

MÖDSZERTANI KÖZLEMÉNYEK

GEOKÉMIA

Kutatói Házipéldány

Kézirat lezárva: 1969-ben

Lektorok:

DR. FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA

JÁRÁNYI ISTVÁN

Szerkesztette:

JÁRÁNYI ISTVÁN

Technikai szerkesztő:

SIMONYI DEZSŐ

Kiadja a Magyar Állami Földtani Intézet

Felelős kiadó: DR. KONDA JÓZSEF

Készült a Magyar Állami Földtani Intézet
házinyomdájában

Terjedelem: 9,6 /A/5/ iv

Példányszám: 350

Engedélyszám: 96160/1972.

Felelős vezető: BALOGH ERNŐ

DR. FÖLDVÁRINÉ VOGL MÁRIA

MÓDSZERFEJLESZTÉSÜNK CÉLKITŰZÉSEI ÉS ÁLTALÁNOS SZEMPONTJAI

A munkamódszerek fejlesztése a tudományos és gyakorlati kutatásoknak olyan állandó tevékenysége és feladata, mely természeténél fogva *soha nem fejeződik be*, nem szűnik meg. Változnak a feladatok, fejlődnek a minőségi és mennyiségi kívánalmak, a kutatások komplexitásának érdekében pedig növekednek az egyre újabb és korszerűbb vizsgálati módszerek bevezetésére irányuló igények. Laboratóriumainknak ezeket a kívánalmakat figyelembe kell venni és lehetőségeikhez képest ki kell elégtetni.

A jelen összeállítás a módszerfejlesztő tevékenységünk utolsó éveinek eredményeit mutatja be. Ez úgy tekintendő, mint egy helyzetkép, mint egy állomás a folyamatos munkában, mely halad tovább, egyre újabb célkitűzések felé.

A módszerfejlesztést és az ebben elért eredmények közreadását más, rokon intézmények anyagvizsgáló laboratóriumai is feladatuknak tartják.

A Szovjetunióban a földtani kutatómunka módszereinek továbbfejlesztésével külön intézmény, a Leningrádi Össz-szövetségi Földtani Kutatásmódszertani Intézet foglalkozik. Ez az Intézet méreteiben, létszámában, de főleg a korszerű műszerekkel való ellátottságában túlhaladja az Össz-szövetségi Földtani Intézetet.

A washingtoni Földtani Intézet kidolgozott módszereit időközönként megjelenő Bulletinjeiben teszi közzé. A berlini Földtani Intézetben végzett módszertani munkákról a német szakfolyóiratokból, továbbá a ZGI kiadásában megjelenő

"Wissenschaftlich-Technischer Informationsdienst" c. időszaki folyóiratból értesülhetünk.

Ugy tervezzük, hogy az Intézetünkben végzett módszertani munkákról időközönként mi is számot adunk. Jelen füzetben a geokémiai osztályon az utóbbi években végzett módszertani munkáinkat közöljük.

Módszerfejlesztő tevékenységünk legfontosabb célkitűzése a korszerű geokémiai térképező munka és a területi ritkafémkutatás segítése. A korszerű geokémiai kutatás egyre nagyobb számú vizsgálati adatot igényel és ezek eredményeiből statisztikus értékelések alapján vonja le következtetéseit és fogalmazza új megállapításait. A geokémiai laboratóriumoknak tehát napjainkban fel kell készülni arra, hogy ennek az igénynek nagyszámú és sok információs adatot tartalmazó vizsgálat elvégzésével tegyen eleget. Nem szabad azonban engedményt tennünk az *elemzések pontossága, megbízhatósága* terén. Csak megbízható elemzési adatokra támaszkodva lehet geokémiai provinciákat, nyomelem-anomália területeket kijelölni.

Összegezve tehát azt mondhatjuk, hogy a geokémiai kutatás eredményességének egyik alapfeltétele a laboratóriumi eljárások gyorsaságának, korszerűségének, pontosságának *állandó fejlesztése, alakítása*.

Kémiai laboratóriumunk a közetelemzések főkomponenseinek vizsgálatával ugyszólván az Intézet fennállása óta foglalkozik. A pontossági követelményt a múltban is szem előtt tartották, de emellett az utóbbi egy-két évtizedben egyre inkább fellépett a *vizsgálati mintaszám növelésének sürgető igénye*. Az utolsó 10 évben már lényeges előrehaladás történt ezen a téren, de az elért eredménnyel még nem elégedhetünk meg, tovább kell fejlődnünk. Adott létszámkeretek, adott felszerelés és korlátozott férőhelyek mellett a *módszer fejlesztése* az egyetlen lehetőség arra, hogy az elemzések számát növelhessük.

Szinképelemző csoportunk arra törekszik, hogy vizsgálati eredményeinek pontosságát növelje és meghatározásait fokozatosan *egyre több nyomelemre kiterjessze*.

Műszeres analitikai csoportunk felkészült arra, hogy néhány, számunkra fontos elem nagypontosságú meghatározására fotometriás eljárást dolgozzon ki, illetve honosítson meg.

Miután geokémiai kutatómunkánknál elengedhetetlenül szükséges a kőzetek ásványos összetételének kvantitatív vizsgálata és a nyomelemek ásványonkénti megoszlásának az ismerete is, módszert fejlesztettünk ki magmás kőzetek ásványos összetételének mennyiségi diffraktométeres vizsgálatára. Ez eddig a Náray-Szabó féle eljárás alapján csak agyagos üledékekre volt kidolgozva.

Ezeket a célkitűzéseket és gondolatokat tükrözik az itt közreadott dolgozatok.

DR. ZENTAI PÉTER

A SZÍNKÉPELEMZÉS SZEREPE
ÉS ALKALMAZÁSA
A KORSZERŰ GEOKÉMIAI KUTATÁSBAN

A geokémiai tevékenység lényegéhez tartozik különböző földtani képződmények nyomelemzési eredményeinek feldolgozása, értékelése és értelmezése. Ezért a geokémiai kutatás nagyszámu nyomelemzést igényel és már kialakulása idején az emissziós szinképelemzésben találta meg legfőbb adatszolgáltató eszközt. Fő oka ennek az, hogy a szinképelemzés az egyetlen analitikai eljárás, amely egy munkamenetben sok elem egyidejű, gyors meghatározását teszi lehetővé, kielégítve ezzel a geokémiai kutatás szintén sok elemre kiterjedő érdeklődését.

Jelen dolgozat tárgya a geokémiai célzatu szinképelemzési eljárások rendszerének összefoglalása és korszerű alapelveinek ismertetése a kutatás igényeinek és az analitikai lehetőségeknek egyeztetése alapján.

A GEOKÉMIAI TEVÉKENYSÉG SZÍNKÉPELEMZÉSI IGÉNYEI A KUTATÁS
EGYES FÁZISAIBAN

A geokémiai kutatás elsődleges feladata földtani képződmények jellemzése elemkoncentrációkkal. Ennek megfelelően a geokémiai tevékenység nézőpontjából a szinképanalitikai eljárást

a meghatározható elemek száma,
az egyes elemek meghatározásának pontossága és
kimutatási érzékenysége,
valamint
a mintaszámban kifejezett kapacitás jellemzi.

A kutatás érdeklődése általában, de különösen korai fázi-

saiban a szinképelemzéssel elérhető valamennyi elemre kiterjed, a kutatás előrehaladásával a vizsgálandó elemek száma általában csökken.

Az elemek analitikai érzékenysége tekintetében az elemek földi gyakorisága /klark-érték/ mérvadó. Sok elem egyidejű meghatározását szolgáló, átlagos felkészültségű szinképanalitikai eljárások általában csak az elemek egy része esetében tesznek eleget ennek a követelménynek. Kiszámu, vagy egy elemre specializált módszerek szinte minden elemre biztosítják a klarknyi érzékenységet. A kutatás előrehaladott fázisaiban tehát ilyenek alkalmazása kívánatos.

Az analitikai eljárás pontossága szabja meg azt, hogy mennyire igényes módszerek használhatók az elemzési adatok feldolgozása során. Ezért a pontosságigény növekszik a kutatás előrehaladásával, de még előrehaladott fázisaiban sem haladja meg a szinképelemzés lehetőségeit.

A geokémiai kutatás mintaszámban kifejezett igényei erősen függenek a konkrét feladat jellegétől. Mindenesetre a geokémiai adatfeldolgozás korszerű statisztikus módszerei nagyszámu elemzést követelnek a kutatás minden fázisában.

A követelmények és lehetőségek szembeállításából kiderül tehát, hogy a geokémiai kutatás szolgálatában álló szinképelemző laboratóriumnak a geokémiai kutatás fázisainak megfelelő módszerek széles skálájából álló analitikai rendszerrel kell rendelkeznie. Csak így érhető el az adott feladat igényeinek megfelelő adatok gazdaságos szolgáltatása. Fentiek értelmében a szükséges módszerek skálája a sok elem egyidejű, gyors, átlagos érzékenységű és tájékoztató pontosságú elemzésétől kisebb elemcsoportok vagy egyes elemek klarknyi érzékenységű és nagy pontosságú elemzéséig terjed. Az így felépített analitikai rendszer néhány általános alapelvét vizsgáljuk meg a következőkben, ismertetve ezeknek az alapelveknek Intézetünk Szinképelemző Laboratóriumában történő alkalmazását és azok tapasztalatait is.

A GEOKÉMIAI KUTATÁS SZINKÉPANALITIKAI RENDSZERE

1. Tájékoztató elemzés

A geokémiai kutatás kezdeti fázisában főszerepet játszó, s ezért a legfontosabb analitikai eljárás a nagyszámu elem egyidejű, tájékoztató pontosságú meghatározása. Az irodalomból ismert nagyszámu ilyen igényű eljárás főleg a gerjesztés a kiértékelés alapelvei tekintetében különbözik egymástól /ADDINK N. W. H. 1955, AHRENS L. H. 1954/. Ezeknek az eljárásoknak a tapasztalatai azt bizonyítják, hogy az igen változatos összetételű természetes anyagok szinképelemzése során, még mérsékelt pontossági igény esetén is, szükséges erőfeszítést tenni az alapanyaghatás okozta hibák csökkentésére, mivel ezek kedvezőtlen esetben nagyságrendiek is lehetnek. Az alapanyaghatásból származó hibának a tájékoztató pontosságnak megfelelő szintre csökkentése, hagyományos módszerekkel /adalékanyagok, puffer és vivődesztillációs ágensek, stb. alkalmazása/ hosszadalmassá és munkaigényessé teszi az elemzést, elsősorban a homogenizációs műveletek miatt. Korszerűbbnek látszanak azok a módszerek, amelyek a mintaelőkészítés és a gerjesztés során csak olyan hibacsökkentő eljárásokat alkalmaznak, melyek nem jelentenek lényeges idő- vagy munkatöbbletet /ivbeszűrő eljárások, szukcessziv gerjesztés, fémelektrodok használata, stb./, melyek a kiértékelés során korrekciós eljárással igyekeznek kiküszöbölni az alapanyaghatás okozta hibát /RUSZANOV A. K. 1948, ZENTAI P. 1964/.

A tájékoztató pontosságú eljárások nagy változatosságot mutatnak az intenzitásmérés módjában is. A pontossági követelmények nem teszik szükségessé szinképvonal-fotométer használatát, ezért általában a következő eljárások terjedtek el:

vizuális összehasonlítás etalonfelvételekkel,
soklépcsős szűrő vagy forgószektor használata,
SPD skála /ADDINK N. W. H. 1950/.

Az SPD skála használata lemeztakarékosság és egyéb szempontok miatt is a legkedvezőbbnek tekinthető.

A tájékoztató módszerekkel elérhető pontosságot a szinképelemzés lognormál eloszlású hibája miatt nem célszerű százalékos hibával megadni. Helyesebbnek látszik az egy koncentráció-nagyságrenden belül megkülönböztethető koncentráció-intervallumok számát használni a hiba jellemzésére, ami a tájékoztató pontosságú eljárásoknál 3-10 között mozog. Ezért helyes és a későbbi adatfeldolgozó munka szempontjából kedvező az eredmények megadására mindig ugyanazokat a számértékeket használni. Ennek biztosítására célszerűbb kiértékelő grafikonok helyett, kiértékelő táblázatok használata.

A tájékoztató pontosságú elemzés fent ismertetett alapelveit alkalmazva kb. 40 elem meghatározására szolgáló eljárást alakítottunk ki, melynek fő vonásai a következők:

A minták gerjesztése 12-15 A áramerősségű váltóáramú ivben történik két töltött alumínium elektród segítségével.

A szinképfelvételek nagy diszperzióju kvarcspektrográffal /Jobin-Yvon 23/ Forte regisztráló ill. Fortepan filmre készülnek, 2300--6500 A hullámhossz-tartományban.

A szinképek kiértékelése 10 fokozatu SPD skála segítségével történik. Az előhívás pontosságát lépcsős szűrő és fotometrikus mérés segítségével ellenőrizzük. Az SPD értékek átszámítása koncentráció-értékekre, kiértékelő táblázatok segítségével történik, melyeket különböző alapanyagokban, ismert koncentrációju nyomelemeket tartalmazó etalonok szinképfelvételei alapján szerkesztettünk. Azt, hogy az ismeretlen minta elemzésekor melyik alapanyagnak megfelelő kiértékelő tábla használandó, az alapanyagösszetételt, azaz a gerjesztési hőmérsékletet indikáló variáns vonalpár mérése alapján döntjük el. Erre a célra titán és stroncium vonalpárokat használunk. Az eredményeket /ppm-ben/ egy olyan számsoron mérve adjuk meg, melynek minden koncentráció-nagyságrendre öt tagja esik. Ez a pontosság felel meg az eljárás maximális hibájának. Ez az el-

járás egyes esetekben meghaladja a hasonló igényű eljárások kimutatási határát.

2. Geokémiai és szinképanalitikai elemcsoportok

A geokémiai kutatás előrehaladottabb fázisai pontosabb nyomelemzési adatokat is igényelnek. Ezeket kielégítő szinképanalitikai eljárások kisebb elemcsoportokra dolgozhatók ki. A kutatás ezen fázisában azonban a geokémiai feldolgozó munka érdeklődése is kisebb elemcsoportokra szűkül; szerencsére az elemek szinképanalitikai és geokémiai tulajdonságaik alapján sok esetben azonosan csoportosíthatók, s így csoportonként alkalmasan megválasztott elemzési körülmények között megfelelő pontossággal elemezhetők.

Geokémiai és szinképanalitikai tulajdonságaik alapján fenti célra az elemeket a következőképpen osztályozhatjuk:

a/ Kalkofil elemek:

Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te, Mo;

b/ Ritka alkáli- és alkáli földfémek:

Li, Rb, Cs, Sr, Ba;

c/ Nehezen párolgó pegmatofil elemek:

Be, Sc, Y, Zr, Nb, Ta, W;

d/ A vas rokonelemei:

Co, Ni, Mn, V, Cr, Ti;

e/ A természetes anyagok szokásos főelemei:

Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn;

f/ Egyes, külön eljárást igénylő elemek:

F, B, Se, stb.

Ezeknek a csoportoknak mindegyikére kidolgozható, kielégítő hibahatáru és az elemek többségére nézve klarknyi érzékenységgű szinképanalitikai módszer. Ez az elemek szinképanalitikai tulajdonságainak optimálisan megfelelő adalékanyagok és ger-

jesztési körülmények biztosításával érhető el. Irodalmi és gyakorlati tapasztalatok alapján ezekhez a következő általános alapelvek adhatók:

a/ A *kalkofil* elemek szinképanalitikailag általában ki-elégítő alapérzékenységgel, alacsony párolgási és gerjesztési energiaigénnyel jellemezhetők. A meghatározásukra szolgáló eljáráshoz tehát kedvező a szelektív desztillációt elősegítő gerjesztési eljárások /kettős iv, kamra-elektrod, stb./ alacsony effektív ionizációs potenciálu alapanyag és a vivődesztillációs jelenségek kihasználása. /AHRENS L. H. 1954, RUSZANOV A. K. et al. 1960/. Kénhez való nagy affinitásuk alapján előnyös a kénalapu vivődesztillációs ágens használata. Belső standardként /ha szükséges/ a csoport valamely alacsony klarkszámu tagja adagolható. Laboratóriumunkban ennek az elemcsoportnak az elemzésére 5 A áramerősségű egyenáram ivet használunk. Anódos gerjesztés esetén szén- vagy alumínium-elektrod egyaránt használható. Vivődesztillációs és pufferanyagként MgF_2 és kén 1:1 arányu keverékét használtuk, melyet szintén 1:1 arányban adagoltunk.

b/ A *ritka alkáli-* és *alkáli földfémek*, szinképanalitikailag azzal jellemezhetők, hogy analitikai vonalaik a látható szinképtartományba esnek, ezért ebben a hullámhossz-tartományban megfelelő diszperzióju üveg- vagy rácsspektrográf alkalmazása szükséges. Létezik olyan szűk, még a szükséges diszperzió mellett is egyszerre fényképezhető hullámhossz-intervallum, melyen belül a csoport valamennyi tagja rendelkezik megfelelő gerjesztési tulajdonságokkal bíró érzékeny vonallal. Ezeknek az elemeknek kedvező gerjesztési feltételek alacsony effektív ionizációs potenciálu alapanyag biztosításával teremthetők. Belső standardként *Na* vagy *Ca* vonalak használhatók /AHRENS L. H. 1954, RUSZANOV A. K. 1960/. Maximális érzékenység szükségessége esetén a ritka alkálifémek vörös és infravörös vonalai kerülnek felhasználásra.

c/ A nehezen párolgó *pegmatofil* elemek szinképanalitikai tulajdonságai közül legszembetűnőbb az, hogy természetes ve-

gyületeik párolgási energiaigénye meghaladja érzékeny vonalaik gerjesztési potenciálját. Ezért a klasszikus gerjesztési eljárás /elpárologtatás elektródból/ nem biztosít megfelelő érzékenységet. Fokozható ugyan az érzékenység a szelektív desztilláció segítségével, kihasználva ezen elemek dusulását a párolgás utolsó frakciójában /AHRENS L. H. 1954/. Az ilyen alapelvű eljárások azonban nem függetlenek az alapanyag összetételtől. Magas hőmérsékleten történő párolgást s ezzel megbízhatóbb érzékenységnövekedést eredményez ezekre az elemekre a mintát közvetlenül ivbe juttató eljárások alkalmazása.

d/ A vas rokonlemeinek szinképelemzése ezeknek az elemeknek közepes párolgási és gerjesztési tulajdonságai miatt nem okoz gerjesztési nehézséget. Alapérzékenységük klarkjukat általában eléri. Elemzésükhöz a vas jól használható belső standardként. Laboratóriumunkban ennek az elemcsoportnak meghatározására nagydiszperziós kvarcspektrográfot, váltóáramu ivgerjesztést és $CaSO_4$ adalékot használunk.

e/ A szinképelemzés hosszú időn keresztül kizárólag csak nyomelemzési eredményeket szolgáltatott a geokémiai kutatásnak, míg a természetes anyagok főlemeinek meghatározását klasszikus nedves analitikai módszerek szolgálták. Mivel ezek az eljárások a szinképelemzésnél lényegesen idő- és munkaigényesebbek, a főelemek geokémiájának megismerése sok tekintetben elmaradt a nyomelemekéhez képest. Innen a törekvés a főelemek szinképanalitikai meghatározására. Ezek az elemek szinképanalitikailag nem alkotnak egységes elemcsoportot, párolgási és gerjesztési tulajdonságaik erősen különböznek, ami szimultán elemzésüket megnehezíti. Elemzésükhöz javasolható a minta nagymértékű felhígítása megfelelő gerjesztési tulajdonságu adalékkal, esetleg a minta tablettázása, valamint kiméletes terjesztése /pl. kis feszültségű szikra alkalmazása/. Réz belső standard használatát több szerző javasolja. Az ilyen alapelvű módszerek általában néhány % hibahatárt érnek el /BELINKAJA O. JA. szóbeli közlése 1964/. A főelemek szinképelemzése a klasszikus kémiai módszerekkel szemben nem ad módot

a *H*, *C* és *P* meghatározására, és nem képes különbséget tenni a két- és három értékű vas között. Gyorsasága és kielégítő pontossága révén azonban megengedi olyan statisztikusan feldolgozható geokémiai adathalmaz létrehozását, amely klasszikus kémiai módszerekkel igen költséges lenne. A főelemek szinképelemzésével kapcsolatos vizsgálataink során, mintáinkat rézporral higitottuk 1:5 arányban és tablettá alakjában gerjesztettük réz ellenelektrod segítségével. Kis feszültségű szikragerjesztést és 3 A-es egyenáramu ivet használtunk, utóbbit a *Na* és *K* kedvező gerjesztése céljából. Belső standardként rézvonalak használhatók. Közepes diszperzióju kvarcspektrográf /Q 24/ használata elegendő.

f/ Egyes különleges eljárást igénylő elemek meghatározására, kiemelt geokémiai jelentőségük esetén speciális eljárások szolgálnak. Ilyenek pl. fluormeghatározás *CaF* sávszinképe segítségével /AHRENS L. H. 1950; FÖLDVÁRINÉ VOGL M. 1961/, bór meghatározás bórmentes elektrod használatával, szelén meghatározás mély ultraibolya vonalaik szikragerjesztésével, higany meghatározás kemenceelektrodból /SZAFRONOV SZ. I. szóbeli közlése 1964/ stb. Laboratóriumunkban például a szinképeanalitikai fluormeghatározást háromprizmás Zeiss üvegspektrográffal végezzük, 4 A-es váltóáramu ivvel, két töltött alumínium-elektrod felhasználásával, melyek közül az egyik a mintát, a másik a $CaCO_3$ és NH_4Cl keverékét tartalmazza. A *CaF* 5291 Å sávfej fotometráálásával 0,01 % érzékenység elérhető. A bór meghatározása bórmentes réz- vagy alumínium-elektrod, szagagtott váltóáramu iv /15 A/ és Q 24 spektrográf felhasználásával történik.

Szükség esetén természetesen, a fenti csoportokba sorolt elemek bármelyikére kidolgozható specifikus és optimális körülményeket biztosító szinképeanalitikai eljárás. Ilyenek bevezetésére azonban kényszerítő ok nélkül törekedni nem helyes, mivel ezzel a szinképelemzésnek a más módszerekkel szembeni fő előnyét, a szimultán elemzés értékes lehetőségét veszítjük el.

ÁSVÁNYFRAKCIÓK SZINKÉPELEMZÉSE

A szinképelemzéssel elérhető elemek egy része, mely nem szerepel előbbi csoportosításunkban, azzal a kellemetlen tulajdonsággal rendelkezik, hogy földi gyakorisága bármely optimális, közvetlen szinképanalitikai eljárás érzékenysége alatt marad /Pt-fémek, Re, Hf, stb./. Ezek elemzéséhez a szóbanforgó elem előzetes kémiai dusicitását szokás javasolni. Ez az alapelv azonban sorozatvizsgálatok céljaira nem alkalmazható. Létezik azonban egy dusicitási technika, amely a korszerű geokémiai kutatás törekvéseivel is egybevághat. Adott terület geokémiai megismerése során ugyanis, miután ismeretessé válik az elemek megoszlása a terület képződményei között, a kutatás érdeklődése az elemeknek a képződmények ásványai közötti megoszlása felé fordul. Ezért a kőzetek után, azok ásványfrakciói kerülnek vizsgálatra /TAUSZON L. V. 1961/. Az optikai vagy elektromágneses úton szeparált, szennyezésmentes ásványfrakciók szinképelemzésre is alkalmasak. Mivel adott nyomelem rendszerint adott ásványfrakcióhoz kötött, a szeparáció a szinképelemzés szemszögéből nézve a kémiai dusicitással elvben azonos, ugyanakkor egyszerűbb és az eredmények felhasználása tekintetében hasznosabb érzékenységnövekedést okoz /SZAFRONOV SZ. I. szóbeli közlése 1964/. További analitikai előny, hogy a monominerális frakciók egyenletesebb összetételű, tehát alapanyaghatás-mentes mintaanyagot biztosítanak. A monominerális frakciók nyomelemzési eredményei alapján és az ásványos összetétel ismeretében a kőzetre vonatkozó nyomelemkoncentrációk számíthatók; ha – mint általában – valamelyik ritka elem a kőzet ásványai közül csak egyben mutatható ki, akkor az elem kimutatási határának ismeretében a kőzetre vonatkozó koncentráció bizonyos határok közé szorítható. Ezek a határok azonban ritkán tágabbak, mint maga az analitikai hiba. Ily módon a kőzetre vonatkozó kimutatási határ nem ritkán nagyságrendekkel javul, és olyan nyomelemek is hozzáférhetővé válnak, melyek minden közvetlen analitikai eljárás számára megközelíthetetlenek.

I R O D A L O M

- ADDINK N. W. H. 1950: A rapid and accurate method of measuring line intensities in spectrochemical analysis. - Spectrochimica Acta. 4. : 36.
- ADDINK N. W. H. 1955: Quantitative Spektrochemische Analyse Mittels des Gleichstrom Kohlebogens. - Spectrochimica Acta. 7. : 45.
- AHRENS L. H. 1950: Spectrochemical Analysis. - Cambridge.
- AHRENS L. H. 1954: Quantitative spectrochemical analysis of silicates. - London.
- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. - KRETZOI M. 1961: Kritische Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Fluorverfahrens. - Acta Geol. 7. : 13.
- KUSZANOV A. K. 1948: Spektralnij analiz rud i mineralov. - Moszkva.
- RUSZANOV A. K., ALEKSZEJEVA V. M. - HITROV V. G. 1960: Kolicsestvennoje opregyelenyie redkih i rasszejannih elementov. - Moszkva.
- TAUSZON L. V. 1961: Geohimija redkih elementov v granitoidah. - Moszkva.
- ZENTAI P. 1964: Természeti anyagok szinképelemzése. - Magyar Kémiai Folyóirat. 70. : 538.

RISCHÁK GÉZA

GYORS NB ÉS TA MEGHATÁROZÁS
KÖZETEKBEŒ RÖNTGEN-FLUORESCENCIÁS
SZINKÉPELEMZÉSSEL

A geokémiai térképezés és különösen a ritkafémek felderítõ geokémiai kutatása, számos elem gyors és érzékeny meghatározását tette szükségessé. Az analitikai szakirodalom ma már csaknem minden elemre közöl kielégítõ érzékenységu módszert. Ennek ellenére geológiai-geokémiai célokra csak ritkán használhatók fel közvetlenül ezek a módszerek. Figyelembe kell venni, hogy tömeges vizsgálatokra csak olyan módszer elõnyös, amely lehetővé teszi csekély és egyöntetü elõkészítéssel sok elem meghatározását. Ebbõl a szempontból a szinképelemzés van a legkedvezõbb helyzetben.

A röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzés néhány elemre különösen nagy érzékenységet mutat. Többek között ilyen a *Nb* és *Ta*. Ezek egymás melletti meghatározása, még nagyobb koncentrációkban sem könnyü feladat.

A *Nb* és *Ta* röntgen szinképelemzéssel történõ meghatározására az irodalom számos módszert közöl.

BIRKS L. és BROOKS E. J. /1950/, valamint LUKE C. L. /1963/ nemesacélokat ötvözõ *Nb* és *Ta* tartalmat határoz meg bóraxüveg alakban. Az elemzési koncentráció 0,02 %-10,00 % közötti érték. Az elemzési hiba, százalék nagyságrendü koncentráció tartományban 1-5 relativ százalék, de 0,02 % koncentráció körül a hiba 70 relativ százalékra növekszik. Mások, STEVENSON J. S. /1954/, CAMPBELL W. J. és CARL H. F. /1954/, *Nb*- és *Ta*-dus ércek fémtartalmát határozzák meg, szintén bóraxüveg alakban. Az elemzési koncentráció itt is százalékos nagyságrendü, de belsõ standard használatával az elemzési hibát 1 relativ százalékon belül tudják tartani. MITCHELL B. J.

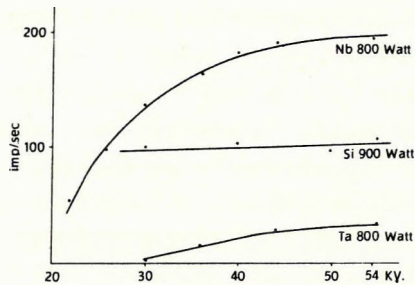
/1960/ nagy nyomással pasztillázott pormintát használ. Az elemzési koncentráció az előzőekhez hasonló és az elemzési hiba 1-5 relatív százalék. A felsorolt példák azt mutatják, hogy még a legmegbízhatóbbnak tartott bóraxüveg módszer is tekintélyes hibával van terhelve belső standard használata nélkül, jóllehet itt már nem jönnek számításba azok a hibák, amelyek a porelemzéseket terhelik /RISCHÁK G. 1963/. A hibák nagy része tehát nem közvetlenül az elemzési eljárásból adódik. Az is látható, hogy a pontosság a kis koncentráció tartományban nagyon leromlik és még a legjobb módszereknél is a közvetlen pormódszerek hibája felé tart.

Ez a felismerés arra vezetett, hogy megkíséreljük az eredeti kőzetanyagot felhasználni a *Nb* és *Ta* egymás melletti meghatározására. Álláspontunk az, hogy bár a kőzetpor számos hibalehetőséget nyújt az elemzés során, de ezek együttesen nem lépik túl a nyomelemzéseknél elfogadott hibahatárt. Bármely, a minták alapanyagának változását kiküszöbölő eljárás /oldatos, bóraxos, egyéb higitásos/ során hígul a minta. Tapasztalatunk szerint az így bekövetkező érzékenység-csökkenés nyomelemeknél nagyobb, vagy közel azonos bizonytalanságot okoz, mint a minták alapanyagának a változása. Ez a magyarázata annak, hogy a felsorolt módszerekben a koncentráció csökkenésével az elemzési hiba a porelemzések hibája felé tart. Gyakran lehetetlennek is bizonyulna bármilyen jó higitásos eljárás alkalmazása, mert a meghatározást szorosan a kimutatási határ közelében kell elvégezni. Különösen érvényes ez a *Nb* és *Ta* meghatározására kőzetekben, ahol a földkéregbeli gyakoriság csupán 1-5 g/t értéket tesz ki. Ezért nem elégedhetünk meg azal, hogy az eredeti kőzetet elemezzük, hanem minden esetben, amikor nem kaptunk indikációt, dusicitást hajtottunk végre a kőzeten.

Dusicitási eljárásunk lényege az, hogy a szilikátelelemzések-nél használatos fluorhidrogénes elfüstöléssel megszabadulunk a kőzetek SiO_2 tartalmától, és az így nyert kiizzított száraz maradékot elemezzük. Ezzel a módszerrel 2-3-szoros dusicitást

érünk el. Amennyiben nincs idő és mód az egymásutáni két elfüstölésre, visszamaradhat valamennyi SiO_2 ezt figyelembe kell venni a dusítás mértékének meghatározásánál. Célszerűen, két gyors SiO_2 elemzéssel oldhatjuk meg a problémát. Erre a célra kidolgoztunk egy mérsékelt pontosságú SiO_2 meghatározást is, röntgen szinképelemzéssel. A meghatározás legfeljebb 20 percet vesz igénybe, ezért mi a gyakorlatban egy kovasav elfüstölést alkalmazunk és két elemzést, így jelentősen lecsökken az elemzési idő, nem beszélve a mindenhol fellépő platina edényzet hiányról.

K i s é r l e t i r e s z: Vizsgálatainknál a "Mueller Mikro 111" röntgen-fluoreszcencia spektrográfot használtuk wolfram anódu gerjesztőcsővel. Tekintettel arra, hogy wolfram sugárzás gerjesztéssel a Si még kimutatható, így lehetséges mind a három elemet csőcsere nélkül meghatározni. Az analizátor kristályok cseréje azonban nem kerülhető el. A legnagyobb fényerőt biztosító LiF kristállyal egyedül csak a Nb határozható meg, de a Ta esetében már kicsi a felbontóképessége ahhoz, hogy a $Ta_{L\alpha}$ és a $W_{L\alpha}$ vonalat egymástól elválassza. A Ta meghatározást ezért lényegesen kisebb fényerejű, de sokkal nagyobb felbontóképességű topáz kristállyal kellett megoldani. A Si meghatározására az igen fényerős pentaeritrit kristályt használtuk. Ez a kombináció kielégítő eredményt nyújt. Az adott összeállítás nem teszi lehetővé, hogy a gerjesztést önkényesen válasszuk meg, ezért meg kellett találni a legalkalmasabb gerjesztést, ami azt jelenti, hogy a jel/zaj viszony legnagyobb legyen, másszóval, a legnagyobb legyen az illető elem kimutatási érzékenysége. Ehhez úgy jutunk el, hogy a gerjesztőcső állandó villamos teljesítmény felvétele mellett meghatározzuk a csőfeszültség és elemzővonal közötti összefüggést. Az optimális gerjesztést annál a legkisebb feszültségnél nyerjük, amely még biztosan a görbék egyenes szakaszára esik /lásd 1. ábra/.



1. ábra: Az impulzusnyereség és a gerjesztő feszültség összefüggése

A görbék tanúsága szerinti optimális gerjesztést a következő táblázat adja /1. táblázat/.

1. táblázat

<i>Si</i>	30 kV	30 mA
<i>Nb</i>	54 kV	16 mA
<i>Ta</i>	54 kV	16 mA

A jel/zaj viszony javítását szolgálja az impulzus amplitudó diszkriminátor használata is.

A *Si* meghatározását normálisan, proporcionális számlálócsővel és vákuumban végeztük; de ugyanezt tettük a *Ta*-al is, noha a $Ta_{L\alpha}$ energiája ezt nem indokolná. Ezen megoldást az teszi szükségessé, hogy a proporcionális számlálócső energiaérzékenysége sokkal nagyobb, mint a szcintillációs számlálócsőé, így a diszkriminátor hatásosabban láthatja el a feladatát, mintha a szokásos szcintillációs számlálóval kombinálnánk. A *Nb* esetében valóban indokolt a szcintillációs számlálócső alkalmazása.

A *Nb* és különösen a *Ta* meghatározását az erősen változó háttérszint biztos kijelölése miatt regisztrátumból célszerű végezni. Elég kis goniométer sebesség mellett, az így kapott intenzitások egyeznek az impulzusszámlálás eredményével, de a

háttérérték meghatározása sokkal biztonságosabb, mint a szokásos módszerekkel.

A *Si* meghatározását az elérhető legjobb pontosság érdekében impulzusszám méréssel, ill. a mi esetünkben a 16 ezer impulzus beérkezéséhez szükséges t idő mérésével végeztük. Mivel ez az idő a legkisebb koncentrációk esetében 15-20 perc, célszerűnek bizonyult a mérés állandóságát növelni. Ezért minden *Si* meghatározást követően lemértünk egy 10 % *Si*-ot tartalmazó etalon mintát. A két mérési adatból viszonyszámot képezve nyertük a $t_x:t_{10\%}$ mennyiséget, amely már nagymértékben független a mérés alatt lassan kifejlődő változásoktól. Ilyen eljárás alkalmazásával sikerült igen előnyös kimutatási határt és elemzési hibát elérni.

Az elemzések körülményeit a 2. táblázat mutatja.

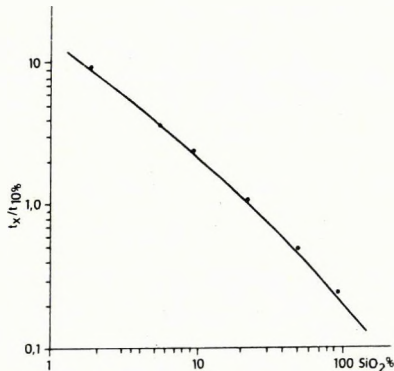
2. táblázat

A *Si*, *Nb* és a *Ta* röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzésének jellemzői

	<i>Si</i>	<i>Nb</i>	<i>Ta</i>
Gerjesztő cső	W	W	W
Gerjesztő feszültség	30 kV	54 kV	54 kV
Gerjesztő áram	30 mA	16 mA	16 mA
Elemző vonal	K	K	K
Intenzitás mérés	s./16000 imp.	regisztrálás alapján imp./s.	
Integrációs időállandó	\emptyset	8 s.	8 s.
Goniométer sebesség	\emptyset	1/2 ^o /min.	1/2 ^o /min.
Diszkriminátor beállítás	2x32V/32/v	8x19V/4V	4x16V/4V
Analizátor kristály	pentaeritrit	<i>LiF</i>	topáz
Kimutatási határ σ -sitással	-	2 g/t	10 g/t
Elemzési hiba rel. % a kimutatási határ tizszeresénél	6 %	15 %	20 %

Értékelés: Vizsgálatainknál az ismert külső standard módszert alkalmaztuk. A kiértékelő görbéket a vizsgálandó anyagokhoz hasonló összetételű etalonokkal vettük fel, így az alapanyag hatás tekintélyes részét kiküszöböltük.

SiO₂ meghatározás: A SiO₂ tartalom görbáját a 2. ábra mutatja. Amint látható, a görbe kevésbé tér el az egyenestől és ez az eltérés domboru görbét eredményez. Az eltérés oka az, hogy az etalonokat Al₂O₃ alapanyagban készítettük és itt az Al szelektív elnyelést ad a Si_{Kα} sugárzására. Ez bizonyos hibát okoz az elemzéseknél, amely azonban a kőzet Al₂O₃ tartalmának ismeretében kiküszöbölhető.



2. ábra: A SiO₂ meghatározás értékelő görbéje

Az alkalmazott W anódu gerjesztőcsővel az Al már nem határozható meg, így elhagytuk ezt a korrekciót és meghagytuk az elemzések $\pm 5\%$ hibáját, mert céljainkra ez a pontosság elegendő.

A SiO₂ meghatározási módszerünk teljesítőképességét a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat

A SiO_2 meghatározás pontossági adatai

Mintaszám	C_r %	C_k %	$dC=C_r-C_k$ %	$dC/C_k \cdot 100$ %
955	64,20	65,10	-0,90	-1,38
780	43,20	47,21	-4,10	-8,50
782	26,80	26,11	+0,70	+2,70
746	21,80	21,52	+0,30	+1,40
742	4,60	4,60	0	0
744	3,33	3,23	+0,10	+3,10
409	38,90	36,74	+2,16	+5,90
743	8,28	8,28	0	0
751	35,30	35,64	-0,34	-0,96
757	77,00	77,22	-0,22	0
792	8,60	8,65	-0,05	-0,58
959	31,10	30,78	+0,40	+1,30
545	40,00	40,06	-0,06	-0,14
406	37,50	37,63	-0,13	-0,34
777	26,30	25,95	+0,35	+1,35
756	40,00	40,51	-0,51	-1,26
783	34,70	35,54	-0,84	-2,36
997	20,10	19,90	+0,20	+1,00
753	18,80	18,63	+0,17	+0,91
546	31,20	31,06	+0,14	+0,45
781	48,40	47,64	+0,76	+1,60
761	24,40	24,01	+0,39	+1,62
774	28,94	28,58	+0,36	+1,26

Mint látható, igen nagy SiO_2 koncentráció tartományt fogtunk át a meghatározással. A táblázat C_r jelű oszlopa adja a röntgenspektrográfiai uton meghatározott SiO_2 koncentrációt súlyszázalékban. A C_k jelű oszlop a kémiai uton meghatározott koncentrációkat tartalmazza. A $dC=C_r-C_k$ -val jelzett oszlop a

két mérésfajta eredményeinek különbségét jelöli. Végül az utolsó oszlopban soroltuk fel a mérések százalékos eltérését a kémiai elemzés adataira vonatkoztatva.

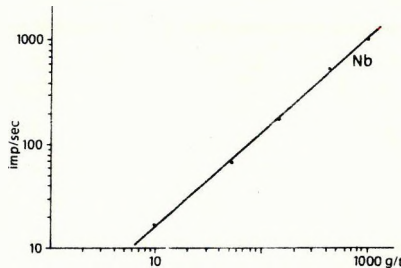
Az átlag hiba sokkal jobb, mint a 3. táblázatban megadott legnagyobb érték.

A dusitási eljárás során, mint már említettük előfordulhat, hogy egyetlen elfüstöléssel nem távozik el az összes SiO_2 , ezt figyelembe kell venni. A dusitmány elemzésekor kapott C_x' koncentrációt a következő egyszerű képlettel számíthatjuk át az eredeti kőzet valódi C_x koncentrációjára:

$$C_x = \frac{100 - C_{SiO_2}}{100 - C_{SiO_2}'} C_x'$$

ahol: C_x ill. C_x' már ismert mennyiségek,

C_{SiO_2} ill. C_{SiO_2}' a kőzet eredeti ill. a dusitmány SiO_2 százalékos koncentrációját jelöli.

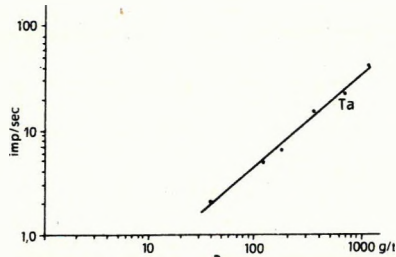


3. ábra: A Nb meghatározás értékelő görbéje

Nb meghatározás: A Nb görbét a 3. ábrán láthatjuk. Az értékelő görbe egyenes lefutása azt mutatja, hogy a gránitnak megfelelő összetételű alapanyagban a Nb meghatározásánál nem lép fel lapanyaghatás.

Ta meghatározás: A Ta értékelő görbét a 4. ábra mutatja.

Amint a görbéből látható, az egész koncentráció tartomány néhány tíz impulzus/sec. értéket fut át, tehát a műszer maximá-



4. ábra: A Ta meghatározás értékelő görbéje

lis érzékenységét kellett kihasználni ahhoz, hogy a 10 g/t ki-mutatási határt elérjük. Ennek ellenére nagyon kicsiny az elemzési szórás, és nem észleltünk itt sem alapanyaghatást. Az alapanyaghatás hiánya nyilvánvalóan, az egyébként kellemetlen $W_{L\alpha_1}$ -sugárzás igen erős gerjesztő hatásának köszönhető.

A Nb és Ta meghatározását 14 db Velencei-hegységi kőzeten próbáltuk ki, amelynek az adatait a 4. táblázat foglalja ösz-sze:

4. táblázat

A Velencei-hegységi kőzetek Nb és Ta elemzésének táblázata g/t-ban

Mintaszám	Nb		Ta	
	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
351	20	18	*	< 10
353	35	40	-	< 10
356	60	55	-	< 10
357	40	50	-	< 10
358	38	35	-	< 10
363	90	100	-	< 12
365	25	20	-	< 10
367	20	22	-	< 10
370	15	20	-	< 10
371	17	15	-	< 10
372	21	23	-	< 10

Mintaszám	<i>Nb</i>		<i>Ta</i>	
	C_1	C_2	C_1	C_2
374	18	18	-	< 10
375	11	15	-	< 10
376	17	20	-	< 10

C_1 : az eredeti kőzetből meghatározott koncentráció

C_2 : a dusicmányból visszaszámolt koncentráció

* : az eredeti kőzetből *Ta*-t nem lehetett kimutatni.

A bemutatott módszer lehetővé teszi a *Nb* és *Ta* egymás melletti meghatározását. A meghatározás két órát vesz igénybe a minta előkészítéstől az eredmény megadásáig. Ez az idő egy és fél órára csökkenthető sorozatelemzésnél. A módszer további javulását eredményezné *Mo* anódu gerjesztőcső használata különösen a *Ta* esetében, de előnyös lenne a másik két elem meghatározására is.

ÖSSZEFOGLALÁS: Kidolgoztunk egy gyors és nem túl nagy hibahatáru elemzési eljárást *Nb* és *Ta* röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzésre. Ennek érdekében gyors és eredményes dusicást értünk el azzal, hogy a kőzetek SiO_2 tartalmát fluorhidrogénnel elfüstöltük. Ezen túlmenően, kihasználtuk a spektrográf maximális érzékenységet, ugyanakkor fokoztuk méréseink stabilitását is. Elértük, hogy gránitban vagy hozzá hasonló összetételű kőzetben a kimutatási határ 2 g/t *Nb*-ra és 10 g/t *Ta*-ra csökken. A dusicási tényező meghatározására kidolgoztunk egy mérsékelt pontosságú SiO_2 elemzést, amelynek maximális hibája ± 6 relatív százalék.

Köszönetemet fejezem ki B. VARRÓK KORNÉLIA geológus kar-társnőnek a rendelkezésemre bocsájtott kőzetanyagért, valamint a kémiai elemzések átadásáért.

I R O D A L O M

- BIRKS L. - BROOKS E. J. 1950: Zr-Hf, Nb-Ta Systems. - Anal. Chem. 22. /8/: 1017-1020.
- CAMPBELL W. J. - CARL H. F. 1954: Quantitative Analysis of Nb and Ta in Ores by Fluorescent X-Ray Spectroscopy. - Anal. Chem. 26.: 800-805.
- LUKE C. L. 1963: Determination of Refractory Metals in Ferrous Alloys and High-Alloy Steel by the Borax Disk X-Ray Spectrochemical method. - Anal. Chem. 35. /1/: 56-58.
- MITCHELL B. J. 1960: X-Ray Spectrographic Determination of Zr, W, V, Fe, Ti, Ta and Nb Oxides. - Anal. Chem. 32. /12/: 1652-1656.
- RISCHÁK G. 1965: Röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzés alkalmazása a földtani kutatásban. - Évi Jel. 1963.: 337-345.
- STEVENSON J. S. 1954: Determination of Nb in Ores by X-Ray Spectrography. - Amer. Min. 39.: 436-443.

GUZYŃÉ SOMOGYI ARANKA

KISMENNYISÉGŰ MOLIBDÉN
FOTOMETRIÁS MEGHATÁROZÁSA
SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

A Velencei-hegységben folyó ritkafém kutatásaink miatt fel kellett készülnünk arra, hogy bizonyos nyomelemeknek kis koncentrációban is nagy pontosságú meghatározására gyors eljárás álljon rendelkezésünkre. Mivel század százaléknyi mennyiségben jelenlevő *Mo* bizonyos körülmények között már eléri az ipari hasznosíthatóság határát, de az ennél kisebb *Mo* koncentrációk is geokémiai érdekességűek, olyan eljárást kellett alkalmaznunk, mely század százaléknál kisebb *Mo* koncentrációk esetében is jól használható.

Az eddigi eljárások rövid kritikai áttekintése:

a/ *A r o d a n i d* módszer: Kismennyiségű *Mo* meghatározására sok irodalmi adat található. Mivel század százaléknál is kisebb mennyiségek meghatározására kell felkészülni, ezek közül az érzékeny módszereket vettük figyelembe. A kutatók szerint a *Mo*-nek legérzékenyebb reakciója - melyet legkevésbé zavarnak idegen ionok - a rodanidos módszer /SANDELL E. B. 1936; WARD F. N. 1951/. A határértékű *Mo* redukálóanyagok jelenlétében *SCN* ionokkal reagál és az oldat redukáló sajátosságától függően többféle színes *Mo*-rodanid keletkezik /BABKO A. K. - FILIPENKO A. T. 1953/. Legerősebb ezek közül az öt vegyértékű *Mo*-nel képezett vöröses színű $Mo/SCN/5$ komplex.

Ahhoz, hogy ilyen komplex képződhessen, nagy figyelmet kell fordítani a közeg redukáló hatására. Redukálószerként általában $SnCl_2$ -t használnak, de alkalmazható $KJ-Na_2SO_3$ és $TiCl_3$ is /HOPE R. O. 1957/. A redukálószer nagy feleslege hibát okoz, mert a *Mo*/VI/-ot a *Mo*/V/-nél *alacsonyabb vegyértékűvé redukálja*, s a keletkezett komplexek gyengébb színűek lesznek.

Állandó színintenzitás eléréséhez a közeg HCl és SCN koncentrációja a döntő /HURD L. C. and ALLEN H. O. 1953/. Az oldatnak HCl -ra 5 %-osnak, SCN -ra pedig 0,6 %-osnak kell lennie; 0,5 % vagy 10 % HCl koncentrációnál már 20 perc alatt teljes színintenzitás csökkenés következik be. A SCN koncentráció növelése viszont egy gyengébb színű komplex $Mo/SCN/5$ keletkezéséhez vezet.

Kedvező hatást tulajdonítanak kevés Fe^{+++} jelenlétének, mert az $SnCl_2$ redukálóképességét csökkenti. Sok Fe^{+++} jelenléte azért okoz hibát, mert a redukciója folytán keletkezett sok $SnCl_4$ gyenge színhalványodást okoz. Nem lehet jelen HNO_3 , mert még kis mennyisége is növeli a szín erősségét, a H_2SO_4 koncentrációinak 10 %-osnak kell lennie, hogy színhalványodás ne lépjen fel.

A rodanidos meghatározás tisztes érzékenyebbé tehető, ha a komplexet valamilyen szerves oldószerrel kirázzuk. Szerves oldószerben a $Mo/SCN/5$ komplex is sokkal stabilisabb, mint vizes közegben. Legáltalánosabb kivonószer az etiléter, melynek hátránya az illékonyág, viszont előnye, hogy tisztán elkülöníthető a vizes fázistól. Használják még a ciclohexanolt, butil-acetátot és izoamilalkoholt is /SANDELL E. B. 1950/. Ezek a kivonószerek azonban lassan különülnek el a vizes fázistól és gyakran zavarosak lesznek. Mi az etilétert részesítettük előnyben, mert ezzel gyorsan jutottunk átlátszó, fotometrálásra alkalmas oldathoz.

A reakciót zavaró ionok között elsősorban a vanádium és wolfram zavaró hatását kell kiküszöbölni. Ez ammóniumcitrát alkalmazásával érhető el. RADER L. F. és GRIMALDI F. S. /1961/ borkősavat használnak a W maszkírozására. Tapasztalataink szerint a borkősav nem akadályozza meg a W részvételét a reakcióban. Megállapítottuk továbbá, hogy sok fluor jelenlétében kisebb értéket kapunk. Zavarnak még a Pt , Rd és a nagy mennyiségű króm.

b/ M d s m o d s z e r e k. Több kutató a ditiol módszert alkalmazta kis mennyiségű Mo meghatározására /JEFFERY P. G.

1956; WELLS J. E. és PEMBERTON R. 1947; KURODA P. K. és SANDELL E. B. 1954/. A ditiol reagens /4-methyl-1-2 dimercaptobenzén/ drága és igen bomlékony. Igen érzékeny reagense a *W*-nak is, tehát *Mo*-re nem specifikus.

JEFFERY P. G. szerint azonban a *Mo* és *W* ditiolos komplexe nem ugyanazon körülmények között képződik.

A *Mo* ditiol komplexének képződéséhez p_H 6-14

a *W* ditiol komplexének képződéséhez p_H 0,5-2-nek megfelelő H_2SO_4 koncentráció szükséges.

A komplexek kivonásához butilacetátot vagy petrolétert használnak. A *Mo* komplex abszorpciós maximumát 630 millimikronnál, a *W* komplexét 680 millimikronnál mérik. Az abszorpciós maximumok egymáshoz való közelsége miatt korrekció alkalmazása szükséges.

GOLDSTEIN G. és munkatársai /1958/ kloroformos-alfa-benzoinoximmal történő előzetes elválasztás után a *Mo*-nek alkoholos quercitinnel alkotott sárga komplexét 420 millimikron abszorpciós maximumnál mérték. A reakciót a *W* és kisebb mértékben a *V* zavarja.

KNOWLES H. B. /1932/ az alfa-benzoinoximot alkalmazta a *Mo* dúsítására és a zavaró ionoktól való elválasztásra; kollektor-nak vanádiumot használt. Mi is megpróbáltuk az elválasztásnak ezt a módját, de el kellett vetnünk, mert még a hozzáadott ismert mennyiségű *Mo*-t sem kaptuk vissza.

A laboratóriumunkban alkalmazott eljárás: tapasztalataink szerint a leggyorsabb és legpontosabb a kőzetek *Mo* tartalmának meghatározására SANDELL E. B. /1936/ módszere, így ennek módosított változatát alkalmaztuk.

A minta feltárására Na_2CO_3 -ot használtunk, itt kilugozva a *Mo* nátriummolibdát alakjában kerül a szűrletbe. Ilyen feltárással sok zavaró iontól szabadulunk meg, elsősorban a vastól. Kevés vas így is található a szűrletben, azonban mint már említettük, ez szükséges a reakció biztonságához. A szűrletet

HCl -al savanyítva a Mo -t rodanidos módszerrel határoztuk meg, kivonószernek etilétert alkalmazva. A szódás szűrlet savanyítását $5,6-7,6 p_H$ tartományu paranitrofenol indikátor mellett végeztük. Ily módon elérhető, hogy az oldat HCl koncentrációja pontosan 5 % legyen.

Kiindulva a *Sandell-féle* eljárásból és azt saját tapasztalatainkkal kiegészítve a következő módszert alakítottuk ki: 2 gr porított mintát négy-ötszörös mennyiségű Na_2CO_3 -al Pt-tégelyben feltárunk. A kihült ömledéket vízzel kilugozzuk, 200 ml-es mérőlombikba szűrjük és kevés Na_2CO_3 -ot tartalmazó vízzel mossuk, majd jelig feltöltjük. Ebből az oldatból 50 ml-t 150 ml-es pohárba pipettázunk, 2 csepp 0,2 %-os paranitrofenol indikátor hozzáadása után cc. HCl -al semlegesítjük, 80 ml végtérfogatra számítva 8,7 ml cc. HCl -at, 2 ml 25 %-os $KSCN$ oldatot és 4 ml 10 %-os /1:10 HCl -ban oldott/ $SnCl_2$ oldatot adunk hozzá, majd 5 percnyi várakozás után 2×8 ml az alább leírt módon előkészített etiléttel kirázzuk. Az éteres részt jól záró üveg dugós mérőhengerbe engedjük le és az extinkciót 1,5-2 órán belül Pulfrich fotométeren 470 millimikron hullámhossznál mérjük. A használt kémszerekkel vakmeghatározást is készítünk és az ismeretlen oldatunk extinkcióját ezzel szemben hasonlítjuk össze.

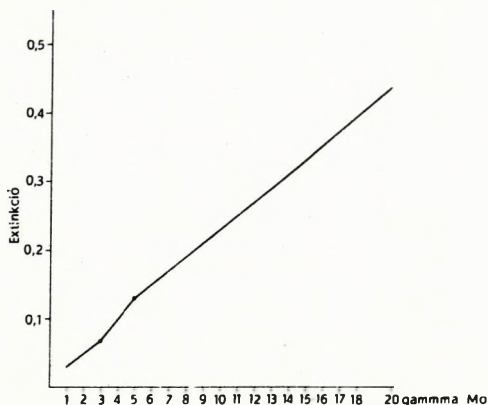
Az etilétert közvetlenül a kirázás előtt készítjük elő.

Az előkészítés módja: az étert $KSCN$ -al és $SnCl_2$ -al kirázzuk /80 ml éterre 3 ml 5 %-os $KSCN$ -ot és 4 ml 10 %-os $SnCl_2$ -t számítunk/.

Az extinkciós görbe felvétele: A kiértékeléshez szükséges extinkciós görbét ismert Mo mennyiséget tartalmazó oldatsorozattal készítjük el.

Hat meghatározás középértékét figyelembevéve rajzoltuk meg az extinkciós görbét /lásd 1. ábrát/. /A mért extinkciók 1 ml-es küvettákra vonatkoznak./

Azt tapasztaltuk, hogy 3 gamma alatti Mo mennyiség bizonytalanabb értéket ad. Vizsgálatokat végeztünk az elérhető pon-



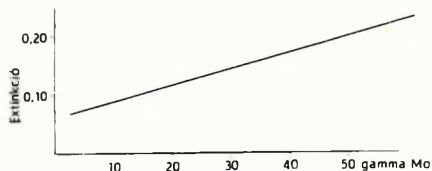
1. ábra: A $Mo/SCN/5$ extinkciós görbéje éteres oldatban

tosságra vonatkozólag. Azt találtuk, hogy 3-tól 20 ppm-ig kb. $\pm 8-10\%$ hibával dolgozhatunk. 3 ppm alatt az elérhető pontosság kisebb. Megbízhatóan tehát 3-20 ppm-ig határozható meg Mo 0,5 gr mintában az éteres kirázásos módszerrel. Ez azt jelenti, hogy 2 gr bemérés esetén 6-40 g/t értékhatárok között alkalmas az eljárás. Nagyobb mennyiségű Mo esetén a bemérést kisebbre kell választani.

Ha az éteres kirázást el akarjuk kerülni, a színes vizes oldat fényelnyelését közvetlenül is megmérhetjük. A meghatározás tiszter érzékletlenebb lesz az előzőnél, mint ez a 2. ábrán feltüntetett extinkciós görbén is látható. Az extinkciós görbét 80 ml végtérfogatban 5 cm³-es küvettával mérve vettük fel. Látható, hogy az extinkció ezen a görbén kb. tizszer nagyobb Mo mennyiségnek felel meg.

A görbe megszerkesztésénél négy meghatározás középértékét vettük figyelembe /lásd 2. ábra/.

A tiszta oldatokkal kapott értékek ellenőrzésére Mo-tól mentes gránitmintát tártunk fel, vízzel kilugoztuk és 200 ml-re töltöttük fel. Az oldat 50 ml-es részleteihez az előző meghatározással azonos, ismert Mo mennyiséget adtunk. Kirázás után a tiszta oldatból nyert értékekkel azonos értékeket kaptunk, a hozzáadott Mo teljes mennyiségét visszanyertük.



2. ábra: A $Mo/SCN/\xi$ extinkciós görbéje vizes oldatban

ÖSSZEFOGLALÁS: Szilikátos kőzetek Mo tartalmának meghatározására fotometriás eljárást alkalmaztunk. A molibdén-rodanid komplex fotometrálnak 3 ppm és 20 ppm Mo mennyisége között igen megbízható eredményt adott. A keletkezett $Mo/SCN/\xi$ komplexet etiléterrel kiráztuk és a nyert oldatot 1,5-2 órán belül 470 millimikron abszorpciós maximumnál fotometráltuk.

I R O D A L O M

- BABKO A. K. - FILIPENKO A. T. 1953: Kolorimetriás analízis. - Budapest.
- GOLDSTEIN G. - MANNING D. L. - MENIS O. 1958: Spectrophotometric determination of Mo as the quercetin complex in an α -benzoinoximchloroform-ethylalcohol medium. - Anal. Chem. 30.: 539-542.
- GRIMALDI F. S. - WELS R. C. 1943: Determination of small amounts of Mo in tungsten und molybdenum ores. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15. /5/: 315.
- HOPE R. P. 1957: Colorimetric determination of Mo in scheelite ores and concentrates. - Anal. Chem. 29.: 1053.
- HURD L. C. - ALLEN H. O. 1935: Colorimetric determination of Mo . - Ind. Eng. Chem. 7.: 396.
- JEFFERY P. G. 1956: The simultaneous photometric determination of Mo and W in silicate rocks. - Analyst. 81.: 104-109.
- KNOWLES H. B. 1932: The use of α -benzoinoxim in the determination of Mo . - U. S. Natl. Bur. Standards Jour. Research. 9.: 1-7.
- KURODA P. K. - SANDELL E. B. 1954: Geochemistry of Molybdenum. - Geochim Acta 1.: 35.

- RADER L. F. - GRIMALDI F. S. 1961: Chemical analyses for selected minor elements in pierre shale. - Geol. Sur. Prof. Paper 391-A.
- SANDELL E. B. 1936: Determination of *Cr*, *V* and *Mo* in silicate rocks. - Ind. Eng. Chem. 8.: 336.
- SANDELL E. B. 1950: Colorimetric determination of Traces of metals. 2. kiadás. New-York. Interscience Publishers.
- WARD F. N. 1951: Determination of *Mo* in soils and rocks. - Anal. Chem. 23.: 788.
- WELS J. E. - PEMBERTON R. 1947: The colorimetric determination of *Mo* in steel. - Analyst. 72.: 1850

SOHÁNE SZALAY KAROLA

KISMENNYISÉGŰ LITIUM
PONTOS MEGHATÁROZÁSA
SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

A litium a földkéreg felépítésében igen kis mennyiségben vesz részt. CLARKE, WASHINGTON, FERZMAN és VINOGRADOV adataiból átlagolva előfordulási aránya 0,004-0,006 %. A Li néhány ásványa közül legjelentősebb a lepidolit /litiumcsillám/ vastartalmu változata a zinnwaldit. A litium nyomokban az üledékes kőzetekben is megtalálható, így megjelenik elvétve egy-egy bentonitban /pl. Greenwood, Maine állam, USA/. A Li^+ éppen az a kation, melyet más kationok a montmorillonitban könnyen lecserélhetnek. Néhány hektoritféleségben rácsalkotó mennyiségben fordul elő, pl. a kaliforniai hektoritban.

Hazánkban litiumnyomokat főleg a Velencei-hegység gránitjaiban találtunk, a nyomokat szinképelemzéssel mutattuk ki. A Li gyenge nyomként jelentkezett a mecseki gránitterületen, továbbá a Bükkhegységi diabázokban és a Balaton-felvidéki bazaltokban.

Az 1950-es évek elején a Li meghatározására a lángfotometriás eljárást kezdték alkalmazni és tökéletesíteni.

Az eddigi eljárások áttekintése: A lángfotometriás eljárás kidolgozásánál többféle problémával kellett az analitikusoknak megküzdeni. Ezek a következők: a feltárás, a megfelelő p_H megválasztása, a zavaró ionok kiküszöbölése. Több szerző a szilikátos kőzetek savas feltárását ajánlja. ELLESTAD R. B. és HORSTMAN E. L. /1955/ $H_2SO_4 + HF$ -os, majd később HORSTMAN E. L. /1956/ $H_2SO_4 + HNO_3 + HF$ -os feltárást alkalmaz. Ugyancsak $H_2SO_4 + HF$ -os feltárást ajánl HOWLING H. L. és LANDOLT P. E. /1959/.

Ezzel szemben WOHLMAN E. /1962/ azzal az indokkal tér vissza a klasszikus Lawrance-Smith feltáráshoz, hogy ily módon bármely szilikátos kőzet biztonsággal feltáródik, s a feltárási alkalmával az alkáliák ún. főszürlete csak alkáliákat és Ca -t tartalmaz, a Ca pedig oxálsavval leválasztható.

Sok szerző foglalkozik az oldat p_H -jének a jelentőségével.

PARKS T., JONSON H. D. és LYKKEN L. /1948/ kimutatták, hogy a különböző savak alkalmazása tekintélyes hibát okoz a lángfotometriás meghatározásban. Ezt követően más szerzők a vizsgálandó és összehasonlító oldatok összetételének kérdésével foglalkoztak, s elsősorban állandó mennyiségű savnak mind a vizsgálandó, mind a standard oldathoz való adagolásával próbálták a hibákat kiküszöbölni.

KASSNER J. L., BENSON V. M. és CREITZ E. E. /1960/ salétromsav és HF -os feltárási után citromsav és ammóniumcitrát puffert adagolásával 3,68-ra állítja be az oldat p_H -ját. Fent említett szerzők egy diagramot készítettek annak megállapítására, hogy a p_H érték mennyire befolyásolja a Li vonal intenzitását. Az intenzitás p_H 4 felett meredek, ezért azt tanácsolják, hogy csak meghatározott p_H tartományban $p_H = 1$ és 4 között dolgozzunk.

HOWLING H. L. és LANDOLT P. E. /1959/ szintén citromsav és ammóniumcitrát elegyével állítja be az oldat p_H -ját. WOHLMAN E. /1962/ a metilorange átcsapására p_H 3-4,4/ állítja be az oldat p_H -ját. Nagy problémát jelent feltárt oldatunk összetétele, vagyis annak megállapítása, hogy az egyes jelenlévő ionok milyen mértékben zavarják és ez a zavaró hatás hogyan küszöbölhető ki. Különösen három ion zavaró hatásával kell számolnunk; a K^+ , Na^+ és Ca^{++} -éval. Ezen ionok nagyobb mértékben kifejtett zavaró hatását talán az okozza, hogy részint nagyobb mennyiségben fordulnak elő a szilikátos kőzetekben, részint pedig analitikai spektrumvonaluk elég közel esik a lítiuméhoz Na^+ 589 millimikron, Ca^{++} 623 millimikron, K^+ 770 millimikron/.

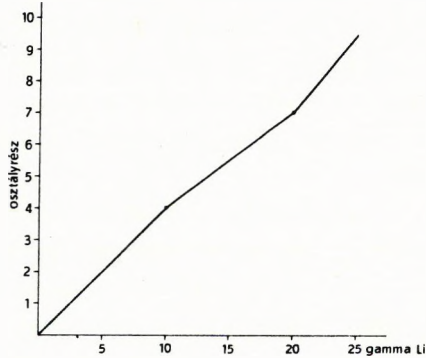
A szerzők többféle eljárással próbálkoztak a zavaró ionok hatásának kiküszöbölésére. WILBERG E. /1950/ a káliumnak a litiumra való zavaró hatását vizsgálta és kiküszöbölésére Zeiss fotométeren a két szűrő kombinált felcserélésével javasolja a méréseket. ELLESTAD R. B. és HORSTMAN E. L. /1955/ a K^+ és Na^+ zavaró hatását a *Li* standardhoz adott alkáliákkal kompenzálja. HORSTMAN E. L. /1956/, valamint HOWLING H. L. és LANDOLT P. E. /1959/ szilárd $CaCO_3$ -al leválasztja a harmadosztályt, a keletkezett kalciumszulfátot alkohollal kicsapja és az oldatot fotometrálja. A K^+ és Na^+ zavaró hatását szintén a *Li* standardhoz adott alkáliákkal kompenzálja. PALMBERG A. /1960/, hogy a *Li*-ot tisztán és azonkívül feldusítva megkapja, kationcserélő gyantát /Wofatit K.P.S. 200/ alkalmazott.

WOHLMAN E. /1962/ további kísérleteket végzett és megállapította, hogy egy pontos *Li* érték elérésére nem szükséges a *Li*-ot kationcserélő gyantával elválasztani, mert a minták ilyen kezelése hosszadalmas és felesleges munka. A pontos mérték meghatározására inkább jól megválasztott összehasonlító oldat szükséges. Méréseit Zeiss-fotométeren végezte, az alkáliákat különböző alkáliion-tartalmu mérőoldatokkal felvett kiértékelő diagramokkal való összehasonlítással határozta meg.

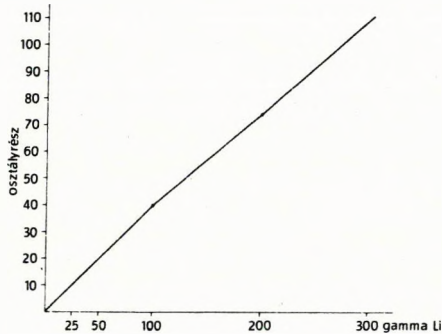
A kísérleti eljárás kidolgozása. Az irodalmi adatok áttekintése után kezdtük el saját kísérleteinket a nyomokban előforduló *Li* meghatározására.

Először tiszta *Li*-oldatok emissziós görbéjét vettük fel /1. és 2. ábra/. Az oldatok egyenként 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 100, 200 és 300 ppm litiumot tartalmaztak 100 ml deszt. vízben. Az oldatok p_H -jét HCl -el p_H 3-4 közé állítottuk be. Méréseinkhez nagy érzékenységű Beckman DU lángspektrofotométert használtunk.

Következő lépésként feltártunk 1 gr velencei gránit mintát *Lawrance-Smith* eljárás szerint. A minta 33,4 % Na_2O -t és 44,4 % K_2O -ot tartalmazott. A feltárás szűrletéből készített törzsoldat 100-100 ml-éhez annyi *Li*-t adagolunk /5 ppm-től 300



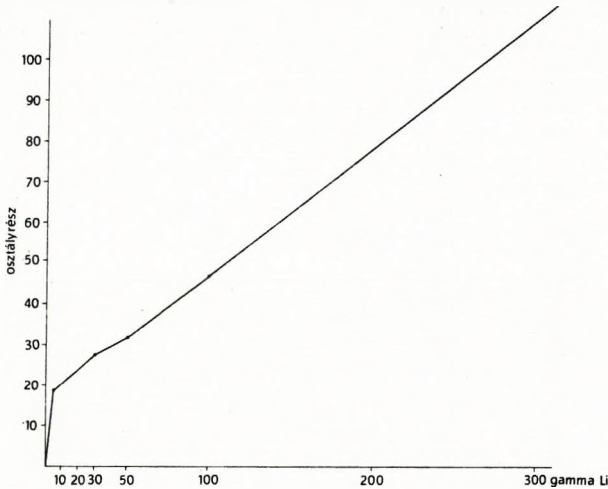
1. ábra: 5-25 ppm *Li* desztillált vízben felvett emissziós görbéje



2. ábra: 25-300 ppm *Li* desztillált vízben felvett emissziós görbéje

ppm-ig/, mint amennyi *Li*-al a standard mérőgörbét felvettük /3. ábra/. A résnyílást mindkét esetben 0,15-re állítottuk.

A mérés azt mutatta, hogy kb. 100 ppm litiumtól felfelé a jelenlévő zavaró ionok / K^+ , Na^+ esetleg Ca^{++} és oxálsav/ a *Li* értékekre nincsenek befolyással, viszont 100 ppm alatt a görbe csekély eltérést mutat a tiszta *Li* esetében felvett görbétől, ami arra enged következtetni, hogy ilyen csekély mennyiségben jelenlévő *Li*-esetében, a nagyobb mennyiségben előforduló K^+ , Na^+ és egyéb ionok már zavarják a *Li* pontos meghatározását.



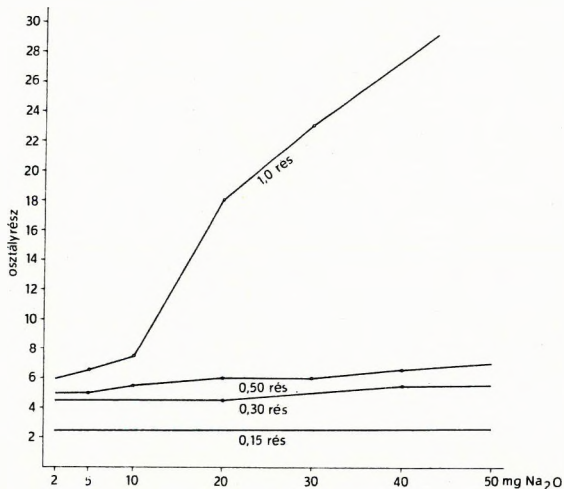
3. ábra: 5-300 ppm *Li* emissziós görbéje zavaró ionok / K^+ , Na^+ / jelenlétében /Lawrance-Smith/

Ezután számos kísérletet végeztünk, hogy miként lehetne a K^+ és Na^+ zavaró hatását kiküszöbölni.

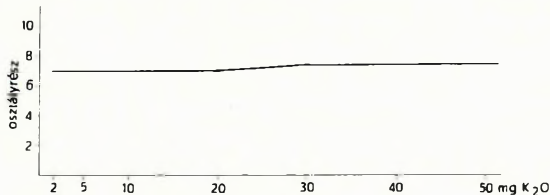
Oldatainkhoz, amelyek *Li* tartalma 5 ppm-től 300 ppm-ig terjedt, növekvő mennyiségben K_2O -ot, ill. Na_2O -ot adagoltunk /2 mg - 125 mg-ig/ és a sorozatok emisszióit különböző résnyilásoknál mértük.

Méréseink alapján a következő megállapításokat tehetjük: igen kis mennyiségű alkália jelenléte /2-5 mg-ig/ a *Li* emissziós értéket semmilyen résnyiláson nem befolyásolja /4. ábra/. 5 mg-tól 50 mg-ig terjedő alkália tartalomnál azonban olyan megfelelő résnyilást kellett keresni, melynél a *Li*-nak igen kicsiny /5 ppm/ mennyisége is még biztonsággal kimutatható, és ahol a K^+ és Na^+ zavaró hatása már nem érvényesül.

A 0,15 mm-es résnyilást találtuk erre legmegfelelőbbnek /5. ábra/. Az 50 mg-nál nagyobb mennyiségben előforduló K^+ és Na^+ már ennél a résnyiláson is zavart, így a rést még jobban szűkíteni kellett, hogy ezt a hatást is ki tudjuk küszöbölni.



4. ábra: 10 ppm *Li* emissziós görbéje különböző résnyilásoknál 20-50 mg Na^+ , mint zavaró ion jelenlétében



5. ábra: 25 ppm *Li* emissziós görbéje 2-50 mg K^+ , mint zavaró ion jelenlétében 0,15 mm-es résnél

A zavaró hatás ugyan 0,06 mm-es résnél már nem érvényesül de nagyon kis mennyiségű /5-10 ppm/ *Li* esetében a műszer mutatójának kitérése oly csekély, hogy a leolvasás bizonytalan-ná válik. Nehézkesnek találtuk továbbá a *Lawrance-Smith* eljárás szerint való feltárást is.

Tekintettel arra, hogy a laboratóriumunkban Beckman DU spektrofotométerrel végzett vizsgálatunkhoz HCl , HF és $HClO_4$ -el tárunk fel, megpróbáltuk az ilyen módon feltárt anyaggal végezni a *Li* meghatározásokat is.

Megállapítottuk, hogy a feltárás módja, valamint az oldat

p_H -ja alkalmas arra, hogy a fenti savkeverékekkel feltárt oldat *Li*-ra közvetlenül fotometrálnak legyen. Természetesen az oldatban Ca^{++} , K^+ és Na^+ , mint zavaró ionok jelen vannak.

A K^+ és Na^+ ionok zavaró hatásának kiküszöbölésére igen egyszerű módszert használtunk: a zavaró ionokat a *Li* standardhoz is olyan töménységben adagoltuk hozzá, mint amennyit a minta tartalmazott.

Ezek az elemek fotometriásan gyorsan és pontosan meghatározhatók, így a *Li* standard K^+ és Na^+ koncentrációja az ismeretlennel pontosan azonos értékre állítható be. Ez pedig nem különbös a *Li* érzékeny és pontos fotometriás meghatározása szempontjából.

A Ca^{++} zavaró hatásának kiküszöbölése hasonló módon történik. Az előzetesen pontosan meghatározott Ca^{++} mennyiségét hozzáadagoljuk a *Li*-standardhoz.

Fenti eljárásunkat egyebek mellett két hazai bentonit minta segítségével is ellenőriztük. A minták pontos kémiai elemzése rendelkezésünkre állt. A feltárt törzsoldathoz pontosan 5, ill. 20 ppm *Li*-ot adagoltunk, a *Li* standardhoz pedig hozzáadtuk a mintában talált *K*, *Na* és *Ca* mennyiségeket. Eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

	Adagolt <i>Li</i>	Visszanyert <i>Li</i>
Koldui bentonit	5 ppm	6,24 ppm
	20 ppm	20,00 ppm
Istenmezei bentonit	5 ppm	6,18 ppm
	20 ppm	20,00 ppm

Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a fent említett eljárással pontos, megbízható és viszonylag gyors meghatározást tudunk adni 10 ppm *Li* érték felett és elfogadható meghatározást még 5 ppm *Li* esetében is.

Az eljárás részletes ismertetése: Platina tálban 0,5 gr anyagot 25 ml tömény HCl -al és 20 ml tömény HF -al homokfürdőn szárazra párolunk, majd 5 ml 1:1 hígítású $HClO_4$ -t adunk hozzá.

Ismét bepároljuk, de már nem teljesen szárazra, majd a nedves maradékot 5 ml 1:1 $HClO_4$ -el felvesszük, homokfürdőn addig melegítjük míg oldódik, majd 100 ml-es mérőlombikba viszszük és jelig feltöltjük.

Az oldat p_H -jának külön beállítása nem szükséges, mert méréseink szerint a fenti eljárás után a kívánt határok közé esik, tehát a feltárt tiszta oldatot közvetlenül fotometrárlhatjuk 671 millimikron hullámhossznál és 0,30 mm résszélességnél. Minden egyes ismeretlennél felvesszük a Li standardok mérőgörbéjét is. A standardokhoz az ismeretlen mintákban előforduló K ill. Na és Ca mennyiségét adagoljuk.

Közölt vizsgálataink alapján módszerünket kismennyiségű Li meghatározására kielégítőnek találtuk. Továbbiakban ezt a módszert a Ca gyors lángfotometriás kvantitatív meghatározásával fogjuk kiegészíteni.

ÖSSZEFOGLALÁS: Kismennyiségű Li meghatározására dolgoztunk ki lángfotométeres eljárást.

A mintát HCl , HF és $HClO_4$ -el feltárjuk és a tiszta oldatot Beckman DU lángspektrofotométerrel fotometrárljuk, 671 millimikron hullámhossznál 0,3 mm résnyilással. A zavaróhatás kiküszöbölésére a mérőstandardokhoz a mintáéval azonos K , Na és Ca mennyiséget adagolunk.

I R O D A L O M

- ELLESTAD R. B. - HORSTMAN E. L. 1955: Flame-photometric determination of Lithium in silicate rocks. - Anal. Chem. 27.: 229-231.
- HORSTMAN E. L. 1956: Flame-photometric determination of Li , Rb and Cs in silicate rocks. - Anal. Chem. 28.: 1417-1418.
- HOWLING H. L. - LANDOLT P. E. 1959: Flame-photometric determination of Lithium. - Anal. Chem. 11.: 1818.

- KASNER J. L. - BENSON V. M. - CREITZ E. E. 1960: Flame spektrophotometric determination of Lithium-minerals. - Anal. Chem. 32.: 1151-1153.
- PALMBERG A. 1960: Anwendung des Kationenaustauschers KPS 200 bei der Trennung grosser Mengen Calcium und Kalium von Lithium nach dem Lawrance-Smith Aufschluss. - Wissenschaftlich-Technischer Informationsdienst
- PARKS T. D. - JONSON H. O. - LYKKEN L. 1948: Errors in the Use of a Model 18 Perkin Elmer Flame-photometer for the Determination of Alkali Metals. - Anal. Chem. 20.: 822.
- SAUKOV A. A. 1953: Geochemie. - Berlin.
- SZÁDECZKY KARDOSS E. 1955: Geokémia. - Budapest.
- WILBERG E. 1950: Flammenphotometrische Litium-Bestimmung. - Zeitschr. f. anal. Chem. 131. /6/: 405-409.
- WOHLMAN E. 1962: Kurzverfahren zur Bestimmung der Alkalien in Silikaten. - Zeitschr. f. Angew. Geol. 8. /2/: 91-93.
- WOHLMAN E. - WOLFANG H. 1962: Bestimmung der Alkalien und Besonders kleiner Lithiumgehalte in Gesteinen. - Zeitschr. f. Angew. Geol. 8. /8/: 425-427.

GUZYŃE SOMOGYI ARANKA

KISMENNYISÉGŰ WOLFRAM MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEKBE

Az elmúlt évben a Velencei-hegység geokémiai vizsgálata során a hegység K-i és DK-i részén W nyomokat mutattunk ki. Ez a felismerés geokémiai szempontból jelentős, mert támpontot nyújt az utómagmás fázisok elkülönítésére.

Célul tüztük ki a W további nyomozását ezen a területen és szükségesnek láttuk, hogy a szinképanalitikai eljáráson kívül kis mennyiségű W meghatározására kidolgozzunk egy pontos és érzékeny spektrofotometriás módszert.

Az irodalomban ismertetett vizsgálati módszerek

a/ A r o d a n i d - s z t a n o k l o r i d o s m ő d - s z e r: A W reakciói közül a $SCH-SnCl_2$ -al képezett sárga komplexe igen alkalmas mennyiségének pontos meghatározására. WESTWOOD W. és MAYER A. [1947] behatóan tanulmányozták a reakció körülményeit. Megállapították, hogy a SCN koncentrációnak 1,5 n és 2,5 n között, a HCl koncentrációnak 8,5-9,5 normálnak kell lennie a végtérfogatban.

Maximális színintenzitás 4,5 % $SnCl_2$ -ot tartalmazó oldatban érhető el. A mintában jelenlévő Mo hasonló reakciójának zavaró hatása az erős HCl -es közegben 20 perces várakozás után elhanyagolható lesz.

b/ M ő s m ő d s z e r e k: A toluene 3,4-ditiol-kékeszöld színű komplexet ad a W -al, mely szerves oldószerekkel kioldható.

Mo nem lehet jelen, mert sárgászöld komplexet ad a ditiollal. JEFFERY P. G. [1956] mégis ezt a reakciót használta fel a

Mo és *W* meghatározásához. A savas feltárással oldatba vitt *Mo* és *W*-ot kloroformos alfa-benzoinoximmal kirázta 0-tól 1,8 n *HCl*-es oldatból. A *W* ditiol komplexének képződéséhez p_H 6-14-nek megfelelő H_2SO_4 koncentráció szükséges.

A *Mo*-ditiol komplexet 630 millimikron hullámhossznál, a *W*-ditiol komplexet 680 millimikronnál mérte. Mindkét esetben korrekciót kellett alkalmaznia.

Javasolják a *W* hidrokinnal képezett vörös színű komplexét is erős H_2SO_4 -as közegben.

Tapasztalataink szerint azonban a módszer nem eléggé érzékeny, még 100 ppm *W* is csak igen gyenge színű komplexet ad. A ditiolos módszer meglehetősen elterjedt a *W* mikro-meghatározására. A ditiol reagens azonban drága és rendkívül bomlékony.

A felsorolt eljárások közül mi a *W* meghatározásokhoz $SCN-SnCl_2$ -os módszert választottuk, mint céljainknak legmegfelelőbbet.

A W zavaró ionoktól való elválasztása: A zavaró ionok közül leginkább a *Mo*-el kell foglalkoznunk, egyrészt mert rokon kémiai jellege miatt elsősorban ez jön számításba, másrészt mert a *Mo* jelenlétével a vizsgálati területünkön mindig számolni lehet.

A *Mo* és *W*-nak más ionoktól való elválasztására a legtöbb kutató KNOWLES H. B. /1932/, MILLER C. C. /1944/ az alfa-benzoinoxim reagenst választotta. KNOWLES H. B. /1932/ a savas oldatból vanádium kollektor jelenlétében csapta le alfa-benzoinoximmal a kis koncentrációjú *Mo* és *W*-ot.

JEFFERY P. G. /1956/, GOLDSTEIN G. /1958/ az alfa-benzoinoximmal képezett komplexet kloroformmal kirázta. A kloroform elpárologtatása után a *W*-ot vagy $SCN-SnCl_2$ módszerrel, vagy ditiol módszerrel határozta meg.

A kőzetek kis *W* tartalmának meghatározására legalkalmasabb az GRIMALDI F. S. /1961/ által közölt eljárás. Megfelelő módosítással ezt az eljárást követjük. Nem vezetett eredményre az a próbálkozásunk, hogy először a *Mo*-t távolítsuk el az ol-

datból éteres kirázással /a W -ot tömény NH_4 -citráttal oldatban tartva/ és utána rázzuk ki csak a W -ot alfa-benzoinoximmal és kloroformmal. Az NH_4 -citrát a W -ot olyan erősen komplexben tartotta, hogy nem lépett reakcióba az alfa-benzoinoximmal.

Kísérletet végeztünk annak megállapítására is, hogy szükséges-e a SiO_2 eltávolítása a kilugozott mintaoldatból.

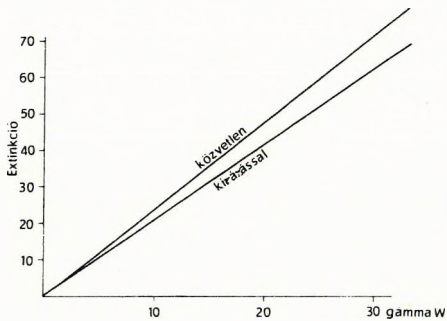
Az adott körülmények között a SiO_2 semmi zavart nem okozott. Az alfa-benzoinoximmal véghezvitt kirázásnál ügyelni kell arra, hogy az oldat hideg legyen és a kémszer hozzáadása után azonnal kezdjük el a kirázást. Ha várunk, a kémszer ki-kristályosodik az oldatból és nem lép reakcióba a W -al.

Az eljárás leírása: Két gramm mintát négyszeres mennyiségű Na_2CO_3 -al feltárunk, vízzel kilugozzuk és 200 ml-es törzsoldatot készítünk. A törzsoldatból 50 ml-t /ha sok a W kevesebbet/ főzőpohárba pipettázunk, 1 csepp 0,2 %-os paranitrofenol indikátor jelenlétében cc. HCl -al közömbösítjük, és 5 ml cc. HCl -t adunk hozzá. Rázótölcsérbe visszük át, térfogatát 80 ml-re egészítjük ki és 3 ml 2 %-os alkoholos alfa-benzoinoxim oldatot és 8 ml $CHCl_3$ -ot adunk az oldathoz és 2 percig rázzuk. A W lassabban rázódik ki, mint a Mo , ezért többszöri rázás szükséges ugyanannyi W kinyeréséhez. Ahhoz, hogy 20 gamma W -ot kinyerjünk, négyszeri rázásra van szükség. A kloroformos rétegeket kis 50 ml-es pohárba gyűjtjük össze. A kloroformot langyos vízfürdőben elpárologtatjuk, 5 ml HNO_3 -al a szerves anyagot elroncsoljuk, majd 5 ml 1:1 $HClO_4$ -el lefüstöljük. A $HClO_4$ nyomokat a pohár oldaláról is elűzzük, utána 5 ml 1:1 HCl -al bepároljuk.

A többi ionoktól elválasztott W /+ Mo /-t 1 csepp 1:1 arányú HCl -al és 8 ml vízzel felvesszük, 1,6 ml n. $NaOH$ -ot, 1 ml 25 %-os $KSCN$ -ot és 9 ml 10 %-os /cc. HCl -ban oldott/ $SnCl_2$ -ot adunk hozzá. Pontosan 2 óra múlva a térfogatát 20 ml-re egészítjük ki és azonnal mérjük Beckman spektrofotométerrel 395 millimikron hullámhossznál 1 cm-es küvettát használva. Egyidejűleg vakmeghatározást is készítünk.

Az eredmények értékelése: Az eredmények értékeléséhez standard görbe felvétele szükséges. Nem találtuk alkalmasnak a meghatározásokhoz a standard görbe oly módon való felvételét, hogy a W törzsoldatból ismert mennyiségeket közvetlenül mérünk.

Az ismert W mennyiségeket egy W -ot nem tartalmazó gránit-minta feltárása után készített törzsoldat 50 ml-éhez adagoltuk és a közölt módon kirázással elkülönítve határoztuk meg. A közvetlen meghatározással kapott értékek nem egyeztek a kirázottakkal. Már 10 ppm-nél is tapasztalható kis eltérés a leolvasott értékekben /lásd 1. ábra/. A kirázás többszöri is-



1. ábra: A $W/SCN/5$ extinkciós görbéje

métlésével sem sikerült jobb egyezést elérni. A minta M_0 tartalma a W -al együtt alfa-benzoinoxim-kloroformmal szintén kirázható, de megállapítottuk, hogy jelenléte a W meghatározásánál egyáltalán nem zavar.

A vakértékek levonása után 5-5 meghatározás középértékéből rajzoltuk meg az extinkciós görbéket.

Jó egyezést az ismert mennyiségek visszanyerésében akkor érünk el, ha a kiértékelt görbe felvételéhez is kirázást alkalmazunk.

A kirázással felvett görbesorozatnál az egyes mérési adatok között a maximális különbség 0,5-2 ppm. Ez azt jelenti, hogy 5-30 ppm-ig az elérhető pontosság \pm 5-10 % között van. Tehát 0,5 gr mintában a W 5-30 ppm között határozható meg pon-

tosan. Két grammos bemérés esetén ez azt jelenti, hogy 10-60 g/t értékhatárok között alkalmas az eljárás. Nagyobb *W* mennyiségek esetében a bemérést megfelelően kisebbnek kell választani.

ÖSSZEFOGLALÁS: Szilikátos kőzetek *W* tartalmának meghatározására spektrofotometriás eljárást alkalmaztunk, mely 5-30 ppm *W* tartalom között igen megbízható eredményeket adott.

A *W*-nak a $SCN-SnCl_2$ -al képezett sárga komplexét 395 millimikron abszorpciós maximumnál Beckman-spektrofotométerrel mértük. A *W* dúsítására és más ionoktól való elválasztására kloroformos-benzoinoximos kirázást alkalmaztunk. Az eredményeket kirázással nyert standard görbéből olvastuk le.

I R O D A L O M

- GOLDSTEIN G. - MANNING D. K. - MENIS O. 1958: Spectrophotometric determination of *Mo* as the quercetin complex in and benzoinoxim-chloroform-ethylalkohol medium. - Anal. Chem. 30.: 539-542.
- GRIMALDI F. S. - NORTH V. 1943: Determination of tungsten in low grade tungsten ores. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15.: 652.
- JEFFERY P. G. 1956: The simultaneous photometric determination of *Mo* and *W* in silicate rocks. - Analyst. 81.: 104-109.
- KNOWLES H. B. 1932: The use of benzoinoxim in the determination of *Mo*. - U. S. Natl. Bur. Standars Jour. Research. 9.: 1-7.
- MILLER C. C. 1944: Toluene 3:4 ditiol as a selective reagent for *W*. The detection of *W* specially in *Mo* and *Rh* compounds and in ferrous alloys. - Analyst. 69.: 109-112.
- RADER L. F. - GRIMALDI F. S. 1951: Chemical analyses for selected minor elements in pierre shale. - Geol. Sur. Prof. paper 391-A.
- SANDELL E. B. 1946: Determination of *W* in silicate rocks. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18.: 163-167.
- WARD F. N. 1951: A field method for the determination of tungsten in soils. - U. S. Geol. Sur. Cirkular 119.
- WESTWOOD W. - MAYER A. 1947: The Direct Colorimetric Determination of Tungsten in Cast Iron. - Analyst. 72.: 476.

SOHÁNE SZALAY KAROLA

KISMENNYISÉGŰ RÉZ MEGHATÁROZÁSA SZILIKÁTOS KÖZETEK BEN

Megfelelő irodalmi áttekintés után egy gyors és specifikus módszert sikerült találnunk, valamint laboratóriumunkban bevezetnünk, a nyomnyi mennyiségben előforduló *Cu* pontos meghatározására.

A KÜLÖNBÖZŐ MÓDSZEREK IRODALMI KRITIKÁJA

HY ALMOND /1955/ cikkében a *Cu*-nak háromféle meghatározási módjáról ír. Ezen módszerek a *Cu*-nak *diphenilthiocarbazonnal* /ditizon/, *Na-dietildithiokarbamáttal*, és *rubeansavval* való meghatározásai.

Diphenilthiocarbazon alkalmazása esetén az oldat p_H -ját pontosan 3-ra kell beállítani, mert alacsonyabb p_H -nál tovább kell várni, hogy a *Cu* extrahálódjon, magasabb p_H -nál pedig a *Zn* zavar.

Nem kellemséjé sajátságá ennek a módszernek, hogy a napfény, valamint a Fe^{+++} , vas oxidálja a ditizont.

A *Na-dietildithiokarbamát* szintén nem kívánatos tulajdonságokkal bír. Az ily módon való meghatározást a vas zavarja, hacsak nem sikerül komplexbe vinni már előzetesen, nagy mennyiségű citrát adagolásával.

A reagenst mindig frissen kell készíteni, mert elbomlik és az organikus oldószerben sárga terméke keletkezik. Rubeánsavval a *Cu* oldhatatlan komplexet képez, mely komplexből a *Cu* az organikus oldószerrel nem vonható ki.

HOSTE J. /1950/ megállapítja, hogy a 2-2' *biquinolin/cuproin*/ alkalmazása a *Cu* meghatározására jobb a ditizonnál. Egy

későbbi cikkében /1953/ EECKHOUT J. and GILLIS J. szerzőtársával, valamint KVANG LU CHENG és BRAY R. H. /1953/ megállapították, hogy a Cu biquinolinós komplexe izoamylalkohollal extrahálható és 540 millimikronnál abszorpciós maximuma van.

Fentemlitett szerzők szerint ez a meghatározás a Cu -ra specifikus, valamint egyéb tekintetben is több előnye van a ditizonos módszerrel szemben. Tekintettel arra, hogy a meghatározást klorid, szulfát és perklorát nem zavarja, a feltárásnál tetszőleges módszert alkalmazhatunk.

KVANG LU CHENG és BRAY R. H. piroszulfátos ömlesztést és utána sósavval való extrakciót ajánl.

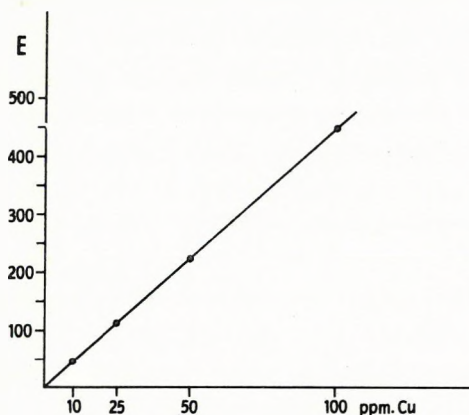
KISÉRLETEINK A BIQUINOLINOS MÓDSZERREL

KVANG LU CHENG és BRAY R. H. /1953/ cikke alapján kísérleteink során a biquinolinós módszert próbáltuk ki laboratóriumi munkban.

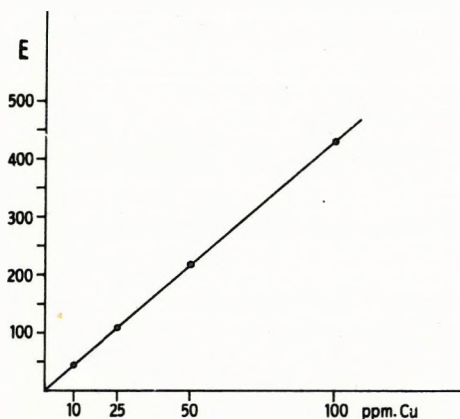
A standard görbe felvételéhez a Cu törzsoldatból 10, 25, 50, 100 gamma Cu -t tartalmazó aliquotokat vettünk. A választó tölcserbe vízzel a kívánt térfogatra hígítottuk, majd miután az alábbiakban ismertetésre kerülő reagenseket hozzáadtuk a biquinolinós komplexet izoamylalkohollal extraháltuk, s mértük az oldatok abszorpcióját 546 millimikron hullámhossz és 0,6 mm résszélességnél /1. ábra/.

A továbbiakban HCl , HF és $HClO_4$ savkeverékkel gránit mintát tártunk fel és ennek aliquotjaihoz adagoltuk a 10, 25, 50 ill. 100 gamma Cu -t annak megállapítására, hogy a kőzeteinkben előforduló ionok zavarják-e a meghatározást és ha igen, milyen mértékben.

Nagyszámu kísérlet elvégzése és az abszorpciós görbék felvétele után /2. ábra/ megállapítottuk, hogy a jelenlévő ionok nem zavarják, az eljárás Cu -ra specifikus.



1. ábra: A Cu emissziós görbéje tiszta vízben



2. ábra: A Cu emissziós görbéje idegen ionok jelenlétében
/gránit minta/

Eljárás leírása

Feltárás: 0,5 gr anyagot platinatálba mérünk és 25 ml tömény HCl és 20 ml tömény HF -el elegyítjük. Homokfürdőn szárazra pároljuk, majd 5 ml 1:1 hígítású $HClO_4$ -t adunk hozzá. Ismét bepároljuk, de nem teljesen szárazra, majd a gyengén nedves maradékot 5 ml 1:1 hígítású $HClO_4$ -el felvesszük, homokfürdőn kicsit megmelegítjük míg oldódik, majd 100 ml-es mérőlombikban jelig töltjük.

A Cu -t tartalmazó oldatunkból 20 ml-t választótölcsérbe pipettázunk, s a következő reagenseket adjuk hozzá: 1 ml borkősav /a vas és aluminium komplexbe viteléhez/ 1 ml hydroxilamin HCl /a Cu^{II} -nek Cu^{I} -vá való redukálására/ majd 20 %-os $NaOH$ -val a p_H -t 4 és 5 közé állítjuk be, utána 3 ml puffer oldatot adunk hozzá, összekeverjük és néhány percig állni hagyjuk.

Az így előkészített mintákhoz 10 ml izoamylalkoholban oldott 0,02 %-os biquinolin oldatot adunk. 3 percig erőteljesen rázzuk, majd az elkülönülés után a rétegeket külön-külön leengedjük, 50 és 100 gamma Cu esetében még egy 10 ml-es kirázást alkalmazunk, nehogy Cu nyomok maradjanak a vizes rétegben.

Végül a vörös izoamylalkoholos réteget átszűrjük olyképpen, hogy a választótölcsér szárába szűrőpapír dugót helyezünk.

Ily módon a Cu komplex teljesen megszabadul a víznyomoktól és tisztán fotometrálnak.

Méréseinkhez Beckman DU fotométert alkalmazunk.

Reagensek:

Cuproin /2-2' biquinolin/ 0,02 %-os izoamylalkoholos oldata.

Acidum tartaricum 10 %-os.

Hydroxilamin hydroclorid 15 %-os.

Acetát puffer 8,2 gr Na -acetát vízben oldva +5,8 ml ecetsav, 200 ml-es mérőlombikban jelíggé töltjük.

$NaOH$ oldat /20 %-os/ Polyethylen edényben tárolva.

Standard Cu oldat. /1 ml = 2 gamma Cu ./

Mérési eredmények a 3. ábrához		Mérési eredmények a 4. ábrához	
Adagolt Cu	Extinkció	Adagolt Cu	Extinkció
Vak oldat	0	Vak oldat	7
10 ppm	49	10 ppm	54
25 ppm	110	25 ppm	120
50 ppm	227	50 ppm	235
100 ppm	450	100 ppm	445

I R O D A L O M

- HY ALMOND 1955: Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soils and rocks. - Bull. U.S. Geol. Surv. 1036-A.
- HÖSTE J. - EECKHOUT J. - GILLIS J. 1953: Spectrophotometric determination of copper with cuproine. - Anal. Chim. Acta 9.: 263-274.
- KUANG LU CHENG - BRAY R. H. 1953: Two specific methods of determining Cu in soil and plant material. - Anal. Chim. 25.: 655-658.
- RADER L. F. - GRIMALDI F. S. 1961: Copper, Lead and Zinc. Isolation by extraction. - Geol. Surv. Prof. Paper 391-A.: 17-18.

GUZYNE' SOMOGYI ARANKA

KÖZETEK CIRKÓNÍUM TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A mecseki kőszénösszlet geokémiai vizsgálatával kapcsolatban került sor laboratóriumunkban a Zr meghatározására. A spektrálanalitikai uton készült Zr vizsgálatok kiugróan magas értékeit fotometriás eljárással ellenőriztük.

A kőzetek Zr tartalma átlag 20-500 g/t között van. Kőszekben a Zr tartalom ennél lényegesen több, 5 000 g/t is elér. A természetben előforduló leggyakoribb ásványa a cirkon $ZrSiO_4$. Másik ásványa a Zr-Ti szilikátok mállásakor keletkező baddeleyit: ZrO_2 . Azért is, mert ezek igen ellenálló ásványok és azért is mert kőszekben kellett a meghatározást végeznünk a minták feltárása volt döntő fontosságú.

F e l t á r á s

Az említett ásványok savaknak ellenállnak, ezért a lugos feltárások jöhettek szóba. A lugos feltárásoknak az is előnye, hogy vizes kilugozáskor az As, Cr, Mo, V, W, SO_4^{--} , F^- , PO_4^{---} ionoktól megszabadulunk.

Az irodalmi áttekintés után megállapítottuk, hogy a feltárások általában Na_2CO_3 -al /GROVES A. W. 1951, GRIMALDI F. S. -
-WHITE C. E. 1952, stb./

NaOH-al /DEGENHARDT H. 1956/

vagy H_2SO_4 -HF-os lefüstölés után

$KNaCO_3$ -borax feltárókeveréssel /UNGETHÜM H.
1961/ történnék.

Először a GROVES A. W. által ajánlott Na_2CO_3 -os feltárást alkalmaztuk. Figyelembe vettük GRIMALDI F. S. és WHITE C. E.

/1952/ azon megállapítását, hogy 5-10 mg *Fe* jelenléte szükséges a kolloidálisan oldatba kerülő *Zr* elkerülésére.

A nyert eredményeket azonban tájékoztató jellegűnek tekintettük, mert DEGENHARDT H. /1956/ megállapítása szerint a mintában esetleg jelenlevő $ZrSiO_4$ szódával nagyon nehezen, a ZrO_2 pedig egyáltalán nem feltárható. Hátránya a szódás feltárásnak az is, hogy kolloidálisan oldódó vagy pelyhesen kicsapódó SiO_2 marad vissza, mely *Zr*-t adszorbeálhat. Ezt tapasztaltuk is feltárásainknál.

UNGETHÜM H. javasolja a lugos feltárás előtt a minta H_2SO_4 -HF-os lefüstölését. Így a *Si* fő tömege eltávozik s a maradék szóda-bóraxos ömlesztéssel könnyen feltárható.

Az említett feltárásoknál mintáinkat el kellett hamvasztanunk. Felmerült az a kétely, hogy nem távozik-e el *Zr* valamilyen formában az elhamvasztás során. Ennek kiderítésére NaOH-os feltárást is alkalmaztunk s a feltárodást Na_2O_2 adagolásával tettük tökéletessé. Így elértük azt, hogy szeneknél előzetes elhamvasztás nélkül is tökéletes feltárodást nyertünk. Kevés *Ca*-t tartalmazó kőzetek és különösen kis hamutartalmu szenek feltárásánál 30 mg *CaO*-t kellett a mintához hozzámérnünk, hogy a *Zr* kolloidális oldódását elkerüljük. A NaOH-os ömlesztés vizes kilugozásakor a SiO_2 és az *Al* teljesen az oldatba került.

A különböző módon készített feltárások részben a meghatározás módját is korlátozták. A fotometriás eljárások sikeres keresztülvitelének előfeltétele ugyanis a befolyásoló ionok távolléte és csekély sőtartalom jelenléte.

A Na_2CO_3 -os ömlesztés vizes kilugozása után fotometriás módszert nem alkalmazhattunk a visszamaradó SiO_2 jelenléte miatt. A szódával készített feltárásokat GROVES A. W. eljárása szerint kezeltük: a maradékot kénsavban oldottuk, a *Ti*-t H_2O_2 -vel komplexbe vittük, a *Zr*-t $NH_4/2HPO_4$ -os lecsapás, szűrés és izzítás után mint ZrP_2O_7 -t sulyszerint mértük.

A fotometriás eljárások közül /xylenolorange, Alizarin-S, quercitin/ mi a xylenolorangeval alkotott komplexét választot-

tuk méréseinkhez. A vöröses színű komplex színe 6 órán belül független az időtől, 24 óra múlva kis pelyhes csapadék válik ki. A szín mélységére a savkoncentráció befolyással van; 0,5-1,0 n HCl koncentráció között a színmélység független, nagyobb savkoncentrációknál a szín mélysége csökken. A nagyobb sótartalom jelenléte is ugyanilyen irányban hat, azaz a reakció érzékenységét csökkenti és az oldatban rövid időn belül csapadék kiválását segíti elő.

A reakciót befolyásoló ionok közül a W , V , Mo , Cr -tól és más ionoktól már a feltárás során elválasztást nyerünk, legnehezebben a ferri ionoktól tudunk megszabadulni. Legegyszerűbben redukcióval vagy ioncserélőn végzett elválasztással érünk célt. Ascorbinsav a Zr komplex színét is redukálja, de hidroxilamin HCl alkalmazása a színt nem befolyásolja.

UNGETHÜM H. /1961/ a szóda-bóraxos ömlesztés maradékát HCl -ben oldja és a Zr -t kationcserélőn történő elválasztás után xylenolorangeval határozza meg. Ezt a módszert követve nem minden esetben kaptunk reprodukálható értékeket. Az ioncserélős elválasztás és az azt követő bepárlás miatt hosszadalmas is ez az eljárás.

DEGENHARDT H. /1956/ $NaOH$ -os feltárás maradékát oldja HCl -ben és NH_4OH -os leválasztást alkalmaz. A Cu , Ni , Co alkáliföldfémek és részben a Mn az oldatba kerülnek, csapadékban lesznek a Fe , Ti , Zr , Hf , Th , ritka földek és részben a Mn . A jelenlevő ferriionokat hidroxilaminnal redukálja az alizarin S -el képzett komplexének fotometrálása előtt.

Mi DEGENHARDT H. módszerének követését tartottuk előnyösebbnek azzal az eltéréssel, hogy a minták feltáráshoz a sokkal alkalmasabb $HF-H_2SO_4$ -as lefüstölést és szóda-bóraxos ömlesztést alkalmaztuk és a meghatározást xylenolorangeval végeztük. Megvizsgáltuk a hidroxilaminos redukció viszonyaink között alkalmas feltételeit. Szénmintáinkból a fent említett módon $NaOH-Na_2O_2$ -os feltárást is készítettünk s eredményeink a $HF-H_2SO_4$ -szóda-bóraxos feltárásból nyert értékkel egyezőek

voltak. Ezzel bizonyossá vált, hogy Zr veszteség a minták hamvasztásakor nem lép fel.

A MÓDSZER LEIRÁSA

Az említett módszerek és a saját tapasztalataink alapján kőzetek Zr tartalmának meghatározására a következő módszert alakítottuk ki:

0,25-0,5 g finoman porított mintát Pt tégelybe mérünk, 2-3 csepp 50 %-os H_2SO_4 és 15 ml HF-al lefüstöljük. A maradékot szóda-bóraxos feltárókeverékkel /336 g $K-Na_2CO_3$ és 231 g bórax/ feltárjuk és vízfürdőn melegítve vízzel kilugozzuk. Ha igen kevés a Zr a kilugozott oldathoz 5 mg Ti-t adunk /mint $TiCl_4$ / hogy a Zr tökéletes leválását biztosítsuk.

1/2 órai melegítés után szűrjük, 1 %-os Na_2CO_3 -os vízzel kimossuk. Kb. 5 ml forró 4 n HCl-al leoldjuk a szűrőről. Vízzel jól kimossuk, majd ammóniafelesleggel forrón leválasztjuk, néhány percig forraljuk és szűrjük. 5 %-os NH_4Cl -os vízzel mossuk, majd kb. 5 ml forró 4 n HCl-al leoldjuk. A szűrőpapírt jól kimossuk vízzel s a szűrletet 100 ml-es mérőlombikba gyűjtjük. A szűrőpapírt elégetjük, s a kis maradékot kicsi szódával feltárjuk, 4 n HCl-al feloldjuk és a mérőlombikba belemossuk.

Jelig töltés után aliquotokat veszünk a meghatározáshoz. Ha kevés Zr-ra van kilátásunk, nem készítünk törzsoldatot, hanem a teljes mennyiséget fotometráljuk.

50 ml-es mérőlombikba 10 ml aliquotot pipetázunk. 1 csepp fenolftalein indikátor mellett 20 %-os NaOH-al semlegesítjük, majd hozzáadunk 3 ml 25 %-os hidroxilamin HCl oldatot. A Fe redukciója végett 5 percig gyengén forraljuk és még forrón ml 4 n HCl-at adunk a lombikba és a Zr hidroxid oldódásának biztosítására újból felforraljuk. Oldatunk így 0,8 n lesz HCl-ra nézve.

Kihülés után hozzáadunk 4 ml 0,01 %-os xylenolorange oldatot. Jeligtöltés után fotometráljuk 535 millimikron hullám-

hossznál. 0,25, 50, 100 ppm Zr-t tartalmazó oldatokkal azonos módon készítjük el a kiértékelő görbét.

E r e d m é n y e k

A módszer megbízhatóságának ellenőrzésére egy Zr-t nem tartalmazó gránitminta 0,25 g-hoz 250, 500, 1000 ppm Zr-t adagolunk és a következő eredményeket kaptuk.

Hozzáadott Zr ppm	Visszanyert Zr ppm
250	245
250	251
250	253
500	500
500	505
500	510
1000	1000
1000	1036
1000	1056

Szénmintáinkban sulyszerint és fenti eljárásunkkal meghatározva a Zr tartalmakat, a következő eredményeket kaptuk:

A minta jele	Sulyszerint g/t	Fotometriásan g/t	Középérték g/t
85. sz. minta	2100	2423	2467
Pécs-Szászvár, III. mélysztint Ny-i főh.	2440	2457 2522	
75. sz. minta Szász- vár, III. mélysztint Ny-i főharánt.	2614 2566	2580 2581 2664	2608
77. sz. minta Szász- vár, III. mélysztint Ny-i főharánt.	2200 2071	2106 2145	2125
79. sz. minta Szász- vár, III. mélysztint Ny-i főharánt.	2046	2421 2380	2400

I R O D A L O M

- DEGENHARDT H. 1956: Die Bestimmung kleiner Zirkoniumgehalte in Gesteinen, Mineralen und Gewässern. - Zeitschr. f. Anal. Chem. 153. /5/: 327-335.
- GRIMALDI F. S. - WHITE C. E. 1952: Quercitin as colorimetric reagent for determination of Zirkonium. - Anal. Chem. 25. /12/: 1886-1890.
- GROVES A. W. 1951: Silicate Analysis. - London.
- STRELOW F. W. E. 1959: Separation of Zirkonium from Titanium, Ferric Iron, Aluminium and other Cations By Cation Exchange Chromatography. - Anal. Chem. 31. /12/: 1974-1977.
- UNGETHÜM H. 1961: Bestimmung des Zirkoniums in rezenten Seifen, Kaolinen, Schwermineralkonzentraten und anderen natürlichen Rohstoffen. - Zeitschr. f. Angew. Geol. 7. /8/: 422-426

BARABÁS[']NÉ SERÉNYI ERZSÉBET

LITIUM MEGHATÁROZÁS
A VELENCEI-HEGYSÉG VIZMINTÁIBAN

Feladatomban a nyomelemkutatással kapcsolatban a geokémiai osztály által begyűjtött vizminták litium tartalmának meghatározása volt.

Az elmúlt évek folyamán a korábban használt fáradságos és hosszadalmas gravimetriás litium meghatározást felváltotta a litium lángfotometriás és lángspektro-fotometriás vizsgálata.

A lángfotometriás litium meghatározás a vízkémiában az amerikai vízügyi szabvány standard módszere. Ennek a gyors és elegáns módszernek egyszerű alkalmazását azonban megnehezítik a nagyobb mennyiségben jelenlévő alkáliföldfémek, vizek esetében elsősorban a kalcium. Az alkáliföldfémek jelenléte egyrészt saját emissziójuk miatt, másrészt az alkáliák gerjesztésére gyakorolt befolyásuk miatt lehetetlenné teszi az alkáliák illetve a litium meghatározását. Ezért a standard módszer esetében nátriumszulfát és nátriumkarbonát oldattal választják le az alkáliföldfémeket a vizmintából, majd a csapadék leszűrése után mérik a litiumot. A meghatározott legkisebb litium koncentráció ezzel a módszerrel 0,1 mg/l litium.

Német szerzők, SCHUHNECHT W. és SCHINKEL H. tanulmányukban foglalkoztak olyan lángfotometriás litium meghatározás kidolgozásával, amely szükségtelenné teszi az alkáliföldfémek előzetes eltávolítását a vizsgálandó mintából. Saját szerkesztésű, ún. SCHUHNECHT féle lángfotométerrel dolgoztak, acetilén-levegő gázkeveréket használtak a gerjesztéshez. Különböző irodalmi adatokkal egybehangzóan azt találták, hogy a lángfotométernél használt szinszűrő és a lángspektrofotométernél alkalmazott monokromátor között nincs lényeges különbség az al-

káliföldfémek emissziójának zavaró hatását illetően. Ezért ennek a hatásnak kiküszöbölésére felhasználták azt a megfigyelésüket, hogy a kalcium emisszió aluminiúmsóval erősen csökkenthető. Ezt a hatást nehezen illanó, rossz hővezető alkáliföldfém-aluminiúmsó kationok képződésével magyarázzák.

Ezzel a módszerrel sikerült nekik az alkáliföldfémek mennyiségétől és fajtájától függően azok emisszióját teljesen megszüntetni vagy annyira lecsökkenteni, hogy többé nem zavarták az alkáliák meghatározását.

A káliföldfémek jelenlétének másik gátló hatása az alkáliák gerjesztésére gyakorolt befolyása. Szerzők vizsgálatai szerint aluminiúmsó alkalmazásával nagy káliföldfém koncentráció-határok között ez a hatás is kiküszöbölhető. Az aluminiúmsók közül a leghatásosabbnak az $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -ot találták. 0-10 mg litiumot tudtak meghatározni 0-500 mg kalcium mellett 25 g aluminiúmnitrát jelenlétében 100 ml oldatban.

A relativ magas aluminiúmnitrát-tartalom meghatározza egyúttal a mérő és vizsgálandó oldatok fizikai tulajdonságait is, a felületi feszültséget, viszkozitást, sűrűséget, így ezek a különbségek sem befolyásolják a mérési eredményeket.

FISHMAN M. J. acetilén-oxigén gázkeverékkel működő Beckman DU lángspektrofotométerrel határozott meg litiumot vizekben 0,02-5,0 mg/l-nyi mennyiségekben 0,01 mm körüli résnyílással.

2000 mg/l nátrium, 500 mg/l kálium, 500 mg/l kalcium, 500 mg/l magnézium és 10 mg/l-nél kisebb mennyiségű stroncium, valamint a szokásos anionok nem befolyásolták a mérési eredményeket, kiküszöbölésükre nem volt szükség. Vizsgálta az oldatok p_H -jének befolyását is a litium meghatározásra és azt találta, hogy p_H 1-és 8 között a litium emisszió intenzitása azonos volt.

A *sukorósi vizminták litium tartalmának meghatározása*: Fishman dolgozata nyomán litiumsulfát mérőoldatokkal végeztem vizsgálatokat Beckman DU lángspektrofotométert használtam a mérésekhez, a gerjesztés hidrogén-oxigén gázkeverékkel tör-

tént. Vizsgálataimnál azt tapasztaltam, hogy 0,3 mm-es résnyílás alatt a literenként századmiligrammot tartalmazó litium oldatok nem mérhetőek, kitérést nem vagy csak igen csekély mértékben mutatnak. Mérhető értékeket csak tized mg/l-es mérőoldatokkal kaptam.

A kalcium, nátrium és kálium zavaró hatásának vizsgálatához az említett elemeket növekvő mennyiségben adagoltam a mérőoldatokhoz és 0,3 mm-es résnyílásnál mértem intenzitásukat a litium 671 millimikron hullámhosszán. Az észlelt kitérések a résnyílás szűkítésével erősen lecsökkenthetők, sőt meg is szüntethetők. Ilyen kis résnyílásokkal azonban csak tizedmilligrammnyi litium koncentrációk mérhetőek.

Méréseimből azt a következtetést vonhattam le, hogy a litium meghatározásnál a zavaró alkotórészeket figyelembe kell venni, kiküszöbölésükről gondoskodni kell, legalábbis ha kis mennyiségű litium meghatározásáról van szó.

Fishman módszerénél valószínűleg az oxigén-acetilén láng magas hőmérsékletével magyarázható, hogy századmiligramm/l mennyiségű litium meghatározásánál 0,01 mm körüli résnyílásnál dolgozhatott és ezzel egyuttal kiküszöbölte a vizekben előforduló zavaró alkotórészek gyakorlatilag számbajöhető mennyiségét is.

Vizmintákat elemeztem meg a Velencei-hegységből, Sukoró keleti részéről. A vizminták kémiai összetétele:

	Országut melletti kut	a legelőn, felső kut	a legelőn, alsó kut	Ördöghegyi legelőn, gémeskut
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Na ⁺	9,0	13,0	7,0	10,0
K ⁺	2,0	3,0	11,0	6,0
Ca ⁺⁺	66,7	45,5	57,9	89,5
Mg ⁺⁺	29,7	19,2	21,0	26,4
Fe ⁺⁺	nyom	nyom	∅	nyom
NH ₄ ⁺	nyom	nyom	∅	erős ny.
Mn ⁺⁺	∅	∅	∅	∅

	Országút mellet- ti kut	a legelőn, felső kut	a legelőn, alsó kut	Ördöghegyi legelőn, gémeskut mg/l
	mg/l	mg/l	mg/l	
Cl^-	5,8	7,5	8,0	37,4
HCO_3^-	180,6	90,3	126,9	148,8
SO_4^{--}	98,8	98,0	103,0	160,9
NO_3^-	70,3	44,7	40,0	24,0
NO_2^-	∅	∅	∅	nyom
H_2SiO_3	21,0	21,0	13,0	26,0
Összes oldott anyag	483,9	342,2	387,8	529,0

Az elemzési adatok, különösen a kalcium és alkáliák mennyiségének ismeretében hozzáfogtam a litium meghatározásához. Irodalmi adatok szerint a magnézium és a jelenlévő anionok a meghatározást nem zavarják.

Az adatok és a vizmintának egyszerű beporlasztásával kapott kitérések nagyságának figyelembevételével századmilligrammnyi értékeket várhattam.

0,5323 g litiumkarbonátot 15 milliliter normál sósavban oldottam melegítés közben, majd lehülve 1000 ml-re töltöttem, így 100 mg/l-es litium oldatot kaptam. Ebből litium mérőoldatsort készítettem 0,01 mg/l *Li*-től 0,1 mg/l *Li*-ig.

Oldatokat készítettem a vizmintáknak megfelelő kálium és nátrium tartalommal és a litium 671 millimikron hullámhosszánál mértem esetleges emissziójukat, kitérést azonban nem kaptam.

Hozzákevertem a fenti oldatokhoz a vizekben található kalcium mennyiséget. A kalcium zavaró hatásának megfelelően, kitéréseket kaptam.

A litium mérőoldatsorhoz keverve az átlagosan a vizekben talált kálium és nátrium mennyiségeket, valamint a megfelelő mennyiségű kalciumot, a mérőoldatok kitérései a kalcium mennyiségeinek megfelelően emelkedtek.

A 4. számú mintának megfelelő kálium, nátrium és kalcium mennyiséget tartalmazó oldathoz 5 g/l $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ -ot adtam, ennek hatására kitérést nem észleltem, 10 g/l $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ hozzáelegyítésére a kitérés minimális volt 0,3, 0,4, 0,5 mm-es résnyilásnál. Az aluminiúmsó igen jó minőségű, Riedel készítmény volt.

Ezután 250 ml-es mérőlombikokba 10 g/l alumíniumnitrátnak megfelelő mennyiségű sót mértem és a tiszta litium mérőoldattal sorral jelig töltöttem. Ugyancsak 250 ml-es mérőlombikokba mérve ugyanilyen mennyiségű aluminiúmsót a vizsgálandó vizsmintákkal jelig töltöttem.

Az oldatok p_H -jét a nagy mennyiségű alumíniumnitrát p_H 4-5 közötti értékre állítottam be.

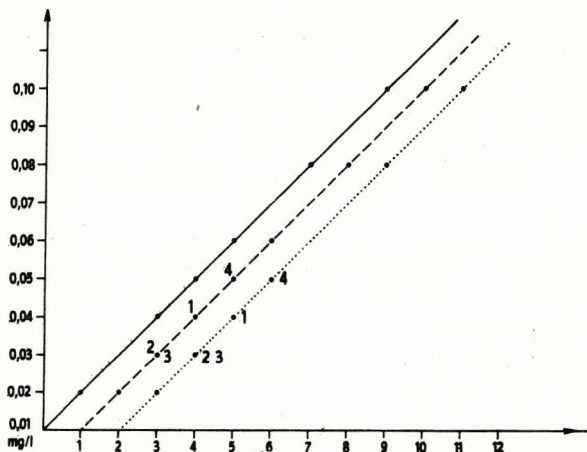
Végigmérve az aluminiúmsó tartalmu mérőoldatokat és vizsmintákat, 0,4 és 0,5 mm-es résnyilásokkal a következő eredményeket kaptam:

1. sz. vizminta	$Li = 0,04$ mg/l
2. sz. vizminta	$Li = 0,03$ mg/l
3. sz. vizminta	$Li = 0,03$ mg/l
4. sz. vizminta	$Li = 0,05$ mg/l

A mérések ellenőrzésére a következő oldatokat állítottam össze:

- a/ 12,0 mg/l K
 10,0 mg/l Na /NaCl alakjában/
 100,0 mg/l Mg
 20,0 mg/l NO_3
 197,0 mg/l SO_4
 0,03 mg/l Li
- b/ fenti összeállítás 0,04 mg/l Li-al
- c/ fenti összeállítás 0,05 mg/l Li-al.

Előzőek szerint itt is 250 ml-es mérőlombikokba mértem a 10 g/l mennyiségnek megfelelő alumíniumnitrátot és az oldatokkal jelig töltöttem a lombikokat. Az eredményt a grafikon mutatja, a litium mennyiségeket visszakaptam.



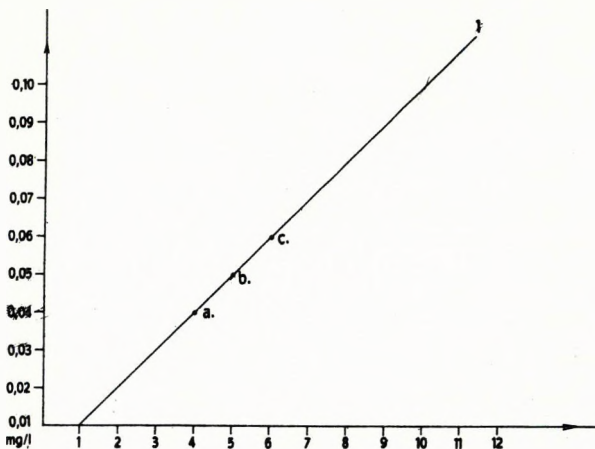
1. ábra.

— *Li* mérőoldatsor;

--- *Li* mérőoldatsor 10 g/l $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ -al, 0,4 mm-es résnyilással;

... *Li* mérőoldatsor 10 g/l $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ -al, 0,5 mm-es résnyilással;

1, 2, 3, 4, a cukrói vizmintákban található *Li* mennyisége



2. ábra.

a/ mesterségesen összeállított oldat 0,03 mg/l *Li*-al,

b/ mesterségesen összeállított oldat 0,04 mg/l *Li*-al,

c/ mesterségesen összeállított oldat 0,05 mg/l *Li*-al.

Méréseket végeztem arra vonatkozólag is, hogy különböző mennyiségű kalciumot milyen mennyiségű alumíniumnitráttal lehet kiküszöbölni. Arra az eredményre jutottam, hogy 200 mg/l Ca-ig 10 g/l, 500 mg/l Ca-ig 30 g/l alumíniumnitrát használata ajánlatos.

Összefoglalva a litiummeghatározás során nyert tapasztalataimat azt találtam, hogy a vizek dúsítása, bepárlása nélkül Beckman DU típusu hidrogén-oxigén lánggal gerjesztett lángspektrofotométerrel a litium meghatározás alsó határa 0,02 mg/l Li.

A vizekben jelenlévő kalcium zavaró hatásának kiküszöbölését, az oldatok között fizikai tulajdonságokban fennálló különbségeket és a p_H -nak közel azonos értékekre való beállítását alumíniumnitrátnak a mérőoldatokhoz és a vizsgálandó oldatokhoz történő hozzáadásával érjük el.

Nátrium és kálium 20 és 15 mg/l mennyiségben nem befolyásolja a mérési eredményeket.

Századmilligramm/l-nél nagyobb mennyiségű litium jelenléte esetén a résnyílás szűkítésével az alkáliák zavaró hatása csökkenthető, tehát ilyen esetben viszonylag nagy mennyiségű alkália jelenléte sem befolyásolja a meghatározás pontosságát.

I R O D A L O M

- FÖLDVÁRINÉ VOGL M. - RAPPNÉ SIK S. 1961: Geochemische Nachforschungen über die Vererzung mittels spektralanalytischer Methoden. - Acta Chim. Hung. 28. /1-3/: 9-15.
- FISHMAN M. J. 1962: Flame Photometric Determination of Lithium in Water. - Journ. AWWA 54. /2/: 228-234.
- SCHUHKNECHT W. - SCHINKEL H. 1954: Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Kalium, Natrium und Lithium neben grossen Mengen von Erdalkalien. - Zeitschr. f. Anal. Chem. 143. /5/: 321-330.
- SCHUHKNECHT W. - SCHINKEL H. 1963: Beitrag zur Beseitigung der flammenspektralanalytischen Untersuchungen. - Zeitschr. f. Anal. Chem. 194. /3/: 161-183.

† CSAJÁGHY GÁBOR

KÖZETEK SiO_2 TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A módszer elve a következő: szódával feltárjuk a kőzetet, az olvadékot 1:1 sósavban oldjuk, utána a sósav koncentrációját tömény sávval kb. 20 %-ra állítjuk be és zselatinoldattal a kavasav főtömegét leválasztjuk. Az oldatban maradt kavasav mennyiségét az ammónium-molibdenáttal képezett heteropolisav redukciója után a keletkezett sziliko-molibdén-sav kék színének fotometráálásával határozzuk meg.

A módszer egyik nagy előnye, hogy a zselatinnal leválasztott kavasav igen tiszta, ezért alig van lefüstölési maradéka. A klasszikus suly szerinti kavasvmeghatározás egyik hibaforrása a kétszeres bepárlás alatt megnövekedett lefüstölési maradék. A kavasav kiizzitása után a szennyező elemek egy része kloridok alakjában van jelen, a kénsavas-hidrogénfluoridos lefüstölés után a kloridok átalakulnak szulfátokká s a szulfátok izzításakor részben oxidokká bomlanak el, részben pedig változatlanul maradnak. Ennek eredménye az, hogy ha pl. alkáliák szennyezik a kavasavat, akkor az első izzítás után kloridok, a második izzítás után szulfátok alakjában mérjük. Másik hibalehetőség azáltal áll elő, hogy alkáli-kloridok jelenlétében nem illékony elemek illékonyvá válnak. A vas és az aluminium szulfátja aránylag alacsony hőmérsékleten elbomlik, a kalcium-szulfát ellenben még magasabb hőmérsékleten is csak részben bomlik el és ezáltal bizonytalanságot okoz az elemzésben. Minél kevesebb a lefüstölési maradék mennyisége, annál kisebb lehetőség nyílik a fentiekben körvonalazott hibák elkövetésére.

Javasolt módszerünknel a lefüstölési maradék mennyisége

és még 10 % TiO_2 -ot tartalmazó kőzet esetében sem haladta meg a 2 mg-ot. Előfordulhat az is, hogy nincs lefüstölési maradék, sőt még negatív értéket is kaphatunk. Ennek az az oka, hogy a kovasav izzítását $1100^\circ C$ felett kell végezni, mert különben a kötött víz utolsó nyomai nem távoznak el belőle, de még ezen a hőmérsékleten is huzamosabb idő szükséges hozzá. A magasabb hőfokon történő hosszas hevítés hatására azonban magának a platina tégelynek is mérhető súlyvesztése lehet. Az ez által okozott hiba kiesik, ha a lefüstölés után is megmérjük a benne levő maradékkal együtt kiizzított tégelyt. A lefüstölési maradékot nem szükséges fujtató lángon huzamos ideig izzítani, sőt az előbbieket miatt ez nem is ajánlatos.

A módszer másik előnye a gyorsasága. A napokig tartó kétszeri bepárlás és szárítás művelete teljesen elmarad. Igaz ugyan, hogy ez nem igényel állandó munkát, de állandó felügyeletet és időnkénti kezelést igen. Utóbbi a bepárlótálban a képződött sőrétteg többszöri feltöréséből és a teljes kiszáritás előtti felapritásából áll. A klasszikus szilikátanalitika egyik szabálya, hogy a kovasavmeghatározás annál pontosabb, minél lassabban történik a szürése, ami viszont munkaigényes művelet. A zselatinnal leválasztott kovasav igen gyorsan szűrhető, a mosása is gyors, anélkül azonban, hogy ez a pontosság rovására menne.

A módszer további előnye, hogy a kovasav szüredékéből minden további nélkül elvégezhetjük a komplexometriás meghatározásokat, ha pedig a zselatint elroncsoljuk, utána az R_2O_3 -csoport, a CaO és MgO suly szerint is meghatározható. A zselatin megbontására egyaránt használhatunk H_2O_2 -ot, HNO_3 -at vagy $/NH_4/2S_2O_8$ -ot. Amennyiben hidrogén-peroxiddal végezzük az elbontást, ügyelni kell arra, hogy a forralással magát a H_2O_2 -ot is elbontsuk, mert zavarja a kovasav szüredékében oldatban maradt SiO_2 meghatározását. Az elbontás céljából 5 ml tömény HNO_3 -al, vagy 5 ml tömény H_2O_2 -al, vagy 0,5 g $/NH_4/2S_2O_8$ -al forraljuk a kovasav szűrletét.

A zselatinos elválasztás után oldatban maradt kovasav épen úgy szennyezheti a kovasav szüredékéből leválasztott oxidokat, mint az a klasszikus szilikátelezés alkalmával is minden esetben megtörténik kisebb-nagyobb mértékben. A semlegesítéskor keletkező NH_4Cl hatására a kovasav-szol kovasav-géllé alakul és könnyen ráválnak az R_2O_3 -csapadéokra. Hogy ez mennyire kvantitatív, az az oldatban maradt kovasav és az R_2O_3 -csoport mennyiségétől függ. Pontos elemzéseknél a kiizzított R_2O_3 -csoportot szódával fel kell tárni és az olvadékot vízzel kilugozva, a benne levő kovasavat meg kell határozni, hogy helyesbítessük értékét. Szerencsére ma már rendelkezünk erre a célra alkalmas gyors fotometriás módszerekkel. Az alább javasolt módszer előírásait betartva, 1 g vizsgálati minta bemérésekor a kovasav szüredékéből oldott állapotban maradt SiO_2 mennyisége az eruptív kőzetek átlagos összetételének megfelelő kőzetminta esetében nem haladja meg az 5-6 mg-ot. Még ezt a mennyiséget is le lehet csökkenteni, ha a feltáráshoz kisebb mennyiségű szódát és ennek megfelelően kevesebb sósavat használunk. Sajnos ez erősen bázikus kőzetek feltáráshoz nem valósítható meg, kivéve a karbonátos kőzeteket.

A módszer igen pontos. Ugyanabból a gránitmintából végzett 34 meghatározás középértéke 72,27 %-nak, a legkisebb érték 72,22 %-nak és a legnagyobb érték 72,33 %-nak adódott. A legnagyobb és legkisebb érték közötti csekély eltérés annál inkább figyelemreméltó, mert a munka kísérleti jellege miatt a feltáráshoz használt Na_2CO_3 mennyisége, az oldásra használt sav koncentrációja és az oldat végtérfogata változó volt. Azonkívül a módszer kivitele sem volt egységes, pl. két feltáráshoz olvadékát az előírt savval nem forraltuk, hanem vízfürdőn melegítettük. Ez azt bizonyítja, hogy a módszer igen rugalmas.

Mindent egybevetve, a módszer elvileg is és gyakorlatilag is, az eddig ismert eljárások között a legpontosabbnak látszik és gyorsabb, mint a laboratóriumunkban ez idő szerint bevezetett eljárás.

A standard deviációban nagyságrendi különbség mutatkozik az eddigi eljárásokhoz viszonyítva:

standard deviáció /javasolt módszer/.....	0,032
standard deviáció /G-1 minta, 24 labor/.....	0,43
standard deviáció /G-1 minta, 1 lab. U. S. Geol. S./	0,23
standard deviáció /német standard, gránit, MÁFI/....	0,243
standard deviáció /ném. stand. gránit, 24 labor/....	0,29

A j a v a s o l t e l j á r á s

Abban az esetben, ha nem ismerjük a kőzet közelítő összetételét, bemérünk 1 g anyagot és a szokásos módon 8 g Na_2CO_3 -tal platina tégelyben feltárjuk. Az olvadékot kihülés után lehetőleg kopogtatással vegyük ki a tégelyből és tegyük egy 250 ml-es, alacsony, kiöntős hengerpohárba. Mérőhengerbe vagy egy 100 ml-es, kiöntős hengerpohárba mérjük be 40 ml 1:1 HCl -at és a tégelyfedőt a tégely fölé tartva, mossuk bele a tégelybe /amelyet egy óraüvegre helyezünk/ a fedőre tapadt, felfreccsent olvadékot. A tégelyt befedve óvatosan oldjuk le a belső falára tapadt olvadékot is. Most a 250 ml-es hengerpohárra ráillő óraüveget előkészítve, a tégely tartalmát hirtelen a pohárba öntjük és a poharat az óraüveggel azonnal lefedjük. Ezután a tégelyt még kétszer kiöblítjük, majd újabb 1:1 sósavat öntve bele, enyhén forraljuk, mintha ferrovasat határoznánk meg /borsó láng/. A 40 ml 1:1 HCl teljesen elegendő a tégely tökéletes kitisztítására. Ezután a tégelyt a fedővel együtt félretesszük. Legjobb a feltárást délután végezni, másnap reggelre az olvadék teljesen feloldódik anélkül, hogy melegítésre lenne szükség.

Ha nem sikerült volna az olvadékot a platina tégelyből kivenni, akkor az egész tégelyt belehelyezzük a 250-es hengerpohárba, majd 1-2 csepp alkoholt és kevés 1:1 sósavat adunk a tégelybe és gyorsan lefedjük a tégelyt óraüveggel. Mikor már a heves gázfejlődés megszűnt, újabb sósavat adunk a tégelybe s ezt mindaddig folytatjuk, míg a tégely csaknem megtelik sósavval. Ha az olvadék közben nem oldódott volna fel, akkor egy

üvegbot, vagy célszerűbben üvegcsipesz segítségével a tégely tartalmát a pohárba öntjük s 1-2 csepp alkoholt cseppentve a tégelybe az oldást tovább folytatjuk s a maradék sósavval a tégelyt is lemossuk. A tégelyfedőről is lemossuk 1-2 csepp sósavval az esetleg rátapadt olvadékot, miközben a fedőt ferdén lefelé tartjuk a pohár felett, hogy a fejlődő széndioxid anyagvesztéséget ne okozzon. Ezután a tégelyt a fedővel együtt félretesszük.

Az olvadék feloldódása után 25 ml tömény sósavat adunk az oldathoz, amelyben a kovásv-hidrát mellett még több-kevesebb $NaCl$ is kiválik. A tömény sav hozzáadására a $NaCl$ kiválása fokozódik, de ez nem zavar, sőt amint azt majd látni fogjuk, egyenesen kívánatos.

Az óraüveggel lefedett hengerpoharat azbesztlapra helyezzük és forrásig melegítve kb. 10 percig enyhe forrásban tartjuk. Ha van az oldatban kiválott szilárd $NaCl$, nem kell tartani attól, hogy az oldat forralás közben lökni fog. A forralást abbahagyva, mikor már az oldat kb. $60^\circ C$ -ra lehült, 5 ml tömény sósavat öntünk bele és erőteljes keverés közben addig adunk hozzá cseppenként 1,5 %-os zselatinoldatot, míg 30 másodperces várakozás után az oldat ülepedni nem kezd és a felszine alatti rész tükörfényes nem lesz /70-75 % SiO_2 -ot tartalmazó gránitmintához 3-4 ml 1,5 %-os zselatinoldat elegendő/. A zselatinos oldatot még egyszer alaposan átkeverve 5 perc múlva meleg desztillált vízzel kb. a kétszeresére higitjuk és közepes keménységű szűrőpapíron szűrjük. A feltáráshoz használt platina tégelyt és fedőt, valamint a 250 ml-es hengerpoharat az óraüveggel együtt szűrőpapírral megtisztítjuk az esetleg rátapadt kovásv nyomoktól, a szűrőpapír darabkákat is a tölcsérbe tesszük és a tölcsér tartalmát addig mossuk forró desztillált vízzel, amíg a szűrlet 50 cseppje klórreakciót már nem ad.

Nagyobb mennyiségű titán jelenlétében a csapadék kimosását forró normál sósavval kezdjük és háromszori mosás után forró desztillált vízzel folytatjuk mindig megvárva, míg a folyadék

teljesen kicsurog a tölcsérből. A csapadék rendkívül könnyen és gyorsan szűrhető és mosható.

A kovasav-hidrátból és zselatinból álló csapadékot a szűrőtölcsérben hagyva szárítószekrényben nagyjából kiszáritjuk, de nem teljesen. A még gyengén nedves szűrőpapírt a benne levő csapadékkal együtt platina tégelybe helyezük és a szokásos módon elhamvasztva kiizzítjuk. A csapadékot magában a tégelyben is kiszáritathatjuk, de ha ezt szárítószekrényben végezzük, akkor soká tart, ha pedig szabad lángon, akkor pedig könnyen anyagvesztés állhat elő, mert a csapadék igen sok vizet tartalmaz. A kiizzított csapadékot, amely mindig hófehér, lemérjük, utána vízzel és 1 csepp 50 %-os kénsavval megnedvesítjük, majd kevés /a tégely kb. 1/3-áig töltve/ hidrogén-fluoriddal lefüstöljük. Lefüstölés után a tégelyt rövid ideig kb. 900 °C-on kiizzítjuk és lehülés után mérjük. A két mérés különbsége adja a zselatinnal leválasztott SiO_2 mennyiségét. A lefüstölési maradék legtöbbször igen csekély. Feltárására kevés káliumpiroszulfátot, esetleg szódát is használhatunk. Titántartalmu kőzetek lefüstölési maradékát célszerűbb az előbbivel feltárni. Feltárás után az oldadékot feloldjuk és a kovasav szüredékéhez adjuk.

Az oldatban maradt kovasav meghatározása céljából többféle módon járhatunk el. Vagy az egész kovasavas szűrletet 500-as Erlenmeyer-lombikban gyűjtjük és a zselatin elbontása végett 0,5 g ammónium-perszulfáttal 5 percig forraljuk /üveggyöngy/, majd hozzáadva a feltárt és feloldott lefüstölési maradékot, 500 ml-es mérőlombikban jelig töltjük. Eljárhatunk oly módon is, hogy az egész szűrletet 500 ml-es mérőlombikban gyűjtjük és a lefüstölési maradékból készített oldatot hozzáadva, lehülés után jelig töltjük anélkül, hogy a zselatint elroncsoltuk volna. A zselatin elbontása végett az 500 ml-es törzsoldatból kimérünk 100 ml-t egy 500-as Erlenmeyer-lombikba és 0,2 ammónium-perszulfátot adva hozzá 5 percig forraljuk, majd kihülés után 100 ml-es mérőlombikba mossuk át és jelig töltjük. Az első megoldást akkor választjuk, ha a kovasav szüredékét súly

szerint, a másodikat pedig akkor, ha térfogatosan akarjuk tovább elemezni.

Az 500 ml-es, vagy 100 ml-es mérőlombikból kimérünk 10 ml-t egy 40-60 g-os platina tálba. Egy csepp fenolftalein indikátor jelzésével addig csepegtetünk hozzá kb. 30 %-os NaOH -ot, míg az oldat színe vörös nem lesz, ekkor még adunk hozzá 1 vagy 2 cseppet. Ezután a tálalt vízfürdőre helyezzük 1-2 percre, majd onnan levéve hideg vízzel telt porcelán tálban kihütjük. Kihülés után az oldatot 25 térfogatszázalékos kénsavval semlegesítjük /fenolftalein jelzés/ és még 4 cseppet adunk hozzá feleslegben /kb. 0,15 ml/. A sav hozzáadása után az esetleg keletkezett csapadéknak fel kell oldódnia és ha sárgás színű volt az oldat, el kell színtelenednie. Ha ez nem következne be, vízfürdőn 1-2 percig melegítjük. Ha a savas semlegesítés közben az oldat nagyon felmelegedett volna, a porcelán tálban újra lehütjük. A lehült oldatot egy kis üvegtölcsér segítségével átvisszük egy 100 ml-es mérőlombikba és desztillált vízzel négyszer utána mossuk.

A kovasav regenerálására használt NaOH -ot műanyag edényben tartjuk és lehetőleg műanyag eszközöket használjunk. A savanyítást legcélszerűbb búrettával végezni, a búretta lehet üvegből is. Ha nincsenek műanyag eszközeink, akkor szemcsés NaOH -al lugositunk. Rendszerint 3-4 NaOH szemcse elegendő. Akár oldattal, akár szilárd NaOH -al végezzük a kovasav regenerálását, az elhasznált NaOH mennyiségét ismernünk kell, mert ugyanennyit kell adnunk a vakkisérlethez is. A NaOH szemcsével való regenerálásnak az a hátránya, hogy a szemcsék kovasav-tartalma nem egyforma.

A 100 ml-es mérőlombikban levő, regenerált kovasavat tartalmazó oldathoz 5 ml 1,5 %-os ammónium-molibdenát-oldatot adunk, összekeverjük és 10 percig állni hagyjuk. Ekkor hozzáadunk 5 ml 8 %-os borkősav-oldatot, összekeverjük és 2 ml, redukáló oldatot is hozzáadva és összekeverve, desztillált vízzel jelig töltjük. Egy óra állás után 813 millimikronnál megmérjük az oldat optikai sűrűségét. Pontosan ugyanilyen módon

10 ml desztillált vízzel, mely az összes felhasznált vegyszereket arányos mennyiségben tartalmazza, vakkisérletet végzünk. Természetesen el kell végeznünk a meghatározást a standard-oldattal is, ennek a vakjával is. Erre a célra 10 ml standard-oldatot pipettázunk ki ≈ 100 gamma SiO_2 /l. Az oldat kék színe meglehetősen állandó, a mérést másnap is elvégezhetjük. Ha nincs fotométer, koloriméterrel is dolgozhatunk.

$$\text{Az oldatban maradt } SiO_2 = \frac{\text{a 10 ml minta optikai sűrűsége}^*}{\text{a 10 ml standard opt. sűrűsége}^*} \times 5 \text{ mg}$$

* levonva a megfelelő vakértéket.

A s z ü k s é g e s k é m s z e r e k k é s z i t é s e

25 térfogatszázalékos kénsav: kb. 50 ml desztillált vízbe óvatosan 25 ml tömény kénsavat öntünk és kihülés után 100 ml-re egészítjük ki.

5 térfogatszázalékos kénsav: kb. 50 ml desztillált vízbe óvatosan 5 ml tömény kénsavat öntünk és lehülés után 100 ml-re egészítjük ki.

1,5 %-os ammónium-molibdenát-oldat: 3 g ammónium-molibdenátot 50 ml desztillált vízben feloldunk és 40 ml 5 %-os kénsavat adva hozzá 200 ml-re hígítjuk.

8 %-os borkősav-oldat: 8 g borkősavat 100 ml desztillált vízben oldunk. Müanyag edényben tároljuk.

Redukálboldat: 0,40 g Na_2SO_3 -ot feloldunk 10 ml desztillált vízben és 75 mg 1-amino-2-naftol-4-szulfonsavat adva hozzá addig keverjük míg ez is fel nem oldódik. Külön feloldunk 4,5 g Na-metabiszulfidot 90 ml desztillált vízben és a két oldatot összeöntjük. Az oldat kb. egy hétig tartható el.

Zselatinoldat: 0,75 g zselatint feloldunk 50 ml desztillált vízben. A víz hőfoka kb. $90^\circ C$ legyen. Legjobb frissen készíteni.

30 %-os NaOH oldat: 30 g szemcsés NaOH-ot 85 ml desztillált vízben feloldunk. Polietilén edényben tároljuk.

Fenolftalein indikátoroldat: 1 g fenolftaleint 60 g alkoholban feloldunk és vízzel 100 ml-re egészítjük ki.

Standard SiO_2 -oldat: bemérünk 0,1000 g kvarctégelyben kiizzított vegytiszta SiO_2 -ot és 2 g szódával óvatosan feltárjuk, ügyelve arra, hogy a tégelyfedőre lehetőleg ne freccsenjen fel az olvadék. /Használhatunk gyémántmozsárban porrá tört, sósavval kifőzött, dekantálva mosott és kvarctégelyben kiizzított vitreozilt, vagy kvarckristályt is./ Az olvadékot platinatálban meleg vízzel feloldjuk és átvisszük egy 6-700 ml desztillált vizet tartalmazó 1 literes mérőlombikba. A platinatálat alaposan kimossuk és a lombikot gyorsan 1 literre töltjük fel. Utána polietilén edénybe visszük át az oldatot és ebben tároljuk. Az oldat 1 ml-e 100 gamma SiO_2 -ot mér. Megfelelő hígítással készítünk belőle olyan oldatot, amelynek 1 ml-e 10 gamma SiO_2 -al egyenlő.

DR. EMSZT MIHÁLY-JANKOVITS LÁSZLÓ

GYORS ELJÁRÁS SZILIKÁTOS KÖZETEK KOVASAVTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

Laboratóriumi feladataink zömét a szilikátos közetek elemzése képezi. Több éve fáradozunk azon, hogy az elemzéshez szükséges munkaórák számát csökkentjük. A közetelemzés több munkafázisát sikerült is jelentősen megrövidíteni, azonban a kovasav meghatározására eddig alkalmazott eljárásaink csak akkor voltak kielégítően pontosak, ha a régen bevált klasszikus eljárást alkalmaztuk. Ez az eljárás egyszerű is, pontos is, de időigényes. Hosszadalmasságát nem sikerült csökkentenünk, a dehidratizálási idő megrövidítésekor az elemzési eredmények alacsonyabbak voltak a valódi értékeknél. Gyors meghatározásra a fotometriás eljárást sem tudtuk minden esetben használni, mert a kis bemérés és nagy higitás jelentős hibát okozott. Csupán kis mennyiségű kovasavat tartalmazó közetek elemzéséhez találtuk alkalmasnak.

A klasszikus és fotometriás módszer előnyeit megtartva a hibalehetőségeket nagyrészt kiküszöbölhetjük, ha a kovasav meghatározását klasszikus eljárással kezdjük és fotometriával fejezzük be.

Tapasztalataink szerint csak az első bepárlás befejezéséig célszerű a klasszikus eljárást alkalmazni, mert az ilyenkor még oldható állapotban maradt 2-8 mg kovasav, többszöri higitás nélkül, jól fotometrálható. A kétszeri dehidratizálás fotometriával való helyettesítése jelentős időnyereséget eredményez. BENNET H. /1958/ majd JEFFERY P. G. /1960/ dolgozott ki ezen az elven alapuló meghatározást, tapasztalataikat, valamint a fotometriás technikát /VOINOVICH I. A. 1962/ felhasználva, a megnövekedett elemzési igényeink kielégítésére

alkalmas, egyszerű, gyors eljárást közlünk. A módszer reprodukálhatóságát az NDK-ban készített nemzetközi típusminták és a laboratóriumunkban készített ismert összetételű mesterséges közet elemzésével határoztuk meg. A nagyobb pontosság céljából minden meghatározásnál egy gramm anyag bemérésből indultunk ki és a nem dehidratizált kovasav mennyiségét Pulfrich fotométeren /A/ és Beckmann spektrofotométeren /B/ is meghatároztuk. A szükséges összehasonlító oldatokat "Máramarosi gyémánt" jelzésű, nagy tisztaságú kvarckristályból, szódával való feltárással készítettük. A kvarckristály tisztaságát gravimetriás módszerrel ellenőriztük, szilíciumdioxid tartalma 99,94 % volt.

K i s é r l e t i r é s z

Vegyszerek

Nátriumkarbonát, vízmentes

Sósav, fs. 1,19

Ammónium-molibdenát, 1 n ammónium-hidroxidban oldott
10 %-os oldat

Oxálsav, 10 %-os oldat

Redukáló oldat: 1. 0,7 gramm nátrium-szulfidot 10 ml deszt. vízben oldunk, 0,15 gramm 1-amino-2-naftol-4-szulfonsavat adunk hozzá és feloldásig kevergetjük.

2. 9 gramm nátrium-metabilszulfidot 80 ml deszt. vízben oldjuk.

A két oldatot összeöntjük és 100 ml-re feltöltjük. Csak egy hónapig tartható.

E l j á r á s

a/ Gravimetrikus rész:

Lisztfinomságúra /70 mesh/ porított 1 gramm közetet 5-6 gramm nátrium-karbonáttal platina tégelyben feltárunk. A kihűlt olvadékot vízzel fellazítjuk, sósavval kioldjuk, porcellántálban bepároljuk. A bepárlást csupán addig végezzük, míg a maradék száraz lesz. Lehülés után 20 ml 1:2 hígítású sósav-

val vízfürdőn néhány percig melegítjük. A bázisos sók oldódása után forró vízzel 100 ml-re higitjuk és 10 percig tartó melegítés, kevergetés után az oldhatatlan kovasavat leszűrjük, forró vízzel savmentesre mossuk. Elégetés, mérés, majd hidrogén-fluoriddal történő lefüstölés utáni ujaméréssel a gravimetricus módon leválasztott kovasav mennyiségét meghatározuk és kiszámítjuk. A lefüstölési maradékot piroszulfáttal tárjuk fel, forró deszt. vízzel oldjuk és a kovasav szűrlettel elegyítjük.

b/ Fotometriás rész:

A kovasav szűrletét és mosóvizét egyesítjük, 15 ml conc. sósavval megsavanyítjuk és 500 ml-es mérőlombikban jelig töltjük /közettörzsoldat/. Ebből az oldatból 10 ml-t 100 ml-es mérőlombikba pipetázunk, 15 ml deszt. vízzel felhigitjuk és 1 ml ammónium-molibdenát oldatot adunk hozzá, összekeverjük. Tíz percig tartó állás után 5 ml oxálsav oldattal, 2 ml redukáló oldattal elegyítjük, deszt.vízzel jelig töltjük. Legalább 30, de legfeljebb 60 percig tartó állás után 650 millimikron hullámhosszon fotometráljuk.

$$SiO_2 \% = \frac{G \cdot H \cdot 100}{B \cdot A}$$

G = Extinkciónak megfelelő SiO_2 grammban megadva

H = Higitás, közzettörzsoldat ml

B = Bemérés, gramm

A = Fotometriához felhasznált közzettörzsoldat ml.

A kiértékeléshez szükséges extinkciós görbét kvarckristályból készített olyan kovasav törzsoldattal vesszük fel, amely körülbelül 0,5 n savkoncentrációju és ml-ként 25 gamma kovasavat tartalmaz.

Ha az extinkciós görbe felvételét mellőzni akarjuk, az ismeretlen kőzetmintával párhuzamosan ismert mennyiségű kovasavat kell fotometrálnunk. A két oldat extinkciójának arányából a kőzetminta kovasav tartalma kiszámítható.

$$SiO_2 \% = \frac{E_1 \cdot K \cdot H \cdot 100}{E_2 \cdot B \cdot A}$$

E_1 = Közettörzsoldat extinkciója,

E_2 = Kovasav törzsoldat extinkciója,

K = Kovasav törzsoldat kovasav tartalma,

H = Higitás, közettörzsoldat ml

B = Bemérés, gramm

A = Fotometriához felhasznált közettörzsoldat ml.

Az eredmények értékelése:

Az első bepárlás után oldható állapotban maradt kovasav mennyisége az irodalomban megadott határértékek /BENNET H. 1958/ közé esett és a kőzetek kovasav tartalmával egyenes arányban változott, átlagértéke:

gránitnál	0,43 %	SiO_2
agyagpalánál	0,17 %	SiO_2
bazaltnál	0,17 %	SiO_2
mészkönél	0,12 %	SiO_2 volt.

Ilyen csekély mennyiségű kovasav dehidratációjára nem érdemes hosszú időt fordítani, mert gyorsan és jól fotometrálnak. Pulfrich fotométeren /A/ és Beckmann spektrofotométeren /B/ átlagban:

	A	B
gránitnál	0,39 %	0,47 %
agyagpalánál	0,18 %	0,16 %
bazaltnál	0,16 %	0,19 %
mészkönél	0,11 %	0,14 %

dehidratizálatlan kovasavat mértünk. Az eredmények azt mutatják, hogy a fotometrálásra kisebb érzékenységű fotométerek is alkalmasak.

A kőzetelemző laboratóriumok munkájának megkönnyítésére, meggyorsítására ezen módszer alkalmas.

A szilikát elemzések megbízhatóságát vizsgáló szakirodalom szerint a szilíciumdioxidra megengedett hiba néhány tized százalék.

ÖSSZEFOGLALÁS: Kőzetek kóvasav tartalmának meghatározására gyors eljárást közlünk, mely a gravimetria és fotometria egymás melletti alkalmazásán alapul. A klasszikus eljárásnál alkalmazott hosszadalmas dehidratálást részben fotometriával helyettesítjük, ezáltal a munkaidő lényegesen megrövidül. A kapott eredmények a követelményeknek megfelelnek.

I R O D A L O M

- BENNET H. - HAWLEY W. G. 1958: Methods of Silicate Analysis. - B.C.R.A. Stokeon-trent.
- JEFFERY P. G. and WILSON A. D. 1960: A Combined Gravimetric and Photometric Procedure for Determining Silica in Silicate Rocks and Minerals. - Analyst. 85.: 478.
- VOINOVICH I. A. 1962: L'analyse des Silicates. - Paris.

NEMESNÉ VARGA SAROLTA - TOLNAY VERA

GYORS MÓDSZER A MÉSZKŐ ÉS DOLOMIT
KALCIUM-MAGNÉZIUM TARTALMÁNAK
MEGHATÁROZÁSÁRA

A kémiai elemzések során gyakran előfordul, hogy valamely kőzetből csak a mészkő vagy dolomit kalcium és magnézium meghatározására van szükség. Ilyen esetekben felesleges, sőt helytelen az illető kőzet összes kalcium, illetve magnézium tartalmát meghatározni, hanem csak a hig savval kioldhatókat. A multban is végeztünk ilyen elemzéseket, ezek azonban meglehetősen hosszadalmasak voltak.

Az elporított mintát normál sósavval vízfürdőn tartottuk 1-2 órán keresztül, majd leszűrve az oldhatatlan részről az oldatot, leválasztottuk a harmad osztály fémjeit. A szűrletből határoztuk meg a kalciumot és magnéziumot gravimetriásan.

GUZYNÉ SOMOGYI A. és EMSZT M. /1964/ által laboratóriumunkban bevezetett módosított komplexometriás titrálások nagyon meggyorsították az elemzéseket. A kalcium és magnézium titrálása előtt itt is le kell választanunk a harmad osztályt. Ennek mellőzése volt az egyik célunk, továbbá az elemzések pontosságát is növelni óhajtottuk.

A gyorsítás már a feltárásnál kezdődik. A harmad osztály fémjeit nem választjuk le, hanem álcázzuk. A pontosságot pedig különböző indikátorok alkalmazásával kívántuk növelni.

Feltárás: a szokásos módon elporított anyagból 0,5 g-ot mérünk be főzőpohárba. Lefedve hozzáadunk 20 ml 1:9 sósavat. A kalcit hidegen is feloldódik, de mégis ajánlatos a melegítés, mely nem vízfürdőn, hanem gázlángon egy percig tartó forralással történik. Az oldatot leszűrjük egy 500 ml-es mérőlombikba. A szűrőt jól kimossuk és a lombikot jelleg töltjük. Eb-

ből a törzsoldatból a várható kalcium, magnézium mennyiségének megfelelően 50-100 ml-t pipettázunk ki. Az oldatot titrálás előtt vízzel felhígítjuk kb. 200-250 ml-re. A hígítás célja, hogy a kalcium kiválását megakadályozzuk, továbbá az oldatban levő színesfémek zavaró hatását csökkentjük. Ha az oldatban jelentősebb mennyiségű ferró-vas van jelen, /WOHLMANN E. 1961/ amit trietanolaminnal nem lehet álcázni, ajánlatos ferri-vas-sá feloxidálni - melegen 1-2 csepp salétromsavval vagy hidegen 1-2 kristály ammóniumperszulfáttal.

Kalcium titrálása

a/ *Patton-Reeder indikátor.* A kimért oldathoz 1-2 csepp niluskék /1 %-os/ indikátort adunk. Beállítjuk az oldat p_H -ját 30 %-os kálium vagy nátrium-hidroxiddal. Majd 2-4 ml lugot adunk még hozzá, hogy biztosítsuk a megfelelő p_H -t. Az 1:4 arányu trietanomalin oldatból 5 ml-t, késhegynyi hidroxilamin-klórhidrátot és káliumcianidot adunk az oldathoz még. Azután Patton-Reeder indikátor /1:100 nátriumkloriddal elkeverve/ jelenlétében a szokásos módon 0,05 mólos komplexonnal megtitráljuk.

b/ *Fluorexon-murexid keverék indikátor.* Titrálás előtt 1-2 csepp metilvörös-indikátor jelenlétében, az oldatot kétszer normál káliumhidroxiddal semlegesítjük. Utána 20-40 ml lugot adunk még hozzá. Ezután tesszük bele az álcázáshoz szükséges vegyszereket a fent leírt módon. Ezt a titrálást ajánlatos 300 ml-es Erlenmeyer lombikban végezni, mivel a fluoreszcencia vastagabb folyadék rétegnél jobban látható. Fluorexon-murexid keverék indikátor összetétele: /WOHLMANN E. 1962/ 1:100 fluorexon, káliumnitrát-ból 10 g - 1:200 murexid, nátriumklorid-ból 5 g. Ez az indikátor keverék az oldatban zöldes-rózsaszín fluoreszcenciát ad, mely ráeső fényben nagyon jól látható. Komplexonnal való titráláskor élesen látszik a végpontnál a fluoreszcencia eltűnése és erős rózsaszínbe való átcsapás. A szín tartós.

1. táblázat

	Gravimetriás meghatározás		Titrimetriás meghatározás			
	tározás		Patton-Reeder	Eriokromf.T.	Fluorexon	Eriokromf.T.
	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %	CaO %	MgO %
Standard mészkő	47,81	0,90	47,79	0,88	47,58 47,61	0,98
Dolomit Zugliget	32,87	17,63	32,34	17,93	32,46 32,34	17,66
Dolomit Gánt	30,91	21,34	31,03	21,30	30,91 30,87	21,76
Dolomit Gellért h.	29,03	20,98	27,59	20,75	28,53	20,83

Kalcium és magnézium együttes titrálása.

A törzsoldatból 50-100 ml-t pipettázunk ki és 10 p_H mellett eriochromfekete T indikátor jelenlétében a fent leirt álcázó anyagok hozzáadása után, komplexonnal titráljuk. A kapott eredményből levonjuk a kalcium értékét és így megkapjuk a magnézium összegét.

A komplexont standard kalcium oldatra állítjuk be.

Tapasztalataink alapján kalcium meghatározásra a fluorexon-murexid keverék indikátor előnyösebb, mivel a Patton-Reeder indikátor esetében és az eriochromfekete T indikátornál is az átcsapási szín kék. Ezt a kétféle kék színt a szemnek szétválasztani nehéz, tehát hibaforrási lehetőséget ad.

Vizsgálati eredményeinket a 1. táblázatban tüntettük fel. Az eredmények a módszer használhatóságát igazolják.

I R O D A L O M

- GUZYNÉ SOMOGYI A. - EMSZT M. 1966: Az aluminium, kalcium és magnézium térfogatos meghatározása kőzetekben. - É. J. 1964: 585-588.
- WOHLMANN E. 1961: Schnellverfahren zur Analyse einfacher Silikate. - Zeitschr. f. Angew. Geol. 7. /10/: 534-539.
- WOHLMANN E. 1962: Über eine Anwendung neuer Indikatoren der Chelatometrie in der Erz - und Silikatanalyse. - Zeitschr. f. Angew. Geol. /5/: 263-267.

T A R T A L O M

DR. FÖL'DVÁRINÉ VOGL MÁRIA: Módszerfejlesztésünk célkitűzései és általános szempontjai.....	3
DR. ZENTAI PÉTER: A szinképelemzés szerepe és alkalmazása a korszerű geokémiai kutatásban.....	7
RISCHÁK GÉZA: Gyors Nb és Ta meghatározás kőzetekben röntgen-fluoreszcenciás szinképelemzéssel.....	17
GUZYNÉ SOMOGYI ARANKA: Kismennyiségű molibdén fotometriás meghatározása szilikátos kőzetekben.....	29
SOHÁNÉ SZALAY KAROLA: Kismennyiségű litium pontos meghatározása a szilikátos kőzetekben.....	37
GUZYNÉ SOMOGYI ARANKA: Kismennyiségű wolfram meghatározása szilikátos kőzetekben.....	47
SOHÁNÉ SZALAY KAROLA: Kismennyiségű réz meghatározása szilikátos kőzetekben.....	53
GUZYNÉ SOMOGYI ARANKA: Kőzetek cirkonium tartalmának meghatározása.....	59
BARABÁSNÉ SERÉNYI ERZSÉBET: Litium meghatározás a Velencei-hegység vizmintáiban.....	65
†DR. CSAJÁGHY GÁBOR: Kőzetek SiO_2 tartalmának meghatározása.	73
DR. EMSZT MIHÁLY-JANKOVITS LÁSZLÓ: Gyors eljárás szilikátos kőzetek kovasav tartalmának meghatározására.....	83
NEMESNÉ VARGA SAROLTA-TOLNAY VERA: Gyors módszer a mészkő és dolomit Ca és Mg tartalmának meghatározására.....	89

