

SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING

SERIE C NR 616 SVERIGES GEOLOGISKA UNDERSÖKNING ÅRSBOK 61 NR 1

ANN MARIE ASKLUND VELTA GRUNDULIS
BENGT RÖNNHOLM

VÅTKEMISK ANALYS AV
SILIKATBERGARTER

EN HANDEDNING



STOCKHOLM 1966

Ann MARIE ASKLUND VELTA GRUNDULIS
BENGT RÖNNHOLM

VÅTKEMISK ANALYS AV
SILIKATBERGARTER

En handledning

English abstract: Wet chemical analysis
of silicate rocks;
a laboratory guide

STOCKHOLM 1966

Redaktör: Per H. Lundegårdh
C. DAVIDSONS BOKTRYCKERI AB, VAXJÖ

INNEHÅLL

	Sida
Abstract	5
Förord	6
Inledning	7
Principen för de olika bestämningarna, en översikt	8
Apparatur och instrument	9
Metodbeskrivning	12
Provberedning	12
Upplösning av provet:	
Beredning av <i>lösning A</i>	14
Beredning av <i>lösning B</i>	17
Bestämning av SiO_2	19
Bestämning av Al_2O_3	21
Bestämning av Na_2O och K_2O	23
Bestämning av CaO	28
Bestämning av MgO	30
Bestämning av TiO_2	32
Bestämning av P_2O_5	33
Bestämning av MnO	35
Bestämning av totaljärn, spektrofotometriskt	36
" " " , med titrering	37
Bestämning av FeO	39
Bestämning av vatten $< 105^\circ \text{C}$	41
Bestämning av vatten $> 105^\circ \text{C}$	42
" " " ur glödningsförlusten	42
" " " med s. k. Penfields metod	43
Bestämning av BaO	45
Rapportering av analysvärden	46
Sammanfattning	48
Tabell för omräkning av transmissionsvärden till absorbans	50
Tabell för formelvikter och omräkningsfaktorer till molar resp. ekvivalenttal	51
Omräkningstabell för fältspatmineral	52
Litteraturförteckning	53
Appendix I. Direktbestämning av totaljärn	54
Appendix II. Kontroll av MgO -bestämningen	55

ABSTRACT

A description of the wet chemical analysis scheme applied at the Geological Survey of Sweden, Chemical Department, is presented. The method is based on the scheme for the rapid analysis of silicate rocks (Shapiro and Brannock, 1956) with some basic changes: The determination of calcium and magnesium is done according to Weibel (1961), the alkalis are determined after a separation with ammoniumcarbonate. Aluminium is determined from *solution B*, titanium as the peroxotitanate ion, water according to the classical method (Hillebrand et al, 1953). The method has been applied for about two years in its present state.

The precision of the aluminium determination has been markedly increased, after that a step of neutralisation, with methyl orange as indicator, was introduced prior to the additions of the reagents.

FÖRORD

Föreliggande handledning i silikatanalys bygger dels på den klassiska bergartsanalysen, — traditioner från SGU:s tidigare kemister R. Mauzelius, A. Bygdén och G. Assarsson — dels på metodbeskrivningar av nyare metodik för s. k. snabb-silikatanalys, som anpassats till laboratoriets resurser.

Redan medan detta skrives pågår en expansiv utveckling av SGU:s analysverksamhet under ledning av avdelningschefen A. Danielsson, en utveckling, som möjliggöres tack vare en stark upprustning på instrumentsidan. Då föreliggande metodik härigenom endast kommer att tillgripas i specialfall, har det ansetts nödvändigt att sammanställa en handledning, medan tekniken ännu är aktuell.

I Norges Geologiska Undersøkelses skriftserie har det nyligen utkommit en publikation av Langmyhr och Graff (1965), "A contribution to the analytical chemistry of silicate rocks", vilken rekommenderas som kompletterande läsning till föreliggande handledning, då den innehåller utförliga diskussioner om valet av analysmetod, provberedning, rapportering m. m., förutom intressanta bestämningsmetoder för kisel och aluminium.

Vi tackar alla som medverkat vid analysarbetet samt fru M. Ekman för ritningsarbetet.

Stockholm i maj 1966.

Anna Marie Asklund Velta Grundulis Bengt Rönnholm

Våtkemisk analys av silikatbergarter

av

Ann Marie Asklund, Velta Grundulis och Bengt Rönholm

INLEDNING

Ända fram till slutet av 1950-talet utfördes bergartsanalyserna vid Sveriges geologiska undersökning nästan uteslutande enligt den klassiska metoden, i stort sett som denna utarbetats av Hillebrand och Lundell (1929). Metodiken är tidskrävande, och analyserna bör för att ge tillförlitliga resultat utföras av en tränad analytiker. Det antal fullständiga bergartsanalyser, som kunde presteras per person och år rörde sig om ett 50-tal. I gengäld var investeringen i utrustning förhållandevis blygsam. Emellertid har utvecklingen gått i riktning mot ett allt större behov av bergartsanalyser, och det antal fullständiga analyser, som kan presteras med den klassiska metoden även med stark utökning av personalen, är helt otillräckligt. Liknande situationer har de flesta analyslaboratorier ställts inför runt om i världen, och olika vägar har prövats för att få fram snabbmetoder. Generellt kan sägas att utvecklingen gått efter två linjer, dels en s. k. våtkemisk med spektrofotometriska och komplexometriska bestämningsmetoder och med en relativt blygsam investering i instrument, dels en instrumentell, där utvecklingen av spektralanalys och röntgenfluorescens möjliggjort analysmaskiner med en flera potenser större kapacitet, men också med betydande investeringskostnader.

Vid U. S. Geological Survey i Washington D. C. hade man från slutet av 1940-talet arbetat med att få fram våtkemiska snabbmetoder för silikatanalys, och särskilt sådana metoder som skulle kunna användas av personal med biträdesutbildning. Metodiken utarbetades av Shapiro och Brannock och den första beskrivningen utkom 1952. Senare förbättrade upplagor har utkommit 1956 och 1962. Den andra upplagan från 1956 har legat till grund för arbetet vid SGU:s kemiska laboratorium. Vad som i princip gör metoden snabbare än den klassiska, är att den lämpar sig för seriearbete. Vidare har de tidsödande gravimetriska slutbestämningarna och de många fällningarna ersatts med mera direkta metoder, där elementen kan bestämmas från en alikvot av en för flera element gemensam upplösning. Slutbestämningen sker i de flesta fall spektrofotometriskt (eller kolorimetriskt), i vissa fall med en komplexometrisk titrering.

Övergången till denna metodik kunde göras utan någon större nyinvestering i instrument och den ställde i utsikt en höjning av analyskapaciteten 4—5 gånger per person. Som behovet av bergartsanalyser sedan utvecklats har dock även denna ökning av analyskapaciteten visat sig otillräcklig och vid SGU:s laboratorier har

nu en direktregistrerande spektrograf installerats. Vid tillämpningen av Shapiro och Brannocks metodik uppträdde vissa svårigheter, oaktat att beskrivningen är utförd i stor detalj. Samma erfarenhet har gjorts även vid andra laboratorier i Skandinavien enligt vad som framkommit vid samtal och besök. Vissa modifikationer har därför varit nödvändiga och för flera element har en annan slutbestämning valts. Så småningom har den rutin utkristalliserats, som nu är i bruk och efter vilken så gott som samtliga bergartsanalyser vid SGU utförts under de senaste åren. I fortsättningen kommer analyserna att rutinmässigt utföras med den direktregistrerande spektrografen och den s. k. våtkemiska snabbmetoden kommer endast att användas i specialfall.

Det synes emellertid angeläget att det finns en samlad beskrivning för metoden, som den för närvarande tillämpas, dels för laboratoriets egen verksamhet av specialanalyser, dels som handledning för mineralogisk-geologiska laboratorier, där analysverksamhet förekommer i mindre skala och där förhållandena inte tillåter alltför stora investeringar i instrument.

Vid bestämningarna har en lika eller något mindre noggrannhet eftersträfvats än den som varit vanlig vid den klassiska bergartsanalysen i rutinmässigt utförande. Halter över 1 % rapporteras vanligen med en decimal medan halter under 1 % anges med två decimaler. Totalsumman beräknas ligga inom 100 ± 1 %. Metoden är avsedd att användas för analys av vanliga typer av bergarter, sura såväl som basiska samt vanligen förekommande silikatmineral. Den kan naturligtvis med vissa modifikationer användas även på andra typer av prov såsom järnmalmer och kalkstenar. I den senaste upplagan av Shapiro och Brannock (1962) har dessa författare mera utförligt beskrivit metoder härför.

PRINCIPEN FÖR BESTÄMNINGARNA

Följande ämnen bestämmas: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , (CO_2) , P_2O_5 och ev. BaO . Bestämningen av S, F och Cl kommer inte att behandlas i detta sammanhang.

För bestämning av elementen göres två huvudupplösningar.

- A. En alkalisk upplösning för bestämning av SiO_2 och (ev.) Al_2O_3 .
- B. En sur upplösning, vilken, sedan SiO_2 drivits bort med fluorvätesyra, användes för bestämning av de flesta elementen, nämligen Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O och P_2O_5 . Den olösliga resten kan användas för bestämning av BaO .

För bestämning av FeO , H_2O och CO_2 göres för varje element en separat invägning.

Slutbestämningen för de olika elementen sker:

Spektrofotometriskt (eller kolorimetriskt) för SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 och P_2O_5 genom mätning av ljusabsorbtionen vid en viss våglängd för ett för varje ämne karakteristiskt färgkomplex.

Låg(flamm-)spektrofotometriskt för Na_2O och K_2O genom mätning av den karakteristiska ljusemissionen för de i en låga förgasade alkalimetallerna.

Volymetrisk för CaO och MgO genom komplexometrisk titrering med EDTA och för FeO genom red-ox titrering med kaliumdikromat efter upplösning med bibehållande av valensstadiet.

Gravimetrisk för H_2O (och CO_2).

APPARATUR OCH INSTRUMENT

NICKELDEGLAR

Upplösning A sker i nickeldeglar. Dessa skall ha kraftig godstjocklek (1 mm), vara försedda med lock och rymma 80—110 ml. Deglar av tunnare gods som också finns i handeln har visat sig oanvändbara. Minst 14 deglar bör finnas till hands för en analytiker i kontinuerligt arbete.

TEFLONDEGLAR

Teflondeglar eller bågare finns numera att tillgå kommersiellt. En lämplig storlek är 125 ml med pip. Den levereras utan lock och kostar ca 50 kr. Locket kan tillverkas av ett billigare plastmaterial (polyeten) och göras i modell platinalock. Teflonbågaren ersätter platinadegeln vid upplösning av silikatmineralen med fluorvätesvavelsyra. Den är mycket syraresistent och tål rykning med alla typer av syror, t.o.m. perklorosyra, är särskilt lämpad för avrykning med fluorvätesyra och kan rengöras i bikromatsvavelsyra. Teflondegeln eller bågaren får ej användas till alkaliska smältor eller vid uppvärmning över öppen låga eller het värmespiral. Uppvärmning kan ske på håll eller värmeplatta dock inte över 300°C , då materialet härvid mjuknar och degeln blir deformerad. En sats på 20 st. bör finnas att tillgå för varje analytiker.

PLATINADEGLAR

En platinadegel, rymd ca 50 ml med välpassande lock användes för upplösning av provet för FeO -bestämningen.

Vid bestämning av vatten genom glödning användes platinadeglar med lock, rymd 15—20 ml.

VÄRMEHÄLL, UGN, LÅGA

För uppslutning av provet i nickeldegen (lösning A) användes en gaslåga eller en gasramp. Vid ett större antal prover kan en elektrisk skålugn rekommenderas.

För uppslutning av provet i teflondegeln för framställning av lösning B användes en ordinär värmehäll, som är reglerbar upp till temperaturer omkring 300° C. Hällen täckes med en tunn asbestpapp för att undvika lokal överhettning av teflondeglarna.

VATTENAVVISANDE PIPETTER

Uttagning av provlösning och dosering av reagens sker till största delen genom pipettering. Pipetteringarna uppgår till flera hundra vid varje analysserie och användningen av vattenavvisande pipetter ger en betydande tidsvinst. Pipettspetsen göres vidare än vanligt, så att uttömningen kan ske på kort tid. Trots den snabba uttrinningen blir reproducerbarheten god genom att pipetten tömmes fullständigt. Genom den fullständiga uttömningen kan också ursköljningen av pipetten mellan uttag av olika provlösningar förenklas eller helt uteslutas. För att prova kontaminationen vid uttag utan mellansköljning har följande försök gjorts. Ur en lösning med en SiO₂-halt motsvarande 68 % uttogs en aliquot. Omedelbart uttogs med samma pipett en aliquot från blindprovet. Försöket upprepades, men denna gång med ursköljning av pipetten mellan uttagningarna. De båda blindproven visade ingen mätbar skillnad. Sedan pipetten använts färdigt för dagen ursköljes den alltid med vatten.

Reagens

Dimetyldiklorosilan. Vätskan är giftig och angriper huden. Använd gummihandskar. 100 ml räcker till behandling av ett stort antal pipetter.

Bikromatsvavelsyra för rengöring. Tillsätt ca 5 g kalium- (eller natrium-) dikromatpulver till 100 ml konc. svavelsyra i en bägare. Rör om så att så mycket som möjligt löser sig.

Alkoholisk natronlut för rengöring. Blanda lika volymer av en ca 30 %-ig NaOH-lösning och 95 %-ig finsprit.

Utförande

Kapa pipetten ca 5 mm från spetsen och polera den skarpa kanten lätt med en låga. Pröva uttömningstiden och justera spetsen så att uttömningen sker på 6—10 sekunder oberoende av pipettstorleken. Rengör pipetten. En tidigare silikonbehandlad pipett rengöres först med alkoholisk natronlut och sköljes sedan med vatten.

Därefter sker rengöring med bikromatsvavelsyra. En ny pipett rengöres direkt med bikromatsvavelsyra. Det räcker att suga upp syran och tappa ur omgående. Sug ej upp med munnen. Använd vattensug och slangklämmare för att reglera uppsugningshastigheten. Skölj pipetten 4—5 gånger med hett vatten, bäst genom att suga upp detta från en bägare med hjälp av vattensugen. Pipetten får rinna av och torkas sedan i värmeskåp vid 105° C.

Pipetten skall ha rumstemperatur vid behandlingen, som sker genom att diklorosilanvätskan suges upp i pipetten och tappas ur direkt. Använd en gummislang med klämmare som mellanled till vattensugen. Börja med slangklämmaren stängd. Doppa ned pipetten i vätskan, öppna slangklämmaren försiktigt och låt vätskan långsamt suga upp till pipettens övre kant. Stäng klämmaren, lossa gummislangen från sugen. Öppna klämmaren försiktigt och låt vätskan sakta rinna tillbaka i flaskan. Hela proceduren bör ske på ca 1 min. Låt pipetten rinna av och torka något dygn. Sug upp vatten i pipetten ett par gånger och syna den tömda pipetten. Om vattendroppar vidhäftar godkännes den ej för användning.

REAGENSFLASKOR MED FÅGELPIPETT

Vid kontinuerligt analysarbete bör man överväga att dosera reagens- och buffertlösningar med någon form av automatpipett. Där doseringen ej behöver vara exakt är den enklaste och billigaste typen en s. k. fågelpipett. Pipetten är påsatt en normalslipning som passar till förrådsflaskan. Pipetten göres i den storlek som passar för det aktuella reagenset. Den sitter konstant på reagensflaskan och är härigenom alltid färdig för dosering och behöver dessutom ingen ursköljning. Överallt där dosering med mätglas föreskrives, kan fågelpipetten användas med tidsvinst. Den saluförs hos firmor som för laboratorieutensilier.

SPEKTROFOTOMETER

Som mätinstrument använder vi två spektrofotometrar av typ Beckman B. Den ena är monterad för låga. Andra spektrofotometrar kan naturligtvis användas, dock rekommenderas skilda instrument för absorption och för låga, då en omställning vanligen är tidsödande. I vårt fall matas lågan med syrgas och acetylen (andra gasblandningar kan användas). Vid absorptionsmätningarna användes endast två 10 mm kyvetter, den ena för provlösning och den andra för referenslösning (blindprov). Vid fyllning av kyvetten från en mätkolv är det lämpligt att använda en tratt med utdragen spets för att undvika droppar på utsidan av kyvetten och onödig torkning av denna. Tömningen av kyvetten sker med hjälp av vattensugen. För att kunna utföra operationen med den ena handen monteras ett sugrör vid väggen eller i ett stativ. Sugröret består av ett böjt glasrör (6 mm Ø), som utdragits till en ca 50 mm lång i änden ca 2 mm vid spets.

Vid avläsningen av mätvärdet följes Shapiro och Brannocks rekommendation att använda transmissionsskalan, då denna genom lika indelning över hela skalan är snabbare och säkrare att avläsa än absorbansskalan. Värdena överföres från transmission till absorban med hjälp av tabell (se sid. 50). Värdena har beräknats från $Abs = 2 - \log (\% T)$, där $Abs =$ absorban och $T =$ transmissionen, som avlästs på instrumentet. Alla beräkningar göres med absorbanvärden, då dessa är linjärt beroende av koncentrationen. Härigenom kan en faktor användas vid uträkningen av %-halten.

APPARATUR FÖR BESTÄMNING AV H₂O ENLIGT PENFIELD

Skissen (Fig. 1) visar detaljer för vattenbestämningen.

Penfieldrör. Beställ 100—200 st., då en större sats ger billigare pris. Rören ställer sig ändå förhållandevis dyra (1:50 kr/st.), då de endast kan användas en gång. Rör med två utvidgningar har använts så gott som utan undantag, men rör med en utvidgning förekommer också och bör bli något billigare i inköp. Diverse tillbehör såsom tratt för påfyllning, korkar till rören, ställ för rören dels vid invägning, dels vid utvägning, stativ vid bränningen samt en kraftig pincett hör till utrustningen, vidare en 5 cm lång gummislang försedd med ett 7—8 cm långt glasrör utdraget till en spets (diam. ca 2 mm.). Gummislangen skall passa den öppna änden på Penfieldröret.

APPARATUR FÖR CO₂-BESTÄMNING

CO₂ bestäms enligt den klassiska metoden, se t. ex. Hillebrand et al (1959) eller Kolthoff och Sandell (1943).

METODBESKRIVNING

PROVBEREDNING

Bergartsmaterialet inlämnas vanligen som stuff eller borrhänsprov. Den första grovkrossningen sker med slägga till bitar om ca 10 mm.

Vid stora provmängder, t. ex. 1/2 kg och däröver, kan någon typ av käftkross (tugg) användas. En mellanrivning sker i någon typ av mortelkross*), varefter provet neddelas för finrivning. Vanligen uttages ca 10 g provmaterial och finrivningen utföres som regel med torrt prov i en svängkvarn**) med malhus av hårdmetall eller agat. Vid vissa typer av prover såsom kalkstenar, serpentinhaltiga bergarter, täljstenar o. dyl., kletar provet ofta i malfatet. I dessa fall sker finmalningen i bensin (kp 60—80°), eller i aceton. Till 10 g prov sättes 20 ml vätska. Vid

*) t. ex. mortelkross typ MK 10 eller MK 25, Nybergs Mek. Verkstad, Kiruna.

**) t. ex. svängkvarn av fabrikat Schwingmühle, AB Kemostål, Göteborg.

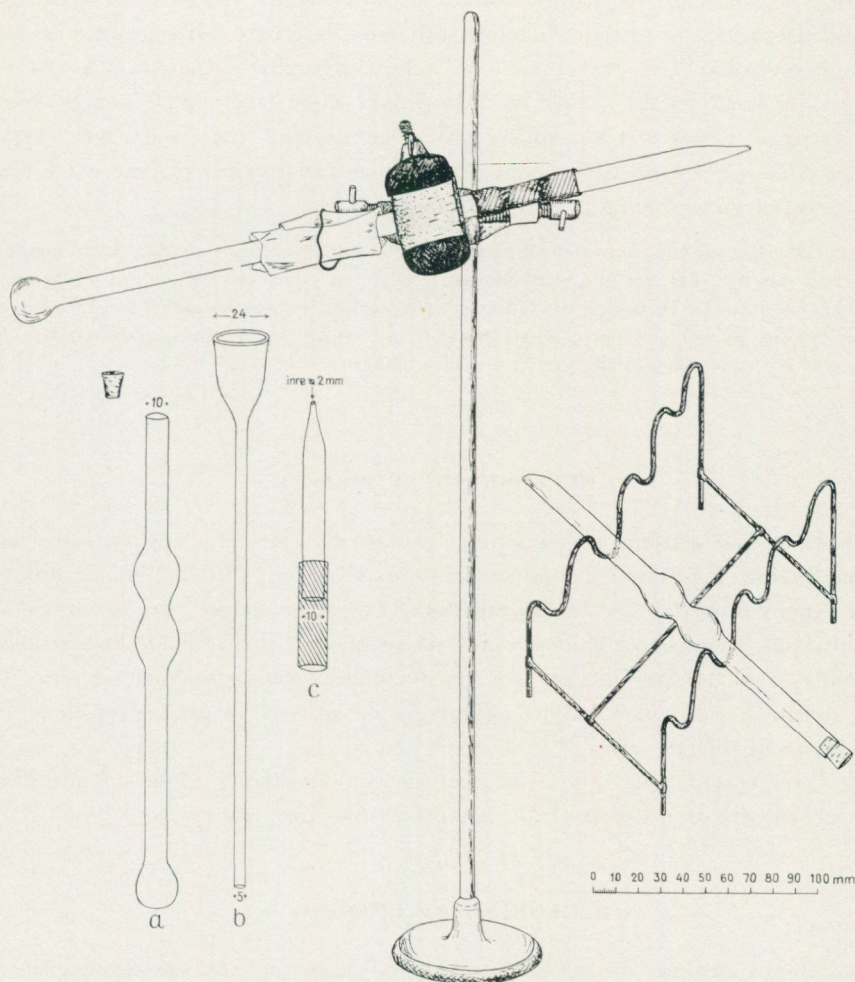


Fig. 1. Detaljer till vattenbestämning enligt Penfield. I mitten röret monterat för upphettning, till höger det avsmälta röret i sitt stativ. Till vänster a) Penfieldrör, b) tratt för påfyllning, c) rör för att förhindra kondens av luftfuktighet under upphettningen.

provmängder om 20 g och mindre finmales provet direkt efter nedkrossning med slägga.

Provet skall vid analysen vara representativt för utgångsmaterialet och föreligga som ett homogent pulver med partikelstorlek $< 0,1$ mm (150 mesh). I de fall siktning sker användes lämpligen nylonnät.***) Siktning är dock tidsödande och en snabb kontroll av kornstorleken kan göras på följande sätt. Tag ut en

***)) Här rekommenderas den typ av siktar, som levereras från Spex Industries, Inc., Scotch Plains, N. J. USA, Katalognr. 3536. Siktduk av nylon saluförs i Sverige bl. a. av Kamas Wilh. Harmsen AB, Fittja Industriområde, Fack, Vårby.

skedspets av analysprovet och överför till en liten bägare. Tillsätt 5 ml vatten och rör om. Dekantera av det fina slammet och syna de grövre kornen under en lupp eller ett binokular. Om provet visar sig vara alltför grovkornigt, dela av ca 5 g och riv för hand i mortel, eller riv hela provet något längre tid i svängkvarnen. Den extra tid det tar att kontrollera provet vinner man snart igen på en säkrare analys. Analysen utföres vanligen på lufttorkat material och invägningen för fuktbestämningen göres *samtidigt* med övriga invägningar.

Anm. De flesta svårigheter, som uppkommit under tillämpningen av den analysmetodik, som redovisas här, har berott på inhomogeniteter i analysproven. Genom att invägningen för SiO_2 utgör endast en tiondel av vad som varit vanligt vid den klassiska bergartsanalysen måste kraven på ett homogent analysprov vara mycket stora. Detta bör särskilt beaktas vid porfyrier och dylika bergarter med ojämnkornig struktur.

UPPLÖSNING AV PROVET

Vanligen analyseras flera prov samtidigt och antalet i en serie anpassas efter omständigheterna. Ett lämpligt antal utgör 10 st. prover + 1 eller 2 standardprover (dvs. bergartsprover med väldefinierade SiO_2 - och Al_2O_3 -halter). Ett blindprov köres alltid med i serien och användes som referensprov. I den följande beskrivningen behandlas vanligen ett enstaka prov, men samma förfarande skall upprepas för hela serien. Av utrymmesskäl har genomgående skrivits vatten, vilket underförstått avser destillerat vatten.

De flesta reaktionerna utföres i mätkolvar, och det bör alltid ses till att provlösning och reagens nedspolas från mätkolvens hals med vatten.

BEREDNING AV LÖSNING A

Upplösning A användes för SiO_2 och i vissa fall även för Al_2O_3 -bestämningen.

Princip

Provet förutsättes ha ordinär bergartsammansättning. SiO_2 och Al_2O_3 kan dock i princip variera mellan 0—100 % om lämplig invägning göres. Provet sönderdelas i en NaOH-smälta, varvid Si och Al överföres i vattenlösliga silikater resp. aluminater. Dessa löses upp i den starkt alkaliska lösning, som erhålles då smältan försättes med en liten mängd vatten. Lösningen spädes sedan kraftigt och göres svagt sur för att även övriga oxider skall gå i lösning. För att kunna göra invägningen något större (100 mg) göres utspädningen i två etapper, varvid i sista etappen endast en mindre alikvot uttages. SiO_2 -bestämningen bör utföras samma dag som utspädningen gjorts.

Reagens och material

NaOH-pärlor i fast form, p. a. (per prov 1,5 g). Köpes från leverantören i plastburk.

HCl, 1+1 (per prov 20 ml).

HCl, 1+3 för rengöring.

Per prov:

Ni-degel med lock. Degeln skall vara märkt. En ny degel smältes ur med NaOH-pärlor och sköljes med vatten.

800 ml bägare.

1000 ml mätkolv.

250 ml mätkolv.

Kärnen skall vara märkta med provets nummer i serien.

För hela serien en plaststav och en 50 ml pipett.

Standardprov, ett välanalyserat bergartsprov, med säkert bestämda kisel- och aluminiumhalter.

Utförande

1. Rengör Ni-degeln med HCl (1+3), skölj och torka.
2. Rengör alla mätkolvar med HCl (1+3) och skölj med vatten.
3. Väg in ca 100 mg prov på ett vågskepp. Tag helst ut hela portionen i ett skedtag. Använd analysvåg och avläs på $\pm 0,1$ mg. Överför provet till den märkta Ni-degeln. Väg vågskeppet utan att torka av det. Notera viktskillnaden som invägning. Torka av vågskeppet.
4. Väg upp 1,5 g NaOH-pärlor på en handvåg. Använd en lämplig sked som ger rätt mängd på en gång. Sätt pärlorna till Ni-degeln och skaka litet så att pärlor och prov blandas.
5. Lägg på locket och sätt degeln på svag låga. Vid större serier använd en elektrisk ugn och värm provet vid $350\text{--}400^\circ\text{C}$ under ca 30 min., så att chargen sintrar och den efterföljande smältningen underlättas.
6. Öka lågan under degeln eller vid användning av en ugn, tag ut en degel i taget och sätt över lågan. När botten på degeln börjar bli mörkröd, tag bort locket, fatta degeln med en kraftig pincett eller tång, och ge degeln en roterande rörelse så att provet blandar sig väl med smältan.
7. Öka temperaturen på lågan så att botten på degeln blir ljusare röd (ca 600°C). Fortsätt uppslutningen ca 5 min. vid den högre temperaturen, varunder provet hela tiden skall passas.

Anm. Ibland vill en del av provet bli simmande på ytan. Se till att även denna del av provet blir väl löst i smältan. Luta något på degeln så att smältan rinner ned mot ena kanten och syna botten om ev. olöst prov finns kvar. Om så är fallet sväng om degeln några varv för omröring och fortsätt uppslutningen någon minut. Vid höga halter av t. ex. järn, kalcium och magnesium har smältan alltid en viss kornighet på grund av olösliga oxider. Dessa löser sig vid en senare utspädning med syra.

8. Tag degeln från lågan och fördela smältan utefter degelns insida genom att rotera degeln under svag lutning. Placera degeln på värmehärdigt underlag. Låt svalna något.
9. Tillsätt ca 50 ml vatten. Till en helt kall degel sättes varmt vatten. Låt degeln med provlösningen stå över natt, först vid svag värme, sedan vid rums-temperatur.

Anm. Vid uppslutningen kan en alltför het låga medföra att natriumhydroxidsmältan oxideras under bildning av peroxid. Vid den efterföljande upplösningen i saltsyra ger peroxiden upphov till fri klor, som stör aluminiumbestämningen. Vid upphettningen av blindprovet, som består av enbart natriumhydroxid, sker peroxidbildningen lättare än vid uppslutning av ett prov. Upphetta därför blindprovet vid låg temperatur endast tills hydroxidpärlorna börjar smälta. Det är lämpligt att förlägga uppslutningen till senare delen av dagen och låta deglarna stå på värmeplattans eftervärme, sedan den stängts av för natten. Deglarna är då färdiga att tas om hand följande morgon.

På detta stadium kan också om så önskas en längre tids uppehåll göras i arbetet utan att provlösningen tar skada. Har man väl genomfört den efterföljande spädningen måste bestämningen av SiO_2 ske i ett sammanhang. Man bör därför överväga om man med hänsyn till övrigt arbete kan genomföra hela bestämningen, om ej skall ett ev. uppehåll göras här.

10. Tillsätt 350 ml vatten till en märkt 800 ml bägare.
11. Tillsätt 20 ml saltsyra 1+1 och rör om med glasstaven.
12. Placera nickeldegeln framför 800 ml bägaren med samma nummer. Rör om i degeln med en plaststav (gemensam för samtliga prov) och överför innehållet till 800 ml bägaren. Håll staven mot degelns kant så att inte vätskan följer utsidan på degeln. Spola upprepade gånger med hett vatten som överföres till 800 ml bägaren. Polera nickeldegeln med plaststaven och spola igen tills allt har överförts i bägaren.
13. Rör om kraftigt i 800 ml bägaren.

Anm. En del provlösningar, särskilt de från basiska bergarter, är grumliga av svårslösliga oxider, men klarnar vanligen efter någon timme eller vid den följande utspädningen. En svag kvarstående grumling eller en färgning av mangansalter synes ej påverka bestämningen, liksom ej heller de svarta flagor från nickeldegeln som ibland kan medfölja.

14. Överför kvantitativt med hjälp av en tratt innehållet i 800 ml bägaren till en 1000 ml mätkolv. Skölj bägaren med vatten och överför till mätkolven.
15. Späd till märket och blanda väl.
16. Tag ut 50 ml med en pipett och överför till en 250 ml mätkolv, späd till märket och blanda väl.

Anm. I början av analysarbetet följdes det ursprungliga receptet (Shapiro och Brannock, 1956) med endast 50 mg invägning av provet. Provberedningen motsvarade dock inte alltid de krav som följde med en så liten invägning. Denna kunde emellertid fördubblas genom att en andra utspädning infördes i analysgången*).

*) Mag. J. Kinnunen, Outokumpu Oy, Finland. Personligt meddelande.

BEREDNING AV LÖSNING B

Upplösning B användes för bestämning av Al_2O_3 , totaljärn, TiO_2 , MnO , P_2O_5 , CaO , MgO , Na_2O och K_2O samt ev. BaO .

Princip

Silikatmineralen sönderdelas genom behandling med svavelsyra + fluorvätesyra varvid kisel bortdrives som gasformig kisel tetrafluorid. En tillsats av salpetersyra underlättar upplösningen, oxiderar tvåvärt järn samt sönderdelar ev. organiskt material. En tillsats av några droppar perklorosyra förhöjer denna effekt. Brunsten som bildats vid en ev. oxidation av mangansalter reduceras genom tillsats av hydrazinsulfat. Överskott av syra avlägsnas genom kraftig avrykning. Denna bör vara så stark att bildade fluorider av kalcium och aluminium sönderdelas. En tillsats av borsyra underlättar avdrivningen av fluorvätesyran genom bildning av flyktig bortrifluorid.

Reagens och material

Syrablandning för upplösning, $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$: Kyl en 1 liters plastflaska innehållande 500 ml 48 %-ig HF. Placera i vattenbad. Sätt till 165 ml konc. H_2SO_4 . Blanda och låt svalna. Sätt till 40 ml konc. HNO_3 och blanda. Placera alltid flaskan på syrafast underlag.

Syrablandning för oxidering, $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$: Blanda 30 ml HClO_4 (72 %) och 30 ml konc. HNO_3 . Förvara i en droppflaska och placera alltid denna på syrafast underlag.

Hydrazinsulfatlösning, 0,2 %-ig: Bered en ny lösning för varje serie. Åtgång 1—2 ml per prov. (Kan uteslutas vid låga manganhalter.)

Borsyra, p. a. i fast pulver.

Per prov:

Teflondegel med lock.

250 ml bägare, helst av vycorglas.

250 ml mätkolv.

Filtrertratt, stativ, filter (9 cm 00), en teflonstav och småbägare.

Kvartsdegel, rymd ca 15 ml.

Utförande

Provserien bör normalt innehålla minst 10 prov + 1—2 standardprov + 1 blindprov som referensprov.

1. Väg in 1.000 g av provet på en analysvåg, avläs på $\pm 0,5$ mg. Överför provet till en teflondegel.

2. Tillsätt ca 2 ml vatten, fördela pulvret genom lätt skakning av degeln och se till att hela provet blir väl genomfuktat.
3. Tillsätt 30 ml av syrablandningen för upplösning, blanda genom lätt svängning av degeln.

Anm. Använd gummihandskar och dosera syran med en 50 ml plastbägare uppmärkt för 30 ml eller med ett mätglas av plast. Använd dragskåp.

4. Täck degeln med lock och placera den på värmehällen, till en början på svag värme (90—100° C). Låt stå helst över natt.
5. Tag av locket, spola av detta. Spola därefter insidan på degeln. Blanda genom en lätt svängning av degeln och sätt tillbaka på värmehällen.
6. Höj temperaturen så småningom till ca 280° C under indunstning av vätskan. Ge då och då deglarna en lätt svängning.

Anm. Analysens goda förlopp i det följande beror till stor del på hur denna avrykning utföres. Drives fluorvätesyran bort alltför snabbt hinner inte silikatmineralen sönderdelas. Ryker man ej tillräckligt kraftigt sönderdelas ej ev. bildade fluorider av kalcium och aluminium, och ryker man alltför kraftigt övergår sulfaten i svårösliga oxider, som kan bedra stora svårigheter vid den efterföljande upplösningen.

Om inte av någon anledning något prov snabbt måste bringas i lösning, är det bäst att låta upplösningen sträcka ut över 1—2 dagar. Den kräver då mindre tillsyn än vid forcerat arbete och tiden kan utnyttjas till andra bestämningar.

7. Indunsta lösningen tills återstoden blir sirapstjock. Låt ej gå till torrhet. Låt degeln svalna.
8. Tillsätt en skedspets borsyra (ca 200 mg), spola insidan med ett minimum av vatten, sväng degeln för blandning och fortsätt avrykningen vid den högre temperaturen tills svavelsyran börjar ryka.
9. Tillsätt 4 droppar av oxidationssyrablandningen ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$) och fortsätt avrykningen tills ev. färgning av organiskt material försvunnit. Vid hög halt organisk substans upprepa tillsatsen. Uppvärm tills svavelsyran ryker kraftigt.
10. Låt degeln svalna. Spola degelns insida med ca 10 ml vatten från en sprutflaska, sväng degeln för omblandning, tillsätt 1 ml hydrazinsulfatlösning och fortsätt avrykningen tills svavelsyran återigen ryker kraftigt. Låt ej gå till torrhet, då svårigheter kan uppstå vid den efterföljande upplösningen.
11. Låt degeln svalna, tillsätt 10 ml vatten sväng degeln för omblandning och täck med locket. Värm till nära kokning och låt stå ca 1/2 timme.
12. Rör om med en teflonstav (samma kan användas för hela serien) så att bottenlossas. Tillsätt 40 ml vatten under omröring. Uppvärm till kokning.

Anm. Upplösningen göres i två etapper, först med en liten tillsats av vatten för att inte genom för stark utspädning försvåra upplösningen och riskera bildning av svårösliga salter genom hydrolys, därefter den större mängden. Om provet gått till torrhet under moment 10, tillsätt några droppar H_2SO_4 (1+1).

13. Överför lösningen till en 250 ml vycorbägare. Håll staven mot degelkanten så att vätskan ej följer degelns utsida. Spola degeln väl med varmt vatten. Om fluorvätesyran är väl avrykt, kan en pyrexbägare användas.

Anm. Ibland kan en vit rest vidhäfta botten på degeln. Överför också denna till bägaren. Tillsätt härvid några droppar svavelsyra 1+1, värm, rör om med staven och spola över med hjälp av varmt vatten till huvudlösningen. Efter ursköljning av degeln och spädning skall lösningens volym vara ca 100 ml.

14. Lägg på täckglas och placera bägaren på värmehällen. Koka upp lösningen och låt den koka kraftigt i 10 min. Härvid försvinner vanligen större delen av grumlingen. En lättare grumling från ev. BaSO_4 kan bli kvar. Vid denna fästes tills vidare ej något avseende.

15. Låt lösningen svalna, varunder ev. olöst material eller en grumling får tid att sätta sig. Dekantera den klara lösningen genom ett 9 cm 00 filter ned i en 250 ml mätkolv. Sätt 1—2 droppar svavelsyra (1+1) till bägaren och värm. Spola bägarens väggar med hett vatten och fortsätt filtreringen. Överför ev. rest till filtret och tvätta bägaren väl med varmt vatten. Skall BaO bestämmas i resten poleras bägaren med en flik av ett filtrerpapper, som tillföres den övriga resten. Ge filtret i tratten en rundspolning uppifrån kanten. Vänta med en spädning av mätkolven tills resten undersökts. Inaska filtret i en kvartsdegel.

Anm. Efter någon tids analysarbete får man en viss vana att bedöma resten. Är resten förhållandevis stor, dvs. över 1 mg vid 1 g invägning, bör den undersökas närmare. Den olösta resten kan vanligen bringas i lösning genom att tillsätta några droppar konc. saltsyra till kvartsdegeln och värma. Saltsyran rykes bort med någon droppe svavelsyra och återstoden spädes med vatten. Sedan restlösningen fått sätta sig något, filtreras den genom ett 7 cm 00 filter ned i den till provet hörande 250 ml mätkolven. Filtret bör inaskas vått för bestämning av BaO (se sid. 45).

16. Späd till märket sedan restlösningen förenats med huvudlösningen och blanda väl.

BESTÄMNING AV SiO_2

Princip

För bestämningen användes en alikvot av *lösning A*. Denna håller 0,02 mg prov/ml. Genom tillsats av ammoniummolybdat bildas gulfärgat silikomolybdat. Fosfat maskeras med vinsyra. Det gulfärgade komplexet reduceras med aminonafolsulfonsyra, varvid reaktionsprodukten blir intensivt blåfärgad. Ljusabsorptionen mätes vid 650 nm.*) Det är viktigt att instrumentavläsningarna göres med stor omsorg, då bestämningen på grund av den höga SiO_2 -halten i silikatbergarter och metodens känslighet måste utföras i mycket utspädda lösningar. Ett avläsningsfel på 0,2 enheter i transmissionen ger ett fel av storleksordningen 0,3—0,5 % SiO_2 för vanliga bergartsanalyser.

*) nm = nanometer = 10^{-9} m, vanligen tidigare förkortat $m\mu$

Reagens

- Ammoniummolybdatlösning. Lös 7,5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p. a. i 75 ml vatten. Tillsätt 10 ml svavelsyra 1+1 och späd till 100 ml. Förvara i en plastflaska. Lösningen har begränsad hållbarhet. Förkasta den efter ca en månad. Åtgången per prov är 2 ml. Bered endast halva satsen då provantalet ej kräver mer.
- Vinsyralösning, 10 %-ig. Bered 500 ml och förvara den i en plastflaska. Använd ej en lösning som blivit grumlig, kasta bort den och bered en ny.
- Reduktionslösning. Lös upp 0,25 g natriumsulfit, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p. a. i 5 ml vatten. Tillsätt 50 mg 1-amino-2-naftol-4-sulfonsyra och rör om tills allt gått i lösning. Lös 3 g natriumdisulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, p. a. i 25 ml vatten och sätt denna lösning till den andra och blanda. Förvara i en plastflaska. Denna lösning är ej hållbar och bör beredas ny för varje serie.

Utförande

- Skölj en 100 ml mätkolv (en för varje prov i serien) med saltsyra 1+3 och skölj därefter väl med vatten.
- Uttag med pipett 20 ml av *lösning A utspädd* och överför till mätkolven. (Genomför för hela provserien.) Spola ned provet från kanterna med vatten.
- Tillsätt med pipett 2 ml ammoniummolybdatlösning. Blanda genom att under tillsatsen svänga mätkolven. Låt stå i 10 min.
- Tillsätt med pipett 4 ml vinsyralösning och blanda under tillsatsen.
- Tillsätt med pipett 1 ml reduktionslösning och blanda under tillsatsen. Fyll mätkolven till hälften med vatten och blanda genom att svänga om kolven.
- Späd till märket och blanda genom att vända på kolven och skaka. Låt stå minst 30 min. Den blå lösningen är väl hållbar.
- Ställ in våglängden på 650 nm. För Beckman B spektrofotometern använd den blåkänsliga fotocellen med påsatt rödfilter. Mät med känslighet 1.
- Fyll en kyvett med blindprovlösningen och ställ in transmissionen på 100.
- Fyll en annan kyvett med provlösning och avläs transmissionen. Använd samma kyvett för samtliga provlösningar och för standardlösningarna.

Beräkning

- Överför transmissionsvärdena till absorbansvärden med hjälp av tabellen på sid. 50.
- Beräkna faktorn F med hjälp av standardprovets kända halt av SiO_2 , % SiO_2 (st), absorbans, Abs(st) och invägning, Inv(st).

$$F = \frac{\text{Inv(st)} \times \% \text{SiO}_2(\text{st})}{\text{Abs(st)} \times 100}$$

Tag medelvärde av F för seriens standardprover. Skillnaden i faktorvärdena skall vara mindre än 2 % (relativt). Erfarenhetsmässigt kan ofta avgöras om en faktor är rimlig eller ej, då värdet håller sig tämligen konstant från serie till serie. Fallor den ena faktorn helt utanför detta värde, användes endast den andra faktorn för uppskattning av % SiO_2 i provet. Kör dock om serien i sådana fall antingen med början från den redan beredda *A-lösningen* eller från en helt ny invägning, beroende på omständigheterna.

3. Multiplicera provets absorptionsvärde med den beräknade faktorn F .
4. Dividera det erhållna värdet med provets invägning i mg.
5. Multiplicera med 100 för %.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{F \times \text{Abs}(\text{prov}) \times 100}{\text{Inv}(\text{prov})}$$

BESTÄMNING AV Al_2O_3

Princip

Aluminium bestäms genom bildning av ett orangerött färgkomplex av aluminium, kalcium och alizarinrött, för vilket ljusabsorptionen mätes vid en våglängd av 475 nm i en lösning buffrad till pH 4,6—4,7. Absorptionsmaximum ligger vid ca 490 nm, men bestämningen utföres vid 475 nm för att minska störningar från andra element, särskilt titan, som bildar ett liknande komplex med kalcium och alizarinrött. För aluminiumoxidhalter över 15 % och titandioxidhalter upp till 2 % kan vanligen titanstörningen på aluminiumoxidbestämningen försummas. Detta kan göras med desto större skäl som standardprovet alltid väljes så att det har en mot analysprovet korresponderande sammansättning, varigenom titankorrekturen automatiskt kommer att ingå i faktorn F . Vid högre titanhalter och låga aluminiumhalter kan korrekturen bestämmas genom tillsats av lämpliga mängder av en titanstandardlösning till aliquoter av en standardprovlösning. Även järn stör bestämningen, men maskeras genom tillsats av kaliumferricyanid och tioglykolsyra.

Aluminiumbestämningen har tidigare vid laboratoriet utförts enbart i aliquoter från *lösning A*. Emellertid har olika faktorer bidragit till att variationerna i analysresultatet varit större än vad som kan tillåtas vid en normal bergartsanalys. Detta kan ha berott på inhomogeniteter i provet (för liten invägning ~ 50 mg), dålig upplösning av provet, peroxidbildning vid upplösning, förekomst av fluor*) i provet eller störning från dålig maskering av järn. Vid de tidigare bestämmelserna användes ej tioglykolsyra*). Till sist har kanske variationer i blindprovfärgen ej tillräckligt beaktats. Aluminiumbestämningen göres därför numera i en aliquot av *lösning B*, där man ej besväras av de fyra förstnämnda störningarna. En förutsättning för användningen av *lösning B* är dock en fullständig avrykning av HF.

*) Shapiro och Brannock (1962).

Reagens

Hydroxylaminhydroklorid-lösning 10 0/0-ig: Lös 10 g ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) p. a. i 100 ml vatten. Förnya lösningen efter 1 månad.

Kalciumkloridlösning: Väg in 7 g CaCO_3 p. a. och överför till en 250 ml bägare. Tillsätt ca 50 ml vatten. Tillsätt 15 ml konc. HCl. När reaktionen avstannat koka upp lösningen och låt koka någon minut. Låt svalna, späd till 500 ml och förvara i en glasflaska, så att man ser om lösningen är klar.

Kaliumferricyanidlösning, 1 0/0-ig: Lös 0,3 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ p. a. i 30 ml vatten. Förnya för varje serie.

Tioglykolsyra, p. a. (merkaptoättiksyra) förvaras i en droppflaska.

Buffertlösning: Lös 100 g Na-acetat, $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, p. a. i vatten. Tillsätt 50 ml konc. ättiksyra (99—100 0/0) och späd till 500 ml. Förvara i en glasflaska.

Alizarinrött S-lösning, 0,05 0/0-ig: Bered 500 ml. Filtrera ned lösningen i en glasflaska och förvara i denna. Filtreras före användningen.

För neutralisering: 1—C NaOH och som indikator 0,1 0/0-ig vattenlösning av metylorange (filtrerad). NaOH-lösningen förvaras i en plastflaska.

Utförande

BESTÄMNING AV Al_2O_3 I LÖSNING B.

Upplösning B håller 4 mg prov/ml och måste spädas. Uttag 5 ml och späd till 250 ml i en mätkolv. Denna lösning håller 0,08 mg prov/ml (= *utspädd lösning B*). Samma utspädning göres för analysprov, standardprov och blindprov.

1. Rengör en 100 ml mätkolv med HCl 1+3, skölj väl med vatten.
2. Uttag med pipett 10 ml* av *utspädd lösning B* och överför till en 100 ml mätkolv. Spola ned provet från kanterna med vatten.

Anm. Neutralisera lösningarna. Tillsätt 1 droppe indikator samt NaOH droppvis till knappt omslag.

3. Tillsätt med pipett 2 ml kalciumkloridlösning, blanda.
4. Tillsätt med pipett 2 ml hydroxylaminhydroklorid, blanda och låt stå 10 min.
5. Tillsätt med pipett 1 ml kaliumferricyanidlösning, blanda.
6. Tillsätt 1 droppe (0,05 ml) tioglykolsyra, blanda och låt stå 5 min.
7. Tillsätt 10 ml av buffertlösningen med ett mätglas, blanda och låt stå 10 min.
8. Tillsätt med pipett 10 ml alizarinlösning, blanda under tillsatsen genom svängning av kolven. Späd till märket och blanda väl. Låt stå 45—75 min.
9. Mät transmissionen av färgkomplexet vid 475 nm. Kontrollera först blindprovet mot vatten. Ställ in transmissionen 100 för vatten och mät transmissionen för blindprovet. Värdet bör inte variera mycket från serie till serie. Om blindprovet ger ett onormalt värde, bör man misstänka att något fel föreligger och serien köras om med nyberedda reagenslösningar. Ställ in transmissionen 100 för blindprovet och mät provets transmission. Fortsätt med hela serien och kontrollera transmissionen 100 mellan varje mätning. Mät på känslighet 3.

* = 0,8 mg prov; överstiger Al_2O_3 -halten i provet 22 0/0, uttages en mindre aliquot.

Beräkning

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F ur data för seriens standardprov, där $\text{Abs}(\text{st}) = \text{standardprovets absorbans}$ och $\% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{st}) = \text{standardprovets kända halt } \% \text{Al}_2\text{O}_3$.

$$F = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{st})}{\text{Abs}(\text{st})}$$

3. Multiplicera provets absorbans med faktorn F och produkten ger direkt $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ i provet.

$$F \times \text{Abs}(\text{prov}) = \% \text{Al}_2\text{O}_3$$

Eftersom invägningen av analys- och standardprov har gjorts lika (1.000 \pm 0,0005 g) liksom även alla utspädningar, bortfaller invägningen och utspädningen ur formeln för Al_2O_3 -beräkningen. Vid de tillfällen då invägning och utspädning avviker för prov och standardprov, tag med detta i beräkningen.

BESTÄMNING AV Al_2O_3 I LÖSNING A

Lösning A utspädd håller ca 0,1 mg prov/ml. Uttag en alikvot på 10 ml (ca 1 mg prov). Förfar i övrigt som beskrivits för *lösning B*. Vid beräkningen måste hänsyn tas till invägningen, då denna vid beredningen av lösning A ej görs absolut lika. Al_2O_3 -halten i den uttagna alikvoten bör ej överstiga 0,18 mg. Är detta fallet, gör om bestämningen med uttag av en mindre alikvot.

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F med hjälp av standardprovets kända halt av Al_2O_3 , absorbans och invägning med tidigare använda beteckningar.

$$F = \frac{\text{Inv}(\text{st}) \times \% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{st})}{\text{Abs}(\text{st}) \times 100}$$

3. Multiplicera absorbansen för provet med faktorn F .
4. Dividera det erhållna värdet med provets invägning i mg.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{F \times \text{Abs}(\text{prov}) \times 100}{\text{Inv}(\text{prov})}$$

BESTÄMNING AV Na_2O OCH K_2O **Princip**

Natrium och kalium bestäms flamm-spektrofotometriskt. Ämnen som påverkar linje-bakgrundsförhållandet separeras genom utfällning med ammoniumkarbonat.*) Härvid utfälles Fe, Al, Ti och Ca kvantitativt. Mg separeras endast delvis, men

*) D. Carroll, U. S. Geological Survey, personligt meddelande om Dr Vincents metod vid Geol.Min.Inst., Oxford.

kvarvarande Mg stör ej. Fällningsseparationen har den fördelen att eventuell grumlighet i provlösningen även uppfångas av fällningen, vilket är av stor vikt vid den typ av brännare som tillhör Beckmann B instrumentet. Bestämningen kalibreras med hjälp av natrium- och kaliumstandardlösningar beredda av p. a.-reagens.

Reagens

NH_3 1+1. Blanda 250 ml konc. ammoniak (alkalifri) och 250 ml vatten i en plastflaska (dragskåp). Överför ca 50 ml av lösningen till en droppflaska.

Ammoniakalisk karbonatlösning. Överför 200 ml NH_3 1+1 till en 500 ml plastflaska. Tillsätt 20 g ammoniumkarbonat p. a. alkalifri, blanda och låt karbonatet lösa sig.

Indikator, bromtymolblått, 0,1 %-ig alkoholisk lösning. Bered 50 ml och förvara i en droppflaska.

HCl 1+3 för rengöring av brännaren före och efter varje serie.

HCl 1+100 för rengöring av brännaren mellan varje prov.

Utförande

1. Rengör en mätkolv på 100 ml och en plastflaska (50 eller 100 ml) med propp för varje prov i serien.
2. Uttag med pipett 25 ml *lösning B* och överför till mätkolven.
3. Tillsätt 2 droppar indikatorlösning.
4. Tillsätt ammoniak 1+1 droppvis tills järn- och aluminiumhydroxiderna börjar falla ut, eller tills indikatorn just övergår från gult till grönbliått.
5. Tillsätt 2 ml ammoniakalisk karbonatlösning. Skaka kraftigt, späd till ca 75 ml, skaka och späd till märket. Blanda väl.
6. Låt fällningen sätta sig under 1—2 timmar. Dekantera den klara lösningen genom ett torrt 9 cm 00-filter. Använd de första 10 ml av filtratet att skölja ur plastflaskan. Filtrera ned 20—50 ml i plastflaskan. Kasta bort resten. Skruva på locket på flaskan eller sätt i proppen. Den så beredda lösningen är hållbar någon vecka.

Beredning av standardlösningar

Standardlösningarna beredas av Na_2SO_4 respektive K_2SO_4 eller av NaCl resp. KCl. Halten*) av Na_2O och K_2O anges lämpligen i mg/l.

BEREDNING AV FÖRRÄDSLÖSNINGAR: 1000 mg/l (1000 ppm) = *lösning I*.

Na_2O : Väg in 2.292 g Na_2SO_4 p. a. (eller 1.886 g NaCl p. a.) på en analysvåg.

Överför till en 250 ml bägare, tillsätt 100 ml vatten och lös upp saltet. Över-

*) Ofta användes ppm, som är en förkortning av parts per million, t. ex. g/t eller mg/kg. För utspädda lösningar är mg/kg \sim mg/l; alltså är 1 ppm \sim 1 mg/l eller \sim 0.001 mg/ml.

för lösningen till en 1000 ml mätkolv, spola bägaren 4—5 ggr. och överför till mätkolven. Späd till märket och blanda väl. Överför lösningen till en 1 l plastflaska med tätt lock, sedan flaskan först sköljts med en del av förrådslösningen. K_2O : Väg in 1.850 g K_2SO_4 p. a. (eller 1.583 g KCl p. a.) och förfar på samma sätt som beskrivits för Na_2O .

Standardlösningarna för kalibrering beredes ur förrådslösningen genom spädning enligt följande tabell.

TABELL FÖR BEREDNING AV STANDARDLÖSNINGAR

mg/l ppm	mg/ml	uttag m. pipett el. byrett	Späd i mätkolv ml
1000	1	inv. enl. ovan	1000 <i>Lösning I</i>
100	0,1	20 ml av <i>lösning I</i>	200 <i>Lösning II</i>
80	0,08	20 ml av „	250
60	0,06	15 ml av „	250
50	0,05	25 ml av „	500
40	0,04	20 ml av „	500
30	0,03	15 ml av „	500
25	0,025	25 ml av <i>lösning II</i>	100
20	0,02	10 ml av <i>lösning I</i>	500
15	0,015	15 ml av <i>lösning II</i>	100
10	0,01	20 ml av „	200
5	0,005	10 ml av „	200
2	0,002	10 ml av „	500

Standardlösningarna överföres från mätkolvarna till plastflaskor med tättslutande lock och rymmande 500 ml (resp. 200 ml). Flaskorna, som skall vara rengjorda och torra ursköljes med en del av den standardlösning, som skall överföras till respektive flaska. Märk flaskorna tydligt. Lösningarna har visat sig användbara under lång tid, t. o. m. upp till ett år. Vid vissa tillfällen behövs snävare koncentrationsintervall mellan standardlösningarna. I så fall beredes ytterligare lösningar med utgångspunkt från någon av de ovannämnda lösningarna.

BESTÄMNING

Följ instrumenttillverkarens instruktioner för den flamm-spektrofotometer som skall användas till bestämningen av natrium och kalium. För Beckmann B och en acetylen-syrgaslåga förfares i princip på följande sätt.

För *natriumbestämningen* användes en fotomultiplikator, inställd på spänningsområde B. Instrumentets känslighet är inställd på 2, *våglängden på 589 nm*. För *kaliumbestämningen* användes den rödkänsliga fotocellen, *våglängd 766 nm* och känslighet 4.

1. Sätt på instrumentet för stabilisering av elektroniken. Börja inte själva bestämningen förrän mörkströmmen är stabil.
 2. Öppna syrgasbombens ventil, bombventilen inställes lämpligen på 3—4 kg/cm², panelventilen på 12—16 psi.*) Observera att brännarna är individuella och drives vid ett för varje brännare optimalt syrgastryck.
 3. Öppna acetylengasbombens ventil och inställ på 0,7—0,8 kg/cm². Öppna panelventilen försiktigt. Tänd lågan och regler panelventilen till omkring 4—5 psi.*) (Följ instruktionen.)
 4. Inställ våglängden. Fyll en provkopp med en standardlösning, lämpligen 50 mg/l och för in i lågan. Vrid våglängdsratten till den aktuella våglängden, justera spalt och känslighet så att utslaget faller inom skalan. För sedan ratten långsamt fram och tillbaka över denna våglängd och stanna när nålen ger maximumutslag på transmissionsskalan. Slutinställ alltid våglängden från samma håll.
 5. Justera spalten så att 50 mg/l ger transmissionen 50. (Vid extrema halter kan annan inställning användas.)
 6. Kontrollera mörkströmmen. Ställ på "shutter" och justera visaren till transmissionen noll. Kontrollera då och då att denna inställning håller sig. Variationer i nätbelastningen kan göra instrumentet, trots stabilisering av driftspänningen, obrukbart under vissa delar av dagen.
 7. Fyll en provkopp med vatten, en med saltsyra 1+3 samt en för varje standardlösning. Ställ upp flaskorna i rad med respektive kopp framför. Håll denna ordning och kopporna behöver ingen extra märkning.
 8. Mät transmissionen för hela serien; börja med vatten och för sedan in standardlösningarna i tur och ordning i lågan. För in vatten mellan varje lösning. Till sist för in den starka saltsyran 5 sek. i lågan, därefter genast vatten under ca 1 minut.
 9. Pricka av transmissionsvärdena mot respektive halter på ett millimeterpapper och drag upp kurvan. Denna blir vanligen svagt konkav. Inom ett intervall mellan två standarder kan dock kurvan betraktas som rätlinjig (se fig. 2).
- Anm.* Hela standardkurvan behöver köras upp endast då instrumentet ej varit i bruk en längre tid, eller nya standarder har beretts.
10. Ställ upp provserien i nummerordning och fyll en kopp för varje lösning samt en med saltsyra 1:100, en med vatten och en med saltsyra 1:3.
 11. För in en provlösning i lågan, avläs transmissionen. För in koppen med saltsyra 1:100 under 5 sek. och därefter koppen med vatten. Avläs transmissionen för vatten.

*) psi = pounds per square inch, 1 psi = 0,07 kg/cm².

12. För in den standardlösning som har transmissionsvärde närmast över provlösningens och avläs transmissionen. För in den standardlösning vars transmissionsvärde ligger närmast under provlösningens och avläs, därefter saltsyra 1:100 under 5 sek. och sist vatten. Avläs transmissionen för vatten. En förändring i vattnets transmissionsvärde beror vanligen på en glidning av mörkströmsvärdet. Kontrollera mörkströmmen med ratten på "shutter" och känslighet 4.
13. Upprepa för hela provserien och blindprovet. För till sist in den starkare saltsyran 1:3 under 5 sek. i lågan och därefter vatten under 1 minut.
14. Släck lågan genom att först stänga acetylenbombens ventil. Se till att alla visare står på noll, först därefter stänges regleringsventilerna på instrumentpanelen. Stäng av syrgasen på samma sätt.

Anm. Erhållna värden skall vara reproducerbara. Om så ej är fallet kan detta bero på olika omständigheter, t. ex. variationer i nätspänningen, oren acetylen (vanligen märkbar när trycket i bomben understiger 3 kg/cm²), vidare på smuts i gastillförselslangarna, att brännarröret blivit förstoppat, att avsättningar bildats på brännarkanten, att lösningen är grumlig eventuellt beroende på ofullständig utfällning av hydroxiderna. Det sistnämnda kan avhjälpas genom tillsats av någon droppe saltsyra 1+1 till den utfällda och filtrerade provlösningen, varvid volymförändringen kan försummas. Beträffande brännarfelet kan detta eventuellt avhjälpas genom rengöring av brännaren med en därför avsedd ståltråd. För övriga fel bör en expert konsulteras.

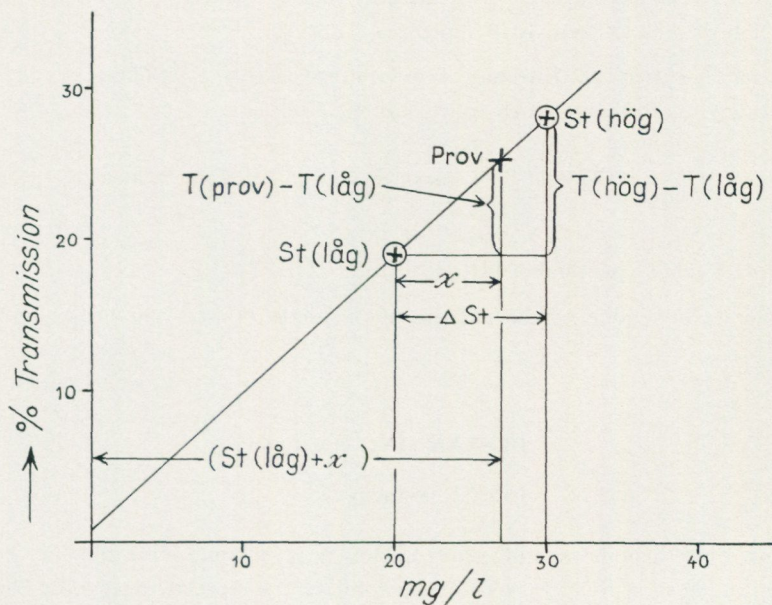


Fig. 2. Beräkning av alkalihalten; värdet inringat av hög och låg standard.

Beräkning

I många fall kan det vara fördelaktigt att göra upp en standardkurva och direkt ur denna avläsa % Na₂O, respektive % K₂O. Noggrannare resultat erhålles dock om man vid bestämningen inringat provets värde med ett högre och ett lägre standardvärde.

Genom att transmissionskurvan (fig. 2) kan betraktas som rätlinjig inom det lilla intervallet, som omslutes av standarderna St(hög) och St(låg) kan x erhållas genom proportionalitetsberäkning. x utgör det belopp varmed provets halt överstiger den lägre standarden, St(låg), dvs. *provets halt* = St(låg) + x uttryckt i samma sort som standarden, vanligen mg/l.

x beräknas ur likheten:

$$\frac{x}{T(\text{prov}) - T(\text{låg})} = \frac{St(\text{hög}) - St(\text{låg})}{T(\text{hög}) - T(\text{låg})} \quad \text{eller} \quad x = \frac{T(\text{prov}) - T(\text{låg})}{T(\text{hög}) - T(\text{låg})} \cdot \Delta ST$$

där $T(\text{prov})$, $T(\text{låg})$ och $T(\text{hög})$ betyder % transmission för respektive provet, den lägre och den högre standarden, och ΔSt skillnaden i halterna mellan hög och låg standard uttryckt i mg/l. Vanligen göres $\Delta St = 10$ mg/l, för att underlätta uträkningarna. För att erhålla %-halten i provet måste invägning och utspädning tas med i beräkningen.

1. Beräkna x och addera till St(låg). Korrigera värdet för ett ev. blindprov som bestämts på samma sätt. Det korrigerade värdet = (St(låg) + x) *korr* ger provets halt av Na₂O resp. K₂O i mg/l.
2. Beräkna %-halten. De filtrerade provlösningarna håller 1000 mg prov/l, då 25 ml uttagits av *lösning B* och späts till 100 ml.

$$\% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{(St(\text{låg}) + x) \text{ korr} \cdot 100}{1000} = \frac{(St(\text{låg}) + x) \text{ korr}}{10}$$

3. Beräkna % K₂O på samma sätt.
4. Vid annan invägning och utspädning måste detta beaktas vid uträkningen.

BESTÄMNING AV CaO

Princip

CaO bestäms genom titrering med EDTA (etylendiamintetraättiksyra) vid pH 13. Som indikator användes hydroxynaftolblått, ett specialreagens för kalcium. Störande element maskeras med trietanolamin. Vid behov tillsättes KCN och för att göra indikatorn mera hållbar hydroxylaminhydroklorid.

Reagens

Standard 0,005 C EDTA-lösning. Som reagens användes natriumsaltet av EDTA med två kristallvatten ($M = 372,25$ g), i handeln bl. a. med varubeteckningen triplex III. Vid användning av pro analysi kvaliteten användes reagenset utan föregående torkning. Till en volym av 2 l, väg in 3,723 g på en analysvåg och överför till en 800 ml bägare. Tillsätt vatten och lös pulvret. Med hjälp av en tratt överför lösningen till en 2000 ml mätkolv. Skölj bägaren upprepade gånger med vatten och tillför mätkolven. Späd till märket. Överför EDTA-lösningen till en rengjord och torr plastflaska. Kontrollera titern mot en känd Ca-lösning. EDTA-lösningen motsvarar enligt beräkning 0,2804 mg CaO/ml.

Trietanolamin (2—2'—2" trihydroxi-trietylamin), 25 %-ig. Använd metallfritt reagens p. a.-vara för EDTA-titrering. Bered 1 liter.

Buffert för pH 13: 8-C KOH. Väg in 225 g KOH-stänger eller pärlor och späd till 500 ml. Förvara i plastflaska.

KCN p. a. i fast form. *GIFT!*

Hydroxylaminhydroklorid p. a. i fast form.

Indikator för kalcium, "hydroxy-naphtolblue". Mallinckrodt code 5630 i förpackning med doseringsmekanism. Denna kemikalie är utspädd med inert salt för att underlätta doseringen.

Metylrött 0,1 %-ig alkoholisk lösning.

Utförande

Skölj alla kolvar eller bägare som skall användas med dest. vatten.

1. Överför med pipett 10 ml av *lösning B* av ett prov till en 300 ml erlenmeyer-kolv med vid hals eller bägare hög modell. (Uttag samtidigt en lika stor alikvot till MgO best. och överför till en annan 300 ml kolv och sätt åt sidan.)
2. Tillsätt några droppar metylrött (kan uteslutas).
3. Tillsätt 10 ml. trietanolaminlösning.
4. Tillsätt 4 ml buffertlösning. Dosera med en liten plastbägare.
5. Rör om med en magnetomrörare under 5 min. för utfällning av $Mg(OH)_2$.
6. Tillsätt en dos indikator (0,1—0,2 g, eller en skedspets, då doseringsmekanismen ej finns).
7. Späd med vatten till 150 ml och titrera under omröring med magnet med EDTA-lösningen tills omslaget slår om från rött till blått, med en skiftning i grönt vid tillsats av metylrött. Omslaget skall ske markant på en droppe när.

Ann. Får man ett glidande omslag förkastas titreringen. Nytt prov uttages. Före titreringen tillsättes nu en skedspets KCN och lika mycket hydroxylaminhydroklorid. Innan man blivit van att se omslaget kan detta bereda vissa svårigheter. Man bör därför göra några provtitreringar på lösningar med känd halt.

Beräkning

10 ml har uttagits från *lösning B* som håller 4 mg prov/ml, alltså 40 mg prov. EDTA-lösningen motsvarar 0,280 mg CaO/ml.

$$\% \text{ CaO} = \frac{\text{antal förbrukade ml EDTA} \times 0,280}{40} \times 100$$

Anm. Då första titreringen, med ett uttag av 10 ml av *lösning B* visar en halt av CaO < 2 %, uttages en större aliquot av provlösningen lämpligen 20—25 ml. Då CaO-halten visar sig hög, > 8 %, uttages en mindre aliquot lämpligen 5 ml.

Vid beräkningen observera den ändrade invägningen. I normala fall är blindprovsvärdet försumbart. Skulle ett blindprovsvärde föreligga kontrolleras detta genom en förnyad bestämning. Visar sig vid kontrollen blindprovet tillhöra serien, korrigeras härför.

BESTÄMNING AV MgO

genom summatitrering av CaO och MgO

Summatitreringen sker liksom CaO-titreringen med EDTA-lösning men vid ett lägre pH. Detta gör att maskeringen av järn måste ske på ett annat sätt Weibel (1961). Al och Ti maskeras som förut med trietanolamin, medan Fe, efter reduktion till tvåvärt komplex bindes som cyanoferratjon, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Titreringen sker vid pH 9,5, som erhålles med en $\text{NH}_3\text{—NH}_4$ -buffert. Som indikator användes Eriokromsvart-T. Omslaget sker från rött till blått.

Reagens

EDTA-lösning 0,005 C. Samma lösning som för CaO-titreringen. Den motsvarar 0,2016 mg/ml MgO.

Trietanolamin, 25 %-ig lösning, se CaO-bestämningen.

KCN p. a. fast form.

Hydroxylaminhydroklorid p. a. fast form.

Buffertlösning. Lös 50 g NH_4Cl p. a. i 1000 ml konc. NH_3 . Förvara i en plastflaska.

Indikator, Eriokromsvart-T. 0,2 g av indikatorpulvret rives tillsammans med 50 g KCl i en mortel, så att blandningen blir homogen. Förvara i en burk med lock, ev. i burk med doseringsmekanism.

Metylrött 0,1 %-ig alkoholisk lösning.

NaCl, p. a., fast pulver.

Utförande

Skölj alla kolvar och bägare som skall användas med dest. vatten.

1. Överför med pipett 10 ml av *lösning B* av ett prov till en 300 ml erlenmeyer-kolv med vid hals eller bägare hög modell (se under CaO).
2. Tillsätt en skedspets NaCl. Detta göres för att tillföra lösningen kloridjoner, som med trevärt järn bildar det karakteristiskt gula järnkomplexet. Vid reduktionen av järn försvinner färgen och man får en indikation på när järnet är reducerat i lösningen.
3. Koka upp lösningen. Tillsätt hydroxylaminhydroklorid i små doser från en skedspets. Fortsätt tillsats och kokning tills lösningen är avfärgad. Ett enstaka prov kokas på låga, i övrigt behandla hela serien på värmehäll.
4. Tag bort kolven från lågan resp. hällen. Spola insidan av kolven med vatten. Tillsätt 20 ml trietanolamin.
5. Tillsätt KCN. Behandla ett prov i taget. Anpassa tillsatsen efter järnhalten i lösningen. Har denna visat sig hög, dvs. över 10 %, tillsätt med en gång en full sked = ca 1 g. För lägre halter tillsätt $\frac{1}{2}$ sked eller ca 0,3—0,5 g. Koka upp lösningen över en låga. Är tillsatsen av KCN tillräcklig kommer den mörkare gulrödbruna färgen, som härrör från först bildad $\text{Fe}(\text{CN})_2$, att så småningom under den fortsatta uppvärmningen övergå i ljusgul färg under bildning av ferrocyanatjonen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Kvarstår den mörkare färgen, fortsättes med tillsats av KCN i små portioner tills en färgförändring blir synlig.
6. Späd till ca 175 ml. Om färgen inte är svagt ljusgul eller ofärgad tillsätt ytterligare något KCN och fortsätt uppvärmningen, tills någon färgförändring ej mera sker.
7. Täck med täckglas och placera i kylbad eller under rinnande vatten. Kyl till en temperatur av 10°C eller lägre. *Skulle lösningen vara grumlig, även just skönjbart, förkasta den och uttag en ny och ev. mindre alikvot.*)*
8. Tillsätt 5 ml buffertlösning och 2 droppar metylrött.
9. Tillsätt titrerindikatorn; en skedspets = 0,1—0,2 g är vanligen lagom. Den färgstyrka, vid vilken ett omslag bäst kommer fram, är beroende på det personliga färgseendet och bör därför utprovas individuellt.
10. Placera titrerkolven på vitt underlag och avskärma störande ljus.
11. Titra med EDTA-lösningen under magnetomröring till blågrönt omslag. Är man tveksam om man har uppnått omslaget, läs av byretten och tillsätt sedan ytterligare några droppar. Sker ingen förändring i färgen, tag den första avläsningen.

Anm. För stort överskott på KCN kan rubba pH-värdet vid titreringen. Vid mycket höga järnhalter är det därför fördelaktigare att uttaga en mindre alikvot även vid låga halter av CaO och MgO, men i övrigt hålla samma utspädning. Titra eventuellt med en svagare EDTA-lösning (0,002 N). Om CaO+MgO överstiger 10 % av provet uttag högst 5 ml av *lösning B*.

*) Vid uttag av en ny alikvot tillsätt några droppar HCl, 1+1, före tillsatsen av reagens.

Beräkning

Summatitreringen ger CaO + MgO. För att beräkna MgO subtrahera det antal ml som åtgått för CaO-titreringen, EDTA (CaO), från det antal som åtgått vid summatitreringen, EDTA (summa), vid uttag av lika stor provvolym, här 10 ml. Multiplicera med faktorn för MgO, vilken för en 0,005-C EDTA-lösning är 0,2016. 10 ml av lösning B motsvarar 40 mg inv.

$$\% \text{ MgO} = \frac{[\text{EDTA (summa)} - \text{EDTA (CaO)}] \times 0,2016}{40} \times 100$$

Ett blindprov köres med i varje serie. Vanligen ligger blindprovets värde under metodens känslighetsgräns. Ligger det över bör man undersöka om det är typiskt för hela serien genom kontroll av vatten och reagens eller om det härrör från en tillfälligt förorenad kolv. Vattenledningstvatten håller kalcium och magnesiumhalter av samma storleksordning som provlösningarna. Finner man att blindprovet sannolikt följer serien, avdrages detta från EDTA (summa). För EDTA (CaO) användes då det för ett ev. blindprov korrigerade värdet.

BESTÄMNING AV TiO₂

Princip

För titanbestämningen användes den orangegula peroxotitanjonen, som bildas när väteperoxid sättes till en sur lösning av titansulfat. Ljustransmissionen mätes vid 430 nm. Fosforsyra tillsättes för att minska störning från ev. närvarande järn.

Reagens

TiO₂-standard, 0,02 mg TiO₂/ml. Standarden beredes av TiO₂ p. a. Glödga ca 0,15 g pulver vid 1000° C under ca 1/2 timme. Låt pulvret svalna i en exsickator. Väg in 0,1000 g på en analysvåg och överför till en torr och ren kvartsdegel eller platinadegel. Tillsätt ca 2 g (en sked) pulvriserad vattenfri kaliumpyrosulfat. Upphetta försiktigt över en låga till smältning. Håll degeln svagt rödglödande och rotera den då och då, så att titandioxiden löses i smältan. Låt svalna. Placera degeln i en 250 ml bägare. Tillsätt 50 ml H₂SO₄ 1+1 och värm tills smältan gått i lösning. Lyft degeln med en glasstav och spola av den väl med vatten från en sprutflaska. Låt lösningen svalna och överför den sedan till en 250 ml mätkolv. Tillsätt vatten och sväng kolven under tillsatsen för att undvika utfällning av basiska salter.

Späd till märket och blanda väl. Denna lösning håller 0,4 mg TiO₂/ml och an-

vändes som en koncentrerad förrådslösning. Tag ut 50 ml med pipett och överför till en 1000 ml mätkolv. Tillsätt 50 ml H_2SO_4 1+1, späd med vatten till märket och blanda väl. Denna lösning håller 0,02 mg TiO_2 /ml och användes som standard. Den motsvarar en *lösning B* av ett prov med 0,5 % TiO_2 .

Syrablandning, $H_2SO_4 + H_3PO_4$. Blanda 40 ml konc. H_2SO_4 och 20 ml konc. H_3PO_4 . Förvara i en droppflaska.

Väteperoxid, H_2O_2 p. a. (perhydrol).

Utförande

1. Uttag med pipett 20 ml av *lösning B* och överför till en torr 50 ml bägare. (Om *lösning B* företrädesvis skall användas till andra bestämningar, uttag 10 ml). Upprepa för hela serien och blindprovet.
2. Uttag med samma pipett en lika stor volym av standardlösningen och överför till en torr 50 ml bägare.
3. Tillsätt 5 droppar syrablandning.
4. Tillsätt 5 droppar väteperoxid och rör om med en glasstav. Mät transmissionen vid våglängd 430 nm med transmissionen 100 inställd för blindprovet.

Beräkning

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F ur standardlösningens absorbansvärde, (Abs (st) och halt TiO_2 , som motsvarar en *lösning B* av ett prov med 0,5 % TiO_2 .

$$F = \frac{0,5 \%}{\text{Abs (st)}}$$

3. Multiplicera absorbansen för respektive prov med faktorn F och den erhållna produkten ger halten av TiO_2 direkt uttryckt i %.

$$F \times \text{Abs (prov)} = \% TiO_2$$

BESTÄMNING AV P_2O_5

Princip

P_2O_5 bestäms med hjälp av det gula molybdovanadofosfatkomplexet, som bildas vid tillsats av en sur molybdovanadatlösning till en lösning innehållande fosfatjoner. Komplexets ljusabsorption mätes vid 430 nm. Höga järnhalter ger ett visst bidrag till den gula färgen — av storleksordningen 0,02 % P_2O_5 för 10 % Fe_2O_3 .

Reagens

Molybdovanadatlösning. Väg in 0,65 g ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) p. a. och överför till en 600—800 ml bägare. Tillsätt 200 ml HNO_3 1+1, rör om tills allt gått i lösning. Lös 25 g ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p. a. i en 400 ml bägare med 200 ml vatten. Tillsätt denna lösning till vanadatlösningen och blanda genom omröring. Överför till en 500 ml mätkolv och späd till märket.

P_2O_5 -standard, 0,008 mg P_2O_5 /ml. Väg in 0,1534 g KH_2PO_4 och överför till en 250 ml bägare. Tillsätt 50 ml vatten, samt 25 ml HNO_3 1+1. Överför lösningen till en 1000 ml mätkolv, späd till märket och blanda väl. Överför med pipett 50 ml av lösningen till en 500 ml mätkolv, späd till märket och blanda väl. Den utspädda lösningen håller nu 0,008 mg P_2O_5 /ml. och motsvarar en lösning B av ett prov med 0,2 % P_2O_5 .

Utförande

1. Uttag med pipett 15 ml av lösning B och överför till en 50 ml mätkolv. Upprepa för hela serien och blindprovet.
2. Uttag med samma pipett 15 ml av den svagare fosforstandarden = 0,008 mg/ml och överför till en 50 ml mätkolv.
3. Tillsätt 10 ml molybdovanadatlösning, späd till märket och blanda.
4. Mät transmissionen vid våglängd 430 nm med transmissionen 100 inställd för blindprovet.

Beräkning

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F ur standardlösningens absorbansvärde $\text{Abs}(\text{st})$ och halt P_2O_5 som motsvarar en lösning B av ett prov med 0,2 % P_2O_5 .

$$F = \frac{0,2 \text{ \%}}{\text{Abs}(\text{st})}$$

3. Multiplicera absorbansen för respektive prov med faktorn F och den erhållna produkten ger P_2O_5 direkt uttryckt i %.

$$F \times \text{Abs}(\text{prov}) = \% \text{P}_2\text{O}_5$$

Anm. Inverkan från ev. järn i provet kan kompenseras genom tillsats av en lämplig mängd järnlösning till fosforstandardens.

BESTÄMNING AV MnO

Princip

Mangan föreligger som Mn^{2+} i lösning B. För bestämning oxideras det tvåvärda manganet med kaliumperjodat i sur lösning, varvid permanganatjoner bildas. Järnfärgen undertryckes med fosforsyra. Ljusabsorptionen för permanganatfärgen mätes vid 525 nm. MnO-halten i svenska bergarter är vanligen låg och överstiger endast i undantagsfall 0,5 %.

Reagens

MnO-standard, 0,02 mg MnO/ml, motsvarande lösning B av ett prov med 0,5 % MnO. Väg in 0,0900 g $KMnO_4$ p. a. och överför till en 250 ml bägare. Tillsätt ca 10 ml vatten samt 10 ml H_2SO_4 1+1. Värm lösningen och tillsätt droppvis väteperoxid tills permanganatfärgen förvinns.*) Låt svalna, späd med vatten och överför till en 1000 ml mätkolv. Späd till märket och blanda väl. Förvara i en glasflaska. Finner man att MnO-halten i proven vanligen ej överstiger 0,1 %, spädes standardlösningen 5 ggr. Uttag 200 ml med en mätkolv och överför till en 1000 ml mätkolv, späd till märket och blanda väl. Denna lösning håller 0,004 mg MnO/ml och motsvarar en lösning B av ett prov med 0,1 % MnO. Syrablandning. Tillsätt 200 ml konc. H_2SO_4 till 200 ml vatten i en 800 ml bägare, rör om och låt svalna något. Tillsätt 100 ml konc. H_3PO_4 , rör om och överför till en glasflaska.

KJ_2O_8 p. a. fast pulver.

Utförande

1. Uttag med pipett 25 ml av lösning B och överför till en torr 100 ml bägare (hög modell). Upprepa för hela provserien samt blindprovet.
2. Uttag med samma pipett 25 ml av standardlösningen. Välj den starkare eller svagare allt efter lämplighet och överför till en torr 100 ml bägare (hög modell).
3. Tillsätt med mätaglas 5 ml syrablandning.
4. Märk ut vätskenivån med ett streck på bägarens utsida.
5. Tillsätt en skedspets (ca 0,1 g) KJ_2O_8 fast pulver. Täck med täckglas, koka upp på värmeplattan och låt stå ca $1/2$ timme. Härvid framkallas den typiska permanganatfärgen.
6. Låt svalna. Lyft av täckglaset och justera genom tillsats av vatten provlösningens volym till märket på bägaren. Rör om.
7. Mät ljustransmissionen vid 525 nm med transmissionen 100 inställd för blindprovet.

Anm. Vid halter över 0,2 % överföres, moment 6 ovan, provet och standarden till 50 ml mätkolvar, spädes till märket och blandas.

*) Låt koka några minuter så att överskott på peroxid förstöres.

Beräkning

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F ur standardlösningens absorbans, Abs(st) och halt MnO, som motsvarar en lösning B av ett prov med 0,5 % MnO (resp. 0,1 % MnO).

$$F = \frac{0,5 \text{ \%}}{\text{Abs(st)}} \text{ vid användning av standardlösningen } 0,02 \text{ mg MnO/ml}$$

$$F = \frac{0,1 \text{ \%}}{\text{Abs(st)}} \text{ vid användning av den 5 ggr. utspädda standardlösningen.}$$

4. Multiplicera det för varje prov erhållna värdet på absorbans med faktorn F och den erhållna produkten ger MnO uttryckt i %.

$$F \times \text{Abs(prov)} = \% \text{ MnO}$$

BESTÄMNING AV TOTALJÄRN SOM Fe₂O₃**Princip**

I en aliquot av lösning B reduceras det trevärda järnet till tvåvärt med askorbinsyra. Genom tillsats av ortofenantrolin bildas ett orangefärgat komplex, för vilket ljusabsorptionen mätes vid 560 nm. pH regleras med en citratbuffert, som också håller hydroxiderna i lösning.

Reagens

Fe₂O₃-standard, 0,2 mg Fe₂O₃/ml, beredes av Mohrs salt FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6H₂O p. a. Väg in 0,982 g och överför till en 600 ml bägare. Tillsätt 16 ml H₂SO₄ 1+1, 2 ml HNO₃ 1+1 samt ca 300 ml vatten. Rör om med en glasstav så att saltet löser sig. Överför till en 1000 ml. mätkolv, späd till märket med vatten och blanda väl. Förvara lösningen i en förut rengjord och torr flaska. Standardlösningen motsvarar en lösning B av ett prov med 5 % Fe₂O₃.

Askorbinsyralösning, 10 %-ig. Åtgång 10 ml per prov. Lösningen är ej hållbar. Bered endast så mycket som går åt för varje serie.

Ortofenantrolinlösning, 0,3 %-ig, beredes av ortofenantrolinhydroklorid. Väg in 2,0 g och överför till en 600 ml bägare. Tillsätt 300 ml vatten och rör om tills saltet löst sig. Överför till en 500 ml mätkolv och späd till märket. Förvara i en flaska.

Natriumcitratlösning, 10 %-ig. Väg in 60 g Na₃C₆H₅O₇ · 2H₂O p. a. Tillsätt 500 ml vatten. Förvara i en glasflaska. När lösningen blir grumlig, bered en ny.

Utförande

1. Uttag med pipett 5 ml av *lösning B* av ett prov och överför till en 100 ml mätkolv. Gör lika för hela serien och blindprovet.
2. Uttag med samma pipett 5 ml av järnstandardlösningen och överför till en 100 ml mätkolv.
3. Tillsätt med ett mätglas 10 ml askorbinsyralösning. Blanda och låt stå i 10 min.
4. Tillsätt med ett mätglas 10 ml ortofenantrolinlösning och blanda.
5. Tillsätt med ett mätglas 10 ml natriumcitratlösning, blanda och späda till märket. Blanda väl och låt stå minst 1 timme.
6. Mät transmissionen vid 560 nm. Använd blindprovet för inställning av transmissionen 100.

Beräkning

1. Överför transmissionsvärdena till absorbans med hjälp av tabellen sid. 50.
2. Beräkna faktorn F ur standardlösningens absorbans, $Abs(st)$ och halt som motsvarar *lösning B* av ett prov med 5 % Fe_2O_3 (tot.).

$$F = \frac{5 \%}{Abs(st)}$$

3. Multiplicera provets absorbans med faktorn F .

$$F \times Abs(\text{prov}) = \% Fe_2O_3$$

Anm. Vid höga halter, t. ex. över 15 % Fe_2O_3 (tot.) bör en mindre aliquot utagas, lämpligen 2 ml. Faktorn blir i detta fall 2,5 ggr större. Höga järnhalter bestäms också genom titrering.

BESTÄMNING AV TOTALJÄRN GENOM TITRERING*)**Princip**

Järnet reduceras till tvåvärt järn med $SnCl_2$. Överskottet av Sn^{2+} -joner oxideras till Sn^{4+} -joner genom tillsats av $HgCl_2$. Härvid bildas Hg_2Cl_2 , kalomel, som utfaller som en sidenglänsande fällning. Lösningen spädes kraftigt och försättes med en syrablandning innehållande dels fosforsyra, som bildar ett ofärgat Fe^{3+} komplex, dels svavelsyra för att hålla lösningen tillräckligt sur. Lösningen titreras med standardiserad kaliumdikromatlösning, med difenylaminosulfonsyra som indikator.

*) Metoden är beskriven att utföras på en aliquot av *lösning B*. För en direktbestämning av totaljärn se sid. 54.

Reagens

HCl 1+1

Tenn-II-kloridlösning: Lös 65 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 100 ml konc. HCl. Späd till 500 ml med vatten. Förvara i en glasflaska med inslipad propp.

Kvicksilver-II-kloridlösning: 5 0/0-ig. Lös 50 g i 1000 ml vatten. Förvara i en glasflaska.

Syrablandning: Tillsätt 300 ml konc. H_2SO_4 till 600 ml vatten, blanda och låt svalna. Tillsätt 100 ml H_3PO_4 , blanda. Förvara lösningen i glasflaska.

Indikator: Bariumdifenylaminosulfonat, 0,3 0/0-ig vattenlösning.

Fe_2O_3 -standard: 0,5 mg Fe_2O_3 /ml beredes av Mohrs salt. $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. (väl kristalliserat reagens). Väg in 2,4556 g på en analysvåg och överför till en 400 ml bägare. Tillsätt 100 ml vatten och 20 ml H_2SO_4 1+1. Rör om och överför lösningen till en 1000 ml mätkolv. Späd till märket och blanda väl. Förvara i en flaska med tättslutande propp. Standardlösningen motsvarar en lösning B av ett prov med 12,5 0/0 Fe_2O_3 .

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lösning, 0,005-C. Denna motsvarar 2,395 mg Fe_2O_3 /ml. Väg in 2,9422 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p. a. torrt pulver och överför till en 250 ml bägare. Tillsätt ca 100 ml vatten. Överför lösningen kvantitativt till en 2 liters mätkolv. Späd till märket och blanda väl. Kontrollera titern mot Fe_2O_3 -standarderna enligt metod som beskrives under utförande.

50 ml av Fe_2O_3 -standarderna håller 25 mg Fe_2O_3 och förbrukar $\frac{25}{2,395} = 10,44$ ml av en 0,005-C $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lösning.

Utförande

1. Uttag med pipett 50 ml av järnstandardlösningen 0,5 mg Fe_2O_3 /ml. Överför till en 100 ml bägare. Tag ut ännu en aliquot och överför till en annan bägare.
2. Uttag med pipett 50 ml av lösning B och överför till en 100 ml bägare. Förfar på samma sätt med hela provserien. *Använd samma pipett för standard och prov.*
3. Uttag 50 ml blindprov och sätt till en 150—250 ml bägare. Uttag 50 ml standardlösning och sätt till blindprovet.
4. Indunsta alla lösningarna på värmeplatta till liten volym, 5—10 ml.
5. Tillsätt 10 ml HCl 1+1, värm till kokning.
Behandla från moment 6 ett prov i taget.
6. Tillsätt droppvis från en byrett SnCl_2 -lösning till den beta provlösningen tills den gula färgen försvinner. En droppe tillsättes i överskott.
7. Späd till ca 50 ml med kallt vatten och tillsätt med mätklas 10 ml HgCl_2 -lösning. Rör om. Fällningen skall vara sidenglänsande. Då för mycket tennklorur tillsatts, faller en tung grå fällning ut. I så fall förkastas provet och en ny aliquot uttages.

8. Överför provlösningen kvantitativt till en 600 ml bägare. Tillsätt 15 ml av syrablandningen och ca 300 ml vatten.
9. Tillsätt några droppar indikatorlösning och titrera under omröring med $K_2Cr_2O_7$ -lösning till en bestående violett färg.

Beräkning

Beräkningen förenklas genom att en lika stor alikvot (t. ex. 50 ml) uttagits av standardlösningen som av lösning B.

1. Tag medelvärdet av ml förbrukad kaliumdikromatlösning för standardlösningens båda alikvoter. Titreringarna bör ej skilja sig mer än 0,1 ml motsvarande ca 0,1 % Fe_2O_3 i provet.
2. Beräkna *titern* för dikromatlösningen från det antal ml som standardlösningen förbrukat — ml $K_2Cr_2O_7$ (st) — och standardlösningens Fe_2O_3 -halt — motsvarande en lösning B med 12,5 % Fe_2O_3 .

$$titern = \frac{12,5}{ml\ K_2Cr_2O_7(st)} \% Fe_2O_3/ml$$

3. Beräkna blindprovet. Detta utgör skillnaden mellan ml förbrukad dikromatlösning för en alikvot av standardlösningen med tillsats av blindprovslösning och för en utan tillsats*). Vanligen är blindprovet noll. Är det större än 0,1 ml korrigeras ml dikromatlösning som åtgått för provalikvoten med blindprovet.
4. Beräkna halten totaljärn i provet. Multiplicera antalet ml dikromatlösning (korrigerat med ett ev. blindprov), som åtgått att titrera en alikvot av lösning B — ml $K_2Cr_2O_7$ (prov) — med titern. Produkten ger halten totaljärn i provet direkt uttryckt i % Fe_2O_3 .

$$titern \times ml\ K_2Cr_2O_7(\text{prov}) = \% Fe_2O_3(\text{tot.})$$

För rapportering av Fe_2O_3 , se sid. 47.

BESTÄMNING AV FeO

Princip

Provet upplöses under sådana betingelser att oxidation undviks av det järn som föreligger som tvåvärt. Det invägda provet kokas upp med utspädd svavelsyra i en platinadegel med lock. Härvid driver vattenångan bort luften ur degeln. Fluorvätesyra tillsättes under kokningen. Vid den efterföljande titreringen komplexbindes överskott på fluorvätesyra med borsyra. Titreringen sker med standardiserad kaliumdikromatlösning i princip på samma sätt som vid bestämningen av totaljärn. Metoden har sin begränsning och ger rimliga värden endast vid bergarter som innehåller smärre mängder av ämnen som undergår reduktion eller oxidation under upplösningen, såsom sulfider, organiskt material, mangan III, resp. IV-föreningar m. fl.

*) Titreringen kan ej utföras på blindprovet enbart.

En felkälla som även bör beaktas vid bestämningen av FeO är den oxidation som sker i samband med provberedningen. R. Mauzelius gjorde 1907 en undersökning av FeO-haltens förändring under finpulvreringen av bergartsmaterial och rena mineral. Han visade en tydlig minskning i FeO-halten med en kraftigare nedrivning av provet. Särskilt Fe²⁺ i biotitmineral syns lätt undergå oxidation.

Reagens

H₂SO₄ 1+1 p. a.

HF 40—48 %-ig syra p. a.

Borsyralösning 3—4 %-ig. Lös 40 g borsyrepulver i varmt vatten, späda till ca 1000 ml och blanda. Förvara i en flaska.

Syrablandning, se reagens för totaljärn.

0,005-C Kaliumdikromatlösning för titrering. Använd samma lösning som beretts för titrering av totaljärn. En 0,005-C lösning motsvarar 2,15 mgFeO/ml. Kontrollera titern med Mohrs salt.

Mohrs salt, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O p. a., fast, välkristalliserat pulver. Faktorn FeO/Mohrs salt = 0,1832.

Indikatorlösning, 0,3 %-ig Ba-difenylaminosulfonat.

Utförande

Upplösningen göres i en platinadegel. "FeO-degeln", rymd ca 50 ml., med väl passande lock.

1. Väg in 0,3—0,5 g prov på en analysvåg. Avläs på ± 0,0005 g. Överför provet till platinadegeln. Fukta provet med ca 2 ml vatten.
2. Tillsätt 10 ml H₂SO₄ 1+1, lägg på locket och koka upp över en liten låga. Låt koka 1—2 min.
3. Lyft locket med en pincett eller tång och tillsätt 5 ml HF med en plastbägare. Täck genast med locket och låt provet sakta koka 10 min.
4. För undan lågan och tillsätt 20—25 ml borsyralösning till degeln.
5. Överför provlösningen till en 400 ml bägare och spola väl ur degeln med vatten.
6. Tillsätt 15 ml syrablandning och späda med vatten till ca 250 ml.
7. Tillsätt några droppar indikatorlösning och titrera med kaliumdikromatlösningen till bestående violett färg.

Ann. Kontrollera tekniken med hjälp av Mohrs salt: Väg in 150—200 mg Mohrs salt på en analysvåg, avläs på 0,1 mg när. Överför saltet till platinadegeln. Bestäm FeO som ovan. Beräkna ml titrerätska som förbrukas per 100 mg Mohrs salt för att kunna jämföra resultaten, som bör överensstämma på 0,1 ml när.

Beräkning

1. Beräkna *titern* för dikromatlösningen. Denna är för en 0,005-C lösning = 2,155 mg FeO/ml ($0,005 \times 6 \times 71,85 = 2,155$ där 71,85 = molvikten för FeO). En annan koncentration på dikromatlösningen ger en annan *titer*.

2. Beräkna provets %-halt FeO enligt nedanstående formel:

$$\% \text{ FeO} = \frac{\text{titern} \times \text{ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{prov})}{\text{mg}(\text{inv.})} \times 100$$

där ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{prov})$ är den volym titrervätska som åtgått för titreringen av ett prov med invägning = mg(inv.); titern = mg FeO/ml, beräknad under 1.

Ann. För ett ev. blindprov korrigeras vanligen icke, då många faktorer förutom kemikaliernas renhet inverkar på bestämningen, såsom sulfidhalten i provet, närvaro av organiskt material, högre oxidationsgrader av mangan samt lägre av titan och vanadin m. fl. Reagensen kontrolleras i stället genom FeO-best. i Mohrs salt.

I vissa fall kan en ofullständig upplösning av provet förekomma. Härvid avdekanteras större delen av provlösningen och de olösta mineralkornen nedrives i en agatmortel, återföres till "FeO-degeln" och bestämningen av FeO i resten sker enligt ovan och det nu erhållna värdet adderas till det första värdet.

BESTÄMNING AV $\text{H}_2\text{O} < 105^\circ \text{C}$, s. k. FUKTBESTÄMNING

Princip

Provet torkas till konstant vikt vid 105°C . Ur viktsförlusten beräknas provets fukthalt. Vanligen göres bergartsanalysen på lufttorkat material, i vilket fall fuktbestämningen bör göras vid samma tillfälle som övriga invägningar. Förändringar i provets fukthalt kan nämligen ske vid variationer i luftfuktigheten. Vissa typer av mineral, t. ex. lermineralen, håller förutom absorberat vatten något hårdare bundet vatten mellan skikten i skiktstrukturerna. Dessa mineral är svåra att torka till konstant vikt vid 105°C , varför torkning vid 140° brukar rekommenderas (Bureau of Standards, certificate of analysis).

Utförande

1. Placera ett väl rengjort vågglas med tillhörande lock snedställt över glaset i ett värmeskåp vid 105°C (140°C). Låt stå ca 2 timmar.
2. Tag ut glaset, lägg på locket och placera i en exsickator. Låt stå 20 min.
3. Väg på analysvåg, avläs vikten på 0,1 mg när.
4. Väg in 1—2 g prov i vågglaset och avläs på 0,1 mg när.
5. Snedställ locket som förut och placera vågglaset med prov i värmeskåpet. Torka till konstant vikt ($\pm 0,2$ mg). Första vägningen kan göras efter 2—4 timmar. Lämpligen kan provet torkas över natt i värmeskåpet. Gör som ovan beskrivits för vägningen av det tomma vågglaset och håll samma tider i exsickatorn. För kontroll av konstant vikt, torka sedan i $1/2$ timmes perioder och låt svalna och väg som beskrivits. Viktminskningen utgör fukten.

Beräkning

1. (Vågglas + prov) — vågglas = invägning i g.
2. (Vågglas + prov) före — (vågglas + prov) efter = viktninskning

$$\% \text{ fukt} = \frac{\text{viktninskning}}{\text{invägning}} \times 100$$

BESTÄMNING AV H₂O > 105° C**Princip**

Det bereder ofta svårigheter att bestämma s. k. bundet vatten i en bergart. Säkraste sättet torde vara upphettning av provet i en röruv vid minst 1100° C och absorption av det utdrivna vattnet sedan ångan passerat lämpliga fällor för absorption av flyktiga föreningar av fluor, svavel o. dyl. Emellertid är intrimningen av en sådan apparatur tidsödande, varför denna är mest lämpad för kontinuerligt arbete. Då endast ett fåtal prover skall analyseras vid varje tillfälle och med längre intervall kan någon av de följande metoderna användas, nämligen indirekt bestämning av vatten ur glödningsförlusten eller direktbestämning med Penfields metod. Rätt tillämpade ger båda metoderna acceptabla värden. I granitiska bergarter med låg FeO-halt och låg halt av volatiler kan sålunda vattenhalten med fördel bestämmas ur glödningsförlusten. Penfields metod har ett större användningsområde och är till skillnad från glödningsförlustmetoden oberoende av FeO-halten samt av måttliga mängder volatiler (S, F m. fl.). Provet upphettas med ett flussmedel i ett svårsmält glasrör bottnat med en kula för prov och fluss samt med utvidgningar för kondensering av det utdrivna vattnet. Efter utdrivningen av vattnet avskiljes reaktionskulan genom att röret smältes av. Det avsmälta röret väges dels med det kondenserade vattnet och dels sedan detta drivits bort. Differensen ger den utdrivna vattenmängden. Flussmedlet kan varieras; i den föreliggande metoden har använts en blandning av blydioxid och kalciumoxid, som sintrats vid ca 625° C. Denna fluss binder eventuellt i provet förekommande fluor och svavel m. fl. liknande ämnen.

I. BESTÄMNING AV VATTEN UR GLÖDGNINGSFÖRLUSTEN**Utförande**

1. Upphetta en platinadegel med lock på blästerlåga eller i ugn vid 1050—1100° C till konstant vikt. En kvartsdegel med lock kan även med fördel användas. Väg tomdegeln med lock på en analysvåg efter avsvälning i exsickator.
2. Väg in ca 1 g prov i degeln. Väg degeln med prov och lock på analysvågen. Avläs på 0,1 mg när.

3. Upphetta degeln i värmeskåp vid 105°C i 2—4 timmar och bestäm fukten som tidigare beskrivits, nu med vågglaset ersatt av degeln med lock.
4. Placera degeln över en Mekerlåga eller i ugn först vid svagare värme omkring 600°C . Öka temperaturen så småningom till full Mekerlåga eller ca 1000°C . Låt stå ca $\frac{1}{2}$ timme vid denna temperatur. Placera degeln i en exsickator och väg efter 30 min. Största delen av vattnet har drivits bort vid denna temperatur och en vägning göres nu som en säkerhetsåtgärd om provet skulle smälta under nästa moment.
5. Placera degeln på full blästerlåga i 10—15 min. eller i ugnen vid $1050\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ under ca $\frac{1}{2}$ timme. Låt degeln svalna något och placera i exsickatorn. Väg efter 30 min. Upprepa till konstant vikt.

Anm. Vid samtidig bestämning av flera prov och vid användning av kvartsdeglar åtgår längre tid för deglarna att uppnå rumstemperatur i exsickatorn. Vänta då tills degeln känns sval, när den hålles mot kinden. Använd dock alltid samma tid för avsvälning av degel med prov och tomdegel.

Beräkning

1. Beräkna viktsförlusten.
2. Beräkna glödgningsförlusten från provets viktsförlust och provets invägning.
3. Korrigera glödgningsförlusten för % fukt (vatten $< 105^{\circ}\text{C}$) och % CO_2 , genom att subtrahera de härför bestämda värdena.
4. Korrigera för oxidation av tvåvärt järn. Reaktionen $2\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ innebär att en viktsökning sker om FeO oxideras. Härigenom blir glödgningsförlusten för låg. Vid total oxidation av FeO blir viktsökningen = $0,1114 \times \% \text{FeO}$ i provet. Den måste adderas till glödgningsförlusten.

Anm. Om man har anledning förmoda att allt FeO ej oxiderats vid glödgningen måste halten FeO i glödgningsåterstoden bestämmas för att man skall få en riktig korrektion.

Bestämning av FeO i glödgningsåterstoden:

1. Pulverisera återstoden i en agatmortel. Väg in 0,5—1 g och bestäm FeO enligt beskrivningen sid. 47.
2. Beräkna % FeO som oxiderats under glödgningen, multiplicera med faktorn 0,1114. $(\text{FeO}_{\text{prov}} - \text{FeO}_{\text{glödgn.rest}}) \times 0,1114 = \text{Korr.}$
3. Addera det erhållna värdet Korr. till glödgningsförlusten.

II. BESTÄMNING AV VATTEN ENLIGT PENFIELD

Reagens

Flussmedel: Detta beredes av en blandning av $\text{PbO}_2 + \text{CaO}$ i viktsförhållandet 23:9. Bered en sats på 160 g. Upphetta först 80 g CaCO_3 i en porslinskål 2—4 timmar vid 1000° för att överföra karbonatet till oxid. Väg upp 115 g PbO_2 och blanda de båda pulvren genom att riva dem tillsammans i en mortel. För över

blandningen till porslinsskålen och upphetta över natt i en ugn vid ca 625° C. Låt blandningen svalna i en exsickator och överför den till en burk med tättslutande lock. Skulle blandningen ej visa sig vara homogen, upprepas rivningen i morteln och upphettningen vid 625° C. Har blandningen stått en längre tid upphettas den till 625° C före användningen.

Beträffande material, se sid. 12 och fig. 1.

Utförande

1. Placera 10—12 Penfield-rör i ett torkskåp vid ca 105° C. Låt dem torka över natt. Tag ut dem och placera dem i en exsickator.
2. Tag ut 6 av de torkade rören och förse dem med en numrerad kork och placera rören i ett provrörsställ.
3. Väg in 1,5 g av flussblandningen och överför till ett Penfield-rör med hjälp av den därför avsedda tratten. Se till att pulvret inte fastnar på insidan av den del av röret som ligger ovanför den nedersta kulan. Sätt åter i korken i röret. Upprepa för samtliga rör.
4. Rör nr 1 användes för blindprov och tillföres inget prov.
5. Till de övriga rören sättes i tur och ordning 0,3—0,5 g prov. Väg in på en analysvåg, avläs på $\pm 0,5$ mg. Överför provet till Penfieldröret med hjälp av tratten. Sätt åter i korken.
6. Blanda prov och fluss genom att rotera röret försiktigt med nedersta kulan stödd i handflatan eller mot bordet. Ge röret några lätta stötar så att blandningen packar sig.
7. Tag bort korken och placera röret i klämmaren eller korken som skall hålla röret under upphettningen. Sätt omedelbart på gummislangen försedd med ett glasrör utdraget till en spets. Vira ett filterpapper fuktat med dest. vatten runt de övre utvidgningarna. En tunn koppartråd håller papperet på plats. Fig. 1, sid. 13.
8. Uppvärm blandningen i kulan med en Mekerlåga under det att röret sakta roteras. Efter någon minut synes kondens av vatten på insidan av röret. Se till att vattnet ej rinner tillbaka i reaktionskulan, vilket kan ske vid hög vattenhalt. Fläkta i så fall lätt med lågan, så att vattnet drives upp i den första utvidgningen. Efter ca 2 minuters uppvärmning med Mekerbrännare, byt till blästerlåga. Sätt stark bläster på reaktionskulan under det att röret sakta roteras. Smält av röret genom att föra lågan mot röret ca 2 cm över kulan. (Fatta kulan med en pincett och drag bort den.) Putsa avsmältningen med lågan så att den blir slät och jämn. Tag bort röret från stativet. Sätt i korken. Tag bort papperet och torka röret på utsidan med en ren handduk, sedan den heta änden svalnat något. Placera röret bredvid vägen och låt stå 15—20 min. Väg röret utan kork.

9. Driv bort vattnet i det avsmälta Penfield-röret. Håll röret med pincetten. För röret långsamt fram och tillbaka över Mekerlågan, under det att vattnet suges ut med hjälp av ett smalt glasrör (hårdsmält glas) kopplat till en vattensug. Efter några minuter är röret vanligen torrt. Placera i en exsickator. Håll nummerordningen då rören här ej har kork. Sedan rören svalnat efter ca 20 min., tag ut dem, sätt i korken och torka utsidan väl med handduken. Placera rören bredvid vågen som ovan och väg utan kork efter 15—20 min.

Anm. Differensen mellan glasröret med vatten och utan är förhållandevis liten, vanligen endast några mg. Glasrören har en stor yta och okontrollerade betingelser vid vägningen kan ge en differens mellan två tomvägningar som överstiger analysvärdet. Prova därför ut de bästa betingelserna genom att utföra blindprov och upprepade gånger väga de avsmälta rören med och utan uppvärmning mellan vägningarna. Med någon vana kan vägningen av det torra röret reproduceras på $\pm 0,1$ mg.

Beräkning

Det utdrivna vattnet utgör provets vatten + blindprov.

1. Korrigera för blindprovet. Detta bör ej överstiga 0,5 mg.

$$\text{H}_2\text{O}(\text{total}) - \text{H}_2\text{O}(\text{blind}) = \text{H}_2\text{O}(\text{korr.})$$

2. Beräkna %-halten

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{\text{H}_2\text{O}(\text{korr.}) \times 100}{\text{inv.}}$$

3. Beräkna $\text{H}_2\text{O} > 105^\circ \text{C}$ genom att subtrahera % fukt som bestämts vid 105°C enligt ovan beskrivna metod.

$$\% \text{H}_2\text{O} (> 105^\circ \text{C}) = \% \text{H}_2\text{O} - \% \text{fukt}$$

BESTÄMNING AV BaO

Vid *upplösning B* faller BaO ut som olösligt BaSO_4 och kan tillvaratagas på filterpapperet efter filtreringen. Filtret inaskas vått i en platina- eller kvartsdegel och väges. Vanligen är återstoden ej ren BaSO_4 utan förorenad av små mängder av oxider av aluminium, titan m. m. Upphetta återstoden med 1 ml konc. H_2SO_4 . Efter avsvälning för över i en liten bågare och späd till 30 ml med vatten, låt stå över natt. Filtrera genom ett litet filter (00H), bränn och väg. Faktorn för BaO/ $\text{BaSO}_4 = 0,6570$. För ytterligare detaljer se bl. a. Treadwell et al 1927, sid. 423.

RAPPORTERING AV ANALYSVÄRDENA

Här rapporteras de analyserade ämnena i följande ordning:

SiO ₂	
TiO ₂	
Al ₂ O ₃	
Fe ₂ O ₃	
FeO	
MnO	
MgO	
CaO	
Na ₂ O	
K ₂ O	
H ₂ O >105°C	
H ₂ O <105°C	
P ₂ O ₅	
CO ₂	
F	
Cl	
S	
BaO	_____
summa	
Avgår O för F, Cl och S	_____
Summa (korr.)	

Vid uppställningen av analysresultatet förekommer ofta att CaO står före MgO i tabellen, vilket återspeglar den ordning i vilket ämnena bestämdes i den klassiska analysgången. Då emellertid MgO och FeO ofta ersätter varandra i mineralstrukturer hör dessa ämnen mera logiskt samman (Washingtons tabeller 1917), liksom CaO med alkalimetallerna, vilka ämnen, då de härrör från fältspatmineral ofta karakteriserar bergarten. Placeringen av TiO₂ kan diskuteras.*)

*) Enligt den praxis, som utbildats vid detta laboratorium rapporteras TiO₂ efter SiO₂. Denna ordning återfinns också i Deer et al (1953). Washington (1917) placerar emellertid TiO₂ före P₂O₅, vilken ordning bl. a. följes av Langmyhr och Graff (1965).

Då katjonerna rapporteras som oxider och F, Cl och S rapporteras med i summan, måste en korrektion göras. Den med fluor, klor- resp. svavelhalten ekvivalenta mängden syre måste *avdragas* och följande korrektioner göras:

$$\text{för fluor är korr.} = \frac{16}{38} \text{ av } \% \text{ F i provet}$$

$$\text{för klor är korr.} = \frac{16}{71} \text{ av } \% \text{ Cl i provet}$$

$$\text{för svavel bundet som FeS}_2 \text{ är korr.} = \frac{16}{64} \text{ av } \% \text{ S i provet}$$

$$\text{för svavel bundet som FeS är korr.} = \frac{16}{32} \text{ av } \% \text{ S i provet}$$

Då F, Cl och S endast förekommer i låga halter påverkas 100 summan obetydligt av dessa korrektioner. Beträffande korrektionen för svavel kan en viss tvekan uppstå hur denna skall göras. Vanligen göres korrektionen som om allt svavel förelåge som pyrit. Ett kvalitativt prov på sulfidsvavel kan snabbt avgöra om även sådant finnes närvarande. Tillsätt härvid några droppar saltsyra och iakttag om svavelväte utvecklas, vilket känns bäst på lukten. Vid behov måste naturligtvis de olika formerna, i vilka svavel förekommer, bestämmas med därför lämpade metoder.

I skapolitförande bergarter bör alltid F, Cl, SO_4 och CO_2 bestämmas, då dessa ämnen kan uppgå till ett par procent. Härvid måste beaktas att skapolitmineralen ej sönderdelas genom kokning i t. ex. saltsyra, varför i dessa fall kraftigare sönderdelningsmetoder måste tillgripas såsom förbränning för CO_2 och uppslutning i en alkalisk smälta för Cl etc.

I analysgången har dels det totala järnet bestämts som Fe_2O_3 , dels det tvåvärda järnet som FeO. För att erhålla halten av trevärt järn i provet subtraheras det tvåvärda järnet från totaljärnet, sedan $\%$ FeO omräknats till $\%$ Fe_2O_3 genom att multiplicera med faktorn 1,1114.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{tot.}) - \text{FeO} \times 1,1114 = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Summan av de enskilda $\%$ -halterna bör ligga mellan 99—101 $\%$ för normala bergartsprover. Felet i de enskilda bestämningarna har vanligen ej rapporterats. Summan har varit ett visst kriterium på att analysen är rimlig. Skulle summan avvika utöver vad som nämnts ovan, görs analysen om partiellt eller helt efter noggrant överbäggande av hur ett ev. fel uppstått.

SAMMANFATTNING

Det skall återigen påpekas att den metodik för silikatanalys, som här beskrivits, har arbetats fram och anpassats till laboratoriets arbetsförhållanden under pågående analysverksamhet och under kontinuerlig efterfrågan av bergartsanalyser. En systematisk prövning har inte gjorts av de speciella bestämningsmetoderna eller av en eventuellt störande inverkan från element som vanligen uppträder som spårelement, såsom Cr, V, Zr, Ni m. fl. Som metoden beskrivits har den använts för att analysera normala bergartsprover av såväl sur som basisk karaktär av typen G 1 och W 1 bland internationella standarder (Fairbairn et al 1951, Stevens et al, 1960). Följande gränser kan sättas som norm för det haltområde inom vilket den beskrivna metoden kan följas. Vid särskilt höga resp. låga värden kan den uttagna aliquotens storlek behöva anpassas.

SiO ₂	0,5 — 100 ‰
Al ₂ O ₃	0,5 — 40 „
TiO ₂	0,01 — 3 „
Fe ₂ O ₃	0,05 — 25 „
FeO	0,2 — 25 „
MnO	0,01 — 1 „
MgO	0,1 — 30 „
CaO	0,1 — 30 „
Na ₂ O	0,05 — 20 „
K ₂ O	0,05 — 20 „
H ₂ O	0,05 — 30 „
P ₂ O ₅	0,01 — 1 „

Metoden kan även användas vid analys av kalkstenar och dolomiter samt för partiell analys av järnmalmer med anpassning av invägningen.

Vill man kontrollera vissa bestämmingar bör detta göras genom att uttaga olikstora aliquoter och jämföra resultaten. Ofta kan en ev. felaktighet då spåras.

Vidare en kommentar beträffande pipetterna. Metodbeskrivningen har förutsatt silikonbehandlade pipetter. Dessa har genom kapningen ändrat sitt ursprungliga volyminnehåll. Vid de olika bestämmingarna uttages alltid standard och lösning med samma pipett och den absoluta volymen kommer ej med i beräkningen. Vid ställning av en lösning eller beredning av alkalistandarder måste emellertid kalibrerade pipetter användas för att ge ett absolut värde.

Följande kan anföras om några av de enskilda bestämmingarna:

SiO₂. De vanligaste felkällorna ligger i inhomogena analysprov, gamla reagenslösningar samt i mera sällsynta fall dålig upplösning av provet. Vid analys av prover som utgjort nästan rena diopsidmineral har SiO₂-värdet tenderat att bli lågt.

När dubbelprov utförda vid två olika tillfällen skiljer sig mer än vad som kan tillåtas, bör en kontroll av kiselsyrebestämningen göras enligt den klassiska metoden med uppslutning med alkalikarbonat, utfällning med HCl och efter vägning, avrykning med HF.

Al_2O_3 . Aluminiumbestämningen är den som vållat mest bekymmer och vari största osäkerheten ligger. Övergången till bestämningen av Al_2O_3 i *lösning B* har dock gjort bestämningen säkrare. En förutsättning är dock att pH hålles lika för standard och prov, vilket möjliggöres genom att ett moment med neutralisering införts före tillsatsen av reagens.

CaO och MgO. Kalciumbestämningen bereder sällan några svårigheter. Summatitreringen däremot har i vissa fall givit felaktiga värden och dessa återfaller då på magnesiumvärdet. Vid de tillfällen detta inträffat har omslaget varit skarpt, vilket givit intryck av att analysen varit riktig. Emellertid har efteråt kunnat konstateras att de felaktiga provlösningarna visat en svag grumling. Vid maskeringen av järn med KCN har pH-gränsen sannolikt överskridits och en partiell utfällning av kalcium och/eller magnesium skett. När en sådan även knappt skönjbar grumling uppträder, skall den uttagna alikvoten förkastas. Summatitreringen bör därför alltid utföras som dubbelprov, helst med uttag av olika stora alikvoter. Totaljärn bör bestämmas före denna titrering så att doseringen av KCN kan rättas härefter. Doseringen av KCN bör också göras för ett prov i taget, så att färgförändringen kan följas.

Alkali. Noggrannheten har visat sig tillräcklig för nuvarande behov. Bestämningen kan emellertid förfinas t. ex. genom användning av ett bättre instrument och genom att sammansatta standarder beredes med ett alkaliförhållande som nära motsvarar provets.

Total järn. Bestämningen är lätt och snabb att genomföra. Man bör dock beakta att vid höga halter av Fe_2O_3 (tot.), över 15 %, är ortofenantrolintillsatsen för en normal alikvot tilltagen i underkant för en säker bestämning. En mindre alikvot bör uttagas av provet likaså av standardlösning och blindprov, då färgkomplexet är känsligt för förändringar i pH.

Beträffande övriga bestämningar behöver inga ytterligare kommentarer göras. I litteraturlistan återfinnes uppsatser och monografier, som dels har allmänt och dels speciellt intresse.

Till sist känner vi oss frestade att citera några rader ur Langmyhr och Graffs ovan citerade arbete (1965).

"The authors are fully aware of the fact that the scheme proposed is neither final nor ideal, and that better schemes will be introduced."

Arbetet innehåller dock vissa grundläggande förfaranden, som kan vara en god handledning för en nybörjare inom silikatanalysen.

TABELL I

Omräkning av % transmission (T) till absorbans (Abs). Värdena har hämtats från Shapiro och Brannock (1962), Table 1, sid. A9. [Abs = 2 — log (% T)].

T	Abs	T	Abs	T	Abs	T	Abs
30,0	0,523	50,0	0,301	70,0	0,155	90,0	0,046
30,5	,516	50,5	,297	70,5	,152	90,5	,043
31,0	,509	51,0	,292	71,0	,149	91,0	,041
31,5	,502	51,5	,288	71,5	,146	91,5	,039
32,0	,495	52,0	,284	72,0	,143	92,0	,036
32,5	,488	52,5	,280	72,5	,140	92,5	,034
33,0	,482	53,0	,276	73,0	,137	93,0	,032
33,5	,475	53,5	,272	73,5	,134	93,5	,029
34,0	,469	54,0	,268	74,0	,131	94,0	,027
34,5	,462	54,5	,264	74,5	,128	94,5	,025
35,0	,456	55,0	,260	75,0	,125	95,0	,022
35,5	,450	55,5	,256	75,5	,122	95,5	,020
36,0	,444	56,0	,252	76,0	,119	96,0	,018
36,5	,438	56,5	,248	76,5	,116	96,5	,016
37,0	,432	57,0	,244	77,0	,114	97,0	,013
37,5	,426	57,5	,240	77,5	,111	97,5	,011
38,0	,420	58,0	,237	78,0	,108	98,0	,009
38,5	,415	58,5	,233	78,5	,105	98,5	,007
39,0	,409	59,0	,229	79,0	,102	99,0	,004
39,5	,403	59,5	,226	79,5	,100	99,5	,002
40,0	,398	60,0	,222	80,0	,097		
40,5	,393	60,5	,218	80,5	,094		
41,0	,387	61,0	,215	81,0	,092		
41,5	,382	61,5	,211	81,5	,089		
42,0	,377	62,0	,208	82,0	,086		
42,5	,372	62,5	,204	82,5	,084		
43,0	,367	63,0	,201	83,0	,081		
43,5	,362	63,5	,197	83,5	,078		
44,0	,357	64,0	,194	84,0	,076		
44,5	,352	64,5	,190	84,5	,073		
45,0	,347	65,0	,187	85,0	,071		
45,5	,342	65,5	,184	85,5	,068		
46,0	,337	66,0	,180	86,0	,066		
46,5	,333	66,5	,177	86,5	,063		
47,0	,328	67,0	,174	87,0	,060		
47,5	,323	67,5	,171	87,5	,058		
48,0	,319	68,0	,168	88,0	,056		
48,5	,314	68,5	,164	88,5	,053		
49,0	,310	69,0	,161	89,0	,051		
49,5	,305	69,5	,158	89,5	,049		

TABELL II

Formelvikter samt omräkningsfaktorer från vikts-% till mol- respektive ekvivalenttal*).

Formelvikt	Omräkningsfaktorer till		
	Moltal	Ekvivalenttal för katjonerna	
SiO ₂	60,09	1,664 × 10 ⁻²	6,657 × 10 ⁻²
TiO ₂	79,90	1,25	5,00
Al ₂ O ₃	101,96	0,981	5,883
1/2 Al ₂ O ₃	50,98	1,961	”
Fe ₂ O ₃	159,70	0,626	3,756
1/2 Fe ₂ O ₃	79,85	1,252	”
FeO	71,85	1,392	2,783
MnO	70,94	1,41	2,819
MgO	40,32	2,480	4,960
CaO	56,08	1,783	3,566
Na ₂ O	61,98	1,613	3,227
1/2 Na ₂ O	30,99	3,227	”
K ₂ O	94,20	1,061	2,123
1/2 K ₂ O	47,10	2,123	”
H ₂ O	18,02	5,55	11,1
1/2 H ₂ O	9,01	11,1	”
P ₂ O ₅	141,95	0,704	”
1/2 P ₂ O ₅	70,97	1,41	”
CO ₂	44,01	2,272	”
F	19,00	5,26	”
Cl	35,46	2,82	”
S	32,07	3,118	”
BaO	153,36	0,652	1,304

Moltalet för en komponent erhålles i princip genom att dividera vikts-% av en komponent med dennas formelvikt. Vid en samtidig omräkning av ett flertal analyser är det dock snabbare att utföra multiplikation med en faktor än en division, i synnerhet vid användning av räknemaskin. På grund härav har förutom formelvikterna även dessas inverterade värden tabellerats (kolumnen omräkningsfaktorer till moltal). Moltalen användes t. ex. vid beräkning av normen för en bergart. Vid mineralberäkningar önskar man ofta utgå från katjonernas elementära proportioner. I dessa fall användes moltalen för den formelvikt som motsvarar en katjonenheter, t. ex. 1/2 Al₂O₃ eller 1/2 Na₂O. Omräkningsfaktorerna till ekvivalenttal, som tabellerats i sista kolumnen användes vid mineralberäkningar, när man önskar utgå från den sammanlagda laddningen av i ett mineral ingående katjoner, t. ex. vid mineralberäkningar enligt Foster, (1960, 1962). Omräkningsfaktorn till

$$\text{ekvivalenttal} = \frac{\text{antalet katjonvalenser i formeln}}{\text{formelvikten}}, \text{ t. ex. för Al}_2\text{O}_3 = \frac{2 \times 3}{101,96} = 5,883$$

$$\text{eller för } \frac{1}{2} \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{3}{50,98} = 5,883.$$

*) Se Washington 1917, sid. 1162, för användning av termen moltal. Ekvivalenttalen användes analogt.

TABELL III

Omräkningstabell för fältspatmineral (vikt-%)

från % K_2O , Na_2O resp. CaO till % ortoklas, albit resp. anortit och omvänt från % fältspat till % oxider av ingående element.

	sökt %	givet %	faktor
<i>K-fältspat</i> (molvikt = 278,35)			
	$KAlSi_3O_8$ (ortoklas)	K_2O	5,91
	K_2O	$KAlSi_3O_8$	0,1692
	Al_2O_3	„	0,1831
	SiO_2	„	0,6476
<i>Na-fältspat</i> (molvikt = 262,24)			
	$NaAlSi_3O_8$ (albit)	Na_2O	8,46
	Na_2O	$NaAlSi_3O_8$	0,1182
	Al_2O_3	„	0,1944
	SiO_2	„	0,6874
<i>Ca-fältspat</i> (molvikt = 278,22)			
	$CaAl_2Si_2O_8$ (anortit)	CaO	4,96
	CaO	$CaAl_2Si_2O_8$	0,2016
	Al_2O_3	„	0,3665
	SiO_2	„	0,4320

För att erhålla % sökt ämne multiplicera % av det givna ämnet med faktorn på samma rad.

LITTERATURFÖRTECKNING

- BEHR, A., BLANCHET, M. L. et MALAPRADE, L., 1960: Methode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée naturelle. *Chimie Analytique* 42, 501.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J., 1963: *Rock-forming Minerals*, London.
- FAIRBAIRN, H. W. and others, 1950—51: A Cooperative Investigation of Precision and Accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks. *Geol. Survey Bull.* 980, Washington D. C.
- FOSTER, M. D. (1960) Interpretation of the Composition of Trioctahedral Micas. *Geol. Survey Prof. Paper* 354-B, Washington D. C.
- (1962) Interpretation of the Composition and a Classification of the Chlorites, *Geol. Survey Prof. Paper* 414-A, Washington, D. C.
- HAMMARBERG, Erik, 1949: *Handbok i bergskemi*, Almqvist & Wiksell boktryckeri AB, Uppsala.
- HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, G. E. F., BRIGHT H. A. and HOFFMAN, J. I., 1953: *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York. (Revised from Hillebrand and Lundell, 1929).
- INGAMELLS, C. O. and SUHR, Norman H., 1963: Chemical and Spectrochemical Analysis of Standard Silicate Samples. *Geochem. et Cosmochim. Acta* 27, 897—910.
- KOLTHOFF, I. M. and SANDELL, E. B., 1943: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, The MacMillan Company, New York.
- LANGMYHR, F. J. and GRAFF, P. R., 1965: A Contribution to the Analytical Chemistry of Silicate Rocks. *Norges Geologiske Undersøgelse* nr 230.
- MAUZELIUS, R., 1907: The Determination of Ferrous Iron in Rock Analysis, *SGU. Ser C* Nr 206.
- SHAPIRO, L. and BRANNOCK, W. W., 1956: Rapid Analysis of Silicate Rocks, *Geol. Survey Bull.* 1036-C, Washington D. C.
- (1962): Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate Rocks. *Geol. Survey Bull.* 1144-A, Washington D. C.
- STEVENS, R. E. and others, 1960: Second Report on a Cooperative Investigation of the Composition of two Silicate Rocks. *Geol. Survey Bull.* 1113, Washington D. C.
- TREADWELL, F. P.: *Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie*. II. Band, Leipzig und Wien. Franz Deuticke 1927.
- WASHINGTON, H. S., 1917: *Chemical Analyses of Igneous Rocks*, U. S. Geol. Survey, Professional Paper 99, Washington D. C.
- WEIBEL, Max, 1961: Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. *Schweiz. Mineral.u. Petrogr. Mitt.* 41, 285.

Som uppslags- och handbok rekommenderas Küster, Thiel, Fischbeck: *Logarithmische Rechentafeln* Walter de Gruyter o Co, Berlin 1962. Det är ett mindre tabellverk, som ger analytikern en samlad information. Särskilt är atom- och molekylviktstabellerna samt tabellerna över stökiometriska faktorer av nytta.

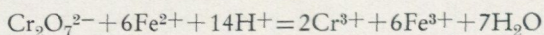
APPENDIX I

Direktbestämning av totaljärn genom titrering

I vissa fall kan det vara önskvärt att snabbt få fram ett värde på den totala järnhalten i provet utan att gå den långa vägen över *B-upplösningen*. Principen för upplösningen är densamma, men då endast järn skall bestämmas genom titrering är det inte nödvändigt att ryka bort fluorvätesyran så fullständigt. Reducering och titrering sker som beskrivits på sid. 37 och följande.

1. Väg in 0,3—0,5 g prov och överför till en teflonbägare (i nödfall en pyrexbägare).
2. Tillsätt 10 ml av den syrablandning, som användes för *upplösning B*. Sväng degeln så att provet blandas med syran och placera degeln utan lock på het värmeplatta.
3. Efter ca 1/2 timme överför provet till en 100 ml glasbägare. Tillsätt 5 ml konc. HCl till teflonbägaren, värm och överför till glasbägaren. Skölj med litet vatten. Tillsätt ytterligare några droppar saltsyra till teflondegeln för att kontrollera att provet överförts kvantitativt (ingen gulfärgning från järnkloridkomplex). Spola ur teflondegeln med litet vatten och överför till glasbägaren. Provlösningens volym är nu ca 25 ml.
4. Fortsätt från och med moment 6 i beskrivningen av bestämning av totaljärn genom titrering.

Vid direktbestämningen av järn ställes dikromatlösningen direkt mot järntråd (99,9 % Fe), som upplöses på samma sätt. Vid beräkningen av titern bör observeras att 1 mol $K_2Cr_2O_7$ motsvarar 6 Fe eller 6 FeO, resp. $3Fe_2O_3$ enligt reaktionen:



En 0,005-N $K_2Cr_2O_7$ -lösning motsvarar alltså 2,395 mg Fe_2O_3 /ml = *titern*. Multiplicera *titern* med antal ml förbrukad titrerlösning och dividera med invägningen på samma sätt som beskrivits för FeO sid. 41. För erhållande av det trevärda järnet i provet subtraheras tvåvärt järn, som beskrivits på sid. 47.

APPENDIX II

Kontroll av magnesiumbestämningen

Alternativt till den beskrivna metoden kan magnesium bestämmas i filtratet efter utfällning av tredje gruppens oxider (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc.) med ammoniak. Pipettera 25 ml av *lösning B* och överför till en 150 ml bägare; späd till ca 50 ml.

Tillsätt 2 ml konc. HCl och några droppar indikator (metylrött).

Värm till kokning och tillsätt NH_3 , 1+1, droppvis och under omröring tills indikatorn slår om från rött till gult. Tillsätt några droppar i överskott. Värm ca $\frac{1}{2}$ timme och filtrera genom löst filter, t. ex. 9 cm OOR (Munktells). Tvätta 1 à 2 ggr genom att spola bägaren med hett vatten som genast överföres till filtret, så att detta fylls upp till kanten. Fällningen fälls om.

Överför hela filtret med fällning till 150 ml bägaren och tillsätt 5 ml HCl, 1+1. Värm tills fällningen gått i lösning och först då späd till ca 50 ml. Värm till kokning och fäll som första gången. Filtrera efter ca $\frac{1}{2}$ timme genom ett nytt filter (9 cm OOR).

Tvätta något omsorgsfullare, först 2 ggr med hett vatten, sedan tredje gången med tillsats av 1 skedspets NH_4Cl till fällningsbägaren före spolningen för att hindra peptisering av hydroxiderna. Försök hålla volymen så att de förenade filtraten rymmes i en 200 ml mätkolv, om ej indunsta något. Överför de klara filtraten till en 200 ml mätkolv och fyll upp till märket. Denna lösning motsvarar en provhalt av 0,5 mg/ml.

Uttag lika stora alikvoter (50 ml) för titrering av CaO och av summa CaO+MgO. Utför CaO-titreringen efter metodbeskrivningen sid. 29, men minska tillsatsen av trietanolamin till 2 ml. Tillsätt redan från början ca 30 mg av vardera KCN och hydroxylaminhydroklorid i fast pulver.

Vid beräkningen tag hänsyn till att lösningen har en annan koncentration än *lösning B*.

Summa CaO+MgO-titreringen förenklas genom att järn och aluminium utfällts och proceduren med maskering kan uteslutas. Tillsätt 2 ml trietanolamin till den uttagna alikvoten och, liksom vid CaO-titreringen, KCN och hydroxylaminhydroklorid, fast pulver. Fortsätt från och med moment 8 med tillsats av buffertlösningen. Späd till ca 75 ml.

Beräkningen utföres som beskrivits men med hänsyn till de förändrade koncentrationerna av lösningarna.

Denna metod användes i de fall, då maskeringen och titreringen enligt den tidigare beskrivna metoden störs av något eller några element, vartill hänsyn ej tagits i beskrivningen.

PRIS 15 KRONOR

Distribution

SVENSKA REPRODUKTIONS AB

FAK VÄLLINGBY 1

Växjö 1967 C. Davidsons Boktr. AB

Printed in Sweden