

# ANWENDUNG DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE (XVII) BESTIMMUNG VON EISEN, MANGAN UND KUPFER IN MINERALISCHEN ROHSTOFFEN

J. DOLEŽAL, V. GLADYŠEV

Institut für analytische Chemie an der Karlsuniversität in Praha

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Praha

Byla vypracována metoda na stanovení Fe a Mn v manganových rudách  
a koncentrátech, jakož i Cu v koncentrátech.

Zur Bestimmung von Mangan, Eisen und Kupfer in mineralischen Rohstoffen wird meistens die polarographische Methode verwendet [1—8].

In der vorliegenden Mitteilung bemühten wir uns eine schnelle oszillographische Methode für die Bestimmung von höheren Gehalten der genannten Elemente auszuarbeiten.

## Resultate

Die Methodik der Messungen und die Arbeit waren dieselben, wie in den vorgehenden Mitteilungen [9].

Wie aus polarographischen Studien sowie aus den Arbeiten von J. Heyrovský [10] folgt, ist ein 0,5 M Triäthanolamin und 1 M-NaOH enthaltende Grundlösung für die Bestimmung von Fe und Mn in Erzen gut geeignet. Enthält die Probe grössere Mengen von Ca oder Mg, wird zwecks Elimination ihrer störenden Einflüsse ausserdem noch EDTA (Chelaton III) in die Lösung zugegeben [5—7].

Im Medium von 0,5 M-TEA und 1 M-NaOH (Abb. 1a) bietet  $\text{Fe}^{3+}$  and den Kurven die

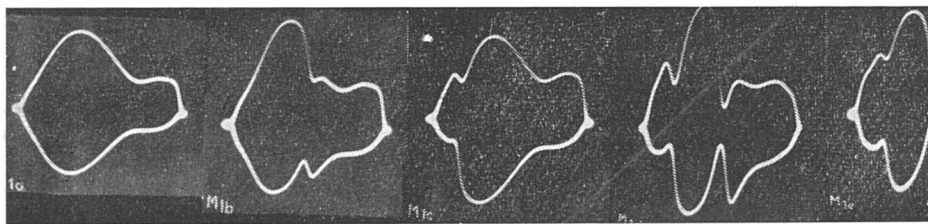


Abb. 1.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven von Fe und Mn in 0,5 M-( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}$  + 1 M-NaOH.  
a) leere Grundlösung; b)  $10^{-3}$  M- $\text{Fe}^{3+}$ ; c)  $10^{-3}$  M- $\text{Mn}^{2+}$ ; d)  $10^{-3}$  M- $\text{Fe}^{3+}$  und  $10^{-3}$  M- $\text{Mn}^{2+}$ ;  
e)  $10^{-3}$  M- $\text{Mn}^{2+}$  und  $10^{-2}$  M- $\text{Fe}^{3+}$ .

Funktion  $dE/dt = f_1(E)$  reversible Einschnitte bei  $-1,0$  V (g. GKE) (Abb. 1b). Die Ausbuchtungen bei  $Q$  0,71 sind eine Kapazitätserscheinung von Triäthanolamin. Für die oszillographische Bestimmung des Fe ist der Anodische Einschnitt geeignet. Wie aus Abb. 2 (Kurve 1 und 2) hervorgeht, kann mittels der Methode der Kalibrationskurve Eisen im Konzentrationsbereich von  $4 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  M- $\text{Fe}^{3+}$  bestimmt werden.

In derselben Grundlösung bildet der smaragdgrüne Mn(III)-Triäthanolaminkomplex

reversible Einschnitte bei  $-0,49$  V (Abb. 1c). In diesem Fall ist der kathodische Einschnitt besser entwickelt und wurde auch zur Bestimmung von Mangan neben Eisen verwendet. Mittels der Kalibrationskurve kann die Bestimmung im Konzentrationsbereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  M- $Mn^{2+}$  durchgeführt werden (Abb. 2, Kurve 3 und 4).

Mit Rücksicht auf das positive Potential der Manganeinschnitte wird zum Unterschied von Fe, die Tiefe des Manganeinschnittes beträchtlich von der Grösse des Gleichstromes beeinflusst. Da die Eisen- und Manganerze Fe und Mn in den verschiedensten Konzentrationsverhältnissen enthalten, untersuchten wir die Abhängigkeit der Tiefe des Eisen-einschnittes von der steigenden Mangankonzentration, und umgekehrt die Abhängigkeit der Tiefe des Manganeinschnittes von der Eisenkonzentration.

Aus den durchgeführten Experimenten folgt, dass die Tiefe des anodischen Eisen-einschnittes bis zum Verhältnis von Fe : Mn = 1 : 8 (Abb. 3, Kurve 1) durch die Mangankonzentration praktisch nicht beeinflusst wird. Dagegen ändert sich die Tiefe des kathodischen Einschnittes stark mit der steigenden Mangankonzentration (Abb. 3, Kurve 2).

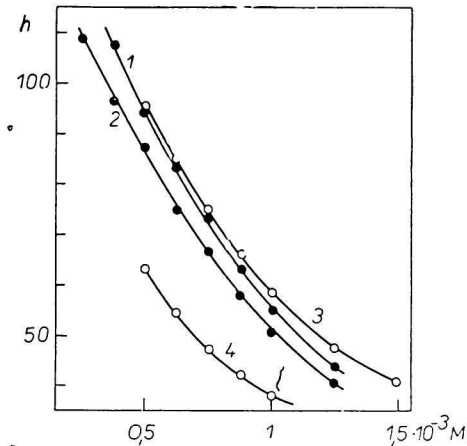


Abb. 2. Kalibrationskurven.  
1. kathodischer Fe-Einschnitt; 2. anodischer Fe-Einschnitt; 3. kathodischer Mn-Einschnitt; 4. anodischer Mn-Einschnitt.

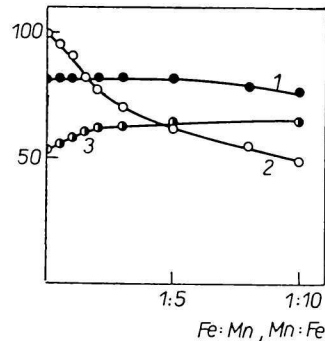


Abb. 3. Gegenseitiger Einfluss von Eisen und Mangan auf die Tiefe der Einschnitte.  
1. anodischer Fe-Einschnitt bei steigender Mangankonzentration; 2. kathodischer Fe-Einschnitt bei steigender Mangankonzentration; 3. kathodischer Mn-Einschnitt bei steigender Eisenkonzentration.

Der anodische Manganeinschnitt wird bei Gegenwart von Fe in der Lösung stark deformiert: der kathodische Einschnitt bleibt auch in Gegenwart von Fe gut messbar, doch seine Tiefe wird in gewissem Masse beeinflusst (Abb. 3, Kurve 3). Aus den durchgeführten Experimenten folgt, dass Fe neben Mn in synthetischen Proben mittels einer Kalibrationskurve bestimmt werden kann, dass aber die Bestimmung von Mn neben Fe derartig nicht ausgeführt werden kann. Die Abb. 1 zeigt Kurven, wo die Lösung Mn und Fe in gleichen Konzentrationen (Abb. 1d) und Fe in einem Überschuss enthält (Abb. 1e). In dem gegebenen Fall kann für die Manganbestimmung mit Vorteil die neu vorgeschlagene Methode der Standardprobe mit höherem Eisengehalt verwendet werden; bei höheren Eisenkonzentrationen ändert sich die Einschnittstiefe des Mangans (bei konstantem Gehalt) nicht mehr (Abb. 3, Kurve 3, linearer Teil).

Bei der Methode der Standardprobe wird folgendermassen vorgegangen: zuerst wird mittels der Lichtachse die Einschnittstiefe des Elementes in der Standardprobe gemessen, die einen höheren Gehalt des zu bestimmenden Elementes enthält, dann bringen wir in ein anderes elektrolytisches Gefäss die zu analysierende Lösung und geben eine Masslösung des zu bestimmenden Elementes so lange zu, bis der sich vertiefende Einschnitt gerade die Lichtachse berührt, deren Lage von der ersten Messung unverändert bleibt. Derart wurde Fe in Eisen- und Kupfererzen, in Eisenerzen mit niedrigem Mangan-gehalt und Mn in Manganerzen bestimmt. Die Resultate dieser Experimente sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In Tabelle 2 sind Resultate von Analysen zusammengefasst, die mittels der Methode der oszillopolarographischen Titration nach R. Jezdinský [11] durchgeführt wurden.

Tabelle 1

## Resultate der Analyse von Erzen

Probe	Element bestimmt	chemische Analyse %	oszillopolarographische Analyse %		Fehler %	
Fe-Erz	Fe	39,2	39,6	41,8	+1	+6,6
Fe-Mn-Erz	Fe	42,33	41,10	42,30	-2,9	0
		31,71	31,0	31,80	-2,2	+0,3
		28,73	26,7	27,4	-7	-4,7
		31,35	30,01	31,20	-4,3	-0,5
		26,9	26,80	28,4	-0,4	+5,6
Cu-Erz	Fe	32,7	30,40	31,40	-7,1	-4,0
		29,6	29,05	29,50	-1,8	-0,3
Mn-Erz	Mn	17,55	16,6	17,25	-5,4	-1,7
		17,92	17,49	18,12	-2,4	+1,1

Tabelle 2

## Resultate der Bestimmung von Fe und Mn in Fe-Mn-Erzen

chemische Analyse %		oszillopolarographische Analyse %				Fehler %			
Fe	Mn	Fe		Mn		Fe		Mn	
16,17	12,57	16,52	15,80	12,11	12,42	+2,2	-2,3	-3,6	-1,2
14,10	19,37	14,40	14,52	20,0	19,90	+2,1	+3,0	+3,3	+3,0
17,17	20,08	16,75	16,70	19,17	19,30	-2,4	-2,4	-4,5	-3,9
17,38	15,06	17,02	17,18	15,7	15,80	-2,1	-1,2	+4,3	+4,9
15,19	16,15	14,83	15,45	15,50	15,30	-2,4	+1,7	-4,0	-5,3
17,21	23,45	17,70	17,58	21,90	22,35	+2,9	+2,3	-6,7	-4,7
16,13	20,91	16,55	16,70	20,15	20,40	+2,5	+4,0	-3,6	-2,4
13,09	17,10	12,80	13,8	17,40	18,05	-2,3	+5,4	+1,8	+5,5
14,10	15,71	14,47	14,28	15,75	15,82	+2,7	+1,5	+0,3	+0,7
15,78	20,04	16,09	15,50	20,40	20,65	+2,0	-2,0	+1,7	+3,0

*Arbeitsvorgang*

Bestimmung von Fe und Mn in Erzen: 0,1 g der Probe wird unter Kochen in einem 250 ml Becherglas in 5 ml einer 1 : 1 Mischung von 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 70 %  $\text{HClO}_4$  gelöst [12]. Die Zersetzung ist binnen 10 Minuten beendet. Die Lösung zusammen mit dem ungelösten Rückstand wird in einen 100 ml Messkolben gebracht, und nach Auffüllen mit  $\text{H}_2\text{O}$  werden 5 ml in einen 25 ml Messkolben pipettiert. Zu dieser Lösung werden 0,5 ml einer 0,1 M-EDTA-Lösung zugegeben und der Messkolben wird mit der Grundlösung 0,5 M-TEA und 1 M-NaOH aufgefüllt. Nach Durchschütteln (Zwecks der Oxydation der Mn-Komplexe mit Luftsauerstoff) wird die Lösung in das elektrolytische Gefäß gebracht. Sofern nur Fe bestimmt wird (Eisenerze mit kleiner Menge Mn, Kupfererze) oder Mn (Manganerze, Konzentrate mit niedrigem Eisengehalt) verwendet man zur Auswertung die Methode der Standardprobe. Wenn zugleich Mangan und Eisen bestimmt werden sollen (Eisenmanganerze), wird die Methode der oszillopolarographischen Titration angewandt [11].

Eine derart durchgeführte Bestimmung grösserer Mengen Eisen (10—45 %) und Mangan (10—30 %) ist mit einem durchschnittlichen Fehler von  $\pm 8$  % behaftet.

*Bestimmung von Cu in Erzen und Konzentraten*

Für die Kupferbestimmung verwendeten wir 1 M-HCl. Kupfer bietet einen ausgeprägten kathodischen, und einen schlecht entwickelten anodischen Einschnitt bei  $-0,27$  V (Abb. 4.) Für die praktische Anwendung benutzten wir beide im Vorhergehenden be-

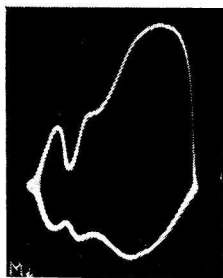


Abb. 4.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von  $10^{-3}$  M- $\text{Cu}^{2+}$  in 1 M-HCl.

schrriebene Methoden. Die Erze wurden einmal mit einer Mischung von Perchlorsäure, einmal mit Salpetersäure zersetzt. Bei Zersetzung mit der Säuremischung waren die Resultate mit grösseren negativen Fehlern behaftet.

*Arbeitsvorgang*

0,1 g der Probe werden in einem 200 ml Becherglas mit 5 ml konzentrierter  $\text{HNO}_3$  unter Kochen zersetzt, und die erhaltene Lösung wird bis zu einer syrupartigen Konsistenz abgedampft. Nach Zugabe von 5 ml konc. HCl wird nocheinmal abgedampft, und nach Abkühlen wird der gesamte Inhalt des Becherglases in einen Messkolben von 100 ml Inhalt gespült, der dann mit Wasser aufgefüllt wird. Aus dieser Lösung werden 5 ml in einen 50 ml Messkolben pipettiert, der mit 1 M-HCl aufgefüllt wird. Nachdem 10 oder 20 ml dieser Lösung in das elektrolytische Gefäß gebracht wurden, wird die Bestimmung ausgeführt (Tabelle 3).

Tabelle 3

Resultate der Bestimmung von Cu in Konzentraten

chemische Analyse %	oszillographische Analyse %		Fehler %	
14,15	13,3	13,78	-6,0	-2,6
3,76	3,77	3,95	0	+5,3
6,86	6,70	6,62	-2,3	-3,5
7,37	7,20	7,09	-2,3	-3,8

Die Durchführung der Analyse ist sehr einfach und schnell, und ist für die rasche Orientationsanalyse in Betrieben geeignet, wo an die Genauigkeit der Analyse nicht besonders Wert gelegt wird.

*Standarde und Proben der Fe-, Mn- und Cu-Erze und Konzentrate wurden liebenswürdig durch das Institut für Erzforschung in Praha zur Verfügung gestellt.*

### Zusammenfassung

Es wurde eine oszillographische Bestimmung von Fe (10—45 %) und Mn (10—30 %) in Eisen- und Mangangerzen ausgearbeitet. Als Grundlösung diente 0,5 m Triäthanolamin mit 1 m-NaOH. Die Bestimmung von Cu (1—15 %) in Konzentraten wurde in 1 m-HCl durchgeführt.

## ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ (XVII) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И МЕДИ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Я. ДОЛЕЖАЛ, В. ГЛАДЫШЕВ

Институт аналитической химии Карлова университета в Праге

Полярнографический институт Чехословацкой академии наук в Праге

Был разработан метод осциллополярнографического определения Fe (10—45 %) и Mn (10—30 %) в железных и марганцевых рудах. В качестве фона служил 0,5 м триэтанолламин с 1 м-NaOH. Определение меди (1—15%) в концентратах производилось в 1 м-HCl.

### LITERATUR

- Novák J. V. A., Kůta J., Říha J., Chem. listy 47, 649 (1953). — 2. Spálenka H., Hutnické listy 8, 362 (1953). — 3. Hemala M., Valčíková Z., Chem. listy 48, 777 (1954). — 4. Říha J., Šerák L., Chem. listy 49, 32 (1955). — 5. Pleva M., Chem. listy 49, 262 (1955). — 6. Řehák B., Hutnické listy 12, 432 (1957). — 7. Issa J. M., Issa R. M., Hewaidy L. F., Chemist Analyst 47, 88 (1958). — 8. Spálenka M., Příručka anor-

- ganické polarografické analyzy*, Praha — Bratislava 1961, 336. — 9. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 153. — 10. Heyrovský J., Forejt J., *Oscilografická polarografie*, Praha 1953, 110. — 11. Jezdinský R., *Chem. zvesti* 16, 295 (1962). — 12. Goetzsch A., Wadsworth E. P., *Anal. Chem.* 28, 375 (1956).

*Doc. dr. Jan Doležal, Praha 2, Albertov 2030, Ústav analytické chemie Karlovy university.*

*Valerij Gladyšev, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.*