

Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe
Chemische Analyse
von Alumosilicaten der Feinkeramik
Bestimmung des Gesamtgehaltes an Eisen und Mangan
durch Atomabsorptionsspektrometrie

DIN
51 083
Teil 6

Testing of ceramic materials; chemical analysis of alumosilicates;
determination of the iron and manganese content
by atomic absorption spectrometry
Essai des matières premières et matériaux céramiques;
analyse chimique des produits silico-argileux;
dosage du fer et du manganèse par spectrométrie d'absorption atomique

Ersatz für Ausgabe 11.79

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten Massenanteile in Prozent.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamteisen- und Gesamtmengehaltes in oxidischen Roh- und Werkstoffen für Keramik, z. B. Feldspäten, Kaolinen, Tonen usw. fest. Das Verfahren kann für Proben angewendet werden, die 20 bis 90 % Silicium(IV)-oxid, nicht mehr als 45 % Aluminiumoxid und keine besonders schwer aufschließbaren Bestandteile, z. B. Korund, enthalten.

Bei Anwesenheit von schwer aufschließbaren Substanzen ist der Aufschluß A mit Natriumcarbonat-Dinatriumtetraborat nach DIN 51 083 Teil 3 anzuwenden.

Anmerkung 1: Bei besonderer analytischer Sorgfalt und Erfahrung können Eisen und Mangan auch in herkömmlichen Gläsern und Glasuren bestimmt werden.

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung für Massenanteile Eisen(III)-oxid von 0,005 bis 3 % und für Massenanteile Mangan(II)-oxid von 0,005 bis 0,5 % jeweils mittels AAS.

Anmerkung 2: Die photometrische Bestimmung des Gehaltes an Eisen aus der nach DIN 51 083 Teil 3 erhaltenen Aufschlußlösung B der Probe kann als 1,10-Phenanthrolin-Komplex nach DIN 51 070 Teil 5 erfolgen. Die photometrische Bestimmung des Mangans kann nach DIN 51 070 Teil 6 als Permanganat nach Oxidation mit Kaliumperiodat erfolgen.

2 Begriffe

Meßlösung:

Jede Lösung, die unmittelbar der Messung zugeführt wird (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Stammlösung:

Lösung geeigneter Zusammensetzung, die das zu bestimmende Element in hoher und bekannter Konzentration enthält. Aus der Stammlösung werden durch Verdünnen die Bezugslösungen hergestellt (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Bezugslösung: (Standardlösung)

Lösung, die das zu bestimmende Element in bekannter Konzentration und je nach Erfordernis die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien und die die Messung beeinflussenden Bestandteile in gleicher oder ähnlicher Konzentration wie die zu analysierende Probe enthält (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Leerwertlösung:

Lösung, die die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien und die die Messung beeinflussenden Bestandteile in gleicher oder ähnlicher Konzentration wie die zu analysierende Probe enthält, der jedoch ausdrücklich nicht das zu bestimmende Element zugefügt ist (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Blindwertlösung:

Lösung, die die bei der Erstellung der Probenlösung verwendeten Chemikalien ohne die zu analysierende Probe enthält (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Nullwertlösung:

Lösung, die zum Einstellen des Nullpunktes dient. Sie kann das Lösungsmittel, die Blindwertlösung oder die Leerwertlösung sein (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Probenlösung:

Lösung, die nach Behandeln der zu analysierenden Probe nach Analysenvorschrift entstanden ist. Sofern keine weiteren Verfahrensschritte erforderlich sind, ist sie bereits Meßlösung (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

Bezugsfunktion:

Mathematische Beziehung zwischen dem Meßwert A und dem zu bestimmenden Gehalt, z. B. Massenkonzentration β , Massenanteil w (siehe DIN 1310) oder der Masse m

$$A = f(\beta); \quad A = f'(w); \quad A = f''(m).$$

Diese Beziehungen gelten für das angewendete Verfahren und das für die Messung benutzte Spektrometer. Die graphische Darstellung der Bezugsfunktion ist die Bezugskurve (aus: DIN 51 401 Teil 1/12.83).

3 Kurzbeschreibung der Verfahren

In einem aliquoten Teil der nach DIN 51 083 Teil 3 erhaltenen Aufschlußlösung B der Probe wird der Eisen- bzw. Mangan Gehalt durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) entweder nach dem Bezugskurvenverfahren oder nach dem Standard-Additionsverfahren ermittelt.

4 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

— Atomabsorptionsspektrometer für Flammenbetrieb

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

5 Reagenzien

Es gelten die Festlegungen in DIN 51083 Teil 1.

- Eisen-Stammlösung: Handelsübliche Eisen-Standardlösung mit einer Eisenkonzentration von 1 g/l.
- Eisen-Standardlösung I: 10,0 ml der Eisen-Stammlösung werden in einem 100-ml-Meßkolben mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Lösung enthält 0,1 mg Eisen.
- Eisen-Standardlösung II: 10,0 ml der Eisen-Standardlösung I werden in einem 100-ml-Meßkolben mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Lösung enthält 0,01 mg Eisen.
- Mangan-Stammlösung: Handelsübliche Mangan-Standardlösung mit einer Mangankonzentration von 1 g/l
- Mangan-Standardlösung I: 10,0 ml der Mangan-Stammlösung werden in einem 100-ml-Meßkolben mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Lösung enthält 0,1 mg Mangan.
- Mangan-Standardlösung II: 10,0 ml der Mangan-Standardlösung I werden in einem 100-ml-Meßkolben mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.
1 ml dieser Lösung enthält 0,01 mg Mangan.
- Lanthan-Pufferlösung: 58,65 g Lanthanoxid La_2O_3 werden mit Wasser angeteigt, vorsichtig in kleinen Mengen mit insgesamt 250 ml Salzsäure, ≈ 12 mol/l, versetzt und mit Wasser zu 1 l aufgefüllt.
1 ml dieser Lösung enthält 50 mg Lanthan.
- Salzsäure HCl, $c(\text{HCl}) \approx 12$ mol/l
- Salzsäure HCl, $c(\text{HCl}) \approx 0,1$ mol/l

6 Durchführung

6.1 Vorprüfung

In einem aliquoten Teil der nach DIN 51083 Teil 3 erhaltenen Aufschlußlösung B der Probe wird am AAS-Gerät unter Anwendung der Ethin-Luft-Flamme und der Wellenlänge von 248,3 nm für Eisen sowie von 279,5 nm für Mangan die ungefähre Eisen- bzw. Mangankonzentration ermittelt. Ergeben sich dabei voraussichtliche Konzentrationen von mehr als 10 mg/l, so muß zur Messung bei den angegebenen Wellenlängen auf das 5- oder 10fache Volumen verdünnt werden, wobei Lanthan-Pufferlösung zugesetzt und mit Wasser aufgefüllt wird. Gegebenenfalls sind Eisen und Mangan aus verschiedenen Verdünnungen zu bestimmen.

Anmerkung: Zur Vermeidung von Verdünnungsfehlern kann auch mit Probenlösungen von mehr als 10 mg/l gearbeitet werden, wenn für Messungen nach dem Bezugskurvenverfahren z.B. 0; 10,0; 25,0; 50,0 ml der Standardlösung I nach Abschnitt 6.2 zu Bezugslösungen verdünnt werden. Es sind die Wellenlängen von z.B. 373,7 nm für Eisen und 403,1 nm für Mangan zu verwenden.

6.2 Messung nach dem Bezugskurvenverfahren

Ausgehend vom Ergebnis der Vorprüfung nach Abschnitt 6.1 werden in je einen 100-ml-Meßkolben abgestufte Mengen der jeweiligen Eisen- oder Mangan-Standardlösung und je 10 ml Lanthan-Pufferlösung gegeben, mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und

gemischt. Hierbei sind für niedrige Konzentrationen z.B. 0; 1,0; 5,0; 10,0 ml der Standardlösung II, für höhere Konzentrationen z.B. 0; 0,5; 2,5; 5,0 ml der Standardlösung I anzuwenden.

Zur Herstellung der Meßlösungen werden — ausgehend vom Ergebnis der Vorprüfung nach Abschnitt 6.1 — geeignete Volumina (max. 45 ml) der Aufschlußlösung B nach DIN 51083 Teil 3 unter Zusatz von 5 ml Lanthan-Pufferlösung mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und gemischt.

Die Bezugslösungen und die Verdünnung(en) werden am AAS-Gerät bei einer Wellenlänge von 248,3 nm für Eisen bzw. bei 279,5 nm für Mangan unter Verwendung einer Ethin-Luft-Flamme unmittelbar nacheinander gemessen. Dabei werden vorher die vom Gerätehersteller empfohlenen oder die aus eigenen Optimierungsversuchen abgeleiteten Meßparameter (Spaltbreite, Lampenstrom, Integrationszeit, Anzahl der Einzelmessungen) eingestellt und zum Einregeln des Nullpunktes ein Leerwertansatz verwendet.

6.3 Messung nach dem Standard-Additionsverfahren

Die bei dieser Messung zu verwendenden Lösungen dürfen nicht mehr als 5 mg/l Eisen oder Mangan enthalten. Der lineare Meßbereich muß eingehalten werden. Liegen nach der Vorprüfung nach Abschnitt 6.1 höhere Konzentrationen vor, muß die Aufschlußlösung vor Ausführung des Standard-Additionsverfahrens so verdünnt werden, daß die spätere Lösung in Meßkolben 1 (ohne Zugabe von Eisen bzw. Mangan) nicht mehr als 3 mg/l Eisen bzw. Mangan enthält.

Der Aufschlußlösung B nach DIN 51083 Teil 3 der Probe bzw. ihrer Verdünnung werden drei gleiche aliquote Teile entnommen und in drei 50-ml-Meßkolben übergeführt sowie je 5 ml Lanthan-Pufferlösung zugegeben. Meßkolben 1 wird mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt. Meßkolben 2 wird mit 0,50 l Standardlösung I, Meßkolben 3 mit 1,00 ml Standardlösung I versetzt; dann werden beide Meßkolben mit Salzsäure, $\approx 0,1$ mol/l, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

Nun werden am AAS-Gerät die Extinktionen der drei Lösungen gemessen, wobei für Mangan die Wellenlänge 279,8 nm bei kleiner Spaltbreite, 0,2 nm oder weniger, anzuwenden ist, da nur so der lineare Meßbereich bis 5 mg/l reicht. Die Nullpunkteinstellung erfolgt mit einem Leerwert-Ansatz.

7 Auswertung

7.1 Nach dem Bezugskurvenverfahren

Mit den Extinktionswerten der Bezugslösungen wird die Bezugskurve erstellt und daraus anhand der für die Probenlösung gemessenen Extinktion ihre Massenkonzentration β ermittelt.

Anmerkung: Neuere AAS-Geräte erlauben eine direkte Konzentrationsmessung, indem bei der Messung der Bezugslösungen deren Konzentration im Gerät gespeichert und die Bezugsfunktion geräteintern erstellt wird.

Der Gesamtgehalt an Eisen bzw. Mangan, berechnet als Eisen(III)-oxid $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ bzw. Mangan(II)-oxid $w(\text{MnO})$ und jeweils angegeben als Massenanteil in % wird nach folgenden Gleichungen errechnet:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\beta(\text{Fe}) \cdot V_2 \cdot 0,025 \cdot 1,430}{V_1 \cdot m_E} \quad (1)$$

