

# Eine spektrochemische Analysenmethode zur Erfassung geringster Arsenspuren in Wolframmineralien\*

Von

**Z. G. Hanna**

Aus dem National Research Centre, Kairo

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Juni 1963)

Es wird ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Arsenspuren in Wolframmineralien beschrieben, das auf einem chemischen Anreicherungsverfahren beruht. Das Arsen wird in eine Magnesiumoxyd-Matrix übergeführt und mit der Lochkohlenmethode aufgenommen. Die Nachweisempfindlichkeit beträgt etwa 0,0001%  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der Ausgangsprobe bei einem Anreicherungsverhältnis von 1:15. Als Bezugsselement bewährt sich Indium, welches Reproduzierbarkeiten von  $\pm 6\%$  und besser liefert.

Unter den in Wolframmineralien enthaltenen Spuren kommt dem Arsen besondere Bedeutung zu, wenn das Erz zur Herstellung von Ferrowolfram verwendet werden soll. In vorgehenden Arbeiten konnte aber weder im Wolframit<sup>1</sup> noch im Scheelit<sup>2</sup> der Arsengehalt spektralanalytisch auf direktem Wege mit befriedigender Nachweisgrenze bestimmt werden. Inzwischen erschien eine Arbeit von *J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*<sup>3</sup>, welche das Arsen aus Wolframatlösungen durch Phosphatfällung anreichern. Die Arsenatbestimmung erfolgte sodann mikrotitrimetrisch. *W. S. Clabaugh* und *A. Jackson*<sup>4</sup> entwickelten eine Methode für die Bestimmung von Arsen in Silikaten und Phosphaten mit Hilfe einer Extraktion des Arsenatkomplexes durch Isobutylketon und nachfolgender spektralphotometrischer Analyse.

\* Herrn Doz. Dr. *E. Schroll* zu seinem Besuch in Kairo.

<sup>1</sup> *K. Rossmannith* und *Z. G. Hanna*, Mh. Chem. **90**, 76 (1959).

<sup>2</sup> *K. Rossmannith* und *Z. G. Hanna*, Mh. Chem. **91**, 238 (1960).

<sup>3</sup> *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 169.

<sup>4</sup> *W. St. Clabaugh* und *A. Jackson*, J. Research Natl. Bureau Stand. **62**, 201—205 (1959).

Für die spektralanalytische Methodik ist der Linienreichtum der Hauptbestandteile der Erze, Eisen, Mangan und Wolfram, bei Spektrographen mittlerer Dispersion störend. So ist wohl die Linie As 2349,84 relativ am empfindlichsten, aber sie wird durch die Wolframlinie 2349,82 gestört. Die Verwendung anderer Arsenlinien erscheint aussichtslos, da diese wesentlich schwächer und ebenfalls gestört sind, wie aus den Tabellenwerken ersichtlich ist.

### Chemische Anreicherungsverfahren

Auf Grund dieser Gegebenheiten erschien eine vorhergehende chemische Anreicherung des Arsens vorteilhaft, bei der das zu bestimmende Element zunächst von den störenden Begleitelementen abgetrennt und sodann quantitativ in eine für die Spektralanalyse günstige Matrix gebracht werden kann. Als Träger für Arsen wurde Magnesiumhydroxyd gewählt. Das daraus durch Verglühen erhaltene Oxyd besitzt eine zufriedenstellende Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit. Es wurde mit einem Anreicherungsverhältnis von 1:15 gearbeitet, indem von 300 mg Probe ausgegangen und der Arsengehalt in 20 mg MgO angereichert wurde. Nach verschiedenen Versuchen hat sich folgende Methode als zweckmäßig erwiesen:

300 mg der gut gepulverten Probe wurden in einem Nickeltiegel mit 4 g einer Mischung aus gleichen Teilen  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und Natriumkaliumcarbonat 30 Min. lang bei niedriger Temperatur geschmolzen und 5 Min. im Tiegelofen auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Der Tiegelinhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser in ein Becherglas übergeführt und gut ausgekocht.

Nach Abfiltrieren des Eisenhydroxydschlammes und Waschen mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (es war doppelte Filtration nötig) wurde abgekühlt, mit etwa 9 ml konz. HCl auf pH 4 gebracht und das  $\text{CO}_2$  verkocht. Darauf wurde die Lösung auf rund 10 ml eingeeengt. Auch bei vorsichtiger Neutralisation fiel oft ein Niederschlag aus, der filtriert werden mußte. Dem Filtrat wurde 1 ml einer Lösung zugesetzt, die 15,6 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 4 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 150 ml Wasser enthielt, entsprechend 20 mg Mg pro ml, außerdem 0,5% Indiumoxyd. Sodann wurde mit 15 ml konz.  $\text{NH}_3$  tropfenweise unter Rühren gefällt. Nach 10stdg. Stehenlassen wurde der Niederschlag, der das gesamte Arsen und das Bezügelement enthielt, abfiltriert, mit einer 1proz. ammoniakal. Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4mal gut gewaschen und in einem Platintiegel bei  $800^\circ\text{C}$  verglüht.

Der Glührückstand diente für die spektralanalytische Bestimmung.

### Das spektralanalytische Verfahren

Es stand ein mittlerer Quarzspektrograph (Zeiss Q 24) zur Verfügung. Zur Anregung war eine Gleichstromquelle vorhanden und für die Schwärzungsmessungen ein Schnellmikrophotometer (Zeiss-Modell II). Mit dieser Ausrüstung erwies sich folgende Arbeitstechnik als geeignet:

Spektrograph:	Zeiss Q 24 mit Sechsstufenfilter (100, 40, 16, 10, 6 bzw. 4% Durchlässigkeit).
Spaltbreite:	0,01 mm.
Zwischenabbildung:	2800 Å, Blende 5.
Anregung:	Gleichstromdauerbogen 6 A/220 V, Elektrodenabstand 3 mm.
Elektroden:	Anode: Ø 5 mm (Spektralkohle RW III) 15 mm lang, Bohrung Ø 3 mm, 7 mm tief. Kathode: 15 mm lang, spitz.
Belichtungszeit:	60 sec.
Platten:	Agfa Spektralplatten, Gelb, Extra Hart 6 × 24 cm.
Entwicklung:	Metol-Hydrochinon Entwickler, 7 Min. bei 20° C ± 0,2° mit Bewegung. Fixieren 10 Min. bei 20° C.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Gradation der verwendeten Platten wurde unter den beschriebenen Entwicklungsbedingungen bestimmt. Es ergab sich, daß der  $\gamma$ -Wert vom kürzeren zum längeren Wellenlängenbereich nur von 0,95 bis 1,06 anstieg und im Bereich zwischen 2300 und 3000 Å und in der Mitte des Spektrums weitgehend konstant blieb.

Zur Aufstellung der Platten-Eichkurve wurde auf jede Platte mit einem Sechsstufenfilter bekannter Durchlässigkeit ein Eisenspektrum mit 25 sec Belichtungszeit aufgenommen, von dem mehrere Linien in drei Wellenlängenbereichen um 2300 Å herum durchgemessen wurden.

Die Galvanometerausschläge wurden doppelt logarithmisch gegen die Filterdurchlässigkeiten aufgetragen. Je eine Triplet-Gruppe des Eisenspektrums lieferte eine Eichkurve. Die so erhaltenen drei Platten-Eichkurven wurden zu einer vereinigt, die vor allem im Gebiet schwächerer Intensitäten ausreichend genau war. Nachprüfung auf verschiedenen Platten ergab stets einen gleichen  $\gamma$ -Wert.

Mit Hilfe der Platten-Eichkurve wurden die relativen Intensitäten der Linienpaare des Arsens und des Bezugselementes Indium ermittelt. Die relativen Intensitäten wurden in üblicher Weise doppelt-logarithmisch gegen die Konzentration aufgetragen (bezüglich der photometrischen Auswertungsmethode siehe *W. C. Pierce* und *N. H. Nachtrieb*<sup>5</sup> sowie *I. R. Churchill*<sup>6</sup>). Eine Korrektur auf geringste Arsenspuren, die durch das chemische Anreicherungsverfahren eingeschleppt werden können, erfolgte nach *J. Cholak* und *R. V. Story*<sup>7</sup>.

Sämtliche Proben gelangten vierfach zur Aufnahme. Der mittlere Fehler läßt sich nach der bekannten Formel von *H. Kaiser* und *H. Spekker*<sup>8</sup> errechnen. Tab. 1 zeigt die ausgewählten Arsen- und Indiumlinien mit der Nachweisgrenze jeder Arsen-Linie unter den oben angegebenen Anreicherungsbedingungen.

Für die Auswahl des Bezugselementes wurden vorher folgende Untersuchungen vorgenommen.

<sup>5</sup> *W. C. Pierce* und *N. H. Nachtrieb*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 774 (1941).

<sup>6</sup> *I. R. Churchill*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 653 (1944).

<sup>7</sup> *J. Cholak* und *R. V. Story*, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 502 (1942).

<sup>8</sup> *H. Kaiser* und *H. Spekker*, Z. Analyt. Chem. **149**, 46 (1955).

Eine genau abgewogene Menge Arsen trioxyd wurde aufgelöst, mit dem entsprechenden Volumen dieser Lösung eine Magnesiastandardlösung, wie oben, versetzt, mit konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert und verglüht. Das so hergestellte  $\text{MgO}$  enthielt 0,3%  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Zur Kontrolle

Tabelle 1

As	Nachweisgrenze	In
2288,12	1 ppm	2560,23
2349,84	1 ppm	2560,23
2456,53	20 ppm	2560,23
2744,99	20 ppm	2710,26
2860,45	3 ppm	2710,26
2898,71	20 ppm	2932,62

wurde das Arsen aus einer  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung in der beschriebenen Weise angereichert, welche mit 0,02%  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Form einer Arsenatlösung versetzt worden war.

Das so erhaltene  $\text{MgO}$  wurde unter denselben Bedingungen aufgenommen. Zwar zeigte das Arsen praktisch die gleiche Intensität wie in der direkt hergestellten Oxydprobe, aber die Intensität des Magnesiumspektrums war stark verändert. Das Hauptelement erwies sich daher als Standard überhaupt nicht geeignet.

## Auswahl des inneren Standards

In den Fahrspetrogrammen zeigten Indium und Gallium ein dem Arsen ähnliches Verhalten, so daß eine Magnesiastandardlösung hergestellt wurde, die auf je 20 mg  $\text{MgO}$  0,5%  $\text{In}_2\text{O}_3$  und 0,5%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  enthielt. Mit Hilfe dieser Lösung wurde aus der Natriumwolframatlösung mit 0,02%  $\text{As}_2\text{O}_3$  das Arsen in üblicher Weise angereichert und die erhaltenen Oxydproben (insgesamt 20) aufgenommen. Tab. 2 zeigt den mittleren Fehler der angegebenen Linien allein sowie den Fehler des Arsens, bezogen auf diese Linien.

Tabelle 2

	As 2349,84	Ga 2450,07	Ga 2500,17	In 2560,23	2710,26
Absolut	9,3%	12,0%	19,5%	9,8%	14,0%
Relativ	—	10,5%	19,0%	4,7%	5,4%

Aus der Tab. 2 ist die gute Eignung der Linien In 2560,23 und In 2710,26 zu erkennen. Das günstige Verhalten des Indiums zeigt sich auch in Streudiagrammen nach *Holdt*<sup>9</sup>. Die Punkte nehmen bei Gallium als Standard eine wesentlich größere Fläche ein als bei Indium.

<sup>9</sup> *G. Holdt*, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 286.

Verdampfungsstudien ergaben, daß das Arsen wie das Indium unter den obigen Bedingungen nach etwa 50 sec völlig verdampft ist. Es wurde daher eine Belichtungszeit von 60 sec gewählt.

Als vorteilhaft erwies es sich, die Tiefe der Bohrung zu erhöhen, um eine selektivere Destillation zu erhalten.

Da sich gezeigt hatte, daß die durch die chemische Anreicherung erhaltenen Arsen-Intensitäten mit denen von direkt hergestellten MgO-Standards gut übereinstimmten, sollte zunächst die mit solchen Oxydproben erhaltene

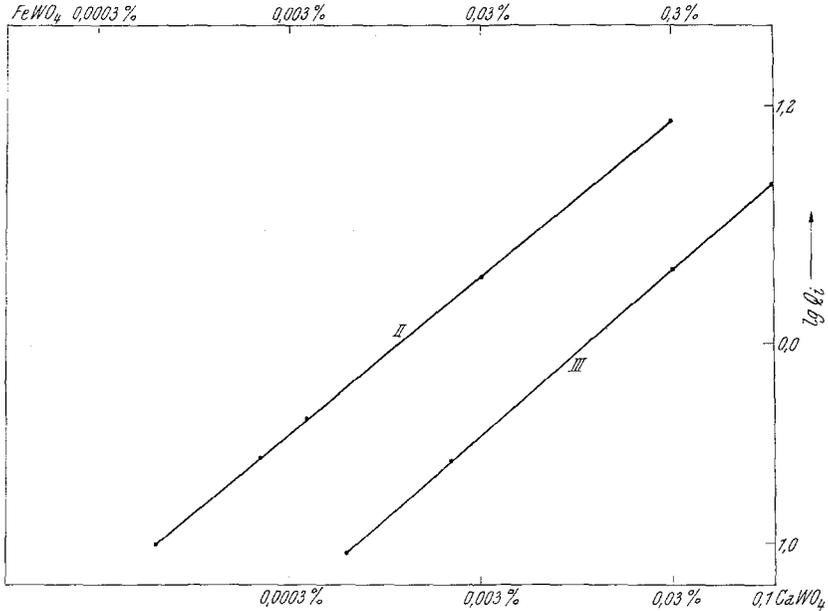


Abb. 1

Konzentrations-Eichkurve sowohl für die Analyse von Wolframiten als auch für die von Scheeliten angewendet werden.

Durch Verreiben von synth. Wolframit mit der entsprechenden Menge des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Verdünnen wurden Eichproben mit Gehalten von 0,02, 0,002, 0,0002 und 0,0001% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt. Je 300 mg davon wurden aufgeschlossen, der Anreicherung unterworfen und die Oxydproben unter vorsichtigem Druck in die Bohrung der Elektroden eingefüllt. Um hernach etwaige Arsenverunreinigungen besser korrigieren zu können, wurde auch die Matrix in derselben Weise behandelt.

Die Eichproben und die reine Matrix wurden je viermal aufgeschlossen, aufgenommen und aus den Intensitäten von As 2349,84 und In 2560,23 eine Konzentrations-Eichkurve aufgestellt (Kurve II, Abb. 1). Eine Korrektur in der Höhe von 0,00004% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mußte wegen Benutzung von Geräteglas und Spuren As in den Chemikalien am Endergebnis angebracht werden. In gleicher Weise wurde beim Scheelit vorgegangen (Kurve III, Abb. 1).

Die Korrekturwerte waren hier ebenso hoch wie bei Wolframit. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. (Die Zahlen sind Mittelwerte aus allen Proben):

Tabelle 3

Probe	In 2460,23	Fehler $Q_i$	Mg 2783,91	mg
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> I	2,5	5,8%	14,0	22,5
Wolframit II	1,95	7,4%	8,7	23,0
Scheelit III	1,73	4,2%	7,2	24,0

Hieraus geht hervor, warum die Kurven II und III parallel verschoben sind, obwohl die Arsen-Intensitäten praktisch gleich geblieben sind: Die veränderte Intensität des Indiums war die Ursache. Da die Intensitätsverminderung des Indiums mit einer ebensolchen des Magnesiums verknüpft ist, vermuten wir, daß das Mg(OH)<sub>2</sub> wegen eines Überschusses von NH<sub>4</sub>Cl nicht vollständig ausgefallen ist. Dies hat wohl gleichfalls das Fällungsverhalten des Indiums beeinflußt. Die Kurve für Scheelit (III) zeigt eine geringere Neigung als die für Wolframit, Selbstabsorption tritt früh auf, sodaß eine schwächere Arsenlinie für höhere Konzentrationen verwendet werden sollte. Bei Scheelit ist die Reproduzierbarkeit besser als bei Wolframit, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der direkten Spektralanalyse dieser Minerale. Unter den gewählten Anreicherungsverhältnissen sind noch etwa 0,00005% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfaßbar.

Versuche zeigten, daß die ausgearbeitete Arsenbestimmung auch für Ferrowolfram anwendbar ist, doch wäre hierfür die Aufstellung einer eigenen Eichkurve angebracht.