az oldatba helyezzük. Ilyenkor a legjobb  
a vízfürdőre tenni, hogy az oldás tökéletes legyen. Az oldatot  
utána megsűrjük, a szűrőpapírt gondosan kimoszuk. A szűrlet-  
ből a báriumot a szokványos módon leválasztjuk /lásd a bárium  
meghatározásánál/. A bárium-szulfát csapadék szűrése után az  
oldatot és a mosófolyadékot gondosan összegyűjtjük és ezt az  
oldatot hozzáöntjük a porcelán /platina/ tálban levő oldathoz,  
ahol a  $SiO_2$  meghatározáshoz már párlódik az oldat főtömege.

A szűrésnél a szűrőpapíron maradt csapadékot elégetjük a  
feltáráshoz használt tégelyben. Utána kevés nátrium-karbonát-  
tal megömlesztjük, sósavval kioldjuk. Ezt az oldatot is hozzá-  
adjuk a kovasav bepárláshoz. A továbbiakban most már a szoká-  
sos módon határozhatjuk meg a kovasavat, alumíniumot, kálciu-  
mot és magnéziumot.

Az elégetett bárium-szulfát csapadékot ha nem találjuk  
teljesen hófehérnek és tisztának, akkor nátrium-karbonáttal  
ismételten feltárjuk. Az ömledéket desztillált vízbe helyezzük  
és az egész fenti folyamatot megismételjük. Ezen második fel-  
tárásból adódó oldatokat, miután újra leválasztottuk a báriu-  
mot, hozzáadjuk a tálban levő bepárlási maradékhoz.

## 6. A FLUORTARTALMÚ KÖZETEK KOVASAVTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A bemért közetmintát szokásos módon nátrium-karbonáttal  
feltárjuk, de az igen magas hőmérsékletet kerüljük. A lehült

ömledéket körülbelül 200 ml desztillált vízbe tesszük és vízfürdőn melegítjük, hogy fellazuljon. Ezután 4,5 gr  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -ot adunk hozzá. Visszahelyezzük a vízfürdőre, 1-2 órát melegítjük. Levétel és lehülés után 1:1 higitásu sósavval feloldjuk, átmoszuk egy platina tálba és kovasavra a szokásos módon bepároljuk. Ebből a feltárásból csak a kovasavat határozhatjuk meg.

## 7. ALUMINIUM MEGHATÁROZÁSA EGYES ZAVARÓ IONOK MELLETT

Azoknál a mintáknál, melyeknél pontos eredményt gravimetriásan, vagy komplexometriás uton nem tudnánk elérni, spektrofotometriás módszert alkalmazunk. Mészkövek, dolomitok és más kis alumínium tartalmu kőzetminták esetében ez a módszer ad legpontosabb eredményt. Ólom, cink, réztartalmu kőzetminták alumínium tartalmát is ezzel a módszerrel határozzuk meg leggyorsabban. A meghatározást zavarja a nagyobb mennyiségű vanádium és nikkel. A szódás feltárás alkalmasabb a meghatározáshoz, mint a savas feltárás. A meghatározás az eriokróm-cianin-R-rel pH 6-nál képződő alumínium-lakk spektrofotometriás mérésén alapszik. Ha a törzsoldat fluort is tartalmaz, ez az alumínium-lakk szinerősségét halványítja. Ezért nem alkalmas minden esetben a savas feltárás a meghatározásra, mivel ott hidrogén-fluoridot is használunk.

A feltárt törzsoldatunkból annyit emelünk át egy 100 ml-es mérőlombikba, hogy az alumínium tartalma 50-50 ppm legyen. Ha az  $Al_2O_3$  tartalom 3 % felett várható, akkor a törzsoldatot tiszteresésre higitjuk. 2 csepp tömény tio-glikolsav hozzáadása után 15-20 percet várunk a redukcióra. Majd 1 %-os nátrium-hidroxiddal fenolftalein indikátor mellett közömbösítünk és 0,7 ml normán sósavval a pH-t 2,1-re állítjuk be. Pontosan 15 ml 0,1 %-os eriokróm-cianin-R oldatot adunk hozzá, 10 perc várakozás után 20 ml acetát-pufferrel a pH-t 6-ra emeljük. Összeszerázás és jelig töltés után 15 perc múlva az oldat extink-

cióját 530 mm hullámhosszuságnál teljesen azonos módon készült vak-oldattal szemben mérjük. Az alumínium mérőoldatunk - 50 ppm  $Al_2O_3$ -ban kifejezve - 700 körüli extinkciót ad 100 ml térfogatban. A szinerősség 10 órán át állandó.

Oldatok: 1. normál sósav,

2. 1 %-os nátrium-hidroxid,

3. tio-glikolsav,

4. eriokróm-cianin-R oldat, 0,1 %-os, melynek 1 literében 6 ml normál sósav van,

5. 0,5294 gramm alumíniumot bemérünk egy főzőpohárba, 10 ml 15 % nátrium-hidroxidban oldjuk, átsavanyítjuk és 1 literre feltöltjük,

6. puffer-oldat /6 pH/ 54,8 ammónium-acetát, 21,8 gramm nátrium-acetát és 1,2 ml cc. ecetsav 1 literben oldva.

## 8. ALUMINIUM KÖZVETLEN MEGHATÁROZÁSA SOK VAS ÉS TITÁN ESETÉBEN

Ha a közet sok vasat és titánt tartalmaz, az első fejezetben ismertetett meghatározás nehézkes és nem pontos. Ilyenkor célszerű a vasat és a titánt eltávolítani és utána az alumíniumot meghatározni. 1 gr közetet szódával feltárunk, a kovasavat dehidratizálással eltávolítjuk a szürletből a szokásos módon 500 ml-es törzsoldatot készítünk, melyből 50 ml-t rázótlcsérbe pipettázunk. Hozzáadunk 3 ml cc. sósavat és 10 ml kupferron oldatot /minden alkalommal frissen készített 6 %-os vizes oldat/ és 10 ml kloroformot. A titánt és a vasat kirázással így eltávolítjuk. Ujból adunk az oldathoz kupferront és a kirázást megismételjük, ezután csak kloroformmal kétszer, háromszor újra kirázzuk. Az utolsó kirázásnál a kloroformos rétegnek szintelennek kell lennie. A vizes réteg tartalmazza az alumíniumot, melyből a kloroform nyomokat enyhe forralással távolítjuk el. Lehülés után metilnarancs indikátor mellett ammónium-hidroxiddal közömbösítjük az oldatot. Ammónium-acetát puffer jelenlétében komplexon III. feleslegével

forraljuk, gyorsan lehütjük és zink-sóval xilenolnarancs indikátor mellett az alumíniumot megtitráljuk. A xilenolnarancs színátváltása jobban látszik, ha titrálásakor a két csepp indikátorhoz körülbelül 0,5 ml 0,02 %-os metilénkék adunk.

A kupferron csapadékot ad a vassal, titánnal, vanádiummal, de ha az oldatban ólom, zink, réz és mangán van jelen, akkor az is az alumíniumhoz titrálódik.

Mangán és réz jelenléte esetén a kupferronos kirázás után a vizes fázishoz körülbelül 0,5 gr szilárd nátrium-dietyl-ditió-karbamátot adunk és kloroformmal kirázzuk a mangánt és a rezet. A nátrium-dietyl-ditió-karbamát hozzáadását megismételjük és kloroformmal újra kirázzuk. Az oldatból a kloroform nyomokat enyhe forralással eltávolítjuk.

Ha az alumíniumon kívül még zink is van jelen, akkor a kirázások után a cink és alumínium tartalmu oldathoz komplexon III.-at adunk feleslegben. Ezután az oldatot fenolftalein indikátor jelenlétében ammónium-hidroxiddal közömbösítjük, 5 pH-ju pufferből 10-15 ml-t adunk hozzá és 3 percig forraljuk. Lehütjük, majd cink mérőoldattal xilenolnarancs mellett a feleslegben levő komplexon III.-at visszatitráljuk. A kapott eredmény az alumínium és a cink összegét adja. A megtitrált oldathoz 40 ml telített semleges nátrium-fluorid oldatot adunk, ismét 3 percig forraljuk. Lehülés után - a nátrium-fluorid hatására a komplexből felszabadult komplexon III.-at - cinkmérőoldattal megtitráljuk. E második titrálás eredménye az oldat alumínium tartalmát adja. A két titrálás eredményéből az oldat cink tartalma is kiszámítható.

## 9. KÁLCIUM ÉS MAGNÉZIUM MEGHATÁROZÁSA MAGAS MANGÁNTARTALOM MELLETT

A közetelemzéskor a kovasav leválasztása után a szűrletből egy 500 ml-es törzsoldatot készítünk; ebből az oldatból a várható kalcium és magnézium mennyiségétől függően 100-200 ml-t

kiveszünk. Az  $R_2O_3$ -at leválasztjuk, a szűrletet félre tesszük. A szűrőpapíron fennmaradt csapadékot sósavban feloldjuk, térfogatát a kivett mennyiség térfogatára egészítjük ki és újból leválasztjuk az  $R_2O_3$ -at. A két szűrletet egyesítjük, pár csepp ammónium-hidroxidot adunk hozzá és körülbelül  $80^\circ\text{C}$ -ra felmelegítjük. Bürettából kálium-permanganát oldatot adunk hozzá erőteljes rázás közben, míg az oldat a permanganáttól maradandó rózsaszínű lesz. Kb. 2 ml 95 %-os etil-alkoholt adunk hozzá majd vízfürdőre helyezzük. Egy órai állás után az oldatot szűrjük. A szűrletet félretesszük, a szűrőpapírról a csapadékot 1:4 hígításu forró sósavval leoldjuk, desztillált vízzel kimossuk és ugyanabba az Erlenmayer-lombikba /500 ml-es/, amelyben az első leválasztást végeztük, öntjük az oldatot. Néhány csepp metilvörös indikátort adunk az oldatunkhoz és ammónium-hidroxiddal átlugozzuk. Néha a mangán az indikátort elszinteleníti, ilyenkor több indikátort használunk, hogy az átlugosítás biztos legyen. Az oldatot kb. ugyanolyan térfogatra hígítjuk, mint az első permanganát hozzáadásakor volt. Ebből az oldatból permanganáttal a mangánt újból leválasztjuk, úgy ahogy azt az előzőekben tettük. A második szüredéket az elsővel egyesítjük, vízfürdőn körülbelül 200 ml-re bepároljuk. A kalciumot oxalát alakban leválasztjuk, elektromos kemencében elégetjük és kalcium-oxid alakjában mérjük. Ha a csapadék nem fehér, vagy újból leválasztjuk a kalciumot, vagy sósavval feloldjuk és a szokásos módon komplexon III.-al megtitráljuk. A kalcium szűrletéből a magnéziumot leválaszthatjuk foszfát alakjában, vagy pedig a szűrletet közvetlenül megtitráljuk komplexon III.-al.

## 10. A PIRIT VAS ÉS KÉNTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

0,2-1,0 gr-ot mérünk be a kőzetporból egy platina tégelybe. A feltárást hasonlóan végezzük, mint a ferrovas meghatározásnál leirtuk de nem három, hanem öt percig forraljuk. A

feltárás után a platina tégelyt telített bórsav oldatba tesszük /a telített bórsav oldatban bórsav kristályok ne legyenek jelen/. Egy késhegynyi nátrium-hidro-karbonátot adunk az oldatba. Kipezsgés után a platinát kiemeljük az oldatból, lemoszuk, szűrőpapíron /kék-szalagos/ szűrjük az oldatot, s a poharat és a platinát is kitöröljük szűrőpapír darabkával és a szűrőre tesszük. Forróvízzel a csapadékot szulfát-mentesre moszuk. Ha a mosást befejeztük, a szűrőpapírt a szűrőből kiemeljük és egy 250 ml-es főzőpohárba tesszük. Három rész cc. salétromsavat és egy rész cc. sósavat öntünk rá. Lehetőleg hűtsük a poharat, nehogy a túl gyors oxidálódás miatt kén kiválás történjen. Éjszakán át állni hagyjuk, után viz-, vagy homokfürdőre helyezük. A nitrózus gőzök eltávolítása után az óraüveget a pohárba moszuk. Szárazra pároljuk, majd levesszük a poharat, lehűtjük és körülbelül 10 ml cc. sósavat öntünk az anyagunkra. Óraüveggel lefedve visszahelyezzük a fürdőre. A nitrózus gőzök távozása után az óraüveget újra belemoszuk a pohárba, tartalmát majdnem szárazra pároljuk. Ezt a műveletet addig ismételjük, míg a feltárásban levő összes nitrátot el nem bontottuk. Miután befejeztük a feltárást, 10 ml 1:1 higítási sósavat és körülbelül 40-50 ml desztillált vizet öntünk rá s visszahelyezzük a vízfürdőre, hogy az oldódást tökéletessé tegyük. Egy 200-250 ml-es mérőlombikba kékszalagos szűrőpapírral ellátott szűrőt helyezünk és ezen keresztül az oldatunkat megsűrjük. Meleg vízzel jól kimoszuk. Lehűlés után jelig töltjük, jól összerázzuk, 100 ml-t veszünk ki belőle. Az előzőekben leírtak szerint bárium-kloriddal a szulfátot leválasztjuk. Az oldatból a vasat spektrofotometriás uton határozzuk meg.

A kapott vas értéket  $Fe$ -ben, a kenet pedig  $S_2$ -ben adjuk meg. Az így kapott vas értéket átszámítjuk  $Fe_2O_3$ -ra és levonjuk az elemzésnél az  $Fe_2O_3$  értékéből, mivel a pirit kötésben levő vas érték nincs benne a ferrovas meghatározáskor kapott értékben.

## 11. AZ ALUNIT SZULFÁTTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A várható szulfát mennyiségétől függően 0,2-1,0 gr mennyiségű közetport mérünk be főzőpohárba. A bemért anyaghoz 50 ml normál nátrium-hidroxidot adunk. Keverés közben éppen felforraljuk. Ülepedés után dekantálva kék-szalagos szűrőpapíron szűrjük. Vigyázzunk, hogy oldhatatlan anyag ne kerüljön a szűrőre. Ezt az oldási műveletet háromszor-négyszer megismételjük a várható szulfát mennyiségétől függően. Az így kapott és egy egyesített kristálytiszta oldatot híg sósavval, indikátor jelenlétében megsavanyítjuk és normál sósavból legalább még 15 ml-t adunk a 200-250 ml térfogatu oldathoz. Aránylag nagy mennyiségű savat azért kell használnunk, mert különben a bárium-szulfát csapadékhoz, különösen, ha nagyobb mennyiségű alunit van jelen, alumínium is válik le. A továbbiakban a szokásos módon választjuk le a szulfátot.

A nátrium-hidroxiddal való oldásnál a savban oldható szulfát is kioldódik. Az alunit szulfát tartalmát úgy kapjuk meg, ha a savban oldható szulfátot is meghatározzuk és ezt az értéket levonjuk a nátrium-hidroxiddal való oldás után kapott szulfát értékéből. - Nátrium-hidroxiddal való oldáskor a bárium-szulfát nem oldódik.

## 12. HIGANY MEGHATÁROZÁSA CINNABARITBAN

A meghatározás lényege, hogy a mintából a higanyt hevítéssel elűzzük és ezüst vagy arany fedőn összegyűjtjük, mint amalgámot. A fedőt a higannyal együtt lemérjük, majd kihevitjük és ismét mérjük. A két mérés közötti különbség a higany mennyiségét adja.

A meghatározáshoz használt mintát előzőleg 100 °C-on szárítjuk. A kiszáritott mintából porcelán tégelybe 0,1-0,2 gr-ot mérünk be és ezt kétszeres mennyiségű redukált vasporral összekeverjük. A keverék fölé kb. 2 cm vastagságban vasport ré-

tegezünk. A tégelyt megfelelően kilyukasztott azbeszthálóba helyezük, úgy, hogy a megtöltött rész a lyuk lángfelőli oldalán legyen. A porcelán tégelyre jól záró, ráillő ezüst, tálkát helyezünk, melybe vizet vagy jeget teszünk. A folyamat alatt biztosítani kell, hogy a hűtés tökéletes legyen. A melegítést kis lánggal kezdjük, kb. 10-15 perc múlva a tégely alján az anyag gyenge vörösizzásban legyen. Ekkor ajánlatos a fedőt cserélni, amit igen gyorsan kell elvégezni. A hevítést tovább folytatjuk, hogy a maradék higany is szublimáljon. A meghatározás ideje kb. 20-25 perc. A szobahőmérsékletre lehült fedőket egy nagyobb tálban 96 %-os alkoholban áztatjuk 5-10 percig, ezalatt az idő alatt többször megrázogatjuk. Így a rátapadt nedvességtől megszabadítjuk a fedőket, majd éterrel leöblítjük és pár pillanatig a levegőn szárítjuk. Exsikkátorba tesszük 5 percre, majd mérjük. A fedőkről a higanyt fülke alatt óvatosan elűzzük, lehülés után mérjük. A súlykülönbség adja a minta higanytartalmát.

### 13. KÉN MEGHATÁROZÁSA CINNABARITBAN

Ha a cinnabaritot a szokásos módon királyvizzel tárjuk fel /3 rész cc. salétromsav; 1 rész cc. sósav/, a kőzet várható kéntartalmának csak 10 %-át kapjuk meg. A higany melegítéskor elszublimál és magával ragadja a kén tetemes részét. Kísérleteink alapján azt tapasztaltuk, ha a bemért kőzetporhoz kétszeres mennyiségű nátrium-karbonátot vagy nátrium-kloridot keverünk és úgy tárjuk fel királyvizzel, a szokásos módon, akkor veszteség nélkül megkapjuk a kőzet kéntartalmát.

#### 14. A KÖZETEK SZERVESSZÉN-TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA KÁLIUM-BIKROMÁTOS MÓDSZERREL

1,0-0,1 gr porított kőzetet bemérünk 600 ml-es magas formáju főzőpohárba. Egy-két üveggöngyöt teszünk bele. A minták porítása és homogenizálása nagyon fontos. Hozzáadunk pontosan 20 ml 0,2 normál kálium-bikromát oldatot, 0,1 gr ezüst-nitrátot és 20 ml cc. kénsavat. Hidegvizzel telt gömblombikot helyezünk a pohárba, 5 percig egyenletesen forraljuk. Levesszük a főzőlapról, a gömblombik alját belemossuk a főzőpohárba és ezzel együtt körülbelül 100 ml desztillált vizet adunk hozzá. Mohr-sóval visszatitráljuk a bikromát feleslegét, míg a sárga szín eltűnik és zöldes lesz. Ekkor adjuk hozzá a ferroin indikátort. Ilyenkor piszkos-kékre változik az oldat színe. Addig titráljuk, míg husvörösre vált át az indikátor. Ha a bikromát mennyisége kevés volt és az oldat forralás közben megzöldül, ismételjük meg a bemérést kevesebb anyaggal. Pontosán azonos körülmények között vakpróbát is csinálunk. A Mohr-só faktorát 0,1 normál kálium-permanganáttal állítjuk be.

*Megjegyzés:* a módszer rendkívül gyors, jól reprodukálható eredményeket ad, nagyon alkalmas mészkövek szervesanyag tartalmának meghatározására. A kőzetben levő grafit és antracit nem oxidálódik, de kevésbé metamorfizált szén meghatározására használható. Kőzetek szervesanyag tartalmának meghatározására is alkalmas, ha a minta mangán-dioxid tartalma a 0,2 %-ot nem haladja meg, hasonlóan, ha szulfidokat nem tartalmaz, mert azok  $SO_4$ -re oxidálódnak és növelik a kapott értéket. A kőzet ferrovas tartalmá is növeli a szervesanyag értékét, de ezt a következő módon figyelembe vehetjük: bemérünk 1,0 gr anyagot, 25 ml desztillált vizet, 25 ml 1:1 higitású kénsavat egy redukáló lombikba. Szén-dioxid áramban forraljuk 15-20 percig, utána lehütjük és titráljuk kálium-permanganáttal. A fogyott értéket számításakor tekintetbe vesszük. A Mohr-só titere elég gyakran változik, tehát a faktorát közvetlenül a meghatározás előtt állítjuk be.

*Oldatok:* 1. 0,2 normál kálium-bikromát oldat: 10 gr-ot oldunk desztillált vízben, 1 literre töltjük. Az oldat 1 ml-e = 1,6 mg  $O_2$ -t és 0,6 mg C-t jelent.

2. 0,2 normál Mohr-só oldat: 80 gr ferro-ammónium-szulfátot 500 ml desztillált vízben oldunk, hozzáadunk 20 ml cc. kénsavat, lehülés után 1 literre feltöltjük.

3. 0,1 normál kálium-permanganát /pontos faktorial/.

4. cc. kénsav.

5. ferroin /tri-o-phenantrolin-vas II n/40 molos oldata/.

6. ezüst-szulfát /szilárd/.

#### 14.1. KÖZETEK SZERVESSZÉN-TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA SZÉN-DIOXID ALAKBAN

A széndioxid meghatározásához használt edénykébe a mintából legfeljebb 1,0 gr-ot mérünk be. Hozzáadunk 50 %-os kénsavból 15-20 ml-t, befogjuk egy tartóba és kis lánggal kiforraljuk a sav hatására elbomlott szén-dioxidot és kén-hidrogént. - A könnyen illó szervesanyagok egy része is eltávozik ilyenkor. - Forralás után lehütjük. Körülbelül 0,1 gr ezüst-szulfátot adunk hozzá és egy késhegynyi elporított kálium-bikromátot. Az edénykét azonnal a készülékhez kapcsoljuk. A széndioxidot a szokásos módon meghatározzuk. A különbség csak annyi, hogy 5-től 15 percig forraljuk az edényke tartalmát. A telített nátrium-klorid helyett 50 %-os kénsavat használunk. A számítás hasonlóan történik, mint azt a széndioxidnál leirtuk, majd a kapott szén-dioxidot beszorozzuk 0,2729 átszámítási faktorial, s így kapjuk a szervesanyag széntartalmát. A készülék szétszedése után ellenőrizzük az edénykében levő maradékot, hogy teljesen feloxidálódott-e a benne levő szervesanyag, vagyis fekete részecskéktől mentes-e? A leülepedett anyagról vigyázva leöntjük a folyadékot, majd desztillált vízzel háromnegyed részig töltjük az edénykét, ülepedni hagyjuk az anyagot és újból leöntjük róla a folyadékot.

## 15. SZABAD KOVASAV (KVARC) MEGHATÁROZÁSA

0,06 mm-es szitán átszitált anyagból visszaméréssel 0,5 gr-ot Erlenmayer-lombikba mérünk. Hozzáöntünk 25 ml ortofoszforsavat. Homokfürdőre helyezzük, úgy, hogy a lombik a folyadék szintjéig homokban legyen. A vitzelenítési idő alatt a sav buborékol, ez körülbelül 20-21 percig tart. A buborékolás megszűnése után a feltárást még 12 percig folytatjuk, ezalatt a lombik nyakát egy megfelelő fogóval megfogjuk és lóbálással percenként rázogatójuk. A rázogatózás időtartama 3 perc. /Az időt stopperórával ajánlatos mérni./ A rázogatózás célja a túlhevülés elkerülése. A feltárást befejezésével a lombikot még 1 percig rázogatójuk, utána szobahőmérsékletre hagyjuk hűlni. A rázogatózással az edény falára tapadt gél állapotú kavasavat oldjuk. A lehűlt oldathoz 125 ml 60-70 °C-u vizet adunk, ezzel az edény falához tapadt anyagot lemossuk és a szirup sűrűségű savat higitjuk. Egy napi állás után feltárástunkat 11 cm átmérőjű kemény szűrőpapíron szűrjük. A szűrőre vitt kvarcot először vízzel, majd hideg és forró 1:9 higitású sósavval mossuk. Végül vízzel a sósav nyomait is eltávolítjuk. A szűrőn levő kavasavat platina tégelyben elégetjük, mérjük, hidrogén-fluoriddal lefüstöljük, ismét mérjük, mint ahogy az előzőekben a kavasav meghatározásnál leirtuk.

*Megjegyzés:* a feltárási időt és a homokfürdő hőmérsékletét pontosan be kell tartani. A szilikátok eltávolítására ecetsavval savanyított forró vizet is használhatunk. A hevítés folyamán keletkezett pirofoszforsav a fémoxidokat megbontja, oldja a szilikátokat, miközben a kavasavval és a fémoxidokkal vízben könnyen oldódó komplexeket alkot. A visszamaradt oldhatatlan anyag kvarc és esetleg járulékos szennyeződések. Ajánlatos két párhuzamos vizsgálatot végezni.

## 16. KARBONÁT TARTALMÚ MINTÁK ELŐKÉSZÍTÉSE DÚSITÁSSAL DTA, DTG ÉS RÖNTGEN VIZSGÁLATOKHOZ

A nagy karbonát tartalmu kőzeteknél az agyagásványok meghatározása, akár DTA-val, akár DTG-vel vagy röntgennel nem végezhető el. A karbonátokat tehát olymódon kell eltávolítani, hogy az agyagásványok szerkezete ne roncsolódjon el. Az eljárást NEMESNÉ és SZÉKELY ÁGNES dolgozták ki. Vizsgálataik alapján nálunk a következő módszer alakult ki: egy 400 ml-s főzőpohárba kb. 1 gr kőzetport mérünk be, az oldáshoz 1:18 higitásu sósavoldatot használunk. A sósavat kis mennyiségben, állandó kaválás mellett adagoljuk. A pezsgés megszűnése után felforraljuk, hogy a dolomit és ferro-karbonát is elbomoljon. /Sokáig főzni nem szabad, mert az agyagásványok is roncsolódnak./ Félretesszük, ülepedni hagyjuk. Ha az üledék felett az oldat teljesen tiszta, akkor az oldatot vigyázva leszivatjuk. Az oldhatatlan maradékot kb. 200 ml desztillált vízzel jól felkeverjük és teljes leülepedés után az oldatot újból leszivatjuk. Ezt a folyamatot kloridmentességig ismételjük. Az utolsó leszivatás után a maradék mintát főzőpohárral együtt 60 °C-os szárítószekrénybe helyezzük, hogy a felesleges víz elpárologjon. Vigyázzunk, hogy túl ne szárítsuk a mintát. A beszáradt anyagot egy spatulával vagy késpengével kikaparjuk. A kikapart mintát achátmozsárban dörzsöljük el.

*Megjegyzés:* ha nagyon kevés a savban oldhatatlan rész és nagyon nagy mennyiséget kell a mintából oldani, hogy a további vizsgálatokhoz elegendő legyen, akkor sem szabad egy pohárban 1,0 gr-nál többet a kőzetporból feloldani, mert a forralás sokáig tart és az agyagásványok ezáltal roncsolódnak. Ilyen esetben az első leszivatás után a több pohárban levő maradékokat egy pohárba mossuk össze. A mosás vége felé néha két napig is kell várunk, míg az ülepedés megtörténik.

## 17. VANÁDIUM MEGHATÁROZÁSA KÖZETEKBE

Ha a közetmintában a vanádium mennyisége meghaladja a 0,1 %-ot, meghatározása a  $H_2O_2$ -os módszerrel történik. Az ötértékű vanádium savanyu közegben  $H_2O_2$ -vel narancsvörös színű komplexet képez.

1 gr mintát platina tégelyben 8,0 gr nátrium-karbonáttal feltárunk, desztillált vízzel kilugozzuk, szűrjük, nátrium-karbonátos vízzel mossuk s a szűrletből 200 ml-es törzsoldatot készítünk. A törzsoldatból kivett 40 ml részletet 50 ml-es lombikban kénsavval közömbösítjük 1 csepp 0,2 %-os para-nitrofenol indikátor jelenlétében. Az oldatnak kénsavra kb. 4-szer normálnak kell lennie, ezért még 5 ml cc. kénsavat és 1 ml 3 %-os hidrogén-peroxidot adunk hozzá. Jelig töltjük a lombikot és összerázás után az oldat színét 450 nm hullámhosszuságnál fotométerrel mérjük. Ugyanezen standard körülmények között kiértékelő görbét veszünk fel 25, 50, 75, 100, 125, 150 ppm-nek megfelelő vanádium mennyiségekkel s a koncentrációkat erről olvassuk le.

Ha a vanádium a közetmintában 0,1 % alatti koncentrációban van jelen, a meghatározást a következőképpen végezzük: a nátrium-karbonátos feltárás, kilugozás, szűrés után készített törzsoldat 50 ml-ét metilnarancs indikátor mellett 4-szer normál kénsavval semlegesítjük s az oldatot rázóétlcsérbe mossuk át. Hozzáadunk 0,1 ml 8-hidroxi-kinolin oldatot és 2 ml kloroformot. Háromszor rázzuk ki a törzsoldatunkat kloroformmal, de minden kirázásnál adunk hozzá 0,1 ml hidroxi-kinolin oldatot is. A kloroformos réteget platina tégelyben felfogjuk, lassan elpárologtatjuk, a maradékot 0,1 gr-nyi nátrium-karbonáttal megolvasztjuk. Az olvadékot 3-4 ml desztillált vízzel vesszük fel. Adunk hozzá 1 ml 4-szer normál kénsavat, 0,1 ml cc. foszforsavat s a térfogatot 10 ml-re egészítjük ki. Ebből 5 ml-hez adunk 0,2 ml 5 %-os nátrium-wolframátot  $(Na_2WO_4 \cdot 5H_2O)$  s a keletkezett sárga színt 400 nm hullámhosszuságnál a vakoldatként használt másik 5 ml-rel szemben fotométerrel mérjük.

1, 5, 10, 15, 20, 25 ppm. mennyiségekkel azonos módon kiértékelő görbét veszünk fel s a koncentrációkat erről olvassuk le. A kiértékelő görbe felvételénél a kirázást mellőzhetjük.

*Oldatok:* 1. 0,2 %-os para-nitro-fenol vizes oldata,  
 2. 3 %-os kénsav,  
 3. 4-szer normál kénsav,  
 4. 8-hidro-kinolin oldat: 2,5 gr hidroxiki-kinolint oldunk 100 ml 2. normál ecetsavban,  
 5. cc. foszforsav,  
 6. 5 %-os nátrium-wolframát oldat,  
 7. vanádium mérőoldat /összehasonlító standard oldat/  
 2,2961 g pro anal ammonium-vanadátot desztillált vízben oldunk és 1 literre egészítjük ki mérőlombikban. Az oldat 1 ml-e = 1 mg vanádiummal. Ebből az oldatból megfelelő hígításokat készítünk.

## 18. MOLIBDÉN MEGHATÁROZÁSA

Ha a molibdén koncentráció a közetben az egész százalékos nagyságrendet eléri, 0,5-1,0 gr mintát tárunk fel 8,0 gr nátrium-karbonáttal, kevés nátrium-nitrát jelenlétében. Vizzel kilugozzuk, szűrjük, nátrium-karbonát tartalmu desztillált vizzel mossuk. A szűrletből 200 ml-es törzsoldatot készítünk.

A törzsoldatból 50 ml-es részletet 100 ml-es mérőlombikba mérünk ki. Két csepp 0,2 %-os para-nitro-fenol indikátor mellett cc. sósavval közömbösítjük. Hozzáadunk 11 ml cc. sósavat, 2,5 ml 25 %-os kálium-rodanid oldatot, 5 ml 1:9 hígítású sósavban oldott 10 %-os ón-klorid oldatot, majd jelig töltjük. Összerázás után mérjük az oldat extinkcióját 470 mm hullámhosszuságnál.

Azonos körülmények között készített kiértékelő görbéről olvassuk le a koncentrációt. A kiértékelő görbe felvételéhez 10, 25, 50, 75, 100, 125, 200 ppm molibdén mennyiségeket mérünk be. Először 8,0 gr nátrium-karbonátot megömlesztünk, viz-

zel kilugozzuk és 200 ml-es lombikokba mérjük. Semlegesítés után ehhez adjuk az ismert molibdén mennyiségeket. Az állandó színintenzitás eléréséhez az oldatban a sósav és kálium-rodanid koncentráció döntő fontosságu, ezért a fenti előírást pontosan be kell tartani.

*Oldatok:* 1. 0,2 %-os para-nitro-fenol indikátor vizes oldata,  
2. 25 %-os kálium-rodanid /KSCN/ oldat,  
3. 10 %-os ón-klorid /SnCl<sub>2</sub>/ oldat /1:9 higitásu sósavban oldva/,

4. molibdén mérőoldat /standard összehasonlító oldat/ 0,184 gr ammónium-molibdenátot desztillált vízben oldunk és 1 literre töltjük fel. Az oldat 1 ml-e 100 ppm molibdént tartalmaz. Ezt az oldatot megfelelően higitjuk.

## 19. BÁZISCSERE VIZSGÁLATOK

A természetben végbemenő báziscsere folyamatok laboratóriumi követéséhez alkalmas módszerre van szükségünk. Erre alkalmas eljárást SZTADNIKOV dolgozott ki, mely szerint a permutálható kationokat meghatározott koncentrációju oldat segítségével cseréljük ki. A kapott adatokat milligramm-egyenértékekre számítjuk át; ezek kombinációi adják az ugynevezett "sósági együtthatót" és egyéb viszonyszámokat. Ezeket az értékeket genetikai értékelésekre lehet felhasználni.

500 ml-es gumidugós üveghengerbe táramérlegben bemérünk 40 gramm közetport. Hozzáadunk pontosan 200 ml 0,1 normál bárium-klorid oldatot, két napig rajtahagyjuk. A lehetőség szerint óránként erőteljesen összerázzuk. Az utolsó összerázásnál vigyázzunk, hogy az üveghenger fala tiszta maradjon. Egy éjszakan át ülepedni hagyjuk. Másnap a mintáról az oldatot óvatosan leszívjuk úgy, hogy fel ne kavarodjon a leülepedett közetpor. Az oldatot száraz kék-szalagos szűrőpapíron, száraz lombikba szűrjük.

Az oldatból 50 ml-t egy 250 ml-es alacsony főzőpohárba pi-

pettázunk, desztillált vízzel 100 ml-re kiegészítjük. Hozzáadunk 1 ml normál sósavat, felforraljuk és forralás közben 10 ml normál ammónium-szulfáttal leválasztjuk a bárium-szulfátot. Utána kb. még 3 percig forraljuk, másnap kék-szalagos szűrőpapíron szűrjük. Négyszer-ötször hideg, majd végül forró desztillált vízzel mossuk a bárium-szulfát csapadékot. A szokott módon elégetjük és mérjük. A szűrletet és a mosófolyadékot összegyűjtjük és 200-250 ml-es mérőlombikba mossuk át. Lehülés után jelig töltjük. Ebből az oldatból határozzuk meg a kicserélődött kalciumot és magnéziumot.

### 19.1. KÁLCIUM MEGHATÁROZÁS

A kapott törzsoldatból 50 ml-t pipettázunk egy 200 ml-es Erlenmayer-lombikba és 100 ml-re higitjuk desztillált vízzel. Hozzáadunk 1 ml 1:1 higitásu trietanol-amint, 30 %-os nátrium-hidroxiddal a pH-t 12-re állítjuk be, lencsenagyságu kalcium-cianidot adunk hozzá és Patton-Reeder indikátor mellett 0,0125 molos komplexon III.-al titráljuk a szokott módon.

### 19.2. KÁLCIUM-MAGNÉZIUM EGYÜTTES MEGHATÁROZÁSA

A törzsoldatból kiveszünk 50 ml-t, 100 ml-re higitjuk, 10-es pH-nál eriokróm-fekete T. indikátor mellett 0,0125 molos komplexon III.-al titráljuk tirtetanol-amin és kálium-cianid hozzáadása után.

*Oldatok:* 1. 0,1 normál bárium-klorid oldat: 12,22 gr  $BaCl_2$ .  
2  $H_2O$ -t desztillált vízben oldunk, 1 literre töltjük,

2. 0,0125 molos komplexon III. oldat: 9,282 gr komplexon III.-at desztillált vízben oldunk, 2 literre töltjük. Ha nagyon pontosan, analitikai mérlegben mérjük be és megfelelően készítjük, akkor a faktorát nem kell beállítani. Ellenkező esetben a komplexon III. faktorát beállítjuk az első részben leírtak szerint,

3. normál ammónium-szulfát oldat: 66,08 gr ammónium-szulfátot 1 liter desztillált vízben oldunk,

4. normál sósav,

5. 30 %-os nátrium-hidroxid,

6. 10 pH-ju puffer-oldat: 70 gr ammónium-kloridot feloldunk 150 ml desztillált vízben, hozzáadunk 570 ml ammónium-hidroxidot és desztillált vízzel 1 literre egészítjük ki.

*Bárium-klorid faktorának meghatározása:* 0,1 normál bárium-klorid oldatból 25 ml-t pipettázunk ki 250 ml-es alacsony főzőpohárba /hat-nyolc paralell meghatározást végzünk/, 75 ml desztillált vizet adunk hozzá és az előbb ismertetett módon leválasztjuk a bárium-szulfát csapadékot és mérjük.

*Bárium-klorid faktorának számítása:* pl. 0,1 normál bárium-klorid 25 ml-ből kapott bárium-szulfát sulya= 0,2950 gr, szorozzuk 0,6570 faktorial, akkor megkapjuk bárium-oxidra számolva: 0,1938 gr. A közetporból 40 gr-ot mértünk be, 200 ml bárium-kloriddal ráztuk össze. Mivel 40 gr anyagot mértünk be a 0,1938 gr bárium-oxid értéket először megszorozzuk 2,5-del és 8-cal /azért nyolccal mert az anyaggal összerázott bárium-klorid mennyisége 200 ml/. A 0,1 normál bárium-klorid faktora 3,8763 gr lesz bárium-oxidba kifejezve.

*A meghatározások számítása:* a meghatározásnál bemért bárium-klorid oldat 50 ml-éből határoztuk meg a bárium-szulfátot ami például = 0,4344 gr bárium-szulfáttal. Átszámítva bárium-oxidra= 0,2854 gr-mal, melyet megszorozunk 4-gyel /mert 200 ml-ből 50 ml-t vettünk ki/ és 2,5-del az = 2,8540 gr bárium-oxidra 100 gr közetre számítva.

0,1 normál bárium-kloridból 100 gr közetre számított bárium-oxid mennyiség	3,8763 gr
--	-----------

0,1 normál bárium-kloridból visszanyert bárium-oxid mennyiség	<u>-2,8540 gr</u>
---	-------------------

0,1 normál bárium-kloridból 100 gr közetnél kationcserére elhasználdott bárium-oxid	1,0223 gr
---	-----------

1,0223 gr BaO = 1022,3 mg BaO

$$\frac{1022,3 \text{ mg } BaO}{76,7 \text{ BaO egyenértéksúly}} = 13,3 \text{ EBa}$$

ECa: A 200 ml szűrletből kivett 50 ml oldatra fogyott a komplexon III.-ből 4,27 ml /1 ml = 0,701 mg CaO/

$$\frac{4,27 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 2,5 \cdot 0,701}{28,04 \text{ CaO egyenértéksúly}} = 4,27 \text{ ECa}$$

EMg: A komplexon III.-ből a fogyás a kivett 50 ml oldatra 10,98 ml. Ebből kivonjuk a kalciumra fogyott millilitereket, ez = 4,27, tehát

$$\begin{array}{r} 10,98 \text{ ml} \\ - 4,27 \text{ ml} \end{array}$$

6,71 ml a fogyás a magnézium-oxidra.

$$\frac{6,71 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 2,5 \cdot 0,719 \cdot 0,701}{20,16 \text{ MgO egyenértéksúly}} = 6,7 \text{ EMg}$$

A magnézium-oxid értékeket is kalcium-oxidra számítottuk, ezért 0,719 átszámítási faktorról is szorzunk, s akkor a valódi magnézium-oxid értékeket kapjuk.

A fenti mg-egyenértékekből történnek a további számítások, melyek a közetre jellemző viszonzyszámokat adják:

$$\text{ENa} = \text{EBa} - \text{ECa} = 9,03$$

$$\text{ENa} / \text{Mg} / = \text{EBa} - \text{ECa} - \text{EMg} = 2,33$$

$$\frac{\text{ENa}}{\text{ECa}} = \text{sóssági együttható} = \frac{9,03}{4,27} = 2,11$$

$$\frac{\text{ENa} / \text{Mg} /}{\text{ECa}} = \frac{2,33}{4,27} = 0,54$$

$$\frac{\text{ECa}}{\text{EMg}} = \frac{4,27}{6,70} = 0,64$$

## 20. KRÓM MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEK BEN

Ha króm mennyisége a mintában meghaladja a 0,1 %-ot, meghatározására a kromátos módszert alkalmazzuk. Ha viszont a króm mennyisége 0,1 % alatt van, a króm pontos meghatározását a difenil-karbazidos módszerrel végezzük.

## 20.1. KROMÁTOS MÓDSZER

Keresztülvitele aránylag egyszerű. Legnagyobb gondot a minta feltárására kell fordítani. Egy gramm mintát megömlesztünk 4-5-szörös mennyiségű nátrium-karbonáttal és megolvadás után 20-30 percig teljes lángon tartjuk. Hosszabb ideig tárunk, ha kromit vagy magnetit, tehát nehezen táródó anyag van jelen. Szilikátos közetnél elegendő egyedül a nátrium-karbonáttal való feltárás. Nehezebben táródó minták esetében 10:1 arányú /nátrium-karbonát: nátrium-nitrát/ keveréket használunk. Az ömledéket kevés vízzel melegítés közben kilugozzuk, 2-5 csepp alkoholt adunk hozzá a mangán redukálására, majd leszűrjük. A szűrőpapírt előzetesen 20 %-os nátrium-karbonát oldattal átmoszuk, hogy megakadályozzuk a szint befolyásoló anyagok átjutását. Majd 4-5-ször 1 %-os nátrium-karbonátos oldattal mossuk ki a maradékot. A szűrletben lesz jelen a kromát. A csapadék ismételt feltárása /általában króm nyerés szempontjából/ szükségtelen. A szűrlet a kromát mellett tartalmazza az alumíniumot, arzént, foszfort és a vanádiumot, melyek a meghatározást nem zavarják. A szűrőn fennmaradt részben találjuk a vasat, titánt, mangánt, nikkelt és a kobaltot. Ha sok a vas, a kolloidális ferrihidroxid befolyásolja a szint. Ha nitrátot is használunk, a feltárásnál megtámadott platinából platina-só kerül az oldatba, mely sárgásra színezheti az oldatunkat. Hibát okozhat a nem teljesen redukálódott mangán is. Ezek a hibák azonban csak 0,1 % alatti króm tartalomnál válnak észrevehetőkké. Gondosan előkészített magasabb króm tartalmu oldatot ismert koncentrációju, nátrium-karbonátot is tartalmazó kálium-kromát oldattal hasonlítjuk össze. A méréseket 400 millimikron hullámhosszuságnál végezzük.

## 20.2. DIFENIL-KARBAZIDOS MÓDSZER

Ha a króm a mintában 0,1 % alatti mennyiségben van jelen, akkor a sokkal érzékenyebb difenil-karbazidos módszert alkal-

mazzuk. A difenil-karbazidot a kromát oxidálja és intenzív violás-vörös színt ad savanyu oldatban. Igen lényeges betartani az előírt kénsav koncentrációt, mert töményebb kénsav-oldatban a keletkezett szín gyorsan halványodik. 0,2 normál kénsavas oldatban a szín állandó. A reakciót az öt vegyértékű vanádium zavarja, mert a reagenssel savas oldatban erősen sárga színt képez. Ha a vanádium mennyisége nem haladja meg a króm mennyiségének tízszeresét, akkor közvetlenül meghatározhatjuk a krómot. Ilyen esetben csak akkor kapunk jó eredményt, ha 10-15 perc múlva olvassuk le az extinkciót, mert a vanádium színe elhalványodik s a króm-difenil-karbazid színe ezáltal erősödik. Ha a vanádium mennyisége nagyobb a króm mennyiségének tízszeresénél, akkor a semlegesített oldatrészből a vanádiumot 8-hidroxi-kinolinnal és kloroformmal való kirázással távolítjuk el.

Egy gramm mintát 8 gr nátrium-karbonáttal feltárunk, vizet kilugozzuk, szűrjük, mossuk és 200 ml-es törzsoldatot készítünk belőle. A törzsoldat 10 ml-ét metilnarancs mellett 2. normál kénsavval titráljuk. A törzsoldatból kivett ismert részletéhez a titrálásnál fogyott kénsav arányos mennyiségét adjuk. Továbbá még 2,5 ml 2 normál kénsavat, 1 ml 0,25 %-os difenil-karbazid oldatot adunk hozzá és a térfogatot pontosan 25 ml-re kiegészítjük. Az oldat az összerázás után azonnal fotometrálnak, ha vanádium van jelen, akkor a fotometrálnak csak 1- perc múlva végezhetjük el. A mérés 540 millimikronnál történik.

Az eredményeket mérőgörbéről olvassuk le, melyet 1, 2, 3, 4, 5 gamma króm/25 ml tartalmu oldatokkal vesszük fel.

Ha a vanádium mennyisége meghaladja a krómét, akkor a vanádiumot eltávolítjuk az oldatból. A törzsoldatból kiveszünk egy részt /10 ml/, választó tölcserbe visszük és indikátor hozzáadása nélkül közömbösítjük a már ismert térfogatu 2 normál kénsavval. A felszabadult szén-dioxid távozását rázogatással segítjük elő. Azután hozzáadunk 0,1 ml 2,5 %-os 8-hidroxi-kinolin oldatot és extraháljuk háromszor 2-2 ml kloroformmal.

Az utolsó kloroformextraktnak szintelennek kell lennie; ha nem, tovább folytatjuk a kirázást. Az oldatot a rázótolcsérből desztillált vízzel megnedvesített szűrőpapíron szűrjük a 25 ml-es mérőlombikba /kloroform nyomok eltávolítása/. Az oldathoz 1 ml difenil-karbazidot és 2,5 ml 2 normál kénsavat adunk és fotometráljuk.

*Oldatok:* 1. 0,25 %-os difenil-karbazid oldat: 10 ml acetona 0,05 gr difenil-karbazidot oldunk és 10 ml desztillált vízzel hígítjuk. Ez álláskor sárgás-barnára szineződik, ezért frissen kell készíteni. Ha 0,25 gr difenil-karbazidot és 4 gr ftálsav-anhidridet 100 ml 95 %-os alkoholban oldunk, akkor ez hónapokig is eltartható.

2. 8-hidroxi-kinolin 2,5 %-os oldata 2 normál ecetsavban.

3. Króm-mérőoldat /standard összehasonlító oldat/: 0,1867 gr kálium-kromátot vízben feloldunk és 500 ml-re töltjük fel. Az oldat milliliterenként 0,1 mg krómot tartalmaz.

## 21. WOLFRÁM MEGHATÁROZÁSA KÖZETEKBE

A vizsgálandó mintából 2,0 gr-ot mérünk be és négyszeres mennyiségű nátrium-karbonáttal feltárjuk. Vízzel kilugozzuk, fekete-szalagos szűrőpapíron 300 ml-es mérőlombikba szűrjük. Kevés nátrium-karbonátot tartalmazó vízzel mossuk, majd a lombikot jelíg töltjük. Az oldatból 200 ml-t pipettázunk egy 50 ml-es mérőlombikba és 1 csepp para-nitrofenol indikátor jelenlétében koncentrált sósavval közömbösítünk, majd még 10 ml koncentrált sósavat adunk az oldathoz. A reakció legmegfelelőbbben akkor megy végbe, ha az oldat kálium-szulfocianidra 1,5 %-os, stanno-kloridra pedig 8,5 normál. Ezért 3 ml 25 %-os kálium-szulfocianidot és 11 ml 20 %-os stanno-kloridot adunk az oldathoz, majd 2 ml telített nátrium-klorid oldatot. Jelíg töltés és alapos összerázás után 20 perc múlva mérjük az extinkciót 395 millimikron hullámhosszuságnál. Egyidejűleg a

felhasznált vegyszerekkel "vak" meghatározást is végzünk, a fentiekkel teljesen azonos körülmények között. A standard-görbe felvételéhez körülbelül 8 gr nátrium-karbonátot megömlesztünk, vízzel kilugozzuk és 300 ml-es törzsoldatot készítünk belőle. Az oldatból 20 ml-t pipettázunk az 50 ml-es mérőlombikba, majd a wolfram törzsoldatunkból 100, 200, 300, 500 és 1000 ppm wolframnak megfelelő mennyiségeket. Az egyes lombikokban néhány csepp koncentrált sósavval elvégezzük a közömbösítést, majd hozzáadunk 10 ml koncentrált sósavat, 3 ml kálium-szulfo-cianidot és 11 ml stanno-kloridot. A továbbiakban ugyanolyan körülmények között mérjük az extinkciót, mint az ismeretlen kőzetmintáink esetében. Az elkészített mérőgörbéről az ismeretlen kőzetminta wolfram tartalmát leolvassuk és a százalékos értékét kiszámítjuk.

*Oldatok:* 1. Kálium-szulfo-cianid 25 %-os vizes oldata.

2. 10 és 20 %-os stanno-klorid koncentrált sósavas oldata.

3. Nátrium-klorid telített oldata.

4. Nátrium-hidroxid normál oldata.

5. 0,2 %-os para-nitro-fenol indikátor vizes oldata.

6. Wolfram mérőoldat /standard összehasonlító oldat/:

Pro anal nátrium-wolframátból  $/Na_2WO_4 \cdot 2H_2O/$  bemérünk 0,1789 grammot és desztillált vízben oldjuk, majd 1 literre feltöltjük. Az oldat 1 ml-e egyenlő 0,1 mg wolframmal.

## 22. ARZÉN MEGHATÁROZÁSA KÖZETEKBE

A kőzetmintából 0,25-1,0 gr-ot mérünk be platina tégelybe; 5 gramm nátrium-karbonáttal és néhány kristály nátrium-nitráttal megömlesztjük. Az ömledéket kilugozzuk és 250 ml-es mérőlombikba szűrjük. A maradékot kevés nátrium-karbonátot tartalmazó desztillált vízzel kimossuk, a lombikot jelig töltjük.

A nátrium-nitrát jelenléte a feltárásnál, biztosítja az arzén öt vegyértékűvé alakulását. Az arzén mint nátrium-arze-

nát  $/Na_3AsO_4/$  van jelen a szűrletben. A szűrletből közvetlenül, vagy megfelelő higitás után végezzük el a meghatározást. Az öt vegyértékű arzén ammonium-molibdáttal hetero-polisavat ( $H_3[As/Mo_3O_{10}]_4$ ) képez, mely arzén-molibdén-kék komplexszé redukálható.

A nátrium-karbonátos feltárás és vízzel való kilugozás egyuttal elválasztás a zavaró ionoktól. Zavaró ionok a foszfor, a szilícium és a germánium, amelyek ammonium-molibdáttal szintán hetero-polisavat képeznek. Sok foszfátot tartalmazó közetnél - ha kevés a közet vastartalma, - akkor vas-só adagolásával biztosítjuk a foszfát leválását. A szűrletben levő szilícium és germánium zavaró hatásával kell csak számolnunk. A hetero-polisavak képződése a sav és a molibdén koncentráció függvénye. Azonos molibdén koncentráció mellett a sav koncentráció növelésével hetero-polisav csak részben, illetve egyáltalán nem keletkezik. Ez a megállapítás elsősorban áll a szilícium és germánium hetero-polisavakra, melyek egymáshoz hasonlóan viselkednek. A szilícium és a germánium hetero-polisavai nagyobb savkoncentrációnál nem képződnek, az arzén hetero-polisav pedig nagyobb savkoncentrációnál is keletkezik; ezen tulajdonsága alapján alkalmas az arzén meghatározására.

A törzsoldatból 2, 5, 10 ml-es részleteket veszünk ki 50 ml-es mérőlombikba. Egy csepp fenolftalein indikátor mellett 1:1 higitású sósav oldattal elszintelenedésig közömbösítjük, majd 2,5 ml 1:1 higitású sósavat adunk mindegyikhez és 0,5 ml ammonium-hidroxidos ammonium-molibdát oldatot. Ezután hidegen telített hidrazin-szulfát oldatból 1 ml-t adunk hozzá, jelig töltjük és összerázás után fél óra múlva mérjük az oldat extinkcióját 830 millimikron hullámhosszuságnál. A meghatározással egyidejűleg "vak" oldatot is készítünk és a fotométert erre az oldatra nullázzuk.

Az eredmények kiértékeléséhez mérőgörbét készítünk. 50 ml-es mérőlombikokba 5, 10, 20, 50 ppm arzénnek megfelelő mennyiségeket pipettázunk a mérőoldatunkból /standard összehasonlító oldat/ és pontosan a fent leírtak szerint járunk el. Az elké-

szített mérőgörbéről leolvassuk az ismeretlen kőzetminta arzén-tartalmát és százalékos értékét kiszámítjuk. A módszer érzékenysége 0,04 ppm As/ml. Előny, hogy a törzsoldat különböző részleteiből megismételhető a meghatározás.

*Oldatok:* 1. 1:1 higitású sósav-oldat.

2. Hidegen telített hidrazin-szulfát vizes oldata.

3. Ammonium-hidroxidos ammonium-molibdát oldat: 100 gr ammonium-molibdátot és 71 ml koncentrált ammonium-hidroxidot kevés desztillált vízzel oldunk. Feloldódás után desztillált vízzel 1 literre töltjük.

4. Arzén-mérőoldat /standard összehasonlító oldat/: bemérünk 0,132 gr arzén-trioxidot / $As_2O_3$ / platina tégelybe; 5 gr nátrium-karbonáttal és késhegynyi nátrium-nitráttal megömlesztjük, desztillált vízzel kilugozzuk és 1 literes mérőoldatot készítünk. Az oldat 1 ml-e 100 ppm arzént tartalmaz. Megfelelően kisebb koncentrációjú arzénoldatokat ebből higitünk.

## III. rész

## NEM SZILIKÁTOS KÖZETEK ÉS ÉRCEK VIZSGÁLATA

A most következő fejezetben a nem szilikátos kőzetek és az ércek vizsgálati eljárásait /pl. bauxit, gipsz, mészkő, dolomit és ólom-, cink-rézérc stb./ tárgyaljuk.

## 1. BAUXITOK VIZSGÁLATA

A bauxitok *részletes vizsgálata* minden alkotóra kiterjed, így a vanádiumra és krómra is.

A *tájékoztató bauxitvizsgálatoknál* a következő fő alkotókat határozzuk meg: izzitási veszteség; szilícium-dioxid; titán-dioxid; összesvas; alumínium-oxid.

A jól porított mintából platina tégelybe 1,0 gr-ot mérünk. A nedvességet  $-H_2O/110^{\circ}C$ -on határozzuk meg. A minta nedvességét azért kell meghatároznunk, hogy légszáraz állapotra az elemzés adatait átszámolhassuk.

## 1.1. IZZITÁSI VESZTESÉG

A nedvesség meghatározása után határozzuk meg az izzitási veszteséget. A tégelyt lefedve helyezük a hideg kemencébe, melynek hőmérsékletét  $450^{\circ}C$ -ra állítottuk be. Ezen a hőfokon tartjuk 15 percig. Erre az elővigyázatosságra azért van szükség, mert ha a minta hidrargillitet tartalmaz, a víz leadása olyan heves, hogy az eltávozó víz a kőzetporból is bizonyos mennyiséget magával ragad. A kemencét lekapcsoljuk, a

platina fedőt eltávolítjuk, majd 1100 °C-ra állítjuk be a kemencét, mikor ezt a hőmérsékletet elértük, a tégelyt exszikátorba helyezzük, lehűlni hagyjuk, majd mérjük. A súlycsökkenés adja az izzítási veszteséget, melyet százalékra átszámolunk.

### 1.2. FELTÁRÁS

1,0 gr porított mintát mérünk egy 400 ml-es magas főzőpohárba; 20 ml koncentrált sósavat, 10 ml koncentrált salétromsavat adunk hozzá, végül óvatosan és lassan 20 ml koncentrált kénsavat. Vízfürdőn melegítjük, míg a nitrozus gőzök eltávoznak és az oldhatatlan rész kifehéredik. Ezután homokfürdőn tartjuk a kénsav-gőzök heves távozásáig. Lehűlni hagyjuk, 200 ml desztillált vizet és a titán kiválásának megakadályozására 5-10 ml koncentrált sósavat adunk hozzá. Vízfürdőre helyezzük, hogy a kivált sók feloldódjanak. Oldódás után fehér-szalagos szűrőpapíron 500 ml-es mérőlombikba szűrjük, klorid és szulfátmentességig mossuk.

### 1.3. KOVASAV MEGHATÁROZÁS

Az előbbi szűrés után a szűrőpapíron van a minta kovasav tartalma. Ezt platina tégelyben elégetjük, mérjük, hidrogén-fluoriddal lefüstöljük és újra mérjük. Az elfüstölési maradékot nátrium-piroszulfáttal feltárjuk, kioldjuk és a szűrlethez adjuk az 500 ml-es mérőlombikba. Lehűlés után a mérőlombikot feltöltjük. /A kovasav meghatározásnál az egész folyamatot részletesen leirtuk az I. résznél./ Ha pontos kovasav meghatározást akarunk elérni, akkor a törzsoldatunkból szintén az előzőekben ismertetett módon az oldatban maradt kovasavat is meghatározzuk. Vigyáznunk kell a savkoncentrációra mivel itt jóval több sav lehet jelen!

#### 1.4. TITÁN-DIOXID, ÖSSZESVAS ÉS ALUMINIUM MEGHATÁROZÁSA

A törzsoldat részletéből a már leírtak szerint spektrofotometriásan meghatározzuk a titán-dioxidot és az összesvasat. Az alumíniumot komplexometriásan határozzuk meg a törzsoldat 25 ml-éből.

*Megjegyzés:* részletes vizsgálatnál és nagy pontosságot igénylő munkánál az alumínium-oxidot gravimetriás módszerrel határozzuk meg. A foszfor, mangán, kálium, és nátrium-tartalmat hidrogén-fluorid, sósav, perklórsavas feltárással nyert törzsoldatból határozzuk meg spektrofotometriás módszerrel. A minta előzetes, óvatos hevítésével a bauxit oldhatóságát növelhetjük. Nagy pontosság-igényű elemzéseknél a törzsoldatban maradt oldott kovasavat is meg kell határoznunk, de amint fent is jeleztük, ügyelnünk kell a savkoncentrációra, mivel a bauxit feltáráshoz és az oldáshoz jóval több savat használtunk fel, mint a szokásos szilikát feltárásnál.

## 2. GIPSZVIZSGÁLAT

A gipszvizsgálatoknál csak a következő alkotókat szokás meghatározni: nedvesség,  $/-H_2O/$ ; kötött víz  $/+H_2O/$ ; oldhatatlan maradék; kalcium-oxid; és szulfát  $/SO_3/$ .

### 2.1. NEDVESSÉG $/-H_2O/$ MEGHATÁROZÁSA

A finomra porított anyagból 1,0 gr-ot platina tégelybe mérünk és  $55^{\circ}\text{C}$ -on szárítószekrényben két óráig szárítjuk. A mért súlyvesztesség adja a gipszminta nedvességtartalmát.

### 2.2. KÖTÖTT-VIZ $/+H_2O/$ MEGHATÁROZÁSA

Az előzetesen szárított mintát hideg elektromos kemencébe tesszük, melynek hőfokát  $400^{\circ}\text{C}$ -ra állítottuk be. Ezen a

kon tartjuk 1 órán át. A súlyveszteség adja a gipszminta kötött-viztartalmát.

### 2.3. OLDHATATLAN MARADÉK MEGHATÁROZÁSA

A vizsgálandó mintából 1,0 gr-ot 400 ml-es főzőpohárba mérünk; 200 ml desztillált vizet és 20 ml kétszer normál sósavat adunk hozzá. A főzőpoharat lefedjük és az oldatot 1-2 órán át forrásban levő vízfürdőn tartjuk. Az oldhatatlan maradékot fehér-szalagos szűrőpapíron /sok esetben kék-szalagos szükséges/ szűrjük 400 ml-es főzőpohárba. Kétszer-háromszor mossuk 1 %-os sósav-oldattal, majd forró desztillált vízzel a klorid reakció megszűnéséig. A maradékot szűrőpapírral együtt kiizzított és lemért platina tégelyben elhamvasztjuk /lásd a kovásvíz égetést/. Miután a kemence az 1050 °C-ot elérte, az anyagot exsikkátorba helyezük, lehűlés után mérjük. A kapott értéket mint oldhatatlan maradékot adjuk meg.

### 2.4. KÁLCIUM-OXID MEGHATÁROZÁSA

Az oldhatatlan maradék szűrletéből az  $R_2O_3$ -at kétszer leválasztjuk. A két szűrletet egyesítjük és 500 ml-es törzsoldatot készítünk belőle. /Az  $R_2O_3$  leválasztásának leírását lásd a függelékben./ Az 500 ml-es törzsoldatból kiveszünk 50 ml-t és komplexon III.-al az előzőekben leírtak szerint titráljuk.

### 2.5. SZULFÁT MEGHATÁROZÁSA / $SO_3$ /

A szulfátot azért adjuk meg az elemzésben  $SO_3$  alakban, mivel a hozzátartozó kalciumot kalcium-oxid alakban számítottuk ki.

A törzsoldatból kiveszünk 50 ml-t egy 250 ml-es főzőpohárba, 60-70 °C-ra melegítjük, majd 10 %-os nátrium-karbonát oldattal a kalciumot leválasztjuk. A főzőpoharat lefedjük és vízfürdőn fél óráig melegítjük. A csapadékot leszűrjük és 1 %-

os forró nátrium-karbonát oldattal kimossuk. Az oldatot vígyázva átsavanyítjuk és a szokott módon bárium-kloriddal a szulfátot leválasztjuk. /A meghatározás menetét lásd a második részben./

*Megjegyzés:* az  $SO_3$  meghatározásának másik változatát is ismertetjük. Az 500 ml-es törzsoldatból kivesszünk 100 ml-t, a fentiek szerint a kalciumot leválasztjuk, majd az egészet csapadékostól átmoszuk egy 200 ml-es mérőlombikba. Lehűlés után jelig feltöltjük. Száraz szűrőpapíron, száraz edénybe szűrjük /nem mossuk/, az oldatból 100 ml-t kivesszünk és a szulfátot meghatározzuk bárium-szulfát alakban.

### 3. ÓLOM, RÉZ, CINK MEGHATÁROZÁSA ÉRCEKBEN

#### 3.1. FELTÁRÁS

1,0-3,0 gr anyagot mérünk be 200-250 ml-es főzőpohárba, melyet óraüveggel lefedünk és 20 ml királyvizet öntünk rá /3 rész koncentrált sósav és 1 rész koncentrált salétromsav/. Egy órán át hagyjuk állni, majd víz vagy homokfürdőre helyezzük a nitrozusgőzők eltávozásáig. Ezután az óraüveget beöblítjük a pohárba és fedetlenül pároljuk tovább. Ha a feltárás nem tökéletes, újabb 20 ml királyvizzel a fenti műveletet megismételjük. Tökéletes feltáródás után az oldhatatlan maradék a szárazra való párologtatás után fehér színű. Kétszer 10-10 ml koncentrált sósavat adunk a maradékhoz és ismételten szárazra pároljuk, hogy a nitrátokat tökéletesen elbontsuk. Ezután 1:1 hígítású kénsavból 10 ml-t öntünk hozzá és lefüstöljük. A lefüstölést 5 ml kénsavval megismételjük. Kihűlés után hozzáadunk 50 ml desztillált vizet és vízfürdőn 1 órán át melegítjük. Másnap az oldatot fehér-szalagos szűrőpapíron 400 ml-es magas főzőpohárba szűrjük, majd ugyanazon a szűrőpapíron a szüredéket újra átszűrjük. A feltárási poharat és a szűrőn levő oldhatatlan részt nyolcszor mossuk 10-10 ml 0,3 %-os hi-

deg kénsavas vízzel. A szüredéket rézmeghatározásra félretesszük.

### 3.2. ÓLOM MEGHATÁROZÁSA

A szűrőn levő csapadékot háromszor 10-10 ml 40 %-os forró ammonium-acetáttal mossuk. A csapadékot ötször, hatszor mossuk még forró desztillált vízzel, hogy az ólom nyomait is eltávolítsuk. A szüretet 250 ml-es főzőpohárba gyűjtjük. Az ólmot tartalmazó oldatot 2-5 ml kétszer normál ecetsavval megsavanyítjuk úgy, hogy a pH-ja 5 és 7 közé essen. Az oldatot, amely 100-150 ml-t tesz ki, felforraljuk és forrás közben az ólmot 10 ml 10 %-os kálium-kromát oldattal leválasztjuk és még körülbelül 10 percig enyhe forrásban tartjuk. Kétórás állás után G-4-es üvegszűrőn szűrjük. A mosófolyadék 50 ml 0,3 %-os kálium-kromát oldat, utána 20 ml hideg desztillált víz. A csapadékot két órán át 130-140 °C-on szárítjuk. Exszikkátorban való lehülés után mérjük.

*Számítás:* a mért csapadék súlyát szorozzuk a faktorial. Tapasztalati faktor = 0,6378; /elméleti számítás szerinti faktor = 0,6411/.

### 3.3 RÉZ MEGHATÁROZÁSA

A félretett réztartalmu szüredékhez cseppenként 1:1 hígítású ammonium-hidroxidot adunk zavarosodásig, majd ezt 1:5 hígítású kénsav néhány cseppjével feloldjuk. Ezután cseppenként 10 %-os nátrium-tioszulfát oldatot adunk hozzá elszintelenedésig és még 5 ml-t feleslegben. 20 ml 1:5 hígítású kénsavval savanyítjuk és enyhén forraljuk 1-1½ órán át. A jól tömörült csapadékot fehér-szalagos szűrőpapíron szűrjük. A poharat és a szűrőn levő csapadékot forró vízzel mossuk. A réz-szulfid nyomait szűrőpapír darabkával a pohár faláról kvantitativ letöröljük és a szűrőre tesszük. A mosást szulfát-mentességig folytatjuk. A réz-szulfid csapadékot szűrőpapirostól

platina tégelybe tesszük és elektromos kemencében  $400^{\circ}\text{C}$ -on elhamvasztjuk. A hőmérsékletet  $550^{\circ}\text{C}$ -ra emeljük, de nem feljebb, mert magasabb hőfokon a platinát már károsodás éri. A tégelyt exszikkátorban hagyjuk kihűlni, majd a csapadékot 2 gr kálium-piroszulfáttal feltárjuk. A feltárás időtartama körülbelül 10 perc. A feltárás befejezése után a tégelyt és a fedőt kivesszük az oldatból és a réz mennyiségétől függően vagy az egész oldatot titráljuk, vagy a 250 ml-es mérőlombikban feltöltött oldat ismert részletét. A csapadék leválásakor már megítélhetjük, hogy melyik utat kövessük; - titrálás előtt ajánlatos az oldatban levő rezet bróm-vizzel feloxidálni, hogy a réz "cupri" alakban legyen jelen.

A titrálendő oldathoz cseppenként addig adunk 1:1 higitású ammonium-hidroxid oldatot, míg kék színt kapunk. Ezután 0,5 gr ammonium-kloridot adunk hozzá és murexid indikátor jelenlétében 0,05 molos komplexon III. oldattal titráljuk lilás-ibolya színig. Az oldatnak a murexid indikátor hozzáadásakor zöldes-sárga színűnek kell lennie. Ha a közetünk rézmennyisége nem éri el a 0,20 %-ot, titrálás előtt az oldathoz 10 ml 0,05 molos rézoldatot adunk, hogy a kék-szín az ammonium-hidroxid hozzáadásakor határozottan látható legyen. Egy milliliter 0,05 molos komplexon III. = 0,003177 gr Cu.

#### 3.4. CINK MEGHATÁROZÁSA

A réz-csapadék szűrletét 600 ml-es főzőpohárba gyűjtöttük össze. Homok-fürdőn óvatosan bepároljuk, ha csapadékkiválást észlelünk, óraüveggel lefedve folytatjuk a bepárlást. Amikor a csapadék száraz, az óraüveggel lefedett poharat azbesztlapra helyezük és rózsaeógvél melegítjük. Célunk, hogy a kénsavat és az ammonium-sókat elfüstöljük. Az óraüveget addig hagyjuk a poháron, míg az anyag fröcsög, azután a kénsavgőzöket távozni hagyjuk. Amikor a kénsavgőzök eltávoztak, 100 ml desztillált vízzel felvesszük a maradékot és 10 ml brómos vízzel oxidáljuk. A felesleges brómos vizet 10 perces forralással

üzük el. Ezután következik a harmadosztály leválasztása, melyet a függelékben ismertetünk. A harmadosztály leválasztását háromszor megismételjük. A leválasztásban az eltérés csak anynyi, hogy az ammonium-hidroxid oldatot a szükségeshez mérten feleslegben használjuk, hogy a jelenlevő cink-só oldatba menjen. A szüredéket 500 ml-es mérőlombikba gyűjtjük. Lehülés után a lombikot jelíg töltjük. A kapott törzsoldatból 100 ml-t egy titráló lombikba pipetázunk, melyhez 2-3 csepp fenolftalein indikátort adunk. A vörös-szint pár csepp 1:1 higitású sósav-oldattal elhalványítjuk. A teljes elszintelenítés pH 5-ös pufferrel történik: ezért az oldathoz 25 ml 5-ös pH-ju puffert adunk és 30 ml telített nátrium-fluoridot a kalcium maszkírozására. Oldatunkat 3 percig forraljuk. Lehülés után 6-7 csepp xilenol-narancs /frissen készített 1 %-os vizes oldat/ indikátort és 0,5 ml 0,02 %-os metilén-kék oldatot pipetázunk hozzá és 0,05 molos komplexon III. oldattal zöld színig titráljuk. 1 ml 0,05 molos komplexon III. oldat megfelel 0,003269 gr cinknek.

#### 4. MAGAS FOSZFORTARTALMÚ KÖZET ELEMZÉSE

Részletes vizsgálatoknál a magas foszfortartalmu közet elemzésénél, a meghatározás minden egyes alkotóra kiterjed, tájékoztató vizsgálatoknál, csak kalciumra, foszforra, fluorra és klórra.

##### 4.1. NEDVESSÉG $/-H_2O/$ MEGHATÁROZÁSA

Lásd I. rész 2.1. fejezete.

##### 4.2. SZERKEZETI VIZ $/+H_2O/$ MEGHATÁROZÁSA

A meghatározás azonos I. rész 2.2.3. fejezetében leírt eljárással, csak jelen esetben ólom-kromát helyett frissen kiizzított kalcium-oxidot is használhatunk.

### 4.3. KÖZET FELTÁRÁSA

#### 4.3.1. Savas feltárás

Finomra porított mintából bemérünk 1,0 gr-ot egy alacsony főzőpohárba, vagy porcelántálba. Hozzáadunk 25 ml koncentrált kénsavat, 10 ml koncentrált salétromsavat. Vizfürdőn melegítjük és kavargatjuk mindaddig, míg az oldódás be nem fejeződik. Feloldódás után homokfürdőn szirup sűrűségűre töményítjük. Lehűlés után enyhén salétromsavas vízzel felvesszük, felforraljuk. Az oldatot megsűrjük. A szűrletből 500 ml-es törzsoldatot készítünk, ebből határozhatjuk meg a kalciumot és a foszfort. Ha a mintánk fluort nem tartalmaz, akkor a szűrőn levő kovasavat felhasználhatjuk kovasav meghatározására.

#### 4.3.2. Nátrium-karbonáttal való feltárás

Az előzőekben már részletesen ismertetett módon történik /I. rész 3./. Itt nagy gondot kell fordítani arra, hogy a feltárás kifogástalan legyen, mert sokszor nagyon nehezen tárodik fel a minta. Ezt a feltárási módot csak indokolt esetben használjuk, mivel a magas foszfortartalom a platinát igen rongálja.

### 4.4. KOVASAV MEGHATÁROZÁSA

Ha a foszfortartalmu közet fluort nem tartalmaz, akkor a kovasav meghatározás a szokásos módon történhet. Ha fluortartalmu a minta, akkor a kovasavra külön feltárást kell készíteni /II. rész 6./ a már ismertetett módon.

### 4.5. KÁLCIUM, MAGNÉZIUM MEGHATÁROZÁSA

A kalcium és a magnézium meghatározása előtt a harmadosztályt leválasztjuk, de ilyenkor már a közet foszfortartalmát ismernünk kell, mert a harmadosztály leválasztása előtt az oldatunkhoz annyi vasoldatot - lehetőleg ferri-kloridot - kell

hozzáadni, hogy a foszfor teljes mennyiségének leválasztására elegendő legyen, mert ellenkező esetben kalcium-foszfát válik le. A harmadosztály leválasztásának menetét a függelékben részletesen ismertettük. Máskülönb a kalcium és magnézium meghatározást a továbbiakban komplexon III.-al titrálva a szokásos módon végezzük el. Néha, nagyon nagy pontosságot igénylő vizsgálatoknál gravimetriás meghatározást alkalmazunk. /Lásd függelék./

#### 4.6. KLÓR MEGHATÁROZÁSA

A meghatározás a II. rész 4. fejezetében leírt eljárás szerint történik.

#### 4.7. ÖSSZESVAS, MANGÁN, KÁLIUM, NÁTRIUM, TITÁN, FOSZFOR MEGHATÁROZÁSA

Spektrofotométeres módszerrel történik a meghatározás, melyet az I. részben ismertettünk. Gondos munkánál ajánlatos a kőzet foszfortartalmát gravimetriás módszerrel meghatározni.

#### 4.8. ALUMINIUM MEGHATÁROZÁSA

##### 4.8.1. Spektrofotometriás módszer

/II. rész 7./.

##### 4.8.2. Gravimetriás meghatározás

Ha valamilyen oknál fogva az alumíniumot csak gravimetrikus úton tudjuk meghatározni, akkor pontosan ismert mennyiségű vasoldatot adunk az oldathoz - ami elegendő a foszfor leválásához - és így választjuk le a harmadosztályt. A kapott harmadosztály súlyszázalékából számítjuk ki a kőzet alumínium tartalmát, de tekintetbe vesszük a hozzáadott vas mennyiségét is.

#### 4.9. FLUOR MEGHATÁROZÁSA

A fluor meghatározásánál különbséget kell tenni aszerint, hogy a fluor savban oldható /a mi esetünkben legtöbbször ez fordul elő/, vagy savban oldhatatlan alakban van-e jelen.

A savban oldható fluort nem illékony savval elbontjuk és ledesztilláljuk, míg a savban oldhatatlan fluort előbb fel kell tární és csak azután szabadíthatjuk fel savval. A desztillációs módszert azért választottuk, mert így a különböző zavaró ionoktól a legegyszerűbb módon szabadulhatunk meg.

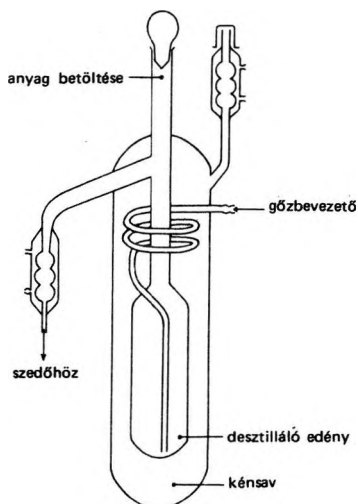
##### 4.9.1. Feltárás

Bemérünk a várható fluortartalomtól függően 1,0 gr mintát ha a fluortartalom nagy, megfelelően kevesebbet. A bemért mintát platina vagy nikkel tégelyben megömlesztjük, 1,2 gr. cink-oxid és 6,0 gr nátrium-karbonátból álló feltáró keverékkel. Az ömlesztést oxidáló körülmények között kell végezni hogy a platinát ne támadja meg. A feltárt anyagot 100 ml-es pohárba tesszük 30 ml desztillált vízzel és vízfürdőn lefedve melegítjük, hogy az ömledék fellazuljon azután az ömledéket üvegbottal összetördeljük és az egészet keverés közben felraljuk. Leülepedés után dekantálva szűrjük, többször mossuk nátrium-karbonátos mosófolyadékkal. A maradékot eldobhatjuk. Az oldat térfogata lehetőleg minél kisebb legyen, hogy a desztilláló sav töménységét és így a desztillálás hőmérsékletét számottevően ne befolyásolja. Készíthetünk az oldatból törzsoldatot - különösen magas fluor-tartalom esetén - és annak egy aliquot részét használjuk fel a desztillálásra.

A desztillálást egyébként ugyanugy végezzük, mint azt a savban oldható fluor desztillálásánál leirtuk.

##### 4.9.2. Savban oldható fluorid meghatározása

A feltárás kénsavval történik a desztilláló készülékben /2. ábra/. A desztillátumban a fluor meghatározását tórium-nitrát titrálásával végezzük.



2. ábra. Fluor-desztilláló készülék

Bemérünk a várható fluorid-tartalomtól függően 0,1-1,0 gr finomra elporított mintát. A közetport hosszuszáru tölcséren keresztül a készülék belső edényébe szórjuk. A mintát 5 ml desztillált vízzel megnedvesítjük. Óvatosan hozzácepegtetünk 30 ml 3:1 higitású kénsavat. Ha a mintában sok az alumínium és vas, 2 ml foszforsavat is adunk a desztilláló savhoz. A készülék külső köpenyébe 1,557 fajsúlyú 65 %-os kénsavat teszünk, ennek forráspontja  $153,5^{\circ}\text{C}$ . Ez biztosítja a desztilláláshoz szükséges állandó hőmérsékletet. A desztillálás alatt a forrásban levő külső sav töménysége nem változik, mert a visszafolyó hűtő ezt biztosítja. Ha a kénsav már közel van a forrásához, a készülék oldalcsövén keresztül a segédlombikból vizgőzt vezetünk a belső edénybe. A desztillálást addig folytatjuk, míg 150-180 ml párlat gyűlt össze a szedőlombikban. Erre a célra 200 ml-es normál-lombikot használunk. Fontos, hogy a desztillálást ne gyorsan végezzük, mert a vizgőz kénsavat ragadhat magával. A desztillálás sebessége percenként kb. 4 ml. A lombikot jelig feltöltjük és 50 ml aliquot részt

veszünk ki egy 100 ml-es Erlenmayer-lombikba. Hozzáadunk 12 csepp nátrium-alizarin-szulfonát oldatot, azután addig csepegtetünk bele nátrium-hidroxid oldatot, míg az indikátor színe éppen vörös lesz, majd sósavat, amíg az indikátor színe sárgába csap át. Ezután hozzáadunk 2,5 ml monoklór-ecetsav puffert /pH 2,9-3,1/ és 0,3 ml metilén-kék oldatot. Az így előkészített oldatot tórium-nitráttal titráljuk, míg az oldat színe zöldből ibolyába változik. A színátcsapás igen jól észlelhető, éles, kiválóan reprodukálható.

*Megjegyzés:* a desztillálás befejezése után a titrálást azonnal elvégezzük és nem tesszük el másnapra. Az oldatban ajánlatos szulfát-ionra kémlelni. A feltárt összes fluort - mely tartalmazza a savban oldhatatlan fluort, esetleg az oldhatót is - a fent leírtak szerint desztilláljuk és határozzuk meg.

- Oldatok:*
1. fluormentes kénsav 3:1 higitású,
  2. foszforsav 85 %-os,
  3. nátrium-alizarin-szulfonát 0,1 %-os vizes oldata,
  4. metilén-kék 0,02 %-os vizes oldata,
  5. nátrium-hidroxid 2,5 %-os,
  6. sósav 1:99 higitású,
  7. puffer-oldat: 23,65 gr monoklór-ecetsav, 5 gr nátrium-hidroxid desztillált vízben oldva és 250 ml-re feltöltve,
  8. tórium-nitrát oldat 0,02 normál. 2,7610 gr  $Th/NO_3/4 \cdot 4H_2O$  egy liter oldatban,
  9. nátrium-fluorid oldat; 1 ml = 1 mg fluorral.

*Tórium-nitrát oldat faktorának beállítása:* ismert fluorid tartalmu oldatokra állítjuk be. Ezekből az értékekből kalibráló görbét veszünk fel, melyeknek ordinátájára a fogyott tórium-nitrát millilitereinek számát, abszcisszájára pedig a fluorid-tartalmat tüntetjük fel.

A meghatározáshoz használt vegyszerek tórium-nitrát fogyasztását meg kell határozni /vak-próba/.

Ismert mennyiségű fluorid-tartalmu oldatot ledesztillálunk és meghatározzuk a fluor-tartalmát, ennek egyeznie kell a vak-

próba levonása után a kalibrációs görbe azonos mennyiségű fluor-tartalmával. Négy-öt desztillálást végzünk így el különböző ismert fluor-tartalmu oldattal.

*Számítás:* az ismeretlen fluor-titrálásnál fogyott ml-ek számának megfelelő fluor-tartalmat a szerkesztett kalibrációs görbéről leolvassuk. A számításnál figyelembe vesszük a hígítást és a bemérést, s kiszámítjuk a fluor %-os tartalmát.

## IV. rész

## VIZELEMZÉS

A vizminták elemzése a Földtani Intézet vízkémiai laboratóriumában általában az ivóvizvizsgálati szabvány /MSz. 448./ szerint történik. Egyes ionok meghatározásánál azonban részben, másoknál teljesen eltérünk a szabvány előírásaitól.

A természetes vizmintáinkban általában kálium, nátrium, kalcium, magnézium, vas, mangán, ammonium, klorid, hidrogén-karbonát, szulfát, nitrát és nitrit-ionokat, valamint kovasavat határozunk meg, és külön kivánság esetén más kationokat, illetve anionokat is.

## 1. NÁTRIUM ÉS KÁLIUM-IONOK MEGHATÁROZÁSA

Vizsgálatuk Beckman-féle lángfotométerrel történik. Nátrium-klorid és kálium-klorid oldatokból megfelelő nátrium és kálium standard-oldat sorozatokat készítünk, a lángba porlasztva leolvassuk az extinkciókat és ezekből mérőgörbékét készítünk. A vizsgálandó vizmintát eredeti állapotában /vagy ha szükséges higitva/, a lángba porlasztjuk. A kapott értékek megfelelő nátrium és kálium mennyiségeket - a higitást figyelembevéve - milligramm/literben olvassuk le a mérőgörbéről. Igen magas nátrium, valamint sok nátrium-hidrogén-karbonátot tartalmazó vizeknél az így meghatározott nátrium-értékek kevésbé pontosak. Amennyiben a vizminta megbontása után nem tudunk az alkáliák lángfotometrálásához azonnal hozzáfogni, a

meghatározáshoz kimért 50 ml vizmintához 1 csepp 1:1 perklórsavat adunk, hogy az alkáliföldfémek kiválását megakadályozzuk.

## 1.2. KÁLCIUM ÉS MAGNÉZIUM-IONOK VIZSGÁLATA

A vizmintából 50 ml-t szélesszáju 200 ml-es Erlenmayer-lombikba mérünk, 50 ml desztillált vizet adunk hozzá, 2 ml 10 %-os nátronluggal meglugositjuk és kalciumot - 11 és 12 pH-ju közegben - murexid indikátor jelenlétében 0,05 molos komplexon III.-al lila színátsapásig titráljuk.

A magnézium-ion meghatározására a lilaszínű oldathoz 6 ml 10 %-os sósavat öntünk, hogy a murexid indikátort elroncsoljuk, majd az elszintelenedett oldathoz 6 ml tömény ammonium-hidroxidot adunk és eriokróm-fekete T. indikátor jelenlétében a 0,05 molos komplexon III.-al a kék szín megjelenéséig tovább titráljuk.

Ha a vizsgálandó oldat magnézium-tartalma magas, lugosításkor nagy mennyiségű magnézium-hidroxid csapadék válik le, ami a kalcium meghatározást zavarja. Ilyenkor ennek megfelelően kisebb mennyiségekből végezzük a vizsgálatot.

*Oldatok:* 1. 0,05 molos komplexon III. oldat: készítését lásd I. rész 3.2. fejezetében.

2. 10 %-os nátrium-hidroxid-oldat.

3. 10 %-os sósav-oldat.

4. Tömény ammonium-hidroxid-oldat.

5. Kalcium mérőoldat készítése a szabvány szerint történik. 1 ml kalcium mérőoldat megfelel 0,7147 mg kalcium-ionnak.

6. Murexid-indikátor. A murexidet 1:50 arányban pro anal nátrium-kloriddal eldörzsöljük.

7. Eriokróm-fekete T. indikátor: hasonlóan készítjük, mint a murexid-indikátort.

*Komplexon III. oldat faktorának beállítása:* a kalcium-mérőoldatból 10 ml-t pipetázunk ki és 100 ml-re higitva, 2 ml

10 %-os nátronluggal lugositva murexid-indikátor mellett titráljuk. A fogyott komplexon III. oldat értékéből kiszámítjuk, hogy a komplexon III. oldatunk 1 ml-e hány mg kalcium illetve magnézium-ionnal egyenértékű.

*Számítás:* a vizsgálandó vizminta kalcium és magnézium mennyiségére fogyott komplexon III. oldat millilitereit a fenti faktorokkal beszorozzuk és figyelembe vesszük a higitást. A kalcium és magnézium-ion tartalmat mg-literben adjuk meg.

### 1.2.1. Összes keménység számítása

Az összes keménységet német keménységi fokban adjuk meg és a kapott kalcium és magnézium-ionok mennyiségéből számítjuk ki. Egy német keménységi fok az a víz, amelynek egy literében 10 mg kalcium-oxiddal egyenértékű kalcium vagy magnézium-ion van oldva. Az összes keménység értékét megkapjuk, ha a kalcium-ion mg/liter értékét beszorozzuk 0,14-el és hozzáadjuk a magnézium-ion 0,23-al beszorozott mg/liter értékét.

*Például:*

$$Ca^{++} = 73,4 \text{ mg/l}$$

$$Mg^{++} = 20,7 \text{ mg/l}$$

$$73,4 \text{ szorozva } 0,14\text{-el} = 10,27$$

$$20,7 \text{ szorozva } 0,23\text{-al} = \frac{4,76}{15,03}$$

Ennek a víznek az összes keménysége = 15,03 N°.

A 0,14-es faktort úgy kapjuk, hogy a  $CaO$  molekulaszúlyát /56,08/ osztjuk a kalcium molekulaszúlyának tizszeresével, ami a német keménységi fok definíciójából következik: tehát

$$\frac{56,08}{400,8} = 0,14$$

A 0,23 faktort hasonlóképpen úgy kapjuk, hogy a kalcium-oxid molekulaszúlyát a magnézium molekulaszúlyának tizszeresével osztjuk:

azaz

$$\frac{56,08}{243,2} = 0,23$$

### 1.3. VAS-ION MEGHATÁROZÁSA

Sósavas közegben kálium-permanganáttal oxidálunk és a kálium-szulfocianid hozzáadásával nyert vörös színt kolorimetrálnak. A módszer részletes leírása az ivóvíz szabványban megtalálható.

### 1.4. AMMONIUM-ION MEGHATÁROZÁSA

Itt is az ivóvíz-szabványban leírt módszert alkalmazzuk. A vizsgálandó vizmintához Nessler-oldatot adunk és a keletkezett sárgásbarna színt kolorimetráljuk.

### 1.5. MANGÁN-ION MEGHATÁROZÁSA

Az ivóvíz-szabvány előírásai szerint történik. Kénsavval savanyított közegben, ezüst-nitrát jelenlétében, kálium-peroxi-diszulfáttal a mangánt permanganáttá oxidáljuk és kolorimetráljuk.

### 1.6. KLORID-ION MEGHATÁROZÁSA

A módszer az ivóvíz-szabványban előírttal megegyezik. A vizsgálandó vizmintát kálium-kromát indikátor jelenlétében ezüst-nitrát mérőoldattal maradandó vörös színig titráljuk.

### 1.7. LUGOSSÁG MEGHATÁROZÁSA

A vizsgálandó vizminta 50 ml-ét 0,1 normál sósavval metilnarancs jelenlétében átmeneti színig titráljuk. A lugossági fok 100 ml vízre elhasznált 0,1 normál sósav ml-einek a száma.

A lugosság meghatározására kivett vizmintánkhoz titrálás előtt pár csepp fenolftalein indikátor oldatot adunk és megállapítjuk a víz kémhatását. Amennyiben a minta fenolftaleinre savas kémhatású - azaz szintelen marad -, fentiek szerint me-

tilnarancs indikátor mellett 0,1 normál sósavval megtitráljuk és kiszámítjuk az összes, vagy "metilnarancs lugosságot".

Abban az esetben azonban, ha a kémhatás fenolftaleinre lugos - azaz a mintánk megpirosodik - az oldatot 0,1 normál sósavval először szintelenre titráljuk. A fogyott ml-ek számát feljegyezzük, majd metilnarancs indikátor mellett átmeneti színig tovább titráljuk. Ilyenkor az első titrálás értékéből számítjuk a "fenolftalein lugosságot". Az első és második érték összegéből pedig az összes vagy "metilnarancs lugosságot".

#### 1.7.1. A karbonát keménység számítása

A karbonát keménységet megkapjuk, ha a lugosság értékét 2,8-al megszorozzuk.

#### 1.7.2. Hidrogén-karbonát-ion mennyiségének kiszámítása

Az esetek többségében a vizminták fenolftalein indikátorra savanyu kémhatást mutatnak. Ebben az esetben hidrogén-karbonát-ionok vannak jelen. Mennyiségüket megkapjuk mg/literben, ha a "metilnarancs lugosság" értékét 61,018-al - a hidrogén-karbonát egyenértéksúlyával - megszorozzuk.

Amikor a vizminta fenolftaleinre lugos kémhatásu, akkor a két lugosság értékéből a megfelelő ionok /hidroxil; hidrogén-karbonát; karbonát-ionok variációs lehetőségei/ jelenlétét és mennyiségét az ivóviz-szabvány MSz. 448-1964. 11. oldalán található módon állapítjuk meg és számítjuk ki.

### 1.8. NITRÁT-ION MEGHATÁROZÁSA

A vizsgálatnál az ivóviz-szabvány előírását követjük. 50 mg/l-nél kevesebb nitrátot ecetsavas brucin oldattal vizsgálunk kénsavas közegben és a kapott sárga színt kolorimetráljuk. 50 mg/l-nél magasabb nitrát-tartalomnál kénsavas közegben indigó mérőoldattal a kék szín megjelenéséig titráljuk az oldatot.

### 1.9. NITRIT-ION MEGHATÁROZÁSA

Az ivóvíz-szabvány előírásait alkalmazzuk. A Griess-Ilosvay reagenssel - szulfanil-sav és alfa-naftil-amin - előállított rózsaszín szineződést kolorimetraljuk.

### 1.10. SZULFÁT-ION MEGHATÁROZÁSA

Az elemzés komplexometriás módszerrel történik. A vizsgálandó vizmintát először meglágyítjuk. A vizmintából körülbelül 300 ml-t öntünk ki egy megfelelő nagyságu száraz Erlenmayer-lombikba. Száz milliliterenként és 30 N<sup>o</sup>-onként 1 darab nátrium-hidroxid pasztillát adunk hozzá és ha a kalcium-tartalom magas, a lágyításhoz még nátrium-karbonátot is használunk. Az oldatot lóbálással alaposan összekeverjük és megvárjuk, míg a vegyszerek teljesen feloldódnak, majd a csapadék teljes leválásának elősegítéséhez 60-65 °C-ra melegítjük. Lehülés után száraz, kék-szalagos szűrőpapíron, száraz tölcséren, száraz Erlenmayer-lombikba szűrjük. Lényeges, hogy a szűret kristálytiszta legyen.

Előzőleg kvalitatív vizsgálattal már megállapítottuk, hogy milyen mennyiségű szulfát várható. Ennek megfelelő térfogatot - általában 50 ml-t - pipettázunk ki a lágyított oldatból a visszamaradt keménység ellenőrzésére pedig még egyszer ugyanennyit, egy bő száju, 200 ml-es Erlenmayer-lombikba. Mindkét részletet desztillált vízzel 100 ml-re hígítjuk, egy csepp metilnarancs indikátor mellett normál sósav oldattal megsavanyítjuk és feleslegben még 1 ml normál sósavat öntünk az oldatokhoz.

Az így előkészített oldatok egyikét félretesszük, a másikban pedig meghatározzuk a szulfát-iont. A várható szulfát mennyiségének megfelelően 5-10 ml 0,05 molos bárium-klorid oldatot csurgatunk bürettából a vizsgálandó vizmintához és horzskővel villanymelegítőn a bárium-szulfát teljes leválasztásához körülbelül 5 percig forraljuk. Amikor az oldat lehült

10 ml 10 %-os kálium-hidroxidot adunk hozzá és fluorexon indikátor jelenlétében 0,05 molos komplexon III. oldattal a bárium-klorid feleslegét visszatitráljuk. A zöldes, fluoreszkáló oldat titrálásánál a végpontot az indikátor megjelenő, saját pirosas színe jól láthatóan jelzi.

A visszamaradt keménység ellenőrzésére félretett mintához 10 ml kálium-hidroxidot adunk és fluorexon indikátor mellett titráljuk komplexon III-al. Az esetleges fogyást a számításhoz figyelembe vesszük.

*Oldatok:* 1. 0,05 molos komplexon III. oldat /lásd I. rész 2.3. fejezetben/.

2. 0,05 molos bárium-klorid oldat. 12,215 gramm bárium-kloridot  $/BaCl_2 \cdot 2H_2O/$  mérünk be egy literes mérőlombikba, desztillált vízben oldjuk és jelig töltjük.

3. 10 %-os kálium-hidroxid oldat.

4. Normál sósav oldat.

5. Fluorexon indikátor 1:100 arányban kálium-nitráttal eldörzsölve.

*Számítás:* 50 ml oldatból indultunk ki és 5 ml 0,05 molos bárium-klorid oldatot adtunk hozzá.

a visszatitrálásnál fogyott 2,71 ml komplexon III.

a visszamaradt

keménységre fogyott  $\frac{- 0,04 \text{ ml komplexon III.}}{2,67 \text{ ml komplexon III.}}$

A faktor beállításánál megállapítottuk, hogy az 5 ml 0,05 molos bárium-klorid oldat egyenlő 5,05 ml komplexon III.-al.

5,05 ml komplexon III.

$\frac{- 2,67 \text{ ml komplexon III.}}{2,38 \text{ ml komplexon III.}}$

2,38 ml komplexon III.

fogyott a szulfát-ion leválasztására.

1 ml komplexon III. = 4,69 mg  $SO_4$

2,38 ml komplexon III. = 11,16 mg  $SO_4$

Mivel a vízből 50 ml-t vettünk ki, tehát a hígítás 20-szoros:

$11,16 \cdot 20 = 223,2 \text{ mg/l } SO_4^{--}$

A meghatározás pontossága megegyezik a klasszikus gravimetriával meghatározott szulfát pontosságával.

*Faktorok beállítás:* a 0,05 molos komplexon III. oldat faktorát a kalcium és magnézium-ion meghatározásánál készített kalcium törzsoldatra állítjuk be.

Például:

10 ml kalcium törzsoldatra fogyott 3,65 ml 0,05 m komplexon III.

1 ml kalcium törzsoldat egyenlő 0,7147 mg kálciummal

7,147 mg kalciumra fogyott 3,65 ml 0,05 m komplexon III.

x mg kalciumra fogyott 1,00 ml 0,05 m komplexon III.

$$x = 1,958 \text{ mg Ca}$$

40,08 g kalcium egyenértékű 96,06 g  $SO_4$ -el

1,958 mg kalcium egyenértékű x mg  $SO_4$ -el

$$x = 4,69 \text{ mg } SO_4$$

Tehát 1 ml 0,05 molos komplexon III. 4,69 ml  $SO_4$ -iont jelent. Ezután megnézzük, hogy 5, illetve 10 ml 0,05 molos bárium-klorid oldatunkra mennyi 0,05 molos komplexon III. fogy. Például: 5 ml 0,05 m bárium-kloridra fogyott 5,05 ml 0,05 molos komplexon III.

#### 1.11. KOVASAV MEGHATÁROZÁSA

A vizsgálat az ivóvíz-szabványban leírtak szerint történik. Sósavas közegben, ammonium-molibdáttal keletkező sárga színeződést kolorimetráljuk. A különbség annyi hogy nem  $SiO_2$ -re számolunk, hanem  $H_2SiO_3$ -at, azaz meta-kovasavat adunk meg. Miután a kálium-kromát mérőoldat 1 ml-e 1 mg  $SiO_2$ -nek felel meg, a fogyott ml-ek számát még 1,3-al szorozzuk, hogy a  $H_2SiO_3$  értékét megkapjuk és ezután számolunk mg/literre.

#### 1.12. SZULFID-ION MEGHATÁROZÁSA

Amennyiben vizmintánk kénhidrogén szagu, a szulfid-ion meghatározását is elvégezzük. A vizsgálat az ivóvíz-szabvány előírásai szerint történik. A lugos ólom-acetát hatására kép-

zödőtt ólom-szulfid barna színét kolorimetráljuk. Az összehasonlító oldathoz, mely nátrium-szulfidot tartalmaz szinegyenlőségig ólom-nitrát mérőoldatot csepegtetünk.

#### 1.13. AZ OXIGÉN FOGYASZTÁS MEGHATÁROZÁSA

- amennyiben szükséges - szintén az ivóvíz-szabványban leírtak szerint történik, lugos eljárással.

#### 1.14. ÖSSZES OLDOTT SÓTARTALOM SZÁMITÁSA

A vizelemzéseknél megadjuk az összes oldott anyagot mg/l-ben. Ezt az értéket a meghatározott kationok, anionok és a kovasav mg/l értékeinek összege adja.

#### 1.15. THAN-FÉLE EGYENÉRTÉKSZÁZALÉKOK SZÁMITÁSA A VIZMINTÁK ELEMZÉSI ADATAIBÓL

A vizelemzéseknél az egyes ionok mennyiségét mg/l-ben számoljuk ki és adjuk meg. A vízminta összetételének valódi képét azonban csak akkor ismerhetjük meg, ha az alkotók mg/l értékeiből a Than-féle egyenértékszázalékot is kiszámoljuk. Ez úgy történik, hogy az egyes ionok mg/l értékeit elosztjuk a hozzájuk tartozó egyenértéksullyal, illetve, egyszerűség kedvéért az egyenértéksúly reciprok értékével beszorozzuk azokat. Az egyenértéksúlyok reciprok értékei a következők:

$$Na^+ \frac{1}{22,997} = 0,04348$$

$$S^{--} \frac{1}{16,033} = 0,06237$$

$$K^+ \frac{1}{39,096} = 0,02557$$

$$Cl^- \frac{1}{35,457} = 0,02820$$

$$Ca^{++} \frac{1}{20,04} = 0,04990$$

$$HCO_3^- \frac{1}{61,018} = 0,01638$$

$$Mg^{++} \frac{1}{12,16} = 0,08223$$

$$NO_3^- \frac{1}{62,008} = 0,01612$$

$$\text{Mn}^{++} \frac{1}{27,465} = 0,03640$$

$$\text{Fe}^{++} \frac{1}{27,92} = 0,03581$$

$$\text{NH}_4^+ \frac{1}{18,04} = 0,05543$$

$$\text{Al}^{+++} \frac{1}{8,99} = 0,1112$$

$$\text{OH}^- \frac{1}{17,008} = 0,05879$$

$$\text{CO}_3^{--} \frac{1}{30,005} = 0,03332$$

$$\text{SO}_4^{--} \frac{1}{48,03} = 0,02082$$

$$\text{PO}_4^{---} \frac{1}{31,66} = 0,03158$$

Például:

	milligramm/liter	Milligramm-egyenérték val /mg-egivalens/
$\text{Na}^+$	22,4	0,974
$\text{K}^+$	1,0	0,025
$\text{Ca}^{++}$	89,1	4,446
$\text{Mg}^{++}$	36,7	3,017
$\text{Fe}^{++}$	nyom	-
$\text{NH}_4^+$	nyom	-
$\text{Mn}^{++}$	nem mutatható ki	-
		<u>8,462</u>
$\text{Cl}^-$	29,6	0,834
$\text{HCO}_3^-$	346,5	5,675
$\text{SO}_4^{--}$	20,0	0,416
$\text{NO}_3^{--}$	96,5	1,555
$\text{NO}_2^{--}$	erős nyom	-
		<u>8,480</u>

Igy megkaptuk az egyes ionok mg egyenértéksúlyait, azaz miliváljait. Ha összeadjuk külön-külön a kationok és az anionok kiszámított milligramm-egyenértéksúlyait, akkor amennyiben a mg-egyenértéksúlyuk összegei között a különbség a megengedettnél nem nagyobb  $\pm 2\%$  - az elemzés pontossága megfelelő.

Ezután százat elosztjuk külön a kationok mg-egyenértéksúlyainak és külön az anionok mg-egyenértéksúlyainak az összegével. Ily módon két faktorhoz jutunk.

$$\frac{100}{8,462} = 11,8175 \quad \text{és} \quad \frac{100}{8,480} = 11,7924$$

Az így kapott faktorokkal megszorozzuk a kationok, illetve az anionok mg-egyenértékét és kapjuk a Than-féle egyenérték-százalékokat.

0,974 szorozva	11,8175-el =	11,51
0,025 szorozva	11,8175-el =	0,30
4,446 szorozva	11,8175-el =	52,54
3,017 szorozva	11,8175-el =	$\frac{35,65}{100,00}$
0,834 szorozva	11,7924-el =	9,83
5,675 szorozva	11,7924-el =	66,92
0,416 szorozva	11,7924-el =	4,91
1,555 szorozva	11,7924-el =	$\frac{18,34}{100,00}$

Az egyenértékszázalékok összegének külön a kationokra és külön az anionokra 100 %-ot kell kitennie.

A viz-vizsgálati eredményeket a következőképpen adjuk meg:  
Például:

	mg/l	mg-egyenértéksúly mval	Than-féle egyenért. ‰
$Na^+$	22,4	0,974	11,51
$K^+$	1,0	0,025	0,30
$Ca^{++}$	89,1	4,446	52,54
$Mg^{++}$	36,7	3,017	35,65
$Fe^{++}$	nyom	-	-
$NH_4^+$	nyom	-	-
$Mn^{++}$	Nem mutatható ki	-	-
		<u>8,462</u>	<u>100,00</u>
$Cl^-$	29,6	0,834	9,83
$HCO_3^-$	346,5	5,675	66,92
$SO_4^{--}$	20,0	0,416	4,91
$NO_3^-$	96,5	1,555	18,34
$NO_2^-$	erős nyom	-	-
		<u>8,480</u>	<u>100,00</u>
$H_2SiO_3$	15,3		

Összes oldott anyag: 657,1 mg/l

---

Lugosság:	5,68
Összes keménység:	20,91 N <sup>o</sup>
Karbonát keménység:	15,90
Kémhatás fenolftaleinre:	savas

Ez a számolási mód - mely figyelembe veszi az alkotórészek egyenértéksúlyait és ennek alapján számítja a százalékos összetételt - mutatja a víz összetételének valódi képét.

## V. rész

## FÜGGELÉK

A továbbiakban összefoglaljuk azokat az eljárásokat, melyeket laboratóriumunkban régebben rendszeresen használtunk, de napjainkban már csak szórványosan alkalmazunk. Azonkívül azoknak a meghatározásoknak a címeit, amelyek ugyanezen kiadványsorozat első számában már megjelentek.

## 1. KÖZETEK (SZILIKÁTOK) EGYES KOMPONENSEINEK GRAVIMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA

### 1.1. SZILICIUM-DIOXID MEGHATÁROZÁSA

Az előző fejezetekben leirt módon feltárjuk a kőzetet, oldjuk, platina vagy porcelán tálban vízfürdőn üvegbottal való kevergetés közben szárazra pároljuk. Beszáradás után még 4-5 órán át tartjuk - dehidratálás céljából - a vízfürdőn. Felvesszük 5-10 ml koncentrált sósavval, hideg desztillált vízzel oldjuk, majd az oldatot 12,5 cm átmérőjű fehér-szalagos szűrőpapíron 400 ml-es főzőpohárba szűrjük. A tálban levő kovasavat óvatosan rávisszük a szűrőre, a már előbbieken ismertetett módon és forró desztillált vízzel kloridmentességig mossuk. Ha 1,0 % feletti titán jelenléte valószínű, akkor ajánlatos az első két mosást a titán oldatban tartása miatt 1 %-os sósavval mosni. A tálát nem szükséges most kovasavmentesre tisztítani, mert a szűrletet újra belevisszük. A tölcseért a benne levő kovasavval félretesszük.

A tálát pedig, a pohárból visszaöntött szűrlettel és mosó-folyadékkal ismét vízfürdőre helyezük. Bepároljuk és dehidratáljuk 8 órán keresztül. Ennyi szárítás után gyakorlatilag nem marad az oldatban kovasav. Oldjuk a sókat mint előbb és 9 cm átmérőjű fehér-szalagos szűrőpapíron szűrjük. A második szűrésnél általában már csak 0,1-0,2 % kovasavat kapunk. A tálát szűrőpapír darabkákkal addig töröljük és mossuk, amíg csapadék nyom már nem látszik. A kovasavat a szokásos módon elégetjük és törzsoldatot készítünk.

Ha a harmadosztály meghatározása a szilícium-dioxid összes szűrletéből történik, akkor a platina tégelyt a közet feltárása után és a kovasav behelyezése előtt kiizzitjuk és mérjük. Ilyenkor ugyanis a szilícium-dioxid lefüstölési maradékát, mely a harmadosztály alkotóit tartalmazza, nem tárjuk fel, hanem hozzámérjük a harmadosztály  $/R_2O_3/$  csapadékához.

### 1.2. HARMADOSZTÁLY $/R_2O_3/$ MEGHATÁROZÁSA

A harmadosztály a vasat, alumíniumot, titánt, foszfort, a mangán egy részét és nyomokban egyéb nehéz fémeket tartalmaz. A vasat, foszfort, titánt külön bemérésből spektrofotométeres módszerrel határozzuk meg. A harmadosztályt az alumínium meghatározása céljából választjuk le és égetjük el. Az előbb felsorolt fémek súlyát az elégetett csapadék súlyából levonjuk és a maradékot mint alumínium-oxidot adjuk meg.

A leválasztás hidroxid alakban történik. Az eljárás a következő: a kovasav szüredékét, amennyiben 200-250 ml-nél több, bepároljuk, hogy a magnézium le ne váljék, az oldatnak 100 ml-enként 3 gr ammonium-kloridot kell tartalmazni. Ha 10 ml sósavval vettük fel a kovasavat, ez 6 gr ammonium-kloridnak felel meg, ami körülbelül elegendő is. Ha az oldat jóval több 200 ml-nél, akkor még adunk hozzá ammonium-kloridot. Egy kevés szűrőpapír-pépet és valamilyen oxidálószerrel (pl: hidrogén-peroxid) adunk leválasztás előtt még az oldatunkhoz. A szűrőpapír-pép a csapadék szűrhetőségét segíti elő, feloxidálni pe-

dig főleg a vasat és a titánt szükséges, mert alacsonyabb vegyértékű alakukban kolloidálisan válhatnak le. Az így előkészített oldatot forrásig melegítjük, majd a lángtól levéve állandó kevergetés közben 1:1 hígítási ammonium-hidroxidot csepegtetünk hozzá, mindaddig, míg a folyadék színe változni kezd. A leválasztáshoz célszerű metil-vörös papírt csipesszel félig az oldatba mártani, és azt az oldatba dobni. Ha az oldatba dobott papír vörös, az ammonia csepegtetést mindaddig folytatjuk, míg újabb vizsgálatnál már sárgát mutat. Ezután még egy-két csepp ammonium-hidroxidot adunk az oldathoz, vizsztatesszük a lángra és 1 percig forraljuk. Az oldatot sem tovább forralni, sem tullugosítani nem szabad, nehogy az alumínium ismét oldatba menjen. A lángtól levéve pár percig várunk, míg a csapadék leülepszik. Az oldatot, - lehetőleg forrón - a csapadék mennyiségétől függően 11 vagy 12,5 cm átmérőjű fekete-szalagos szűrőpapíron, 600 ml-es főzőpohárba szűrjük. Az ammonium-kloridos mosófolyadékot közben felmelegítjük. A mosófolyadékkal óvatosan a pohárból a szűrőpapírra visszük a csapadékot, a poharat egyszer, a csapadékot kétszer átmoszuk az ammonium-kloridos folyadékkal. Ezután üvegbot segítségével és vizsugárral a csapadékot visszamoszuk a pohárba, majd 10 ml 1:1 hígítási sósavval feloldjuk. Ha kevés vízzel sikerült a csapadék visszamosása, akkor másodszori leválasztás előtt kiegészítjük a folyadék mennyiségét körülbelül 200 ml-re. Az amóniás leválasztást az előbbi módon megismételjük. A két szűrletet egyesítjük. A csapadékot meleg ammonium-nitrátos mosófolyadékkal mossuk, de ezt a nitrátos mosófolyadékot elöntjük. A pohár oldaláról a rátapadt harmadosztályú csapadékot szűrőpapírdarabkával gondosan letöröljük és a harmadosztályú csapadékkára tesszük. Kloridmentességig mossuk a csapadékot. Sok folyadékot tart vissza a nagy terjedelmű csapadék, ezért ajánlatos elégetés előtt szárítószekrényben szárítani, hogy a víz főtömege eltávozzon. Elektromos kemencébe tesszük és a kovásv meg határozásánál leírt módon égetjük el.

*Megjegyzés:* kétszeri, esetleg háromszori leválasztása a

harmadosztálynak azért szükséges, hogy a nagytömegű csapadékból a kalciumot és a magnéziumot ki tudjuk mosni.

*Mosófolyadék készítése:* Az ammonium-klorid és az ammonium-nitrát mosófolyadék 2,5 %-os. Oldás után az oldathoz 1-2 csepp metil-vörös indikátort adunk és ammónium-hidroxiddal éppen csak átlugosítjuk. - A meleg mosófolyadéknak is lugos kémhatásnak kell lennie.

*Metil-vörös papír készítése:* hamumentes szűrőpapírt a szokásosnál töményebb metil-vörös oldatba mártunk. Száritószekrényben szárítjuk. Körülbelül 2-3 milliméteres csikokra vágjuk, úgy, hogy hosszúsága legalább 2 cm legyen.

*Szűrőpapír-pép készítése:* 15-20 darab nagyobb, hamumentes szűrőpapírt apró darabokra tépdessük /nem vágjuk/. Főzőpohárba tesszük, 1:1 hígítású sósavat öntünk rá, befedjük és addig tartjuk vízfürdőn, míg pépszerűvé válik. Ezután egy nagyobb Nutsch-szűrőn szűrjük és desztillált vízzel nagyon jól kimosuk. A szűrőről egy üvegbe mossuk át, annyi vízzel, hogy a pép felett leülepedés után 2-3 ujjnyi vízréteg legyen.

### 1.3. KÁLCIUM GRAVIMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA

A harmadosztályról leszűrt és egyesített oldatot 100-150 ml térfogatra pároljuk be. Az oldat színe a metilvörös papírtól bepárlás közben vörös, - savanyu - lesz. Időnként néhány csepp ammonium-hidroxiddal meglugosítjuk. Ha nem volt a harmadosztály leválasztása tökéletes, a szűrletben csapadék kiválást észlelhetünk. Ilyen esetben az oldatot meg kell szűrni és kevés ammoniás melegvízzel kimosni. A szűrőn levő csapadékot a harmadosztályhoz adjuk. Az is előfordul olykor, hogy bepárláskor a pohár alján csillogó, sárgás színű csapadékot látunk. Ez a platina tégelyből származó platinasó; ettől a kalcium másodszori leválasztásánál rendszerint megszabadulunk.

A kalcium leválasztására a Winkler-féle módszer a legmegfelelőbb. Az oldat minden 100 ml-éhez 10 ml normál ecetsavat adunk, majd forrás közben cseppenként 20 ml 2,5 %-os ammonium-

oxalátot. Ha jól történik a leválasztás, a kalcium-oxalát csapadék könnyen mozgó, elég nagy szemcsés alakban válik le. A csapadék törmörülését 4-5 percig tartó további forralással segítjük elő.

Másnapig állni hagyjuk, fehér-szalagos szűrőpapíron szűrjük, hideg desztillált vízzel mossuk. A mosófolyadék mennyisége ne haladja meg az 50 ml-t. Lemért platina-tégelybe tesszük, elektromos kemencében a szokásos módon elégetjük /hőfok: 1050 °C/, lehűlés után mérjük. Az első leválasztás után a csapadék rendszerint nem fehér, mert egyrészt mangánsóval, másrészt platinasóval szennyezett. A csapadékot vigyázva egy 250 ml-es főzőpohárba szórjuk és 10 ml 1:1 higitású sósavval oldjuk. A tégelyben levő maradék csapadék feloldására pár csepp sósavat öntünk hozzá és bemossuk a pohárba. Ha fel nem oldódó szennyezést látunk benne, vízfürdőn melegítjük, leszűrjük. Metilnarancs indikátor mellett lugosítjuk és a fentiek szerint újból leválasztjuk a kalciumot és mint kalcium-oxidot mérjük.

#### 1.4. MAGNÉZIUM GRAVIMETRIKUS MEGHATÁROZÁSA

A kalcium leválasztásakor nyert szűrletből történik a magnézium leválasztása. A magnézium akkor válik le szép kristályokban, ha "elég tere van" hozzá. Mire a magnézium meghatározáshoz eljutunk, körülbelül tudjuk, hogy mennyi magnéziumra számíthatunk, ezért, ha szükségesnek látjuk, a szűrletet 300 ml-re felhigitjuk. A magnézium meghatározását ugyancsak Winkler-szerint célszerű elvégezni. Az oldatnak 100 ml-enként 3 gr ammonium-kloridot kell tartalmaznia. Forrásig melegítjük, ekkor levesszük a lángtól, 20 ml 1:1 higitású ammonium-hidroxidot, majd 20 ml 10 %-os dinátrium-hidro-foszfátot adunk hozzá. A leválasztás a következőképpen történik: a leválasztó oldatból egyszerre 1 ml-t adunk a magnéziumtartalmu oldathoz, melyet gyorsan és erélyesen keverünk. A keverést 1 percig folytatjuk, majd cseppenként adagoljuk a még megmaradt 19 ml lecsapó oldatot, ugyancsak folytonos keverés közben. Keverésnél

ügyeljünk arra, hogy az üvegbot lehetőleg ne érjen az üveg falához. A poharat félretesszük és egy-két napig állni hagyjuk. Egész százalék magnézium jelenlétében már akkor elkezdődik a kristályosodás, amikor az oldat hűlni kezd. A leválasztás nem eredményez mindig szép, nagy kristályokat. Néha már a lecsapószer beleszorgatásakor megzavarosodik a folyadék: ennek oka esetleg, nagyobb mangán-tartalom, vagy a leválasztáshoz szükséges sötöménység eltolódása lehet. A csapadékot G-3-as üvegszűrőn szűrjük és 1 %-os ammonium-hidroxiddal mossuk. A mosófolyadék mennyisége ne haladja meg az 50 ml-t. Miután a csapadékot kimostuk, 96 %-os alkohollal a szűrőt teleöntjük, vigyázva leszivatjuk, majd erős szivással szobahőmérsékleten szárítjuk 20-25 percig. Mérés után visszahelyezzük a szűrőt a szivóberendezésünkre és ellenőrzésképpen 5 percig tovább szárítjuk és újra mérjük. A csapadék  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , melyet magnézium-oxidra számolunk át.

*Az üvegszűrő előkészítése:* az exikkátorban tartott, kitisztított és kiszáritott üvegszűrőt vizlégszivattyúra helyezzük. A szűrőt 96 %-os alkohollal átmoszuk, 10 percig erőteljes áramban levegőt szivatunk át rajta. A vizlégszivattyuról levesszük puha ruhával kívülről megtöröljük, exikkátorba tesszük és pár perc múlva mérjük. A szűrőtégelynek ily módon való előkészítését közvetlenül a csapadék szűrése előtt végezzük.

*Megjegyzés:* ha a kőzet 0,3 %  $MnO$ -nál többet nem tartalmaz, a  $MnO$ -nak kétharmad részét a magnézium-oxid csapadékból levonhatjuk. Ha több, akkor a csapadékból a  $Mn$  mennyiségét meg kell határoznunk.

## 2. KISMENNYISÉGŰ RÉZ MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEK BEN

Módszertani közlemények I. kötetében megjelent 1972-ben.

*Megjegyzés:* ha a kőzetminták sok vasat tartalmaznak, akkor a megadott mennyiségű borkősav és hidroxil-amin-klorhidrát nem elegendő a komplexbevitelhez, illetve a redukcióhoz. Ilyen

esetben természetesen a reagensek nagyobb mennyiségét, vagy töményebb oldatát alkalmazzuk, valamint ha a feltárásnál nagyobb mennyiségű savat alkalmazhatunk, akkor a nátrium-hidroxiddal való közömbösítés után tömény ecetsavat adunk hozzá, ily módon biztosítjuk az oldat megfelelő nátrium-acetát tartalmát és a szükséges pH-t.

*Réz törzsoldat készítése:* 0,1970 gr  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -t 400 ml normál kénsavban oldunk, majd 500 ml-es mérőlombikban normál kénsavval jelig töltjük. Az oldat 1 ml-e 100 ppm rézet tartalmaz. A törzsoldat hígítását minden esetben normál kénsavval végezzük.

### 3. KÖZETEK CIRKONIUM TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

### 4. KISMENNYISÉGŰ MOLIBDÉN FOTOMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

### 5. KISMENNYISÉGŰ WOLFRAM MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

### 6. KISMENNYISÉGŰ LITIUM PONTOS MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

### 7. GYORS MÓDSZER A KOVASAV MEGHATÁROZÁSÁRA

### 8. GYORS MÓDSZER MÉSZKŐ ÉS DOLOMIT KÁLCIUM-MAGNÉZIUM TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

A felsorolt módszerek leírása megjelent a Módszertani Közlemények I. kötetében 1972-ben.

## 9. FOSZFOR GRAVIMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA

Magas foszfor-tartalmu kőzeteknél, ahol a  $P_2O_5$  mennyisége 30 % körül van, ajánlatos összehasonlítás céljából a fotometriás meghatározás mellett gravimetriásan is meghatározni a foszfortartalmat.

Kisebb platina tálba az igen finomra porított anyagból 0,2 gr-ot mérünk be; ehhez óvatosan, óraüveggel félig lefedve, hozzáöntünk 5 ml koncentrált salétromsavat - a gázok eltávolítását megvárjuk - az óraüveget kevés desztillált vízzel leöblítjük és hozzáadunk még körülbelül 20 ml hidrogén-fluoridot. Fülke alatt homokfürdőre helyezzük a tálát és előbb egészen kis lángon, majd közepes erősségű lángon melegítjük, időközben platina keverővel kevergetjük, majd szárazra pároljuk. A száraz maradékot platina keverővel por finomságúra fellazítjuk és 20 ml koncentrált salétromsavat öntünk rá, majd kis lángon ismét szárazra pároljuk. Ezután 10-15 ml 1:3 higitású salétromsavat öntünk a tálba és 10 ml telített bórsavat. Óraüveggel lefedve legalább egy fél órán át vízfürdőn tartjuk. Ha sok titán van a feltárt anyagban, akkor az oldat zavaros; ilyenkor néhány csepp hidrogén-hiperoxidot adunk hozzá, majd fehér-szagos szűrőpapíron megsűrjük, 1-2 %-os salétromsavas oldattal a tálát és a szűrőpapírt 4-5-ször kimossuk. A szűrletet 1:1 higitású ammonium-hidroxiddal csaknem teljesen semlegesítjük. Ha túl lúgosítottuk az oldatot, akkor hig salétromsavval a kiváló csapadékot oldatba visszük.

Előfordul, hogy az előbbi módon nem táródik fel teljesen az anyag. Ilyen esetben a 0,2 gr mintát platina tégelyben tárjuk fel, 8 gr nátrium-karbonáttal. Megoldadás után még 5-10 percig tartjuk a Méker-égőn. Az olvadékot azután 1:1 higitású salétromsavval oldjuk ki. Vízfürdőn platina tálban szárazra pároljuk, majd a továbbiakban a fent leírt módon járunk el. - A bórsav hozzáadását mellőzhetjük, hiszen hidrogén-fluoridot nem használtunk a feltáráshoz. - A csekély mennyiségű kovasav nem befolyásolja a meghatározást, mert megsűrjük az oldatot.

Mindkét feltárás eredményeként kapott oldatból célszerű 250 ml-es törzsoldatot készíteni és ebből 50 ml-t a meghatározás céljára kivenni.

A 250 ml-es hengerpohárban levő oldathoz 0,5 gr szilárd bórsavat és 10 ml 50 %-os ammonium-nitrát oldatot adunk. A foszfor leválasztása ammonium-molibdenáttal történik, melyet mindenkor közvetlenül a leválasztás előtt készítünk el. Egy pohárba bemérünk 2,5 gr elporított ammonium-molibdenátot és 12,5 ml - pár csepp ammoniát tartalmazó - desztillált vízben feloldjuk. Egy másik pohárba bemérünk 12,5 ml koncentrált salétromsavat. A feloldódott molibdenát oldatot egyszerre öntjük bele a salétromsavba, de nem fordítva. A keletkező fehér csapadék keveréskor teljesen feloldódik. Az így elkészített molibdenát oldat teljes mennyiségét a foszfort tartalmazó oldatba öntjük. Jól megkeverjük és egy órán át lefedve vízfürdőn tartjuk. Ha jól sikerült a leválasztás, könnyen mozgó, tojássárga színű csapadékot kapunk. Sokszor molibdén-sav is válik le, ilyenkor tapadó, fehéres lesz a csapadék. Másnap 9 cm átmérőjű fehér-szalagos szűrőpapíron leszűrjük a foszfor-molibdenát csapadékunkat és Woy-féle mosófolyadékkal 6-7-szer kimossuk. A szüredékre nincs szükségünk, ellenben azt a poharat, amelyben a lecsapást végeztük, a tölcsér alá állítjuk és a csapadékot meleg, 2,5 %-os ammonium-hidroxid oldattal leoldjuk a papírról. 2,5 %-os ammonium-kloridot tartalmazó mosófolyadékkal a szűrőpapírt kimossuk. Az egészet átmoszuk egy 600 ml-es alacsony főzőpohárba, körülbelül 80 °C-ra melegítjük, majd a lángtól levéve 10-15 ml magnézia-mixturát adagolunk hozzá. Először csak egy ml-t adunk hozzá a magnézia-mixturából, miközben erősen keverjük az oldatot egy üvegbottal, de vigyázzunk arra, hogy az üvegbot a pohár falához ne érjen, majd egy-két perc után a magnézium-mixtura teljes mennyiségét hozzáadjuk az oldathoz további erős keverés mellett. Végül a folyadéktérfogat egyharmadának megfelelő mennyiségű 1:1 higítási ammonium-hidroxidot öntünk hozzá. A csapadék általában kihüléskor válik ki lassan, tapadó kristálykák alakjában. Más-

nap G-3 jelű üvegszűrőn szűrjük. Mosásra 1 %-os ammonium-hidroxidot alkalmazunk. Miután a csapadék a szűrőtégelyben van, kimostuk, alkohollal is átmostuk, erős szivatus mellett 20 percig szárítjuk; majd mérjük és a kapott magnézium-ammonium-foszfátot  $/MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O/$  átszámítjuk  $P_2O_5$ -re. A faktor=0,2892.

*Megjegyzés:* a tiszta és kiszáritott üvegszűrőt vizlégszivattyúval összekötött szűrőberendezésre kapcsoljuk, alkoholt szivatusunk át rajta, 20 percig szárítjuk, utána lemérjük és csak ezután következhet a csapadék szűrése. Ezt a műveletet közvetlenül a szűrés előtt végezzük el.

*Oldatok:* 1. 50 %-os ammonium-nitrát vizes oldata.

2. Woy-mosófolyadék. 50 gr ammonium-nitrát és 40 ml. koncentrált salétromsav egy liter desztillált vízben oldva.

3. 2,5 %-os ammonium-hidroxid.

4. 1 %-os ammonium-hidroxid.

5. 2,5 %-os ammonium-klorid oldat.

6. Magnézium-mixtura: a. 10 gr magnézium-kloridot  $/MgCl_2 \cdot 6H_2O/$  és 20 gr ammonium-kloridot 100 ml desztillált vízben oldunk. Annyi ammonium-hidroxidot adunk hozzá, hogy az oldat lakmusz-papírral lugos kémhatású legyen. Másnapig állni hagyjuk. Ha esetleg csapadék képződés volna, leszűrjük és sósavval enyhén megsavanyítjuk, majd 200 ml-re higitjuk. b. 10 gr magnézium-szulfátot  $/MgSO_4 \cdot 7H_2O/$  és 5 gr ammonium-kloridot 100 ml desztillált vízben oldunk.

## 10. FLUOR GRAVIMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA

Ezzel a módszerrel csak akkor lehet a fluort meghatározni, ha a kőzetminta szulfátot nem tartalmaz. A mintából 1,0-2,0 gr-ot platina tégelybe bemérünk. Nátrium-karbonáttal feltárjuk. Az olvadékot forró vízzel kilugozzuk, szűrjük. A szűrőn levő maradékot egy platina tálba mossuk és körülbelül 0,5 gr nátrium-karbonátot adunk hozzá. Néhány percig homokfürdőn forraljuk, majd szűrjük és nátrium-karbonát-tartalmu forró desz-

tillált vízzel kimossuk a csapadékot. Az első és a második szűrletet egyesítjük. E fluorid tartalmu oldatot metil-narancs indikátor mellett 0,5 normál salétromsavval semlegesítjük. A semlegesítés után még pár csepp salétromsavat adunk az oldathoz. - Az átcsapási pont felismerése nagyobb mennyiségű fluoridnál gyakorlatot igényel. - Ezután körülbelül 100 ml mennyiségű oldathoz 300 ml ólom-klorid /vagy 200 ml ólom-nitrát/ oldatot adunk. Az oldatot üvegbottal keverjük, hogy a csapadék leválását elősegítsük. Egy órai szobahőmérsékleten való állás után G-4-es üvegszűrőn dekantálva szűrjük. A pohárban maradó csapadékot 4 ml desztillált vízzel összekeverjük, egy percig állni hagyjuk, ezután a vizet felöntjük a szűrőre. A csapadékot a lehető legkevesebb /30-40 ml/ telített ólom-klor-fluorid oldattal a tégelyre visszük és gyorsan leszivatjuk.

Az ólom-klor-fluorid / $PbClF$ / csapadékot 30 percig  $150^{\circ}C$ -on szárítjuk.

*Oldatok:* 1. a/ Telített ólom-klorid oldat, vagy

b/ ólom-nitrát oldat; 20,5 gr ólom-nitrátot és 15 gr kálium-kloridot feloldunk. Egy literes lombikba a két oldatot összeöntjük és 1 literre feltöltjük.

2. Mosófolyadék: nagyobb mennyiségű ólom-klor-fluorid csapadékot állítunk elő /ólom-nitrátból és nátrium-fluoridból, és kálium-kloridból/. Szűrjük, mossuk. A csapadékot forróvízzel összerázzuk, ülepedés és lehülés után a tisztáját használjuk mosófolyadéknak.



## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Előszó . . . . .	3
I. rész Általános eljárás . . . . .	5
1. Ferrovas meghatározása . . . . .	5
2. Vizmeghatározások . . . . .	7
2.1. Higroszkópos, mechanikailag kötött víz $/-H_2O/$ meghatározása . . . . .	7
2.2. Szerkezeti víz $/+H_2O/$ meghatározása . . . . .	8
2.2.1. Izzítási veszteségből meghatározott $/+H_2O/$ . . . . .	8
2.2.2. Összesvíz meghatározása Penfield-módszerrel . . . . .	9
2.2.3. Összesvíz meghatározása közvetlen uton . . . . .	10
3. A közet feltárása . . . . .	11
3.1. Szilícium-dioxid meghatározása . . . . .	12
3.1.1. Maradék kovasav meghatározása . . . . .	14
3.2. Alumínium meghatározása /komplexometriásan/ . . . . .	16
3.3. Kálcium és magnézium meghatározása . . . . .	19
3.3.1. Kálcium meghatározása . . . . .	19
3.3.2. Magnézium meghatározása . . . . .	21
4. Szén-dioxid meghatározása . . . . .	22
5. Spektrofotometriás módszerrel meghatározott alko- tórészek . . . . .	26
5.1. Összesvas meghatározása $/Fe_2O_3$ -ban megadva/ . . . . .	28
5.2. Titán meghatározása . . . . .	29
5.2.1. Titán-dioxid meghatározása aszkorbinsavval . . . . .	29
5.2.2. Titán meghatározása hidrogén-peroxidtal . . . . .	30

	Oldal
5.3. Mangán meghatározása . . . . .	30
5.4. Foszfor meghatározása . . . . .	31
5.5. Kálium és nátrium meghatározása . . . . .	32
II. rész Ritkábban előforduló vagy speciális alkotórészek meghatározása . . . . .	35
1. Bárium meghatározása . . . . .	35
2. A kőzet összes kéntartalmának meghatározása . . .	36
3. Savban oldható szulfát meghatározása . . . . .	37
4. A kőzet összes klórtartalmának meghatározása . .	38
5. Magas bárium-tartalmú kőzet kovasavtartalmának meghatározása . . . . .	38
6. Fluortartalmú kőzetek kovasavtartalmának meghatározása . . . . .	39
7. Alumínium meghatározása egyes zavaró ionok mellett . . . . .	40
8. Alumínium közvetlen meghatározása sok vas és titán esetében . . . . .	41
9. Kalcium és magnézium meghatározása magas mangántartalom mellett . . . . .	42
10. A pirit vas és kéntartalmának meghatározása . . .	43
11. Az alunit szulfáttartalmának meghatározása . . .	45
12. Higany meghatározása cinnabaritban . . . . .	45
13. Kén meghatározása cinnabaritban . . . . .	46
14. A kőzet szervesszén-tartalmának meghatározása kálium-bikromátos módszerrel . . . . .	47
14.1. Kőzetek szervesszén-tartalmának meghatározása szén-dioxid alakban . . . . .	48
15. Szabad kovasav /kvarc/ meghatározása . . . . .	49
16. Karbonát tartalmu minták előkészítése dusitással DTA, DTG és röntgen vizsgálatokhoz . . . . .	50
17. Vanádium meghatározása kőzetekben . . . . .	51
18. Molibdén meghatározása . . . . .	52

	Oldal	
19.	Báziscsere vizsgálatok . . . . .	53
19.1.	Kalcium meghatározás . . . . .	54
19.2.	Kalcium-magnézium együttes meghatározása . . . . .	54
20.	Króm meghatározása szilikátos kőzetekben . . . . .	56
20.1.	Kromátos módszer . . . . .	57
20.2.	Difenil-karbazidos módszer . . . . .	57
21.	Wolfrám meghatározása kőzetekben . . . . .	59
22.	Arzén meghatározása kőzetekben . . . . .	60
III.	rész Nem szilikátos kőzetek és ércek vizsgálata . . . . .	63
1.	Bauxitok vizsgálata . . . . .	63
1.1.	Izzitási veszteség . . . . .	64
1.2.	Feltárás . . . . .	64
1.3.	Kovasav meghatározása . . . . .	64
1.4.	Titán-dioxid, összesvas és alumínium meghatározása . . . . .	65
2.	Gipszvizsgálat . . . . .	65
2.1.	Nedvesség $/-H_2O/$ meghatározása . . . . .	65
2.2.	Kötöttvíz $/+H_2O/$ meghatározása . . . . .	65
2.3.	Oldhatatlan maradék meghatározása . . . . .	66
2.4.	Kalcium-oxid meghatározása . . . . .	66
2.5.	Szulfát meghatározása $/SO_3/$ . . . . .	66
3.	Ólom, réz, cink meghatározása ércekben . . . . .	67
3.1.	Feltárás . . . . .	67
3.2.	Ólom meghatározása . . . . .	68
3.3.	Réz meghatározása . . . . .	68
3.4.	Cink meghatározása . . . . .	69
4.	Magas foszfortartalmu kőzetek elemzése . . . . .	70
4.1.	Nedvesség $/-H_2O/$ meghatározása . . . . .	70
4.2.	Szerkezeti víz $/+H_2O/$ meghatározása . . . . .	70
4.3.	Kőzet feltárása . . . . .	71
4.3.1.	Savas feltárás . . . . .	71
4.3.2.	Nátrium-karbonáttal való feltárás . . . . .	71

	Oldal
4.4. Kovasav meghatározása . . . . .	71
4.5. Kalcium, magnézium meghatározása . . . . .	71
4.6. Klór meghatározása . . . . .	72
4.7. Összesvas, mangán, kálium, nátrium, titán, foszfor meghatározása . . . . .	72
4.8. Alumínium meghatározása . . . . .	72
4.8.1. Spektrofotometriás módszer . . . . .	72
4.8.2. Gravimetriás meghatározás . . . . .	72
4.9. Fluor meghatározása . . . . .	73
4.9.1. Feltárás . . . . .	73
4.9.2. Savban oldható fluorid meghatározása . . . . .	73
 IV. rész Vizelemzés . . . . .	 77
1. Nátrium és kálium-ionok meghatározása . . . . .	77
1.2. Kalcium és magnézium-ionok vizsgálata . . . . .	78
1.2.1. Összes keménység számítása . . . . .	79
1.3. Vas-ion meghatározása . . . . .	80
1.4. Ammónium-ion meghatározása . . . . .	80
1.5. Mangán-ion meghatározása . . . . .	80
1.6. Klorid-ion meghatározása . . . . .	80
1.7. Lugosság meghatározása . . . . .	80
1.7.1. Karbonát keménység számítása . . . . .	81
1.7.2. Hidrogén-karbonát-ion mennyiségének kiszámítása .	81
1.8. Nitrát-ion meghatározása . . . . .	81
1.9. Nitrit-ion meghatározása . . . . .	82
1.10. Szulfát-ion meghatározása . . . . .	82
1.11. Kovasav meghatározása . . . . .	84
1.12. Szulfid-ion meghatározása . . . . .	84
1.13. Oxigén fogyasztás meghatározása . . . . .	85
1.14. Összes oldott sótartalom számítása . . . . .	85
1.15. Than-féle egyenértékszázalékok számítása a viz- minták elemzési adataiból . . . . .	85

	Oldal
V. rész Függelék . . . . .	89
1. Kőzetek /szilikátok/ egyes komponenseinek gravi- metriás meghatározása . . . . .	89
1.1. Szilícium-dioxid meghatározása . . . . .	89
1.2. Harmadosztály / $R_2O_3$ / meghatározása . . . . .	90
1.3. Kalcium gravimetriás meghatározása . . . . .	92
1.4. Magnézium gravimetriás meghatározása . . . . .	93
2. Kismennyiségű réz meghatározása szilikátos kőze- tekben . . . . .	94
3. Kőzetek cirkonium tartalmának meghatározása . . .	95
4. Kismennyiségű molibdén fotometriás meghatározása szilikátos kőzetekben . . . . .	95
5. Kismennyiségű wolfrám meghatározása szilikátos kőzetekben . . . . .	95
6. Kismennyiségű litium pontos meghatározása szili- kátos kőzetekben . . . . .	95
7. Gyors módszer a kovasav meghatározására . . . . .	95
8. Gyors módszer mészkő és dolomit, kalcium és mag- nézium tartalmának meghatározására . . . . .	95
9. Foszfor gravimetriás meghatározása . . . . .	96
10. Fluor gravimetriás meghatározása . . . . .	98

