Mitt. POLLICHIA	78	241 – 245	5 Tab.	Bad Dürkheim 1991
				ISSN 0341-9665

Theo Kost

Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in Gesteinen, Sedimenten und Böden

Kurzfassung

Kost, T. (1991): Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in Gesteinen, Sedimenten und Böden. – Mitt. POLLICHIA, **78**: 241 – 245, Bad Dürkheim

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von FeO in Gesteinen, Sedimenten und Böden wird beschrieben. Sie ermöglicht es, den FeO-Gehalt auch neben größeren Mengen organisch gebundenen Kohlenstoffs schnell und mit einer rel. Standardabweichung von 5 % zu bestimmen.

Abstract

Kost, T. (1991): Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in Gesteinen, Sedimenten und Böden. [The determination of FeO in rocks, sediments and soils]. – Mitt. POLLICHIA, **78**: 241 – 245, Bad Dürkheim

A photometric method for the determination of FeO in rocks, sediments and soils is discussed in this article. It makes it possible to determine the FeO content even in the presence of larger amount of organically fixed carbon quickly and with a relative standard deviation of 5 %.

Résumé

Kost, T. (1991): Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in Gesteinen, Sedimenten und Böden. [La détermination de la teneur en FeO dans les roches, les sédiments et les sols]. – Mitt. POLLICHIA, **78**: 241 – 245, Bad Dürkheim

Une méthode photométrique est ici décrite, qui permet de déterminer la teneur en FeO dans les roches, les sédiments et les sols. Elle permet de définir cette teneur de façon rapide et avec une erreur relative de 5 %, ceci même en présence de quantités importantes de carbone organique.

1. Einleitung

Der FeO-Gehalt in Gesteinen wurde bisher meist nach einem Redox-Verfahren durch Titration bestimmt. Autenrieth-Keller (1959), Biltz & Biltz (1965), Herrmann (1975),

GIRARDIN & THIEL (1970). Einige Autoren geben photometrische Verfahren an, deren Vorteil in der schnellen Durchführbarkeit und dem geringen Chemikalienverbrauch liegt. Außerdem ermöglicht ein solches Verfahren die Bestimmung des FeO-Gehaltes von Böden und Sedimenten (Shales und Muds, wie z. B. die geochemischen Standards SGR-1 und MAG-1) mit einem hohen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff. Bestimmungen auf Redox-Basis (z. B. die Titration mit Permanganat oder Vanadat) (PETERS 1968) würden hierbei zu erheblichen Plusfehlern führen und sind deshalb in der Literatur bisher auch nicht veröffentlicht worden.

2. Reagenzien und Geräte

Reagenzien:
1,10-Phenanthroliniumchlorid-Monohydrat Merck Nr. 7223
18 N Schwefelsäure (= Merck Nr. 731, mit dest. Wasser 1 + 1 verdünnt)
27 N Flußsäure (48 %) Merck Nr. 334
Pufferlösung pH = 6: 500 ml dest. Wasser
+ 250 ml 25 %-Ammoniaklösung, Merck Nr. 5432
+ 250 ml 96 %-Essigsäure, Merck Nr. 62
Eisen (II) Reagenz: 1000 ml Pufferlösung
+ 0,5 g 1,10-Phenanthroliniumchlorid

Geräte:
Platin-Tiegel oder Platin-Gold-Tiegel, 30 ml Inhalt
Meßkolben, 50 ml, 100 ml
Pipetten (z. B. Capilettor) 1 ml, 5 ml
Photometer, programmierbar

3. Arbeitsweise

50 mg der Gesteinsprobe ($\leq 100\ \mu m$) werden in einem Tiegel mit ca. 25 mg 1,10-Phenanthroliniumchlorid vermischt; nach dem Zusatz von 1 ml 18 N Schwefelsäure entsteht nach mehrmaligem Umschwenken eine Suspension. In diese wird nun 1 ml 48 %ige Flußsäure gegeben, die den silikatischen Anteil der Probe in Lösung bringt. Der Tiegel wird 15 Min. lang auf einer Heizplatte erhitzt, die vorher auf 150 °C aufgeheizt worden war. Ein Inertgas (N_2- oder CO_2-Atmosphäre) ist beim Aufschluß nicht erforderlich, weil die in statu nasc. gebildeten Eisen(II)ionen bei Anwesenheit von 1,10-Phenanthroliniumchlorid nicht mehr vom Luftsauerstoff oxidiert werden können. Nach dem Abkühlen wird der Tiegelinhalt, gegebenenfalls unter Verwendung eines Gummiwischers, in einen 100 ml-Meßkolben – der 10 ml Eisen(II)Reagenz enthält- überführt und mit dest. Wasser auf ein Volumen von 100 ml gebracht (= 500 mg/l). Höhere Ca-Gehalte können zu einer $CaSO_4$-Abscheidung führen; beim Verdünnen im Meßkolben löst sich das Calciumsulfat aber wieder vollständig auf. Barium- oder Bleisulfat läßt sich durch Zentrifugieren entfernen. Ein FeO-Gehalt von 0,01..2,00 % kann an einem programmierbaren Photometer direkt abgelesen werden; Gehalte von über 2 % werden durch Verdünnen erfaßt. Auf diese Weise lassen sich FeO-Gehalte von über 70 % (z. B. in Eisenschlacken) noch bestimmen, sofern das Eisen an Silikat gebunden ist, wie beispielsweise im Fayalit oder Olivin. Eisenoxide wie auch metallisches Eisen werden unter diesen Bedingungen nur unvollständig aufgeschlossen (Tab. 1).

Tab. 1: Vergleich der gefundenen mit den theoretischen FeO-Gehalten.

Fe_3O_4	$\varepsilon =$	0,544	(10 mg/l)	25,2 %	FeO	theor.:	31,0 %	FeO
FeO		1,904		88,1			100,0	
Fe		2,152		99,6			126,0	

Das Verdünnen bei höheren FeO-Gehalten muß unter Zusatz von Eisen(II)Reagenz erfolgen, um einen ausreichenden Überschuß an Reagenz sowie eine entsprechende Pufferkapazität zu gewährleisten. So läßt sich beispielsweise der Gehalt von 0..20 % bestimmen, indem 5 ml der Aufschlußlösung in einem 50 ml-Meßkolben unter Zusatz von 10 ml Eisen(II)Reagenz auf 50 ml verdünnt werden (= 50 mg/l). Sinngemäß gilt für den Bereich von 0..100 % eine Verdünnung von 1 ml der Aufschlußlösung unter Zusatz von 10 ml Eisen(II)Reagenz auf 50 ml (10 mg/l). Die Färbung der verdünnten Lösungen bleibt mehrere Stunden konstant (Tab. 2).

Tab. 2: Vergleich der gefundenen FeO-Gehalte mit den recommended values nach verschieden langen Stehzeiten.

a) Aufschlußlösung (500 mg/l) verdünnt (= 50 mg/l) und nach 18 Stunden gemessen. Relative Standardabweichung = 3,0 %

QMC	$\varepsilon = 0{,}025$	0,23 % FeO	rec. value = 0,20 % FeO
NIM-S	0,038	0,35	0,30
NIM-L	0,140	1,30	1,13
RGM-1	0,133	1,23	1,24
PCC-1	0,544	5,04	5,15
NIM-N	0,825	7,64	7,30
Mohrsches Salz	2,000	18,52	18,32

b) Aufschlußlösung (500 mg/l) nach 24 Stunden gemessen. Relative Standardabweichung = 11,5 %

NIM-S	0,320	0,30	0,30
GH	0,790	0,73	0,84
SCo-1	0,933	0,86	0,86
G-1	0,926	0,86	0,97
NIM-L	1,370	1,27	1,13
RGM-1	1,239	1,15	1,24
NIM-G	1,145	1,06	1,30
JG-1	1,595	1,48	1,63

c) Aufschlußlösung (500 mg/l) nach 5 Tagen verdünnt (= 50 mg/l) und gemessen. Relative Standardabweichung = 11,0 %

NIM-S	0,035	0,32	0,30
SCo-1	0,106	0,98	0,86
Mica Fe	1,974	18,28	18,91

d) Aufschlußlösung (500 mg/l) nach 4 Wochen verdünnt (= 50 mg/l) und gemessen. Relative Standardabweichung = 245 %

NIM-S	0,143	1,32	0,30
SCo-1	0,143	1,32	0,86
Mica Fe	1,511	14,00	18,91

Bei hohen Gehalten an organisch gebundenem C färbt sich der Aufschluß im Tiegel durch die Abscheidung des elementaren Kohlenstoffs mehr oder weniger stark bräunlich, deshalb muß vom Ergebnis ein Blindwert (Aufschluß ohne 1,10-Phenanthroliniumchlorid) abgezogen werden. Der Kohlenstoff kann auch zu schwarzen Flocken koagulieren; in diesem Fall ist die Aufschlußlösung zu zentrifugieren (Tab. 3).

Tab. 3: Berechnung des FeO-Gehaltes bei gefärbten Lösungen.

MAG	Blindwert (500 mg/l) $\varepsilon = 0{,}153$ Verdünnung (50 mg/l) = 0,532 0,532–0,015 = 0,517 → 4,79 % FeO
SGR	Blindwert (500 mg/l) $\varepsilon = 0{,}150$ Verdünnung (50 mg/l) = 0,180 0,180–0,015 = 0,165 → 1,53 % FeO

Um den FeO-Gehalt bei Serienbestimmungen direkt ablesen zu können, wurde das Photometer PCP 6121 der Firma Eppendorf (40 mm-Durchflußküvette, Wellenlänge = 546 nm) für den Bereich von 0..20 % FeO auf den Faktor 9,26 programmiert. Für die Bestimmung des Faktors wurden zehnmal je 50 mg Mohr'sches Salz (18,32 % FeO) aufgeschlossen, verdünnt (50 mg/l) und gemessen (Tab. 4).

Tab. 4: Meßreihe (Extinktionswerte) für die Ermittlung des Faktors.

1,938	
1,987	
1,999	
1,970	
1,986	
1,979	∅ 1,978
2,007	
1,983	
1,953	
1,980	

Aus der durchschnittlichen Extinktion der 10 Einzelmessungen ergab sich der Faktor

$$F = \frac{18{,}32}{1{,}978} = 9{,}26$$

Die relative Standardabweichung der Methode wurde an 30 geochemischen Standards ermittelt, sie liegt bei 5 %. (Tab. 5).

Tab. 5: Liste der usable values (ABBEY 1979), der recommended values (GOVINDARAJU 1984) und der gefundenen FeO-Gehalte für die Berechnung der relativen Standardabweichung.

QMC I-1	0,20	-	0,19
NIM-S	0,30	0,30	0,31
GH	0,84	0,84	0,89
SCo-1	-	0,86	0,88
G-1	-	0,97	0,90
GM	1,14	1,14	1,02
RGM-1	1,20	1,24	1,22
NIM-G	1,30	1,30	1,15
G-2	1,44	1,45	1,43
JG-1	1,62	1,63	1,49
AGV-1	2,03	2,05	1,98
STM-1	2,10	2,10	2,05
GSP-1	2,32	2,31	2,35
UB-N	2,69	2,68	2,64
QLO-1	3,00	2,98	2,94
Sy-2	3,62	3,62	3,48
PCC-1	5,17	5,15	4,69
DR-N	5,32	5,40	5,36
JB-1	6,02	6,00	5,97
BR	6,60	6,57	6,45
DTS-1	6,94	7,04	6,64
NIM-N	7,30	7,30	7,62
DNC-1	-	7,32	7,23
BIR-1	-	8,34	8,46

Fortsetzung Tab. 5

W-2		8,34	8,45
BHVO-1	8,50	8,55	8,68
W-1	8,73	8,73	8,96
BCR-1	8,96	8,88	9,01
NIM-D	14,63	14,63	14,78
Mica Fe	18,99	18,91	18,84

Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in 3 Proben, die ich 1974 von Herrn Prof. Dr. FALKE (Johannes Gutenberg-Universität, Mainz) aus dem Rotliegend des Saar-Nahe-Beckens erhalten hatte, nahm ich zum Anlaß, eine Methode zu entwickeln, die es gestattet, den Gehalt schnell und mit einer relativen Standardabweichung von etwa 5 % zu bestimmen. Meine Frau, Erika KOST, hat nach diesem Verfahren die Bodenproben im Geomorphologischen Labor des Geographischen Institutes der Johannes Gutenberg-Universität untersucht. Meinen früheren Mitarbeiterinnen, Frau Tamara KRISTEK und Sabine HINNESCHIEDT danke ich für die Durchführung zahlreicher Meßreihen.

4. Literaturverzeichnis

ABBEY, S. (1979): Studies in standard samples for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. Part 6: 1979 Edition of usable values. – Geol. Surv. Canada

AUTENRIETH-KELLER (1959): Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. – 10. verb. Aufl. bearb. von H. HANKE, 305 S., 24 Abb., Dresden – Leipzig: Steinkopff

BILTZ, H. & BILTZ, W. (1965): Ausführung quantitativer Analysen. – 9. Aufl. bearb. u. erg. von W. FISCHER, 456 S., 52 Abb., Stuttgart: Hirzel

GIRARDIN, J. L. & THIEL, R. (1970): Micro-analyse spectrophotométrique du fer ferreux dans les roches. – Bull. Centre Rech. Pau-SNPA, **4**: 513–516, 2 Tab., Pau

GOVINDARAJU, K. (1984): Geostandards news letter. – Special issue, **8**: 9–13

HERRMANN, A. G. (1975): Praktikum der Gesteinsanalyse. – 204 S., 20 Abb., 24 Tab., Berlin u.a.: Springer

PETERS, A. (1968): Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Eisen (II)oxid in Mineralen und Gesteinen. – N. Jb. Miner. Mh., **1968**: 119–135, 1 Tab., Stuttgart

(Bei der Schriftleitung eingegangen am 04.07.1991)

Anschrift des Autors:
Theo Kost, Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Saarstraße 21, D-6500 Mainz

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der POLLICHIA

Jahr/Year: 1991

Band/Volume: 78

Autor(en)/Author(s): Kost Theo

Artikel/Article: Die Bestimmung des FeO-Gehaltes in Gesteinen, Sedimenten und Böden 241-245