

CHROMBESTIMMUNG IN GESTEINEN DURCH ATOM-ABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

I. RUBEŠKA und M. MIKŠOVSKÝ

Zentralinstitut für Geologie, Prag 7

Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.

Eingegangen am 8. April 1971

Es wird die Chrombestimmung in Silikategesteinen durch Atomabsorptionsspektrometrie beschrieben und störende Einflüsse einer Mehrzahl von Elementen diskutiert. Der Einfluß von Eisen, das sich bei Gesteinanalysen am meisten geltend macht, wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid ausgeschaltet. Die Richtigkeit der Methode wurde durch Analysen von Standardproben kontrolliert.

Über die Chrombestimmung in Gesteinen durch Atomabsorptionsspektrometrie gibt es bisher nur seltene Angaben. Mehrere Mitteilungen wurden der Chrombestimmung in metallurgischen Materialien¹⁻⁵, in Schwermetalloxiden⁶, in Eisenerzen⁷, rauchender Salpetersäure⁸, in Plutoniumnitrat⁹ u.a. gewidmet. Diese Übersicht schließt nicht die Arbeiten ein, die sich mit der Chrombestimmung im biologischen Material und in Wässern befassen.

Die Chrombestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie wird insbesondere durch die Stabilität des Oxids CrO in der Flamme beeinflusst, dessen Dissoziationsenergie zwischen 3,8 bis 5,3 eV angegeben wird. Der höhere Wert erscheint wahrscheinlicher mit Rücksicht auf den verhältnismäßig niedrigen Atomisierungsgrad des Chroms in üblicher Flamme Azetylen-Luft. Gemäß den Messungen von de Galan und Winefordner¹⁰ befinden sich lediglich etwa 6,4% der gesamten Chrommenge in der Form von freien Atomen. Deshalb wird zur Chrombestimmung auch die Flamme Azetylen-Lachgas verwendet, in der die Atomisierung des Chroms besser verläuft¹¹.

Der Anteil der freien Chromatome steigert sich auch durch Erhöhung des Azetylendurchflusses, d.h. durch Steigerung der reduzierenden Eigenschaften der Flamme. Weitere Empfindlichkeitssteigerung kann durch Anwendung eines Dreischlitzbrenners erzielt werden, da in diesem Falle die Sauerstoffdiffusion aus der umgebenden Atmosphäre in der Flamme weniger zur Geltung kommt, als im Falle des üblichen Einschlitzbrenners. In nachstehender Übersicht werden die charakteristischen Chromkonzentrationen ($\mu\text{g/ml}$) angegeben, die einer Absorption von 1% am Perkin-Elmer 303 Gerät unter verschiedenen Bedingungen entsprechen:

	Dreischlitzbrenner	Einschlitzbrenner
Reduzierende Flamme	0,057	0,09
Normale Flamme	0,09	0,4

Es ist deshalb von Vorteil reduzierende Flammen zu verwenden, wenn hohe Empfindlichkeit erreicht werden soll. Unter diesen Bedingungen wird jedoch zugleich die Gefahr von Störungen

erhöht. So haben z.B. bereits Williams und Mitarbeiter¹² beobachtet, daß der depressive Einfluß der Silikat- und Phosphatanionen, der sich in der Oxydationsflamme durch Calciumzusatz verhindern läßt, in der Reduktionsflamme auf ähnliche Weise nur unvollständig beseitigt wird. Der depressive Einfluß von Eisen kann zum Teil durch Aluminiumzusatz, besser jedoch durch Zusatz von Ammoniumchlorid entsprechend einer Konzentration von 1—2% in zerstaubter Lösung beseitigt werden². Einen ähnlichen Einfluß weisen auch die Alkali- und Erdalkalichloride auf, ihre Wirkungsweise ist aber schwächer¹³. Nach Elrod und Ezell⁵ läßt sich der depressive Einfluß von Titan und Aluminium bei der Chrombestimmung in Aluminiumlegierungen und Aluminiumsalzen durch Zusatz von etwa 1% Kaliumperoxidisulfat zur analysierten Lösung beheben. Zur Unterdrückung der Störungen wird dabei Oxydationsflamme verwendet. Zur Chrombestimmung in Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer- und Nickeloxiden wurde eine reduzierende Flamme und Zusatz von 2% Kaliumpyrosulfat zur Lösung empfohlen⁶, wodurch der störende Einfluß von 100 mg/l Nickel, 200 mg/l Eisen und Kobalt und 100 mg/l Aluminium ausgeschaltet werden konnte.

In dieser Arbeit haben wir uns mit der Untersuchung der störenden Einflüsse und ihrer Beseitigung in der Reduktionsflamme bei der Chrombestimmung befaßt, um die höchste Bestimmungsempfindlichkeit zu erzielen.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Geräte und Chemikalien

Es wurde das Atomabsorptionsspektrometer Modell 303 der Fa. Perkin-Elmer mit einem Dreischlitzbrenner für die Flamme Azetylen-Luft verwendet. Für die Messungen äußerst niedriger Absorptionswerte wurde der Linienschreiber Servogor und Skalenausdehnung benutzt. In der Tabelle I sind die Durchflußgeschwindigkeiten der Gase angegeben. Standardlösung von Cr(VI) wurde aus Kaliumbichromat, Standardlösung von Chrom(III) aus Kaliumbichromat durch Reduktion mit Methanol hergestellt¹⁴. Der Chromgehalt beider Lösungen war 1 mg/ml.

Bei der Verfolgung der störenden Einflüsse wurden durchwegs Chloride der betreffenden Elemente benutzt, mit Ausnahme des Aluminiums, das als Nitrat zugesetzt wurde. Sämtliche verwendete Verbindungen waren vom Reinheitsgrad p.a. Die analysierten Lösungen enthielten 5 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure je 100 ml. Diese Menge ist in analysierten Lösungen nach saurem Aufschluß zugegen und setzt zugleich auch den Einfluß unterschiedlicher Anionemengen herab, die mit dem störenden Element zugesetzt werden.

Störende Einflüsse

Von den üblichen Elementen zeichnet sich Eisen durch den größten störenden Einfluß auf die Chrombestimmung aus. Bereits bei Gehalten, die mit dem Chromgehalt vergleichbar sind, kommt es zur Signalherabsetzung, die in der Reduktionsflamme ausgeprägter ist, als in stöchiometrischer Flamme (Abb. 1). In stöchiometrischer Flamme ist die Gegenwart von Eisen ohne Einfluß auf Chrom(III), der Einfluß auf Chrom(VI) ist sehr klein. Diese Angaben betreffen Messungen in 6 mm-Höhe über Brennerkopf.

In Abb. 2 sind Flammenprofile für Chrom für drei verschiedene Eisenkonzentrationen angegeben, d.h. Abhängigkeit des Signals vom Abstand von dem Brennerkopf.

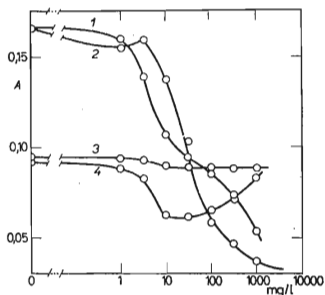


ABB. 1

Einfluß von Eisen auf die Atomabsorption von Cr(VI) (1, 4) und Cr(III) (2, 3)

3 $\mu\text{g/ml}$ Cr. 1, 2 Stark reduzierende Flamme, 3, 4 stöchiometrische Flamme.

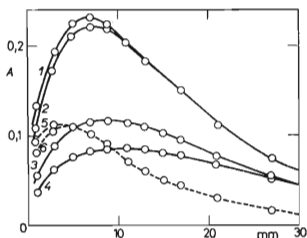


ABB. 2

Flammenprofile von Cr(VI)

3 $\mu\text{g/ml}$ Cr. 1—4 Stark reduzierende Flamme; 5, 6 stöchiometrische Flamme. 1 Cr + NH_4Cl bzw. Cr + NH_4Cl + 1 mg/ml Fe; 2 und 5 Cr; 3 Cr + 100 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 4 und 6 Cr + 1 mg/ml Fe.

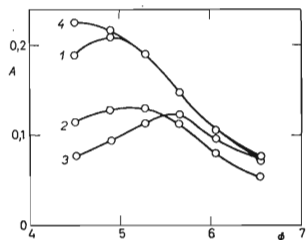


ABB. 3

Einfluß der Azetylendurchflußgeschwindigkeit auf die Chromabsorption

Φ Verhältnis der Durchflußgeschwindigkeit Luft-Azetylen. 1 Cr(VI); 2 Cr(VI) + 100 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 3 Cr(VI) + 1000 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 4 Cr(VI) + 1000 $\mu\text{g/ml}$ Fe + NH_4Cl .

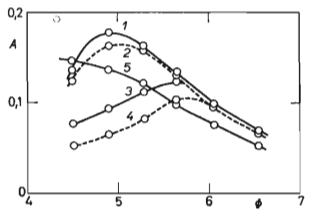


ABB. 4

Einfluß der Azetylendurchflußgeschwindigkeit auf die Absorption von Cr(VI) und von Cr(III)

Φ s. Abb. 3. 1 Cr(VI) bzw. Cr(VI) + NH_4Cl + 1000 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 2 Cr(III); 3 Cr(VI) + 1000 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 4 Cr(III) + 1000 $\mu\text{g/ml}$ Fe; 5 Cr(VI) + 5000 $\mu\text{g/ml}$ Al.

Es ist zu ersehen, daß das Flammenprofil dasgleiche bleibt sowohl in Gegenwart von Eisen, als auch in dessen Abwesenheit, wenn die Lösung Ammoniumchlorid enthält. In stöchiometrischer Flamme hat die Gegenwart von Eisen nur geringfügige Änderungen zur Folge und dies nur in unterstem Teil der Flamme.

In Abb. 3 und 4 sind die Abhängigkeiten des Signals für Chrom vom Verhältnis Luft–Azetylen dargestellt. Es kommt hervor, daß der störende Einfluß von Eisen erst dann zur Geltung kommt, wenn das Verhältnis der Durchflußgeschwindigkeit einen gewissen Wert unterschreitet. Dieser Wert ist desto niedriger, je niedriger der Eisengehalt, und umgekehrt. Wenn man den Einfluß auf Cr(III) und Cr(VI) vergleicht, so ist zu ersehen, daß Cr(III) mehr beeinflusst wird. Dies läßt darauf schließen, daß der Störung die Reduktion von Cr(VI) vorangeht.

Der störende Einfluß von Aluminium ist wesentlich einfacher. In stöchiometrischer Flamme kommt die Gegenwart von Aluminium lediglich durch einen schwachen depressiven Einfluß zum Vorschein, wahrscheinlich in Folge der Verlangsamung der Verdampfung durch den Blockierungseffekt. In der Reduktionsflamme kommt es vorerst zum geringen Aufstieg des Signals für Chrom, das erst bei höheren Aluminiumkonzentrationen unterdrückt wird (Abb. 5). Durch Zusatz von Ammoniumchlorid kann der störende Einfluß von Aluminium nicht beseitigt werden. Die Gegenwart von Phosphationen hat ebenfalls eine Herabsetzung des Signals für Chrom zur Folge, und zwar in höherem Maße in der reduzierenden Flamme. Der Verlauf ist jedoch in beiden Fällen der gleiche. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid wird dieser störende Einfluß in hohem Maße beseitigt.

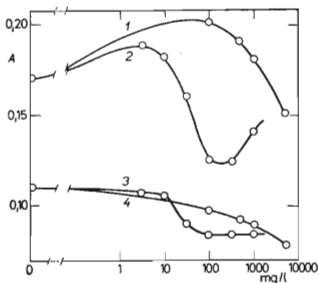
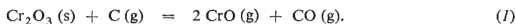


Abb. 5

Einfluß von Aluminium (1, 4) und von Phosphat (2, 3) auf die Absorption von Cr(VI)
1, 2 Stark reduzierende Flamme; 3, 4 stöchiometrische Flamme.

Diese Ergebnisse unterscheiden sich einigermaßen von den Angaben von Yanigisawa¹⁵ und Mitarbeitern, die die Einflüsse von höchstens 100 µg/ml an störenden Elementen betreffen und zwar in Lösungen ohne überschüssige Chlorwasserstoffsäure. In der erwähnten Arbeit wurde z.B. festgestellt, daß durch Gegenwart von Eisen die Absorption von Cr(VI) gesteigert und diejenige von Cr(III) herabgesetzt wird. Im Gegenteil haben wir in der Reduktionsflamme lediglich einen herabsetzenden Einfluß von Eisen beobachtet. Diese Differenzen könnten auf apparative Faktoren zurückgeführt werden.

Bei der Interpretierung der störenden Einflüsse hat man die Reaktionen zu berücksichtigen, die bei der Verdampfung des Lösungsmittels aus den Aerosolteilchen und nach der Verdampfung in fester Phase ablaufen. Das Endprodukt bei der Verdampfung wäßriger Lösungen hydratisierter Salze von Cr(III) wie auch von Cr(VI) ist Chrom(III)-oxid¹⁶, dessen Siedetemperatur bei 3000°C (s.¹⁷) liegt; deswegen kann seine Verdampfung bei der Temperatur der Luft-Azetylen-Flamme nur in geringem Maße verlaufen. In der Flamme kann es jedoch auch zur Reduktion der Teilchen von Cr(III)-oxid kommen. Kelly und Padley¹⁸ haben in der Wasserstoffflamme, in die Chrom(VI)-säure zerstaubt wurde, auch Teilchen von Chrom(II)-oxid gefunden. Bei der Verdampfung von Chromverbindungen kommt es wohl auch zur Reduktion, z.B.:



Darauf lassen auch die Flammenprofile des Chroms in reduzierender und in stöchiometrischer Flamme schließen. Der aufsteigende Teil der Flammenprofile entspricht dem Bereiche der Verdampfung und ist im Falle der reduzierenden Flamme wesentlich größer.

In Gegenwart des Eisens kommt es offensichtlich zur Bildung eines stabilen Chromits vom Spinell-Typus, $\text{Fe}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$, in welchem Eisen sowohl zweiwertig als auch dreiwertig vorliegen kann. Die Chromitbildung erfolgt leicht bereits bei der Temperatur von 580°C direkt aus Bichromat¹⁶ gemäß (2):



Chrom wird aus diesem Chromit wesentlich schwieriger freigesetzt als aus seinem Oxid. Zur Chromitbildung kommt es leichter in reduzierender Flamme, bei höherem Eisengehalt und falls das Chrom als dreiwertig vorliegt (Abb. 3, 4). Im Vergleich mit Eisen ist im Falle des Nickels die Herabsetzung des Signals für Chrom etwa die halbe, der Einfluß von Kobalt ist etwa zwischen diesen zwei Werten.

Die Wirkungsweise des Ammoniumchlorids bei der Unterdrückung dieses störenden Einflusses läßt sich durch die Bildung stabiler Amminkomplexe des dreiwertigen Chroms erklären. Beim Erwärmen von Ammoniumbichromat mit Ammoniumchlorid und mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich ein Gemisch von Komplexen $\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ und $\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (s.¹⁷). Es kommt dabei zur Beseitigung des überschüssigen Anteils des Hydratwassers und bei fortschreitendem Erwärmen zur Bildung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid, das bei 1300°C zu sublimieren anfängt. Wenn in den Aerosolteilchen Wasser abwesend ist, kann die Hydrolyse, ferner die Oxidbildung und deswegen auch die Chromitbildung nicht erfolgen. Die Wirkungsweise des Ammoniumchlorids kann nicht durch explosive Verdampfung

und durch Zerplatzen der festen Aerosolteilchen erklärt werden, da es den Aluminiumeinfluß nicht bewirkt.

Bei der Analyse von Silikatproben kommt praktisch lediglich der störende Einfluß von Eisen in Erwägung. Die Konzentration von Aluminium und sonstiger störenden Elemente, erreicht üblicherweise nicht die Grenze, wo sich ihr Einfluß bemerkbar machen könnte. Bei den üblichen Einwaagen von 1 g Probe je 100 ml Lösung lassen sich Silikate mit 50% Aluminiumoxid analysieren.

Arbeitsvorgang

0,5—1,0 g Probe werden in einer Platin- oder Teflonschale mit 5—10 ml Flußsäure und 0,5 ml Perchlorsäure aufgeschlossen. Das Volumen von zugesetzter Perchlorsäure soll nicht 1 ml überschreiten, sonst können Verluste an Chrom vorkommen. Es wird zu ersten Dämpfen der Perchlorsäure eingeeengt, erneut mit 5 ml Flußsäure und beim Erscheinen der Perchlorsäuredämpfe mit 5 ml gesättigter Borsäurelösung zur Beseitigung der Fluoridreste versetzt. Das Gemisch wird zur Trockene eingedampft. Der trockene jedoch nicht geglühte Rest wird mit 10—15 ml destilliertem Wasser in der Wärme aufgenommen, anschließend mit 5 ml konzentrierter Chlowsasserstoffsäure versetzt, in einen 100 ml Meßkolben übergeführt und zur Marke mit Wasser ergänzt. Diese Vorratslösung kann zur Bestimmung einzelner Elemente benutzt werden. Im Falle der Chrombestimmung wird ein Anteil mit einem Zehntel des resultierenden Volumens von 2%iger Ammoniumchloridlösung vermischt. Vergleichslösungen enthalten 0,1—20 µg/ml Chrom in Form von Kaliumbichromat und 0,2% Ammoniumchlorid. Zur Messung wird eine reduzierende Flamme benutzt (Tab. I). Für äußerst niedrige Chromgehalte kann auch stark reduzierende Flamme und Schreiber mit entsprechender Skalenausdehnung benutzt werden.

TABELLE I

Benutzte Durchflußgeschwindigkeiten der Gase

Andere Bedingungen laut Empfehlung des Erzeugers¹⁴ benutzt.

Flamme	Luft		Azetylen		$\Phi = F_L/F_A$
	d^a	$F_L, \text{l/min}$	d^a	$F_A, \text{l/min}$	
Stark reduzierende	8	18,5	9,5	3,85	4,8
Reduzierende	8,5	19,5	9,0	3,6	5,4
Stöchiometrische	9	20,3	8,6	3,4	6

^a Teilchen der Durchflußmesserskala.

Richtigkeit und Genauigkeit

Die Genauigkeit wurde aus sechsfach wiederholten Analysen samt Aufschluß bei vier Proben ausgewertet. Die relative Standardabweichung für Chromkonzentrationen etwa 0,007%

war 0,025. Dies entspricht bei zwanzig Freiheitsgraden mit statistischer Sicherheit von 95% einem Intervall von $\pm 0,0502$. Die Richtigkeit der Bestimmungen wurde mit Hilfe der Gesteinstandarde kontrolliert (Tab. II).

TABELLE II

Vergleich der Ergebnisse der Chrombestimmung in Gesteinstandarden

Probe	Gefunden, % Cr	Empfohlener Wert, % Cr
W-1 Diabas ^a	0,012	0,012
G-2 Granit ^a	0,00084	0,0009
GSP-1 Granodiorit ^a	0,0013	0,0013
BCR-1 Basalt ^a	0,0012	0,0016
T-1 Tonalit ^b	0,0024	0,0024
DR-1 Diorit ^c	0,0040	0,0045
Syenit 2 ^d	0,00072	<0,001
Syenit 3 ^d	0,00042	<0,001
SU-1 sulfidisches Erz ^d	0,037	0,037
GM Granit ^e	0,0010	0,0009
Basalt ^e	0,012	0,011
Schiefer ^e	0,0083	0,0070

^a U.S. Geological Survey; ^b Geological Survey of Tanganyika; ^c Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques Nancy; ^d Spectroscopy Society of Canada; ^e Zentrales Geologisches Institut Berlin.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das beschriebene Verfahren liefert richtige und genügend genaue Ergebnisse. Der wichtigste Vorteil liegt darin, daß zur Chrombestimmung die Lösung nach saurem Aufschluß benutzt wird. In dieser Lösung können zugleich mehrere andere Neben- und Spurenelemente bestimmt werden, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner Zn, Cu, Mn, Fe, Pb.

LITERATUR

1. Kinson K., Hogges R. J., Belcher C. B.: *Anal. Chim. Acta* 29, 134 (1963).
2. Barnes L.: *Anal. Chem.* 38, 1083 (1966).
3. Knight D. M., Pyzyna M. K.: *Atomic Absorp. Newsletter* 8, 129 (1969).
4. Korovin Y. I., Kuchumov C. A., Pronin I. S.: *Zavodskaja Lab.* 32, 704 (1966).
5. Elrod B. B., Ezell J. B.: *Atomic Absorp. Newsletter* 8, 40 (1969).
6. Vogliotti F. L.: *Atomic Absorp. Newsletter* 9, 123 (1970).

7. Endo V., Hata T., Nakahara V.: *Bunseki Kagaku* 18, 833 (1969).
8. Lundy R. G., Watje W. F.: *Atomic Absorp. Newsletter* 8, 124 (1969).
9. Ganivet M., Benhamon A.: *Anal. Chim. Acta* 47, 81 (1969).
10. de Galan L., Winefordner J. D.: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 7, 251 (1967).
11. Medliu J. H., Suhn N. H., Bodkin J. B.: *Atomic Absorp. Newsletter* 8, 25 (1969).
12. Williams C. H., David D. J., Ismaa O.: *J. Agr. Sci.* 59, 381 (1962).
13. Giammarise A.: *Atomic Absorp. Newsletter* 5, 113 (1966).
14. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Perkin-Elmer, Norwalk 1968.
15. Yanagisawa M., Suzuki M., Takeuchi T.: *Anal. Chim. Acta* 52, 386 (1970).
16. Duval C.: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Elsevier, Amsterdam 1963.
17. Pascal P.: *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, S. 462. Masson et Cie, Paris 1969.
18. Kelly R., Padley P. J.: *Nature* 216, 258 (1967).

Übersetzt von Z. Veselská.