

Prüfung von Rohstoffen zur Glasherstellung

**Chemische Analyse von Quarzsand mit
mindestens 98 % Silicium(IV)-oxid-Gehalt**

Bestimmung von Al_2O_3

DIN
52 342
Teil 3

Testing of raw materials for the production of glass;
chemical analysis of arenaceous quartz with at least 98 % silica; determination of Al_2O_3

Essai des matières premières pour la production du verre;
analyse chimique du sable quartzueux contenant au minimum 98 % de silice(IV);
détermination de Al_2O_3

Ersatz für Ausgabe 01.80

1 Kurzbeschreibung der Verfahren**1.1 Al_2O_3 -Anteile bis 0,1 %**

In einem aliquoten Teil der Aufschlußlösung nach DIN 52 342 Teil 2 wird das Aluminium als Chromazurol-S-Komplex bei $\text{pH} = 6,0$ lösungsspektroskopisch bei einer Wellenlänge von 620 nm bestimmt.

1.2 Al_2O_3 -Anteile über 0,1 %

In einem aliquoten Teil der Aufschlußlösung nach DIN 52 342 Teil 2 werden Eisen und Titan durch Fällung mit Natriumhydroxid abgetrennt und das Aluminium in einem aliquoten Teil des Filtrats mit einem Überschuß an EDTA-Lösung komplexiert und mit Zink-Lösung zurücktitriert.

Anmerkung: Im Grenzkonzentrationsbereich ($0,1 \pm 0,01\%$) Al_2O_3 können beide Verfahren angewendet werden.

2 Geräte

Übliches Laborgerät sowie zusätzlich:

- Spektral- oder Filterphotometer, geeignet zum Messen bei einer Wellenlänge von 620 nm mit abgeglichenem Küvettenpaar
- Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg

3 Reagenzien

Es gelten die Festlegungen nach DIN 52 342 Teil 1.

**3.1 Reagenzien für Al_2O_3 -Anteile bis 0,1 %
(Chromazurol-S-Methode)**

- Aluminium-Band Al
- Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- Ascorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- Chromazurol-S $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$
- Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- Methanol CH_3OH
- Natriumacetat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Polyviol (Polyvinylalkohol mit einer Verseifungszahl von 140 und einer Viskosität von $(5 \pm 1) \text{ mPa} \cdot \text{s}$ einer 4 %igen Lösung)
- Salpetersäure HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/l}$
- Salzsäure HCl , $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$
- Ascorbinsäure-Lösung: 5 g Ascorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ werden in 100 ml Wasser gelöst. Diese Lösung ist täglich frisch anzusetzen.
- Chromazurol-S-Lösung: 2,00 g Chromazurol-S werden in 3 ml Salpetersäure, 8 mol/l, 500 ml Methanol und 200 ml Wasser, in dem zuvor 0,75 g Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ gelöst wurden, bei 60°C gelöst und nach dem Abkühlen auf 1 Liter aufgefüllt. Diese Lösung ist täglich frisch anzusetzen.

- Polyviol-Lösung: 4 g Polyviol werden in 10 ml Methanol verrührt, 70 ml Wasser zugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung ist trüb und mehrere Tage haltbar.
- Pufferlösung pH 6,0: 27,4 g Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und 10,9 g Natriumacetat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden getrennt in jeweils 100 ml Wasser gelöst. Die Lösungen werden vereinigt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt.
- Aluminium-Stammlösung: Das Aluminium-Band ist wie folgt vorzubehandeln: Es wird kurzfristig in verdünnte Salpetersäure getaucht, mit Wasser und anschließend mit Ethanol gespült und bei $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ im Wärmeschrank getrocknet. Von diesem so vorbereiteten Band werden in kleinen Stücken 0,2646 g in einen Becher eingewogen und mit 50 ml Salzsäure, 6 mol/l, versetzt. Der Becher wird mit einem Uhrglas abgedeckt und die Aluminium-Stücke unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt und nach dem Abkühlen bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 0,5000 mg Al_2O_3 .
- Aluminium-Bezugslösung: Von der Aluminium-Stammlösung werden 10 ml in einen 1000-ml-Meßkolben eingegeben und nach Zugabe von 20 ml Salzsäure, 6 mol/l, wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält $5 \mu\text{g}$ Al_2O_3 .

**3.2 Reagenzien für Al_2O_3 -Anteile über 0,1 %
(komplexometrische Methode)**

- Dimethylketon (Aceton) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat · Dihydrat (EDTA) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Dithizon $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$
- Essigsäure CH_3COOH
- Natriumhydroxid NaOH
- Phenolphthalein
- Zink Zn 99,9 %
- EDTA-Lösung 0,01 mol/l: 3,7224 g Dinatriumdihydrogenethylendiamintetraacetat-Dihydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA), bei 80°C mindestens 4 h getrocknet, werden im Meßkolben zu einem Liter gelöst. Zum Bestimmen des Titerfaktors f_1 werden 20,00 ml der EDTA-Lösung vorgelegt und sinngemäß nach Abschnitt 4.2.1 titriert.
- Dithizon-Lösung: 250 mg Dithizon werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar.
- Natronlauge: 250 g Natriumhydroxid werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.
- Phenolphthalein-Lösung: 100 mg Phenolphthalein werden in 100 ml Ethanol gelöst.

Fortsetzung Seite 2 und 3

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

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

- Pufferlösung pH 4,5: 115,7 g Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und 90,3 Essigsäure CH_3COOH (100%) werden zu 1 Liter gelöst.
- Zink-Lösung 0,01 mol/l: etwa 0,654 g Zink werden auf 0,0001 g gewogen und mit 25 ml Salzsäure, 6 mol/l, vorsichtig gelöst und die Lösung in einen 1000-ml-Meßkolben übergeführt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Titerfaktor f_2 der Lösung wird aus der Einwaage berechnet.

4 Durchführung

4.1 Bestimmung von Al_2O_3 -Anteilen bis 0,1 %

4.1.1 Aufstellen der Bezugskurve

Von der Aluminium-Bezugslösung werden abgestufte Mengen, entsprechend 10 bis 50 μg Al_2O_3 in einen 50-ml-Becher gegeben, 5 ml Ascorbinsäure-Lösung zugegeben, mit Wasser auf etwa 35 ml verdünnt und mit Salzsäure, 6 mol/l, elektrometrisch auf einen pH-Wert von 1,50 gebracht. Die Lösung wird in einen 100-ml-Meßkolben gegossen. Der Becher wird nacheinander mit 10,0 ml Chromazurol-S-Lösung, 5,0 ml Polyviol-Lösung und 20,0 ml Pufferlösung gespült.

Die Spülflüssigkeiten werden jeweils in den Meßkolben gegossen und der Becher mit kleinen Mengen Wasser nachgespült. Mit den Spülwassermengen wird der 100-ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Nach 45 min werden die Extinktionen der Lösungen in abgeglichenem Küvettenpaar gegen eine Blindlösung, die die entsprechenden Volumina der zur Herstellung der Bezugslösungen verwendeten Reagenzien enthält, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 620$ nm mit einem Photometer gemessen. Durch Eintragen der gemessenen Extinktionswerte gegen die zugehörigen Konzentrationen in ein Koordinatensystem wird die Bezugskurve erstellt.

4.1.2 Messen der Probenlösung

10 ml der Aufschlußlösung nach DIN 52 342 Teil 2 werden in einen 100-ml-Meßkolben gegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung werden 20 ml (≈ 2 ml der Ausgangslösung $= V_E$) wiederum in einen Becher gegeben und elektrometrisch ein pH-Wert von 2,0 eingestellt. Nach Zugabe von 5 ml Ascorbinsäure-Lösung wird ein pH-Wert von 1,5 eingestellt. Die Lösung wird in einen 100-ml-Meßkolben aus Glas übergeführt. Der benutzte Becher wird nacheinander mit 10 ml Chromazurol-Lösung, 5 ml Polyviol-Lösung und 20 ml Pufferlösung pH = 6,0 gespült.

Die Spülflüssigkeiten werden jeweils in den 100-ml-Meßkolben aus Glas gegossen. Zum Schluß wird der Becher mit wenig Wasser nachgespült und der Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Nach 45 min wird die Lösung in einem abgeglichenen Küvettenpaar bei einer Wellenlänge von 620 nm gegen eine Blindprobe im Photometer gemessen.

Der dem gefundenen Extinktionswert A entsprechende Al_2O_3 -Anteil in $\mu\text{g}/100$ ml wird der Bezugskurve entnommen.

4.1.3 Auswertung

Der Gesamtgehalt an Aluminiumoxid $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in der Probe als Massenanteil in % errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{V_A \cdot m_1 \cdot 100}{V_E \cdot m \cdot 1000}$$

Hierin bedeuten:

V_A Volumen der Aufschlußlösung der Probe nach DIN 52 342 Teil 2 in ml

V_E für die photometrische Messung entnommenes Volumen der Aufschlußlösung der Probe in ml

m_1 Menge an Al_2O_3 in mg nach Abschnitt 4.1.2

m Einwaage der Probe nach DIN 52 342 Teil 2 in g

4.2 Bestimmung von Al_2O_3 -Anteilen über 0,1 %

4.2.1 Durchführung

Von der nach DIN 52 342 Teil 2 erhaltenen Aufschlußlösung (Volumen V_A) werden 100 ml entsprechend 2 g Probeneinwaage in einen 250-ml-Becher gegeben. Es wird zum Sieden erhitzt und mit etwa 20 ml Natronlauge im Überschuß versetzt. Die Lösung samt Niederschlag wird in einen 250-ml-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Anschließend wird durch ein trockenes, mittelhartes Filter in einen trockenen 400-ml-Becher filtriert. Von diesem Filtrat werden 100 ml (≈ 40 ml der Ausgangslösung $= V_E$) zur Titration in einen Becher gegeben. Die Lösung wird mit Salzsäure gegen einen Tropfen Phenolphthalein-Lösung bis zum Umschlag des Indikators versetzt. Über diesen Umschlagspunkt hinaus setzt man noch so viel Salzsäure zu, wie zur Wiederauflösung des sich bildenden Niederschlages erforderlich ist. Je nach zu erwartender Al_2O_3 -Konzentration ist die Lösung mit einer definierten Menge EDTA-Lösung, 0,01 mol/l, (Volumen V_1) zu versetzen, wobei der Überschuß etwa 10 ml betragen soll.

Es wird mit 40 ml Pufferlösung pH = 4,5 ein pH-Wert von 4,5 eingestellt. Die Reihenfolge der Reagenzien ist einzuhalten. Es wird zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen 100 ml Aceton und 0,2 bis 0,4 ml Dithizon-Lösung als Indikator zugegeben.

Mit der Zink-Lösung, 0,01 mol/l, wird bis zum Farbumschlag von grünviolett nach rot zurücktitriert (Volumen V_2).

4.2.2 Auswertung

Der Gesamtgehalt Aluminiumoxid $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in der Probe als Massenanteil in % errechnet sich aus folgender Gleichung: Gesamtgehalt an $\text{Al}_2\text{O}_3 =$

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{V_A \cdot (V_1 \cdot f_1 - V_2 \cdot f_2) \cdot 0,5098 \cdot 100}{V_E \cdot m}$$

Hierin bedeuten:

V_A Volumen der Aufschlußlösung in ml

V_E Volumen der für die Titration entnommenen Aufschlußlösung in ml

V_1 vorgelegte Menge EDTA-Lösung in ml

V_2 verbrauchte Menge der Zink-Lösung in ml

f_1 Titerfaktor der EDTA-Lösung

f_2 Titerfaktor der Zink-Lösung
(0,5098 = mg Al_2O_3 je ml EDTA-Lösung 0,01 mol/l)

m Einwaage der Probe nach DIN 52 342 Teil 2 in g

5 Präzision des Verfahrens

Die Fehlerberechnung erfolgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß. Basierend auf den von K. Dörfel formulierten „Toleranzen“ [1] für Wägung, Volumenmessung, Extinktionsmessungen usw. wurden die verallgemeinbaren „methodischen Streuungen“ für die in dieser Norm aufgeführten Aluminium-Bestimmungen errechnet.

Für die aus der Norm erkennbaren messenden Schritte wurden die methodischen Streuungen erhalten als

$$\sqrt[2]{\text{Summe der Quadrate der relativen Streuungen}}$$

Sie stellen somit die „mittlere methodische Gesamtstreuung“ s_G dar, während K. Dörfel die „maximale Gesamtstreuung“ $s_{G \max}$ erhält, wenn er die „relativen Streuungen“ addiert. Sie wurden für die beiden in dieser Norm beschriebenen Bestimmungsmethoden wie folgt gefunden: