

**DIE BEPALING EN VERSPREIDING VAN SPOORELEMENTE  
IN AFSETTINGSGESTEENTES VAN DIE  
GROEP PRETORIA**

deur

**REINHARD GUSTAV BÖHMER**

Voorgelê ter vervulling van 'n deel van die  
'vereistes vir die graad

D.Sc.

in die Fakulteit Wis- en Natuurkunde,

**UNIVERSITEIT VAN PRETORIA,**

**PRETORIA**

**MEI 1977**

(i)

## INHOUDSOPGAWE

	<i>BLADSY</i>
HOOFSTUK 1: INLEIDING ... ..	1
HOOFSTUK 2: MONSTERS ... ..	3
HOOFSTUK 3: ANALITIESE PROSEDURES ..	11
HOOFSTUK 4: VOORKOMS VAN DIE ELEMENTE ... ..	275
HOOFSTUK 5: GEVOLGTREKKINGS ... ..	311
BYLAE: RESULTATE ..	314
SAMEVATTING ... ..	336
SUMMARY ... ..	337

(ii)

## BEDANKINGS

Skrywer betuig hiermee sy opregte dank aan:

Prof. C.J. Liebenberg, Hoof van die Departemente Chemie, Universiteit van Pretoria, wat as promotor van hierdie verhandeling opgetree het, vir sy volgehoue ondersteuning, persoonlike belangstelling en begrip vir soms moeilike omstandighede.

Dr. J.S.I. Schwellnus van Anglo-Transvaal Consolidated Investment Company, asook die hoofgeoloog van New Consolidated Goldfields, Ltd., vir die beskikbaarstelling van die boorkerne.

Die Universiteit van Pretoria vir die gebruik van apparaat.

Die WNNR. vir finansiële steun.

My vrou, Emilie, vir haar hulp, bystand en aanmoediging om hierdie werk te voltooi.

Hierdie werk is ook ter nagedagtenis aan wyle prof. J. Willemse voltooi; sy vriendelike hulp het vir skrywer veel beteken.

Aan Hom, die gewer van alle goeie gawes, wil ek my dank betuig dat Hy my die geleentheid gegee het om hierdie projek te kan voltooi.

## HOOFSTUK 1

### INLEIDING

Die proefskrif verteenwoordig die eerste navorsingswerk wat gedoen is in verband met die hoof- en spoorelemente van die Groep Pretoria.

Die hoofdoel van hierdie navorsingswerk was die daarstelling van vinnige metodes, wat akkurate en presiese resultate sou lewer. Die geskiktheid van konvensionele metodes is ondersoek en aangepas of deur nuwe metodes vervang. Besondere aandag is aan die toepassing van X-straalfluoresensiespektrometrie by die analise van sekere spoorelemente gegee.

Die groot hoeveelheid analitiese gegewens wat verkry sou word, sal 'n belangrike nuwe bydrae tot die Geochemie van afsettingsgesteentes wees en dus is die volgende aanvullende doelstellings ook daargestel:

- (i) om die hoof- en mindere bestanddele sowel as die spoorelemente in die skalies sistematies te bepaal
- (ii) om te bepaal of daar onderlinge verhoudings tussen die elemente van die gesteentes bestaan
- (iii) om die moontlike toestande waarin die oersedimente gevorm het, te voorspel.

'n Sediment vorm onder verskeie invloedsfaktore; indien enige korrelasies tussen elementverhoudings en vormings-toestande bestaan, is daar gepoog om hierdie korrelasies te bepaal.

Die variasie in konsentrasies van die elemente in die skalies, is met behulp van variasiediagramme voorgestel. Die hoofdoel hiermee was om vas te stel tot watter mate genetiese verskille in variasiediagramme tot uiting kom.

Die ontwikkeling van analitiese metodes is toegespits op die bepaling van sekere elemente wat uit die aard van hulle chemiese karakter sowel as hulle konsentrasie in gesteentes, moeilik bepaalbaar is.

Hierdie ondersoek kan as die eerste fase van die geochemiese opname vir die afsettingsgesteentes beskou word. As tweede fase kan meer van die spoorelemente, soos die seldsame aardes, uraan, torium, vanadium, skandium, lood en andere, ingesluit word. Studies op die mineralogiese samestelling kan aan die spoorelementkonsentrasies gekoppel word. Die effek van die indringingsgesteentes kan op die beskikbare monsters van die kontaksones ondersoek word.

## HOOFSTUK 2

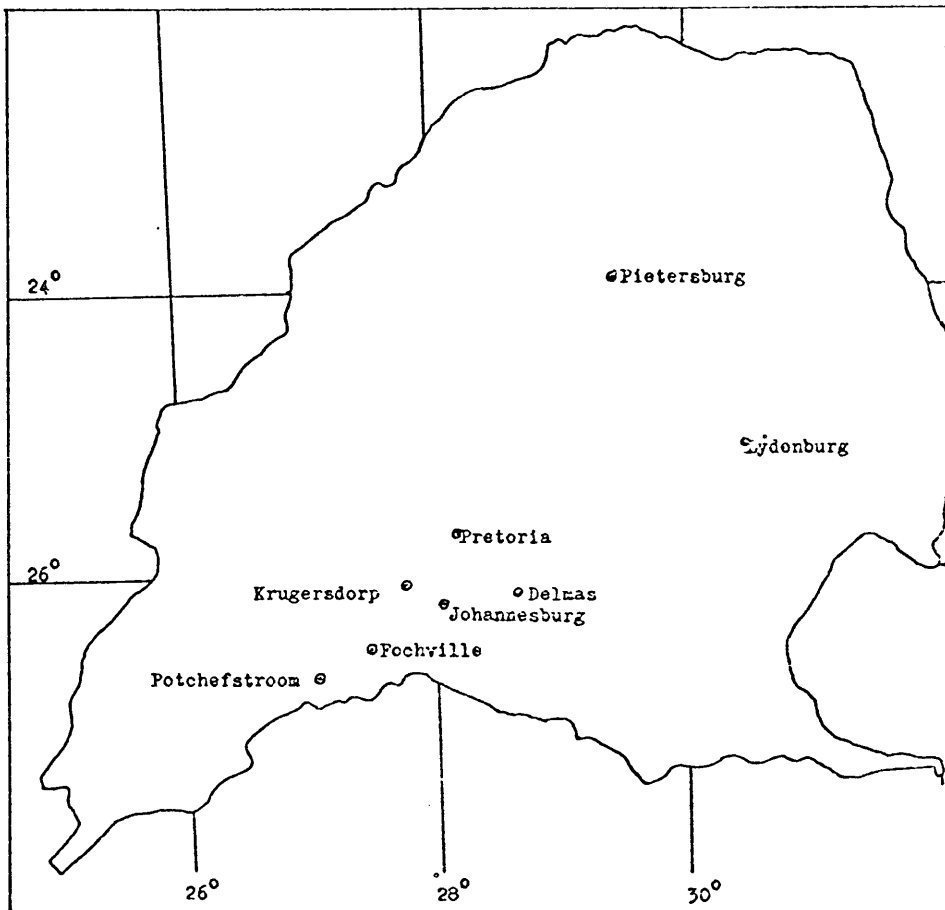
### MONSTERS

#### 2.1 ALGEMEEN

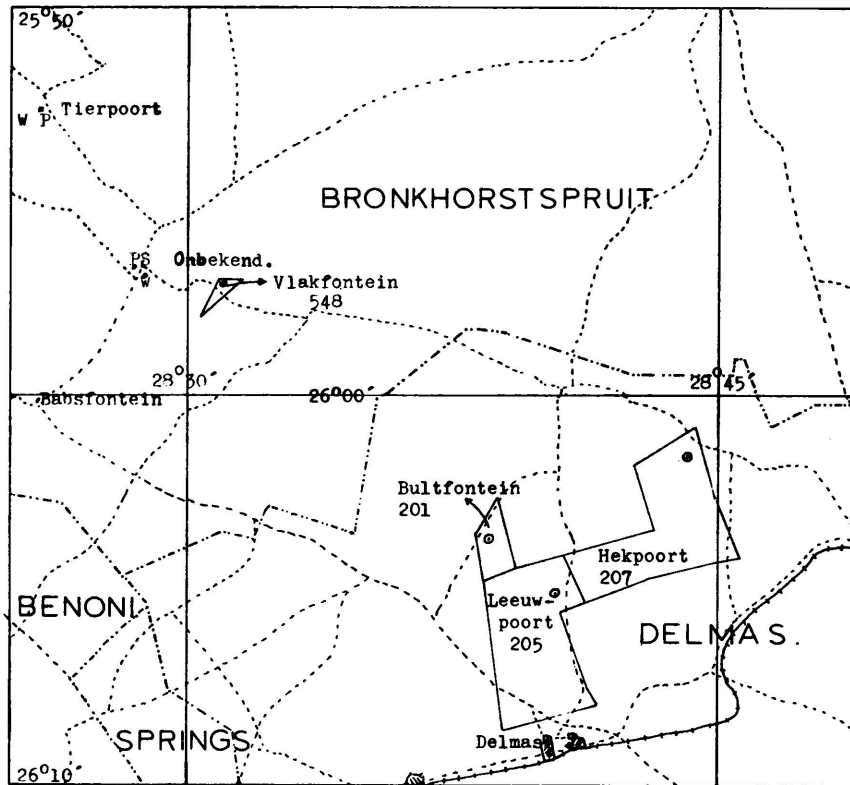
Die monsters is saam met wyle professor Dr. J. Willemse in die Fochville-, Krugersdorp-, Delmas- en Bronkhorstspruitgebiede versamel. Hierdie gebiede is in die provinsie Transvaal, Republiek van Suid-Afrika. Die monsters was vars boorkerne, wat deur twee goudprospekteermaatskappye, naamlik "New Consolidated Goldfields, Ltd.", en "Anglo-Transvaal Consolidated Investment Co., Ltd.", uit die aardkors gehaal is.

#### 2.2 OORSPRONG: KAART EN DIAGRAMME

Die monsters is in die Potchefstroom-, Krugersdorp-, Delmas- en Bronkhorstspruitdistrikte geneem.



Kaart 1. Kaart van Transvaal.

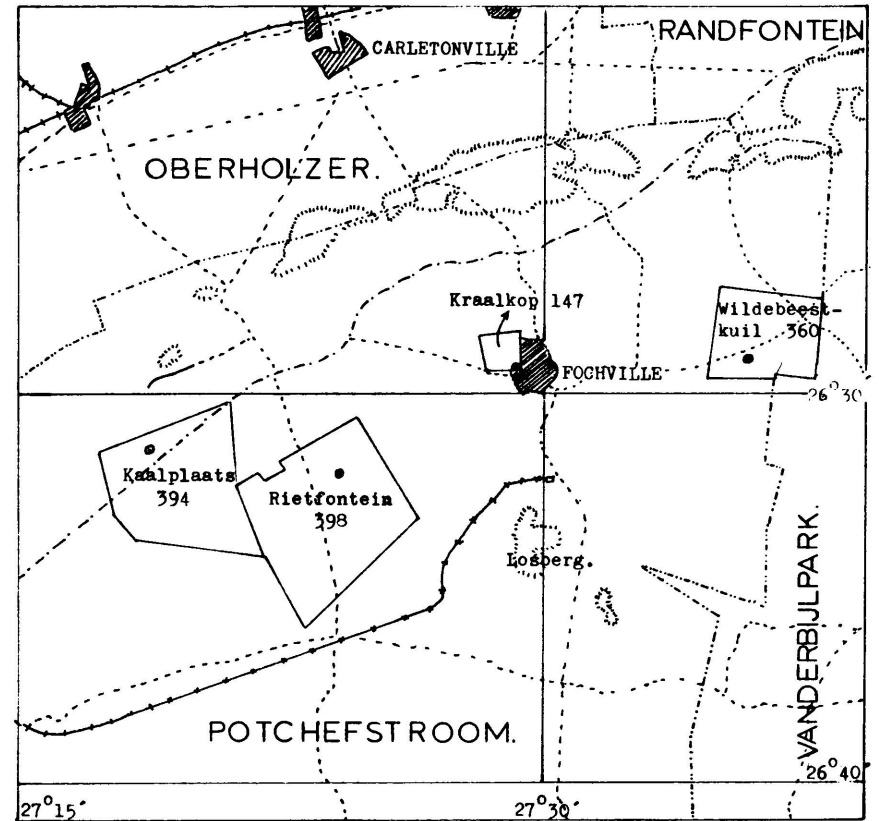


Kaart 2. Posisie van boorgate in die DELMAS-omgewing.

- +—+—+— Spoorlyn.
- - - - Sekondêre paaie.
- Plaasgrense.
- · - · - Distrikgrense.
- Boorgat.

P : Poskantoor. PS : Polisiestasie. W : Winkel.

Skaal: 1:250 000



Kaart 3. Posisies van boorgate in die FOCHVILLE-omgewing.

- +—+—+— Spoorlyn.
- - - - Nasionale pad.
- · - · - Sekondêre paaie.
- Plaasgrense.
- · - · - Distrikgrense.
- Boorgat.
- ⊙ Heuwelkenmerke bokant 1675 m

Skaal: 1:250 000

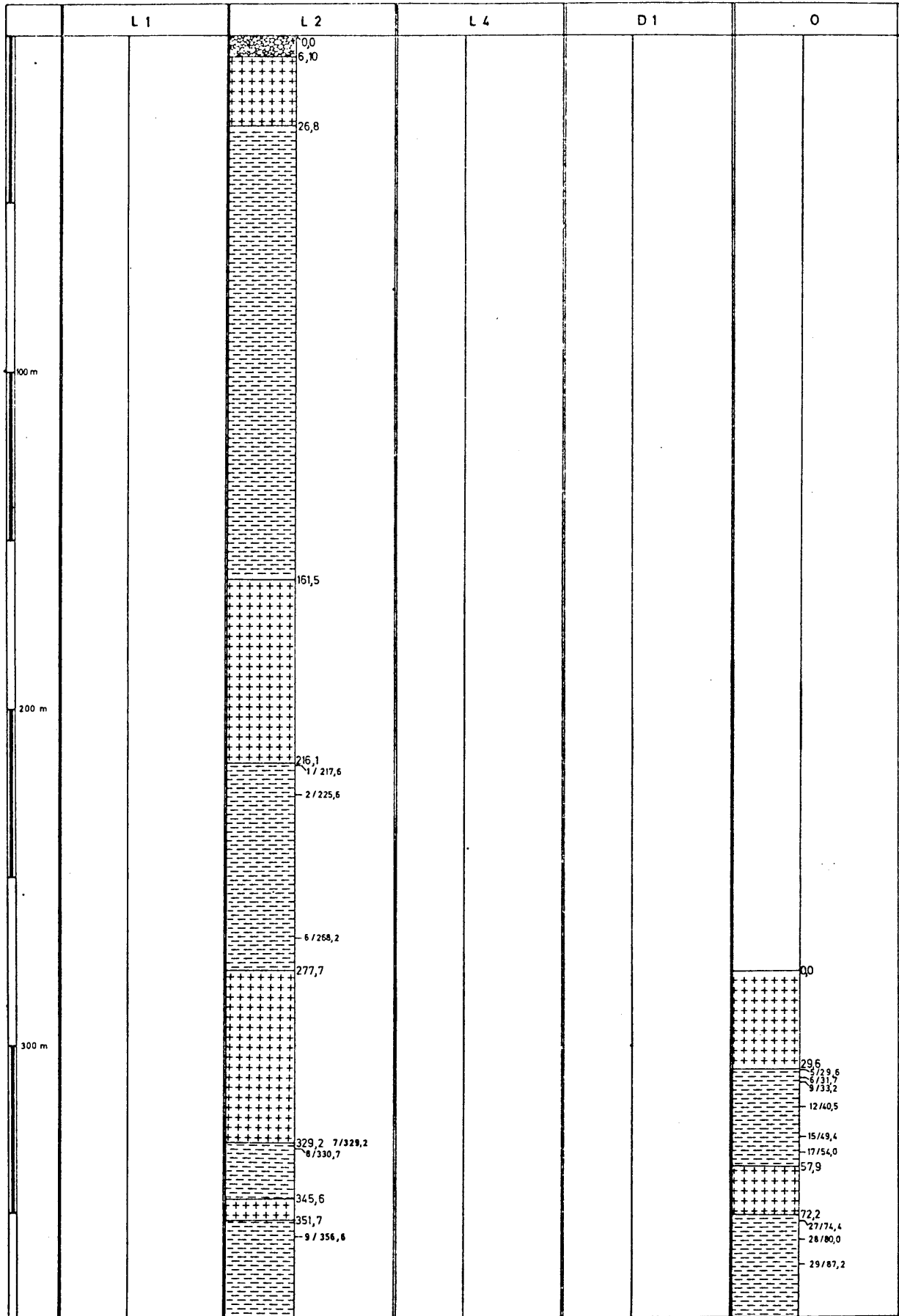
Kaart 1 toon die gebiede waarin die monsters verkry is, en kaarte 2 tot 3 toon die ligging van die boorgate in die onderskeie distrikte aan. Die boorgate is op die volgende plase en aan elke boorgat is die aangeduide simbool toegeken:

1. Wildebeestkuil, 306, distrik Potchefstroom - Monsters L.1.
2. Kraalkop, 147, distrik Potchefstroom - Monsters L.2.
3. Kaalplaats, 394, distrik Potchefstroom - Monsters L.4.
4. Leeuwpoort, 205, distrik Delmas - Monsters D.1.
5. Vlakfontein, 548, distrik Bronkhorstspruit - Monsters O.
6. Hekpoort, 207, distrik Delmas - Monsters 2.D.
7. Bultfontein, 201, distrik Delmas - Monsters 3.D.
8. Doornbosfontein, 513, distrik Krugersdorp - Monsters D.N.

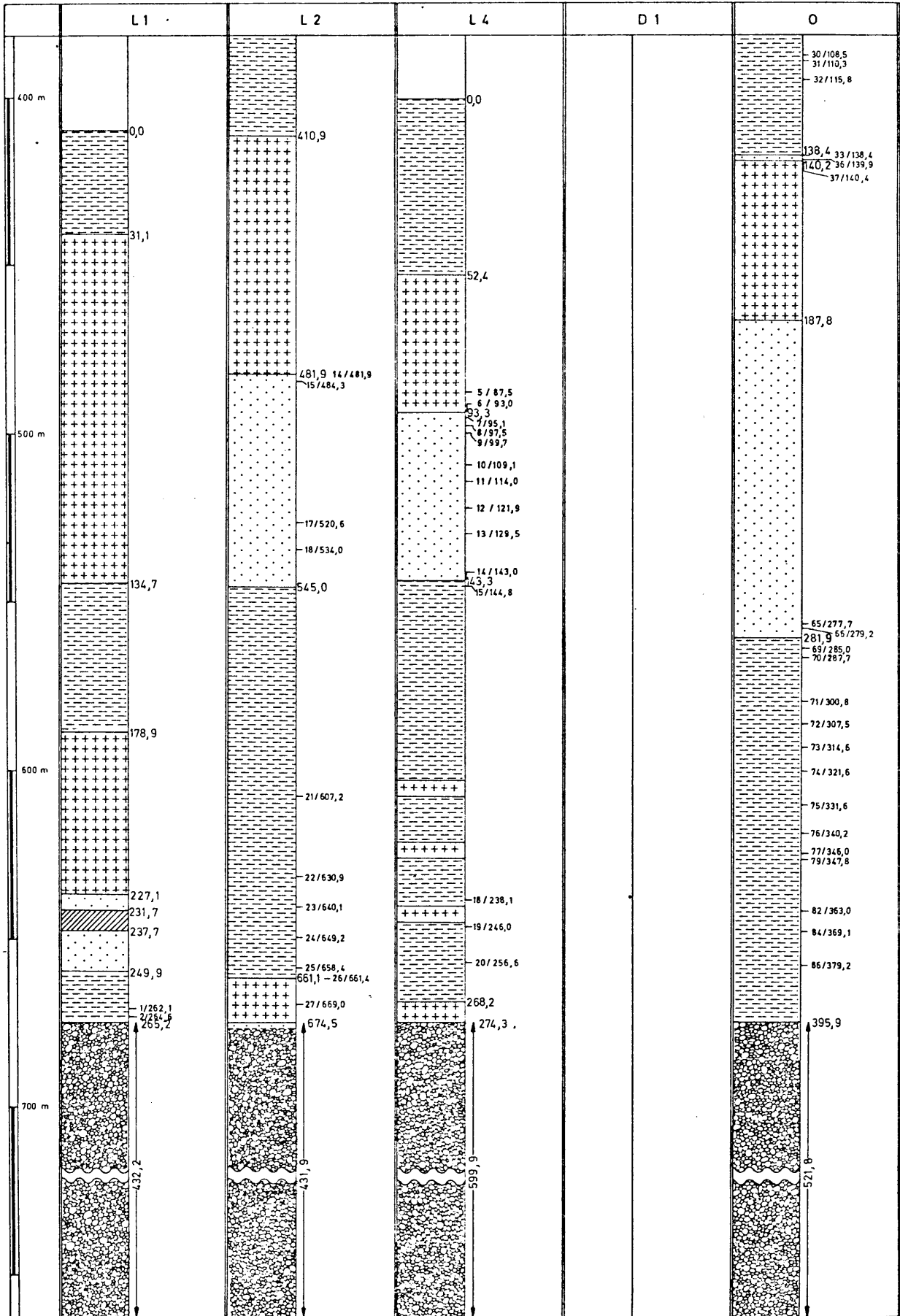
Alleen die monsters uit die eerste vyf boorgate is in hierdie ondersoek gebruik. Daar is 'n moontlikheid dat die monster D.1, weens verskuiwings nie dieselfde neiging as die ander monsters toon nie.

Die kerne uit 'n besondere boorgat is op verskeie dieptes gemonster. Kaart 4 gee die stratigrafiese profiele van die verskillende boorgate. Hierdie kaart is sodanig opgestel, dat kenmerkende gesteentes, soos byvoorbeeld die Ongeluklawaw, in die Serie Pretoria op een horison is.

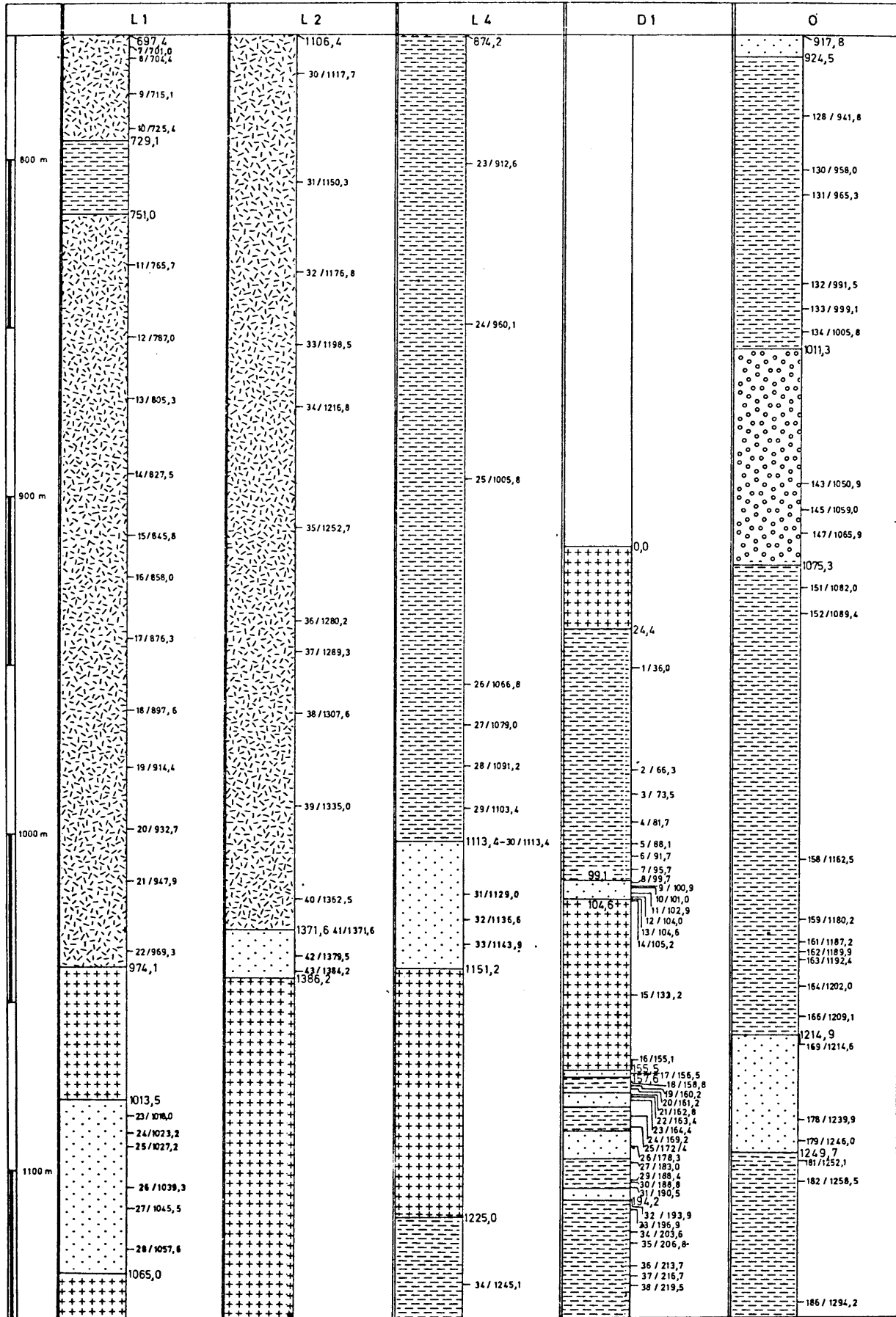




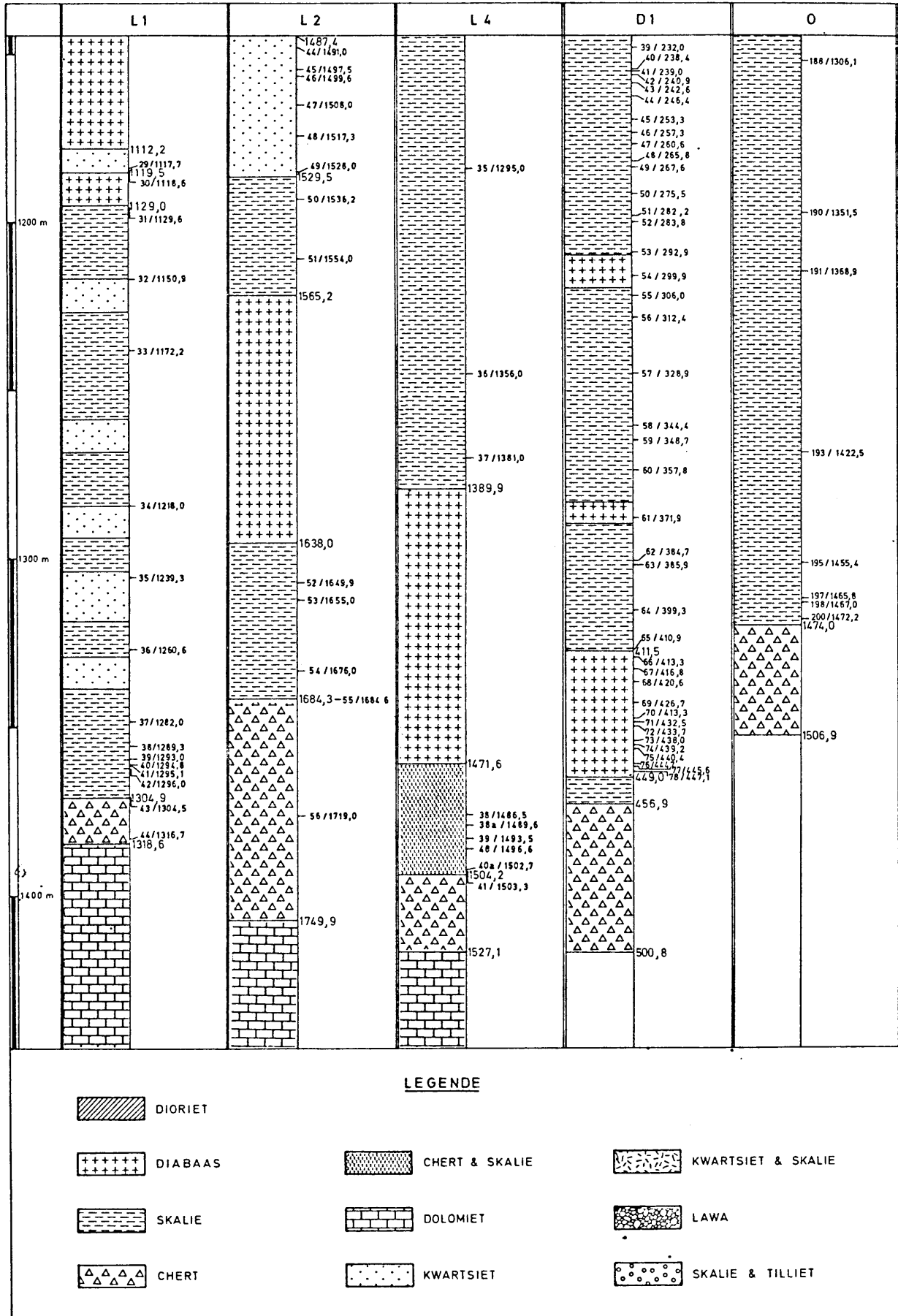
KAART 4 (i)



KAART 4 (ii)



KAART 4 (iii)



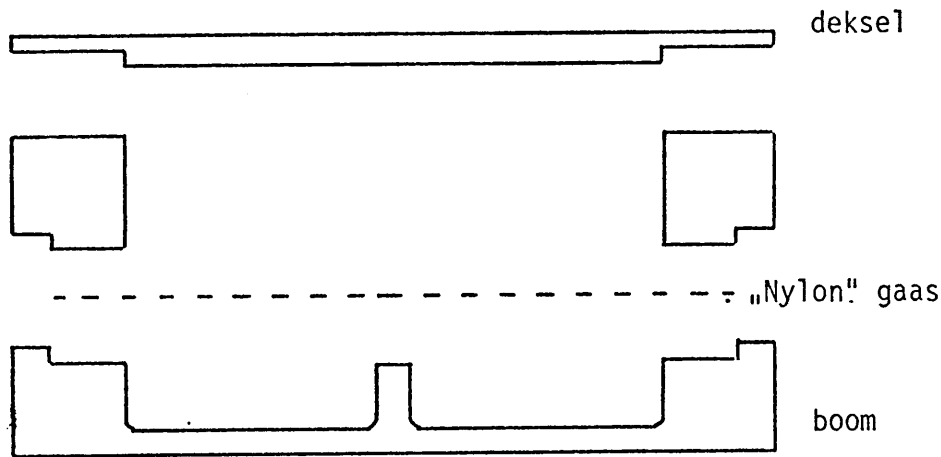
KAART 4 (iv)

### 2.3 VOORBEREIDING

Die boorkerne is deeglik gewas en met gedistilleerde water afgespoel. Na droging is die kerne in plastiekbuisse verpak en die ente daarvan is verseël.

Van elke boorkern is 'n homogene gedeelte uitgesoek en uitgekup. Een helfte hiervan is as verwysingsmonster gehou en die tweede helfte, wat ca.25g. geweeg het, is in 'n "Diamond Plattner" verharde staalvysel fyngemaak sodat die gemiddelde korrelgrootte ca.3-4 mm of kleiner in deursnee was.

Na verwydering van enige moontlike ysterstukkies met 'n magneet, is hierdie porsie verder verklein in 'n roterende agaatsvysel, totdat die monster as geheel deur 'n 120 maas sif gaan. Die sif is gemaak uit nylongaas in 'n poliakriël plastiekhouer en 'n snit van die sif word in fig 2.3.1 aangetoon.



Figuur 2.3.1 Snit deur sif.

Hierdie sif is gebruik om enige kontaminasie wat deur metaalsiwwe veroorsaak kan word, te vermy.

Die fyngemaalde monster is in deeglik gewaste bottels, wat van plastieknipdeksels voorsien is, bewaar.

## INHOUDSOPGAWE

HOOFSTUK 3	ANALITIESE PROSEDURES	BLADSY
3.1	ALGEMEEN ... .. .	12
3.2	OPLOSMETODE ... .. . Verwysings (1-16)	12
3.3	ANALITIESE METODEDES ... .. .	17
3.3.1	SILIKON ... .. . Verwysings (17-42)	17
3.3.2	ALUMINIUM .. ... .. . Verwysings (43-79)	48
3.3.3	YSTER ... .. . Verwysings (80-90)	66
3.3.4	ALKALIMETALE ... .. . Verwysings (91-104)	81
3.3.5	MAGNESIUM EN KALSIUM ... .. . Verwysings (105-130)	98
3.3.6	CHROOM ... .. . Verwysings (131-138)	116
3.3.7	TITAAN ... .. . Verwysings (139-143(a))	125
3.3.8	FOSFOR ... .. . Verwysings (143-160)	132
3.3.9	MANGAAN ... .. . Verwysings (161-165)	140
3.3.10	KOOLSTOF EN SWAEL ... .. . Verwysings (166-195)	145
3.3.11	WATER ... .. . Verwysings (196-206)	162
3.3.12	SESIUM, HAFNIUM EN SIRKONIUM . ... .. .	170
	X-STRAALFLUORESSENSIE, ... .. .	187
	SKEIDING ... .. .	194
	ELUERING ... .. .	204
	MONSTERVOORBEREIDING ... .. . Verwysings (207-281)	216
3.3.13	SPEKTROGRAFIESE BEPALING ... .. .	230
	MONSTERVOORBEREIDING ... .. .	239
	EKSPERIMENTEEL .. ... .. .	248
	METODE ... .. .	267

## HOOFSTUK 3

### ANALITIESE PROSEDURES

#### 3.1 ALGEMEEN

Vinnige en akkurate metodes is daargestel. Die metodes is soortgelyk aan die metode van Shapiro en Brannock (1) wat 'n voorloper was vir ander analitiese skemas soos byvoorbeeld dié deur Riley (2) en Wohlmann (3) ontwikkel. Hierdie metodes is egter op spesifieke silikate, waar nie 'n te groot variasie in die samestelling van die gesteente was nie toegepas. Omdat Mercy (4) en Liebenberg (9) die metodes van Shapiro en Brannock gekritiseer het, is ander metodes ondersoek en ontwikkel.

Nuwer tegnieke, soos atoomabsorpsiespektroskopie, en ander komplekseerders, soos EGTA en CDTA, is in die ondersoek gebruik. Die ontwikkelde metodes is op geanaliseerde monsters van die "*National Bureau of Standards*", Washington, V.S.A., en/of "*Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques*", Nancy-Vandoevre, Frankryk, en "*British Chemical Standards*", Brittanje, toegepas en goeie ooreenstemmende waardes is verkry.

#### 3.2 OPLOSMETODE

In die literatuur word verskeie metodes aangegee, waaronder veral die disulfaat- of karbonaatsmeltsel of die kombinasie swaelsuur-waterstoffluoriedsuur voorrang geniet. Die smelt-tegnieke is egter tydrowend deurdat voortdurend aandag aan hulle gegee moet word, en is volledig omskryf deur Dolezal (16).

Ander metodes is onder andere 'n litiumboraatsmeltsel, soos deur Ingemalis (10) aangegee, of 'n litiumfluoried-boorsuur smeltsel van Biskupsky (11).

May en Row (12) en Langmyhr en Sveen (13) het die doeltreffendheid van 'n oplosproses met waterstoffluoriedsuur in 'n

Mercy-tipe bom aangetoon. Verskeie minerale, wat andersins moeilik oplos, word maklik op so 'n metode ontbind.

Langmyhr en Kringstad (14) het egter op die welbekende moeilikheid met die gebruik van waterstoffluoried by silikaat-analise gewys. So word byvoorbeeld  $\text{Fe}^{\text{II}} (\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}) \text{F}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  by die konvensionele metode van silikaatanalise gevorm en die waardes vir yster kan te hoog wees. Die samestelling van skalies was onbekend en kan die kalsiuminhoud relatief hoog wees. Gevolglik is die gebruik van sulfaat vermy andersins mag kalsiumsulfaat sowel as die basiese sulfate van aluminium en/of yster presipiteer.

Koolstof is ook in die skalies teenwoordig en moet gedurende die oplosproses geoksideer word. Daarvoor moet 'n doeltreffende oksideermiddel gebruik word; perchloorsuur sal dus 'n geskikte suur wees en in kombinasie met waterstoffluoriedsuur, kan die monsters opgelos word.

Chapman, Marvin en Tyree (15) het aangetoon dat uit ses-en-dertig verskillende getoetste katione, alleen silikon, boor, germanium en arseen volledig vervlug en dat antimoon, chroom, seleen en rodium gedeeltelik vervlug as .bogenoemde suurkombinasie gebruik word. Vir mangaan, vervlug alleen drie persent van die mangaan as die elemente alleen in die platinumbak teenwoordig is. Kombinasies met ander katione mag die vervlugting verlaag. Uit die analyses van die standaardmonsters kon nie aangetoon word dat die mangaan wesentlik vlugtig is nie.

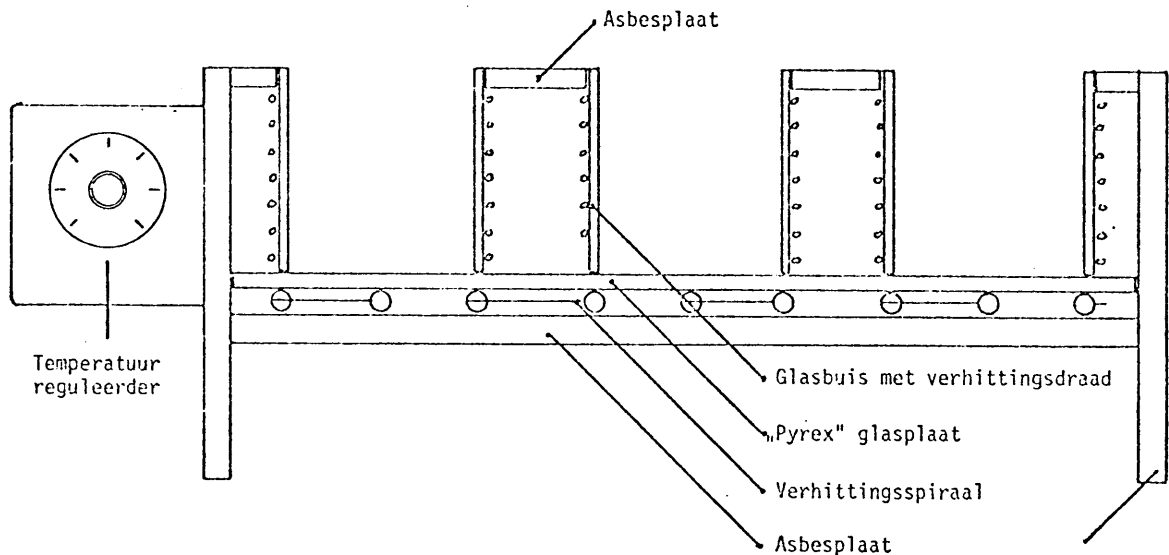
Kommersieel is plastiekbekkers beskikbaar in 'n verskeidenheid van groottes en van verskillende soorte materiaal vervaardig. Die meeste soorte is bestand teen perchloor- en waterstoffluoriedsuur maar slegs "Teflon" kan by temperature bokant  $150^{\circ}\text{C}$  gebruik word. Die nadeel is egter dat die teflon by  $250^{\circ}\text{C}$  of hoër in 'n gel verander en permanent vervorm kan word. Daarom moet die beker met inhoud by gekontroleerde temperature — verkieslik in 'n lugbad — verhit word.

'n Lugbad is gekonstrueer sodat temperatuur goed gekontroleer



kan word, maar dat die verdamping nogtans redelik vinnig kan plaasvind.

Skets 3.2.1 toon 'n lengte snit van so 'n lugbad.



Figuur 3.2.1 Lengtesnit van lugverhittingsbad.

Die bad bestaan uit gesnyde glaspype met 'n deursnee wat 2 cm groter is as die deursnit van die bekers en die hoogte is 1 cm korter. Hierdie pype is in 'n asbesplaat gemonteer wat weer in 'n asbesraam pas. Die pype is met weerstandsdraad ("kanthal") bedraad en word deur hittebestande sement in posisie gehou; die pype word in series geskakel. Die pyp rus op 'n boorglas ("pyrex") plaat. Onder hierdie glasplaat is 'n addisionele verhittingsspiraal, wat in parallel met die draad om die pype geskakel is. Die weerstand van die onderste draad is ca.0,75 van die draad om die pype. Die aan-af skakelaar is 'n gewone tydgebonde temperatuurreguleerder skakelaar.

#### METODE

Weeg 1,000 g van die monster en dra kwantitatief oor in 'n

100 cm<sup>3</sup> "Teflon" beker. Voeg 10 cm<sup>3</sup> gekonsentreerde suiwer perchloorsuur (HClO<sub>4</sub>) by. Sluit die beker met 'n "teflon" horlosieglas en verhit in die lugbad by ca. 200°C om die meeste van die koolstof in die monster te oksideer. Koel af, en spoel die horlosieglas en kante van die beker af met 'n fyn waterstraal. Voeg 10 cm<sup>3</sup> waterstoffluoriedsuur (40 % H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) by en verhit by 180-190°C in 'n oop beker; sodra digte perchloorsuurdampe afkom, sluit die beker weer. Indien nog koolstofdeeltjies gesien kan word, verhit vir 'n verder 10 minute. Indien helder — koel af. Spoel die kante van die beker af en voeg 'n verdere 5 cm<sup>3</sup> waterstoffluoriedsuur by om te verseker dat alle silika sal vervlug. Damp in en spoel bekerkante dan af met water. Damp in totdat digte wit perchloorsuurdampe afkom. Herhaal die afspoeling met water en indamping nog twee keer. Damp in, totdat net 'n klam gedeelte kristalle oorbly. Indien nog koolstofgedeeltes oorbly, herhaal die indamping met 5 cm<sup>3</sup> waterstoffluoriedsuur en 5 cm<sup>3</sup> perchloorsuur. Voeg 10 cm<sup>3</sup> perchloorsuur by, sluit met horlosieglas en verhit by 200-220°C vir een uur. Hierdie tydsduur is nodig om die fluoro-aluminate te ontbind. Koel af, spoel oor in 'n 100 cm<sup>3</sup> glas beker en voeg 1 cm<sup>3</sup> 1% waterstofperoksiedoplossing by sodat die oplos van titaandioksied daardeur bevorder word. Verhit op 'n waterbad totdat die oplossing helder en kleurloos geword het; indien troebel, filtreer die oplossing deur 'n digte filtreerpapier (Whatman No 44, 7 cm deursnit) in 'n 100 cm<sup>3</sup> maatfles. Was die neerslag met 1% perchloorsuurooplossing, en maak op tot by die merk. Bewaar in 'n plastiekbottel. Dit is oplossing I. Indien die kalsiuminhoud laag is, kan 2 cm<sup>3</sup> swaelsuur bygevoeg word, voordat die oplossing ingedamp word. Sodoende word die titaan makliker in oplossing gehou.

Was die neerslag met water totdat alle perchloorsuur verwyder is, plaas in 'n klein kwartskroesie, droog en veras versigtig. Smelt met 1 g kaliumdisulfaat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Koel af. Los op in 'n klein hoeveelheid water. Maak op tot 40,0 cm<sup>3</sup>. Dit is oplossing II. Vir die analise vir titaan word 5 dele van oplossing I en twee dele van oplossing II

gebruik. Alle ander elemente word met behulp van oplossing I bepaal.

### VERWYSINGS

1. SHAPIRO, L., BRANNOCK, W.W.: U.S. Geol. Survey, Circular 165 (1952).
- 2(a) RILEY, J.P.: Anal. Chim. Acta, 19 (1958) 413.
- 2(b) RILEY, J.P., WILLIAMS, H.P.: Mikrochim. Acta 6 (1959) 804.
3. WOHLMANN, E.: Z. angew. Geol., 7 (1961) 534.
4. MERCY, E.L.P.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 9 (1956) 161.
5. EL WAKEEL, S.K., RILEY, J.P.: *ibid*, 25 (1961) 110.
6. GOLDBERG, E.D., ARRENHIUS, G.O.S.: *ibid*, 13 (1958) 153.
- 7(a) WALKER, C.T., PRICE, N.B.: Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 47 (1963) 833.
- 7(b) WALKER, C.T.: *ibid*, 48 (1964) 207.
8. SPEARS, D.A.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 29 (1965) 315.
9. LIEBENBERG, C.J.: D.Sc.-verhandeling, Univ. van Pretoria, 1957, bls. 6.
10. INGEMALIS: Talanta, 11 (1964) 665.
11. BISKUPSKY, V.S.: Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 333.
12. MAY, I., ROWE, J.J.: *ibid*, 33 (1965) 649.
13. LANGMYHR, F.J., SVEEN: *ibid*, 32 (1965) 1.
14. LANGMYHR, F.J., KRINGSTAD, K.: *ibid*, 35 (1966) 131.
15. CHAPMAN, F.W., MARVIN, G.G., TYREE, S.Y.: Anal. Chem. 21 (1949) 700.
16. DOLEZAL, J., POVONDORA, P., SULEEK, Z.: "Decomposition techniques in inorganic analysis." vertaal deur Ota Sofr. Iliffe, London, 1968.

### 3.3 ANALITIESE METODEDES

Verskeie tegnieke is gebruik om die verskillende elemente te bepaal. Die metodes word sistematies beskryf.

#### 3.3.1 SILIKON

##### *VOORKOMS*

Volgens Ahrens (38) is die geskatte voorkoms van silikon 28,5% in die aardkors en is dus een van die elemente wat die meeste daarin voorkom. Clarke (39) bevind, dat sedimentêre gesteentes en skalies ongeveer 58% silikondioksied bevat.

Silikon as  $\text{SiO}_2$  of as die silikaatioon is 'n karakteristieke en essensiële element van talle minerale. Hulle vorm die basis van verskeie industrieë, waarvan die belangrikheid van klei in porselein en keramiek asook skalies in die sement-industrie genoem kan word, as voorbeelde van die talle gebruike van silikate.

Die uitgebreide chemie van silikon sal nie in hierdie verhandeling weergee word nie.

##### *BEPALING*

Omdat silikon so algemeen voorkom en die bepaling daarvan belangrik is, is die literatuur oor die bepaling van silikon dienooreenkomstig volumineus; en neem jaarliks toe. Fowler (40) het gedurende 'n simposium oor silikaatanalise daarop gewys, dat die basiese metodes min verandering ondergaan het. Bennet (41) beklemtoon dat die analise in die keramiese analise al hoe belangriker word en dat meer navorsing gedoen moet word om akkurater resultate te verkry.

Vir die nat chemiese bepaling van silika is daar alleen drie tipe metodes wat in die algemeen gebruik word, naamlik:

- (i) gravimetrie, na prespitering as
  - (a) silika (akw.) na suur dehidratering.
  - (b) dodeka-molibdosilikaat met 8-hidroksikinolien;
- (ii) titrimetrie en die metode berus op die hidrolise van die fluorosilikaatioon,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ;
- (iii) fotometrie van die geel dodeka-molibdosilikaat of die blou gereduseerde vorm daarvan.

Van die instrumentele tegnieke vir makro hoeveelhede silikon, gee x-straalfluorensie die vinnigste en akkuraatste resultate, maar soos alle instrumentele metodes, berus dit op standaardmonsters en is dus 'n vergelykingstegniek. Die effek van die matrys is groot en korreksies moet daarvoor aangebring word.

"Nat" chemiese metodes daarenteen is absoluut. Hulle gebruik neem egter af omdat die metodes tydrowend is en word deur instrumentele metodes vervang. Van die "nat" chemiese metodes wat egter nog gebruik word, word 'n al hoe hoër presisie en akkuraatheid as in die verlede verwag omdat die resultate van hierdie metodes juis as standarde vir instrumentele tegnieke dien.

In hierdie ondersoek is nagevors of 'n spektrofotometriese metode daargestel kan word, wat die akkuraatheid en presisie van gravimetriese metodes moontlik kan ewenaar. Daar is gepoog om die silika-inhoud spektrofotometries te bepaal omdat die konvensionele gravimetriese metodes by die aanvanklike suur, die latere waterstoffluoriedindampings sowel as by die verassing van die filtreerpapier, veel tyd in beslag neem.

In die ontwikkelde metode is die monster deur natriumhidroksied in 'n nikkelkroesie "opgelos", die smelt is aangesuur, tot 'n bepaalde volume opgemaak en in 'n deelvolume hiervan is die silika deur differensiële spektrofotometrie bepaal. Volgens die literatuur kan met hierdie tegniek die bepalingfout (relatief) tot minder as 0,2

persent beperk word. Dit is voldoende vir roetine en vinnige metodes.

Strickland (17) vind dat 'n  $\alpha$ - en  $\beta$ -molibdosilikaat onder bepaalde kondisies gevorm word. Chalmers (18) het 'n moontlike verklaring vir die strukturele verskil gegee. Die gereduseerde molibdosilikaat, die sogenaamde molibdosilikaatblou, word heelwat gebruik by die spektrofotometriese bepaling van silikon (19 tot 24) maar is nie in hierdie ondersoek as 'n analitiese prosedure oorweeg nie. Shell (25) het 'n oorsig gegee van die verskillende metodes.

In die literatuur is probleme soos onstabiliteit van absorpsie met tyd deur Strickland (17) aangegee, asook die temperatuursensitiwiteit van ca. 0,2% absorpsie per  $^{\circ}\text{C}$ , Morrison en Wilson (22). Hierdie publikasies was deurslaggewend in die besluit om nie die molibdosilikaatblou te gebruik nie.

'n Ondersoek is ingestel na die moontlikheid om of die stabiele  $\alpha$ -molibdosilikaat of die onstabiele  $\beta$ -molibdosilikaat by die differensiële spektrofotometriese analise (26 en 27) van silikon te gebruik.

#### *$\alpha$ -MOLIBDOSILIKAAT*

As molibdaat by 'n silikonsuüroplossing gevoeg word, word die  $\beta$ -vorm van die molibdosilikaat eers gevorm en gaan spontaan maar stadig oor in die  $\alpha$ -vorm. Anderson (28) het aangetoon dat verhitting die omsetting bevorder. Morrison en Wilson (22) en Bloxam (30) het die  $\alpha$ -molibdosilikaat gebruik om silika te bepaal. Hulle metodes is effens gewysig en uitgetoets.

Morrison en Wilson het die  $\alpha$ -vorm gebruik as basis van die blou reduksieproduk, en die metode is gebruik om baie klein hoeveelhede silika te bepaal. Bloxam het 'n buffer gebruik om die pH te stabiliseer omdat die  $\alpha$ -vorm gouer by

hoër pH vorm. Hy het egter geen aanduiding gegee van watter golflengte by die bepaling gebruik is nie.

#### METODE

#### REAGENSE

##### *0,283 M MOLIBDAATOPLOSSING*

Weeg 50,0 g ammoniumheptamolibdaat (p.a.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en los in ongeveer 800 cm<sup>3</sup> water op. Stel die pH groter as sewe om die monomeriese  $\text{MoO}_4^{2-}$  te kry. (Jander 31) Verdun tot 1,00 dm<sup>3</sup>. Bewaar in 'n plastiekbottel.

##### *1,42 % SWAELSUUR*

Verdun 14,5 cm<sup>3</sup> swaelsuur na 1,00 dm<sup>3</sup>. Bewaar in 'n plastiekbottel.

#### STANDAARD SILIKA-OPLOSSING

100,0 mg kwarts ( $\text{SiO}_2 = 99,95\%$ ) word met 3,0 g natriumhidrok-sied in 'n silwerkroesie gesmelt. Plaas in 'n plastiek-beker en los in 500 cm<sup>3</sup> gedistilleerde en ioonvrye water op. Suur aan tot pH 2-3 met swaelsuur. Verdun tot 1,000 dm<sup>3</sup>.

#### BUFFEROPLOSSING

Weeg 200 g monochloorasynsuur en los op in ca. 500 cm<sup>3</sup> water. Stel die pH tot 3,0 met 5M  $\text{NH}_3$ . Verdun tot 1,00 dm<sup>3</sup>.

#### APPARAAT

#### GLASWARE

Alle volumetriese apparaat was graad A kwaliteit en alle glasware is met 1:1 swaelsuur behandel soos aanbeveel deur Morrison en Wilson (22).

## SPEKTROFOTOMETER

"Unicam S.P. 800" selfregistrerende spektrofotometer met kwartskuvette is gebruik.

## METODE

Plaas deelvolumes van die standaardoplossing wat 1-2 mg silika ( $\text{SiO}_2$ ) bevat in 'n  $100 \text{ cm}^3$  poliëtileenbottel. Voeg daarby  $50 \text{ cm}^3$  water en skud. Voeg 'n bepaalde hoeveelheid 0,283 M molibdaatoplossing by en daarna swaelsuur om 'n pH3 te verkry. Voeg  $2,5 \text{ cm}^3$  buffer by. Plaas in 'n kokende waterbad vir  $60 \pm 5$  minute. Koel af en dra oor in 'n  $100 \text{ cm}^3$  maatfles. Verdun na die merk.

Bepaal die absorpsie van die oplossing. 'n Oplossing met bekende silika- en molibdaatinhoud, of alleenlik molibdaat, word as vergelykoplossing gebruik.

## RESULTAAT

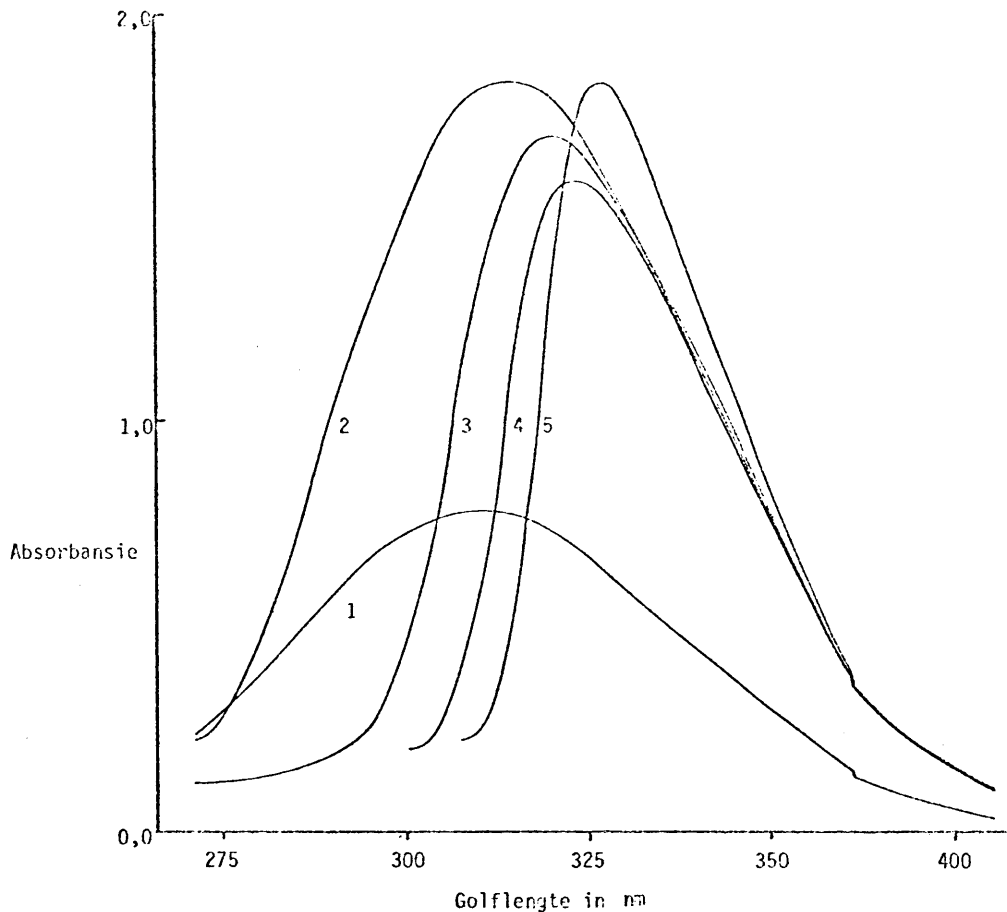
### EFFEK VAN MOLIBDAATKONSENTRASIE

Fig. 3.3.1.1 toon hoe die absorpsiespektrum verander. Hieruit is dit duidelik dat die oormaat molibdaat nie te groot moet wees nie, andersins verskuif die golflengte van maksimale absorpsie en word 'n nou band verkry. Dit is moontlik te wyte aan die polimerisasie van molibdaat by hoë konsentrasie, soos deur Rohwer en Cruywagen (33) asook Lingvist (34) aangetoon en veroorsaak dat die absorpsie weens die molibdaat in die mengsel heelwat verander.

### EFFEK VAN SUURKONSENTRASIE

Vir 'n oplossing wat  $0,707 \text{ mg SiO}_2$  per  $100 \text{ cm}^3$  bevat en  $5,66 \text{ mM}$  in molibdaat is, is daar geen verandering in die absorpsiespektrum nie. Die hoeveelheid molibdaat gee 'n oormaat van 330% as aangeneem word dat die molibdosilikaat die  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  ioon is.





Figuur 3.3.1.1 Effek van molibdaatkonsentrasie op die absorpsiekromme van molibdaat.

0,707 mg  $\text{SiO}_2$  per 100  $\text{cm}^3$  oplossing.

pH eers met 1,42% swaelsuur ingestel, daarna 2,5  $\text{cm}^3$  buffer bygevoeg.

- |    |                                |         |  |
|----|--------------------------------|---------|--|
| 1. | 1,415 mM $\text{MoO}_4^{2-}$ . | pH 2,90 | $\text{SiO}_2:\text{MoO}_4^{2-} :: 1:12$ (molverhouding) |
| 2. | 2,83 mM $\text{MoO}_4^{2-}$ .  | pH 2,90 | $\text{SiO}_2:\text{MoO}_4^{2-} :: 1:24$                 |
| 3. | 5,66 mM $\text{MoO}_4^{2-}$ .  | pH 2,98 | $\text{SiO}_2:\text{MoO}_4^{2-} :: 1:48$                 |
| 4. | 8,7 mM $\text{MoO}_4^{2-}$ .   | pH 3,00 | $\text{SiO}_2:\text{MoO}_4^{2-} :: 1:60$                 |
| 5. | 15,56 mM $\text{MoO}_4^{2-}$ . | pH 2,90 | $\text{SiO}_2:\text{MoO}_4^{2-} :: 1:132$                |

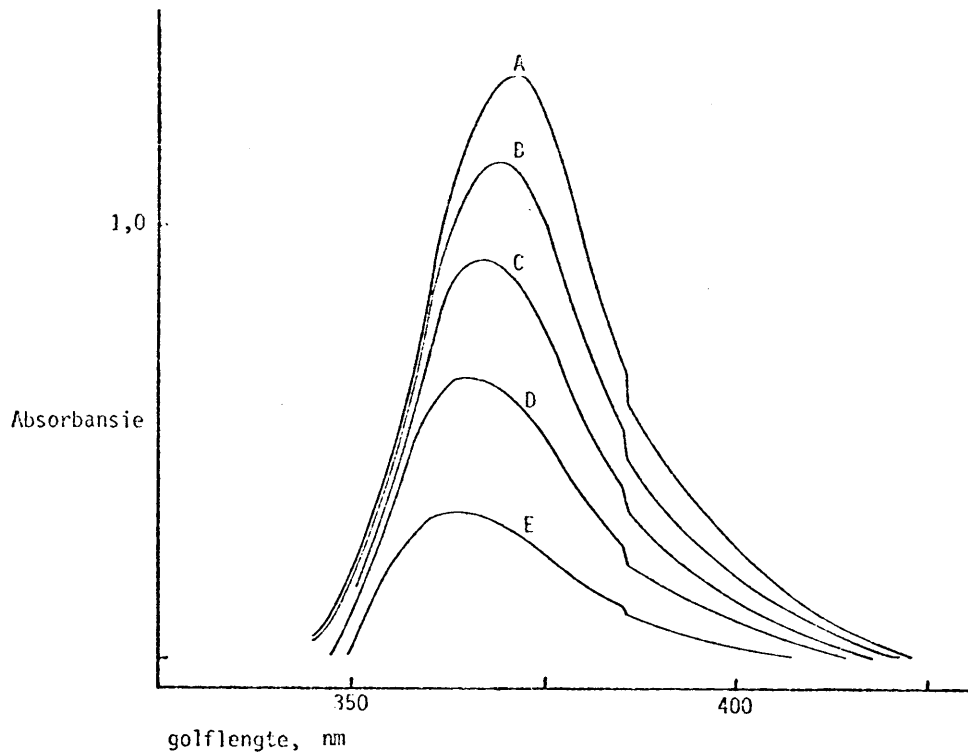
10,0 mm kwartskuvet.

Vergelykoplossing : ooreenstemmende molibdaat, sonder silika.

## DIFFERENSIËLE METODE

As verwysingsoplossing is 1,261 mg  $\text{SiO}_2$  per 100  $\text{cm}^3$  geneem. Finale molibdaatkonsentrasie was 8,49 mM — dit wil sê 200% oormaat. As hoogste silika-inhoud is 2,522 mg  $\text{SiO}_2$  per 100  $\text{cm}^3$  geneem. Dit gee 69% oormaat molibdaat.

Fig. 3.3.1.2 toon hoe die absorpsiespektrum verander. Vanuit Fig. 3.3.1.2 is fig. 3.3.1.3 bereken en daaruit is dit duidelik dat daar 'n groot afwyking van Beer se wet is,



Figuur 3.3.1.2 Absorpsiespektra vir differensiële spektrofotometrie.

- A. 2,522 mg SiO<sub>2</sub>
- B. 2,270 mg SiO<sub>2</sub>
- C. 2,018 mg SiO<sub>2</sub>
- D. 1,766 mg SiO<sub>2</sub>
- E. 1,514 mg SiO<sub>2</sub>

Molibdaatkonsentrasie : 8,49 mM

Verwysingsoplossing : 1,261 mg SiO<sub>2</sub>

5,0 cm<sup>3</sup> 1,42% swaelsuur, 2,5 cm<sup>3</sup> buffer gebruik.

65 minute in waterbad gekook

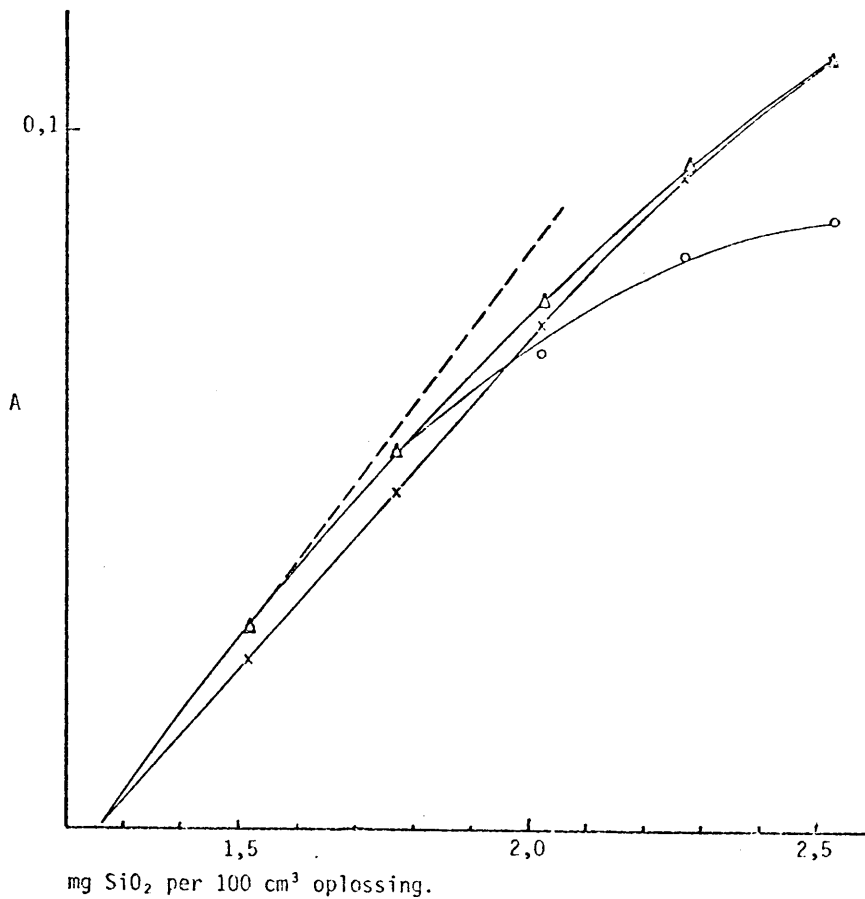
10,0 mm kwartskuvet.

maar dat die afwyking nie te groot by 342 nm is nie.

### *β*-MOLIBDOSILIKAAT

#### Oorsig

Garret en Walker (31) het 'n golflengte waarby die molare absorpsievermoë van die verskillende vorms dieselfde is gebruik, aangesien die oorgang vanaf die  $\beta$ -vorm na die  $\alpha$ -vorm stadig maar spontaan plaasvind. Hierdie golflengte is egter op 'n skerp helling in die absorpsiespektrum geleë en weens die breë spleet wat benodig word by die hoogabsorberende spesies is dit nie 'n aantreklike metode nie.



Figuur 3.3.1.3 Afwyking van Beer se wet

- Keuse van golflengte  
 Δ golflengte van maksimum absorpsie  
 o 338 m μ  
 x 342 m μ

Hulle het ook soutsuur gebruik om die oplossing mee aan te suur. Die teenwoordigheid van yster in die monsters, sal chloroferrate laat vorm wat dan in so 'n geval sal absorbeer. 'n Korreksie vir ysterinhoud sal dan gemaak moet word — dit sal die metode omslagtig maak en die presisie sal waarskynlik laag wees.

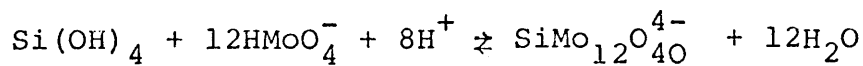
Chalmers en Sinclair (18) het polêre organiese oplosmiddels gebruik om die β-vorm te stabiliseer. By die golflengte, wat hulle egter vir die bepaling gebruik het, naamlik 420 nm, is die molare absorpsievermoë egter laag en is daar ook 'n afwyking van die lineariteit by die grafiese voorstelling van absorbansie teen silikakonsentrasie.

Die twee metodes is gekombineer en optimum konsentrasies vir

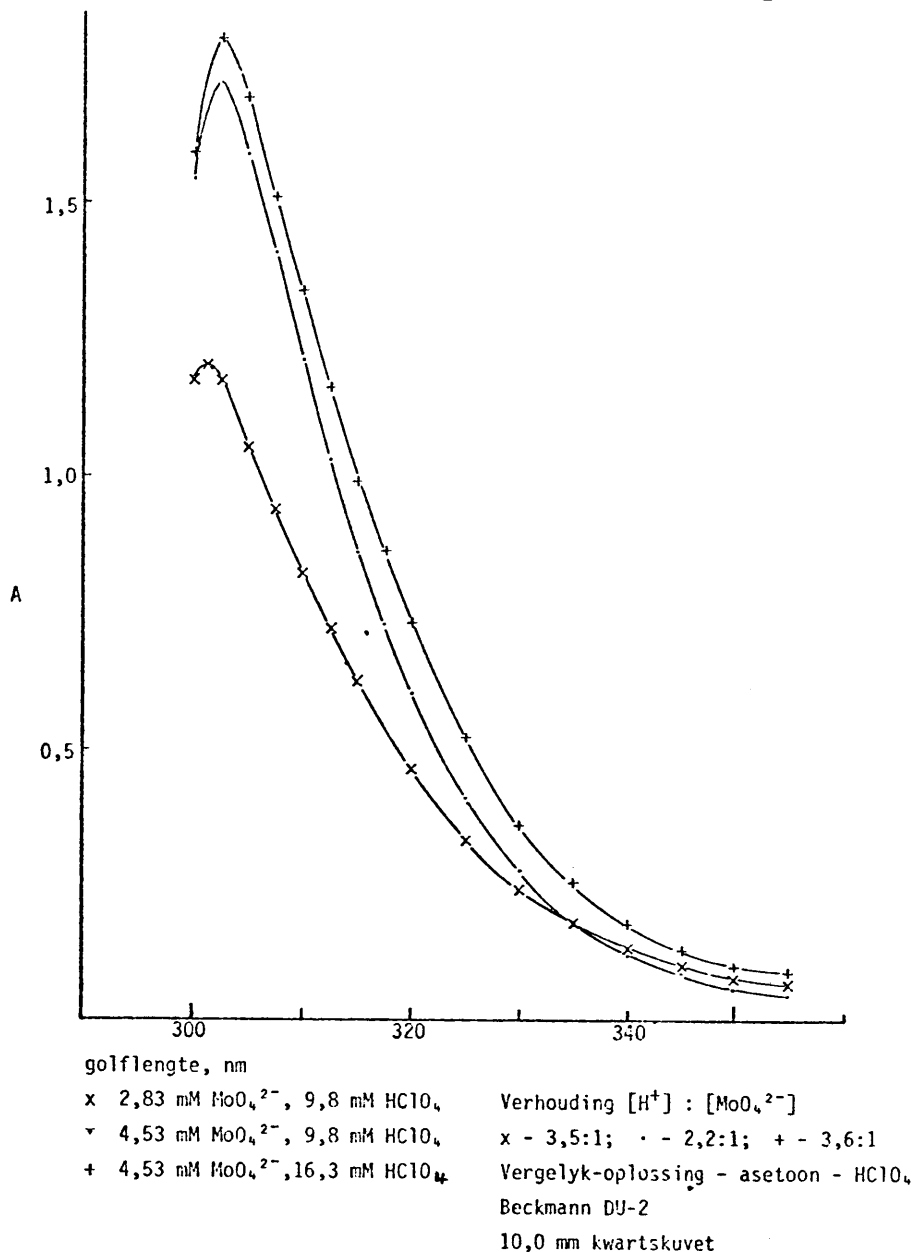
suur en molibdaat asook optimum golflengte vir maksimum sensitiwiteit en tyd van kleurontwikkeling bepaal.

*MOLIBDAATKONSENTRASIE*

Jander *et al.* (31) het aangetoon dat die polimerisasieprodukt pH afhanklik is. Garret en Walker (32) het gemeld dat die absorbeervermoë van die polimeer hoër is as die van die monomeer. Fig. 3.3.1.4 toon dat dit wel die geval is. Om die maksimum absorpsie te verkry, moet die reaksie



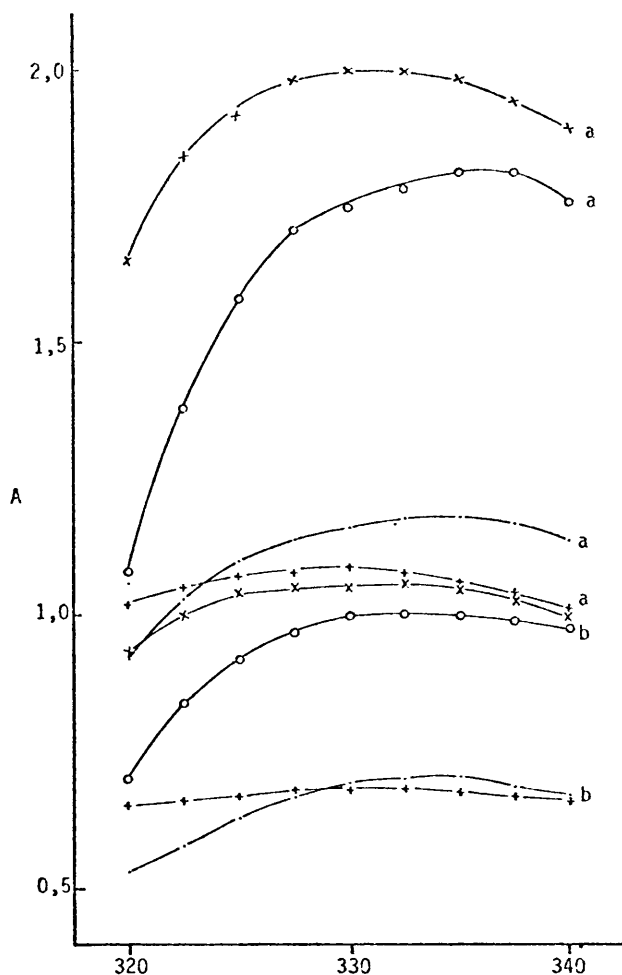
bevorder word deur 'n oormaat molibdaat by te voeg.



Figuur 3.3.1.4 Effek van hidroniumkonsentrasie op die ab-

'n Optimum waarde van  $4,25 \text{ mM MoO}_4^{2-}$  is gevind. Indien hoër molibdaatkonsentrasies gebruik word, verminder die absorpsie.

Fig. 3.3.1.5 toon die verandering van absorpsie met molibdaatkonsentrasie in die golflengte-interval 310 nm tot 328 nm. (Deur voorlopige proewe is aangetoon dat maksimum absorpsie in hierdie gebied voorkom). Reznik en Tsyganok (36) het 'n soortgelyke verandering met pH gekry.



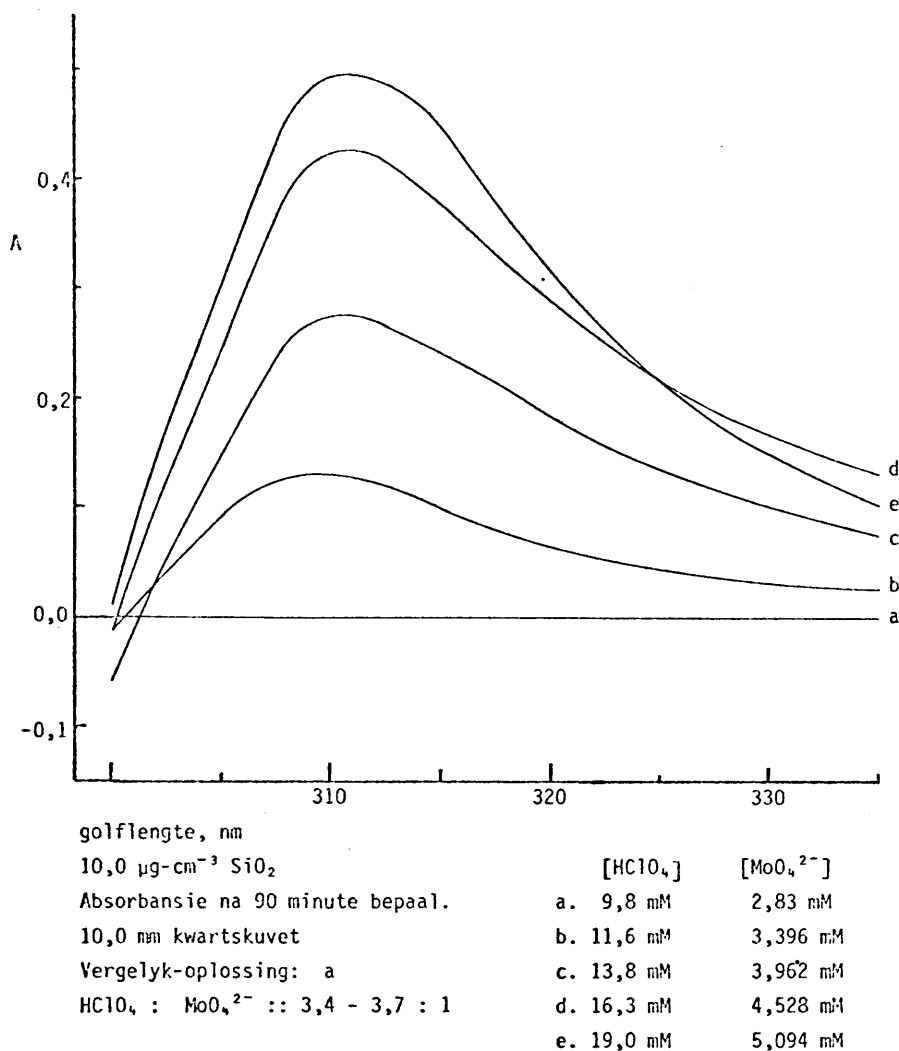
golflengte, nm

	[HClO <sub>4</sub> ]	[MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	H <sup>+</sup> : MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
a: 10,0 μg-cm <sup>-3</sup> SiO <sub>2</sub>			
b: 5,0 μg-cm <sup>-3</sup> SiO <sub>2</sub>	+ 0,1 M	2,83 mM	35
10% aseton. Absorbansie	x 0,1 M	4,25 mM	24
na 20 minute bepaal.	. 0,2 M	5,66 mM	35
	o 0,2 M	7,08 mM	28

Vergelyk-oplossing: ooreenstemmende molibdaat. 10,0 mm kwartskuvet.

Figuur 3.3.1.5 Absorpsiespektrum van molibdosilikaat.  
Effek van molibdaatkonsentrasie.

Fig. 3.3.1.6 toon hoe die absorpsiespektrum verander by die differensiële spektrobepaling as molibdaatkonsentrasie gevarieer word. Hierdie krommes het nie veel verander indien die oplossing vir 'n verdere 18 uur gestaan het nie. Dus is die  $\beta$ -vorm redelik stabiel en dit is aangetoon dat dit deur asetoon verder gestabiliseer kan word. Die grootste verandering met tyd was in die oplossing met die hoër molibdaatkonsentrasie.

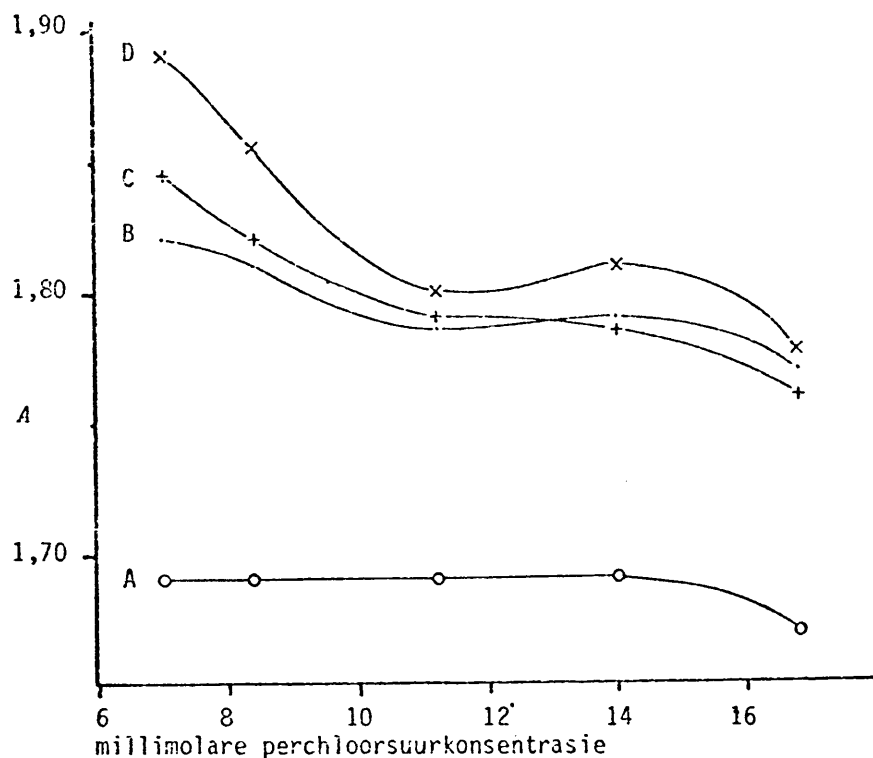


Figuur 3.3.1.6 Absorpsiespektrum van molibdosilikaat.  
Effek van molibdaatkonsentrasie.

### SUURKONSENTRASIE

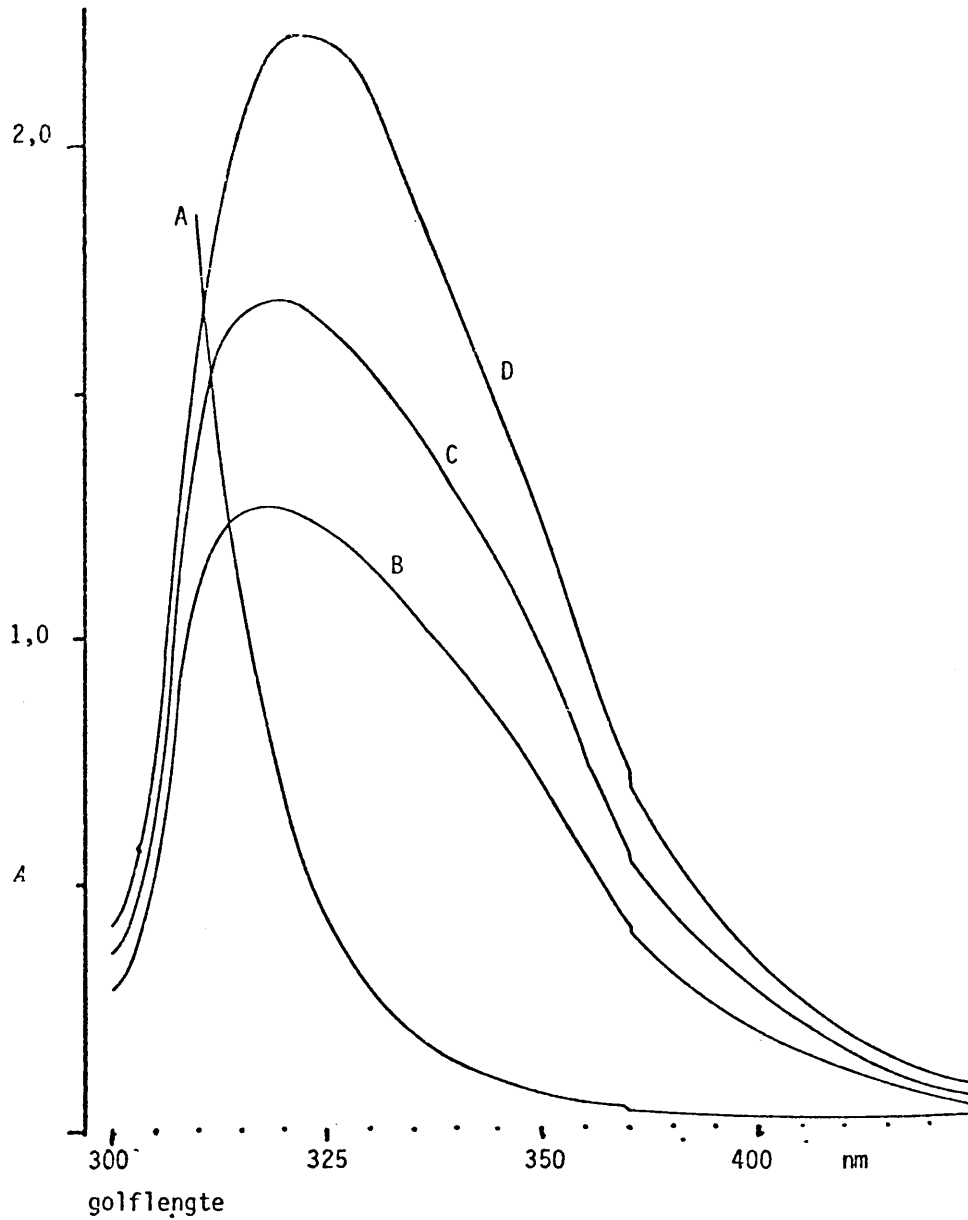
Chalmers en Sinclair (18) het gemeld dat die verhouding  $\text{H}^+:\text{MoO}_4^{2-}$  groter as die minimum waarde van 1,5 moet wees. Indien dit egter veel groter is, is gevind dat die

oplossing opties nie te stabiel met tyd is nie. Perchloorsuur is as suur gekies omdat die absorpsie van yster in die omgewing van 320 nm gering is. Swaelsuur gee 'n hoër absorpsie en aangesien die ysterinhoud van die monsters aansienlik varieër, moet die absorpsie weens yster tot 'n minimum beperk word. Die absorpsiespektra van die verskillende ysteroplossings word deur I.U.P.A.C (35) aangegee. Om die optimum suurkonsentrasie te bepaal, is absorpsiespektra vir bepaalde silikonsuurooplossings ( $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{SiO}_2$ ) opgeneem.  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 4,53 \text{ mM}$ . Die perchloorsuur is in klein inkremente verhoog. Die resultaat word in figure 3.3.1.7 en 8 aangegee. Vir differensiële spektrofotometrie word die resultate in fig. 3.3.1.9 en 10 gegee.



- A o - 329 nm ;
- B . - 323 nm ;
- C + - 311 nm ;
- D x - 318 nm ;

Fig 3.3.1.7 Absorbansie van molibdosilikaat  
Effek van perchloorsuurkonsentrasie



A : molibdaat teen water ; die vergelyk-oplossing

B :  $5,00 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$

C :  $7,00 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$

D :  $9,00 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$

$|\text{HClO}_4| = 8,4 \text{ mM} ; |\text{MoO}_4^{2-}| = 4,53 \text{ mM}$

$\text{HClO}_4 : \text{MoO}_4^{2-} :: 1,85 : 1$

10,0 mm kwartskuvet

Fig 3.3.1.8 Absorpsiespektrum van molibdosilikaat



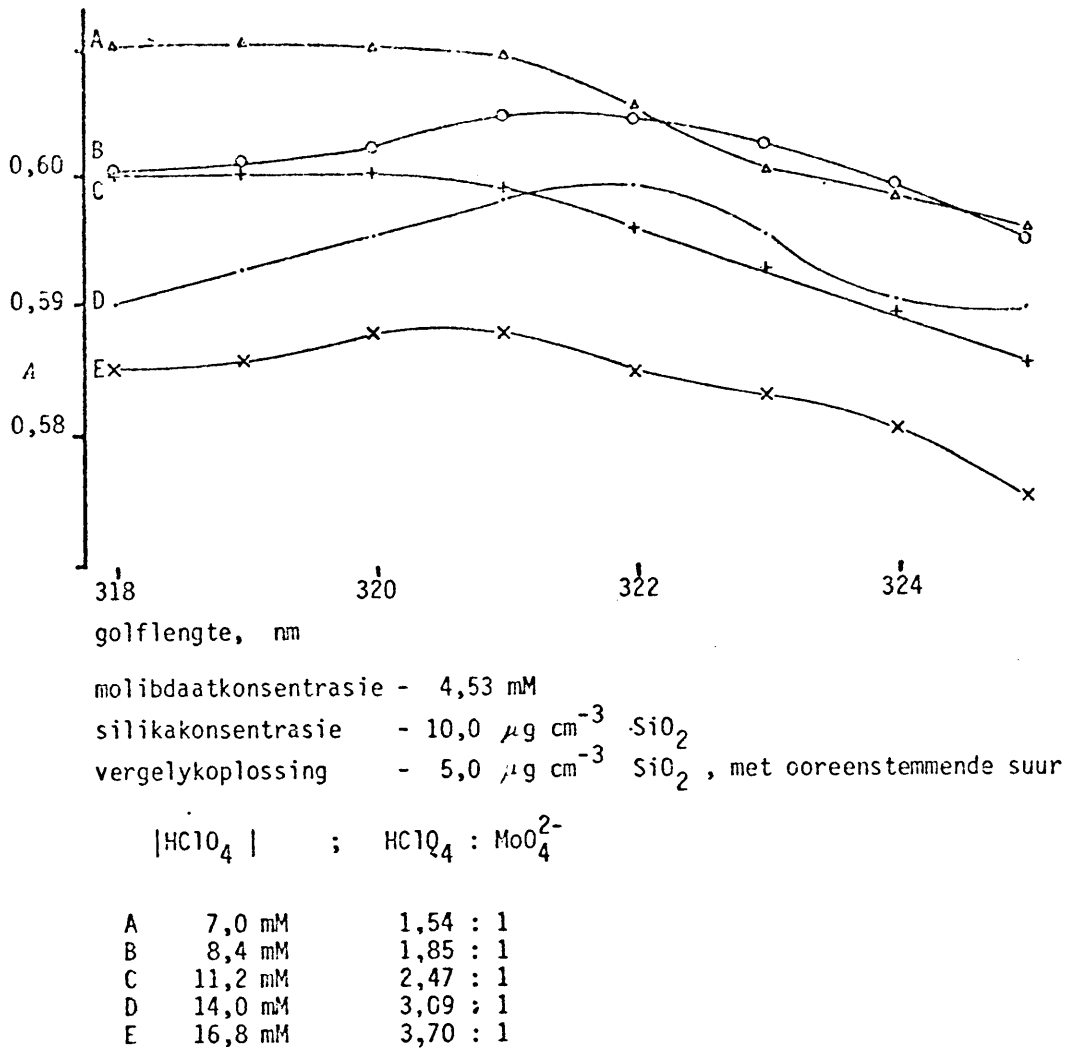
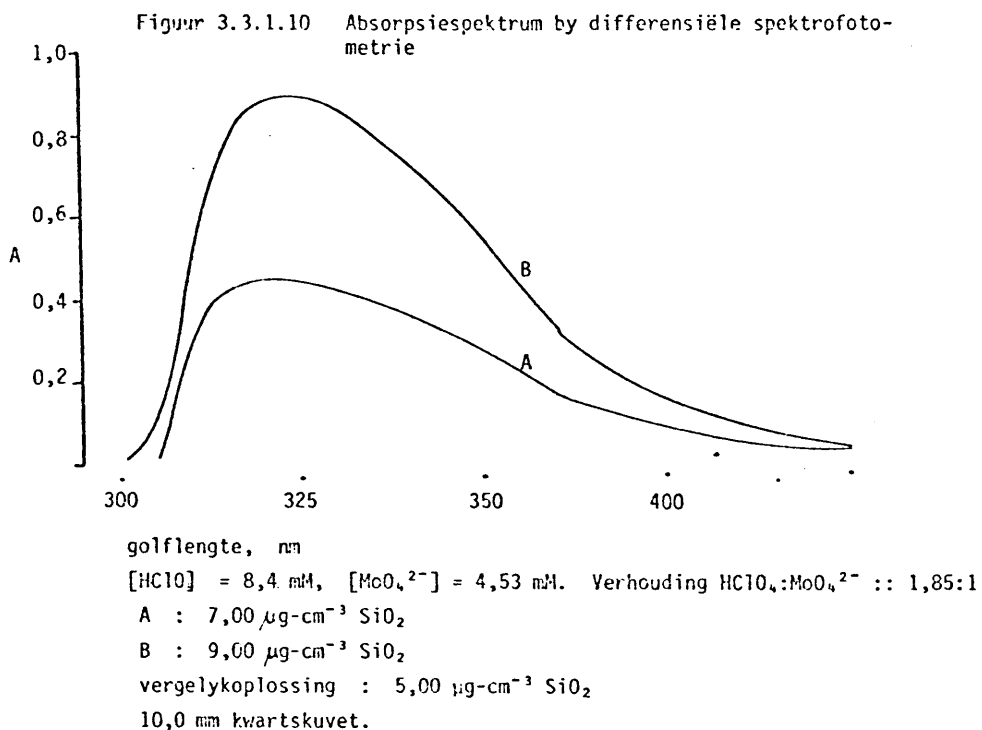


Fig 3.3.1.9 Absorpsiespektrum vir differensiële spektrofotometrie  
Effek van suurkonsentrasie



Hieruit is dit duidelik dat as die molibdaatkonsentrasie 4,53 mM en die asetoon 10% is, dan is die optimum vir perchloorsuur 8,4 mM, met maksimum absorpsie by 319 nm.

#### TYDSFAKTOR

Om te bepaal wanneer 'n opties stabiele oplossing verkry word, is dieselfde hoeveelheid molibdaat en perchloorsuur by oplossings met verskillende silikonsuurkonsentrasie gevoeg sodat die verhouding  $\text{HClO}_4:\text{MoO}_4^{2-}::2,2:1$  is. Die absorbansie is by 311 en 329 nm bepaal; daar is gevind dat die absorbansie na ca.60 minute konstant is en vir 'n verdere 60 minute stabiel bly.

Die orde van die reaksie moet verkry word om die kinetika te kan bepaal. Spektrofotometriese bepalings word gedoen deur die absorbansie op verskillende tye te meet. Hierdie data word eerstens vir 'n eerste - of pseudo - eerste orde getoets en indien geen passing verkry word nie, vir hoër ordes.

Vir die eerste orde reaksie geld:

$$- \frac{dC}{dt} = kC$$

$C$  = konsentrasie van die reagerende spesie wat in die geïntegreerde vorm geskryf kan word as

$$\log C_t - \log C_0 = kt$$

$C_t$  = konsentrasie by tyd  $t$ .

$C_0$  = aanvanklike konsentrasie

Deur die meting van die absorbansie van die gevormde spesie, in hierdie geval die molibdosilikaatioon, is by  $t = \infty$ , die kleur volledig ontwikkel, volg dat

$$A_\infty = a b C_0$$

a = molêre absorbeer vermoë

b = sellengte

en  $(A_{\infty} - A_t) = a b C_t$

$A_t$  = absorbansie by tydstip t gemeet.

Die tempovergelyking word dan

$$\log \left( \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty}} \right) = -kt$$

of  $\log (A_{\infty} - A_t) = kt + x$

$x = \log A_{\infty}$  en is konstant vir 'n bepaalde konsentrasie.

'n Lineêre kromme behoort verkry te word as  $\log (A_{\infty} - A_t)$  teen t gestip word. Uit Fig. 3.3.1.13 is dit duidelik dat dit wel so is indien die silikakonsentrasies  $5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  is, maar dat 'n ander tempovergelyking van toepassing is vir hoër konsentrasies. Verder kan uit die genoemde figuur bereken word dat 99,9 % van die kleur na 56 minute gevorm het — dit is 0,1 % silika bly nie ongereageer oor nie.

Die tempovergelyking kan geskryf word as

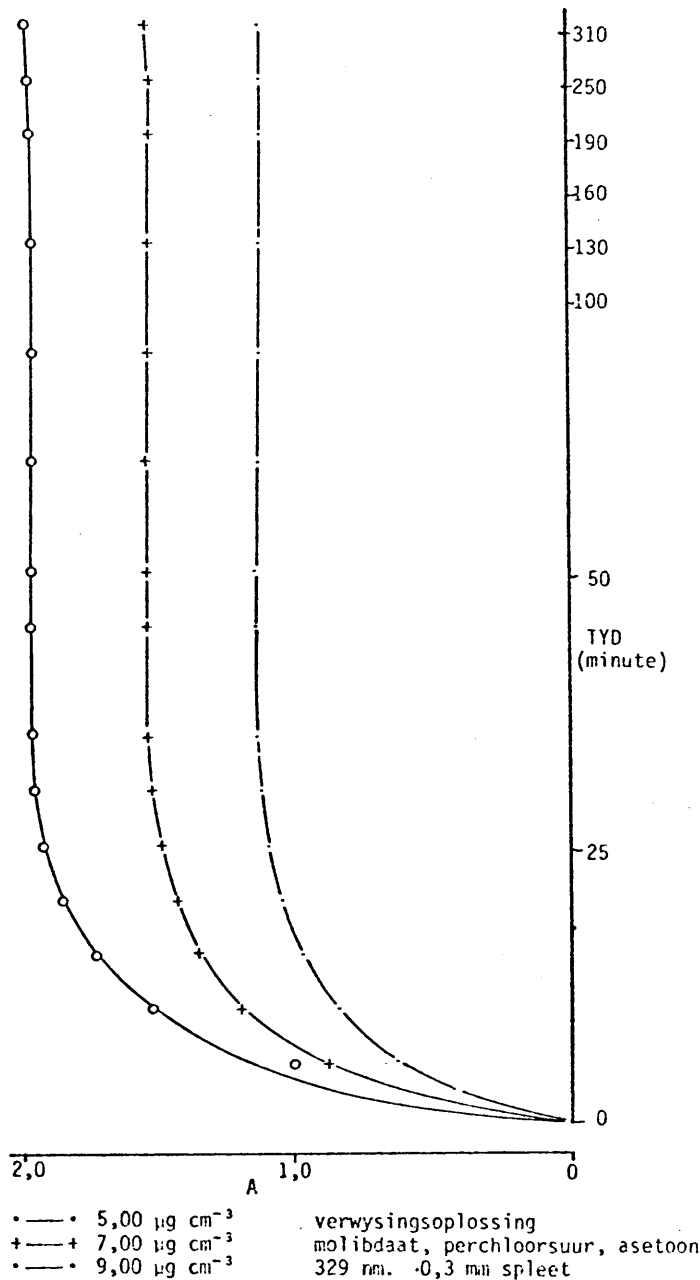
$$\frac{dA}{dt} = k_1 [\text{SiO}_2]$$

omdat die molibdaatkonsentrasie heelwat hoër as die silikonkonsentrasie is. In vergelyking met die bevinding van Garret en Walker (32) is die reaksietempo stadiger in die asetonoplossing as in 'n waterige oplossing.

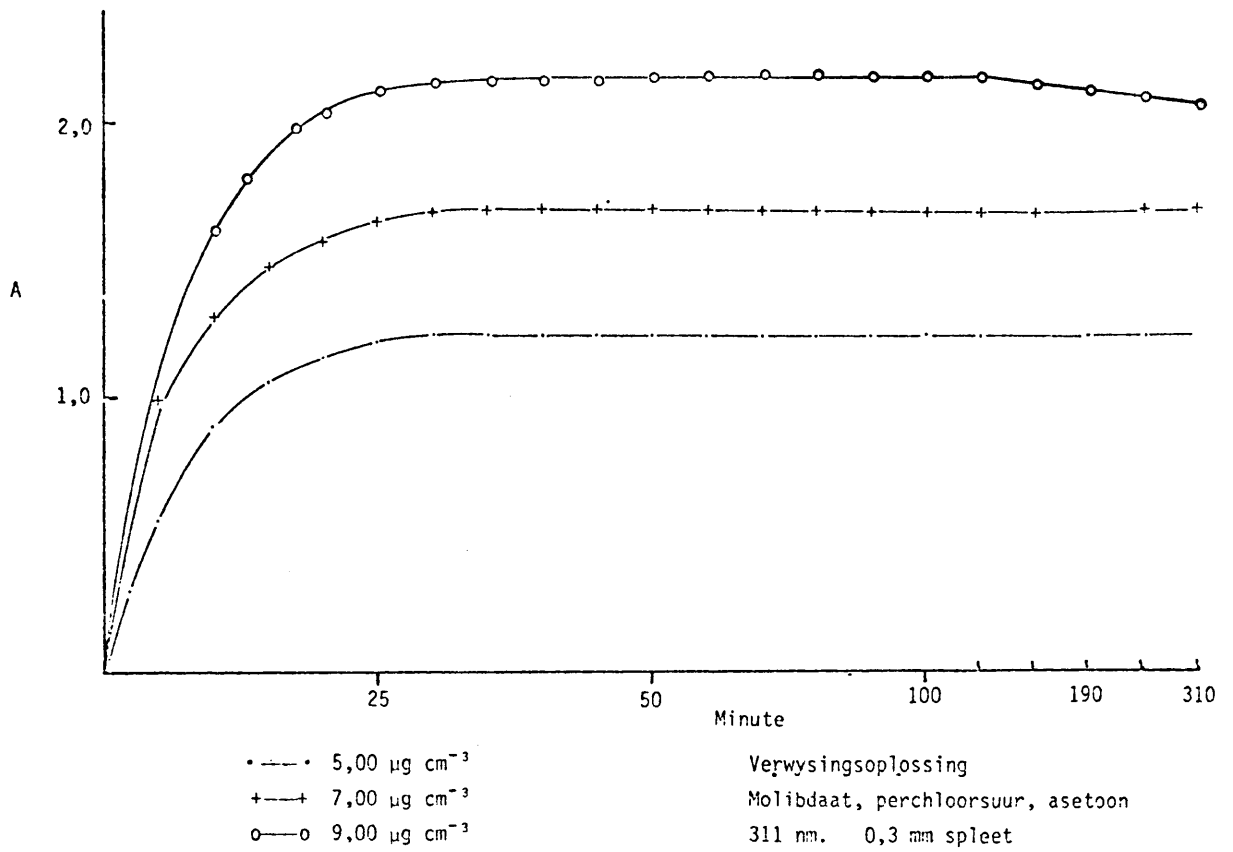
#### ASETOONKONSENTRASIE

Garret (32) het sy metode ontwikkel om silikon in organiese oplosmiddels te bepaal. Hy het aangetoon dat die absorpsie van die  $\beta$ -molibdosilikaat hoër is indien dit in teenwoordigheid van alkohole gevorm word. Weens die reduksie na

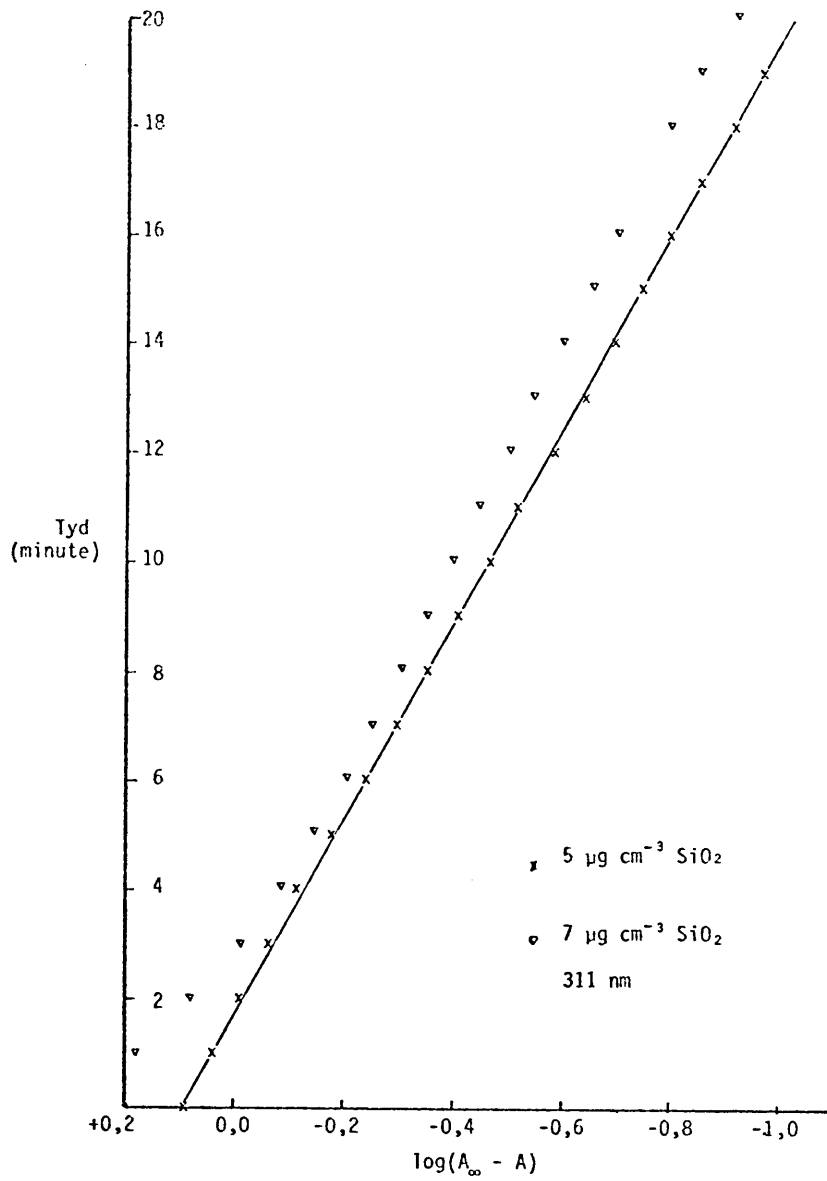
molibdeenblou is die oplossing egter opties minder stabiel. Chalmers (18) het aangetoon dat aseton nie die molibdosili-kaat reduseer nie; dit word deur die tydstudie beaam. (Sien Fig. 3.3.1.11 en 12). Hy het egter 'n 10% asetonoplossing gebruik en beweer dat hoër konsentrasies van die aseton nie die absorpsie verhoog nie. Dit kon nie in hierdie ondersoek bevestig word nie. Fig. 3.3.1.14 toon aan dat die absorpsie bokant 10% aseton wel styg.



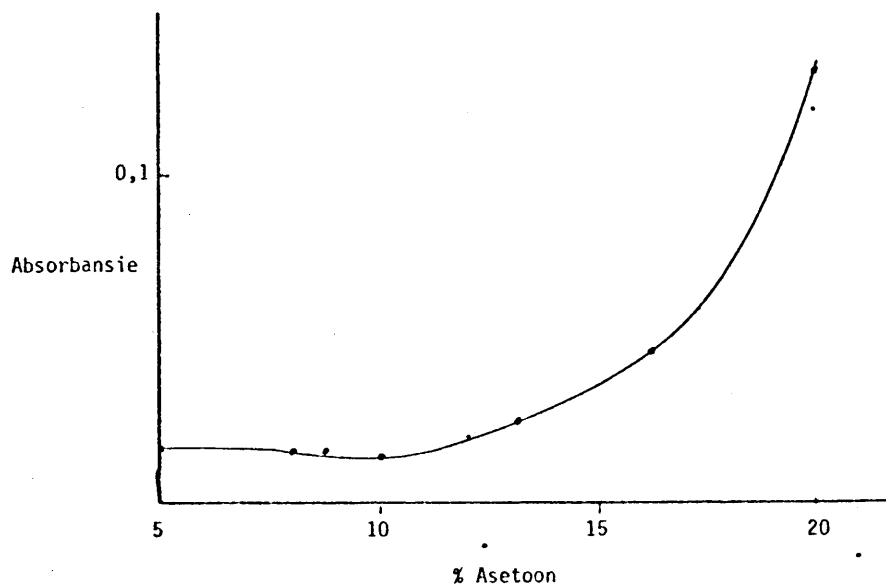
Figuur 3.3.1.11 Verandering van absorpsie met tyd.



Figuur 3.3.1.12 Verandering van absorbansie met tyd.



Figuur 3.3.1.13 Bepaling van die tempovergelyking by die vorming van molibdosilikaat in asetonmedium.



Figuur 3.3.1.14 Effek van aseton op absorpsie by 319 nm.

Die optimum asetonkonsentrasie vir maksimum sensitiviteit is nie bepaal nie omdat 'n herondersoek na optimum molibdaat- en suurkonsentrasies dan ingestel sou moes word. Daar is besluit om in verdere werk 'n finale asetonkonsentrasie van 15% te gebruik.

Die verskil tussen die huidige ondersoek en die werk van Chalmers, kan moontlik te wyte wees aan verskille in suur- en molibdaatkonsentrasies sowel as die golflengte gebruik.

#### *VOLGORDE VAN REAGENSBYVOEGING*

Die volgende tabel toon aan hoe die absorpsie verander indien die volgorde gevarieer word. Dieselfde hoeveelheid silika is gebruik en konstante reagenshoeveelhede is gebruik.

Volgorde van reagens	Absorpsie
monster + aseton + molibdaat + perchloorsuur	0,500; 0,500
monster + molibdaat + aseton + perchloorsuur	0,495; 0,498
monster + molibdaat + vooraf gemengde asetonperchloorsuur	0,503; 0,505

Daar is wesenlik geen verskil in die lesings nie, veral as in aanmerking geneem word dat dit 'n differensiële analise is.

#### *GEVOLGTREKING*

Die absorpsie van  $7,5 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$  is ca 2,6 met betrekking tot water en 1,8 met betrekking tot molibdaatoplossing as verwysingsoplossings. Desondanks kan  $10,0 \mu\text{g cm}^{-3}$  silik nog akkuraat op die differensiële spektrometriese metode bepaal word.

Indien die monstergrootte sodanig gekies word dat  $7,5 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$  aan 50 persent  $\text{SiO}_2$  ekwivalent is, dan is  $10,00 \mu\text{g cm}^{-3} \text{SiO}_2$  ekwivalent aan 66,7 persent  $\text{SiO}_2$ . Volgens differer

meting is die absorbansie 0,48 eenhede. Dus is die relatiewe fout 0,30% by 66,7%  $\text{SiO}_2$  as die leesfout 0,005 absorbansie-eenhede is. In die praktyk kan die absorbansie tot 0,002 gelees word — i.e. 'n relatiewe fout van 0,12%.

#### SILIKA IN GESTEENTES

Die monster word in 'n nikkelkroesie met natriumhidroksied gesmelt. Nadat die monster in 'n plastiek polikarbonaat-beker opgelos het word die oplossing aangesuur en tot presies  $1 \text{ dm}^3$  opgemaak.  $10,00 \text{ cm}^3$  deelvolumes word in plastiese bekere gepipetteer en daarna word die asetoon, molibdaat en perchloorsuur bygevoeg. Nadat tot  $100,0 \text{ cm}^3$  opgemaak is, word die absorbansie na 60 minute bepaal. Uit 'n kalibrasiekromme word die persentasie  $\text{SiO}_2$  bereken.

#### SMELTMETODE

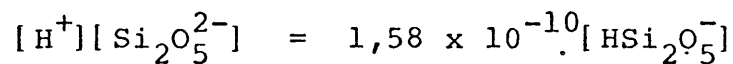
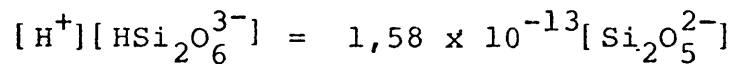
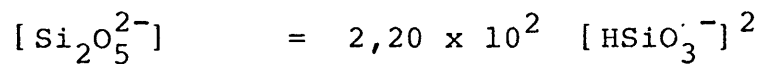
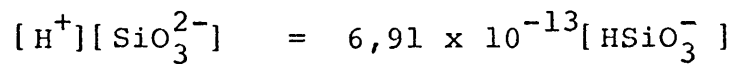
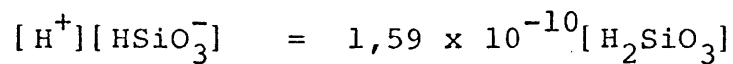
Die standaard graniete het geen moeilikhede opgelewer nie, maar sommige skalies neig om op die gesmelte natriumhidroksied te dryf. Deur die byvoeging van 0,10 g natriumperoksied is dié moeilikheid oorbrug. Daar moet egter versigtig by 'n redelik lae temperatuur gesmelt word, anders styg die natriumhidroksied teen die wande van die kroesie op en mag selfs bo-oor die kroesierand uitstyg. Om seker te maak dat die smelt doeltreffend was, word die kroesie in 'n gat in 'n asbesplaat geplaas en verhit totdat die kroesieboom rooi gloei. Sodoende bly die wande van die kroesie koel en styg die smeltsel nie op nie. Die gat in die plaat word met dun nikkelplaat uitgevoer; sodoende word verhinder dat silika uit die asbes opgeneem word.

#### OPLOS VAN SMELTSSEL

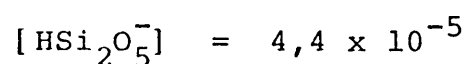
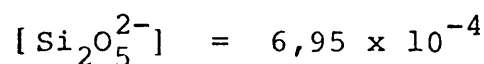
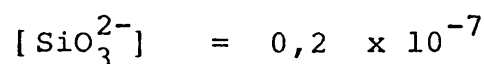
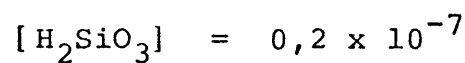
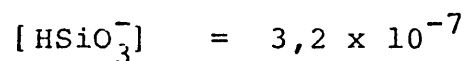
Die smeltsel los geredelik op en word maklik uit die kroesie verwyder as dit in water staan — veral as voortdurend op byvoorbeeld 'n magnetiese roerder geroer word. Die nikkelkroesie dien self as roerder. Iler (37) beweer dat die monomeriese silikonsuur,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  stabiel is as die pH



groter as 2 en die konsentrasie kleiner as  $140 \mu\text{g cm}^{-3}$  is. Daarom is die oplossing alleen tot pH 2 aangesuur. Wisselvallige resultate is met monsters wat yster en/of aluminium bevat, verkry. Suiwer kwarts het geen probleme geskep nie. Dit kan daaraan te wyte wees dat die hidrofiliese yster- en aluminiumhidroksiede nie volledig oplos nie en gevolglik silikonsuur sorbeer. Sodra die pH na een verlaag word, los alle hidroksiede vinnig op en is die wisselvalligheid van varsbereide oplossings uitgeskakel. As die oplossings egter langer staan, word konsekwent lae waardes verkry. Dit is omdat die silikonsuur polimeriseer en gevolglik nie aktief is nie (37). Voordat die kleur ontwikkel word, word die pH eers na 11 verhoog om die gel te depolimeriseer. Die protolitiese en dimeriseringskonstantes word as volg in die literatuur aangegee.

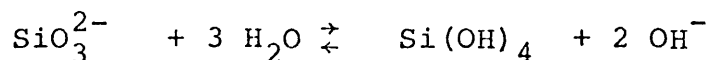
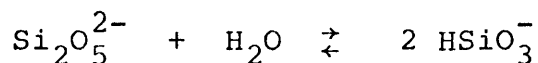


As die totale silikaatinhoud as 1,5 mM geneem word en die pH as 11, dan is die konsentrasie van die verskeie spesies as volg:



$$[\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}] = 1,1 \times 10^{-5}$$

Sodra die pH verlaag word, deur byvoeging van suur of molibdaat, sal die ongedissosieerde silikonsuur,  $\text{Si(OH)}_4$ , meer oorwegend word weens hidrolise



(Eenvoudigheidshalwe is die tetraëdriese strukture vir die silikate geskryf en nie die oktaëdriese strukture nie.) Weens die vinnige polimerisasie van die monomeriese suur, moet die byvoeging van molibdaat, asetoon en perchloorsuur vinnig op mekaar volg.

#### METODE

Reagense: Natriumhidroksied : Mercks "pro analysi"  
 Natriumperoksied : Mercks "pro analysi"  
 Perchloorsuur : Hopkins & Williams "Analar"  
 Molibdaat : Mercks "pro analysi"  
 Asetoon : B.D.H. "Analar"

0,0906 M Mo (molibdaatoplossing)

Weeg 16,00 g suiwer ammoniumheptamolibdaat [ $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] en los in ca. 600  $\text{cm}^3$  water op. Voeg 5 M NaOH by totdat die pH 8,0 is. Verdun tot 1,00  $\text{dm}^3$  en bewaar in 'n plastiekbottel.

0,174 M  $\text{HClO}_4$

Stel die digtheid van 'n 1:1 verdunde perchloorsuurooplossing in sodat die oplossing 6,86 M  $\text{HClO}_4$  is. (Digtheid = 1 by 25°C). Pipetteer 50,0  $\text{cm}^3$  van hierdie oplossing en verdun tot 2,00  $\text{dm}^3$ .

$2,0\text{ M HClO}_4$

Verdun die bogenoemde  $6,86\text{ M HClO}_4$  om 'n  $2,00\text{ M HClO}_4$  te verkry.

ASETOON

Verdun  $1200\text{ cm}^3$  suiwer asetoon tot  $2\text{ dm}^3$ . Hierdie stap is nodig om oormatige verdamping te vermy.

$5,0\text{ M NaOH}$

Weeg  $200\text{ g}$  suiwer natriumhidroksied, los in 'n plastiese beker op en verdun tot  $1,0\text{ dm}^3$ , nadat die oplossing afgekoel het. Bewaar in 'n plastiese bottel.

VERGELYKOPLOSSING

Behandel  $75,0\text{ mg}$  suiwer kwarts net soos die monster volgens die metode wat hier onder aangegee word.

APPARAAT

"Metrohm" pH meter E366 met gekombineerde elektrode.

"Beckmann" DU—2 spektrofotometer met waterstoflamp.

Spleet  $0,75\text{ mm}$  sensitiwiteit 4 tot 5.  $10\text{ mm}$  kwartskuvette met "Teflon" proppe.

GLASWARE

Alle glasware is voor gebruik met 1:1 swaelsuur vir minstens 24 uur laat staan. Na gebruik is dit nooit toegelaat om droog te word nie, maar is elke houer altyd vol water laat staan.

PROSEDURE

Weeg  $3,00\text{ g}$  natriumhidroksied in 'n nikkelkroesjie af en voeg  $0,1\text{ g}$  natriumperoksied by. Smelt oor 'n klein vlam totdat

alle water verwyder is — dit wil sê geen spat meer plaasvind nie. Plaas kroesie nog warm in 'n desikkator, weeg 150,0 mg monster uit en plaas bo-op die natriumhidroksied in die kroesie. Sorg dat die monster nie self aan die kroesiewand kleef nie. Verhit versigtig op 'n mikrobrander en skud met 'n draaibeweging sodra die natriumhidroksied weer smelt. Hou gesmelt vir 9-10 minute. Verhit op die warm vlam, maar verhit alleenlik die boom van die kroesie. Maak gebruik van 'n asbes plaat met 'n groot genoeg gat daarin wat met nikkelfoelie uitgevoer is. Koel af in 'n desikkator.

Plaas kroesie en inhoud in 'n 1000 cm<sup>3</sup> polipropileenbeker en voeg ca. 0,5 dm<sup>3</sup> suiwer water wat deur 'n ionuitruilkolom na distillasie gelei is daarby. Roer goed — verkieslik op 'n magnetiese roerder. Verwyder die kroesie met 'n plastiekstaaf, spoel goed met water af, daarna met 90-100 cm<sup>3</sup> 2 M HClO<sub>4</sub>, en laat die suur in die beker loop. Verdun die oplossing tot 1 dm<sup>3</sup> in 'n maatfles en dra dadelik oor in 'n plastiese bottel. Laat staan totdat die neerslag opgelos het. Dit mag 12-14 uur lank duur.

In 'n 100 cm<sup>3</sup> maatfles meng 10,0 cm<sup>3</sup> 0,174 M HClO<sub>4</sub> met 15 cm<sup>3</sup> asetoon. Pipetteer 10,0 cm<sup>3</sup> porsies van die monster oplossing in 'n 100 cm<sup>3</sup> plastiekbeker. Voeg voldoende 0,1 M NaOH by sodat die pH 10,9 tot 11,1 is. Laat vir ca. 15 minute staan. By die oplossing in die plastiese beker voeg 5,00 cm<sup>3</sup> 0,0906 M MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, terwyl geroer word en daarna dadelik die oplossing uit die maatfles; dra weer oor in dieselfde maatfles. Verdun tot merk, skud en laat vir 1 uur staan. Bepaal die absorpsie teen vergelykoplossing by 319 nm, klein spleet, en 10,0 mm kuvet.

## RESULTATE

Standaardmonsters is volgens die ontwikkelde metode geanaliseer en die volgende resultate is verkry.

Monster Nr.	Eksperimentele waardes (% SiO <sub>2</sub> )		Gemiddelde waardes (% SiO <sub>2</sub> )		Gesertifiseerde waardes (% SiO <sub>2</sub> )
GA	69,73	70,08	69,7 <sub>0</sub>	(70,0 <sub>0</sub> )	69,9
	70,23	<u>68,77</u>			
GH	75,82	75,53	74,0 <sub>6</sub>	(75,6 <sub>1</sub> )	75,8
	75,50	<u>73,45</u>			
GR	65,90	65,33	66,0 <sub>3</sub>	(65,5 <sub>4</sub> )	65,9
	65,39	<u>67,50</u>			
BR	38,17		38,0 <sub>2</sub>		38,2
	37,86				
NBS Nr. 89	65,84		65,8 <sub>2</sub>		65,35
Lood-barium glas*	65,80				

Die waardes in hak-  
kies is die gemid-  
deld met weglating  
van die onder-  
streepte waardes

\*17,5% PbO

\*1,4% BaO

Die waardes in kolom twee is deur outeur verkry, en in die derde kolom die waardes van twee studente, wat vier semesters chemie voltooi het. Die onderstreepte waardes is die van die minder ervare student.

Die resultate toon dat goeie resultate verkry kan word en wel op 'n gemiddelde basis van 20 monsters per dag, afhanges van die beskikbaarheid van apparaat. Daar kan nie genoeg klem op gelê word nie, dat pipettering noulettend uitgevoer moet word.

#### KALIBRASIEKROMME

Verskillende porsies van die suiwer kwarts is vanaf 35 mg tot 110 mg in stappe van 5 mg uitgeweeg. Die 75,0 mg is in triplikaat uitgeweeg en as verwysing gebruik. Nadat die molibdosilikaat gevorm is, moet die absorpsie van hierdie drie vergelykoplossings binne  $\pm 0,002$  absorpsie ooreenstem.

Indien nie, moet die hele proses herhaal word.

Die monsters se absorpsies is bepaal met die verwysingsoplossing op  $A = 1,000$  gestel vir silika minder as 75,0 mg en  $A = 0,000$  vir meer as 75,0 mg silika. Nadat 'n regressie-analise uitgevoer is, is die volgende verkry:

	Minder as 75 mg	Meer as 75 mg	Gekombineer(a)
Korrelasiekoëffisiënt	0,9960	0,9979	
Helling	44,00	43,69	
Sonder uitskieters (b)			
Korrelasiekoëffisiënt	0,9998	0,9996	0,9996
Helling	43,45	44,18	43,44

(a) Vir silika groter as 75,0 mg is die absorpsie met 1,00 vergroot.

(b) Die sewe uit ses en dertig uitskieters is herhaal.

Dieselfde prosedure is met die M-standaarde herhaal. 80 tot 180 mg monster is in stappe van 10 mg uitgeweeg en soos bo aangegee behandel.

Uit die tien duplikaatwaardes was een 'n uitskieter en een monster het 'n absorpsiewaarde van 0,614 en 0,606 gegee — goeie ooreenstemming — maar die monster (110 mg) was 'n uitskieter. Sonder hierdie drie waardes is 'n korrelasiekoëffisiënt van 0,9998. (0,9998 indien die drie uitskieters ingesluit word) verkry.

'n Helling van 43,94 mg  $\text{SiO}_2$  is vir die werkskromme verkry. Daar is 'n uitstekende ooreenstemming met die waardes verkry met behulp van kwarts behalwe die afsnit wat 32,84 en 32,22 mg  $\text{SiO}_2$  respektiewelik was. 'n Gemiddelde waarde van 32,53 is vir die berekening gebruik.

Die resultate word in fig. 3.3.1.15 gegee. Die lineariteit van die werkskromme toon dat Beer se wet oor 'n wye gebied geld, en dat die metode sinvol vanaf 35 tot 120 mg silika toegepas kan word, dit wil sê vanaf 27 tot 80 persent silika.

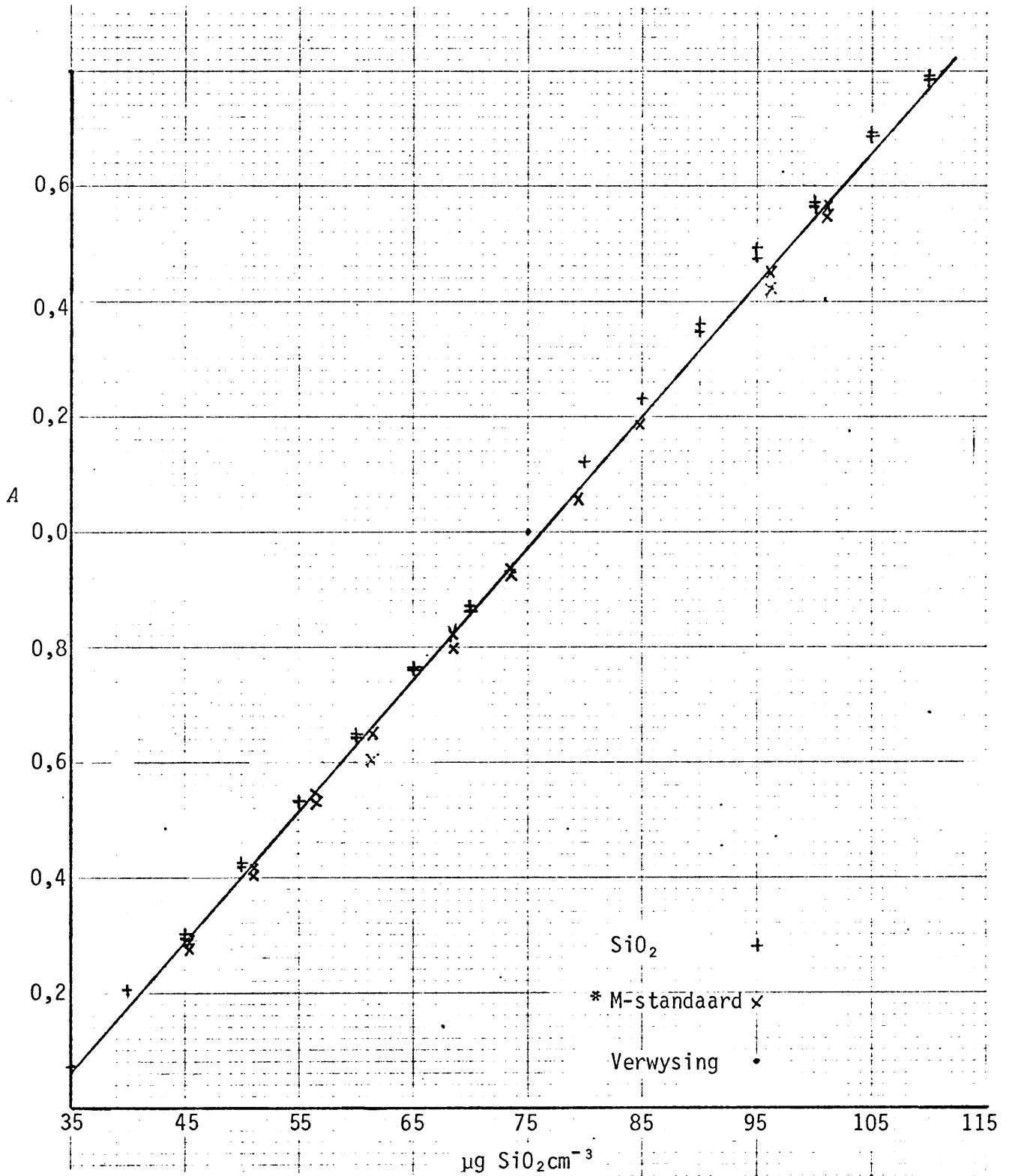
Daar is verwag dat die presisie beter sou wees; ongelukkig is dié doel nie heeltemal bereik nie. In vergelyking met die metode van Shapiro en Brannock lewer die ontwikkelde metode heelwat beter resultate. Die inherente foute word nie net by die spektrofotometrie nie, maar ook by pipettering, smelting en veral die uitweging van 150 mg monster, gemaak. In hierdie ondersoek is monsters op 'n ou tipe dubbelpanskaal geweeg (Sartorius, Model DP 3/200 g). Indien 'n skaal, wat tot 0,02 mg sou kon weeg, gebruik was, sou beslis beter resultate verkry word.

#### STEURINGS

#### EFFEK VAN ANDER SPESIES

Arsenaat, fosfaat en germanaat kan in hierdie bepaling steur. Fosfaat, wat die enigste van hierdie drie elemente is, wat moontlik 'n noemenswaardige konsentrasie in die skalie het, is alleenlik getoets. Geen noemenswaardige verhoging van resultate is tot en met een persent fosfaat verkry nie.

Die rede hiervoor is nie duidelik nie, en is nie nagevors nie. Aluminium se konsentrasie tot 50 persent as alumina het geen effek nie. Indien die konsentrasie hoër as dertig persent is, steur yster, omdat die gevormde ysterhidroksied moeilik en stadig oplos nadat dit aangesuur is.



Figuur 3.3.1.15 Werkskromme vir silika

\* M - standaard: 'n skalie-monster wat op die konvensionele gravimetriese metode geanaliseer en as werk-standaard gebruik word.



VERWYSINGS

17. STRICKLAND, J.D.H.: J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 862, 868 en 872.
18. CHALMERS, R.A., SINCLAIR, A.G.: Anal. Chim. Acta, 33 (1965) 384.
19. KING, E.J. et al.: Analyst, 80 (1955) 441.
20. KING, E.J., STANTIAL, H.: Biochem Journ., 27 (1933) 990.
21. WOODS, J.T., MELLON, M.G.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1941) 760.
22. MORRISON, I.R., WILSON, A.L.: Analyst, 88 (1963) 88, 100 en 446.
23. TIKHONOVA, V.N. CHERNYSHEVA, A.N.: Zh. Anal. Khimii, 20 (1965) 452.
24. BELCHER, SKELTON: Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 567.
25. SHELL, H.R., in Kolthoff en Elving :Treatise on Analytical Chemistry", Interscience, New York, 1962, Deel II, vol. 2, blss. 161-168.
26. HISKEY, C.F.: Anal. Chem., 21 (1949) 1440.
27. WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A.: "Instrumental Methods of Analysis", 4de uitgawe, D. van Nostrand, New York, 1965.
28. ANDERSON: Acta Chem. Scand., 12 (1958) 495.
30. BLOXAM: Analyst, 86 (1961) 420.
31. JANDER, G., JAHR, K.F., HEUKEHOVEN, W.: Z. anorg. Chem., 194 (1930) 383.
- 32: GARRET, H.E., WALKER, A.J.: Analyst, 89 (1964) 642.
33. ROHWER, E.F.C.H., CRUJWAGEN, J.J.: Journ. S. African Chem. Inst., 17 (1964) 145.
34. LINDQVIST, I.: Acta. Chem. Scand., 5 (1951) 568.
35. I.U.P.A.C.: "Spectrophotometric Data", Butterworths, London, 1963, blss. 223 en 227.
36. REZNIK, B.E., TSYGANOK, L.P.: Zh. Neorg. Khimii. (Russian Journal of Inorganic Chem.), 10 (1965) 1042.
37. ILER, R.K.: "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates". Cornell Univ. Press, New York, 1955, blss. 12, 23-26 en 36-38.

38. AHRENS, L.H.: "Distribution of the Elements in Our Planet  
McGraw-Hill Book Co., New York, 1965.
39. CLARKE, F.W.: U.S. Geol. Surv. Bull., 970 (1924).
40. FOWLER, R.M.: Anal. Chem., 24 (1952) 196.
41. BENNET, H.: Br. Ceramic Soc., 3 (1966) 233.
42. SHAPIRO, L., BRANNOCK, W.W.: U.S. Geol. Survey Circular,  
165 (1952).

### 3.3.2 ALUMINIUM

Aluminium is 'n element wat ca 8,2% van die aardkors uitmaak en algemeen voorkom (Ahrens, 38). Dit word vanaf 'n mikrohoeveelheid in alle minerale, gesteentes, gronde, water, plant en diereweefsel, asook in stof aangetref. In kleie, skalies, veldspaat ensovoorts is dit 'n hoofbestanddeel. Dit word nooit as vrye metaal aangetref nie, maar net in die +III oksidasie staat.

#### BEPALING

Tradisioneel word aluminium deur verskil bepaal (166,167); deur 'n basis by te voeg word die hidroksied gepresipiteer en na uitgloeïing as die  $R_2O_3$  groep van gemengde oksiede geweg. Die benaming "gemengde oksiede" word gebruik omdat verskeie metaalione soos yster, titaan, chroom, volledig saam presipiteer; ander elemente soos silikon, fosfor, wolfram en vanadium presipiteer ook saam, maar nie volledig nie. Kobalt, magnesium en sink word net gedeeltelik saam met die aluminiumhidroksied gepresipiteer. Hierdie ander konstituente word, na uitgloeïing van die gemengde oksiede daarin bepaal en die massa van hulle oksiede dan vanaf die  $R_2O_3$  afgetrek; daarom is dit nie verbasend nie dat die verkryging van akkurate aluminiumwaardes 'n toets vir die bedrewendheid en deeglikheid van 'n analitiker is. Hierdie omslagtige en tydrawende metode is glad nie vir hierdie ondersoek oorweeg nie.

Spektrofotometries kan aluminium met 'n verskeidenheid van reagense bepaal word: aluminon (Aurintrikarboksielsuur) (43) word baie gebruik en vorm 'n lak. Dit is deur Hsu (44) ondersoek en hy het daarop gewys dat om herhaalbare resultate te verkry, moet kondisies streng gekontroleer word.

Chromasurool-S is 'n ander lakvormer en uit die literatuur (45, 46) is dit skynbaar suksesvol met aluminium toegepas. Hierdie metode is ondersoek, met die doel om met differensiële spektrofotometrie die analyses uit te voer. Volgens

Brockmann (45) word Beer se wet gevolg tussen 0,05 tot 0,4  $\mu\text{g Al cm}^{-3}$ . Vir 'n monster, wat 30% aluminiumoksied bevat en opgelos is soos in 3.2 aangegee, sou 0,02  $\text{cm}^3$  oplossing gebruik moes word. Vir differensiële spektrofotometrie sou dus nog aansienlik verdun moes word. Desnieteenstaande is die toepassing ondersoek, maar is 'n nie-lineariteit vir Beer se wet verkry; dus kan Chromasurool-S nie vir die doel gebruik word nie.

In 'n resente artikel, het McFarren et al. (58) verskeie reaksies en reagense vir analitiese doeleindes en hulle aanvaarbaarheid ondersoek. Die statistiese verwerking van die data het getoon dat die aluminon en chromsianien R, albei lakvormers, 'n totale fout van tussen 17 en 160% gee. Hierdie bevestig die outeur se voorgevoel, dat lakvormers nie bevredigende resultate gee nie. Körbl e.a. (47) meld in 'n kort nota, dat xilenoloranje by verhoogde temperatuur met aluminiumsoute onmiddellik 'n gekleurde verbinding vorm. Dit is een van die min stowwe wat 'n gekleurde, oplosbare verbinding en nie 'n lak met aluminium vorm nie. Hierdie is egter nie 'n selektiewe kleurstof nie.

Die volumetriese aluminiumbepaling het mettertyd vanaf die brometriese titrasie van die 8-hidroksikinolienprecipitaat na die kompleksometriese titrasies oorgegaan. Die literatuur is feitlik net so volumineus as vir die kompleksometriese kalsium- en magnesiumbepalings. Die mees algemene metode is die terugtitrasie van die oormaat bygevoegde EDTA (etileendiaminotetra-asetaat)

Die aluminium-EDTA kompleksvormingsreaksie, is heelwat gebruik by die analise vir aluminium in metale (48) in silikate (49, 50) in sement, keramiese materiaal (51) en andere en berus basies op die Wänninen-Ringbom metode (52). Hierdie metode behels die byvoeging van 'n effense oormaat EDTA by die aangesuurde aluminiumsoutoplossing, versigtige neutralisering en terugtitrasie met 'n oplossing van 'n sinksout.

Teoreties behoort hierdie metode met een persent oormaat EDTA 'n relatiewe fout van 2,5 en 25 persent vir 0,1 en 0,01 molare oplossings respektiewelik te gee. Nydahl (53) het egter eksperimenteel getoon dat die fout 0,01 en 0,1% respektiewelik is. Hy verklaar dat, weens die inerte karakter van die kompleks, die fout soveel kleiner is; weens hierdie inerteheid moet gekook word om die kompleks te vorm en wys Nydahl daarop dat die neutralisasie ook versigtig uitgevoer moet word — eers tot pH 2, dan te kook, die pH tot 4-5 te verhoog en daarna vir 2 minute warm te hou.

In 'n onlangse ondersoek, het Kragten (54) hierdie bevindings bewys.

Omdat die gebruik van EDTA so omslagtig is, en DCTA (1,2-diaminosikloheksaantetraasynsuur) feitlik onmiddellik met aluminium reageer (55) is besluit om die bepalingmetode hiertoe te beperk. Hierdie metode berus ook op die terugtitrasie van 'n oormaat DCTA. As indikator word xilenol-oranje (3,3'-bis N, N-di(karboksi) aminometiel-o-kresol-sulfoonftaleïen) afkorting XO (47,56) gebruik en met 'n sink-perchloraatoplossing by pH 4,5-5,5 terug titreer. 'n Distribusiediagram vir XO word in Fig. 3.3.2.1 gegee.

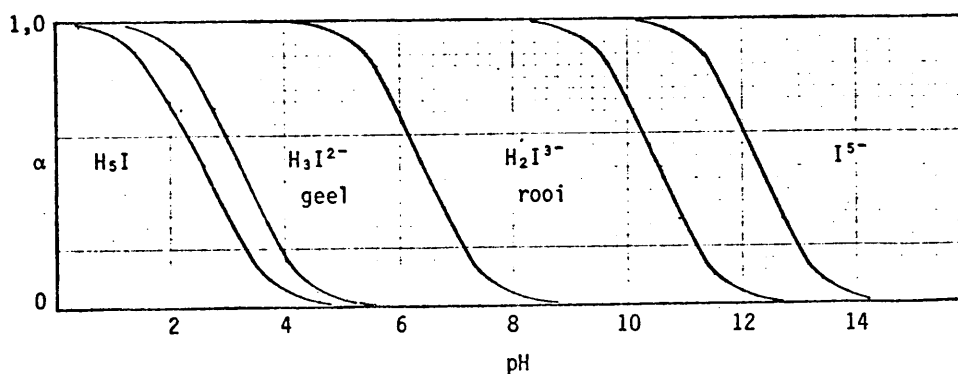


fig. 3.3.2.1 Distribusiediagram van xilenol-oranje

Daaruit is dit duidelik dat 'n pH van ca 5,2 die beste waarde kan wees, vir 'n duidelike kleuromslag.

By 'n pH van 5,2 is  $pZn_{trans}$  5,2 (57) en is die kleur van sink-xilenoloranje rooi; die kleurverandering by terugtitrasie is van geel na rooi.

Die kompleksometriese titrasies kan in 'n mate selektief wees — alleen as die vormings(stabiliteits)konstantes 'n groot verskil toon.

In die skalies is die volgende elemente yster, titaan en mangaan teenwoordig en sal ook met CDTA bind. Die logaritme van hulle vormingskonstantes is 29,3 vir Fe (III); 16,8 (Mn(II)); 19,4 (Ni(II)); 19,7 (Pb(II)); (18,7) (Zn(II)) en 17,6 vir Al(III) (57). Dus moet die steurings ione of gemaskeer of verwyder word. 'n Interessante moontlikheid is die kompleksering van alle metaalione, terugtitrasie van oormaat komplekseerder, maskering van aluminium met fluoriëd (55) en 'n titrasie van die vrygestelde DCTA. Hierdie metode is ook nie betroubaar nie, omdat die yster-DCTA stadig vorm en gekook moet word. Verder bind fluoriëd ook met yster. As alternatief moet 'n skeiding toegepas word. Ioonuitruiling is as te tydrowend beskou, maar met die ondersoek na die sesium en hafniumbepalingsmetode (3.3.12 van hierdie proefskrif) is bevind dat die kolomwerk tog gedeeltelik gemeganiseer kan word.

Vloeistofekstraksie was die volgende moontlikheid van skeiding wat ondersoek en toegepas is. Die moontlikheid waarna gesoek is was

- (a) Om die aluminium selektief te ekstraheer.
- (b) Om yster, titaan en mangaan selektief te ekstraheer.

Na 'n literatuurstudie, het dit gou geblyk dat nie een van hierdie moontlikhede in een stap verwesenlik kan word nie.

So byvoorbeeld sal:

- (i) Kupferron al vier die spesies ekstraheer, afhangende van die pH:

Aluminium word by pH 3,2-9,5 in chloroform geëkstraheer (59), yster in (1+9) swaelsuur met verskeie organiese oplosmiddels, (59, 60) mangaan by pH > 5 in benseen-isoamielalkohol (61) en titaan by pH 6.

Dus kan yster verwyder word maar mangaan, en veral titaan sal saam met aluminium agterbly.

(ii) PAN (1-(2-piridielaso)-2-naftol)

Mangaan word by pH 9-10 met eter, yster by pH 4-8 met benseen geëkstraheer (62). By hierdie pH's sal aluminium presipiteer indien geen maskeermiddel bygevoeg word nie; hierdie maskering sal die newereaksie op aluminium by die kompleksometriese titrasie verhoog — 'n algemeen nadelige stap.

(iii) Diëtiel-ditiokarbamaat en ander karbamate (66)

By pH 4-5,5 met chloroform (63) en by pH 1-7 in 'n chloroform-asetoonmengsel (64) word mangaan verwyder. Yster word gladnie, behalwe in die teenwoordigheid van EDTA (65) verwyder nie.

Hierdie EDTA verydel natuurlik die hele doel van die bepaling en skakel sodoende die gebruik van karbamate uit.

(iv) Tri-n-butielfosfaat (TBP)

McKay (67) bespreek hoe en waar die tegniek en die wetenskap mekaar kan ontmoet en aanvul aan die hand van TBP as voorbeeld. In 2-6 molare soutsuuroplossing met tiosianaat bygevoeg, word yster kwantitatief geëkstraheer, as koolstoftetrachloried as organiese fase gebruik word (68-70). Oor titaan en mangaan kon geen literatuurverwysings gevind word nie. Dit is egter eksperimenteel gevind dat titaan in 'n soutsuurmedium deur TBP in koolstoftetrachloried geëkstraheer word sodat die peroksotitaantoets negatiëf was. Mangaan word egter nie verwyder nie. In publikasies, wat

nadat die bepaling van aluminium voltooi was, eers verskyn het (71-72) is die bevinding van hierdie outeur in verband met die titaanekstrasie bevestig.

Wat die mangaan betref, het Yadav en Khopkar (73) gevind dat mangaan kwantitatief verwyder kan word, mits dit deur 'n elektroliet uitgesout word, en die effektiëfste uitsouting vind met 2,5 molêre aluminiumchloried plaas (Sic.)

Die tiosianaat, sowel as die gebruik van aluminiumchloried as uitsouter, maak TBP nie geskik vir hierdie doel nie.

(v) Tri-oktielfosfienoksied (TOPO).  $(C_8H_{17})_3 \equiv P \rightarrow O$

White (74-78) meld dat TOPO verskeie metale deur ekstraksie sal verwyder. Hierdie reagens is ook gebruik om uraan te bepaal (75). White en sy skool het 'n verdere ondersoek ingestel en vind dat in 7 molare soutsuur die yster en titaan geëkstraheer word (76-78). Aluminium word glad nie geëffekteer nie. Die sinergiese effek (79) bevorder die titaan ekstraksie met tiosianaat en dit gee 'n metode om titaan direk te bepaal; so ook sirkonium.

Alhoewel mangaan nie geëkstraheer word nie, is besluit om TOPO as ekstraheermiddel te gebruik, die titaaninhoud sal in die skalies hoogs waarskynlik hoër as die mangaaninhoud wees 'en vorm buitendien ook 'n nadelige presipitaat as die pH vir titrasie tot pH 4-5 verhoog word. Mangaan vorm by daardie pH nog nie 'n presipitaat nie.

Hierdie presipitaatvorming, sal onnoukeurige resultate weens adsorpsie en ander verskynsels tot gevolg hê. Volgens White (78) word (a) yster(III)chloried kwantitatief geëkstraheer in 'n oplossing van minstens 4 molare chloried en een molare protone (i.e. 4 M HCl of 1 M HCl + 3 M NaCl). Die ladingskapasiteit is 0,5 millimol TOPO vir 16 mg yster uit 7 M soutsuur, en by hierdie kondisies word 12 mg in 'n



enkel opskudding geëkstraheer selfs met faseverhoudings so groot as 20 tot 1.

(b) Titaan kwantitatief vanaf 'n 8 M soutsuuroplossing geëkstraheer. In meer verdunde oplossings neem die ekstraksiegraad skerp af. Dan sal meer as een keer ekwilibreer moet word. As in sulfaatmedium geëkstraheer word, moet die swaelsuurkonsentrasie 7 molaar wees en word 'n verbinding,  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , geëkstraheer. Omdat by titrasie 'n redelik neutrale oplossing nodig is, is soutsuur verkies om beide  $\text{H}^+$  en  $\text{Cl}^-$  te verskaf. Hierdie oormaat kan later afgedamp word. By swaelsuur sal die indamping te lank duur of as geneutraliseer gaan word, sal te veel basis benodig word.

#### TITRASIE

By die visuele waarneming van die eindpunt kan subjektiewe titrasiefoute ontstaan. Deur fotometriese titrasies te gebruik, word hierdie foute vermy en word ook 'n verhoogde sensitiwiteit verkry — dit wil sê die titrasie kan met meer verdunde oplossings nog uitgevoer word. Die volgende voorbeeld sal die probleem by die visuele titrasie beter illustreer.

Gestel 'n bepaalde monster bevat 20 persent aluminiumoksied. Een gram van die monster is opgelos en tot  $100 \text{ cm}^3$  verdun. As 'n deelvolumen van  $5 \text{ cm}^3$  geneem word, bevat dit 0,1 m mol aluminium, en sal by terugtitrasie van die bygevoegde  $15 \text{ cm}^3$  0,02 molare DCTA  $5 \text{ cm}^3$  0,02 molare sink benodig. Om die titrasiefout dan tot 0,2% van die aluminium te begrens, moet die buretlesing tot  $0,01 \text{ cm}^3$  geskied. Visueel kan die indikatorkleurverandering vir sulke klein hoeveelhede titreermiddel nie waargeneem word nie.

Om die eindpuntwaarneming te vergemaklik en binne 'n leesbare buretfout van  $0,05 \text{ cm}^3$  te beperk, kan

(i) die sinkoplossing tot 0,004 molaar verdun word.

Sulke verdunde oplossings veroorsaak "slepemde" endpunte wat moeilik vaspenbaar is.

- (ii) 'n Groter deelvolume kan geneem word. Dan word die ekstraksie egter bemoeilik en is heelwat reagens nodig.

Met 'n fotometriese titrasie kan vir die gegewe voorbeeld baie beslis daardie klein kleurveranderinge waargeneem word en met 'n meganiese buret kan daardie benodigde klein volumes wel deeglik bepaal word. So word  $1,00 \text{ cm}^3$  deur 75 mm aangedui en kan 0,5 mm — ekwivalent aan  $0,013 \text{ cm}^3$  — duidelik onderskei word. Vir die fotometriese titrasie word benodig 'n goed gestabiliseerde ligbron, 'n gevoelige fotosel en 'n titreerfles met roerder wat voor of na die monochromator geplaas kan word. Die mees gevoelige golflengte van die ligstraal wat deur die titreerfles gaan, word so gekies dat die maksimale absorpsie vir 'n minimum hoeveelheid indikator verkry word. Vir bogenoemde sisteem, is dit by die golflengte waarby die sink-xilenoloranjekompleks absorbeer. Die molêre absorbeer vermoë hiervan is ca. drie-maal hoër as die van xilenoloranje self.

Die "Metrohm" sisteem, leen homself goed vir hierdie titrasies.

#### METODE

#### APPARAAT

1. Skeitregters  $25 \text{ cm}^3$  kapasiteit volgens die ontwerp van Gilson en met 'n Teflon-kraan of die gewone squibb-tipe maar met 'n Teflon-kraan.
2. pH meter.
3. Pipette — almal graad A.
4. Die meet en titreersisteem was van die firma Metrohm A.G. Herisau, Switserland en het bestaan uit:
  - (i) Die potensiograaf E336 wat meganies aan die buretstaander E366E gekoppel is. Laasgenoemde kan

silinders van 1, 2, 4 of 10 cm<sup>3</sup> gebruik. Vir hierdie bepaling is die 4 ml silinder gebruik. papiergrootte van die registreerder:

Lengte: 377,5 mm met 200 indelings wat ekwivalent aan die volume van die silinder op die buret is — in dié geval 4,00 cm<sup>3</sup>. Dus is elke verdeling 0,02 cm<sup>3</sup> en kan tot die naaste 0,006 cm<sup>3</sup> geskat word, binne die verwagte presisie.

Wydte: 250 mm vir 100-0% transmissie. Alhoewel die absorpsie geregistreer moet word, is die transmissie in die gebied 80-100% feitlik lineêr, soos in Fig. 3.3.2.2 gesien word.

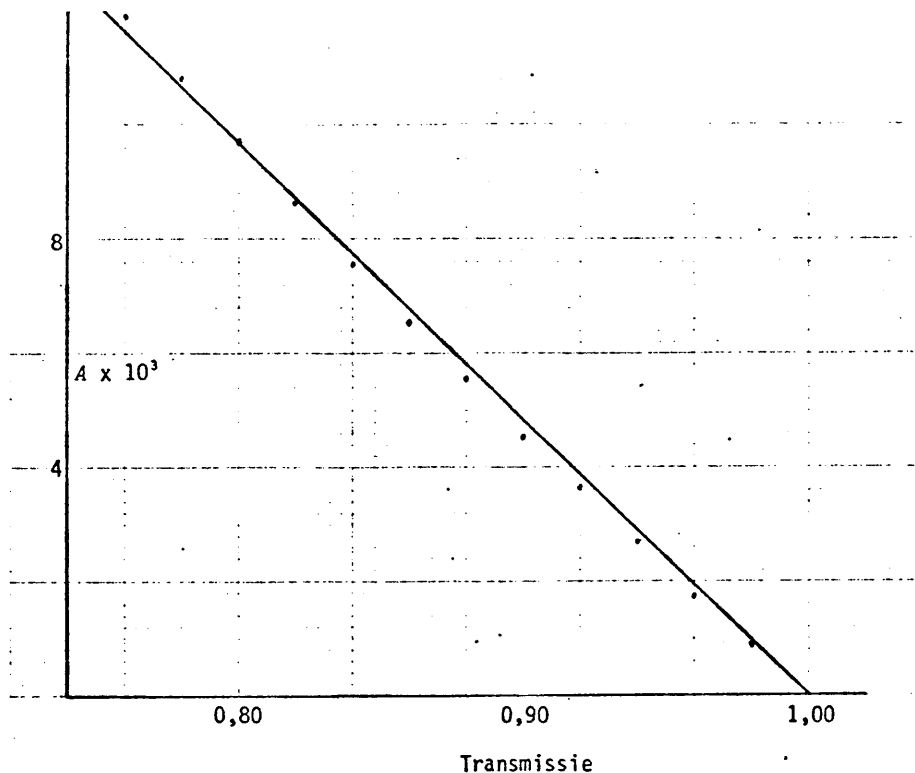


fig. 3.3.2.2 Afwyking van lineariteit as tussen 0,8 en 1,00 die transmissie in plaas van absorpsie geneem word.

Gevolgtik sal die fout, wat gemaak word weens die aanname dat 'n lineêre absorpsie geregistreer word, minimaal en baie klein wees.

- (ii) Spektrokolorimeter. E 1009. Dit is 'n interferensiefiltermonochromator waarvan die spektrum tussen 400 en 700 nm kontinuu gevarieer kan word, met 25 Hz

ligkapper en selektiewe wisselstroom versterking. 'n Hoëvakuum foto-elektriese sel (RCA No 926) word gebruik. Die geruis van hierdie sel word tot so 'n geringe mate deur die wisselstroomversterker gelaat dat donkerstroomkompensasie nie nodig is nie. Indien die gloeilamp gestabiliseer het, is daar geen afdrywing nie. Enige lig, wat nie by 25 Hz gemoduleer is nie, sal geen effek hê nie. Dus kan die titrasiebeker oop wees, en hoef nie ligdig toegemaak te word nie. Die ingeboude stabiliseringstransformator was nie stabiel genoeg nie, en as gevolg daarvan is heelwat geruis verkry. Deur van 'n battery gebruik te maak, kon stabiele reguit lyne vir die blanko geregistreer word. As alternatief kan 'n spanningsbron soos Hewlett-Packard Nr 62006E, 6 volt 7,5 Ampere maksimale uitgang, doeltreffend gebruik word.

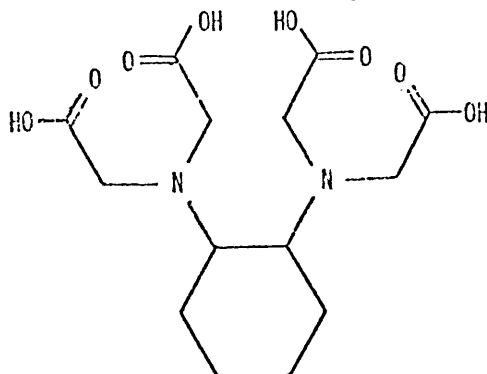
Die roerder E381 is bypassend en sy roertempo kan gestel word om geen lugkolk in die optiese pad te kry nie. Die titrasiebekers is 100 mm hoog en het 'n deursnit van 40 mm.

#### REAGENSE

1. Rokende soutsuur (13 molaar, Merck, p.a.).
2. TOPO (tri-oktielfosfienoksied Nr 7440 van Eastman Organic Chemical, Rochester, New York, V.S.A.). 'n Ca. 0,1 molare oplossing in siklo-heksaan (Merck, p.a.) word berei deur 4 g TOPO (molmassa 386,65) in 100 cm<sup>3</sup> sikloheksaan op te los. Bewaar in 'n koel plek.
3. Sink (Bakers analyzed) korrels 10 maas (ca 1,6 mm diameter). Om enige oksiedlaag te verwyder, word 'n hoeveelheid sink in 0,1 molare soutsuur geplaas daarna met 'n ca 10<sup>-4</sup> M soutsuur gespoel en dan met gedistilleerde water afgespoel. Plaas in alkohol, skud. Dekanteer en spoel met eter. Droog in 'n vakuumond by 50-70°C. Bewaar onder stikstof, indien moontlik. Weeg presies 3,2685 g van hierdie sink in 'n erlenmeyerfles met slypstuk en

300 mm lugkoeler. Voeg 1,05 maal die ekwivalente hoeveelheid soutsuur daarby, dus  $53 \text{ cm}^3$  van 'n 1,00 molare soutsuur oplossing. Laat in die koue reageer. Spoel die kante van die lugkoeler en slypstuk af. Dra kwantitatief oor in 'n  $1 \text{ dm}^3$  maatfles. Verdun tot die merk. Hierdie oplossing is 0,05000 molaar aan sink.

4. DCTA (Diaminosikloheksaan -  $N,N,N^1,N^1$ -tetraasynsuur)



(p.a., vanaf Koch-Light Laboratories, Colnbrook, England)  
 Weeg 6,725 g DCTA in 'n 500 ml plastiese beker. Voeg daarby 1,6 g natriumhidroksied en roer totdat dit opgelos het. Stel die pH tot 7,5 en verdun tot  $1 \text{ dm}^3$ . Standaardiseer as volg:

Pipetteer  $2 \times 15 \text{ cm}^3$  van die 0,02 molare DCTA oplossing in 'n titreerbeker. Pipetteer daarby  $10 \text{ cm}^3$  van die sinkoplossing. Stel die pH in tot 5,2 met 'n bietjie heksamien. Titreer die oormaat DCTA met die sinkoplossing in 'n  $4 \text{ cm}^3$  buret wat aan die potensiograaf gekoppel is. Gebruik dié asook die spektrokolorimeter om die eindpunt te bepaal. Bereken dié ekwivalensie. Vir hoë presisie moet die  $10 \text{ cm}^3$  pipet en die  $4 \text{ cm}^3$  buret gekalibreer word, en korreksies aangebring word. Met bogenoemde metode is dit nie nodig om die 15 ml buret te kalibreer nie.

5. Aluminium. Die benodigde fyn draad (0,2 mm diameter van Joseph B. Cooper) word op 'n rowwe spoel gedraai met asetoon gespoel om van enige moontlike vet of olie ontslae te raak. Plaas vir 10 minute in 1,0 molare suiwer soutsuur, was met water, dan met alkohol en laastens met eter. Droog by  $80^\circ\text{C}$ . Weeg die benodigde

hoeveelheid af en los op soos vir sink (Nr 3 bo) aangegee. As 'n stukkie platinumgas in kontak daarmee gebring word, word die reaksietempo verhaas.

6. Heksamien (in ouer literatuur ook bekend as urotropien) Heksametieleentetramien (Merck p.a.). Vaste stof word gebruik.
7. Xilenoloranje (XO) (Merck, p.a.) Berei 'n waterige een persent XO oplossing. Hierdie oplossing kan vir 3-6 maande gehou word. Die tipiese absorpsiespektra word in Fig. 3.3.2.3 gegee.

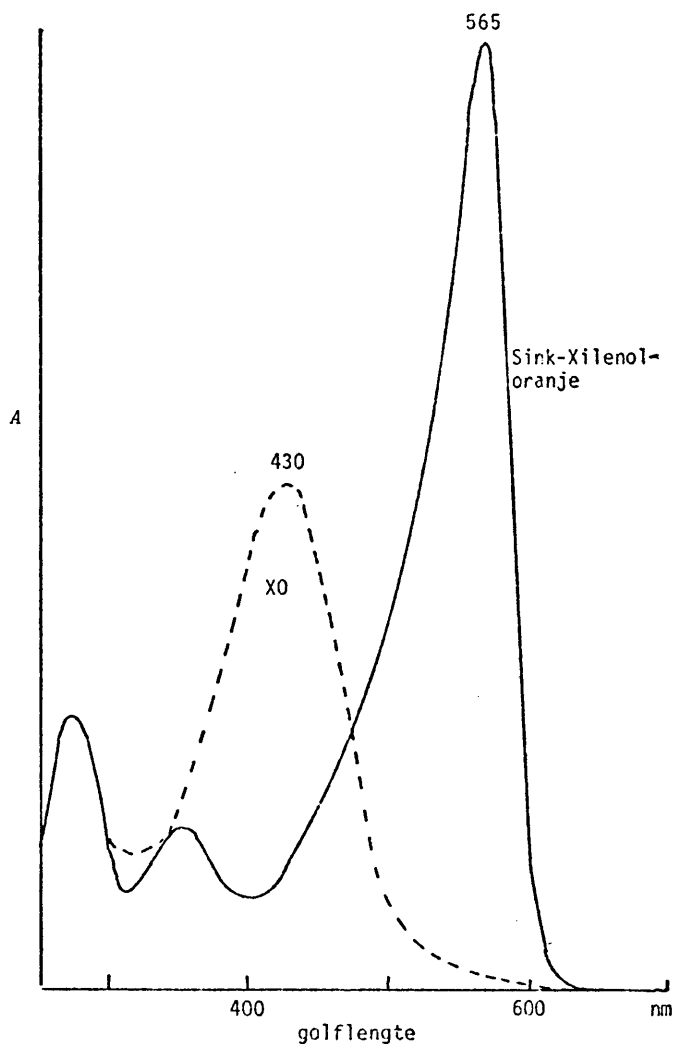


fig. 3.3.2.3 Absorpsiespektra van sink xilenoloranje en xilenoloranje albei by pH 5,2.

## PROSEDURE

## Skeiding

Pipetteer  $5 \text{ cm}^3$  van die oorspronklike oplossing in 'n  $25 \text{ cm}^3$  skeitregter. Voeg  $5 \text{ cm}^3$  rokende soutsuur (13 molaar) en  $5 \text{ cm}^3$  TOPO by. Skud vir 10 minute laat die twee fases skei. Die waterige oplossing is kleurloos. Tap die waterige fase af in 'n  $50 \text{ cm}^3$  beker en spoel die binnekant van die steel van die skeitregter met 1 molare soutsuur. Was die TOPO 2 maal met ca.  $5 \text{ cm}^3$  7 molare soutsuur, en kombineer met die eerste porsie. Damp in onder 'n infra-rooi lamp. Indien na die skeiding, die waterige fase nog geel is, tap af in 'n ander skeitregter. Ekstraheer met 'n verdere  $5 \text{ cm}^3$  TOPO. Voltooi soos bo.

## TITRASIE

By die aluminiumchloried voeg  $5 \text{ cm}^3$  water en dra oor in die titrasiebeker. Verdun tot ca  $30 \text{ cm}^3$  pipetteer  $15 \text{ cm}^3$  DCTA daarby. Voeg heksamien by totdat die pH 5,0 tot 5,2 is. Bepaal die pH met 'n geykte pH meter. Spoel die elektrodes goed af. Plaas in die spektrokolorimeter, stel die roerder op. Stel die absorbansie op sero by 565 nm en voeg 2 druppels 1% XO by. Titreer met die  $4 \text{ cm}^3$  buret totdat 'n uitwyking op die papier geregistreer word. Bereken die persentasie aluminiumoksied.

## RESULTAAT

Aanvanklik is 'n strooiing van resultate verkry. Deur die buret en papier by die nulpuntinstelling eers stadig voorwaarts te laat loop, is 'n vermindering van hierdie strooiing verkry. Dit is te wyte aan die meganiese koppeling tussen die buret en die potensiograaf — die ratte moet in die voorwaartse rigting wees, dit wil sê in die titreer — en nie buretvullingposisie nie.

Die volgende resultate is vir standaardmonsters verkry:

Monster Nr.	Gesertifiseerde waarde %	Eksperimentele waarde %	Gemiddelde waarde %
Bouksiet NBS Nr 69	55,06; 54,97-55,12	55,5; 55,4; 55,3	55,4
GH	12,50	12,95; 12,68; 12,50	12,71
GA	14,5	14,70; 14,65; <u>15,34</u>	14,67
GR	14,75	14,76; 14,70; 14,79	14,75

Tipiese terugtitrasie krommes word in Fig. 3.3.2.4 gegee.

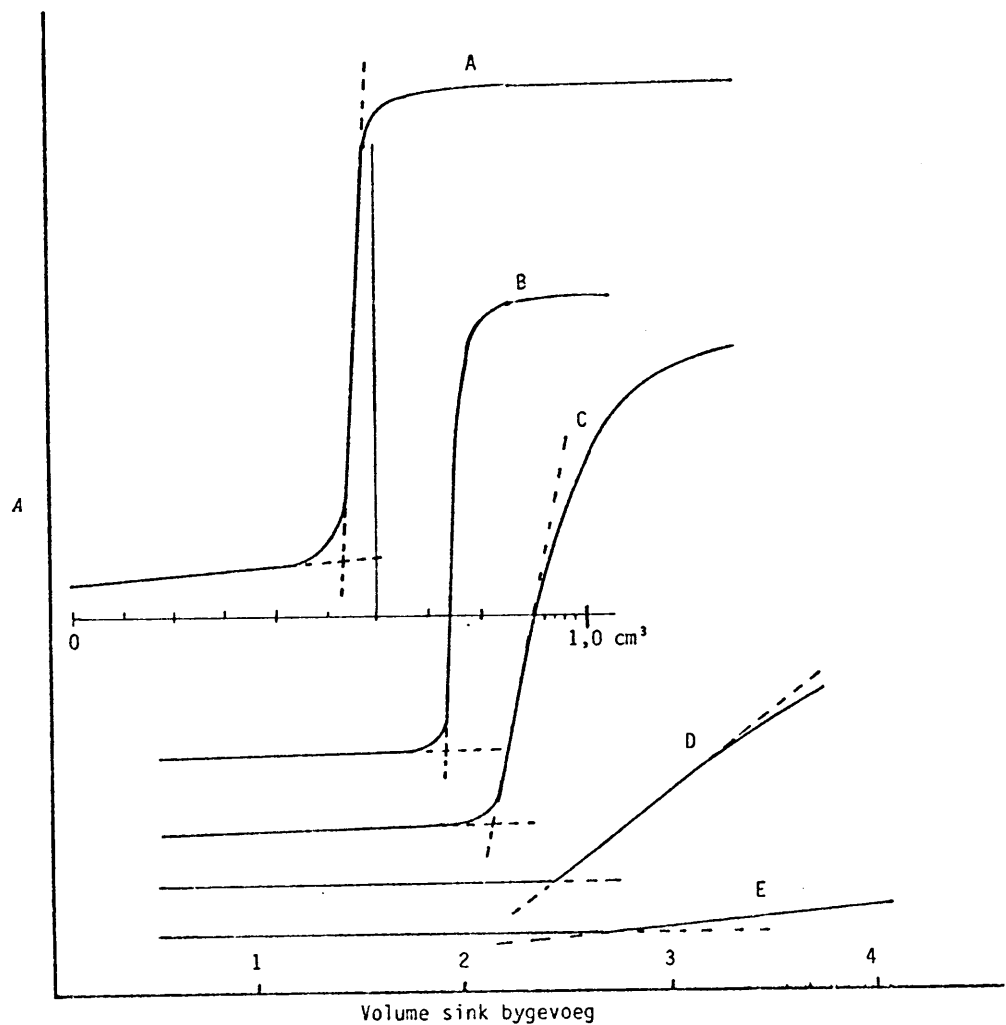


fig. 3.3.2.4 Titrasiekrommes van oornaat CDTA met sink.



Kromme A: 4 cm<sup>3</sup> buret en 'n 0,05 molare sinkoplossing is gebruik en is die lengte van die papierbeweging vir 1 cm<sup>3</sup> daarby aangegee.

Vir die ander krommes is 'n 10 cm<sup>3</sup> buret gebruik en word op die absis weer 1 cm<sup>3</sup> afsnitte aangegee.

Kromme B: 'n 1 x 10<sup>-2</sup> molare sinkoplossing is gebruik.

Kromme C: 'n 1 x 10<sup>-3</sup> molare sinkoplossing is gebruik.

Kromme D: 'n 1 x 10<sup>-4</sup> molare sinkoplossing is gebruik.

Kromme E: 'n 1 x 10<sup>-5</sup> molare sinkoplossing is gebruik.

Die krommes is almal normaal en soos uit die teorie van fotometriese titrasies te wagte is. Die kromme D en E is egter met behulp van oplossings met lae konsentrasies verkry. By die afsnit behoort die kromme effens gekrom te wees, soos byvoorbeeld by kromme C. Hierdie kromming kan egter deur die geregistreerde geruis oordek ge-wees het. 'n Verdere ondersoek na die limiet van die bepaling sou geregverdig wees. As daarop gelet word dat 5 cm<sup>3</sup> 10<sup>-6</sup> molare aluminium met 'n presisie van beter as 1% bepaal kan word, dit wil sê 35 ± 0,35 ng aluminiumoksied cm<sup>-3</sup> (dpb), is dit duidelik dat selfs atoomabsorpsie nie sulke goeie resultate lewer nie. Die voordeel van laasge-noemde tegniek is egter die weglating van die ekstraksie-stap.

In enkele gevalle is, na afdamping van die geëkstraheerde porsie 'n effense presipitaat verkry as die aluminiumchloried weer opgelos word. Indien hierdie presipitaat afgefiltreer is en met 'n 1% soutsuuroplossing gewas is, het by verassing van die filtreerpapier geen residu oorgebly nie. Dus moet aanvaar word dat dit organies is.

#### GEVOLGTREKKING

Die ontwikkelde metode lewer uitstekende resultate. Die welbekende probleme van indirekte bepaling is voorkom en met oefening kan 'n uitstekende presisie en akuraatheid verkry word.

Hoogs waarskynlik kan dit met moderner apparaat verbeter word omdat die koppeling tussen die buret en registreerder dan elektries en nie meganies is nie.

'n Groot voordeel is natuurlik die feit dat hierdie reaksie stoigiometries is, en geen instrumentekalibrasies benodig nie. Dus is hierdie bepaling fundamenteel en sal van groot waarde by die analyses van standaardmonsters wees.

VERWYSINGS

43. SANDELL, E.B.: "Colorimetric Determinations of Traces of Metals". 3<sup>e</sup> uitgawe, Interscience Publishers Inc., New York, 1959.
44. HSU, Pa Ho: Soil Science, 96 (1963) 230.
45. BROCKMAN, H., KELLER, H.: Arch. Eisenhüttenwesen, 35 (1964) 367.
46. HOSOYA, M., KAKITU, Y., GOTÔ, H.: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser A, 13 (1961) 206.
47. KÖRBL, J., PŘIBIL, R., EMR, A.: Coll. Czech. Chem. Comm. 22 (1957) 961.
48. MILNER, G.W.C., WOODHEAD, J.L.: Analyst, 79 (1954) 363.
49. WEIBEL, M.: Z. Anal. Chem., 184 (1961) 322.
50. KLEIN, P., SKŘIVÁNEK, V.: Chem. Listy, 56 (1962) 72.
51. SCHMIED, W., STEGMÜLLER, L.: Ber. Deut. Keram Ges., 32 (1957) 215.
52. WÄNNINEN, E., RINGBOM, A.: Anal. chim. Acta, 12 (1955) 308.
53. NYDAHL, F.: Talanta, 4 (1960) 141.
54. KRAGTEN, J.: Analyst, 99 (1974) 43.
55. PŘIBIL, R., VESELÝ, V.: Talanta, 9 (1962) 23.
56. REHAK, B., KÖRBL, J.: Coll. Czech. Chem. Comm., 25 (1960) 1037.
57. RINGBOM, A.: "Complexation in Analytical Chemistry". Interscience Publishers, New York, 1963.
58. McFARREN, E.F., LISHKA, R.J., PARKER, J.H.: Anal. Chem. 42 (1970) 358.
59. STARY, J., SMIŽANSKA, J.: Anal. Chim. Acta, 29 (1963) 545.
60. FURMAN, N.H., MASON, W.B., PEKOLA, J.S.: Anal. Chem., 21 (1949) 1325.
61. FRITZ, J.S., RICHARD, M.J., BYSTROFF, A.S.: Anal. Chem. 29 (1957) 577.
62. SHIBATA, S.: Anal. Chim. Acta, 25 (1961) 348.
63. DINSTL., G., HECHT, F.: Mikrochim. Acta, (1962) 321.
64. CHALMERS, R.A., DICK, D.M.: Anal. Chim. Acta, 31 (1964) 520.
65. BODE, H.Z.: Z. Anal. chem., 143 (1954) 182.
66. THORN, G.D., LUDWIG, R.A.: "The Dithiocarbamates and Related compounds". Elsevier, Amsterdam, (1962).

67. MCKAY, H.A.C.: in "Solvent Extraction chemistry".  
red., D. Dyrssen, J.O. Liljenzin en J. Rydberg,  
bls. 185. North-Holland, Amsterdam, (1967).
68. MELNICK, L.M., FREISER, H., BEEGLY: Anal. Chem., 25  
(1953) 856.
69. AVEN, M., FREISER, H.: Anal. Chim. Acta 6 (1952) 412.
70. JACKWERT, E.: Z. anal. chem., 206 (1964) 335.
71. STARTSEV, V.N., KRYLOV, E.I., KOZ'MIN, Yu.: Zh.  
Neorgan. Khim., 10 (1965) 2367. (Vertaling bls. 1284).
72. ZHAROVSKII, F.G., VYAZOVSKAYA, L.M.: Ukr. Khim. Zh., 32  
(1966) 747. (Chem. Abstr., 65 (1966) 12912a).
73. YADAV, A.A., KHOPKAR, S.M.: Separation Science, 4 (1969)  
349.
74. WHITE, J.C.: Report ORNL-CF-56-9-18 (September 1956).
75. Idem., Report ORNL-2161 (1956).
76. ROSS, W.J., WHITE, J.C.: U.S. Atomic Energy. Comm. ORNL-  
2383 (1957).
77. YOUNG, J.P., WHITE, J.C.: Anal. Chem. 31 (1959) 393.
78. Am. Soc. Testing materials. Symposium on Solvent  
Extraction in analysis of metals. J.C. White - The  
use of Tri-n-octylphosphine oxide.  
Special Technical Publication 238 (1958) 27.
79. IRVING, H.M.N.H.: in "Solvent Extraction chemistry"  
red., D. Dyrssen, J.O. Liljenzin en J. Rydberg,  
bls. 19. North-Holland, Amsterdam, (1967).  
Sien verwysing 67.

### 3.3.3 YSTER

#### VOORKOMS

Yster kom meestal in die natuur as verbindings voor. Die ertse is hematiet, magnetiet, sideriet en limoniet. Ook kom dit as die piriet  $\text{FeS}_2$ , as silikate en in ander minerale voor. In die skalies is gevind dat die ysterinhoud tot 25 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kan wees.

#### BEPALING

Omdat die element so algemeen voorkom is 'n verskeidenheid van metodes vir die bepaling van yster gepubliseer. Die toepassings hang egter grootliks af van die afwesigheid van steuringskatione en/of anione.

In die volgende tabel is die mees gebruikte metodes kortliks saamgevat:

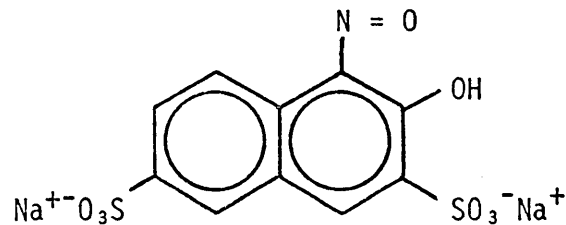
Metode tipe	Praktiese gebied (mg)	Reagens gebruik	Sensitiwiteit ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )
Gravimetrie	> 30	Ammoniak	-
Volumetrie	> 30	Kupferron	-
		Kaliumdichromaat	-
		Kaliumpermanganaat	-
Fotometrie	0,01 - 0,20	Serium (IV)	0,004
	0,013- 0,25	Tiosianaat	0,005
	0,018- 0,35	1,10-Fenantrolien	0,007
	0,03 - 0,7	2,2 <sup>1</sup> bipiridien	0,014
		Merkaptoasetaat	

'n Bibliografie van ysterbepalingsmetodes is gepubliseer (80).

Omdat die gravimetriese en volumetriese metodes redelik omslagtig is, is besluit om die analyses fotometriese uit te voer.

Die beskikbare spektrofotometer (Beckmann DU) gee ook genoeg akkurate lesing om differensiële spektrofotometrie toe

te pas, indien monsters met 'n hoë ysterinhoud sou voorkom. Die reagens, Nitroso-R het belowend voorgekom, en is verder ondersoek. Nitroso-R is die dinatrium-sout van 1-nitroso-2-hidroksi-3,6-naftaleen-disulfoonsuur:



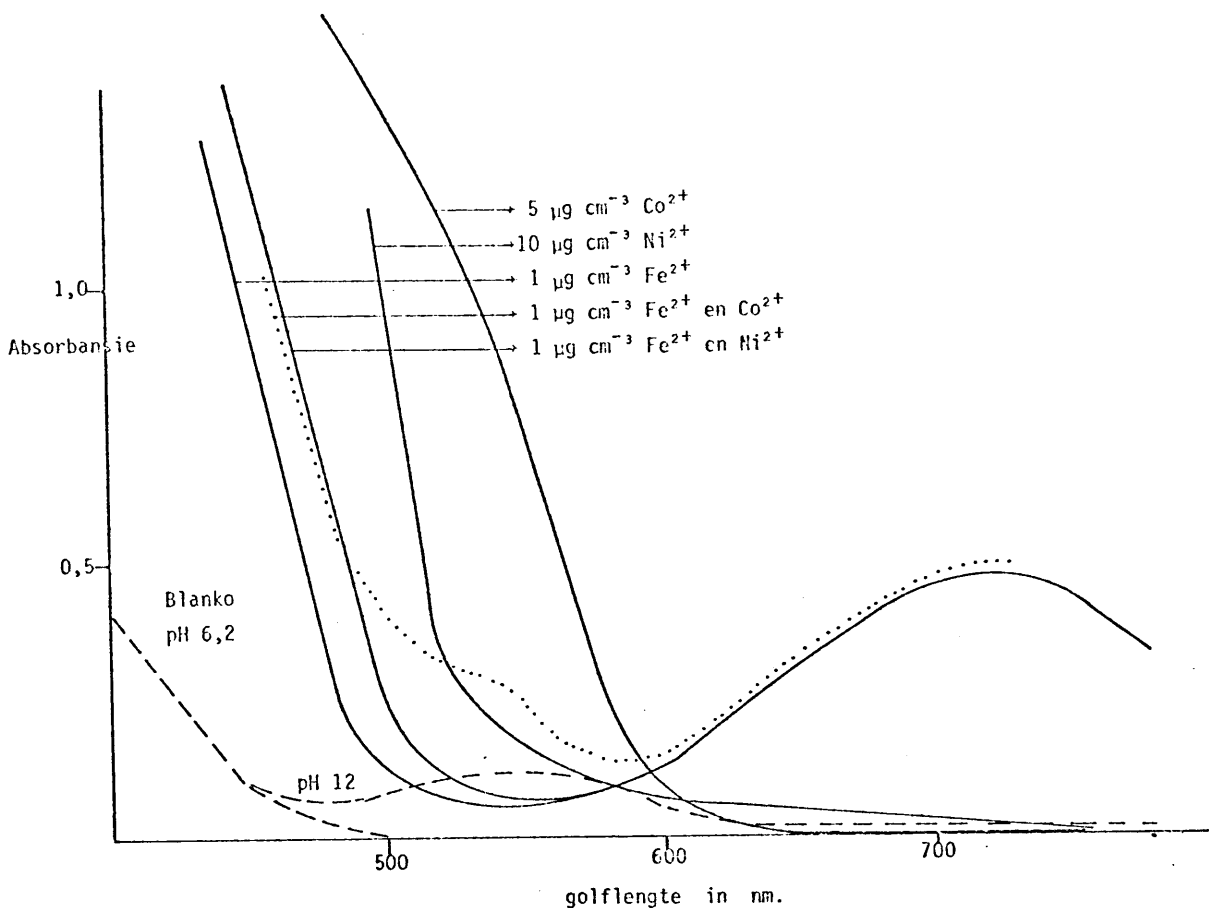
Dit gee 'n geel waterige oplossing en Van Klooster (81) meld dat dit 'n helder groen oplossing met yster (II) ione gee. Griffing en Mellon (82) en Dean en Lady (83) het die toepassing van die kompleks ondersoek. Die stabiliteit en meganisme van vorming is deur Oka & Myamoto (84-87) nagevors.

Dean & Lady (83) het die optimale kondisies vasgestel om yste soute in die teenwoordigheid van 'n oormaat aluminium <sup>te</sup> bepaal. Deur hidrasien in plaas van hidroksielammonium te gebruik sowel as die keuse van die regte golflengte, is die steurings deur koper (II)-, kobalt (II)- en nikkell(II)ione uitgeskakel

Om die reduksie van yster (III) deur die hidrasien te verhaas word die oplossing verhit. Terselfdertyd word die oormaat nitroso-R ook gereduseer; dus mag die verhitting nie te lank geskied nie omdat die nitroso-R as gevolg van dié reduksie, uit die kompleks verwyder word.

Fig. 3.3.3.1 geneem uit Dean & Lady toon duidelik dat by 720 nm 'n uiters geringe steuring van nikkell- en kobaltsoute sal wees en dat die molêre absorbeervermoë by hierdie golflengte heelwat laer is as by laer golflengtes.

By laer pH's van 2 tot 5,3 sal die agtergrond weens nitroso-R ook gering wees. Hierdie is egter nie van groot belang nie, omdat die nitroso-R gereduseer word.

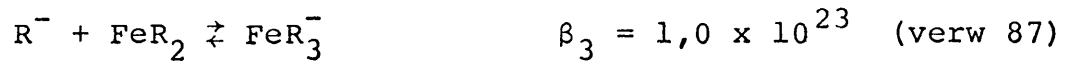
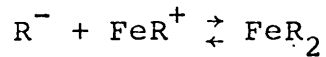
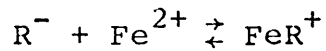
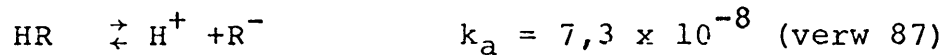


figuur 3.3.3.1 Vergelykende absorpsiespektra van yster- kobalt- en nikkelnitroso-R komplekse.

Steurings mag verkry word van daardie ione wat

- (i) 'n Stabieler kompleks vorm soos byvoorbeeld fluoried, oksalaat, sianied en sitraat. Van hierdie ione kom alleen fluoried in gesteentes voor en by die oplosproses moet gesorg word dat alle hidrofloorsuur afgedamp word.
- (ii) 'n Eie kleur het soos chroom(III), serium(IV) of vanadaat-ione. Relatief tot die kleur van die yster-nitroso-kompleks, kom hierdie elemente tot 'n geringe mate in gesteentes voor en sal geen steurings gee nie.
- (iii) 'n Presipitaat weens hidrolise vorm soos met  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  maar veral titaanione. Indien die absorbansie egter gou verkry word, bly hierdie titaanhidroksied in 'n kolloïdale toestand en steur nie.

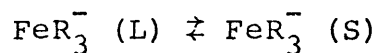
Die relevante ewewigte by die vorming van die kompleks is



Hieruit volg dat die mate van die vorming van  $\text{FeR}_3^-$  van pH sowel as die konsentrasie van R sal afhang. Kineties is dit ook afhanklik van temperatuur sowel as pH.

By kamertemperatuur verloop die reaksie volledig binne 20 minute by pH 5 en ca 4 uur by 'n pH laer as 4 (verw. 84).

$\text{FeR}_3^-$  vorm twee verskillende isomere



Die L-isomeer vorm die vinnigste en word geleidelik omgesit in die termodinamies meer stabiele S-vorm. Hierdie omskakeling word deur verhitting versnel en kan waargeneem word deur die toename van die absorpsie by 720 nm sowel as die gelyktydige afname bokant 740 nm en onderkant 660 nm (86 en 87). Om te bereken watter pH en ligandkonsentrasie nodig is vir volledigheid van die reaksie word massabehoudsuitdrukking gebruik.

$$C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeR}_3^-] + [\text{Fe}^{3+}] \quad \dots \quad (1)$$

$$C_{\text{R}} = [\text{HR}] + [\text{R}^-] + 3 [\text{FeR}_3^-] \quad \dots \quad (2)$$

Omdat die oplossing reduserend is kan aangeneem word dat  $[\text{Fe}^{3+}]$  relatief tot die ander spesies weglaatbaar klein is.

Indien 0,999 binding van alle yster as bevredigend beskou word dan volg dat



$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{FeR}_3^-]} = 10^{-3} = \frac{C_R - [\text{FeR}_3^-]}{[\text{FeR}_3^-]}$$

dit wil sê  $[\text{FeR}_3^-]$  neig na  $C_{\text{Fe}}$ .

$$C_R - 3C_{\text{Fe}} = [\text{R}^-] + [\text{HR}]$$

$$\text{Maar } [\text{H}^+][\text{R}^-] = k_a[\text{HR}]$$

$$= k_a(C_R - 3C_{\text{Fe}} - [\text{R}^-])$$

Vir gerief stel  $(C_R - 3C_{\text{Fe}}) = C_x$  die oormaat ligand, en verwerk bogenoemde vergelyking

$$\text{i.e. } [\text{R}^-]([\text{H}^+] + k_a) = k_a \cdot C_x$$

Uit die geheelvormingskonstante

$$[\text{FeR}_3^-] = \beta_3[\text{Fe}^{2+}][\text{R}^-]^3 = [\text{FeR}_3^-]$$

$$= \beta_3(C_{\text{Fe}} - [\text{FeR}_3^-]) \left( \frac{k_a \cdot C_x}{[\text{H}^+] + k_a} \right)^3$$

$$\text{dit wil sê } \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{FeR}_3^-]} = \frac{1}{\beta_3} \left( \frac{[\text{H}^+] + k_a}{k_a \cdot C_x} \right)^3$$

Dus volg dit hieruit dat die breukdeel ongebinde yster (as 0,001 aangeneem) 'n funksie van pH en konsentrasie oormaat ligand is.

$$10^{-3} = \frac{1}{\beta_3 \cdot C_x^3} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_a} \right)^3$$

$$10^{-1} = (\beta_3)^{1/3} C_x \cdot k_a - k_a = [\text{H}^+]$$

$$k_a \beta_3^{1/3} (10^{-1} C_x - \beta_3^{-1/3}) = [\text{H}^+]$$

$$\text{dit wil sê } \text{pH} = -\log k_a \beta_3^{1/3} - \log (10^{-1} C_x - \beta_3^{-1/3})$$

Oka & Miyamoto (87) het  $k_a$  as  $7,3 \times 10^{-8}$  en die dissosiasie-konstante van die kompleks as  $1 \times 10^{-23}$  gevind. Deur vervanging van hierdie waarde in bogenoemde uitdrukking, word verkry  $\text{pH} = +0,47 - \log(\cdot C_x - 2,1 \times 10^{-7})$ .

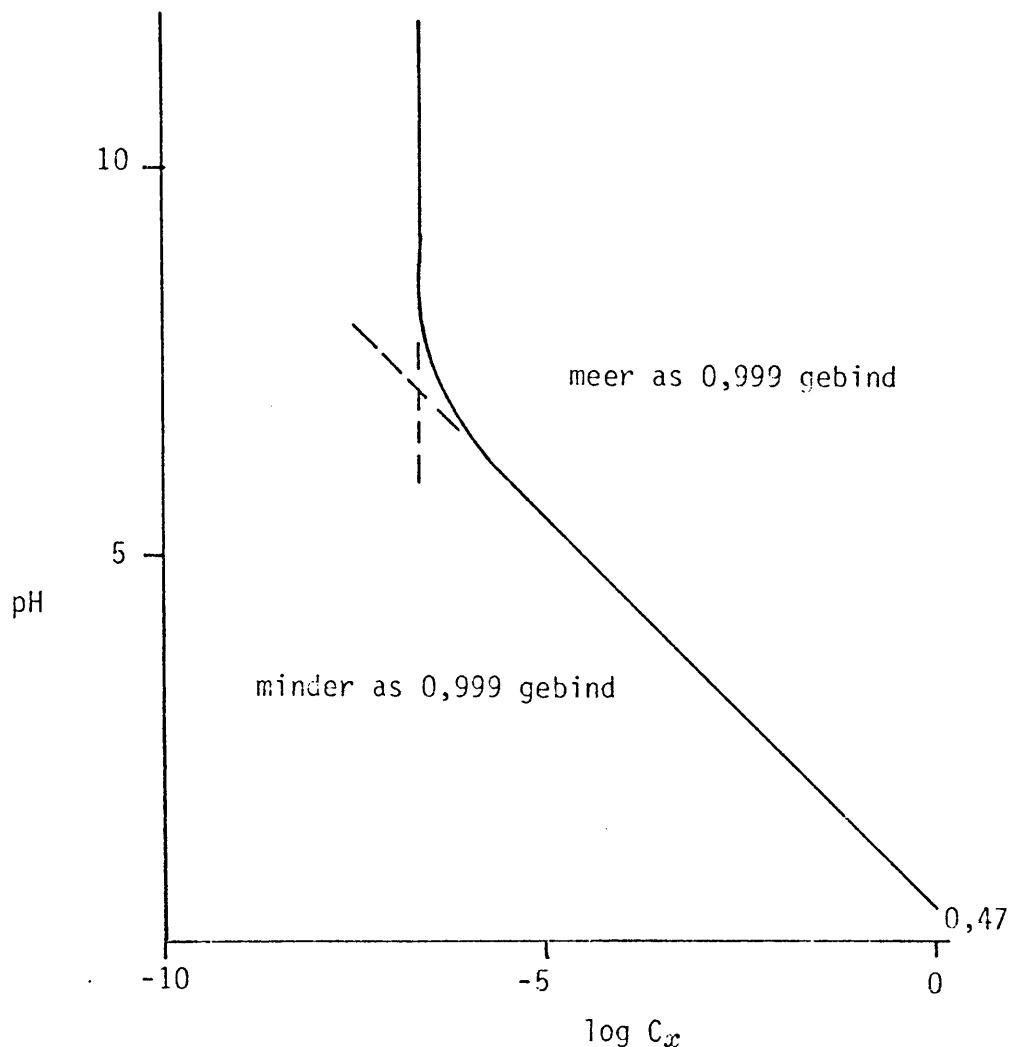
Hierdie funksie kan as twee limiete voorgestel word naamlik waar  $0,10 \cdot C_x$  die oorwegende of die mindere hoeveelheid in die uitdrukking is.

i.e.  $\text{pH} = 0,47 - \log C_x$

of  $\text{pH}$  word groot as  $C_x$  na  $2,1 \times 10^{-7}$  neig

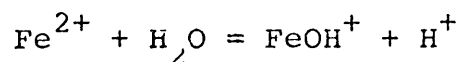
i.e.  $\log C_x \rightarrow -6,7$

Grafies kan dit as volg voorgestel word.



figuur 3.3.3.2 Minimum kondisies vir volledigheid van die reaksie.

By die hidrolise van yster-(II)-ione,



is  $\log k_1 = \log [\text{FeOH}^+][\text{H}^+][\text{Fe}^{2+}]^{-1}$

= -7 volgens Sillen (90).

By pH = 5,5 die pH waarby die bepaling gedoen word, impliseer hierdie konstante, dat

$$[\text{FeOH}^+] = 0,032 \cdot [\text{Fe}^{2+}]$$

Dus kan die newereaksie van hidroksied op yster-(II)-ione weggelaat word omdat in die berekening bo is aangeneem dat  $[\text{Fe}^{2+}]$  maar een persent van die gebonde yster-ione,  $\text{FeR}_3^-$ , is.

#### METODE

#### REAGENSE

*10 % hidrasienoplossing*

Los 100 g hidrasiniumdichloried ( $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ , Merck p.a.) op in water en maak op tot  $1 \text{ dm}^3$ .

*4 M ammoniumasetaat*

Los 310 g ammoniumasetaat (Merck p.a. of Analar) op en verdun tot  $1 \text{ dm}^3$  met water. Bewaar in 'n plastiek-bottel.

*Nitroso-R*

Nitroso-R van B.D.H. en Colemann en Bell is gebruik. Die oplossing hiervan was bruin en nie die kenmerkende helder geel nie.

SUIWERING

Dean (88) se metode met 'n aluminakolom kon nie suksesvol toegepas word nie. Deur herhaaldelike herkristallisering (minstens 5 maal) is 'n suiwer geel produk verkry en die oplossings wat hiervan berei is, was ook heldergeel gekleurd.

Daar is bevind dat hierdie gesuiwerde produk na ca. 8 jaar se opberging onbevredigende resultate gelewer het. Die spektrum van hierdie produk is vergelyk met 'n vars kommersiële produk.

In Fig. 3.3.3.3 kan die wesentlike verskil duidelik gesien word.

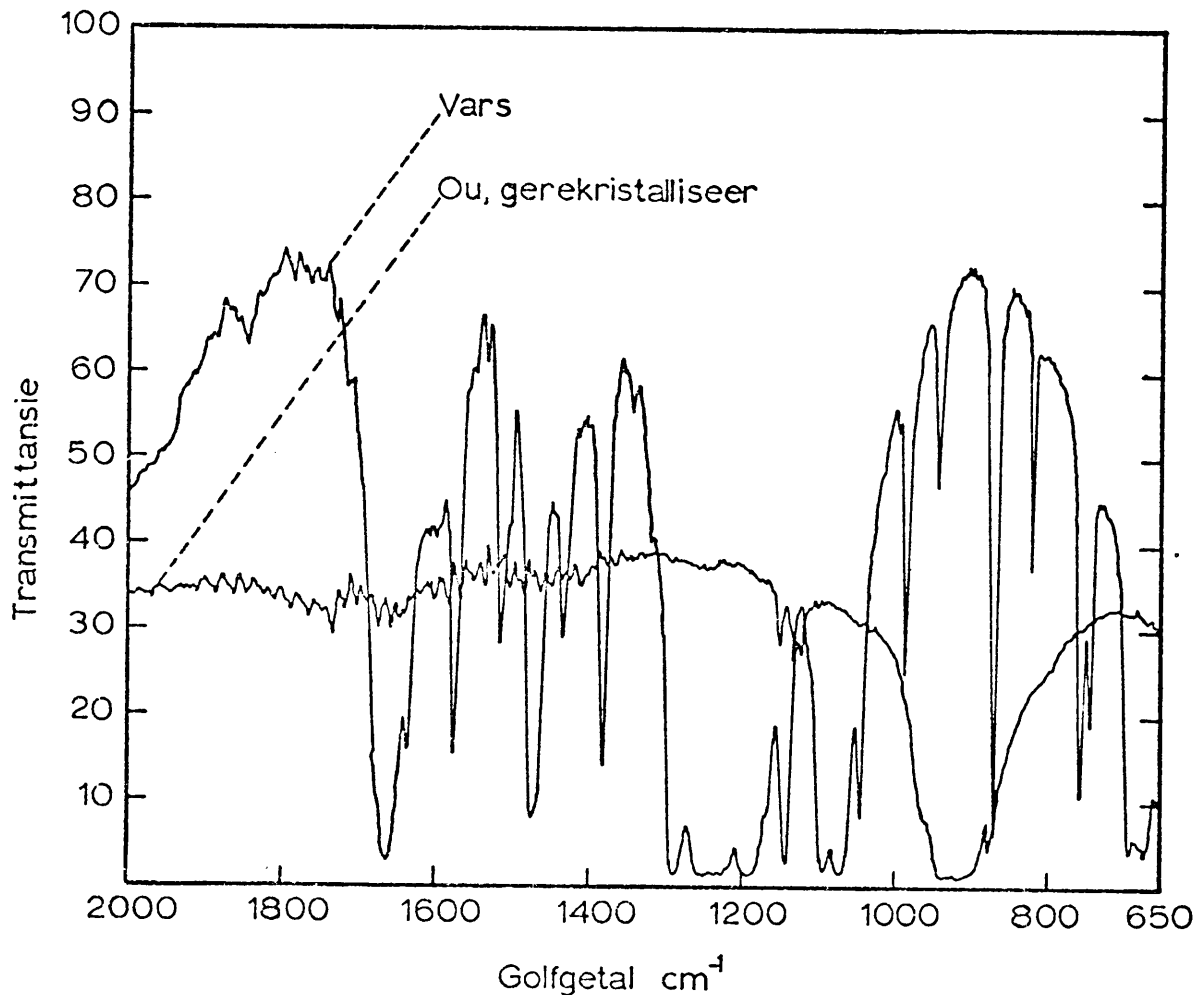


fig. 3.3.3.3 Vergelykende spektra van ou en nuwe nitroso-R.

Die eentonige kromme van die ou produk, toon dat dit moontlik gepolimeriseer het. Verdere ondersoek is nie gedoen nie.

Los 1,0 g van die gesuiwerde sout op in 'n bietjie water en voeg daarby 0,04 g ammoniumfluoried. Verdun tot 100 cm<sup>3</sup>. Gebruik hierdie oplossing indien dit nie ouer as 3 dae is nie en bewaar in 'n plastiese bottel.

#### STANDAARD YSTEROPLOSSING

50,00 ug cm<sup>3</sup>Fe

As standaard, is 0,5010 g porsies ysterdraad (Bakers analyzed, 99,8% Fe) in 5 cm<sup>3</sup> 65% HNO<sub>3</sub> en 5 cm<sup>3</sup> 2 molare perchloorsuur in 'n fles met 'n slypstuk en lang pyp (300 mm) opgelos. Die kante is afgespoel en tot 250,0 cm<sup>3</sup> verdun; 25,0 cm<sup>3</sup> porsies hiervan is verder tot 500 cm<sup>3</sup> verdun.

#### APPARAAT

1. 10 cm<sup>3</sup> buret, graad A met Schellbach blou streep as agtergrond. Die punt is spesiaal dun getrek sodat die vloeitempo stadiger as 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> is.
2. 5 cm<sup>3</sup> pipet, graad A, met sertifikaat. Bewaar in 'n 1% Decon oplossing indien nie in gebruik nie.
3. 50 cm<sup>3</sup> burette (vir Nitroso-R en ammoniumchloried).
4. 50 en 100 cm<sup>3</sup> maatflesse graad A.
5. Beckman DU-spektrofotometer met 1 cm glaskuvette.
6. Waterbad en passende proefbuisrak met houers.
7. Proefbuis 20 cm<sup>3</sup> volume. 'n Tuit is in die bek van die proefbuis gemaak. Dit vergemaklik die oorgooi van die oplossing in die proefbuis.

PROSEDURE

Pipetteer  $5,00 \text{ cm}^3$  van die opgeloste monster (sien 3.2) in 'n maatfles. Verdun, skud en maak op tot die merk. Skud goed. Pipetteer  $5,00 \text{ cm}^3$  van die verdunde oplossing in die proefbuis. Voeg  $1 \text{ cm}^3$  10% hidrasiniumchloried by, verhit vir 2-5 minute in 'n kokende waterbad. Voeg daarby  $2,5 \text{ cm}^3$  van die nitroso-R oplossing, skud en voeg  $2,5 \text{ cm}^3$  van die 4 molare ammoniasetaatoplossing by; plaas terug in die kokende waterbad vir 2-5 minute. Koel af, dra oor in 'n  $100 \text{ cm}^3$  maatfles en verdun tot die merk. Bepaal die absorpsie by  $730 \text{ nm}$ ,  $1 \text{ cm}$  kuvette. Bereken die persentasie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in die monster.

RESULTATE

In Fig. 3.3.3.4 word die werkskromme aangegee soos verkry vir 'n suiwer ysteroplossing.

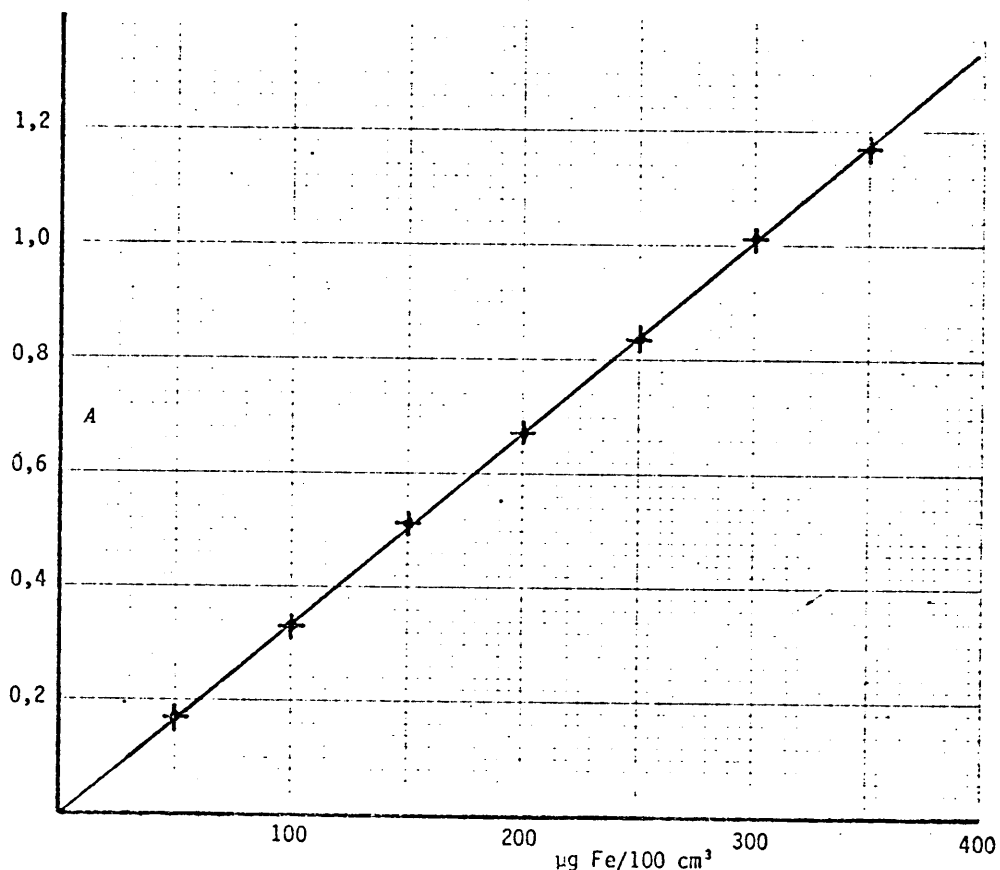


fig. 3.3.3.4 Werkskromme vir yster-bepaling.

Om onduidelikheid te vermy is addisionele eksperimentele waardes, wat tussen die aangestipte waardes lê, nie ingeteken nie.

Die uitdrukking van Beer se wet word gegee as

$$A = abc \text{ [A = absorbansie}$$

a = sensitiwiteit of molêre absorbeervermoë,  
afhangende van die dimensies van C

b = kuvetlengte

c = konsentrasie van yster]

In hierdie bepaling is die konsentrasie van die ystersout as  $\mu\text{g}$  per  $\text{cm}^3$  gebruik. Dus word die sensitiwiteit as  $\text{cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$  gegee.

'n Regressie-analise van agtien puntpare het 'n gemiddelde waarde van  $2,980 \mu\text{g Fe cm}^{-2}$  vir die resiproke van die sensitiwiteit gegee, met 'n geskatte standaardafwyking van  $0,0404 \mu\text{g cm}^{-3}$ . Relatief, is dit 1,3 persent, 'n klein hoeveelheid en is oorwegend te wyte aan die instrumentele afleesfout.

Om te toets of die yster differensieel bepaal kan word, is twee ysteroplossings A en B van  $0,19132$  en  $0,18828$  g yster per  $250 \text{ cm}^3$  respektiewelik berei.

Hiervan is  $25,0$  en  $40,0 \text{ cm}^3$  na  $500 \text{ cm}^3$  respektiewelik verdun. Van elk van hierdie vier oplossings is  $5, 6, 7, 8, 9$  en  $10 \text{ cm}^3$  met die  $10 \text{ cm}^3$  buret geneem en soos in die prosedure aangegee, behandel. Die  $5 \text{ cm}^3$  porsie is as verwysingsoplossing gebruik by die absorbansiebepaling.

DIE VOLGENDE RESULTATE IS VERKRY (sien tabel op bls. 77)

Hieruit is dit duidelik dat hierdie metode wel differensieel toegepas kan word en dat Beer se wet tot konsentrasies van minstens  $6 \mu\text{g/cm}^3$ , 'n absorbansie van ca.2, ook geld.

Monster- nommer	Verwysings- konsentrasie $\mu\text{g Fe/cm}^3$	Absorbansie (bereken)	Gemiddelde resiproke- sensitiwiteit $\mu\text{g Fe/cm}^3$	Geskatte standaard- afwyking $\mu\text{g Fe/cm}^3$	Persen- tasie
A1	1,9132	0,6366	2,974	0,0646	2,17
A2	3,0611	1,0187	3,0065	0,0205	0,68
B1	1,8828	0,6266	3,037	0,0219	0,72
B2	3,0125	1,0025	3,003	0,0195	0,65
al 20 bogenoemde waardes			3,0050	0,0432	1,44
A1 weggelaat			3,0154	0,0257	0,85

Daar moet op gewys word, dat hierdie uitstekende resultate alleen verkry kan word as daar noulettend op die pipet se gebruik gelet word. Die ondersoek van Dean & Herringshaw (70) was hier van onskatbare waarde en die aanbevelings daarin vervat is noulettend toegepas.

#### STANDAARDE

#### M-standaarde

Vir 10 verskillende opgeloste monsters, oor weke gedoen, is die gemiddelde waarde van 7,12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $S = 0,10$ ) verkry.

Standaard monster	Persentasie $\text{Fe}_2\text{O}_3$		Ander elemente		
	Sertifiseerde waarde	Eksperimentele waarde	Persentasie		
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
GA	2,86	2,70	14,5	0,38	0,12
GH	1,33	1,25	12,5	0,09	0,01
GR	4,05	3,95	14,75	0,65	0,28
BR	12,93	12,95	10,20	2,62	1,04
Flint Clay NBS-nr. 97	0,98	0,95	38,8	2,38	0,08
Bouksiet NBS-nr. 69	5,66	5,49	55,1	3,07	0,11



Bogenoemde resultate toon dat die ontwikkelde metodes goeie, steuringsvrye resultate vir die bepaling van yster (totaal) in oplossing gee.

## STEURING

### ALUMINIUM

Alhoewel Dean & Lady (83) nitroso-R as fotometriese reagens vir die yster in aluminiumbepaling gebruik, is daar nogtans gevind dat, as hierdie metode toegepas word, by die bepaling van die ysterinhoud van die skalies, 'n presipitaat ontstaan as die pH verhoog word deur die byvoeging van die ammonium-asetaat. Hierdie presipitaat was aluminiumhidroksied, met geadsorbeerde yster-nitroso-R.

By 'n ander reeks ysterstandaarde, is ca 4 maal soveel aluminium as wat daar yster was, bygevoeg. Die resiproke-sensitiwiteit, soos voorheen bepaal,  $4,63 \mu\text{g Fe cm}^{-2}$  met 'n groot strooiing van resultate. Die presipitaat was afgesentrifugeer en het groen gelyk; dit kon nie gewas word nie. Dit is aanvaar dat 'n lak gevorm het. Om hierdie presipitaatvorming te vermy, is gepoog om aluminium met fluoried te maskeer.

In Fig. 3.3.3.5 word getoon dat vir 2,0 mg aluminium is 8 mg ammoniumfluoried voldoende om die presipitering van aluminiumhidroksied te vermy. Die molverhouding is 1:2,9 en minder as wat nodig is om die "molekule"  $\text{AlF}_3$  te vorm; dit is te wyte aan die mono- en difluoro-aluminiumspesies wat in oplossing vorm en so stabiel is, dat die presipitering van aluminiumhidroksied vermy word.

In die bogenoemde metode, word alleen 1 mg ammoniumfluoried saam met die 1% nitroso-R bygevoeg maar daar moet op gelet word dat die gepipetteerde hoeveelheid monster slegs 1 mg is en dus maksimaal ca. 0,25 mg aluminium kan bevat. Daarvoor word voldoende ammoniumfluoried bygevoeg.

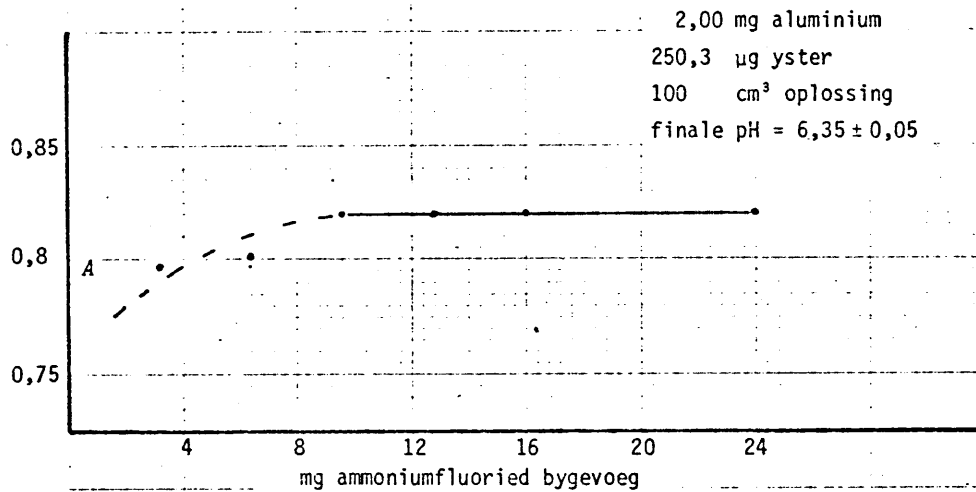
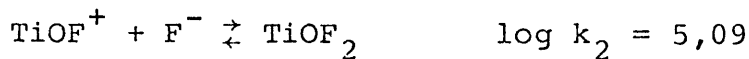
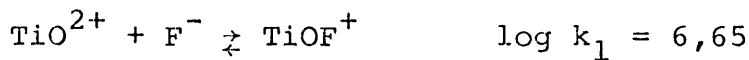


fig. 3.3.3.5 Effek van fluoried op absorpsie

Die kuvette is ook nie deur die fluoried geëts nie. Daarvoor is die pH te hoog en die konsentrasie te laag.

#### TITAAN

Die vormingskonstantes is



In vergelyking met die aluminiumioon, met waardes  $\log k_1 = 6,13$  en  $\log k_2 = 5,02$ , kan gesien word dat die titanielioon ook deur fluoried gebind word. Geen presipitaatvorming sal dus by pH 6 tot 7 plaasvind nie; die maskering is dus voldoende.

Samevattend kan verklaar word dat hierdie metode vinnig is en dat die resultate goed is. Dit kan ook op ander matryse soos byvoorbeeld biologiese materiaal toegepas word.

VERWYSINGS

80. Society of public Analysts and other analytical chemists.  
"Analytical Methods Committee Bibliography of standard,  
Tentative and Recommended or Recognised Methods of  
Analysis", W. Hefer & Son, Cambridge, 1951.
81. VAN KLOOSTER, H.S.: J. Am. Chem. Soc., 43 (1921) 743.
82. GRIFFING, M., MELLON, M.G.: Anal. Chem., 19 (1947) 1014.
83. DEAN, J.A., LADY, J.H.: Anal. Chem., 25 (1953) 947.
84. OKA, Y., MIYAMOTO, M.: Chem. Abstracts, 47, 1000.
85. Idem, *ibid.*, 49 (1955) 774.
86. Idem, *ibid.*, 49 (1955) 2739f.
87. Idem, *ibid.*, 50 (1956) 11 882f.
88. DEAN, J.A.: Anal. Chem., 23 (1951) 1096.
89. DEAN, G.A., HERRINGSHAW, J.F.: Analyst 86 (1961) 434 &  
440.
90. SILLEN, L.G., MARTELL, A.E.: Stability constants. Special  
publication No. 17, The Chemical Society, London.  
1964. Supplement No. 1, 1971.

### 3.3.4 ALKALI-METALE

#### LITIUM, NATRIUM, KALIUM EN RUBIDIUM

By 'n silikaatanalise, kan die bepaling van natrium en kalium nie weggelaat word nie, omdat hulle 1 tot ca 10% van 'n gesteente kan uitmaak.

Volgens Ahrens (38) is hulle geskatte voorkoms in die aardkors 2,4 en 2,1 persent respektiewelik. Litium en rubidium daarenteen, kom meestal as spoorelemente voor en hulle voorkoms in die aardkors is 20 en 90  $\mu\text{g g}^{-1}$  respektiewelik. Die analitiese chemie van die alkalimetale is in verskeie oorsigte soos byvoorbeeld die van Gardner (91) deeglik saamgevat, en sal nie hier herhaal word nie.

#### VLAMEMISSIEMETODE

Die alkalimetale het almal 'n karakteristieke lae opwekkingsenergie; as gevolg daarvan is 'n relatiewe koel vlam nodig om elektrone van atome op te wek met resulterende sterk straling van die resonanslyne.

Die golflengte van die resonanslyne, meestal doeblette, word in Tabel 1 aangegee. Verder word die golflengtes van lyne, wat weens 'n opwekking vanaf die grondstaat tot 'n hoër energie, ook aangegee.

In warmer vlamme en by hoë elementkonsentrasie, word ander lyne aangetref weens die transisies tussen die opgewekte state; vir die gebruikelike analitiese vlamme is die waarskynlikheid van sulke oorgange gering. Mavrodineau en Boiteux (92) asook ander outeurs het die ionisasie- en opwekkingsenergieë, energievlakke en atomiese termdigramme gegee.

Uit Tabel 1 is dit duidelik dat hierdie resonanslyne ook met 'n goeie sensitiwiteit vir absorpsiespektrometrie gebruik kan word. Die konsentrasie van 'n metaalioon in

Tabel 1: Golflengtes van die resonanslyne van die alkali-  
metale en hulle sensitiwiteit by absorpsie

Element	Golflengte nm.	Sensitiwiteit* µg/cm <sup>3</sup> /1%	Golflengte nm.	Sensitiwiteit* µg/cm <sup>3</sup> /1%
Litium	670,78	0,02	323,26	10,2
Natrium	589,00	0,004	330,23	2,2
	589,59	0,011	330,30	
Kalium	766,49	0,01	404,41	3,7
	769,90	0,03	404,72	
Rubidium	780,02	0,04	420,19	4,0
	794,76	0,11	421,56	12,0
Sesium	852,11	0,16	455,54	10,0
	894,35	0,22	459,32	40,0

\* Gegewens van Techtron, Katalogus 630/1, 1965.

oplossing word bepaal omdat die intensiteit van die uitge-  
straalde fotone 'n funksie van hierdie konsentrasie is —  
benaderd lineêr. Hierdie verband is egter afhanklik van  
die vlamtemperatuur; met verhoogde temperatuur word die  
dissosiasie van ionpare (molekules) bevorder en behoort  
'n verhoogde sein (straling) verkry te word. Dit gebeur  
ook, maar ionisasie laat die stralingsintensiteit tegelyker-  
tyd ook afneem. Soos bekend word die ionisasie-ewewig  
omskryf deur

$$k_i \cdot p_{Me} = p_{Me^+} \cdot p_{e^-}$$

waar  $p$  die partiële druk,  $k_i$  die ionisasiekonstante en die  
subskripte  $Me$ ,  $Me^+$  en  $e^-$  die metaalatome, metaalione en  
elektrone respektiewelik aandui. Om die ionisasie te ver-  
laag, moet die elektrondruk verhoog word. Dit kan gedoen  
word deur 'n maklike ioniseerbare element by te voeg. Ver-  
der sal die stralingsintensiteit van 'n alkalimetaal afhang  
van die konsentrasie van ander elemente teenwoordig.  
Schunknecht en Schinkel (93) gebruik 'n konsentrasie van  
0,5% sesiumchloried en toets die ionisasie by konsentrasies  
van 20 mg dm<sup>-3</sup> natrium en kalium elk.

In hierdie geval word die onderlinge ionisasie-onderdrukking nie in aanmerking geneem nie. Prudnikov (94) gebruik natrium om kalium se ionisasie te onderdruk en omgekeerd, maar meld nie wat die konsentrasie is nie. Manning en Capacho-Delgado (95) pas dieselfde beginsel toe by die atoomabsorpsiebepaling van kalsium en vind dat vir 'n verhoging van 100 tot 1 000  $\mu\text{g cm}^{-3}$  kalium 'n 18 persent toename in die absorbanse van kalsium is; daarenteen gee 'n verhoging van 1,0 tot 10  $\text{mg cm}^{-3}$  net 'n verdere 8 persent absorpsieverhoging. Die vraag ontstaan of hierdie toename nie weens refleksie ook is nie. Geen blankobepaling is aangedui nie.

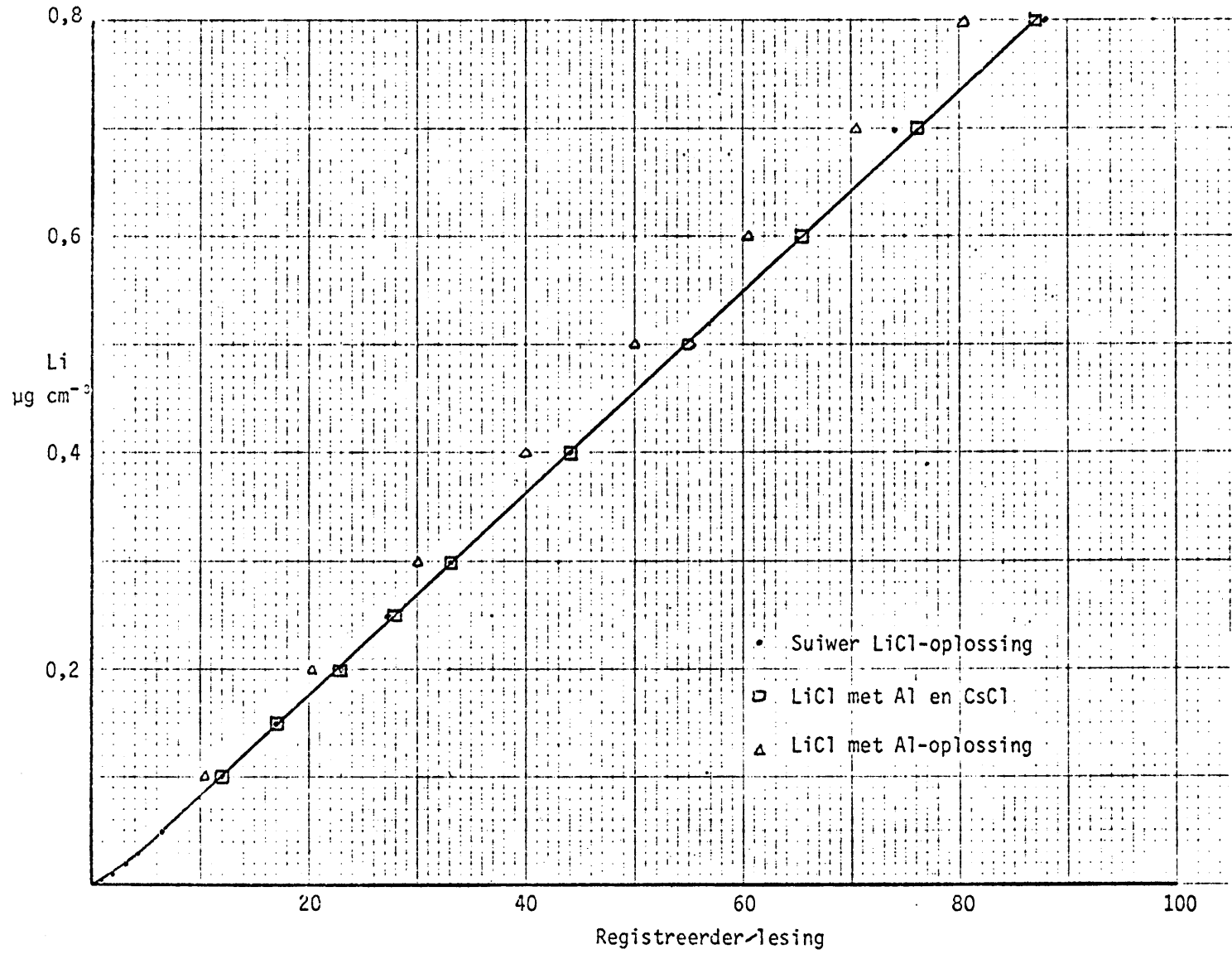
As sesiumchloried as ionisasie-onderdrukker gebruik is, is gevind dat met 5  $\text{mg sesiumchloried cm}^{-3}$  'n sein vir 'n bepaalde natrium- of kaliumsoutoplossing verkry word; 95 persent van hierdie sein word verkry as 1  $\text{mg sesiumchloried cm}^{-3}$  bygevoeg word. Omdat by die hoër konsentrasies ook meer kalium en natrium in die monster klaar teenwoordig en weens die kostefaktor, is besluit om nie 'n hoër sesiumkonsentrasie te gebruik nie.

In 'n analoë ondersoek, het Osumi en Miyake (145) die gebruik van sesium by die spektrografiese bepaling van seldsame aardes in die hoogspanningsvonk van 10 kV ondersoek. Die emissie-intensiteit van die seldsame aardes het drasties toegeneem en die toename word verklaar deur die sogenaamde knypeffek, sowel as die onderdrukking van die ionisasie.

Fig. 3.3.4.1 toon die werkskromme vir litium, sonder en met sesiumchloried en die byvoeging van aluminiumperchloraat (1,32  $\text{mg Al cm}^{-3}$  wat ekwivalent aan 25% aluminiumoksied in die monster is). Daaruit kan gesien word dat aluminium die emissie van litium effens onderdruk maar dat die byvoeging van sesium die onderdrukkende werking van aluminium ophef.

KEUSE VAN BRANDER

Koirtjohann en Pickett (96) het die gebruik van 'n lang (50 mm) stikstofoksied-asetileenvlam by emissie-analise aanbeveel en



verkry 'n deteksielimiët van beter as  $0,1 \text{ pg cm}^{-3}$  vir litium. By emissie is die gebruik van lang branders ongewoon en word meestal 'n vlam wat min of meer silindries is gebruik. Hier word 'n eenvoudige afleiding gegee, wat die effek van die vlamfatsoen op emissie intensiteit illustreer.

Walsh (97) het in sy eerste publikasie oor atoomabsorpsie die volgende vergelykings, wat atoomemissie en -absorpsie omskryf gegee.

$$\text{Emissie} \quad I_e \propto N_1 = N_0 \left( \frac{g_1}{g_0} \right) e^{-E_0/kT} \quad \dots \quad (1)$$

$$\text{Absorpsie} \quad \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = KN_0 f \ell \quad \dots \quad (2)$$

$I_e$ ,  $I_0$  en  $I$  is die uitgestraalde, invallende en deurgelate intensiteite;  $N_1$  en  $N_0$  is die aantal atome in die opgewekte en grondstate respektiewelik,  $g$  die statistiese gewigte. Die eksponensiële term is die bekende Boltzmann distribusie,  $K$  die absorpsiekoëffisiënt,  $f$  en  $\ell$  is ossilatorsterkte en absorpsiepadlengte respektiewelik. As opgelet word, is die dimensie van  $N_0$  verskillend in die bogenoemde twee gevalle. In (2) is die dimensie  $\text{cm}^{-3}$  en in (1) is dit dimensieloos. Dit bring 'n mens onder die indruk dat vlamvolume nie van belang by emissie is nie.

$$I_e \propto N_1 = kN_1 \quad (k \text{ is 'n eweredigheidskonstante})$$

Analoog met absorpsie is  $N_1$  se dimensie  $\text{cm}^{-3}$ . Dus is die dimensie van  $k \text{ cm}^3$ , dit wil sê die volume van die vlam.

Weens die klein spleet van die spektrometer, word alleen 'n klein oppervlakte van die vlam waargeneem en bly konstant as die spleetwydte nie verander word nie. Dus is die waarnemingsvolume eweredig aan die brondiepte.

$$\text{Dus} \quad I_e \propto N_1 \ell = N_0 \ell \left( \frac{g_1}{g_0} \right) e^{-E_0/kT}$$

As hierdie laaste vergelyking en die uitdrukking vir



absorpsie (vergelyking 2) beskou word, is dit duidelik dat die vlamlengte beslis 'n rol speel by die intensiteit van straling. In hierdie ondersoek is gevolglik 'n 50 mm gleuf brander gebruik. Om die branders te vergelyk, is 'n Techtron brander, silindries, 14 gate vergelyk met die 50 mm gleufbrander.

Die volgende tabel toon die waardes verkry vir 'n  $1 \mu\text{g cm}^{-3}$  litiumoplossing.

Brandertipe	Spanning op fotobuis		Emissie
	Stelling	Volt	
Gleuf	9	800	100
Silinder	12	ca 900	34

Die emissie verbeter dus met 'n faktor van meer as 3.

## STEURINGS

### A SPEKTRAAL

1. LITIUM. By 670,8 nm is die hoofsteuring die SrOH band met 'n diffuse maksimum by 671,0 nm. Dit is aangeneem dat stronsium nie te hoog in die monsters is nie, en dat die intensiteit van die molekulêre band gering is. Volgens Poluektov e.a. (98) asook Williams en Adams (99) is die spesifisiteitsfaktor 450 vir 'n fotometer met 'n spektraalbandwydte van ca. 25 nm (0,4 mm spleetwydte). Die Techtron AA-3 monochromator laat met sy Ebert-Fastie-opstelling 'n heelwat kleiner bandwydte deur. Gevolglik sal die spesifisiteitsfaktor heelwat beter wees. Gevolglik word dit nie nodig geag om kompensasie toe te pas nie. Die kalibrasiekromme behoort tot  $1 \mu\text{g cm}^{-3}$  lineêr te wees (96).

2. NATRIUM. By die 589,0/589,6 nm doeblet is daar geen lynsteurings nie. Net as gevolg van die CaO- en CaOH-bandsisteme, ontstaan steurings en is die spesifisiteitsfaktor 380

vir 'n spektrale bandwydte van 4,5 nm.

Die skalies het nie so 'n hoë kalsiumkonsentrasie relatief tot natrium nie, en weens die monochromator wat gebruik is, is hierdie steuring nie noemenswaardig nie. Die kalibrasiekromme mag egter moontlik effens afplat weens selfabsorpsie van natrium.

#### KALIUM

Kalium word die minste deur die molekulêre bande van CaO en CaOH gesteur — veral nie in die geval van die skalies nie, waar die konsentrasieverhoudings gunstig is.

#### RUBIDIUM

Met die roostermonochromator van die Techtron AA-3, is daar min spesies wat by die bepaling van rubidium by 780,0 nm steur.

Moontlik kan die CrO-bande vanaf 777,8 nm steur. Lantaan vorm ook sterk oksiedbande vanaf 740,3 nm en sal dus steur; die analitiese oplossing, wat vir die atoomabsorpsiometriese bepaling van kalsium gebruik word, kan dus nie vir die rubidiumbepaling gebruik word nie as lantaan bygevoeg is vir onderdrukking van fosfaat op kalsiumsoutesteuring.

In vergelyking met die elemente natrium en kalium blyk dit uit die literatuur dat die analitiese metodes van litium en rubidium baie minder ondersoek is; dit mag daaraan te wyte wees dat eersgenoemdes so 'n belangrike rol in biologiese sisteme speel.

#### B. ANDER STEURINGS

Die steuring weens ionisasie en die onderdrukking deur sesiumione is voorheen alreeds bespreek.

Daar is ander metaalelemente, wat 'n onderdrukkende effek

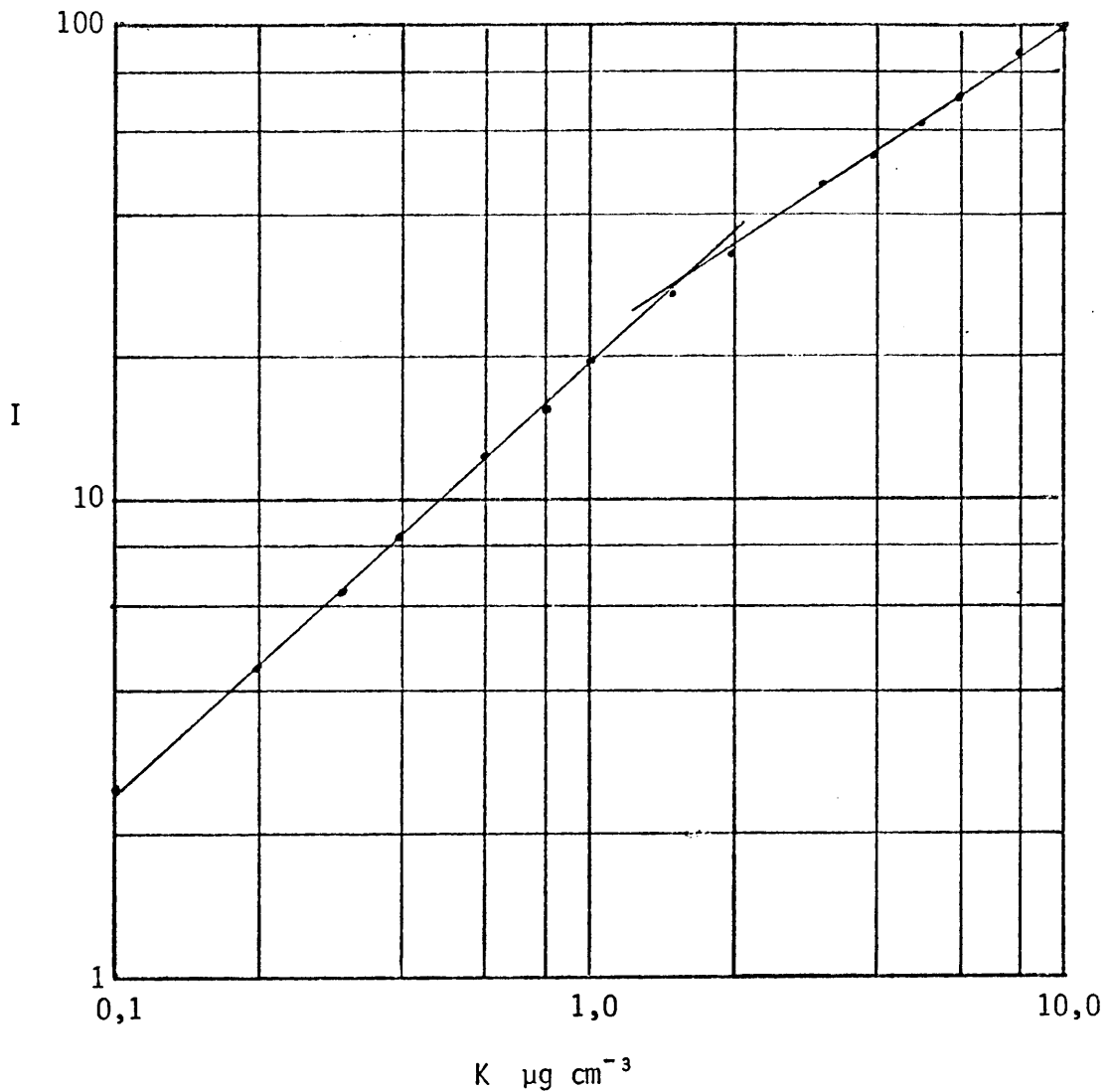
op sekere alkali metale het. Uit die literatuur is die volgende tabel saamgestel:

Steuringselement	Konsentrasie mg/cm <sup>3</sup>	Ekwivalente persentasie in monster	Persentasie steuring
Vir 10 µg cm <sup>-3</sup> litiumione			
Al	2	67	-24
Mg	2	33	-32
Ca	0,2	3	+14
Vir 10 µg cm <sup>-3</sup> natriumione			
Mg	1	16	-15

Ander elemente steur nie meer as 5% nie. Die groot steuring van aluminium op litium is nie 'n spektrale steuring nie, maar 'n chemiese. Litium is die mins metallieke van die alkalimetale en vorm in die vlam dus analoog met die aard-alkalies 'n aluminaat met aluminium soos dié verskynsel deur Pungor (101) verduidelik is.

Soutsuur is 'n verbinding wat by alle alkalimetale 'n verlagings van die emissie van die metaalatome gee. Omdat hierdie suur nie gebruik word nie, is geen verdere ondersoek ingestel nie. Grove, Scott en Jones (100) verklaar die onderdrukking weens die termies stabiele chloriede wat in die vlam vorm.

Om te bepaal by watter konsentrasiegebied selfabsorpsie in die lang vlam sal plaasvind, is die intensiteit vir verskillende konsentrasies bepaal en gestip; 10 µg cm<sup>-3</sup> vir elke metaal is as kalibrasie-oplossing gebruik. In Fig. 3.3.4.2 word die kromme vir kalium gegee. Hieruit is dit duidelik dat die oplossing verdun moet word tot minder as 2 µg cm<sup>-3</sup> om 'n lineêre werkskromme te verkry. Die fatsoen van hierdie kromme is identies met groeikrommes in astrofisika en is deur Winefordner *et al.* (143) verklaar. Soortgelyke krommes word ook in die Beckmann-handleiding (103) aangegee.



Figuur 3.3.4.2 Verhouding van intensiteit teen kalium-konsentrasie.

#### STROOILIG

As die konsentrasie van natriumsout in 'n bepaalde oplossing byvoorbeeld hoog is, mag van hierdie lig in die monochromator verstrooi word om sodoende op die fotovermenigvuldigingsbuis te val. By die golflengte van die element waarvoor ge-analiseer word, word 'n addisionele donkerstroom verkry. Dit gee 'n foutiewe instrumentele registrering. Hierdie effek word met behulp van filters uitgeskakel en terselfdertyd word die tweede orde van die vlam se straling ook uitgeskakel.

## METODE

## REAGENSE

Sesiumchloried ( $8 \text{ mg cm}^{-3}$ ) Merck, Suprapur.  
Weeg 10,14 g sesiumchloried, CsCl, los in ioonvrye water op en verdun tot  $1 \text{ dm}^3$ .

## APPARAAT

Techtron AA-3 atoomabsorpsiespektrometer, met AA-4 uitlees-sisteem, MK-2 kapper en 50 mm stikstofoksiedasetileen HS brander, van Techtron Edms. Bpk., Melbourne Australië.

Vloeimeter: Model 1100  
GEC-Elliott Process Instruments, Bpk. Croydon,  
Brittanje.

Registreerder: W.W.110 van W + W Electronic Inc., Basel.  
Monsternemer: Model A-44 van Scientific Instrument Services, New Addington, England.  
Filters: G.K. Turner Associates, Palo Alto, California.

Hierdie filters sny die ligenergie skerp af. Die transmissie styg van 10 tot 80% binne 17 tot 70 nm. Die hoogste transmissie is meestal beter as 82%.

Pipet: Graad A. Technicon.  
Maatflesse: Polipropileen.  
Oordragpipet: Makrostel van Oxford Laboratories.

## APPARAATOPSTELLING

- i) Die saamgeperste lug word deur 'n skuimrubbergevulde silinder gelei. Sodoende word olie en stofpartikels verwyder. Die silinder is aan die verstuiwer gekoppel, maar daartussen is 'n tipe R182 drukreguleerklep. Hierdie kleppe word voorsien deur 'n druk van ca 25 pvd. en die uittredende druk is 20 pvd. (138 kPa).

S.I. eenhede word nie hier gebruik nie, omdat die Techtron apparaat nog in die ou eenhede gekalibreer is.

- ii) Die asetileentoevloei word bo en behalwe die druk-reguleerder by die gassilinderkop ook met 'n tipe R182 reguleerder gestabiliseer. Hierdie reguleerder hou die gasvloei heelwat konstanter en stabielier; die gebruik daarvan verminder die vlamgeruis heelwat.

Die vlam wat gebruik is was stoïgiometries, en die hoogte daarvan was nie krities nie. In Tabel 2 word die ander instrumentele parameters, wat gebruik is gegee.

#### VERWYSINGSOPLOSSING

Om die stabiliteit van die apparaat tussen monsters te toets word oplossings berei wat 'n registreerderuitwyking van 50% gee.

Tabel 2: Instrumentele parameters

	Litium	Rubidium	Natrium	Kalium
Spleetwydte $\mu\text{m}$	150	150	50	100
Filter-nr.	16	23A	2A12	16
Golflengte nm	670,8	780,0	589,6	766,5
Registreerder, spanning vir volle uitwyking mV	2,5	5,0	10	10

Elke tiende monster is so 'n verwysingsoplossing. Indien die uitwyking nie met die voorafbepaalde hoeveelheid ooreenstem nie, word die monsterneming gestaak, en die standaardisasie herhaal. As die norm nie bereik is nie, moet die oorsaak bepaal word. Dit is meestal 'n verstopping in die verstuiwer of die monochromatorverskuiwing weens temperatuurfluktuasie. Om te verseker dat die apparaat

weer goed funksioneer, word die kalibrasie herhaal.

#### KALIBRASIE

Die volgende oplossings is berei:

Droog litiumkarbonaat by  $150^{\circ}\text{C}$ . Weeg 133 mg daarvan uit, voeg soutsuur drupsgewyse by, totdat die oplossing suur is en verdun tot  $250\text{ cm}^3$  ( $100\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Met die Agla-mikroburet, plaas deelvolumes hiervan in  $50\text{ cm}^3$  maatflesse, voeg  $5\text{ cm}^3$  van die  $8\text{ mg cm}^{-3}$  sesiumchloried oplossing by en verdun tot merk. Bewaar in 'n plastiek-bottel. Hierdie oplossing is  $0,1$  tot  $1\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$  litium (Li). As verwysing word die  $0,5\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$  Li oplossing gebruik.

#### NATRIUM, KALIUM EN RUBIDIUM

By  $200^{\circ}\text{C}$  droog natrium-, kalium- en rubidiumchloried (Merck, Suprapur).

Weeg hiervan 254,2 mg NaCl, 190,7 mg KCl en 141,5 mg RbCl uit, los op en verdun tot  $1\text{ dm}^3$ . Bewaar in 'n plastiek-bottel. Hier is elke metaalioonkonsentrasie  $100\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Die verdere voorbereiding is net soos vir litium.

#### METING

Plaas van die verwysingsoplossing sodat dit opgesuig word en registreer die sein. Met behulp van die hoogspanning en versterking word die instrument op die vooraf vasgestelde waarde ingestel. Om te bepaal of die monochromator op die piekgolflengte ingestel is, word die rooster effens links of regs gedraai om die maksimale uitwyking te kry. As die golflengte ge-optimeer is, herhaal die instelling met die versterker, tot die vooraf vasgestelde emissiewaarde weer verkry word.

## KALIBRASIE

Plaas ca. 3 cm<sup>3</sup> van die kalibrasie-oplossing in die houers van die meganiese monsternemer. Skakel aan en registreer die spanning wat deur die uitstraling veroorsaak word. Kontroleer deur elke vyfde houer met verwysingsoplossing te vul. Trek die werkskromme.

## METING

Plaas ca. 3 cm<sup>3</sup> van die monsteroplossings soos bo. Maak elke tiende monster 'n verwysingsoplossing. Verkry die emissie van elke oplossing en bepaal die alkalimetaalinhoud van die monster.

## RESULTATE

In die Figure 3.3.4.3 tot 3.3.4.5 word die werkskrommes vir rubidium, kalium en natrium gegee. Daaruit en uit Fig. 3.3.4.1 vir litium is dit duidelik dat 'n goeie korrelasie verkry word.

Die resultate verkry, word in Tabel 3 gegee. Hierdie is gemiddelde waardes van duplikaatbepalings. Uit hierdie tabel is dit duidelik dat die bepaling van die alkalimetale deur vlamemissie akkurate resultate lewer. Die byvoeging van sesiumchloried is egter 'n voorvereiste.

## BESPREKING

Om 'n lineêre werkskromme vir kalium en natrium te verkry moet die oplossing baie verdun word. As gevolg daarvan word 'n verdunningsfout gemaak maar die lineariteit van die werkskromme kompenseer daarvoor. Hierdie verdunning is met behulp van die Oxford-oordragpipet en polipropileenmaatflesse gedoen. Die benodigde hoeveelheid sesiumchloried is bygevoeg.

Indien hierdie oplossing ook vir die natriumbepaling gebruik word, word 'n redelike hoë blankowaarde verkry. Hierdie blankowaarde is hoogs waarskynlik te wyte aan natriumione in



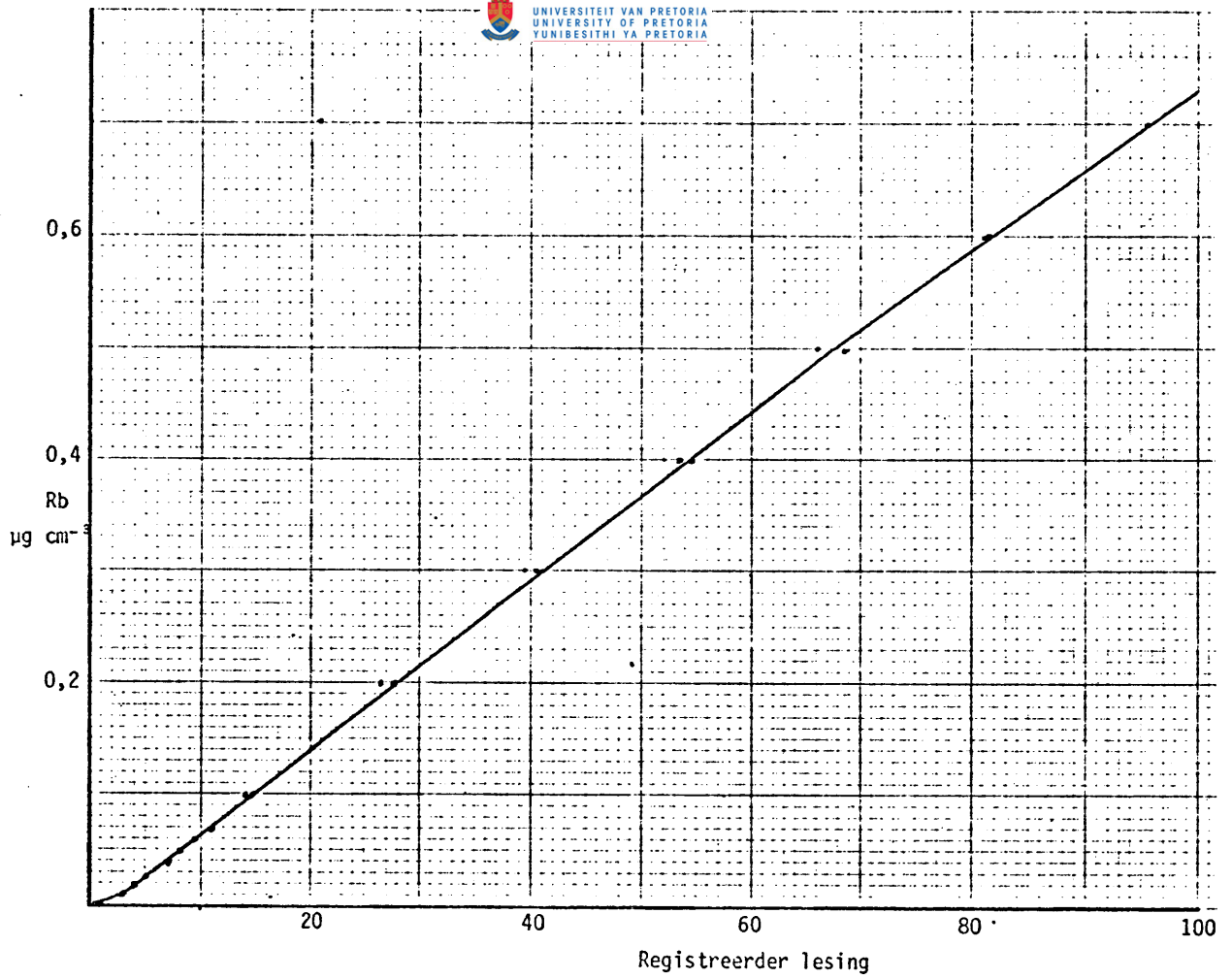
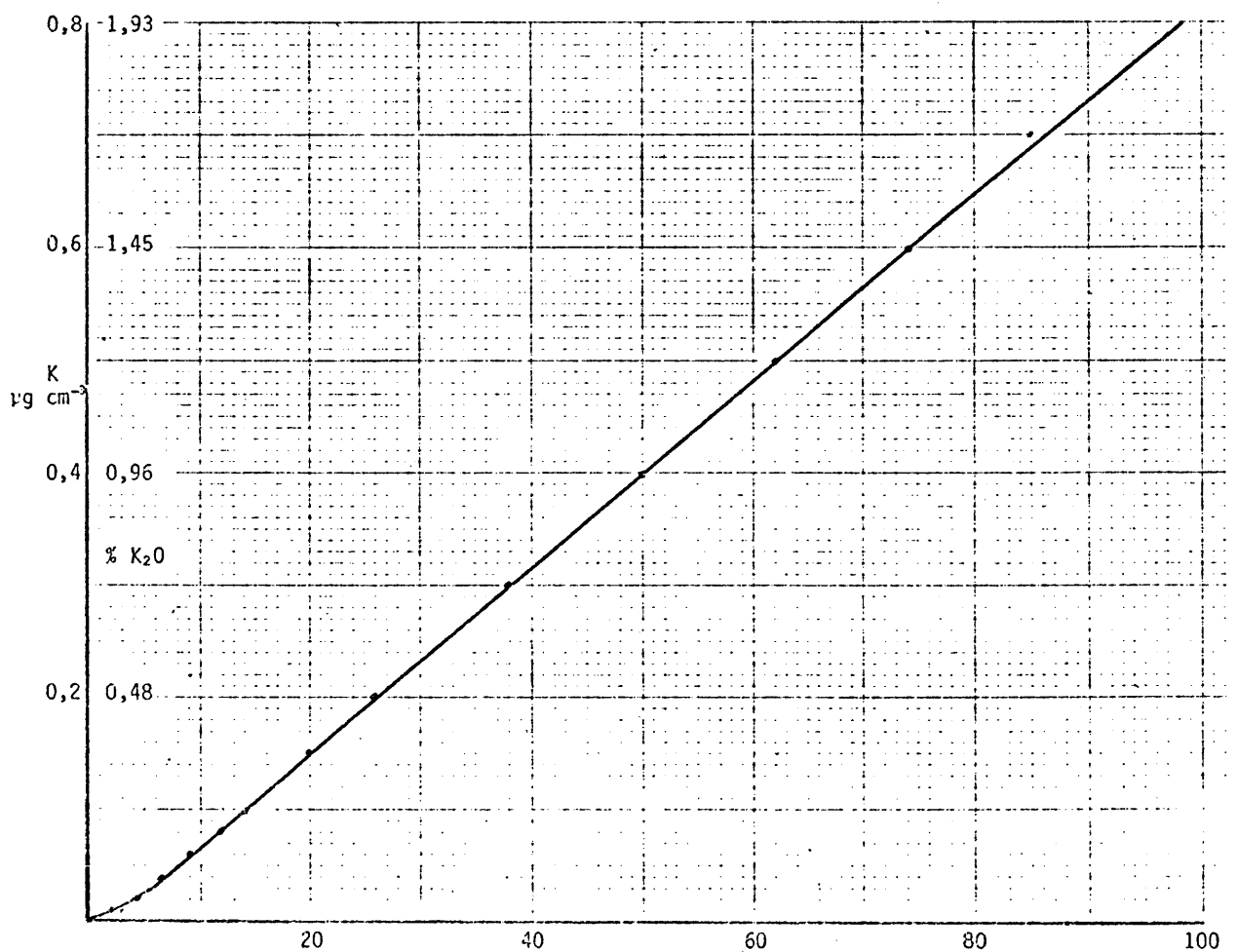


fig. 3.3.4.3 Werkskromme vir rubidium



die water sowel as die perchloorsuur wat gebruik word om die monster mee op te los.

Indien glasmaatflesse gebruik word, is bevind dat die natriuminhoud 'n funksie van tyd is deurdat die glas geleidelik oplos. Poliprôpileenmaatflesse is gevolglik in plaas van glas gebruik, alhoewel beweer word dat die presisie dan nie so goed is nie.

Om te vermy dat hierdie blankowaarde 'n aansienlike deel van die straling uitmaak, is die eerste verdunde oplossing vir die natriumbepaling gebruik, hoewel die werkskromme dan by hoër konsentrasies dan effens afplat is nogtans akkurate resultate verkry.

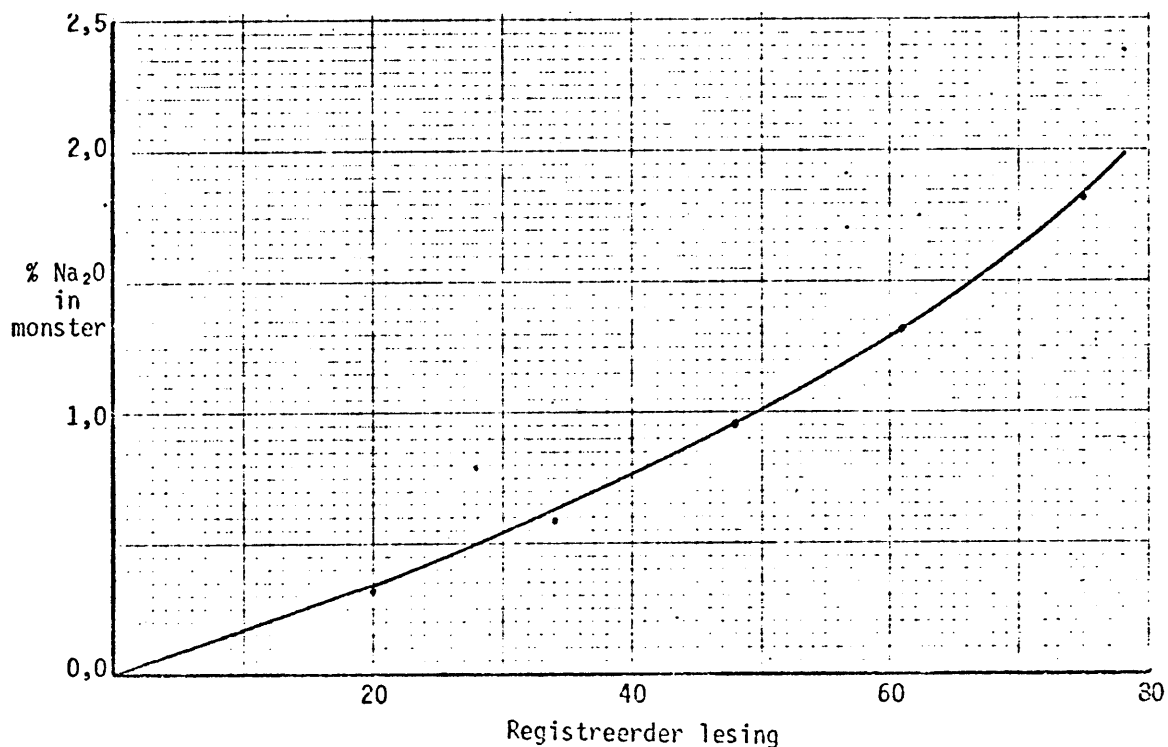


fig. 3.3.4.5 Werkskromme vir natrium

Tabel 3: Resultate

Monster Nr.	Persentasie K <sub>2</sub> O		Persentasie Na <sub>2</sub> O		Li (µg g <sup>-1</sup> )		Rb (µg g <sup>-1</sup> )	
	Analise	Sert. waarde	Analise	Sert. waarde	Analise	Sert. waarde	Analise	Sert. waarde
Nim D	0,04	0,02	0,05	0,04				
G	x		x					
S	x		0,32	0,43				
N	0,259	0,25	1,46	2,46				
D	0,08	0,09	0,30	0,36				
L	x		xx 3,46	3,36				
GA	x		xx 3,41	3,55	92	100	xx 157	175
GR	x		xx 3,78	3,80	62	55	xx 160	175
GH	x		xx 3,86	3,80	37	42	x	390
BR	1,30	1,40	xx 3,01	3,05	8	12	42	45
G2	x		x		47	43	xx 212	234
G SP-1	x		xx 2,82	2,88	34	36	x	
AGV-1	xx 2,78	2,89	x		10	12	82	89
DCC-1	xxx		xxx		xxx		xxx	-
DTS-1	xxx		xxx		xxx		xxx	
BCR	1,62	1,68	xx 3,15	3,31	21	17	70	73

x = inhoud te hoog

xx = oplossing van monster vir verder 1:1 verdun

xxx = konsentrasie te laag om op bogenoemde metode te kan bepaal.

VERWYSINGS

91. GARDNER, K.: "Alkali Metals" in "Comprehensive Analytical Chemistry" Vol. 1c, 9-55 red: Wilson C.L. Wilson C.L. Elsevier, Amsterdam, 1962.
92. MAVRODINEANU, R., BOITEUX, H.: "Flame Spectroscopy" Wiley, New York, 1965.
93. SCHUHKNECHT, W., SCHINKEL, H.: Z Anal. Chem., 194 (1963) 161.
94. PRUDNIKOV, E.D.: Zh. Anal. Khim., 20 (1965) 40 Eng. vertaling bl. 34.
95. MANNING, D.C., CAPACHO-DELGADO., L.: Anal. Chim. Acta, 36 (1966) 312.
96. KOIRTYHANN, S.R., PICKETT, E.E.: Spectrochim. Acta, 233 (1968) 235 en 673.
97. WALSH, A.: *ibid*, 7 (1955) 108.
98. POLUEKTOV, N.S., KONONENKO, L.I., NIKONOVA, M.P.: Zh. Anal. Khim., 12 (1957) 10.
99. WILLIAMS, J.P., ADAMS, P.B.: Am. Ceram. Soc., 37 (1954) 306.
100. GROVE, E.L., SCOTT, C.W., JONES, F.: Talanta, 12 (1965) 32.
101. PUNGAR, E., SZAS, A.: *ibid*, 16 (1969) 269.
102. WINEFORDNER, J.D., MCGEE, W.W., MANSFIELD, J.M., PARSONS, M.L., ZACHA, K.E.: Anal. Chim. Acta, 36 (1966) 25.
103. BECKMAN: Instruments, Inc. Bulletin 334.
104. OSUMI, Y., MIYAKE, Y.: Z. Anal. Chem., 264 (1973) 8.

### 3.3.5 MAGNESIUM EN KALSIUM

#### VOORKOMS

Volgens Ahrens (21) is die magnesium-en kalsiuminhoud in die aardkors respektiewelik, 1,95 en 4,2 persent. Turekian en Wedepohl (105) se bevinding is dat skalies 1,5% magnesium bevat.

In ander gesteentes soos die karbonate is die aardalkalie-inhoud egter baie hoër. Hierdie twee elemente kom baie algemeen voor en wel net in 'n chemiese gebonde toestand.

#### BEPALING

Die analitiese aspekte vir magnesium is deur Wengert, Reigler en Carlson (110) saamgevat; net so is die metodiek vir kalsium deur Turekian en Bolter (111) verwerk. Die klassieke analitiese metodes kan as volg verdeel word:

##### 1. GRAVIMETRIESE METODES

As presipiteermiddel vir magnesium word of fosfaat of 8-hidroksiekinolien en sy meer spesifieke analoog, 2-hidroksie-1-naftaldehyd (106) gebruik. Vir kalsium word nog die bekende oksalaat gebruik.

Skeidings moet egter nog toegepas word omdat die reagens nie selektiewe presipiteermiddels is nie.

##### 2. VOLUMETRIESE METODES

Die massa van bogenoemde presipitate kan volumetries bepaal word, maar die proses van filtrering is uitgeskakel deur die gebruik van die direkte chelatometriese titrasie. Oorspronklik is hierdie chelate toegepas om kalsium-en magnesiumione te bepaal, en die pioniers op hierdie gebied het die metode deeglik ondersoek (107-109). Die belangrikheid van hierdie metodes kan nie genoeg beklemtoon word nie en

in die literatuur verskyn daar nog gereeld publikasies oor modifikasies en veranderings wat aangebring is, soos die gebruik van meer selektiewe chelate sowel as nuwe indikatore.

Hierdie titrasies is nie selektief nie, en soos voorheen by aluminium, afdeling 3.3.2 bespreek, moet skeidings uitgevoer word; indien magnesium en kalsium die makrobestanddeel van 'n gesteente is, soos in die geval van die karbonate, kan die steuringselemente gepresipiteer word.

As die steuringselemente egter oorwegend is moet 'n dubbele of meervoudige presipitasie uitgevoer word. In baie gevalle is hierdie skeidingsmetode egter ontoereikend en moet ander skeidingstegnieke gebruik word.

Nieteenstaande hierdie probleme, is daar na die mening van hierdie outeur nie 'n beter metode om kalsium- en magnesiumione te bepaal nie. Die titrasie kan vinnig uitgevoer word en die reaksie is stoïgiometries.

Onderzoek is ingestel om die kwikelektrode te gebruik by die eindpuntvasstelling. 'n Fotometriese titrasie is nie oorweeg nie, omdat magnesiumione gemaskeer word as die magnesiumhidroksiedpresipitaat; hierdie neerslag veroorsaak 'n geruis by die registrering van die absorbansie.

'n Instrumentele tegniek moet toegepas word om die eindpunt te bepaal. Indien aanvaar word dat die monster byvoorbeeld 1% Ca bevat en dat 1 g hiervan opgelos en tot 100 cm<sup>3</sup> verdun is, dan sal 'n deelvolum van 5 cm<sup>3</sup> ekwivalent aan 1 cm<sup>3</sup> 0,01 molare chelaatoplossing wees. Om 'n 1% presisie te kan bereik, moet die eindpunt tot  $\pm 0,01$  cm<sup>3</sup> bepaal kan word. Visueel is dit problematies, indien nie onmoontlik nie.

Reilley en Schmid (112) het die kwikelektrode ontwikkel maar net EDTA as komplekseerder gebruik. As die moontlikheid van 'n selektiewe titrasie oorweeg word moet 'n komplekseerder gebruik word waarvan die stabiliteit tussen kalsium en magnesium 'n groter verskil het as wat die geval vir EDTA

is, EGTA, etileenglikolbis-(2-amino-eteleeter)-tetrasynsuur, is moontlik toepaslik, soos uit Tabel 1 gesien kan word.

Tabel 1: Vormingskonstantes van Kalsium en Magnesium met aminokarboksielsure (128)

Ioon	log $k_{ML}$			
	EDTA	EGTA	DTPA	DCTA
Ca <sup>2+</sup>	10,7	11,0	10,6	12,5
Mg <sup>2+</sup>	8,7	5,2	9,3	10,3

'n Tipiese titrasiekromme met die kwikelektrode as indikator, word in Fig. 3.3.5.1 gegee. Die metode van eindpunt-bepaling word ook aangedui, naamlik die halveerlyn tussen die raaklyne aan die kromming van die potensiogram.

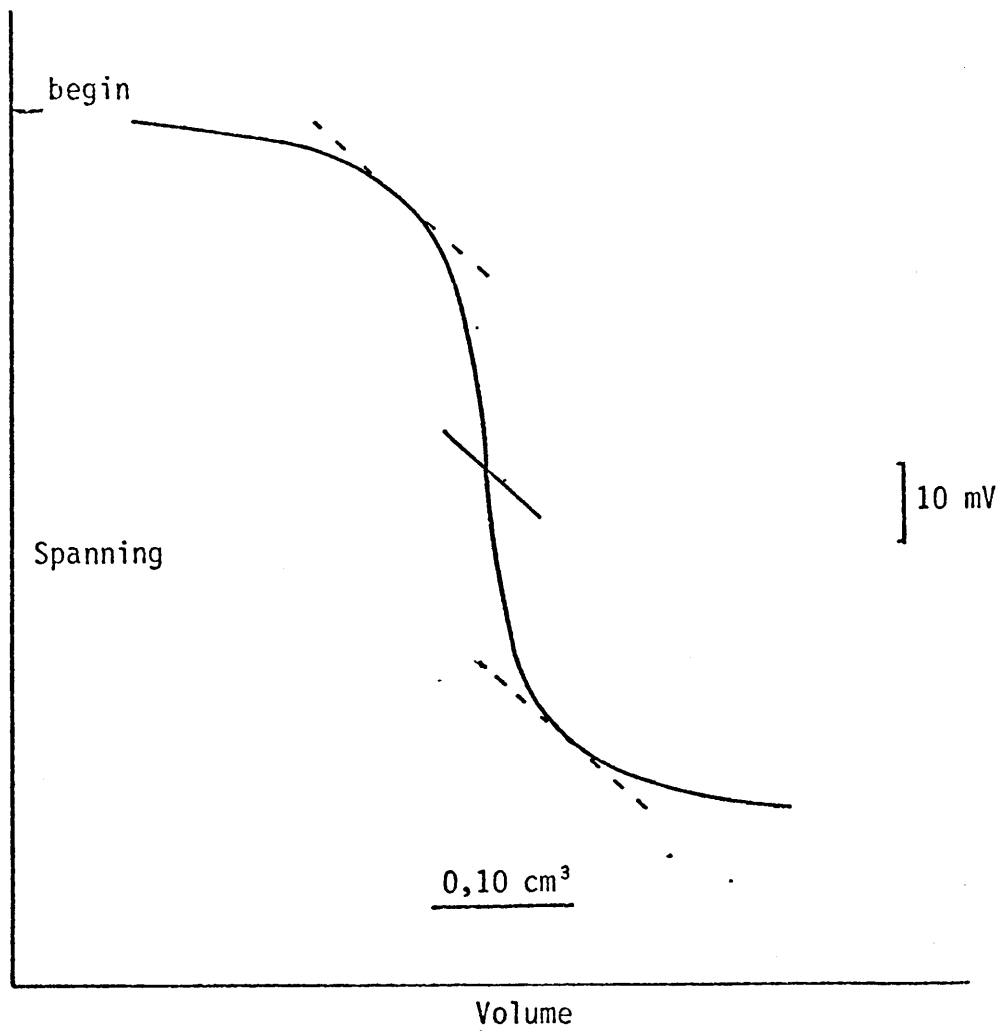


fig. 3.3.5.1 Potensiogram in die omgewing van die

Om die herhaalbaarheid te bepaal, is 8 monsters van die kalsiumoplossing, elk 5,00 cm<sup>3</sup>, met die EGTA oplossing bepaal.

Gemiddelde volume EGTA was 0,7135 cm<sup>3</sup>  
 met geskatte standaard afwyking 0,0027 cm<sup>3</sup>

Daar was twee skynbare uitskieters van 0,718 en 0,717 cm<sup>3</sup>. Indien hulle uitgelaat word, is die gemiddelde volume 0,7122 cm<sup>3</sup> met geskatte standaardafwyking van 0,0013 cm<sup>3</sup>. Relatief 0,19%.

Hierdie is uitstekende waardes vir 'n semimikrometode maar die resultaat kan nog verbeter word indien die potensiograaf met 'n pulsburet toegerus kon gewees het. Die meganiese koppeling veroorsaak tog 'n klein fout by die buretinstelling aan die begin van die titrasie. 'n Blankobepaling is gedoen en is as 0,035 cm<sup>3</sup> gevind. Dit was nie duidelik of dit werklik 'n blanko of skynbaar net 'n stabilisering van die endpoint is nie.

Om dit te onderskei, is 'n reeks monsters van 1,00 tot 10,00 cm<sup>3</sup>, in 1,00 cm<sup>3</sup> trappe van die 1,134 x 10<sup>-3</sup> molare kalsiumperchloraatoplossing geneem, die pH tot 9,1 met ammoniakbuffer ingestel en die titrasie met 0,008 M EGTA uitgevoer.

Tabel 2: Korrelasiewaardes vir die semimikrotitrasie van kalsium met EGTA

	A	B	C
Korrelasie	0,99991	0,99995	1,0000
Helling	0,14201	0,14234	0,14175
Afsnit	0,0027	0,0011	0

A = Alle waardes

B = Uitskieters weggelaat

C = teoreties.

Die korrelasie is uitstekend maar die afsnit is effens hoog.



Die helling  $0,142 \text{ (cm}^3 \text{ } 0,008 \text{ M EGTA per cm}^3 \text{ } 1,134 \times 10^{-3} \text{ M Ca(ClO}_4)_2)$  wyk van die teoretiese waarde af omdat die EGTA, sonder enige droging as 'n primêre standaard geneem is. Soos gesien kan word is die waardes ca  $0,28\%$  te hoog; hierdie geringe afwyking kan deur vog in die EGTA veroorsaak wees. Vir 'n suiwer kalsiumsoutoplossing is dit dus 'n ideale metode om klein hoeveelhede en lae konsentrasies van kalsium te bepaal.

Die ondersoek is nie verder gevoer nie omdat die effek van magnesium eers bepaal moes word; een stap wat oorweeg moet word, is om die stoïgiometriese geldigheid van die titrasie te bepaal. Daarvoor moet die EGTA teen 'n primêre standaard gestandaardiseer word. Die kommissie V3 van die I.U.P.A.C. het die Analitiese Metode Komitee in 1968 versoek om die moontlikheid te ondersoek om primêrestandaardmateriaal vir kompleksimetriese titrasie voor te stel. Hierdie komitee het sy verslag in 1975 uitgebring (127) en met enkele wysigings kan hierdie aanbevole metode verander word om EGTA te standaardiseer en dan die waardes met die standaard kalsium te vergelyk. Sodoende kan 'n eenduidige beslissing verkry word wat die blankolesing veroorsaak. Magnesium bind ook in 'n sekere mate met EGTA; die logaritme van die vormingskonstante van die magnesiumkompleks is  $5,2$  in verhouding tot kalsium se waarde van  $11,0$ . In Tabel 3 word die volume EGTA aangegee as oormaat magnesium teenwoordig is.

Tabel 3: Toename in titrasiewaardes in die teenwoordigheid van magnesium

$5,00 \text{ cm}^3 \text{ } 1,134 \times 10^{-3} \text{ M Ca(ClO}_4)_2$  is gebruik

$\text{cm}^3 \text{ } 0,05 \text{ M magnesium bygevoeg}$	$\text{cm}^3 \text{ } 0,0128 \text{ M EGTA}$	Ca : Mg
0	$0,444 ; 0,443$	1 : 0
1	$0,443$	1 : 44
3	$0,450$	1 : 132
5	$0,470$	1 : 220

Uit Tabel 3 kan gesien word dat die groot magnesiumoormaat nie 'n wesentlike verskil maak nie, behalwe as die molêre verhouding Mg:Ca groter as 50 word. Daar moet egter op gelet word, dat die fatsoen van die kromme platter word, met 'n moontlike verswakking van die endpuntpresisie soos in Fig. 3.3.5.2 gesien kan word.

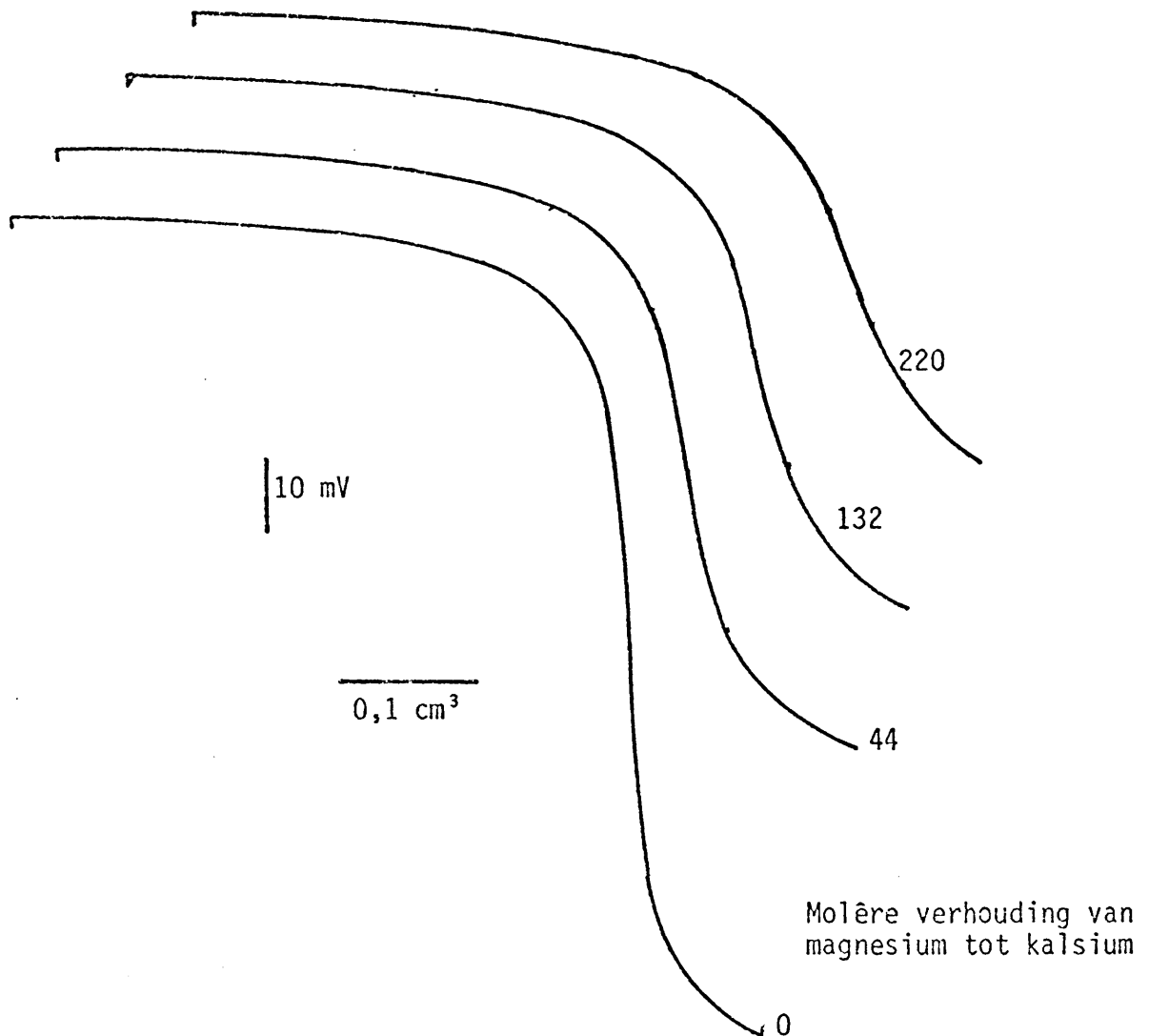


fig. 3.3.5.2 Potensiogramme vir kalsium met EGTA titrasie. Molêre verhouding van Mg:Ca word aangegee.

Hiermee is bewys dat kalsium in teenwoordigheid van 'n groot magnesiumoormaat' deur 'n chelatometriese titrasie bepaal kan word.

#### MAGNESIUM BEPALING

Die titrasie van magnesium word na die titrasie van kalsium met EGTA, deur 'n tweede komplekseerder getitreer. Hierdie tweede kompleksoon moet (a) kalsium net so heg as wat die EGTA binding is, bind en (b) die magnesium volledig bind. Dus is kalsium deur die EGTA gemaskeer en kan die magnesium deur EDTA of ander kompleksone gebind word.

In Tabel 4 word die vormingskonstantes vir verskeie kompleksone gegee en daaruit blyk dat EDTA en DTPA die geskikstes sal wees maar dat DCTA ook moontlik gebruik kan word. As die nêwerekoeffisiënt,  $a_H$ , (128) ook in aanmerking geneem word, word 'n meer realistiese waarde van die konstantes verkry.

$$\log k^1 = \log k - \log a_H$$

( $k^1$  = kondisionele en  $k$  = "termodinamiese" vormingskonstante).

Tabel 4: Kondisionele vormingskonstantes vir kalsium en magnesium-aminokarboksielsuurkomplekse by pH = 9

	EGTA	EDTA	DTPA	DCTA
Ca <sup>2+</sup>	10,1	9,3	8,9	9,7
Mg <sup>2+</sup>	4,3	7,3	7,6	7,5

DTPA = dietileentriamien pentasynsuur

DCTA = 1,2-diaminosikloheksaantetrasynsuur

Hieruit volg, dat enige van die ander komplekseerders gebruik kan word om die magnesium te titreer — nie een van hulle sal kalsium uit die gemaskeerde Ca-EGTA kompleks onttrek nie.

Endpuntwaarneming kan op twee maniere geskied

- (i) Potensiomeries, soos by kalsium met behulp van die kwikelektrode of
- (ii) spektrofotometries, en as indikator word kalmagiet gebruik (129-130).

Laasgenoemde metode is ondersoek. 'n Suiwer  $9,54 \times 10^{-4}$  M magnesiumpchloraatoplossing is met die drie komplekseerders getitreer by 'n ongekontroleerde pH van ca. 9.

Vir EDTA is die volgende triplikaatwaardes verkry: 0,981; 0,982 en 0,980  $\text{cm}^3$   $1,48 \times 10^{-2}$  M EDTA. By ander porsies van die magnesiumoplossing is 1,0; 2,0 en 5,0  $\text{cm}^3$  0,008 m EGTA bygevoeg en die titrasie is herhaal.

In Tabel 5 word die resultate gegee.

Tabel 5: Die effek van EGTA op die akkuraatheid van die magnesiumbepaling

$\text{cm}^3$ 0,008 m EGTA bygevoeg	Verhouding EGTA: ander kompleksoon	$\text{cm}^3$ EDTA	Persentasie afname	* $\text{cm}^3$ DCTA	* $\text{cm}^3$ DTPA
0	0	0,981	-	0,981	0,981
1	0,56	0,973 $\pm$ 0,003	0,81	0,972	0,973
2	1,13	0,953 $\pm$ 0,002	2,8	0,958	0,946
5	3,03	0,900 $\pm$ 0,007	8,2	0,925	0,922

\* Omdat die konsentrasies van hierdie twee oplossings nie dieselfde as die EDTA was nie, is die volumewaardes genormaliseer tot dié van EDTA. Die titrasies van DCTA en DTPA is net enkel gedoen om die moontlikhede vir die bepaling te ondersoek

In Fig. 3.3.5.3 word die fatsoen van die fotometriese titrasiekromme aangegee. Daaruit is dit duidelik dat die oormaat EGTA vermy moet word; dan sal die akkuraatheid heelwat beter wees.

Die skeiding van yster en aluminium is ondersoek en die

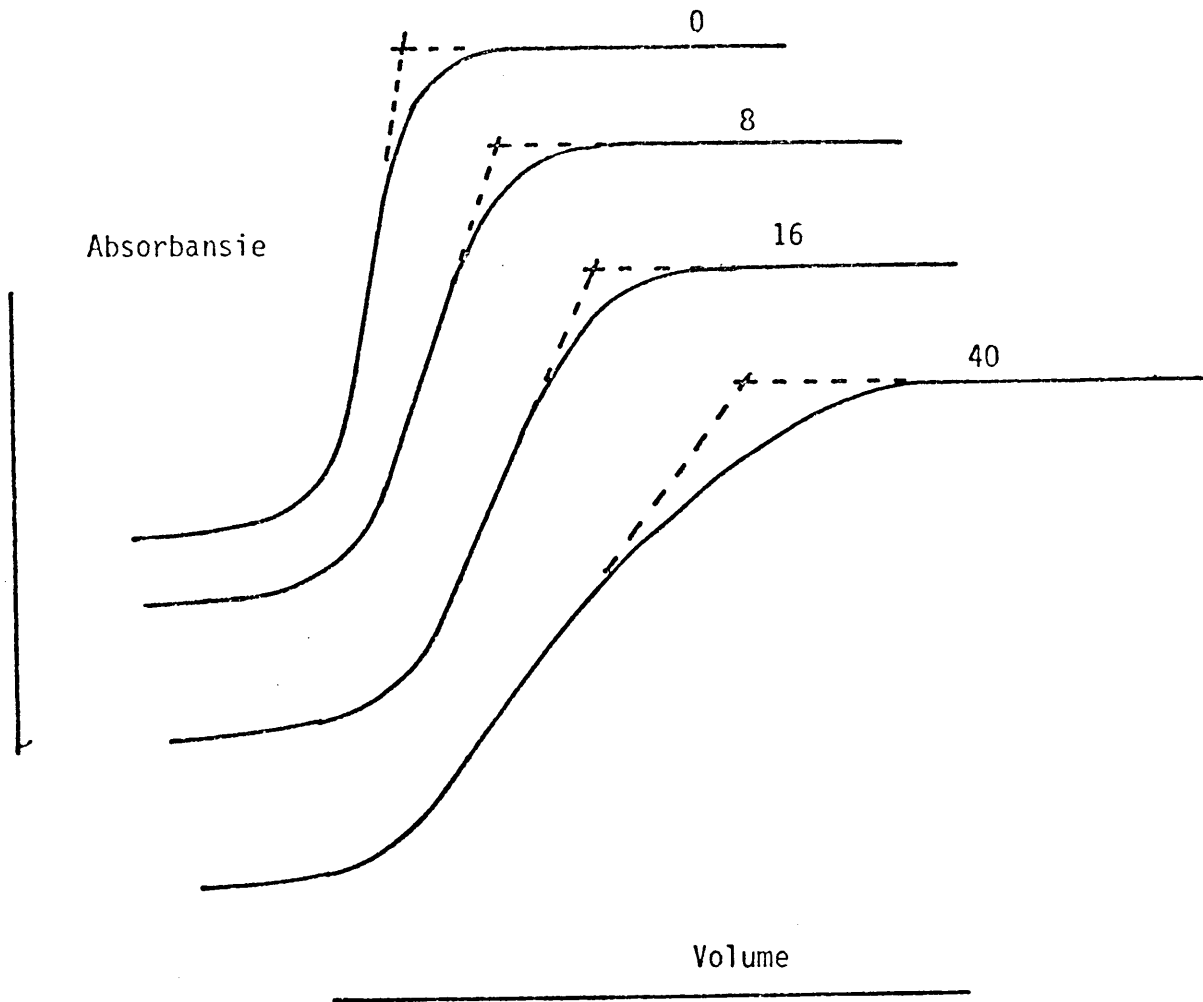


fig. 3.3.5.3 Fotometriese titrasiekrommes van magnesium met EDTA. Oormaat EGTA word aangegee.

gebruik van 8-hidroksiekinolien in chloroform is toegepas. Hierdie metode is egter omslagtig. Gevolglik is verdere ondersoek gestaak. Indien die skeidings makliker soos met ionuitruiling gedoen kan word, kan hierdie semimikrometodes wel deeglik met 'n hoë presisie en akkuraatheid toegepas word.

Aangesien die chelatometriese analise getoon het dat die aardalkali's nie vinnig bepaal kan word nie en dat die skalies maar min kalsium en magnesium bevat, is besluit om hierdie elemente deur atoomabsorpsie te bepaal.

## KALSIUM

In die groot aantal publikasies, wat oor die spektrometriese bepaling van kalsium verskyn het, word die steurings van fosfaat, silikaat, aluminaat en ander spesies wat òf chemies met kalsium in die vlam reageer òf moeilik geatomiseer word, vermeld. Om hierdie reaksie te minimiseer kan die absorpsie in die kouer sone, hoog op in die vlam, bepaal word. Die sensitiwiteit is dan egter laag; vir daardie rede moet verkieslik net bokant die primêre reaksiesone van die vooraf gemengde laminêre vlam gemeet word. Hierdie gebied is die warmste sone in die vlam en die chemiese verbindingsreaksies word geëlimineer deur die byvoeging van vrystellers soos lantaan of stronsiumnitraat (114-119). Indien die stikstofoksied-asetileenvlam gebruik word (120, 121) is gevind dat die steurings wat by lug-asetileen voorkom heelwat minder is.

## MAGNESIUM

Allan (122) het die eerste toepassing van atoomabsorpsie, te wete die bepaling van magnesium, bekend gemaak. Aanvanklik is net lug-propaan en koolgas-lugbranders gebruik. Hierdie koue vlamme is minder sensitief as die lug-asetileenvlam maar is minder aan steurings onderworpe. In resente publikasies word die gebruik van stikstofoksied-asetileenvlam aanbeveel, maar Amos en Willis (120) vind dat die sensitiwiteit dan  $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  in vergelyking met  $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  Mg in die lug-asetileenvlam is.

Omdat steurings in die eersgenoemde vlam minder is, is besluit om dié vlam vir die magnesiumbepaling te gebruik.

## PROSEDURE

Lantaan- en kaliumnitraatoplossing.

Albei reagense is suiwer analitiese reagense van Merck. Los  $3,2 \text{ g La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $2,6 \text{ g KNO}_3$  op en verdun tot  $100 \text{ cm}^3$  met water.

## STANDAARDOPLOSSING

Weeg ca. 0,3216 g magnesiumoksied, p.a. Merck, in 'n uitgegloeide en geweegde platinumkroesie met deksel. Verhit by  $800^{\circ}\text{C}$  en bepaal of daar enige massaverlies is. Indien wel, voeg weer magnesiumoksied by sodat die massa van die watervrye magnesiumoksied 0,3216 g is. Dra kwantitatief oor in 'n  $50\text{ cm}^3$  0,1 molare perchloorsuuroplossing.

Hierdie prosedure is nodig, omdat die magnesiumoksied higroskopies is. Droog kalsiumkarbonaat p.a. Merck by  $600^{\circ}\text{C}$  en weeg 0,4994 g daarvan uit. Plaas in die bogenoemde  $50\text{ cm}^3$  0,1 molare perchloorsuuroplossing, waarby die magnesiumoksied gevoeg is. As die opbruising opgehou het, dra oor in 'n  $1\text{ dm}^3$  maatfles. Verdun tot die merk.

Hierdie oplossing bevat  $200\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$  van beide magnesium en kalsium as perchlorate. Pipetteer en verdun van hierdie oplossing om die konsentrasiegebied  $5 - 100\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$  te dek. Pipetteer 'n verdere  $5,0\text{ cm}^3$  van hierdie oplossings in  $50\text{ cm}^3$  maatflesse, voeg daarby  $5\text{ cm}^3$  van die Lantaan-kaliumnitraatoplossing. Verdun tot die merk. Skud goed.

## METODE

Pipetteer  $2,5\text{ cm}^3$  van die opgeloste monster in 'n  $25\text{ cm}^3$  maatfles voeg daarby  $2,5\text{ cm}^3$  van die Lantaan-kaliumnitraatoplossing. Verdun tot die merk en bewaar in 'n plastiese bottel.

## APPARAAT

Die opstelling is sootgelyk as vir die alkalimetale, (sien 3.3.4) met die verskil dat die absorpsie in plaas van emissie van die atome in die vlam bepaal word.

In die volgende tabel word die instrumentele parameters gegee.

	Kalsium	Magnesium
Golflengte; nm	422,67	285,21
Stroom in holkatodelamp, mA	2	2
Spleet, $\mu\text{m}$	100	100
Brander (50 x 0,4 mm <sup>2</sup> gleuf) gas instelling	Brandstof ryk (helderrooi veer)	Effens brandstof ryk (kort rooi veer)
Hoogte	12 mm, net bokant rooi veer	10 mm

## RESULTATE

Omdat vermoed is dat die kalsium- en magnesiuminhoud laag sou wees, is standaard rotse met lae kalsium- en magnesiuminhoud gebruik om die metode te toets. Aanbevole waardes van hierdie gesteentes is nog nie eenduidig nie (123) en vir die NIMROC monsters, word die mediaan- en variasiebreedte vir een standaardafwyking gegee (124).

Monster Nr.	Magnesium %			Kalsium %		
	Variasie breedte	Aanbevole gemiddeld	Waarde verkry	Variasie breedte	Aanbevole gemiddeld	Waarde verkry
GSP I	0,15-1,12	0,96	0,95	1,54-2,93	2,03	1,98
DTS-1	-	-	-	0,00-0,62	0,15	0,18
BCR-1	1,93-3,81	3,28	3,13	-	-	-
Agv-1	0,92-2,01	1,49	1,30	-	-	-
G-2	0,34-1,08	0,78	0,77	1,8 -2,30	1,99	1,99
NIM-G	0,09(0,18)	0,07	0,09	0,15(0,17)	0,78	0,75
NIM-S	0,17(0,25)	0,46	0,43	0,14(0,14)	0,68	0,60
NIM-L	0,22(0,35)	0,29	0,29	0,31(0,31)	3,27	3,17

Bogenoemde waardes toon dat die metode wat gebruik is, bevredigende resultate lewer. Die werkskromme word in Fig. 3.3.5. gegee.



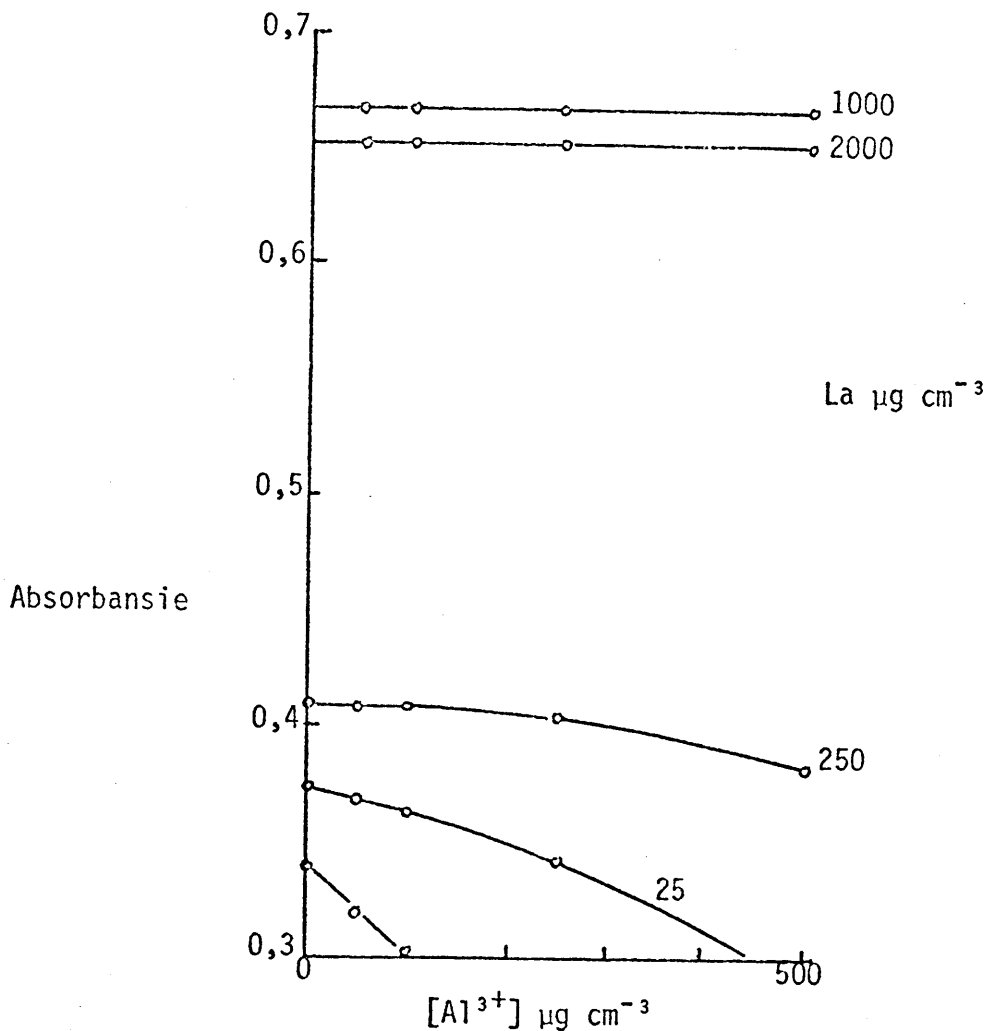


fig. 3.3.5.4 Effek van lantaan konsentrasie op absorbansie van kalsium. ( $4 \mu\text{g cm}^{-3}$ ) (Stikstofoksied-asetileen vlam)

## BESPREKING

In die literatuur word lantaannittraat aanbeveel as vrysteller van atome, indien stowwe soos aluminium, silika, sulfaat, fosfaat en ander in die oplossing teenwoordig is. In Fig. 3.3.5.4 word die effek van verskeie lantaankonsentrasies op die kalsiumabsorpsie gegee. Die afname in absorbansie, as 2 in plaas van  $1 \text{ mg cm}^{-3}$  La gebruik word, kan aan 'n viskositeitsverskynsel toegeskryf word. Omdat die meganiese monsternemer gebruik word, was die pyp tussen die monsternemer en die verstuiwer ongeveer twee keer langer as gebruiklik.

Dus kan aangeneem word dat die dissosiasie van die keramiese kalsiumaluminaat deur die teenwoordigheid van  $1 \text{ mg cm}^{-3}$  lan-taanione volledig is. In die warm stikstofoksied-asetileen vlam is ionisasie egter nog 'n probleem. 'n Foutiewe waarneming kan verder gemaak word, as ionisasie nie eenvormig onderdruk word nie. Vir 'n gegewe elementkonsentrasie in die oplossing, wat in die vlam in verstuif word is daar in die gasfase 'n ooreenstemmende partiële druk.

Vir 'n gegewe partiële druk sal die ionisasie met temperatuur toename toeneem. Gaydon en Wolfhard (125) het berekeninge gemaak volgens die Saha-vergelyking. Grafies is Fig. 3.3.5. uit hulle gegewens geneem om aan te toon dat die ionisasie wesentlik is veral by laer konsentrasies.

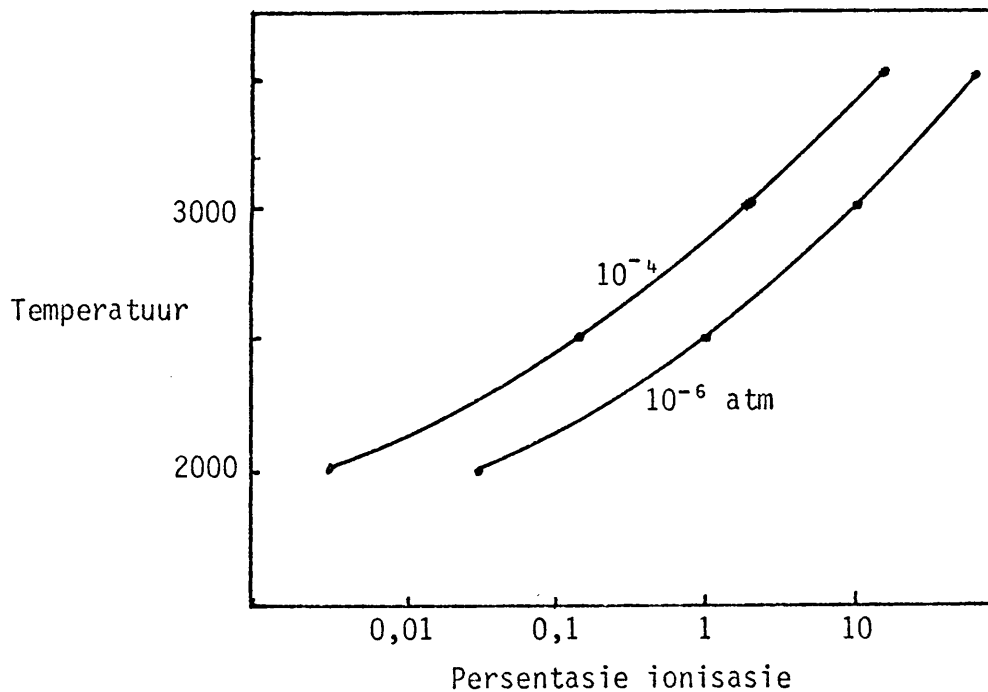


fig. 3.3.5.5 Toename in ionisasie van kalsium vir twee partiële drukke.

As die stikstofoksied-asetileenvlamtemperatuur as  $3200^{\circ}\text{C}$  geneem word, kan gesien word dat die ionisasie groter as 10 persent is.

Om kalsium te bepaal, is daar onder andere twee teenstrydige vereistes:

- 1) Die vlam moet warm wees om dissosiasie te bevorder; en
- 2) Die vlam moet koud wees om ionisasie te beperk.

Net soos by die bepaling van alkalimetale deur vlamemissie, (sien 3.3.4), kan ionisasie onderdruk word as soute van maklik ioniseerbare metale tot die monsteroplossing bygevoeg word. Sodoende word die elektrondigtheid (druk) in die vlam in so 'n mate verhoog, dat die ionisasie van die metaalatome (analiet) onderdruk word dat die eksperimentele fout nie meer van belang is nie.

Die verhoging van die absorpsie deur die byvoeging van natriumchloried tot 'n magnesiumchloriedoplossing is deur Nesbitt (126) ondersoek. Hy vind dat vir 'n suiwer magnesiumchloriedoplossing, wat  $1 \mu\text{g cm}^{-3}$  Mg bevat, word die absorpsie met 15 persent verhoog as  $30 \mu\text{g cm}^{-3}$  Na bygevoeg word. As kaliumchloried ook bygevoeg word, word hierdie steuring verwyder. In die onderstaande tabel word die eksperimenteel bepaalde absorpsie gegee vir 'n kalsiumperchloraatoplossing, waarby verskillende hoeveelhede kaliumchloried gevoeg is.

Konsentrasie van die bygevoegde kalium ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ K)	Absorbansie
0	0,34
10	0,36
100	0,44
1000	0,48
10000	0,51

Omdat die konsentrasie van die laaste oplossing hoog is en me verloop van tyd die gleuf in die brander kan verstop, is besluit om die 0,1 persent kalium (0,26%  $\text{KNO}_3$ ) oplossing te gebruik. Die effek van die kombinasie van lantaan en kalium is nie ondersoek nie.

Hierdie metode toon dat kalsium en magnesium presies en akkuraat bepaal kan word, indien hulle konsentrasies nie te hoog is nie.

VERWYSING

105. TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.G.: Bull. Geol. Soc. Am.,  
72 (1961) 175.
106. GUSEV, S.I., KUMOV, V.I., STROGANOV, A.M.: Zhur. Anal.  
Khim., 10 (1955) 349.
107. BIEDERMANN, G., SCHWARZENBACH, G.: Chimia 2 (1948) 56.
108. SCHWARZENBACH, G.: "Complexometric Titrations." Methuen,  
London, 1957.
109. BLAEDEL, W.J., KNIGHT, H.T.: Anal. Chem., 26 (1954) 743.
110. WENGORT, G.B., REIGLER, P.F., CARLSON, A.M.: in Kolthoff.  
Im. & Elving P.J.-(red.) "Treatise on Analytical  
Chemistry". Deel II, Vol. 3. Interscience, New York,  
1961.
111. TUREKIAN, K.K., BOLTER, E.: ibid. Deel II, vol. 4.
112. REILLEY, C.N., SCHMID, R.W.: Anal. Chem., 30 (1958) 947.
113. REILLEY, C.N., SCHMID, R.W., LAMSON, D.W.: idem, 30 (1958)  
953.
114. WILLIS, J.B.: Nature, 186 (1960) 249.
115. SLAVIN, W., SPRAGUE, S., MANNING, D.C.: Atomic Abs.  
Newsl., 2 (1963) 49.
116. GIBSON, J.H., GROSSMAN, W.E.L., COOKE, W.D.: Anal. chem.  
35 (1963) 266.
117. CHRISTIAN, C.D., FELDMAN, F.J.: Anal. Chim. Acta, 40  
(1968) 173.
118. RAMAKRISHNA, T.V., ROBINSON, J.W., WEST, P.W.: ibid.,  
36 (1966) 57.
119. DICKSON, R.E., JOHNSON, C.M.: Appl. Spectrosc, 20 (1966)  
214.
120. AMOS, M.D., WILLIS, J.B.: Spectrochim. Acta, 22 (1966)  
1325.
121. MANNING, D.C., CAPACHO-DELGADO, L.: Anal. Chim. Acta,  
36 (1966) 312.
122. ALLAN, J.E.: Analyst, 83 (1958) 466.
123. FLANAGAN, F.J.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 33 (1969)  
81.
124. RUSSEL, B.G., GOUDVIS, R.G., DORMEL, G., LEVIN, J.:  
Report 1351, National Institute for Metallurgy,  
1972.

125. GAYDON, A.G., WOLFHARD, H.G.: "Flames, - Their structure, Radiation and Temperature." MacMillan Co., London, 1960. 2<sup>e</sup> uitgawe, pp.304.
126. NESBITT, R.W.: Anal. Chim. Acta, 35 (1966) 413.
127. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE: Analyst 100 (1975) 675.
128. RINGBOM, A.: "Complexation in Analytical chemistry". Interscience, New York, 1963. pp.332 en 351.
129. LINDSTROM, F., DIEHL, H.: Anal. Chem., 32 (1960) 1123.
130. LINDSTROM, F., ISAAC, R.: Talanta, 13 (1966) 1003.

### 3.3.6 CHROOM

Volgens Ahrens (38) is die geskatte voorkoms van chroom 100  $\mu\text{g}$  per gram in die aardkors; Turekian en Wedepohl (105) bevind dat in skalies word ca. 90  $\mu\text{g}$  chroom per gram skalie aangetref, wat feitlik die gemiddeld vir die aardkors is.

#### BEPALING

Die uitgebreide analitiese chemie van chroom is deeglik deur Hartford (131) saamgevat en Chalmers (132) gee 'n oorsig van klassieke gravimetriese en volumetriese metodes.

In silikate, word die chroom meestal fotometriese bepaal; of as chromaat of as 'n violeetrooi-kompleks wat deur  $\text{Cr}(\text{vi})$  en difeniëlkarbasied gevorm word. As 'n alkaliesesaamsmelting van die gesteente met 'n natriumkarbonaat-kalium-nitratmengsel of met natriumperoksied gemaak word, kan die chromaat maklik van die hoofbestanddele deur loging geskei word.

Hierdie metode vereis 'n smelting van 'n porsie monster en dit is 'n addisionele stap wat uitgevoer moet word. Deur atoomabsorpsie toe te pas, bestaan die moontlikheid om die oorspronklike monsteroplossing daarvoor te gebruik.

Kinson et al. (133) het in een van die eerste publikasies in 1963 oor die atoomabsorpsie spektrometriese bepaling van chroom daarop gewys dat argon nie as vulgas gebruik kan word nie, weens lynoorvleueling; nogtans kon hulle in lae legeringstaal chroom in 'n bevredigende mate bepaal.

Slavin en medewerkers (134) bepaal chroom in biologiese materiaal en Billings en Ragland (135) het vir die eerste keer chroom in geologiese monsters met hierdie tegniek bepaal.

Nikkel- en yster-III-soute steur weens 'n onderdrukking van die absorpsie in 'n asetileen-lugvlam (136). Giammarise (137) toon dat stronsiumchloried of ammoniumchloried hierdie

onderdrukking ophef. Elrod en Ezell (138) het die onderdrukking weens aluminium met kaliumperoksodisulfaat opgehef. In hierdie onuersoek, is alleen ammoniumchloried as opheffer van die onderdrukker gebruik.

#### REAGENSE

Berei 'n 1,0 persent ammoniumchloried oplossing, wat ook 0,5 persent kaliumchloried bevat.

#### APPARAAT

Die Techtron-AA4 apparaat is voorheen by die alkalimetale (3.3.4) en by kalsium en magnesium (3.3.5) beskryf.

Die spanning op die fotovermenigvuldiger en die versterking sero instelling is ingestel sodat die naalduitwyking 1,00 en 0,00 op geen absorpsie en donkerstroom respektiewelik is. (100% en 0% transmissie). Indien hierdie waardes gebruik word, moet die registreerder op 10 mV gebruik word.

Om die registreerderlesings te vergemaklik, word vir vol-skaaluitwyking 2,5 mV gebruik en word driekwart kompensasie met die sero instelling van die registreerder gedoen. Dus is die registreerderlesings van 0 en 100 ekwivalent aan 0,75 en 1,00 transmissie (75 en 100%) respektiewelik.

#### METODE

Pipetteer 5 cm<sup>3</sup> van die opgeloste monster, voeg daarby 5 cm<sup>3</sup> van 'n 1,0 persent ammoniumchloried en 0,5 persent kaliumchloriedoplossing. Voeg 1 druppel van 'n 3 persent waterstofperoksiedoplossing daarby en bepaal die absorpsie in 'n effense brandstofryke vlam. Die volgende instrumentele parameters is gebruik.



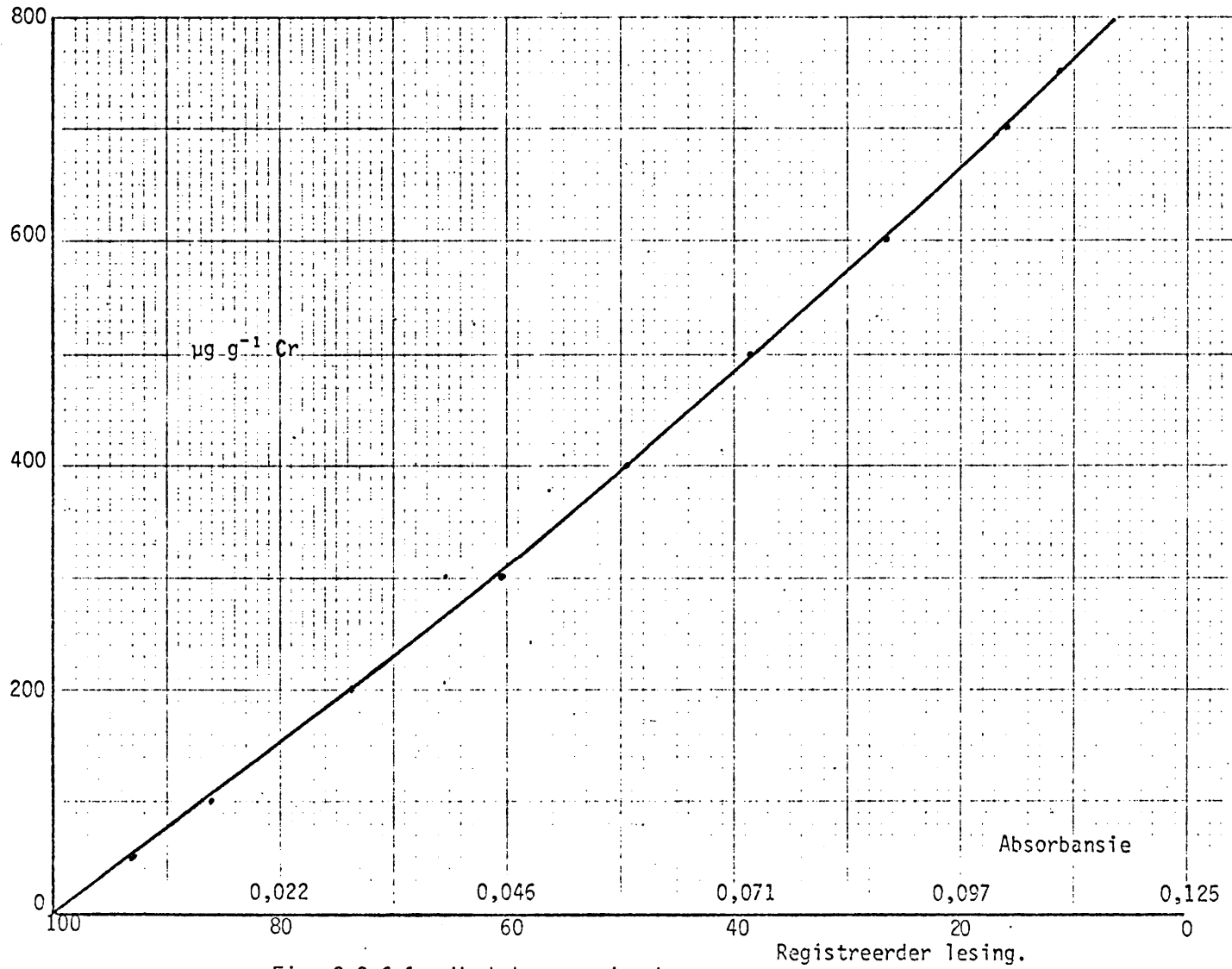


Fig. 3.3.6.1 Werkskromme vir chroom

Golflengte 357,9 nm  
 Lampstroom 4 mA  
 Spleetopening 100  $\mu$ m  
 Branderhoogte: lig gaan net deur die liggewende sone bokant die reaksiegebied  
 Brander: 100 mm x 0,5 mm enkel gleuf, hoë vastestof brander van "Techtron".  
 Vlam: asetileen-lug, effens brandstofryk.

### RESULTATE

In Fig. 3.3.6.1 word die werkskromme vir chroom gegee. Die oplossing is opgemaak vanaf suiwer kaliumdichromaat wat met waterstofperoksied gereduseer is. Die effense kromming in die rigting van die konsentrasie as, is te wyte daaraan dat die registreerderlesings eweredig tot transmissie is maar dat absorpsie lineêr tot konsentrasie is. In die volgende tabel word die waardes van enkele standaardmonsters wat in die eksperimentele konsentrasiegebied val, gegee as  $\mu$ g  $g^{-1}$ .

Monster	Eksperimentele waarde	Aanbevole waarde
BR	450, 430, 460	420
GR	105, 120, 110	120
NIM-N	35, 40	40 (gem.)
NIM-S	10, 5, 20	13

Daar moet op gelet word dat die metode vir skalies direk op die monsters (1 g per 100  $cm^3$  oplossing) gedoen word. Die variasie vir die chroominhoud tussen die monsters is hoog. Daar is nie gepoog om die monsters met lae chroominhoud tot 'n groter presisie te bepaal nie. Die gebruik van stikstofoksied as oksideergas, sou 'n verhoogde sensitiwiteit en bepalinglimiet gegee het. Die kostefaktor maak die gebruik daarvan egter nie lonend nie. As primêre standaard kan of suiwer chroommetaal wat maklik in sure oplos of kaliumdichromaat gebruik word. Omdat laasgenoemde so eenvoudig is om te gebruik, is ondersoek of die oksidasiegetal

enige effek op die absorpsie het. Die volgende oplossings is berei.

## OPLOSSING A

Weeg 288 mg kaliumdichromaat (Merck) in 'n  $0,5 \text{ dm}^3$  fles. Voeg daarby ca.  $300 \text{ cm}^3$  water en los op. Voeg  $40 \text{ cm}^3$  gekonsentreerde perchloorsuur by en verdun tot die merk.

## OPLOSSING B

Herhaal bogenoemde proses; voordat verdun word, word 'n 3 persent waterstofperoksiedoplossing bygevoeg om die dichromaat te reduseer, ongeveer  $11,5 \text{ cm}^3$  is nodig. 'n Oormaat moet vermy word.

Albei hierdie oplossings is ca. 1 molaar tot perchloorsuur en bevat  $200 \mu\text{g cm}^{-3}$  chroom in die oksidasiestaat +VI en +III respektiewelik. As hierdie oplossing tienvoudig verdun word en die absorbansie bepaal is, is die volgende waardes verkry:

	Absorbansie
chroom (VI)oplossing	0,22
chroom (III) oplossing	0,28

Dus gee die oplossing wat gereduseer is, feitlik 30 persent verhoging in absorpsie.

Elrod en Ezell (138) het kaliumperoksodisulfaat nie net as ionisasie buffer gebruik nie ( $10 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  per  $\text{dm}^3$ ) maar blykbaar ook om 'n konstante oksidasiegetal van chroom in oplossing te kry. Die onderdrukking van die chroomabsorpsie weens die teenwoordigheid van yster word in die literatuur aangegee (133, 137) en is herondersoek.

## YSTER

Yster(III)chloried van "Mallinckroft" sowel as van "Merck" is gebruik. Laasgenoemde het 'n hoë absorbansie gegee en

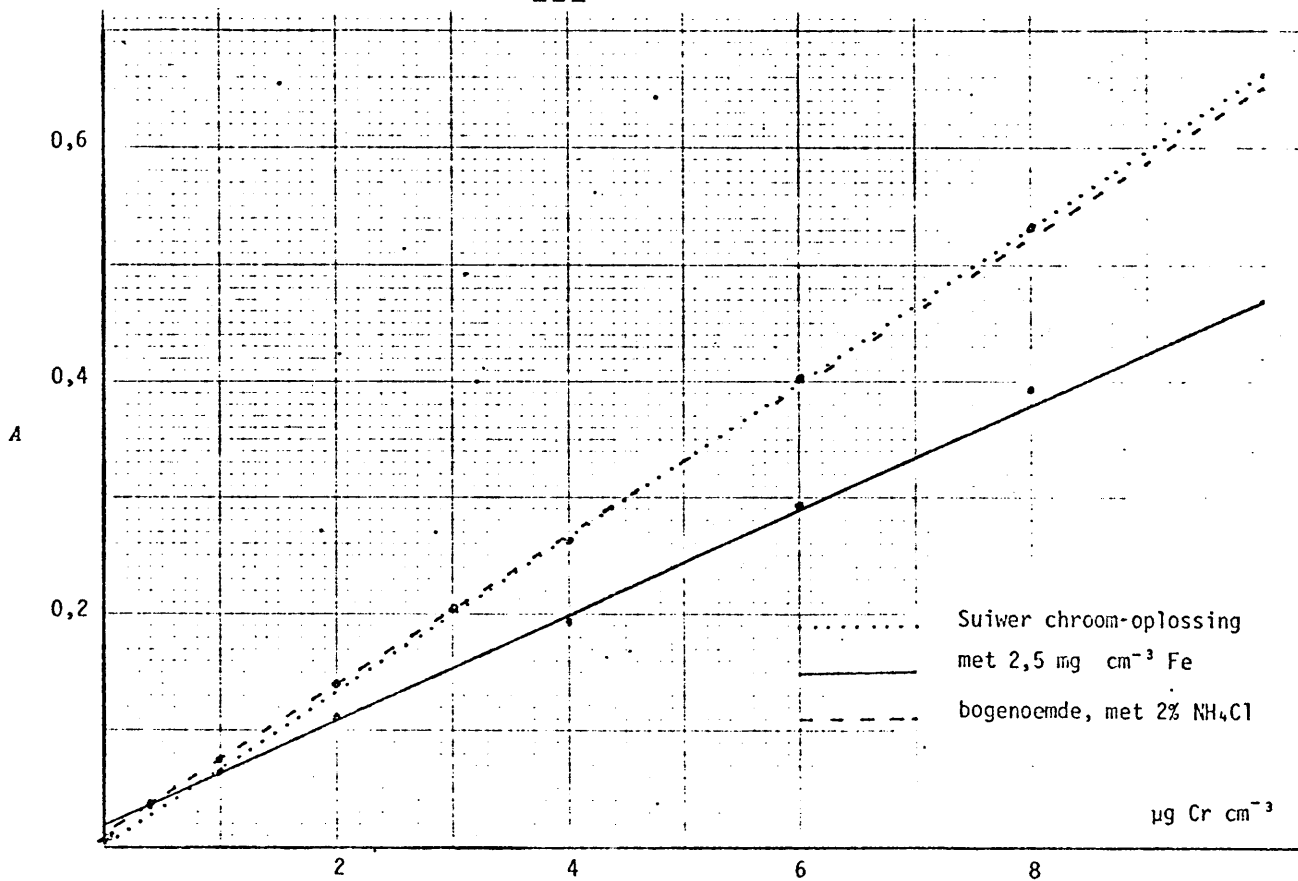


Fig. 3.3.6.2 Effek van yster op chroom-absorpsie.

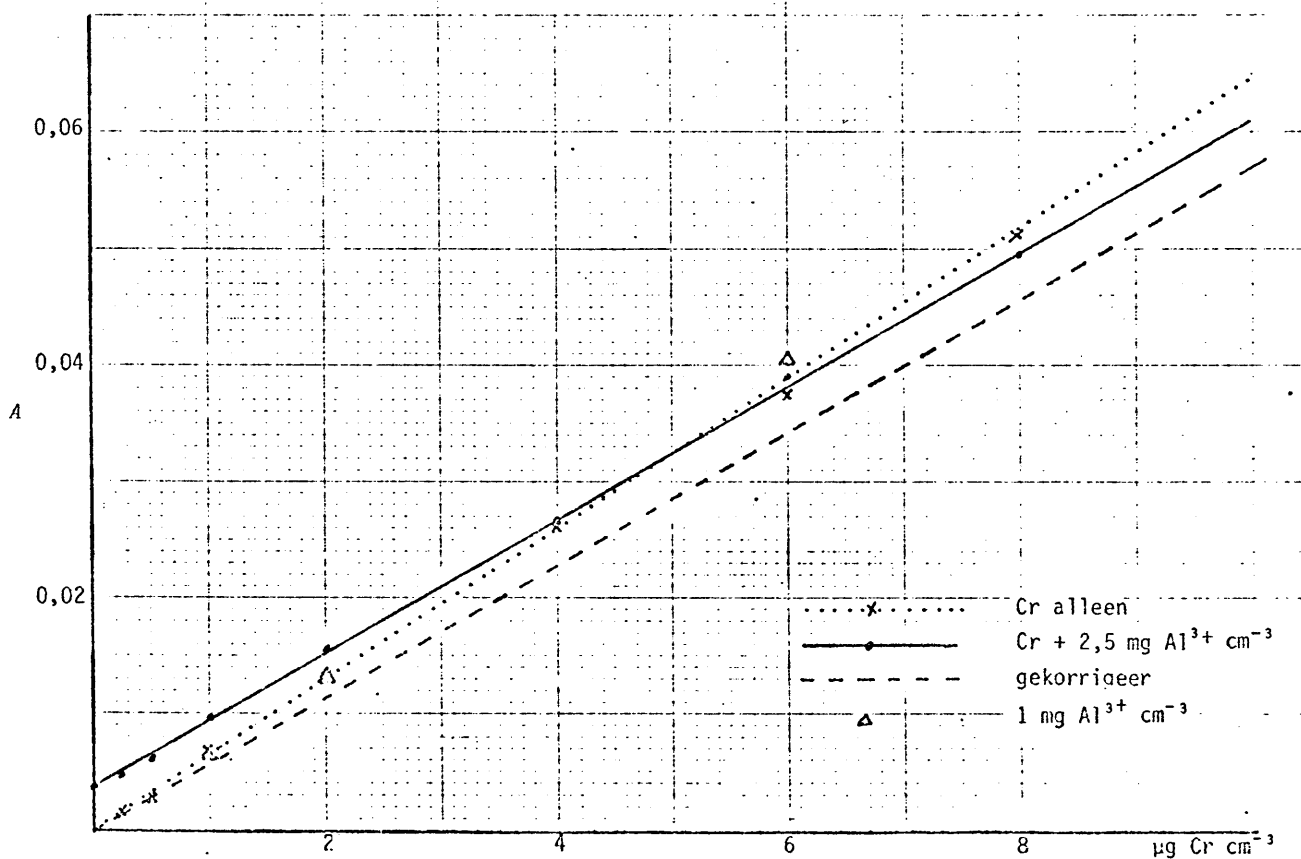


Fig. 3.3.6.3 Effek van aluminium op chroom-absorpsie.

bevat skynbaar chroom. Die reagens is nie verder gebruik nie.

'n Oplossing is berei sodat die oplossing 1,25 g yster (Fe) per 100 cm<sup>3</sup> 1 molare perchloorsuur bevat. Hiervan is 5 cm<sup>3</sup> in 'n 25 cm<sup>3</sup> maatfles gepipetteer en van die standaard chroomoplossing is daarby gevoeg om 'n reeks verdunde chroomstandaarde te maak.

'n Tweede soortgelyke reeks is berei, wat 1 persent ammoniumchloried bevat. In Fig. 3.3.6.2 word die effek van yster op die chroombepaling gegee. Net soos vir aluminium word 'n skynbare absorpsie verkry wat hoogs waarskynlik weens refleksie is.

'n Eenvoudige uitspraak kan alleen verkry word indien 'n atoomabsorpsie apparaat met agtergrondkompensasie beskikbaar is. Indien intergrasie van die piek gedoen sou kon word, sal die presisie ook verbeter. Omdat yster steur, is die moontlike steuring van aluminium ook ondersoek.

#### ALUMINIUM

2,500 g aluminiumdraad, 99,99 persent suiwer (Joseph B Cooper & Sons, New York) is in 1 molare perchloorsuur opgelos en tot 100 cm<sup>3</sup> opgemaak. Hiervan is 5 cm<sup>3</sup> in 'n 25 cm<sup>3</sup> maatfles gepipetteer en van die oplossing B is daarby gevoeg om 'n reeks verdunde chroomstandaarde te verkry. 'n Tweede soortgelyke reeks van oplossings is berei maar wat ook een persent ammoniumchloried bevat.

Die absorbansie is van elk van hierdie oplossings bepaal asook die van oplossings met geen aluminium daarby nie.

In Fig. 3.3.6.3 word die resultate grafies vir aluminium gegee. Alhoewel 'n suiwer aluminium gebruik is om die oplossing te berei, is 'n skynbare waarde van 0,55 µg Cr cm<sup>-3</sup> verkry. Dus bevat die aluminium ca. 0,02 persent chroom. Dit is egter as 99,99 persent suiwer aangegee.

Hierdie waarde van 0,02 persent is dus 'n artefak en kan alleen toegeskryf word aan 'n refleksie weens die vorming van alumina of ander soute in die vlam. Dit kan bewys word deur

- (i) agtergrondkompensasie; en
- (ii) 'n warmer vlam te gebruik.

Eersgenoemde kan nie met die bestaande apparaat gedoen word nie en laasgenoemde sou 'n yking van vooraf beteken. Nie een van bogenoemde is gedoen nie, omdat die aluminiumkonsentrasie van  $2,5 \text{ mg Al}^{3+} \text{ cm}^{-3}$  ooreenkom met feitlik 'n suiwer aluminium monster. As 'n toets met laer konsentrasies van  $1 \text{ cm}^{-3} \text{ Al}$  gedoen word, word feitlik 'n teoretiese absorpsie ver-

#### SAMEVATTEND

Enkele probleme wat met die bepaling van chroom in gesteentes ondervind is, is nie heeltemal opgelos nie, omdat die beskikbare apparatuur nie fasiliteite vir agtergrond korreksie het nie. Andersins is goeie resultate verkry en is die presisie ca. 5 persent.

VERWYSINGS

131. HARTFORD, W.H.: in Kolthoff, I.M. en Elving, P.J. (red.)  
"Treatise on Analytical Chemistry", Deel II, Vol. 8,  
Interscience, New York, 1963.
132. CHALMERS, R.A.: in Wilson, C.L. en Wilson, H.N. (red.)  
Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 1C,  
pp.581-588. Elsevier, Amsterdam 1962.
133. KINSON, K., HODGES, R.J. BELCHER, C.B.: Anal. Chim.  
Acta, 29 (1963) 134.
134. SLAVIN, W., SPRAGUE, S., RIEDERS, F., CORDOVA, V.: At.  
Ab. Newsletter, 4 (1964) 7.
135. BILLINGS, G.K., RAGLAND, P.C.: Can. Spectrosc., 14  
(1969) 8.
136. SLAVIN, W.: "Atomic Absorption Spectroscopy", Inter-  
science, New York, 1968.
137. GIAMMARISE, A.: Atomic Abs. Newsletter, 5 (1966) 115.
138. ELROD, B.B., EZELL, J.B.: ibid, 8 (1969) 40.

### 3.3.7 TITAAN

#### VOORKOMS

Titaan is die negende mees volop element in die aardkors, en die voorkoms is ca. 0,62 persent. Dit is 'n newebestanddeel van alle kristallyne en sedimentêre gesteentes sowel as van grond en kleie. Die konsentrasie varieër van minder as 'n tiende tot meer as vier persent.

#### BEPALING

Omdat titaan meestal net 'n newebestanddeel van gesteentes is, word spektrofotometriese metodes oor die algemeen toegepas. Die mees algemene reaksie is die kompleksvorming met waterstofperoksied. Hierdie geel- tot rooigekleurde verbinding word egter deur fluoriedione gebleik weens die hoër stabiliteit van die fluorotitaanbindings.

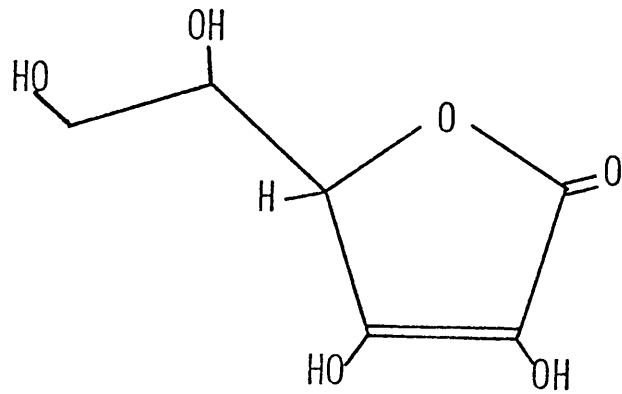
Vanadium gee 'n soortgelyke reaksie met waterstofperoksied maar word nie deur fluoriedione ontkleur nie.

Hierdie selektiewe bleikingsmetode kan gevolglik toegepas word om die steuring van vanadium uit te skakel. Dit is egter omslagtig. Molibdeen en chroom gee ook met peroksied geelgekleurde ione en yster steur ook, veral in teenwoordigheid van chloried.

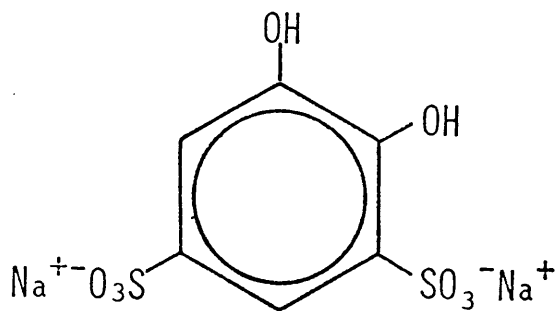
Omdat die samestelling van die skalies onbekend is, is 'n metode gesoek waarby 'n reduserende medium die steurings met peroksied sou elimineer. Askorbiensuur is 'n sodanige reagens en is deur Hines & Boltz voorgestel.

Die meeste organiese reagense soos tiron (1,2-dihidroksio-3,5-disulfoonsuur) (140), chromostroopsuur (1,8-naftol-3,6-disulfoonsuur) (141) of salisielsuur (142) wat kleurreaksies met titaan gee het 'n een-diol. Dit is die rede hoekom askorbiensuur met titaan reageer.





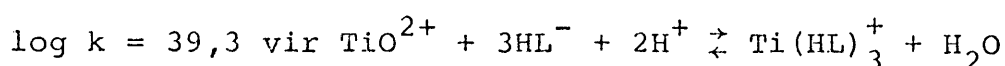
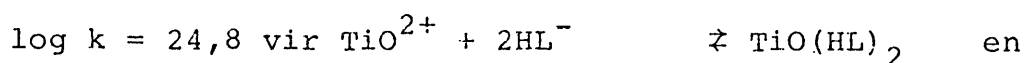
Askorbiensuur



Tiron

In Fig. 3.3.7.1 word die absorpdiespektrum van die titaan askorbiensuurkompleks gegee. Uit hierdie figuur is dit duidelik dat die absorbansie by 370 nm bepaal moet word om 'n minimale blanco absorbansie te verkry. Sodoende word 'n hoër instrumentele stabiliteit by die meting van die absorbansie verkry. Die kleur word by 'n pH laer as 1,5 ontwikkel en dan tot 3,5 - 6,0 verhoog. Sodoende word presipitasie van hidroksiede vermy.

Beer se wet geld tussen 0 en 30  $\mu\text{g cm}^{-3}$  indien 'n groot oormaat askorbiensuur gebruik word. Die elemente wat oor die algemeen in gesteentes aangetref word, steur nie in hierdie bepaling van titaan nie. Aluminium presipiteer nie omdat dit met askorbiensuur 'n kompleks vorm. Geen data oor vormingskonstantes kon verkry word nie (90). Vir titaan is gevind dat



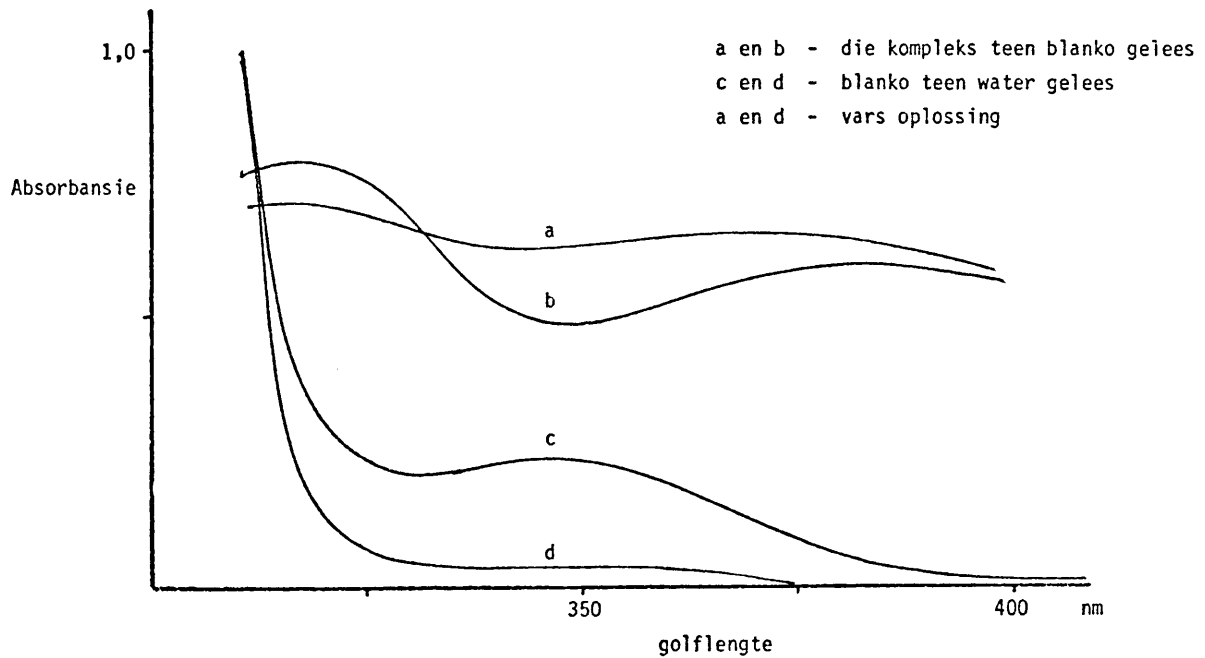
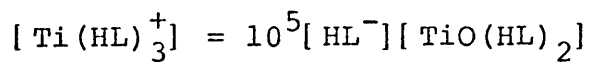


fig. 3.3.7.1 Absorpsiespektrum van die titaan-askorbiensuur kompleks.

Dus by pH = 4,75 'n arbitrêr gekose waarde volg dat



HL<sup>-</sup> is die gedeprotoneerde askorbiensuur met dissosiasie-konstante, log k<sub>a</sub> = -4,5

Dus is die oorwegende spesie by 'n pH van 4,75 die spesie met drie ligandes. Fosfaat, molibdaat en vanadaat steur op 10 µg cm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub>, indien hulle konsentrasie groter as 100 µg cm<sup>-3</sup> is. Dit is egter nie te wagte dat hierdie ione in so 'n groot oormaat in die skalies sal wees nie.

#### METODE

#### REAGENSE

5 M natriumhidroksied. Los 200 g suiwer natriumhidroksied op in ca. 500 ml water. Gebruik 'n beker wat uit polikarbonaat vervaardig is. Verdun tot 1 dm<sup>3</sup> en bewaar in 'n plastiese bottel.

## ASKORBIENSUUR

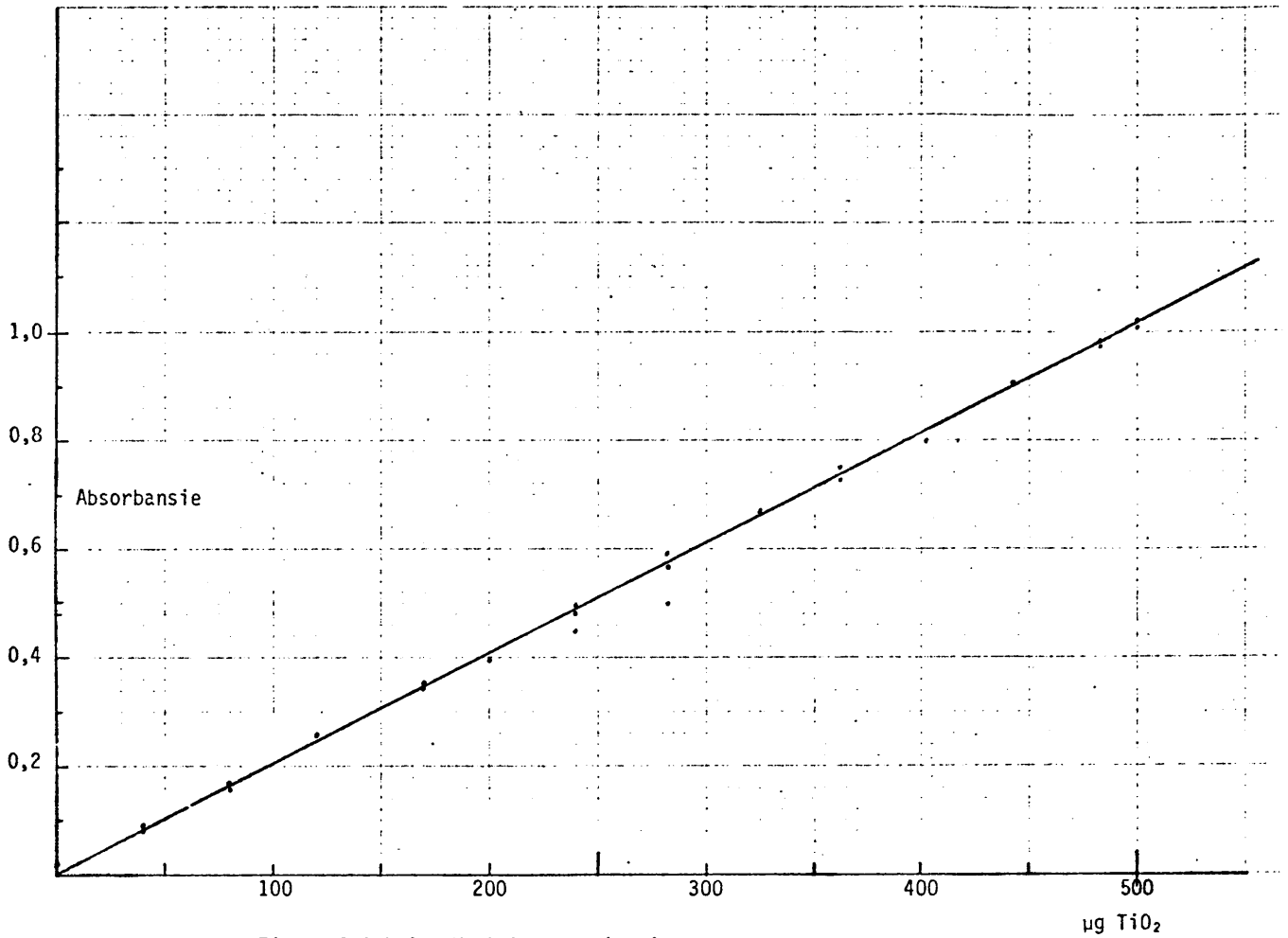
Die  $\ell$ -askorbiensuur (3 g) word saam met 1 g suiwer natriumbisulfië ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) in water opgelos en tot  $100\text{ cm}^3$  verdun. Hierdie oplossing moet vars wees andersins word 'n skynbare bleiking van die titaankompleks verkry, dit is omdat die absorpsie van die blanko met tyd toeneem. Hierdie oplossing moet dus nie ouer as vyf dae wees nie. Die bisulfië word bygevoeg om die oksidasie van die askorbiensuur na dehidro-askorbiensuur te onderdruk.

## PROSEDURE

1. Pipetteer  $5,0\text{ cm}^3$  van die monster in 'n  $25\text{ cm}^3$  maatfles.
2. Terwyl geskud word voeg met behulp van burette  $5\text{ cm}^3$  van die askorbiensuurooplossing en daarna  $5\text{ cm}^3$  van die asynsuurasetaatbuffer by.
3. Voeg 5 M natriumhidroksied by totdat 'n pH van 4,7-4,9 bereik word.
4. Verdun tot die merk, skud goed.
5. Bepaal die absorpsie by 370 nm.

## RESULTATE

In Fig. 3.3.7.2 word die werkskromme wat met behulp van die standaardoplossings verkry is gegee. Die molêre absorbeer- vermoë is  $4,7 \times 10^6$  (dit wil sê sensitiwiteit van 0,5 in vergelyking met die peroksotitaniël se sensitiwiteit van ca. 0,1). In die volgende tabel word die waardes van standaardmonsters wat verkry is, gegee en met die gesertifiseerde waarde vergelyk. Uit dié resultate en die werkskromme is dit duidelik dat die titaan-askorbiensuurmetode akkurate en presiese resultate gee.



Figuur 3.3.7.2 Werkskromme vir titaan.

Monster Nr.	Persentasie TiO <sub>2</sub>	
	Gesertifiseerde waarde	Eksperimentele waarde
GH	0,05	0,07
GA	0,36	0,35
GR	0,65	0,65
BP	2,70	2,67
NBS No 97 Flint Clay	2,38	2,38
NBS No 69 Bentonite	3,07	3,05 Monster nie gedroog nie

Die twee uitskieters op die werkskromme was twee nutbe-reide standarde. Die kaliumheksafluorotitanaat is blykbaar nie heeltemal na die sulfatokompleks omgesit nie, en het dus aanleiding tot die lae resultate gegee. Die vormingskonstante vir  $\text{TiOF}^+$  is  $\log k = 6,44$  (90). Dit impliseer dat by  $\text{pH} = 4,77$ , waar minder as 5 persent van die vrye fluoried geprotoneer is, is meer as 99,9 persent van die fluoried aan titaan gebind. Gevolglik moet die indamping en smelt van die residu deeglik gedoen word om alle fluoried af te dryf; sodoende word probleme verhoed. Skrywer het eers na die voltooiing van hierdie ondersoek bewus geword van die kaliumtitanieloksalaatreagens. Dit word nie deur Merck vervaardig nie. Thornton en Roseman (143) het aanbeveel dat hierdie reagens gebruik word in plaas van die kaliumheksafluorotitanaat.

VERWYSINGS

139. HINES, E., BOLTZ, D.F.: Anal. Chem., 24 (1952).
140. YOE, J.R., ARMSTRONG, A.R.: *ibid*, 19 (1947) 947.
141. HOFMAN, K.A.: Berichte, 45 (1912) 2480.
142. MULLER, S.H.: J. Am. Chem. Soc., 33 (1911) 1506.
143. THORNTON, W.M., ROSEMAN, R.: Am. J. Sci., 219 (1930)  
14.

## 3.3.8 FOSFOR

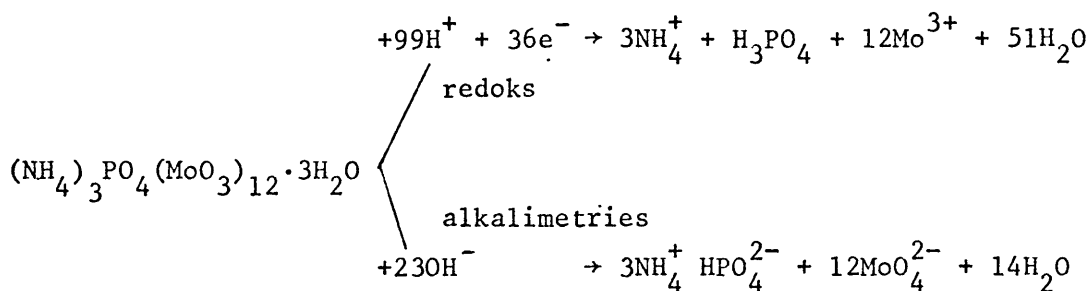
## VOORKOMS

Volgens Ahrens (38) is die voorkoms van fosfor in die aardkors ca. 0,10 persent en dit kom ook algemeen voor — nie as vrye element nie maar net in 'n chemiese gebonde toestand.

## BEPALING

Die algemene aspekte van die analitiese chemie van fosfor is deur Klement (143) en Karl-Kroupa et al. (144) saamgevat. Kortliks saamgevat word fosfor bepaal deur

- (a) gravimetrie van die magnesiumdifosfaat ( $Mg_2P_2O_7$ ) of ammoniummolibdofosfaat.
- (b) Titrimetrie van die gepresipiteerde ammoniummolibdofosfaat (alkalimetries of redoks). Hierdie is 'n versterkingsreaksie waar die ekwivalente massa van fosfor  $1/23$  of  $1/36$  van sy mol massa is.



## (c) Fotometrie van die

- (i) molibdofosforsuur - 'n heteropolisuur
- (ii) vanadomolibdofosforsuur
- (iii) sogenaamde molibdeenblou - 'n gereduseerde vorm van die molibdofosforsuur, waar die molibdeen gereduseer word tot 'n laer oksidasie staat. Dit is gerapporteer dat die verhouding Mo(IV) tot Mo(V) in 'n verhouding van 2:1 is (145).

Die keuse van watter metode gevolg moes word, het op die fotometriese metodes geval omdat die metode heelwat vinniger en eenvoudiger is en geen skeiding vereis nie. Van die spesies wat gebruik moes word, is aanvanklik alleen die vanadomolibdofosfaat oorweeg omdat

(i) die molêre absorbeervermoë ca. 10 maal so hoog soos die molibdofosfaat maar een derde van die molibdeenblou is; en

(ii) as die mees selektiewe reagens vir fosfor beskou word. (146). Hierdie reagens is ook deur Shapiro en Brannock (42) gebruik. Dit is egter opmerklik dat hulle die fosfor net tot een tellende syfer rapporteer.

In staal word hierdie metode heelwat gebruik. ASTM beveel di as 'n standaard metode aan. Quinlam & de Sesa (147) het die optimum waardes van die drie veranderlikes, suur-molibdaat- en vanadaatkonsentrasies deur 'n faktoriale eksperiment bepaal. Gee en Deitz (148) bepaal die samestelling van die kompleks en vind dat die P:V:Mo verhouding feitlik 1:1:6 is en verkies dit bo die molibdeenblou metode.

Lindley (149) toon dat by 400 nm die steuring van 'n sestigvoudige yster oormaat minimaal is en feitlik 'n reguit lyn by die uittoets van Beer se wet gee. By die toepassing van die metode op die sintetiese standaard is 'n kleiner korrelasie tussen absorpsie en fosforinhoud as wat vereis word gevind. Dit is opgemerk dat hoër waardes met 'n hoër ysterinhoud verkry word. As die monster self as 'n blanko gebruik word, is die strooiing geringer maar nog groot.

Verskeie pogings is aangewend om die metode te verbeter maar sonder sukses. Die enigste moontlikheid was om by 'n hoër golflengte en 'n gevolglike laer sensitiwiteit, die absorpsie te bepaal; dan is die fotometriese fout egter te groot is en bly die metode ongeskik.

As alternatief is die molibdeenblouspesie oorweeg. 'n



Literatuurstudie het getoon dat hierdie metode baie ondersoek is en dat 'n groot aantal publikasies daarvoor verskyn het; dit het ook die belangrikheid van die fosforbepaling veral beklemtoon. Die meeste publikasies is toegespits om die anorganiese en ook die labiele fosfaat in biologiese weefsel te bepaal asook by plantmateriaal, grond en staal analise.

Die metode berus op die absorpsiebepaling van die blou spesie wat ontstaan as 'n reduseermiddel by die heteropoli-suur gevoeg word.

Die reduseermiddels wat oor die algemeen gebruik word, is hidrokinon (150), 1-amino-2-naftol-4-sulfoonsuur (151), tin (II) chloried (148), yster (II) (149), hidrasinium (2+) (154) om maar net enkeles te noem. Hierdie vyf verwysings is maar 'n paar van die baie wat opgespoor is en word bloot as voorbeelde gegee. Om die sensitiwiteit te verhoog, kan hierdie molibdeenblou geëkstraheer word met byvoorbeeld n-oktielalkohol (152). In die ekstrak, is die kleur blykbaar stabiel.

Ging (155) toon aan dat 1-amino-2-naftol-4 sulfoonsuur asook askorbiensuur 'n molibdeenblou vorm waarvan die absorpsie met tyd toeneem, maar dat hidrokinon by 'n pH van 2 'n stabiele kleur na 60-100 minute vorm. Vir die rots-monsters, is hierdie pH egter te hoog en sou eerder die metode van Rockstein en Herron (153) gebruik word. In hierdie geval word 0,75 "normale" swaelsuur gebruik en is die kleur onveranderd vir twee uur. Hierdie metode is vir biologiese materiaal geskik, maar in die geval van varieërende hoeveelheid yster (III) is die reduseersterkte van die oplossing veranderlik, en sal die verhouding Mo (VI):Mo (V) daarvan afhang.

$E_{\text{formeel}}$  is 0,405 V vir  $\text{Mo(VI)} + e^- \rightleftharpoons \text{Mo(V)}$

in 0,5 molare swaelsuur, en vir  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  0,741 V vir 1,0 tot 0,5 molare perchloorsuur. Dus moet die yster (III),

wat vanaf die rotsmonster kom, ook eers gereduseer word.

Tin (II) kan vir die doel aangewend word, maar ervaring het geleer dat tin (II) weens lugoksidisasie moeilik by 'n konstante konsentrasie te hou is en dat enige oormaat ook die molibdeen (VI) sal reduseer. Chalmers (158) het die steuring van yster (III) verwyder deur die oplossing deur 'n klein silwerreduktor te lei - wat egter 'n omslagtige metode is. Luke en Campbell (154) gebruik hidrasinium (2+) sulfaat om die molibdeenblou spesie te verkry. Ervaring wat by die yster-nitroso-R-bepalings opgedoen is, het geleer dat deur die oplossing te verhit 'n hoër reaksietempo verkry word. Dit is deur Murphy en Riley (159) bewys dat antimoon kan steur omdat die byvoeging van antimonieltartraat 'n sinergiese effek het en die absorpsie verhoog. In die monsters van die skalies sal daardie antimoon konsentrasie hoogs waarskynlik nie bereik word nie.

Omdat in 'n suurmedium gewerk word, en die absorpsiemaksimum 'n breë piek by 820 nm is, klassifiseer Boltz en Mellon (160) dit as 'n heteropoliblou. By minder suuroplossings word 'n piek in die 650-700 nm gebied verkry en daaraan is die naam molibdeenblou toegeken.

#### METODE

#### REAGENSE

0,086 molare molibdeen (VI)

#### PROSEDURE

Weeg 7,5895 g ammonium heptamolibdaat (A.R.)  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , los op en verdun tot 500 cm<sup>3</sup>.

2,50 molare swaelsuur

In 'n 500 ml Erlenmeyerfles damp ca. 150 ml swaelsuur (Merck, p.a.) in totdat wit dampe verkry word. Koel af en sluit met 'n horlosieglas. Weeg  $245 \pm 1$  g swaelsuur in 'n droë houer in. Dra hierdie suur oor in ca. 600 ml water;

skud voortdurend. Koel af en verdun tot  $1 \text{ dm}^3$ .  
 1,0 persent hidrasiniumsulfaat (Merck, p.a.).  
 Weeg 2 g van die hidrasinium(+2)sulfaat uit, los op en  
 verdun tot  $200 \text{ cm}^3$ .

#### METODE

Pipetteer  $2,00 \text{ cm}^3$  van die opgeloste rotsmonster in 'n  $25 \text{ cm}^3$   
 maatfles. Met behulp van 'n buret voeg  $5 \text{ cm}^3$  2,5 M  
 swaelsuur, ca. 8 ml water en  $3 \text{ cm}^3$  0,086 M ammoniummolibdaat by  
 terwyl geskud word. Verhit in kokende waterbad vir 5 tot  
 8 minute. Verdun tot  $20 \text{ cm}^3$  en voeg  $1 \text{ cm}^3$  1 persent hidra-  
 siniumsulfaat daarby. Verhit vir 'n verdere 5 minute.  
 Koel af en verdun tot die merk.

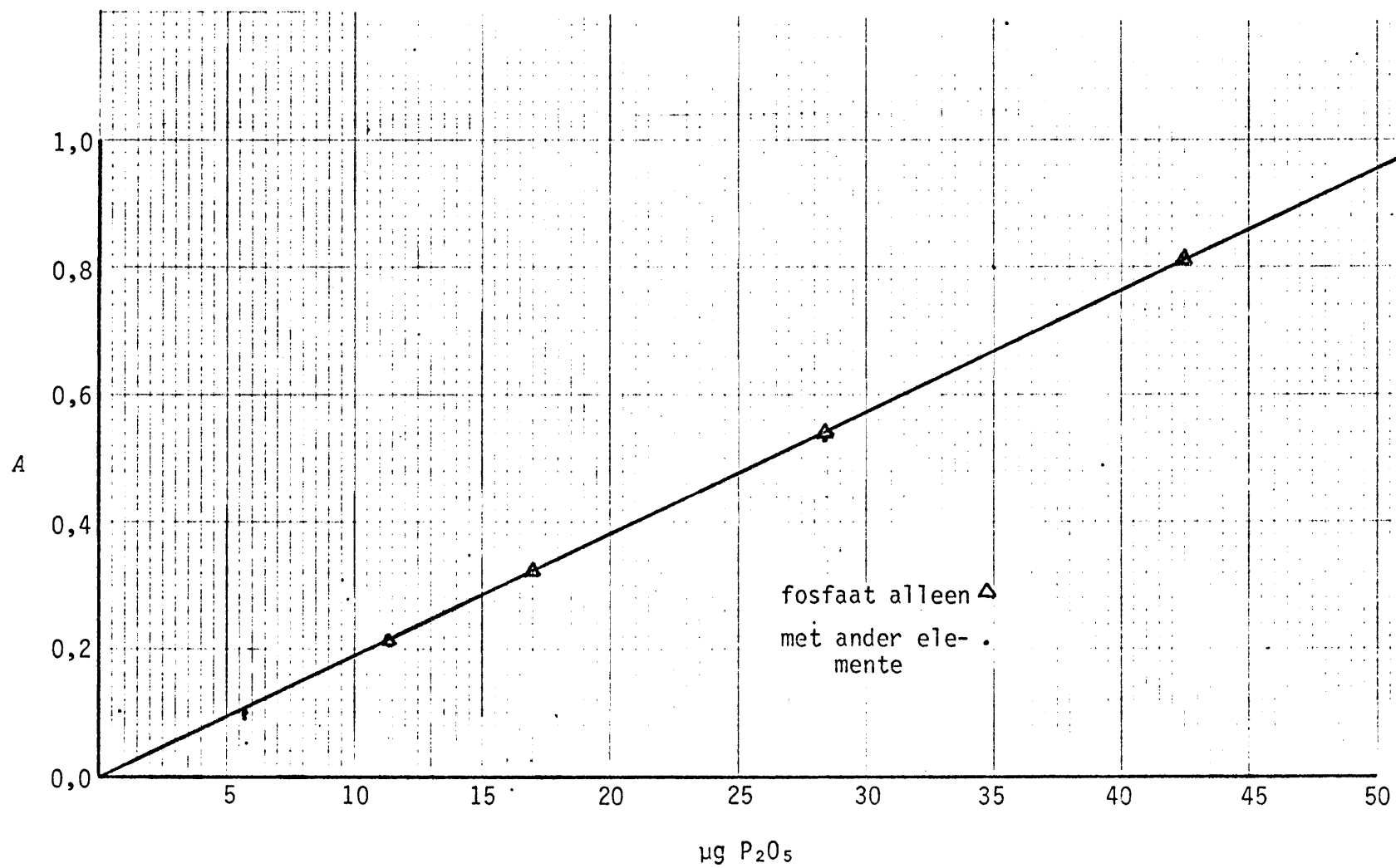
Doen 'n blanko, deur die bogenoemde reagense in volgorde by-  
 mekaar te voeg. Bepaal die absorpsie by 820 nm deur die  
 oplossings teen die blanko te vergelyk. Dit is net nodig  
 om een blanko vir alle monsters te gebruik.

#### RESULTATE

In Fig. 3.3.8.1 word die werkskromme gegee; dit is vanaf  
 sintetiese standarde opgestel. Die monsters wat geen  
 yster, aluminium, mangaan en alkalimetale bevat nie, gee  
 dieselfde resultate. Vir hierdie resultate is die korre-  
 lasiekoëffisiënt 0,9986 en die helling en afsnit is 29,32  
 en  $0,11 \mu\text{g}$  fosfor respektiewelik. Die volgende resultate  
 is vir standaard monsters verkry:

Monster Nr.	Eksperimentele waardes % $\text{P}_2\text{O}_5$	Gesertifiseerde waarde % $\text{P}_2\text{O}_5$
GA	0,127	0,12
GH	0,006	0,01
GR	0,251	0,28
BR	1,038*	1,04
Bouksiet NBS69	0,103; 0,098	0,11
Flint-Clay NBS 97	0,052	0,08

\* Is op 'n kleiner alikwot gedoen.



Figuur 3.3.8.1 Werkskromme vir fosfaat.

Indien 5 verskillende monsters M-standaard geanaliseer is, is gemiddeld 0,0634 %  $P_2O_5$  verkry met geskatte standaardafwyking van 0,0023 %  $P_2O_5$  (relatief 4 %).

Een monster M-standaard is vyfvoudig geanaliseer en gemiddeld 0,0648 %  $P_2O_5$  met relatiewe geskatte standaardafwyking van 1,3 %. Dit toon dat die gebruikte metode bevredigende resultate lewer.

VERWYSINGS

143. KLEMENT, R.: in "Handbuch der analytischen Chemie"  
red. W. Fresenius, Springer, Berlyn 1953. Volume  
 $\alpha\beta$ , seksie 3, pp.305-22.
144. KARL-KROUPA, E., VAN WAZER, J.R., RUSSEL, C.H.: in  
"Scotts Standard Methods of Chemical Analysis".  
red. N.H. Furman, Van Nostrand, New York, 6de uit-  
gawe 1962.
145. MELLON, M.G., BOLTZ, D.F.: Anal. Chem., 30 (1958) 554.
146. BAADSGAARD, H., SANDELL, E.B.: Anal. Chim. Acta, 11  
(1954) 183.
147. QUINLAN, K.P. DE SESA, M.A.: Anal. Chem., 27 (1955)  
1526.
148. GEE, A., DEITZ, V.R.: *ibid.*, 25 (1953) 1320.
149. LINDLEY, G.: Anal. Chim. Acta, 25 (1961) 334.
150. KITSON, R.E., MELLON, M.G.: Anal. Chem., 16 (1944) 466.
151. GRISWOLD, B.L., HUMOLLER, F.L., McINTYRE, A.R.: *ibid.*,  
23 (1951) 192.
152. SCHAFFER, F.L., FONG, J., KIRK, P.L.: *ibid.*, 25 (1953)  
343.
153. ROCKSTEIN, M., HERRON, P.W.: *ibid.*, 23 (1951) 1500.
154. LUKE, C.L., COMPBELL, M.E.: *ibid.*, 25 (1953) 1588.
155. GING, N.S.: *ibid.*, 28 (1956) 1330.
156. HÖLTJE, R., GEYER, R.: Z. Anorg. Chem., 246 (1941) 258.
157. SCHUMB, W.C., SHERRILL, M.S., SWEETSER, S.B.: J. Amer.  
Chem. Soc., 59 (1937) 2360.
158. CHALMERS, R.A.: Analyst, 78 (1953) 32.
159. MURPHY, J., RILEY, J.P.: Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 31.
160. BOLTZ, D.F., MELLON, M.G.: Anal. Chem., 20 (1948) 749.

### 3.3.9 MANGAAN

#### VOORKOMS

Volgens Ahrens (38) is die mangaanvoorkoms in die aardkors ca.  $950 \mu\text{g g}^{-1}$  (0,095%). In sommige silikate mag die inhoud tot 'n paar persent styg; in mangaanerts kan tot sestig persent of meer verkry word. In hierdie geval kan die oksidasiegetal (+IV) wees. In die algemeen word die mangaan as mangaan(II)oksied by die resultaat van 'n analise aangegee.

#### BEPALING

Mangaan kan volumetries bepaal word deur die titrasie met yster (II). Natriumbismutaat word beskou as die mees geskikste pre-oksideermiddel (Hillebrand *et al.* pp.443-446). Vir middelmatige hoeveelhede (10-15 mg) mangaan het ammoniumpersulfaat die gebruik van bismutaat grootliks vervang, en kan die titrasie met 'n arsenietoplossing meer selektief uitgevoer word.

Omdat die mangaaninhoud in gesteentes so laag is, sal 'n spektrofotometriese metode gebruik moet word. Die absorberende spesie kan of permanganaat of die kompleks met formaldoksien wees. Permanganaat is 'n kenmerkende, stabiele en selektiewe spesie met 'n redelike sensitiwiteit van  $27 \text{ ng cm}^{-2}$  vir 1 persent absorpsie. Formaldoksien het 'n hoër sensitiwiteit van  $5 \text{ ng cm}^{-2}$  maar is nie selektief nie en is deur Gottlieb en Hecht (161) ondersoek. In hierdie geval word die kleur in 'n basiese medium gevorm.

Titaan gee 'n presipitaat of 'n troebel oplossing met 'n gepaardgaande kopresipitasie van mangaan of skynbare absorpsie van lig weens verstrooiing. Verder steur yster en moet dit selektief gemaskeer word. Nieteenstaande hierdie probleme, het Abdullah (162) formaldoksien gebruik in die outomatiese bepaling met behulp van 'n "Autoanalyser". Die yster (III) is met askorbiensuur tot yster(II) gereduseer en die kleurvorming

as gevolg van die formaldoksien-yster (ID) kleur word deur EDTA-hidroksielammoniumchloried gemaskeer. Hierdie ondersoek meld geen steurings weens titaan nie, alhoewel die analise by pH 9-9,5 uitgevoer word. Meestal word die permanganaatkleur egter gebruik. Alle reduserende stowwe moet voor oksidasie verwyder word.

As oksideermiddel word perjodaat heelwat gebruik, die kinetika is deur Strickland en Spieer (163) asook deur Waterbury et al. (164) ondersoek; eersgenoemde toon dat die induksieperiode aansienlik verkort word as spore mangaandioksied (11  $\mu\text{g}$ ) of platinum metaal (30  $\text{cm}^2$  per 500 ml) teenwoordig is. Met 2 molare swaelsuuroplossing by  $97^\circ\text{C}$  word volle kleur in ca. 17 minute bereik (Absorbansie = 2) Riley (2(a)) beveel egter aan dat Nydahl se metode (165) (peroksodisulfaatoksidatie) beter en vinniger oksidasie gee; silwer word as katalis gebruik.

In hierdie ondersoek is besluit om perjodaat as oksideermiddel te gebruik.

#### METODE

#### REAGENSE

Kaliumperjodaat ( $\text{KIO}_4$ ) (p.a., Merck)

Fosforsuur (p.a., Merck)

1:1 verdunde oplossing, ca. 7 molaar.

#### PROSEDURE

Pipetteer 10  $\text{cm}^3$  van die monster in 'n 20  $\text{cm}^3$  proefbuis, voorsien met 'n tuit. Voeg daarby 0,5  $\text{cm}^3$  fosforsuur en ca. 0,1 g kaliumperjodaat. Plaas in kokende waterbad en roer met 'n glasstaaf, wat aan die onderent sirkelvormig is en in die proefbuis pas. Hou vir 20 tot 30 minute in die waterbad. Koel af en verdun tot die merk in 'n 25  $\text{cm}^3$  maatfles. Bepaal die absorbansie by 526 nm..



## RESULTATE

Aanvanklik is gemeen dat die konsentrasie van die perchloorsuur wat vir die oplos van die monster benodig is, voldoende is vir die oksidasie. In alle literatuurverwysings kon 'n ondersoek na die effek van perchloorsuur nie gevind word nie; daar is egter gevind dat die mangaan as mangaandioksied presipiteer. Die byvoeging van fosforsuur het hierdie presipitering verhinder.

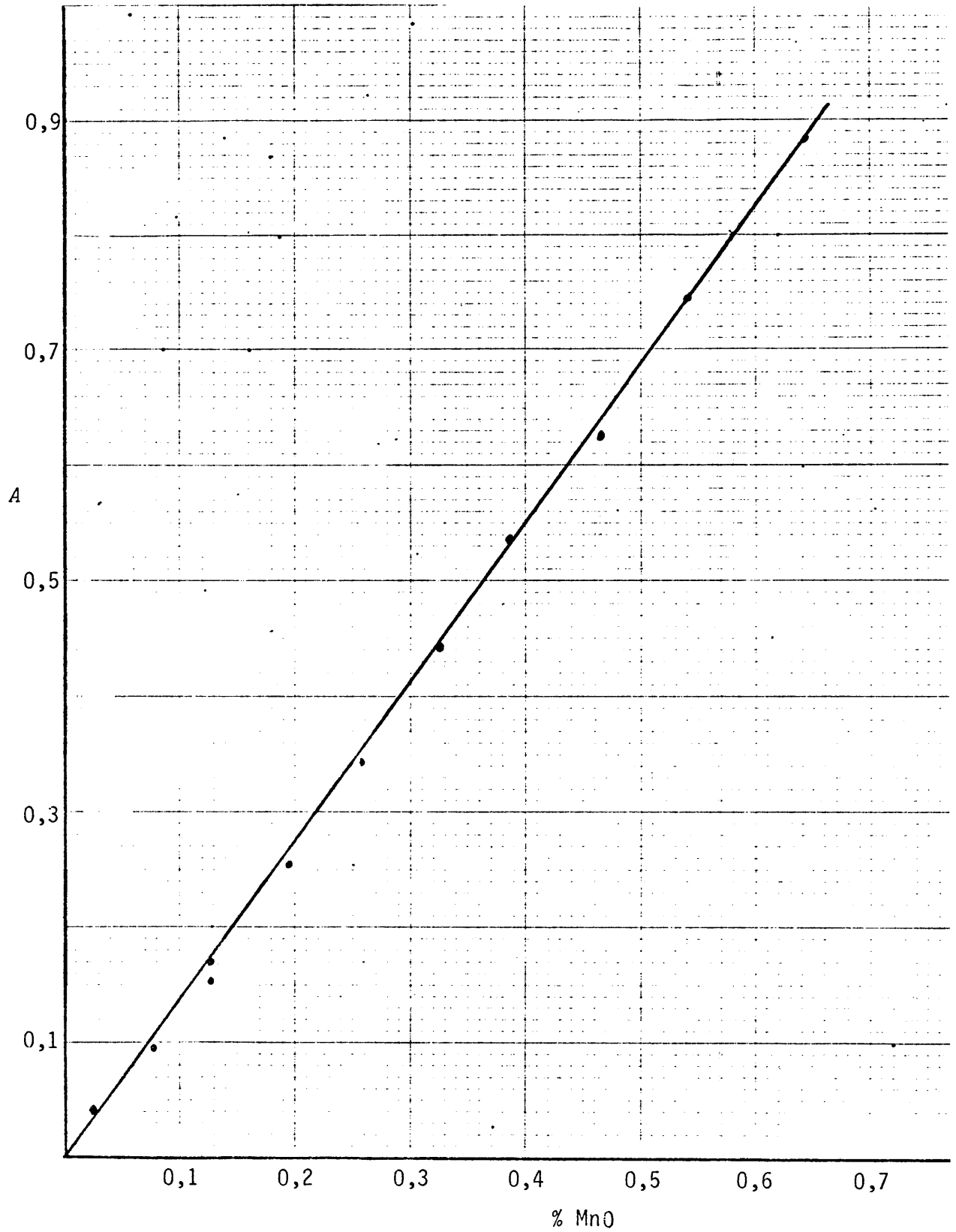
## KALIBRASIEKROMME

In Fig. 3.3.9.1 word die werkskromme, wat met behulp van die sintetiese standaard opgestel is, gegee. Indien die sero koördinate twee maal ingesluit word, is die korrelasiekoëffisiënt 0,9997 en word 'n helling van 0,561 persent mangaan per absorbansie-eenheid en 'n afsnit van 0,003A verkry.

Die volgende resultate is verkry:

Monster A	Sertifiseerde waarde % MnO	Eksperimentele waarde % MnO
GA	0,09	0,085
GH	0,05	0,044
GR	0,06	0,054
BR	0,21	0,252
Bouksiet NBS 69	0,55	0,544
Kalksteen NBS 1A	0,038	0,043

Vyf verskillende porsies van die M-standaard is gebruik. Die gemiddelde waarde is 0,0282<sub>2</sub> en geskatte standaardafwyking van 0,0012 persent mangaanoksied (variasie koëffisiënt is 4,3 persent relatief). Golflengte. Omdat permanganaat twee absorpsiepieke het wat 20 nm van mekaar af is, moet die absorpsiespektrum daarvan bepaal word. Die golflengte instelling moet presies gedoen word want 6 nm verskil kan 'n 10 persent verskil in absorbansie maak.



Figuur 3.3.9.1 Werkskromme vir mangaan.

Bogenoemde resultate toon dat die metode, wat toegepas is, bevredigende resultate gee.

VERWYSINGS

161. GOTTLIEB, A., HECHT, F.: *Mikrochemie*, 35 (1950) 337.
162. ABDULLAH, M.I.: *Anal. Chim. Acta*, 40 (1968) 526.
163. STRICKLAND, J.D.H., SPICER, G.: *ibid.*, 3 (1949) 517.
164. WATERBURY, G.R., HAYES, A.M., MARTIN, D.S.(Jr.):  
    *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 15.
165. NYDAHL, F.: *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 144.

### 3.3.10 KOOLSTOF EN SWAEL

#### VOORKOMS

Koolstof kom meestal voor as onafhanklike karbonate soos kalsiet, sideriet en ander maar kan ook in die silikaat struktuur as sulks voorkom byvoorbeeld in kankriniet. Dit word ook as vrye element soos grafiet (en ook as diamant) en koolstofagtige materie aangetref.

In stollingsgesteentes is die karbonaat-en grafietkonsentrasie baie laag maar met verwerking verhoog die karbonaathoud. Daarenteen is koolstofdiksied 'n hoofbestanddeel by karbonate.

In skalies kan die karbonaat sowel as grafiet aansienlik varieër en word 'n gemiddelde waarde van 1,3 en 0,6 persent respektiewelik aangegee (172, bl.260).

#### SWAEL

Die swaelinhoud van die meeste gesteentes is minder as 0,1 % en dit is in die piritiese of pirrotitiese vorm teenwoordig. Ander swael bevattende silikate kom selde voor. Die onoplosbare sulfatê wat aangetref word, is gips, selestiet en bariet; indien laasgenoemde aangetref word, word probleme by die oplos van die monster ondervind.

#### BEPALING

Analities word daar selde probleme met die karbonaatbepaling ondervind en word al sedert 1904 gravimetries gedoen (166, bls.109-114). Deur die monster met suur te behandel, word die koolstofdiksied vrygestel, op vaste soda-asbes geabsorbeer en die massatoename daarvan bepaal. Indien grafiet in die monster teenwoordig is mag probleme met die fynmaal van die monster ondervind word met 'n gepaardgaande verlies. Indien organiese koolstof — die sogenaamde koolstofagtige materie, ook bepaal moet word, mag probleme ondervind word.

Deur die totale koolstof, en op 'n tweede porsie die karbonaat te bepaal, kan die grafiet deur verskil bepaal word. Indien die karbonaat egter oorwegend is, kan die grafiet nie te akkuraat bepaal word nie, behalwe as die twee komponente eers met 'n suur geskei word.....

In hierdie ondersoek is eersgenoemde metodes toegepas en geen onderskeid is tussen grafiet en koolstofagtige materie gemaak nie. Alles is onder grafiet gereken.

#### KARBONAAT

Jefferey en Wilson (170) het 'n geslote sisteem ontwikkel en die metode is effens gemodifiseer om die proses te verhaas. Die suur wat gebruik is, is warm gehou en die monster is op 'n glaslepel in die gasontwikkelingsfles geplaas. Deur die slypstuk met  $90^{\circ}$  te draai, word die monster in die feitlik kokende suur geplaas; deurdad die suur altyd warm bly, word die analisetyd met 10 minute (ca 30%) verkort. Volgens die literatuur (171) los alle karbonate in sure (soutsuur) op. Vir dolomiet, ankeriet en sideriet moet die sure egter warm wees. Soutsuur is nie in die bepaling gebruik nie, maar wel fosforsuur omdat eersgenoemde vlugtig is, en afgedryf mag word en as sulks deur die soda-asbes opgeneem mag word. Alhoewel die vrygestelde koolsuurgas volumetries bepaal kan word (39) (1 mg  $\text{CO}_2$  beslaan  $0,405 \text{ cm}^3$  by 760 mm Hg en  $0^{\circ}\text{C}$ ) en dit redelik vinnig en akkuraat gedoen sal kan word, is die gravimetriese metode verkies omdat:

- (i) Die beskikbare skaal tot 0,02 mg kan weeg.
- (ii) Die karbonaatinhoud redelik laag is en nie te veel monster moes per bepaling gebruik word nie; en
- (iii) 'n gaschromatograaf nie beskikbaar was om hierdie klein hoeveelheid koolstofdoksied op te vang nie.

METODE

REAGENSE

Soda-asbeş — "Ascarite", Arthur H. Thomas, 10-20 maas.

Magnesiumperchloraat, "Dehydrite", Arthur H. Thomas.

Sinkkorrels, Bakers Analyzed, 20 maas.

Fosforsuur, 1 x 3, verdun met water Merck.

Silica gel, 10 - 20 maas, gesif.

APPARAAT

Elektriese vibratorpomp. Boughton Pumps Ltd.

Model F41 Effingham, Survey England.

Semi-mikrobrander

Die opstelling van die apparaat word in figure 3.3.10.1 en 3.3.10.2 gegee.

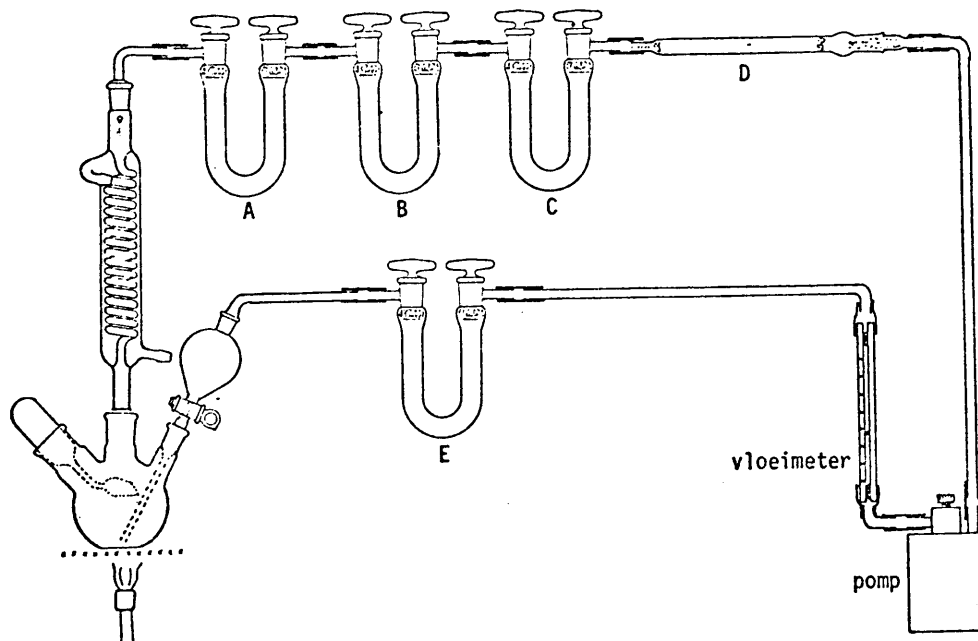


fig. 3.3.10.1 Skematiese voorstelling van die karbonaat bepalingsapparaat.

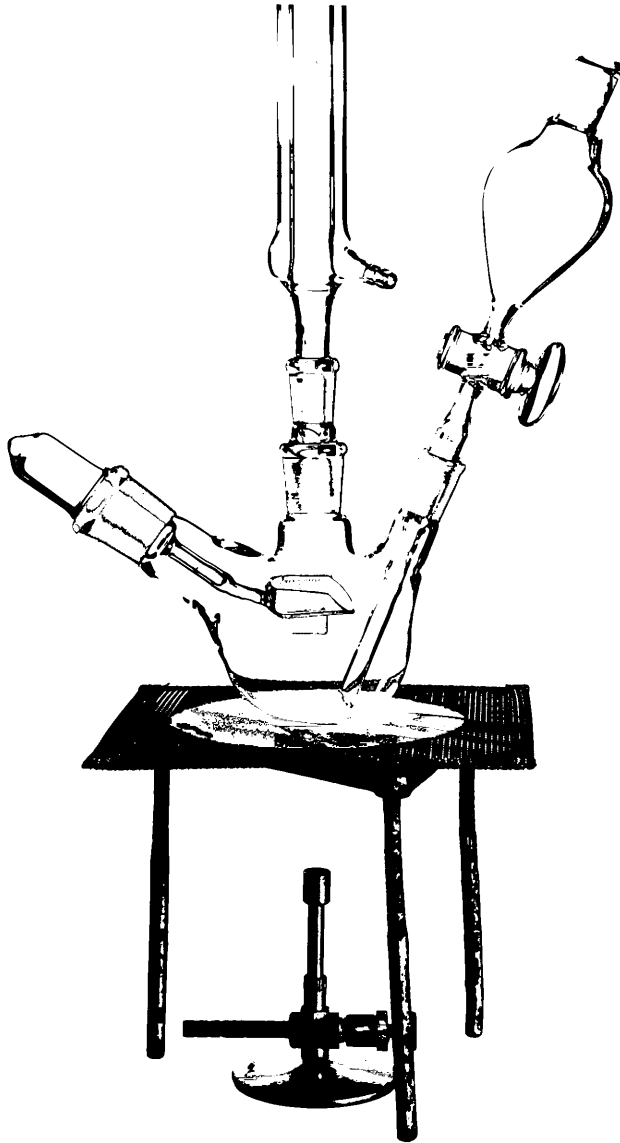


fig. 3.3.10.2(a) Gasontwikkelfles met speciale lepel

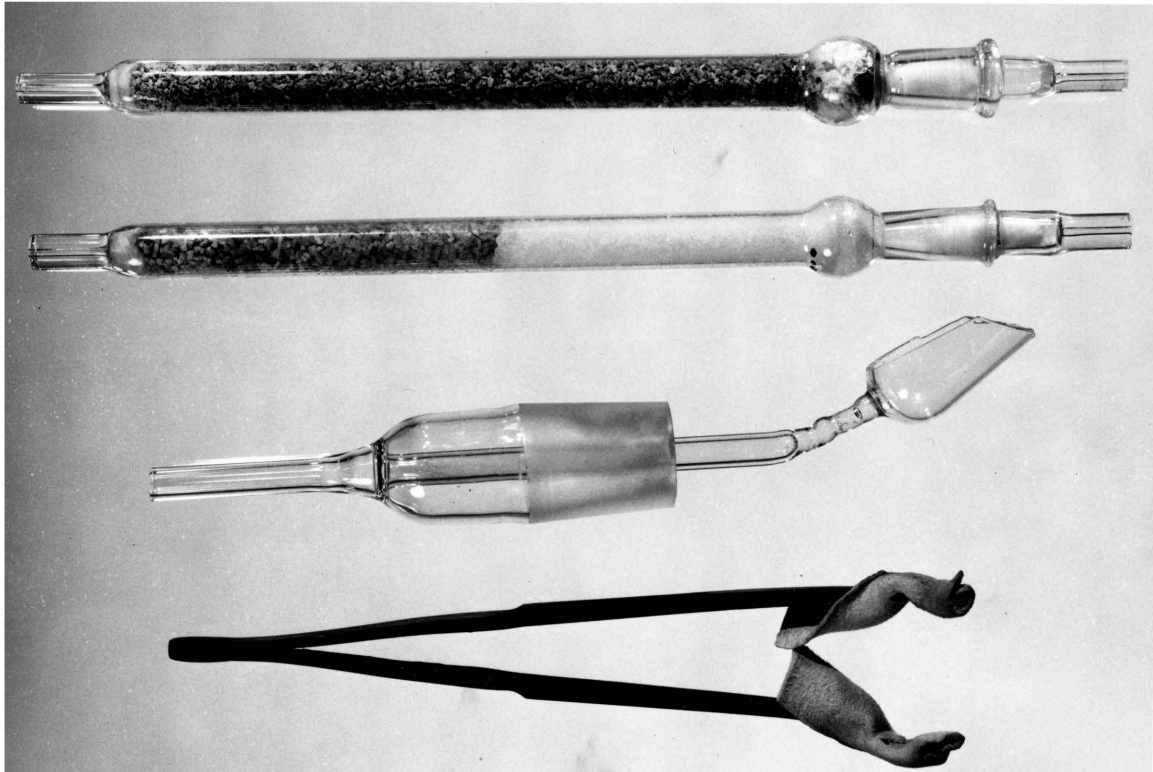


fig. 3.3.10.2(b) Absorpsiebuis

- (Bo): "Ascarite" gevul.
- (Tweede van bo): "Ascarite" met magnesium-perchloraat
- (Derde van bo): Spesiale lepel
- (Onder): Spesiale tang om absorpsiebuis te hanteer.

#### GASONTWIKKELINGSFLES

Die 150 ml fles bevat  $40 \text{ cm}^3$  fosforsuur en word deur die semimikrobrander verhit; die monster word met behulp van die spesiale lepel in die fles geplaas.

#### ABSORPSIE BUIS

Die buis is 140 mm lank en 10 mm buitedeursnit aan die uitlaatkant is 'n verdikkingsbal van ca 15 mm deursnit geblaas en 'n B10 huls volg dan. Aan die ander ent is 'n 15 mm lengte, 7 mm buitedeursnit kapillêre buis 1 mm binnemaat, vasgesmelt. Die konus, het ook so 'n kapillêre buis daaraan



vasgesmelt. By die inlaat word ca. 5 mm kwartswol geplaas, soda-asbes tot 15 mm vanaf die verdikking, weer 5 mm kwartswol, daarna magnesiumperchloraat om die buis te vul. Die vulling word met 5 mm kwartswol afgesluit en die konus word ook daarmee gevul. Drie sulke buise word gebruik.

#### DROGINGSKETTING

1. Die eerste U-buis A word met sinkkorrels gevul om enige vlugtige sure, behalwe kooldioksied te neutraliseer.
2. Die tweede U-buis B bevat silika gel om die meeste water op te vang.
3. Die derde U-buis C bevat magnesiumperchloraat; hierdeur word die waterinhoud tot so 'n peil verlaag, dat die doupunt selfs laer kan wees as vloeibare lugtemperatuur (190, 191).
4. Ingeval enige lug ingesuiig mag word, word 'n U-buis E met soda-asbes in die drogingsketting, voordat dit in die gasontwikkelingsfles gaan, geplaas.

Alle verbindings is met verouderde rubber of silikonrubber gemaak. Omdat laasgenoemde maklik skeur, word die absorpsiebuis met twee vetvrye rubberpype, ca. 6 mm binnemaat, aan die gasketting verbind.

#### PROSEDURE

Verbind 'n geweegde absorpsiebuis in die gasketting. Weeg 0,500 g monster op die lepel en plaas dit horisontaal in die gasontwikkelingsfles wat 40 ml warm 1 + 3 fosforsuur bevat. Skakel die pomp aan en plaas die mikrobrander onderkant die fles. Draai die lepel 90° sodat die monster met die suur in aanraking kom. Pomp vir 20 minute teen 'n vloeitempo van ca. 0,5 - 0,6 liter per uur. Skakel die pomp af, verwyder die absorpsiebuis, vee met 'n effense klam seemsleer af en plaas vir 30 minute op 'n stiebeuel binne in die skaal. Bepaal die toename in massa. Bereken persentasie koolstofdioksied.

Na 'n dag se gebruik moet die fosforsuur henu word. Indien karbonate ge-analiseer word, moet die suur elke twee tot drie uur henu word. Aan die begin van elke dāg, wōrd die buis gekondisioneer deur die koolsuurgas van 10 - 50 mg natriumkarbonaat vir 10 minute deur te pomp.

#### RESULTATE

Aanvanklik is 'n droë lap gebruik om die absorpsiebuis af te vee en in 'n desikkator te laat afkoel. Wisselende lesings is verkry terwyl geweeg is. Hierdie verskynsel was veral steurend gedurende die wintermaande. Indien 'n effense klam seemsleer gebruik word om die absorpsiefles af te vee, word vinnig konstante lesings op die skaal verkry (sien ook Sandell, 194).

Gedroogde suiwer natriumkarbonaat is gebruik om die metode te toets.

Massa $\text{Na}_2\text{CO}_3$ geweeg (mg)	Teoretiese massa mg $\text{CO}_2$	Eksperimetele waar- des mg $\text{CO}_2$
23,30	9,68	9,75
43,50	18,06	18,00
103,75	43,08	42,95
112,15	46,57	46,65

Die kalksteen la, vanaf die N.B.S. het in die bepaling 'n  $\text{CO}_2$  inhoud van  $33,5 \pm 0,15$  persent gegee (gesertifiseerde waarde 33,53).

Hierdie resultate is bevredigend.

#### GRAFIET

In die metallurgiese laboratoria is die bepaling van koolstof deur verbranding 'n standaard prosedure (168). So

het byvoorbeeld Petersen (176) 'n nuwe ondersoek na die effektiewer swaeldioksiedverwydering ingestel. Winning (184) bespreek die apparaat en die geassosieerde probleme.

Indien die verbrandingsmetode op gesteentes toegepas word, word die koolstofdiksied vanaf die karbonaat ook vrygestel. Riley (177) gebruik hierdie beginsel om die karbonaat onder stikstofgas vry te stel; tegelykertyd word water bepaal. Net soos by 'n verbrandingsanalise, van staal, word swael van gesteentes ook vrygestel; dit is dus die aangewese metode om swael en totale karbonaat (grafiet) op een monster deur 'n "verbranding" te bepaal.

#### SWAEL

Die klassieke metode van swaelbepalings is die presipitering van bariumsulfaat (167). Alle swael moet na 'n oplosbare sulfaat omgesit word en dan ook nog van silika, yster en aluminium geskei word. Dit is 'n langdradige en omslagtige metode en weens die teenwoordigheid van barium in 'n redelike konsentrasie by rotse en gronde word dit feitlik 'n onbegonne taak.

Coller en Leininger (178) het 'n ondersoek geloods na die swaelbepaling, Hillebrand (167 bls. 680) meld dat die meeste sulfate onderkant  $925^{\circ}\text{C}$  alreeds begin ontbind om swael trioksied en die oksied te vorm behalwe vir kalsium- en bariumsulfaat. Laasgenoemde begin eers by  $1510^{\circ}\text{C}$  ontbind "but the dissociation temperature is lowered by such impurities such as  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ". Dit dui op 'n moontlikheid dat die verbrandingstegniek 'n aanvaarbare resultaat sal lewer.

Hagerman en Faust (179) gebruik vanadium(V)oksied as vloeimiddel ("flux"), 'n laer temperatuur van  $900-950^{\circ}\text{C}$  en lug as verplasinggas. Sulke goeie resultate kan nie op die metode verkry word nie; Riley (177) het aangetoon dat lug aanleiding tot hoë blanko waardes, weens stikstofdiksiedvorming gee.

Bloomfield (181) en Sen Gupta (180) bereik goeie resultate met vanadiumpentoksied met kieselguhr gemeng, temperature van 800 - 1000°C en stikstof as verplasingsgas.

Nadat hierdie werk in 1966 voltooi is, het nog verdere drie publikasies verskyn en word ook suurstof gebruik (182, 186). Rundle (183) gebruik nog stikstof, maar wolfram(VI)oksied as vloeimiddel en 'n temperatuur van 1200°C. Dit is opmerklik dat alleen drie publikasies die gebruik van 'n induksie-oond beskryf; met hierdie oond word feitlik net die monster verhit en nie die verbrandingspype nie en verder kan hoë temperature maklik bereik word.

In die volgende tabel word die gegewens uit die literatuur saamgevat.

Outeur	Matriks	Tipe oond	Temperatuur °C	Vloeimiddel	Spoelgas	Bepalingsmetode
Hagermann	Vuurvaste	W	900-950	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Lug	T(alkalimetrie)
Coller	Sedimente en rotse	W	1310	Fe/Sn	O <sub>2</sub>	T(jodometries)
Larsen	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , HF	W	950	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	S
Bloomfield	Grond	W	1000	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	S
Sengupta	Rotse	W	900-950	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	T(jodometries)
Searle	Grond	I	-	WO <sub>3</sub> /Fe Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	S
Sengupta	Rotse, Ertse Meteoriete	W/I	1400	Sn	O <sub>2</sub>	T(jodometries)
Kaplan	Sedimente	I	-	Fe	O <sub>2</sub>	T(jodometries)
Rundle	Kalksteen	W	1200	WO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	T(jodometries)

W = Weerstandsoond

I = Induksie oond

T = titrimetries

S = spektrofometries

Om nie twee aparte bepalinge te doen nie, is besluit om swaer saam met koolstof (totaal) te bepaal, dus kon alleen suurstof as verbrandings- en spoelgas gebruik word.

Met die jodometriese bepaling word alleen swaeldioksied titreer en Green (185) het aangetoon dat metaaloksiede die stadige oksidasie van swaeldioksied kataliseer. Schwartz-Bergkampf (189) het aangetoon dat by organiese verbrandings, waar geen katalise die reaksie verhaas nie, dat by 1000°C alreeds 10 tot 20 persent van die swaeldioksied na swaeltrioksied geoksideer is. Dus is die jodometriese titrasie nie aanvaarbaar nie.

Verdere verliese kan ook voorkom as die swaeltrioksied op die kouer agterste gedeelte van die verbrandingsbuis adsorbeer (Searle, 186 asook Rooney en Scott, 188).

Gevolglik is die absorpsie van die swaeloksiede in 'n waterstofperoksiedoplossing en 'n daaropvolgende alkalimetriese titrasie uitgetoets en baie bevredigend bevind. Die agterste gedeelte van die buis moes tot 600°C verhit word, en 'n spesiale absorbeerder is ontwerp om alle swaeloksiede op te vang.

Swaeltrioksied adsorbeer geredelik op koue maar veral klam oppervlaktes. Dus is die absorbeerder so gemaak dat dit maklik vanaf die verbrandingsbuis gedemonteer kon word.

In fig. 3.3.10.3 word die absorbeerder getoon. Die kraaltjies is 2,5 - 3 mm in deursnit en verhoog die absorpsieoppervlakte wesentlik. Gevolglik is die volume oplossing nodig by absorpsie gering en word die warm gasse terselfder tyd afgekoel.

#### METODE

#### REAGENSE

Kalsiumchloried Merck p.a.- korrels.

Bariumsulfaat (i) Berei deur drupsgewyse presipitering van  $BaCl_2$  met effense oormaat swaelsuur, verhitting by 900°C vir 12 uur.

(ii) Berei deur homogene presipitering (Gordon, 193).

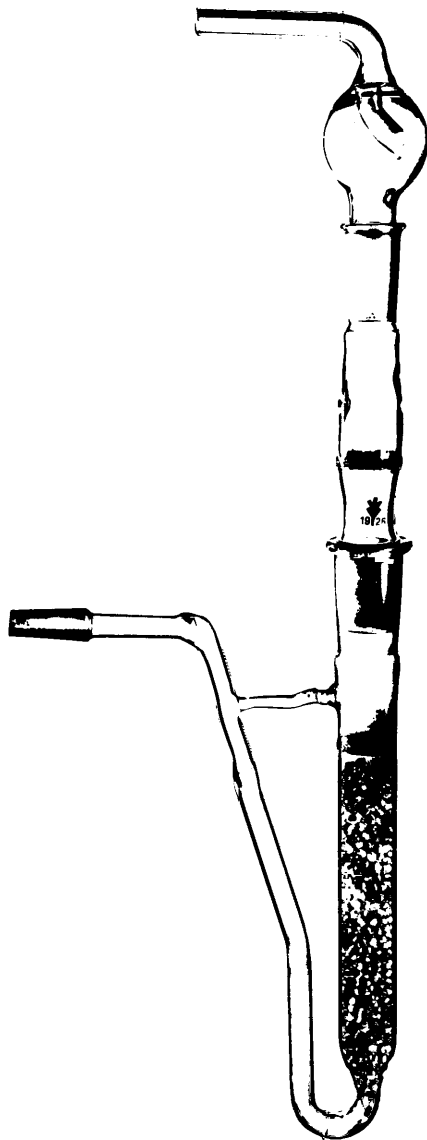


fig. 3.3.10.3 Swaeldioksiedabsorbeerder

Kaliumsulfaat, Merck pa. gedroog by  $900^{\circ}\text{C}$ .  
 Natriumhidroksied 0,02 N. Die oplossing word met vars uitgekookte water en 'n versadigde natriumhidroksiedoplossing berei. Sodoende word 'n karbonaatvrye oplossing verkry. Om die silikafout te elimineer word die oplossing in 'n glasbottel, uitgevoer met 'n politeensak bewaar. Dit word in die buret in gehewel; hierdie hewel is van 'n plastiese pyp gemaak. Tegelykertyd word lug deur 'n soda-asbes kolom in die fles ingesuig. Standaardiseer teen kaliumwaterstofftalaat (sien Theobald, 192).

APPARAAT

1. DIE VERBRANDINGSOOND 'n "Ströhlein" oond met silikonkarbiedverhittingselemente waarvan die ente gealuminiseerd is vir goeie elektriese kontak. Voorsien met 'n termokoppel en pirometer om die temperatuur te meet.
2. 'N MORGANITEBUIS (Morgan & Co Brittanje) 400 mm lank, 17 mm binnemaat en 25 mm buitemaat is gebruik. By die uitlaat is 'n kwartskonuss vasgesmelt. By die uitlaat is die buis met kwartswol gevul en dit word deur 'n klein oond tot 400-500°C verhit. Dit verhinder dat die swaeltrioksied op die wol en buiswande adsorbeer. Die opstelling van die apparaat word in fig. 3.3.10.4 gegee.

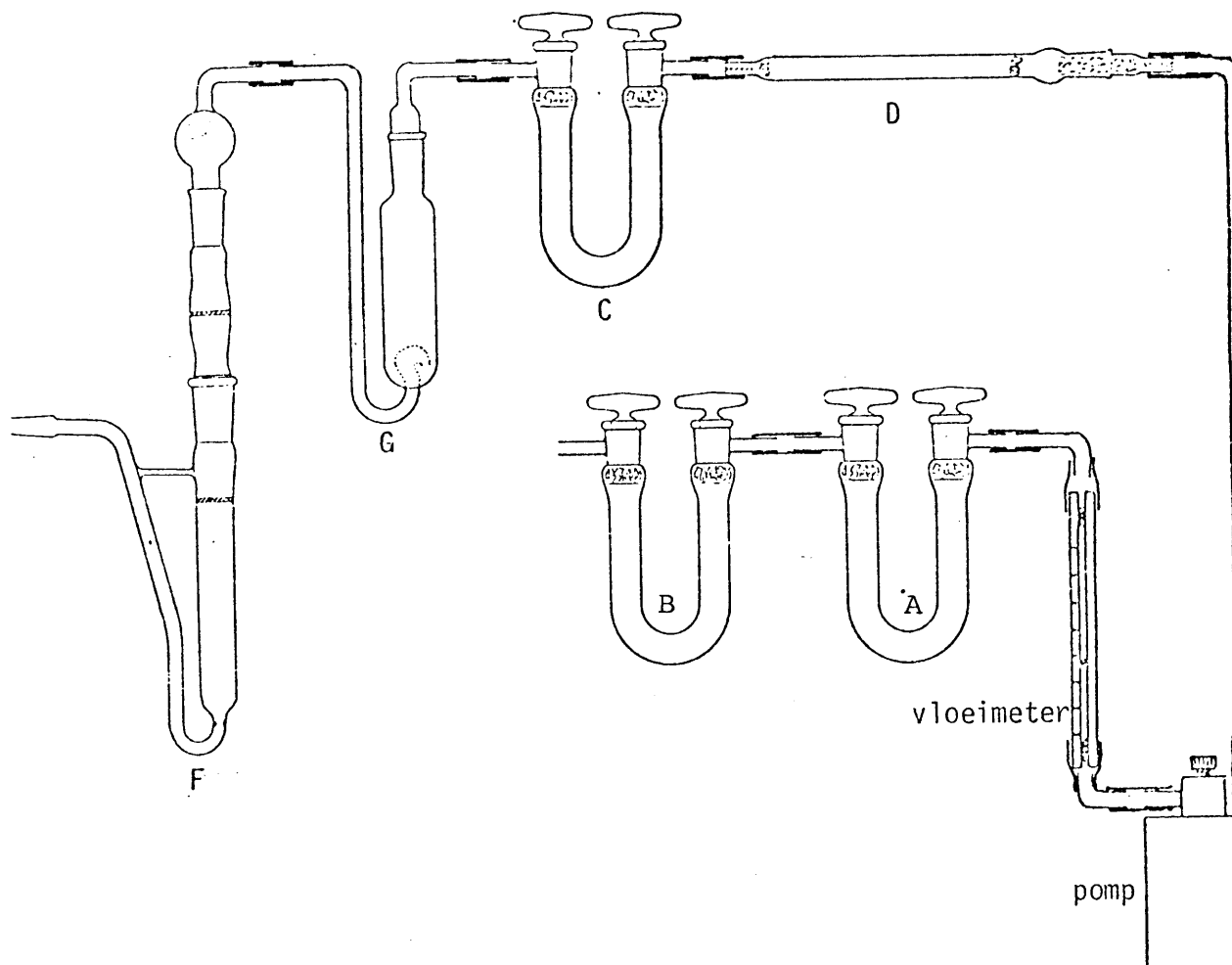


fig. 3.3.10.4 Swaelbepalingsapparaat (skematies)

## ABSORPSIEBUIS

- (1) Koolstofdiksied. Net soos vir die karbonaat en die buis is daar beskryf (D).
- (2) Swaeloksiede. Die kraaltjies is 2-3 mm in deursnit en die buis is met 2-3 ml 3 persent  $H_2O_2$  gevul. Die boonste sinterglas is ook bedek met 2-3 ml, 3 persent waterstofperoksiedoplossing; hierdie hoeveelheid is voldoende om 20-30 monsters (1% S elk) se vrygestelde swaeldiksied te oksideer (F in fig. 3.3.10.4).

## DROGINGSKETTING

Na die swaeloksied absorbeerder volg

- (1) 'n Kalsiumchloriedbuis G om die meeste water te verwyder.
- (2) 'n U-buis C met magnesiumperchloraat.
- (3) Die absorpsiebuis.
- (4) 'n U-buis met soda-asbes (A) en magnesiumperchloraat (B).

Verbrandingskuite van S.A. Glazing, Boksburg

(15(H) x 12(W) x 75(L) mm<sup>3</sup>); uitgegloei by 1100°C vir 24 uur.

Vloeimeter van F en P Company flowrator tube No. 02F

0-10 of 0-25 ml semimikroburet, graad A.

## PROSEDURE

Weeg 0,500 g monster in 'n skuit. Plaas in die verbrandingsbuis, stoot in die warm sone (1100-1200°C) en lei suurstof vir 2-3 minute (150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) deur. Draai die drieweghaan sodanig dat die suurstof sirkuleer. Die kwikklep is sodanig gestel dat die suurstof nie daardeur ontsnap nie, net as die druk te hoog word. Pomp vir 10-12 minute. Skakel pomp af, verwyder die skuit en haal die absorpsiebuis af.

Titreer die oplossing met gevormde swaeluur totdat metielrooi net van kleur verander. Spoel die buis met hierdie getitreerde



porsie totdat die kleur nie meer verander nie.  $1 \text{ cm}^3$  0,02N NaOH = 0,064 persent swael per 500 mg monster. Bepaal die massatoename in die koolstofdiodsiedabsorpsiebuis. Bereken persentasie  $\text{CO}_2$  (as totaal).

## RESULTATE

## TOTALE KOOLSTOF

Die skaliemonster, M-Std, is herhaaldelik geanaliseer en is daaglik gebruik om te bepaal of die apparaat korrek funksioneer. 40 bepalings, wat oor 'n paar weke gedoen is, het die volgende resultaat gelewer.

$$\% \text{CO}_2 = 2,69_3$$

$$S = 0,063 \text{ geskatte standaardafwyking.}$$

Indien 'n massa monster hoër as 500 mg geneem sou word, sou beter resultate verkry kon word. Indien grafiet of natriumkarbonaat by hierdie monster gevoeg is, is die teoretiese hoeveelheid verkry.

## SWAEL

Bogenoemde M-Std is ook vir swael geanaliseer en die resultaat was .

$$\% \text{S} = 0,032_4 \quad S = 0,0032$$

In Fig. 3.3.10.5 word die resultaat gegee as kaliumsulfaat, bariumsulfaat, kopersulfied en swael by hierdie M-Std gevoeg is. Dit is duidelik dat die resultate effens neig om laag te wees.

Die twee uitskieters is vir bariumsulfaatverrykte monsters. Die geval waar  $\text{SiO}_2$  as basis gebruik is, toon dat silika alleen nie die ontbindingstemperatuur voldoende verlaag nie. In die M-standaard is die karbonaat minder as 0,02 persent  $\text{CO}_2$ .

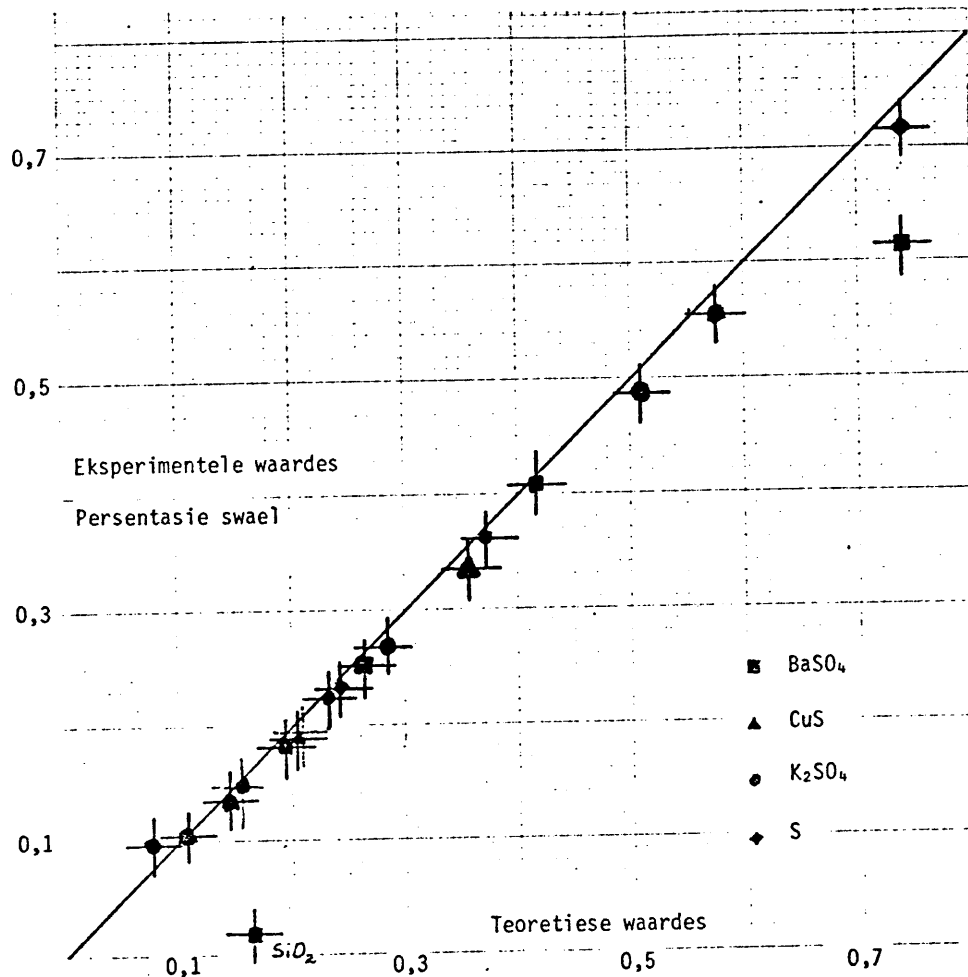
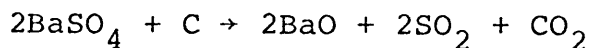


fig. 3.3.10.5 Vergelyking tussen die eksperimentele en teoretiese waardes by swael bepaling deur verbranding.

Dus is die koolstof 0,73 persent. Hierdie koolstof is blykbaar voldoende om die bariumsulfaat te reduceer.



'n Verdere studie van bogenoemde reaksie sou geregverdig wees en 'n vergelykende studie van die verskillende metodes, wat in die literatuur aangegee word behoort ook gemaak te word. So moet 'n studie ook gemaak word van watter effek fluoried op hierdie bepaling het. Het dit 'n invloed daarop of nie? By organiese fluoorverbindings is die cerium (IV) oksied 'n uitstekende adsorbent vir die hidroflluorgas wat daar vrygestel word (Kakabadse en Manohin, 195).

VERWYSINGS

166. GROVES, A.W.: "Silicate Analysis", George Allen & Unwin Ltd, London, 1936, pp.14.
167. HILLEBRAND, W.F., LUNDELL, G.E.F.: "Applied Inorganic Analysis", 2e uitgawe 1953, John Wiley & Sons, Inc. New York, pp.582.
168. Am. Soc. Testing Materials Philadelphia 3. Pa. ASTM Methods for Chemical Analysis of metals, 1960.
169. BELCHER, R. et al.: Anal. Chim. Acta, 19 (1958).
170. JEFFEREY, P.G., WILSON, A.D.: Analyst, 85 (160) 749.
171. MACHATSCHKI, F.: "Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage" Springer Verlag Wien, 1953.
172. WEDEPOHL, K.H.: Handbook of Geochemistry. Springer Verlag, Berlin 1969.
173. WOLFF, G.: Z. angew. Geol., 10 (1964) 320.
174. JEFFEREY, P.G., KIPPING, P.I.: Analyst, 87 (1962) 378.
175. CARPENTER, F.G.: Anal. Chem., 34 (1962) 66.
176. PETERSEN, W.M.: Anal. Chem, 34 (1962) 575.
177. RILEY, J.P.: Analyst, 83 (1958) 42.
178. COLLIER, M.E., LEININGER, R.K.: Anal. Chem., 27 (1955) 949.
179. HAGERMANN, D.B., FAUST, R.A.: ibid, 27 (1955) 1970.
180. SENGUPTA, J.G.: ibid, 35 (1963) 1971.
181. BLOOMFIELD, C.: Analyst, 87 (1962) 586.
182. SENGUPTA, J.G.: Anal. Chim. Acta, 49 (1970) 519.
183. RUNDLE, L.M.: Analyst 99 (1974) 163.
184. WINNING, J.: Iron and steel 21 (1948) 615.
185. GREEN. H.: Metallurgia, 60 (1959) 229.
186. SEARLE, P.L.: Analyst, 93 (1968) 540.
187. KAPLAN, I.R. et al.: Geochim. Cosmochim Acta, 27 (1963) 297.
188. ROONEY, R.C., SCOTT, F.: J. Iron & Steel Inst., London, 195 (1960) 417.
189. SCHWARZ-BERGMAMPF, E.: Mikrochim. Acta, 1967, 1001.
190. SMITH, C., FREDERICK: Chem. and Ind., 1934, 357.
191. Idem: Talanta, 9 (1962) 65.
192. THEOBALD, L.S.: Analyst, 84 (1959) 570.
193. GORDON, L., SALUTZKY, M.L. - WILLARD, H.: "Precipitation from homogenous solution". Wiley, New York, 1959.

194. SANDELL, E.: Mikrochim Acta, 38 (1951) 487.  
195. KAKABADSE, G.J., MANOHIN, B.: Mikrochim Acta, 1965,

### 3.3.11 WATER

Die water in gesteentes bestaan uit

- (1) die higroskopiese water ( $H_2O^-$  of  $H_2O^{-110^{\circ}C}$ ) en
- (2) die essensiële water ( $H_2O^+$ )

1. Die higroskopiese vog is water wat aan die oppervlakte van die fynverdeelde monster geadsorbeer is en word indirek bepaal deur die monster by  $100-110^{\circ}C$  te droog.

Die monster word in 'n geweegde en gedroogde fles geweeg. Na verhitting vir 'n geruime tyd by  $105^{\circ}C$  word die massaverlies bepaal. Hierdie verlies is  $H_2O^-$ . Die essensiële water  $H_2O^+$  is die mate waarmee die hidrosiedkonsentrasie in gesteentes bepaal word. Kristalwater word ook hieronder bepaal. Net soos  $H_2O^-$  word die verhittingsverlies by hoë temperature gebruik om die  $H_2O^+$  te bepaal. Dit word egter deur onder andere Groves (166, bl.269-74) en McConnel (196, bl.4) as nutteloos verwerp. Die welbekende Penfield metode (197) word baie gebruik maar kan om verskeie redes foutiewe resultate lewer; die belangrikste is dat die temperatuur nie hoog genoeg is nie. Little en Casciani (198) toon aan dat by tandenemmel die laaste water by  $900-1300^{\circ}C$  verwyder word.

Van sommige minerale soos talk, topaas, chondriet en andere word self by hierdie temperature nie alle essensiële water vrygestel nie — indien wel mag dit soms stadig plaasvind, in daardie gevalle word 'n vloeimiddel gebruik om die vrystelling van water te bespoedig en volledig te laat verloop.

Groves (166, bls. 109) beveel natriumwolframaat aan, Jefferey en Wilson (170) 'n natriumwolframaat en boraksglasmengsel Peck (199) 'n mengsel van loodoksied en -chromaat en Cruft et al. (200) voeg by Peck se mengsel 'n bietjie kalsiumkarbonaat. Met oksapatië is daar bevind dat om alle water vry te stel, die monster saam met 'n vloeimiddel tot minstens  $1200^{\circ}C$  verhit moet word.

Om hierdie hoë temperature te bereik is spesiale oonde nodig en verbrandingsbuis is beskikbaar wat temperature tot  $1700^{\circ}\text{C}$  kan weerstaan (alundum -  $1500^{\circ}\text{C}$ ; mulliet  $1700^{\circ}\text{C}$ ). Saam hiermee is 'n waterbepalingseenheid nodig. Die water kan deur kondensasie versamel en met 'n daaropvolgende Karl-Fischer titrasie bepaal word (201, 202) of met 'n absorpsieketting kan die water gravimetries bepaal word (167, 177, 201).

In hierdie ondersoek word aanvaar dat in skalies die water nie te heg gebind is nie. Omdat dit so vloeibaar in die gesmelte toestand is, is natriumwolframaat as vloeimiddel gekies en is 'n temperatuur van  $1000^{\circ}\text{C}$  gebruik omrede geen oond wat 'n hoër temperatuur kan bereik, beskikbaar was nie. Die groot nadeel van natriumwolframaat is dat dit higroskopies is. Deur dit te smelt, te verpoeier en weer net tot onderkant die smeltpunt te verhit, word 'n watervrye produk verkry; dit gee 'n lae blanko waarde.

Om die blankowaarde laag te hou, is 'n geslote ketting gebruik met stikstof as draergas. Fluoried en swael word deur loodchromaat verwyder en die water word deur magnesiumperchloraat geabsorbeer.

## METODE VIR TOTALE WATER

### REAGENSE

#### 1. STIKSTOFGAS

Saamgepers uit 'n silinder "High purity" kwaliteit. Om dit van reste suurstof te bevry word dit of deur pirogallol (alkaliese oplossing) geborrel of deur 'n BTS katalis. (Hierdie katalis is fyn verdeelde koper en absorbeer alle suurstof. Dit is 'n vaste stof en gee nie soos die pirogalloloplossing waterdamp nie. Skrywer het eers kennis hiermee gemaak na voltooiing van die waterbepalings (203)).

## 2. NATRIUMWOLFRAMAAT

Laboratoriumreagens. Verhit tot  $750^{\circ}\text{C}$  in 'n groot platinum bak. Hou vir 3-4 uur by hierdie temperatuur. Gooi klein hoeveelhede oor in 'n ander koue platinumbak. Plaas dadelik in 'n desikkator. Breek op, maal in 'n droë atmosfeer ('n droë kas of 'n groot plastiese sak). Verhit tot  $650^{\circ}\text{C}$  vir 3-4 uur, dra oor in klein bottels.

## 3. LOODCHROMAAT

Laboratoriumreagens. Droog vir 4-5 uur by  $750^{\circ}\text{C}$  in 'n kwarts of platinumbak, koel af in 'n desikkator.

## 4. MAGNESIUMPERCHLORAAT (Sien koolstof (3.3.10))

Magnesiumperchloraat op vermikuliet. Smith (56b) se metode om 'n nie vloeiende magnesiumperchloraat te berei is gevolg.

## 5. ASKARIET (sien koolstof (3.3.10)).

## 6. KWIK gewone kwaliteit.

## 7. NIKKELFOELIE

## 8. SILWERMETAALKORRELS

Die metode van Mitsui en Yamato (68) is gebruik. Alleen korrelgroottes van 0,84 - 1,17 mm deursnit (20-16 maas) is gebruik.

## APPARAAT

1. Elektriese vibratorpomp Model F41. Boughton Pumps Ltd., Effingham, Surrey, England.
2. Oond  $1000^{\circ}\text{C}$  verhittingselement, ca 250 mm lank van "kanthal" draad vervaardig.
3. Oond  $800^{\circ}\text{C}$  verhittingselement, ca. 150 mm lank van "kanthal" draad vervaardig.

4. Absorpsiebuis. Is net soos die wat vir karbonaat (3.3.10) gebruik is, maar is halfpad met magnesiumperchloraat op vermikuliet gevul en die laaste helfte is met suiwer magnesiumperchloraat ("dehidrite") gevul.
5. Nikkelskuite. Matheson & Co, V.S.A., 95 x 15 x 10 mm<sup>3</sup> bodem 60 x 8 mm<sup>2</sup>.
6. Kwartsbuis 20 mm binne- en 28 mm buitemaat.

Die buis was 600 mm lank en die inlaat 'n kort ent ingesmelte kwartsbuis. Die uitlaat is vernou. 100 mm vanaf die vernouing is 10 mm kwartswol gevolg deur 100 mm 14-24 maas silwer, 5 mm kwartswol, 100 mm loodchromaat en 10 mm kwartswol.

Hierdie absorbeerdere verwyder alle swaeloksiede (Mitsui, 204) en word in die klein oond by 530°C gehou.

#### PROSEDURE

Die opstelling van die apparaat in Fig. 3.3.11.1. Die U-buise (A) met askarriet en "dehidrite" is as voorsorgmaatreeël in die sisteem gevoeg.

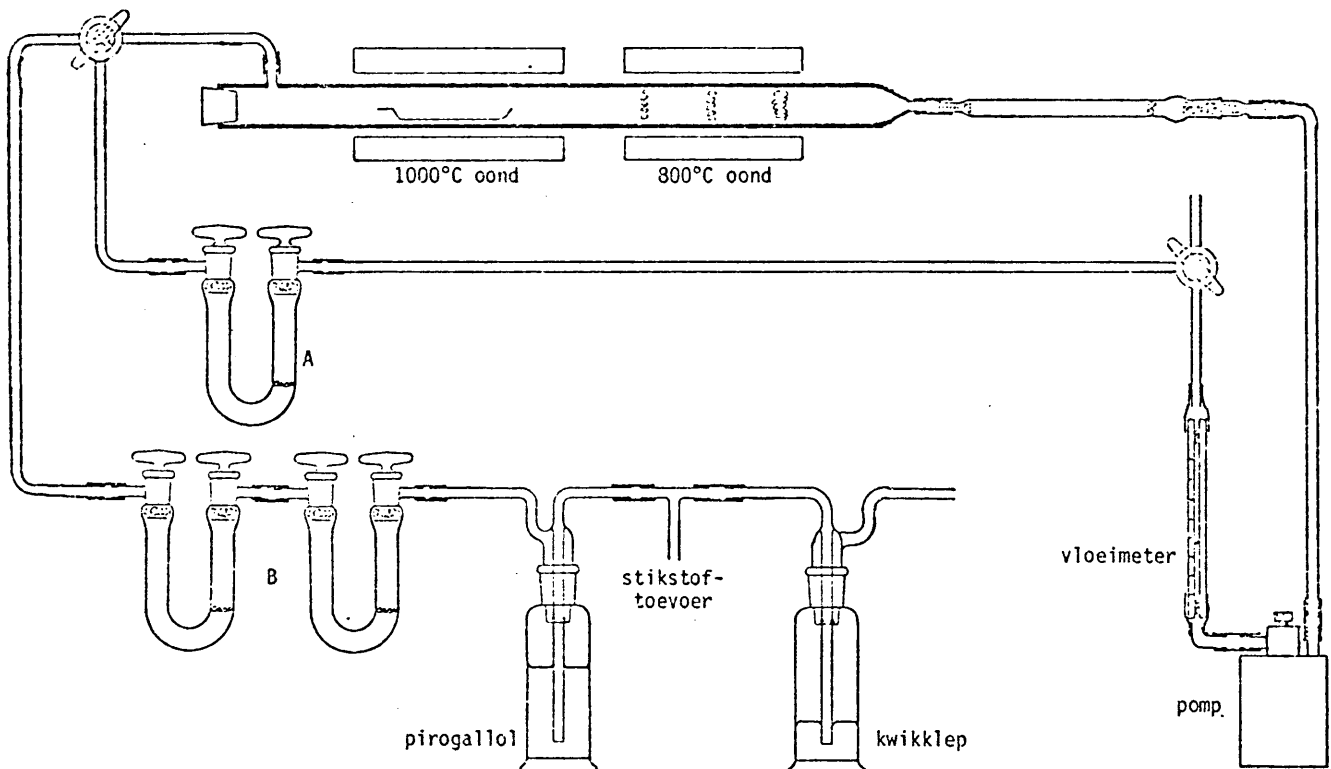


fig. 3.3.11.1 Skematiese voorstelling van absorpsie apparaat vir totale waterbepaling.



Stel die druk van die stikstof sodanig dat 250-300 cm<sup>3</sup> stikstof per minuut deur die sisteem vloei. Stel die hoogte van die kwikkolom sodat die stikstof net nie daardeur borrel nie, indien die driewegkraan, D, die stikstofstroom afsluit.

Weeg 0,3000 g van die rotsmonster in 'n met nikkelfoelie uitgevoerde nikkelkroesie. Voeg daarby 0,4 g natriumwolframaat. Bewaar in desikkator totdat dit in die verbrandingsbuis gevoer word. Hanteer die foelie en kroesie alleen met 'n tangetjie nadat dit gevorm en daarna by 150°C gedroog is.

Maak die buis oop terwyl stikstof ingevoer word, plaas die skuit daarin en stoot met 'n koker ("plunger") in die warm sone (900-1000°C) van die oond. Verwyder die koker vinnig, sluit dig met prop en lei stikstof deur vir 8 minute. Draai die driewegkrane en pomp die stikstof vir 'n verdere 15 minute teen 250 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> in die geslote baan.

Bepaal die gewigstoename in die absorpsiebuis nadat dit eers vir 20 minute in die skaal 'n konstante temperatuur bereik het (volg die metode van Ingram (205) of Clark (206)). Bereken die persentasie water (totaal).

#### METODE VIR GEADSORBEERDE WATER

#### APPARAAT

Weegfles met geslypte prop.

#### PROSEDURE

Droog die skoon fles by 110°C vir 2 uur. Laat in desikkator afkoel. Bepaal die massa daarvan. Voeg ca 2,0 g, presies bepaal van die monster daarby. Droog vir 48 uur by 110°C. Bepaal die afname in massa. Bereken persentasie H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

## RESULTATE

Monster No.	Massa monster	Massa afname (mg en persentasie)		
		Verhit vir 48 uur (110°C)	Verhit addisionele 24 uur (110°C)	Verhit addisionele 4 uur (140°C)
A	1,9411	8,4 mg 0,43 <sub>2</sub> %	9,1 mg 0,46 <sub>9</sub> %	8,9 mg 0,45 <sub>9</sub> %
A	1,8744	8,1 mg 0,43 <sub>2</sub> %	9,0 0,48 <sub>0</sub> %	8,6 mg 0,45 <sub>9</sub> %
B	1,8547	7,8 mg 0,42 <sub>1</sub> %	8,4 mg 0,45 <sub>3</sub> %	8,2 mg 0,44 <sub>2</sub> %
B	2,2139	9,3 mg 0,42 <sub>0</sub> %	9,1 mg 0,41 <sub>0</sub> %	9,8 mg 0,44 <sub>3</sub> %

Uit bogenoemde tabel is dit duidelik dat goeie ooreenstemmende waardes verkry word en dat 60-72 uur verhittingstyd voldoende is. Die afname in voginhoud as die monster vir 'n verdere 4 uur teen die hoër temperatuur verhit word, is moeilik te verklaar. Dit kan te wyte wees aan 'n moontlike oksidasie van yster (II). Die hoeveelheid is egter min.

## TOTALE WATER

Blanko. Indien die verbranding sonder enige vloeimiddel en monster gedoen word, is die gemiddelde blanko waarde 0,142 mg en geskatte standaardafwyking 0,034 mg met ses bepalings.

Met vloeimiddel is die gemiddelde blanko 0,675 mg met geskatte afwyking 0,237 mg by veertien bepalings. Hierdie afwyking is hoog en is te wyte aan die verskillende posies natrium wolframaat wat gebruik is. Indien dit na verpoeiëring in kwarts- of porseleinhouers met slypstukke verhit en daarna warm gesluit kon word, sou hierdie blanko waarde aansienlik laer wees.

WATER ( $H_2O^+$ )

Met vyftien bepalings, het die M-standaard 4,686 persent  $H_2O$  ( $S = 0,085\%$ ) gegee.

Vir die 300 mg monstergrootte is  $S = 0,255$  mg. Hierdie stem redelik ooreen met die geskatte standaardafwyking by die totale koolstofbepaling (0,063%, 0,315 mg per 500 mg monster). Dit kan dus moontlik aan die statistiese afwyking van weging gewyt word.

VERWYSING

196. McCONNEL, D.: "Apatite", Springer Verlag, Wien, New York, 1973.
197. PENFIELD, S.L.: Am. J. Sci. 3rd Se, 48 (1894) 31.
198. LITTLE, M.F., CASCIANI, F.S.: Arch. oral. Biol., 11 (1966) 565.
199. PECK, L.C.: U.S. Geol. Surv. Bull, 1170 (1964) 17.
200. CRUFT, E.F., INGAMELIS, C.O., MUYSSON, J.: Geochim. Cosmochim. Acta, 29 (1965) 581.
201. HARTWIG-BENDIG, M.: Z. Angew. Mineral, 2-3 (1939-1941) 195-223.
202. MITCHELL, J.(Jnr.): Anal. Chem., 23 (1951) 1069.
203. BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK A.G.: "BTS Catalyst". Ludwigshafen am Rhein, 1964 (Pamflet B 302 e. 84494 JWF.)
204. MITSUI, T., et al.: Mikrochim, Acta 1961, 521.
205. INGRAMS, G.: Methods of organic elemental analysis.
206. CLARK, S.J.: "Quantitative methods of organic micro-analysis". Butterworths, London, 1956 (pp.49).

### 3.3.12 SESIUM, HAFNIUM EN SIRKONIUM

Alhoewel die geochemiese eienskappe van die elemente sesium en hafnium wesentlik van mekaar verskil, word hulle nogtans saam in hierdie afdeling bespreek weens die analoë problematiek by hulle bepaling. Albei is teenwoordig in lae konsentrasies sodat die analise nie op 'n deelvolumen van die opgeloste monster gedoen kan word nie. Sirkonium se reaksies stem baie ooreen met die van hafnium; dit kan dus saam met hafnium geïsoleer en na 'n eenvoudige behandeling bepaal word.

#### VOORKOMS

Sesium - Ahrens (21) gee aan dat  $3 \mu\text{g g}^{-1}$  sesium in die aardkors aangetref word. Turekian en Wedepohl (207) gee  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  vir skalies en  $0 \mu\text{g g}^{-1}$  as 'n grootte-orde vir sesium in sandsteen; die skalies wat ondersoek is, is soms kwartsryk en dus mag die sesium inhoud laag wees.

In kleiminerale word sesium geadsorbeer en vind Jenne en Wahlberg (208) dat sesium bo ander alkalimetale geadsorbeer sal word; in die verband is die algemene stelling gemaak dat

- (a) die logaritme van die distribusiekoëffisiënt 'n lineêre funksie van die logaritme van die uitruilbare ioon se konsentrasie is — wat tipies vir ioonuitruiling is en
- (b) dat sesium bo natrium geadsorbeer word (209).

As die skalies van die Serie Pretoria kleiminerale as tussenstadium het, sal die sesiuminhoud afhang van die element se inhoud in die meer/see waarin die gesteente afgeset is. Die gedetailleerde geochemie van sesium is die minste bekend van al die alkalimetale, omdat die analitiese bepaling, weens die lae inhoud, nie so eenvoudig is nie.

#### HAFNIUM

Ahrens (21) sowel as Turekian en Wedepohl (207) gee vir die hafniuminhoud waardes van 3 en  $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$  aan. Laasgenoemdes

gee ongeveer  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  meer hafnium in sandsteen aan. Dus kan verwag word, dat in die skalies 3 tot  $4 \mu\text{g g}^{-1}$  Hf teenwoordig sal wees.

#### SIRKONIUM

Sirkonium is van die orde van  $160 \mu\text{g g}^{-1}$  in skalies teenwoordig. In stollingsgesteentes varieër dit tussen 45 in die ultrabasiese gesteentes tot ongeveer ca.  $500 \mu\text{g g}^{-1}$  in siëniet.

#### BEPALING

#### SESIUM

Dit is duidelik uit 'n literatuuroorsig dat sesium nie direk in 'n gesteente bepaal kan word nie en dat 'n verrykingsstap ingevoer moet word; die enigste direkte metode is deur neutronaktivering soos byvoorbeeld deur Cabell & Smales (212) of Butler en Thompson (213).

Vir gesteentes, het Liebenberg (214) 'n metode ontwikkel wat op die klassieke metode van silikaatanalises gebaseer is; silika, gemengde oksiede en meeste van die kalsium en magnesium is verwyder. Die residu, ryk aan alkalimetale is geboog. Die spektrum is op rooi sensitiewe plate, kodak 11N opgeneem. Hierdie plate het nie 'n lang raklewe nie en maak die ontwikkelde metode nie maklik toepasbaar nie.

Ahrens, Edge en Taylor (215) het 5 g monster opgelos, daarna eers die yster daarin met behulp van 'n anioonuitruilkolom, geabsorbeer, kalsium en magnesium na verhitting as hidrokoksiede afgesentrifugeer en alle natrium en die res van die magnesium met twee verskillende kolomme kationuitruilers verwyder. Daarna is die sesium spektrografies met gewone Kodakplate gedoen; by 852,1 nm is daar egter 'n steuring weens 'n sianogeenband wat as agtergrond taamlik intens word. Die metode is omslagtig en die baie stappe wat uitgevoer moet word, veroorsaak dat die metode alleen in 'n

ervare analis se hande sinvolle resultate sal lewer. Om die alkalimetale in rivierwater en die sedimente daarin te bepaal, het Sreekumaran et al. (210) sowel as Feldman en Rains (225) van 4 tot 50  $\mu\text{g dm}^{-3}$  Cs vlamfotometries bepaal nadat 'n konsentrering met ammonium 12-molibdofosfaat uit 20  $\text{dm}^3$  water gedoen is. Collins (211) daarenteen, ekstraheer 'n gevormde sesiumtetrafenielboor met nitroetaan en sproei die organiese fase direk in 'n vlam om die sesium te bepaal. Die ekstraksiedoeltreffendheid was egter laag en moet in neutrale oplossing uitgevoer word. By gesteente-analise kan hierdie metodes nie sonder skeidings van die matrys toegepas word nie. Horstman (216) maak ook van nat chemiese metodes gebruik om 'n skeiding te weeg te bring en bepaal sesium vlamfotometries. Die bepalinglimiet van 2  $\mu\text{g g}^{-1}$  sesium is ontoereikend.

Deur X-straalfluoressensie as meettegniek te gebruik, kan sesium bepaal word indien die monster teltempo gemeet en teen standaard monsters se teltempo vergelyk word. Die  $K_{\alpha(1+2)}$  lyne se golflengte van 0,402 nm is egter baie kort en sal vir opwekking 'n hoogspanning van ongeveer 62 kV op die X-straalbuis benodig. Hierdie spanning kan nie met die bestaande spanningsbron bereik word nie. Dus moet die minder intense  $L_{\alpha}^{-}$  of  $L_{\beta}^{-}$  lyne gebruik word.

#### HAFNIUM EN SIRKONIUM

Reaksies wat gebruik word om sirkonium te bepaal, kan ook vir die hafniumbepaling gebruik word. Een fotometriese reaksie kon gevind word waarmee hafnium selektief in die teenwoordigheid van sirkonium bepaal kan word. Dit berus op die maskering van sirkonium deur waterstofperoksied as xilenol-oranje die kleurreagens is (217). Die kondisies moet egter baie presies gekontroleer word en gevolglik is hierdie metode moeilik toepasbaar. Baie elemente steur ook by die bepaling en maak 'n skeiding 'n voorvereiste alvorens bogenoemde twee elemente suksesvol bepaal kan word. Oor die algemeen word fisiese metodes gebruik om hierdie twee elemente in mekaar se teenwoordigheid te bepaal.

Weens die vuurvaste karakter van die metale se oksiede, is hulle bepalinglimiet nie laag genoeg nie. As die aantal analises per standaard monster 'n maatstaaf van die analitiese moeilikheidsgraad is, dan is hafnium nog moeiliker te bepaal as wat sesium is. By die NIM-standaard rotse is net een waarde wat deur neutronaktiveringsanalise gedoen is, vir hafnium aangegee; vir Cs daarenteen is drie waardes aangegee waarvan een met die neutronaktiveringstechniek gedoen is. In vergelyking kan net gemeld word dat die koperwaarde deur 12 analises verkry is.

Vir silika daarenteen is 32 individuele resultate gepubliseer (124). Harvey (218) het sirkonium direk in silikate vanaf  $7 \mu\text{g g}^{-1}$  spektrografies bepaal. Ander werkers (219-221) het sirkonium in silikate, grond en klei bepaal met 'n gegewe bepalinglimiet van  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ . Hafnium word nie gemeld nie.

El Wakeel en Riley (222) het met 'n ongepubliseerde metode hafnium in diepseesedimente bepaal en rapporteer hafnium waardes vir nege van die dertig ondersoekte monsters — een daarvan minder as  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ ; blykbaar is  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  hulle metode se bepalinglimiet. Goldberg en Arrhenius (223) het vyf en dertig diepsee (pelagiese) sedimente vanuit die Stille Oseaan ondersoek en rapporteer nie een hafniumwaarde nie.

Vlamspektrometriese metodes is onsensitief omdat die stabiele oksied nie wesentlik in die vlam dissosieer nie. Die enigste verwysing na 'n deteksielimit, gee 'n waarde van  $8 \mu\text{g cm}^{-3}$  in oplossing (226). Dit is nie laag genoeg vir gesteente analise nie.

'n Ander spektrometriese metode wat gebruik kan word, is X-straalfluoresensie. Weens die samevalling van die hafnium L-lyne in die eerste orde en die sirkonium K-lyne in die tweede orde word deteksieprobleme ondervind. Die superponering van die  $\text{HfL}_{\alpha_1}$ , eerste orde, (0,1569 nm) en  $\text{ZrK}_{\alpha_1}$ , tweede orde ( $2 \times 0,0786 = 0,1572$  nm) sowel as die  $\text{HfL}_{\beta}$ , (0,1374 nm) en  $\text{ZrK}_{\beta}$ , ( $2 \times 0,0702 = 0,1404$  nm) het tot die gevolg dat albei elemente geregistreer word en nie opties geskei kan word nie.



Birks en Brooks (224) het gepoog om die resolusie te verbeter deur 'n lang (400 mm) kollimator te gebruik. Met hierdie kollimator kon net die  $L_{\beta}$  en  $ZrK_{\beta_1}$  lyn in 'n mate geskei word. 'n Tweede moontlikheid is om 'n hoë spanning oor die anode in die X-straalbron van minstens 80 kV te gebruik; dan word die Hf  $K_{\alpha}$  lyn van 0,022 nm opgewek en kan dit gebruik word.

Derdens kan die spanning tot 30 kV verlaag word. Hierdeur word die Zr K-lyne by voorkeur verswak.

Laastens kan 'n germaniumkristal vir die dispersie gebruik word. Volgens Bertin (227) word die ongelyke ordes sterk; die ander is baie swak, deur die Ge(111) kristal gereflekteer.

#### BEPALING

As aanvaar word dat 'n afskeiding van die spoorelemente moontlik is, moet 'n deteksie en bepalingsmetode toegepas word om die klein hoeveelheid te bepaal.

Vir sirkonium-hafnium is spektrofotometriese metodes oorweeg. In die afgelope jare is 'n groot aantal reagense ontwikkel om sirkonium te bepaal. Almal kan ook vir hafnium gebruik word, met 'n geringe verskil in molêre absorbeervermoë en piekabsorpsiegolflengte.

Die enigste reagense wat oorweeg is, was xilenoloranje (236) en arzenazo III (237). Alhoewel Cheng beweer dat sirkonium en hafnium in dieselfde oplossing bepaal kan word, was alle pogings om dit te doen by Zr tot Hf verhoudings van 5:1 onsuksesvol.

Arsenazo III is ook gebruik maar swaelsuur maskeer die geringe hoeveelheid van die hafnium te veel sodat die detekselimiet hoog is. Na 'n skeiding vanaf die makro-elemente, kan sirkonium en hafnium met behulp van 'n anioonuitruiler van mekaar geskei word, indien 'n swaelsuurmedium gebruik word. Dus sal daar oormaat sulfaat teenwoordig wees en sal die analise spektrofotometries nie sinvol wees nie. Die dunlaagtegniek

van X-straalfluoresensie kan egter toegepas word. Die basis waarop die metode berus, is dat 50 - 100  $\mu\text{g}$  van 'n ander geskikte element by 'n oplossing van die element wat bepaal moet word, gevoeg word om as kopresipiteerder van die analiet te funksioneer. Daarna word 'n presipiteermiddel bygevoeg, die presipitaat word op 'n klein papierskyf deur suiging afgefiltreer, gewas en gedroog. Die intensiteit van die karakteristieke X-straling van die elemente in die presipitaat word dan op 'n konvensionele X-straalspektrometer bepaal. Die metode is vinnig, sensitief en akkuraat en kan feitlik universeel toegepas word; omdat

- (i) die spoorhoeveelhede deur die gebruikmaking van 'n selektiewe presipiteermiddel vanaf matryselemente geskei word,
- (ii) presipitering kwantitatief is deur gebruikmaking van geskikte presipiteermiddels,
- (iii) die presipitaat met die spoorelement homogeen in 'n lae atoommassamatrys met redelike groot oppervlakte gepresipiteer word.

Gevolglik is die interelementabsorpsie en intensiteitverhoging feitlik nul of minstens konstant; akkuraatheid en sensitiviteit is gevolglik hoog. Pfiffer (238) Hirt (239) en Fagel (240) het die element wat bepaal moet word op filtreerpapier of Mylar film of op metaalfoelie gepresipiteer. Hirokaya en Gotô (241) het die organometalliese presipitering van koper en yster sowel as uraan met alizarienblou gedoen. Salmon (241) en Gunn (242) het getoon dat as die filmdikte kleiner as 0,125 mm is dan is die verband tussen intensiteit en konsentrasie lineêr.

Kriege en Rudolph (243) het sirkonium bepaal indien dit met p-bromo-amandelsuur gepresipiteer word. Luke (244-246) het die beginsel van kopresipitering van verskeie elemente ondersoek en gebruik, onder andere karbamate, kupferron of hidroksied as die presipiteermiddel.

Solt, Wahlberg en Myers (248) bepaal renium na kopresipitering met arseensulfied en Stork en Jung (247) gebruik hierdie beginsel om ligtere elemente indirek te bepaal. 'n Ander moontlikheid is die gebruik van filtreerpapier wat met ioon uitruilhars geïmpregneer is. Eby (249) skud 'n skyf Amberlite IR 120-papier in 'n oplossing wat die afgeskeide seldsame aardes bevat. Campbell et al. (250) filtreer egter die oplossing deur 'n harspapier, maar vind dat die analietoplossing herhaaldelik, tot soveel as vierkeer, deur die harspapier geleidelig moet word.

Met sesium word net 62 persent geabsorbeer — 'n te lae herwinning vir analitiese doeleindes. Luke (251) het klein skyfies harspapier, ongeveer ca. 4 mm deursnit, gebruik om die katione te versamel. Die X-straalapparaat was 'n millisonde ("milliprobe") waarby alleen 'n X-straalbundel van 1,5 mm deursnit die monster bestraal. Hafnium en sesium is nie gedoen nie, maar vir kalium word net 76 persent herwinning gekry. Dus kan aangeneem word dat sesium soortgelyk sal optree en 'n te lae waarde sal gee. Mikrogram hoeveelhede van anorganiese stowwe is veral deur Natelson en sy skool gedoen en is saamgevat deur Loomis en Vincent (252).

## PRESIPITERING

### Zr en Hf

Sirkonium en hafnium kan as hidroksiede gepresipiteer word. As versamelaar ("collector") word yster (III) bygevoeg wat dan ook as hidroksied presipiteer. Ysterhidroksied en sirkonielhidroksied ( $pK_{sO} = 25,5$ ) is min oplosbaar ( $pK_{sO} = 37,5$ ). Uit die gegewe  $pK_{sO}$  waardes, volg dat by 'n pH van 8 die  $[Fe^{3+}] = 3 \times 10^{-14}$  molaar — dit wil sê 0,2 pikogram yster per  $cm^3$  en  $[ZrO^{2+}] = 3 \times 10^{-10}$  molaar, dit wil sê 30 pikogram sirkonium per  $cm^3$  bly in oplossing. Hierdie verlies is weglaatbaar min.

Ander moontlikhede is die gebruik van anorganiese en organiese presipiteermiddels. Die presipitaat moet verkieslik 'n matrys vorm met 'n lae massa-absorpsiekoëffisiënt vir maksimale teltempo. Die versamelaar kan dan as interne standaard gebruik word, indien die verspreiding oor die filtreerskyf nie homogeen sou wees nie.

'n Oorsig van die literatuur (253-255) het getoon dat kupferron 'n belowende reagens is uit die baie verskillende tipe presipiteermiddels vir sirkonium en hafnium. Hierdie is 'n klassieke reagens en is nie selektief nie. Baudisch (257) het dit alreeds in 1909 as presipiteermiddel voorgestel. Cheng (258) toon aan dat kupferron by hoër temperature asook in oplossing — veral in suuroplossing, ontbind. Hy stel voor dat presipitering by  $0-15^{\circ}\text{C}$  gedoen moet word en dat kort na presipitering filtreer moet word.

Elinson en Nezhnova (259) vind dat die oplosbaarheid van die sirkoniumkupferronaat  $1,6-10^{-8}\text{M}$  is; 1,5 mikrogram sirkonium per liter bly dus in oplossing. Hierdie presipitering kan uit 'n 2M swaelsuur- of 6M soutsuuroplossing gedoen word. Luke (244-246) stel dat die presipitering uit 'n 10 persent swaelsuur (v/v) oplossing gedoen kan word. Indien klein hoeveelhede gepresipiteer moet word kan yster (III)- of tin (IV)-soute as versamelaar gebruik word.

Om die doeltreffendheid hiervan te bepaal, is verskillende hoeveelhede kupferron en yster (III) by  $180\text{ cm}^3$  0,5M swaelsuur gevoeg. By elke oplossing is 1,00  $\mu\text{g}$  Hf gevoeg. Vanaf die begin, was dit duidelik dat 100  $\mu\text{g}$  yster nie deur 50 mg kupferron gepresipiteer word nie. Gevolglik is die suur eers deur 4,0 g natriumhidroksied geneutraliseer.

Wisselende resultate is verkry en die filtrasie deur Gelman Metrical G.A-1 (5  $\mu\text{m}$  porieë) was baie stadig en het selfs ses uur lank geduur. Na ondersoek is bepaal dat die volgende faktore belangrik by die tempo van filtrasie is:

1. Suurkonsentrasie - Direk eweredig aan tempo.
2. Ysterkonsentrasie - Omgekeerd eweredig aan tempo.

### 3. Hoeveelheid kupferron - Direk eweredig aan tempo.

Daar is op die volgende hoeveelhede besluit:

50  $\mu\text{gFe}$  as  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  in 5  $\text{cm}^3$  0,05 M  $\text{HNO}_3$  en 200 mg kupferron in 5  $\text{cm}^3$  opgelos word by die oplossing wat die hafnium bevat, gevoeg. Temperatuur onder  $15^\circ\text{C}$ .

In Fig. 3.3.12.1 word die gekonstrueerde filtreerapparaat getoon.

#### FILTREER APPARAAT

1. Die "skoorsteen" is aanvanklik uit glaspyp gemaak. Die deursnit van die presipitaat op die membraan was egter nie dieselfde nie, omdat vir verskillende skoorstene die deursnit van die pyp se kontakvlak nie dieselfde gemaak kon word nie. Daar is gevind dat die teltempo binne perke omgekeerd eweredig aan die deursnit is.

'n Pyp wat eenvormig in deursnit is moet gebruik word om die filtreerapparaat mee te maak. "Teflon" pyp wat probeer is, is nie reguit nie. Pyp van "perspex" — poliakrielhars — gemaak, is eenvormig in deursnit en die voetstuk kan heg aangeplak en glad afgewerk word. Sulke pype is daarvoor gebruik.

#### DIMENSIES

Lengte	220 mm
buitedeursnit	25 mm
binnedeursnit	19 mm
voetstukring	37 mm

2. Die filtreertregter is uit glas vervaardig

buitedeursnit	37 mm
sinterglasdeursnit	30 mm
Porositeit	3

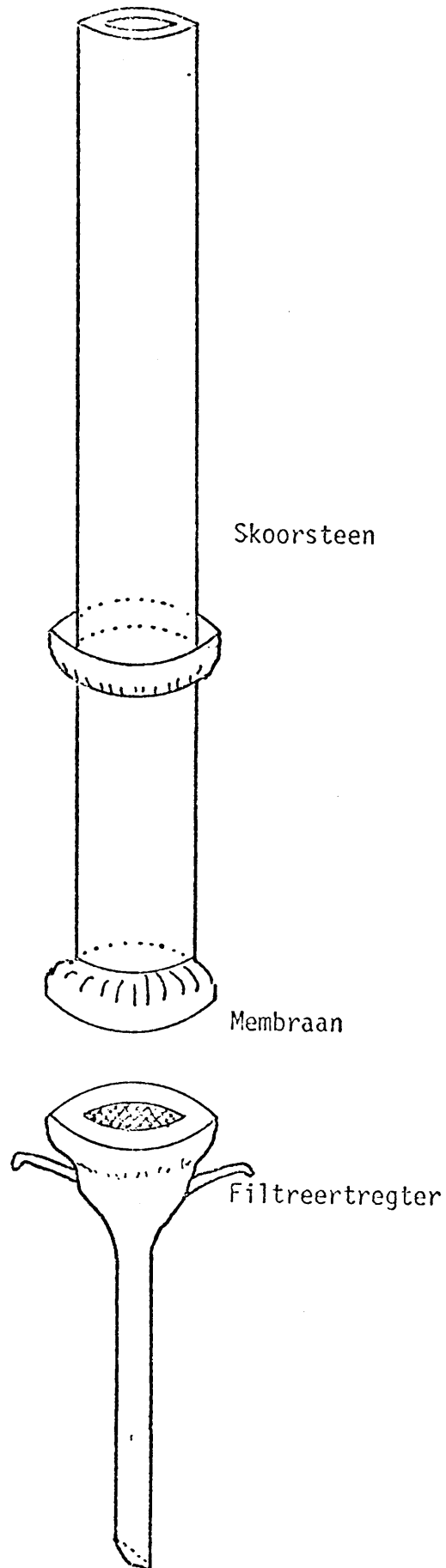


Fig. 3,3,12,1 Filtreerapparaat  
Digitised by the Department of Library Services in support of open access to information, University of Pretoria, 2022

Die sinterglas moet fyn wees en word heeltemal glad geskuur deur karborundumpapiere, vanaf grof tot fyn papiere met 0,03 mm korrelgrootte (500 maas) te gebruik. Drie hakies is daaraan gesmelt. Die suigtregter word op 'n suigfles (koniese of Wittetipe) met behulp van 'n rubberprop geplaas. Die 37 mm membraan word klam gemaak en op die suigtregter geplaas. Met 'n vakuum op die tregter word die skoorsteen met behulp van drie vere aan die tregter gekoppel. Elke veer het 'n haak wat in die boonste ring van die tregter pas, en die ander ent van die veer pas in die haak van die tregter. Die ring aan die "skoorsteen" oorvleuel met die sinterglasskyf om

- 1) geen vakuumverlies te hê nie en moet die aansluiting dus goed wees en
- 2) omdat by vervaardiging 'n klein gedeelte van die sinterglas aan die rand effens toegesmelt word.

#### KEUSE VAN MEMBRANE

Die membraanfilters van die volgende vervaardigers was beskikbaar:

- (i) Gelman Instrument Co., Ann Arbor, Michigan.
- (ii) Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, V.S.A.
- (iii) Nucleopore Corporation, Pleasanton, California, V.S.A.
- (iv) Sartorius — Membraan filter, 34, Göttingen Wes-Duitsland.

Die detekselimiet is deur verskeie instansies statisties ondersoek en word normaalweg gedefinieer as daardie konsentrasie wat dieselfde teltempo as die agtergrond plus tweemaal die standaardafwyking van die agtergrond gee

dit wil sê  $\bar{R}_u + 2S_u$  ( $\bar{R}_u$  = agtergrondteltempo  $S_u$  = geskatte standaardafwyking van die agtergrondteltempo). Dus sal die detekselimiet afhang van die agtergrond, en is die metings op bogenoemde membraanfilters gedoen. In tabel 3.3.12.1 is die gemete waardes aangegee.

Tabel 3.3.12.1 Teltempo van verskillende membraanfilters

Membraan fabrikaat	Zr	Hf	Cs
Gelman Metricel	350	16,4	6,5
Acropore	420	23,0	9,1
Nucleopore	253	11,7	3,4
Millipore	380	21,5	8,5
Sartorius	-	-	11,2
Whatman 542	563	-	14,8

Kondisies was dieselfde as vir die bepaling van die verskillende elemente soos aangedui. Uit hierdie waardes blyk dit dat die "Nucleopore"-membraan die beste deteksie limiet sal gee. Die membraan is egter van so 'n aard dat die presipitaat nie op die filter kleef nie. Gevolglik is besluit op die "Metricel"-fabrikaat van die firma Gelman. Die Acropore tipe is meganies heelwat sterker in die droë toestand as wat die Metricel is, maar die blanko waardes daarenteen is te hoog.

#### SESIUM

Soos voorheen gemeld word die analise van sesium nie dikwels in die literatuur bespreek nie; nog minder word die bepaling van meso-kwantiteite daarvan deur X-straalfluoresensie gedoen. Die bewuswording van die teenwoordigheid van die radioaktiewe nukliede sesium -134 en -137 het tot hulle herwinning en konsentrering uit byvoorbeeld seewater gelei. In die konsentraat word die twee nukliede in 'n gammaspektrometer bepaal. Van die publikasies oor radio-sesium wat verskyn het word hier enkele genoem.

Yamagata (260) het 'n ammoniummolibdofosfaatioonuitruilkolom toegepas om sesium -137 uit seewater te absorbeer. Feldman & Rains (225) gebruik ook hierdie anorganiese ionuitruiler om sesium in rivierwater te bind maar nie in 'n kolom nie. By 8 dm<sup>3</sup> watermonster word 800 mg AMP geplaas en die water word afgedekanteer. Aluminiumhidroksied en Separan NP-10



(Dow Chemical Co., Midland, Michigan, V.S.A.) word gebruik vir bevordering van koagulasie. Healey en Davies (261) presipiteer redelik gekonsentreerde oplossing van sesium -137 met wolframatofosforsuur, maar die presipitaat peptiseer maklik.

Kyrs (262) gebruik berlynsblou om 99,99 persent van die sesium te presipiteer. Prout, Kussel en Groh (263) rapporteer die bepaling van sesium -137 deur gammatelling deur dit op die anorganiese sout, kaliumkobalt(II)heksasianoferraat (II),  $K_2[CoFe(CN)_6]$ , KCFC, 'n spesifieke ionuitruiler, te absorbeer. Boni (264) het die KCFC gebruik vir die vin-nige analise van radiosesium in melk, urien, seewater en ander monsters uit die omgewing. Direkte absorpsie uit water word verhinder deur die absorpsie van rutenium, sirkonium, niobium, kobalt en sink, indien hulle teenwoordig is. Kourim, Rais en Millon (265) het die swaarmetaalheksasianoferrate(II) ondersoek en vind dat die sorpsie van sesium meer as 99 persent is vir die nikkel-, yster(III)-, sink-, koper-, kadmium en bismutsianoferraat(II). Vir die Kobalt(II)-verbinding, word meer as 99,7 persent gesorbeer.

Daar is besluit om:

- (i) Ammoniummolibdofosfaat,
- (ii) berlynsblou; en
- (iii) KCFC te ondersoek as absorbeermiddel.

Die vereistes waaraan 'n geskikte sorbent moet voldoen is die volgende:

- 1) 'n Relatiewe hoë distribusiekoëffisiënt (hoeveelheid sesium in die sorbent:hoeveelheid sesium in oplossing na sorpsie).
- 2) Selektiewe sorpsie.
- 3) Eenvoudige skeiding deur filtrasie deur 'n membraan om sodoende die sesium in 'n maklik meetbare vorm te verkry.
- 4) Kontaktyd om te sorbeer moet kort wees.

- 5) Sorpsie moet presiese waardes lewer; dit impliseer dat die sorbent eenvormig moet presipiteer. Die gevormde presipitaat moet op die filtreermembraan bly kleef.
- 6) Die massa- absorpsiekoëffisiënt moet laag wees om 'n lae agtergrond by X-straalfluoressensie te verkry.

#### AMMONIUMMOLIBDOFOSFAAT (AMP)

is 'n bekende feit dat sesium deur 'n ioon-uitruilproses op die soute van heteropolisure gebind word (267). As hiervan 'n klein hoeveelheid by 'n oplossing gevoeg word, om sesium te bind, is die ekstraksie egter nie kwantitatief nie.

Dutton (268) voeg 50 g AMP (en 30 mg sesium) by 50 dm<sup>3</sup> seawater; hierdie is 'n groot ioonuitruiler:oplossingverhouding maar nogtans het Dutton gevind dat net 95 persent sesium geabsorbeer is. AMP is as sorbent probeer, maar rubidium, wat saam met sesium voorkom, het die sorpsie wesentlik verlaag. Verdere ondersoek is nie ingestel nie.

Net 4-6 mg adsorbent word gebruik om as 'n dun laag vir X-straalanalise bruikbaar te wees. Met Dutton se waardes, is dit nie moontlik om so min adsorbent te gebruik nie, daarenteen het Feldman & Rains 50 mg AMP per 8 dm<sup>3</sup> water gebruik en herwin 94 persent van 'n sesiumspoorder — 'n verhouding 5 mg/ 800 cm<sup>3</sup>. Dus is die verwagte verhouding van sorbent: oplossing volgens hulle wel moontlik.

Indien meer uitruiler gebruik sou word, sal dit nie meer 'n dun laag vorm nie en kan verhoogde massa-absorpsie die straling van die X-strale onderdruk. Die massa-absorpsiekoëffisiënt by die L<sub>α</sub> golflengte van sesium (0,289 nm) is bereken as 526. Vir berlinsblou is hierdie waarde 180, as die formule KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>] geneem word. Vir kaliumkobalt (II)-heksasianoferraat (II) word 260,17 vir die massa-absorpsie koëffisiënt bereken. Gevolglik is hierdie twee verbindings ondersoek.

## KALIUMYSTER (III) HEKSASIANOFERRAAT (II) (BERLYNSBLOU)

Die eerste poging wat aangewend is, was om 'n ioonuitruiler in filtreerpapier te impregneer. Kyrs en Kadelcova (269) het sesium aan berlynsbloupapier gebind.

Klockow en Böhmer (270) het op 'n soortgelyke wyse sesium-137 van die dogternuklied, barium-137 geskei. Indien die oplossing, wat sesium bevat, deur 'n skyf van so 'n tipe papier gelei word, word net 90 persent van die sesium gebind. Daar is gepoog om hierdie lae sorpsie te verbeter en as ander alternatief is die presipitering in situ gedoen. Alle studies is met die beta-straler sesium-137 as spoorder gedoen.

### METODE

- 1) By  $60 \text{ cm}^3$  van die oplossing, wat  $2 \mu\text{g Cs}$  as chloried en enkele  $\mu\text{g}^{137} \text{ Cs}$  (draervry) bevat, voeg  $5 \text{ cm}^3$  van 'n  $0,007 \text{ M Fe(NO}_3)_3$  oplossing.
- 2) Onderwyl op 'n magnetiese roerder geroer word, voeg drupsgewys uit 'n afmeetpipet  $5 \text{ cm}^3$  van 'n  $0,007 \text{ M Fe(CN)}_6^{4-}$  oplossing. Laat vir 5 minute staan, en filtreer op die filtreerapparaat, soos in Fig. 3.3.13.2 aangegee.
- 3) Bepaal die aktiwiteit voor en na presipitering. Bereken die distribusiekoëffisiënt.

### RESULTAAT

#### 1) GEMAK VAN FILTRERING

Soos in die metode aangegee, vorm kolloïdale berlynsblou wat moeilik filtreer. Deur die presipitering in teenwoordigheid van kaliumchloried te doen is 'n effens filtreerbaarder presipitaat verkry.

Deur ook  $20 \mu\text{g}$  aluminum as nitraat by te voeg en die pH met LiOH tot 6-7,6 te verhoog, word 90 persent van die sesium op die membraan versamel. Die presisie was egter swak. Indien 'n oormaat heksasianoferraatoplossing bygevoeg word,

word die filtreerbaarheid verbeter, maar die presipitaat kraak, indien dit op die membraan droog word.

Die ondersoek is toegespits op die gebruik van die kobaltsout, omdat die berlynsblou nie bevredigende en geskikte presipitate vorm nie.

#### KALIUMKOBALTHEKSASIANOFERRAAT (KCFC)

Uit ervaring van presipitering van die berlynsblou is die presipitasie in die teenwoordigheid van kalium gedoen. As die filtrasie deur 'n 5  $\mu\text{m}$  porositeit membraan gedoen word, bly die filtraat effens troebel. As 'n membraan met kleiner porieë soos 0,4  $\mu\text{m}$  gebruik word, verstop die membraan vinnig en word die filtreertyd onmoontlik lank. Gevolglik is probeer om die anorganiese uitruiler eers te berei en dan klein hoeveelhede daarvan by die sesiumoplossing te voeg. Die metode van Pront et al. (263) is in gewysigde vorm gebruik om die ioonuitruiler te berei.

#### METODE

Voeg een volume 1,0 M  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , (BDH, Laboratory reagent) by een volume 4,0 M KCl (Merck, Suprapur) en daarna drupsgewys 4,8 volumes 0,3 M kobalt (II) nitraatoplossing, sodat die byvoeging na 30 tot 40 minute voltooi is. Sentrifugeer en was verskeie kere met water. Bewaar in die klam vorm. Bepaal die massaverlies indien vir 24 uur by  $115^\circ\text{C}$  gedroog word.

Plaas voldoende van die klam ioonuitruiler in 'n proefbuis, sodat 40 mg van die watervrye sout geneem word. Die proefbuis is met 'n B14 slypstuk en 'n plastiese prop voorsien. Voeg 20  $\text{cm}^3$  water by en skud goed vir 20 minute op 'n meganiese skudmasjien. Dra oor in 'n 50  $\text{cm}^3$  maatfles, verdun tot die merk en skud goed. Plaas in 'n droë beker en terwyl met 'n magnetiese roerder geroer word, pipetteer 5  $\text{cm}^3$  van die suspensie by die monster wat sesium bevat. Roer en stel die pH tussen 6,5 en 7,5 met 0,002 M litiumhidroksied.

Indien die pH laag is, moet 'n meer gekonsentreerde LiOH oplossing gebruik word. Laat staan vir 10 minute. Filtreer met die standaard skoorsteentipe filtreerapparaat en gebruik 'n 0,2  $\mu\text{m}$  membraan.

#### AMMONIUMKOBAL'THEKSASIANOFERRAAT (NCFC)

Vir die ammonium-ioon word die straal as 0,148 nm aangegee (277). Vir kalium en rubidium word 'n straal van 0,133 en 0,149 nm respektiewelik aangegee; baie ammoniumsoute is isomorf met die ooreenstemmende rubidium- en kaliumsoute. Dus is aangeneem dat NCFC net soos KCFC sal reageer en vir die X-straalbepaling selfs beter mag wees.

NCFC is net soos die KCFC berei, maar in die plek van die een volume kaliumchloried, word 2,0 M ammoniumnitraat (suprapur) gebruik. Presipiteer soos vir KCFC beskryf.

#### RESULTAAT

Die klam presipitaat ( $5\text{ cm}^3$ ) is by  $50\text{ cm}^3$  oplossing met die  $30\text{ mm}^3$  van 'n  $^{137}\text{Cs}$  radionukliedoplossing met  $2\text{ }\mu\text{g}$  draer sesium gevoeg. Telling voor presipitering was 600 impulse per sekonde. Die massa van die neerslag wat op die membraan bly, is ook bepaal.

	Massa neerslag mg	Telling	Persentasie Cs gebind
KCFC	$4,06 \pm 0,08$	$3,82 \pm 1,2$	$99,4 \pm 0,2$
NCFC	$3,71 \pm 0,06$	$41,5 \pm 18$	$93 \pm 3$

Uit hierdie waardes blyk dit dat KCFC 'n geskikte versamelaar van sesium is en by die lae konsentrasies kwantitatief presipiteer. Daar is ook bepaal of adsorpsie op die bekerwande plaasvind deur die blankoteltempo van die leë bekers voor en na filtrasie te bepaal. Die tellings was nie merkbaar hoër in laasgenoemde geval nie.

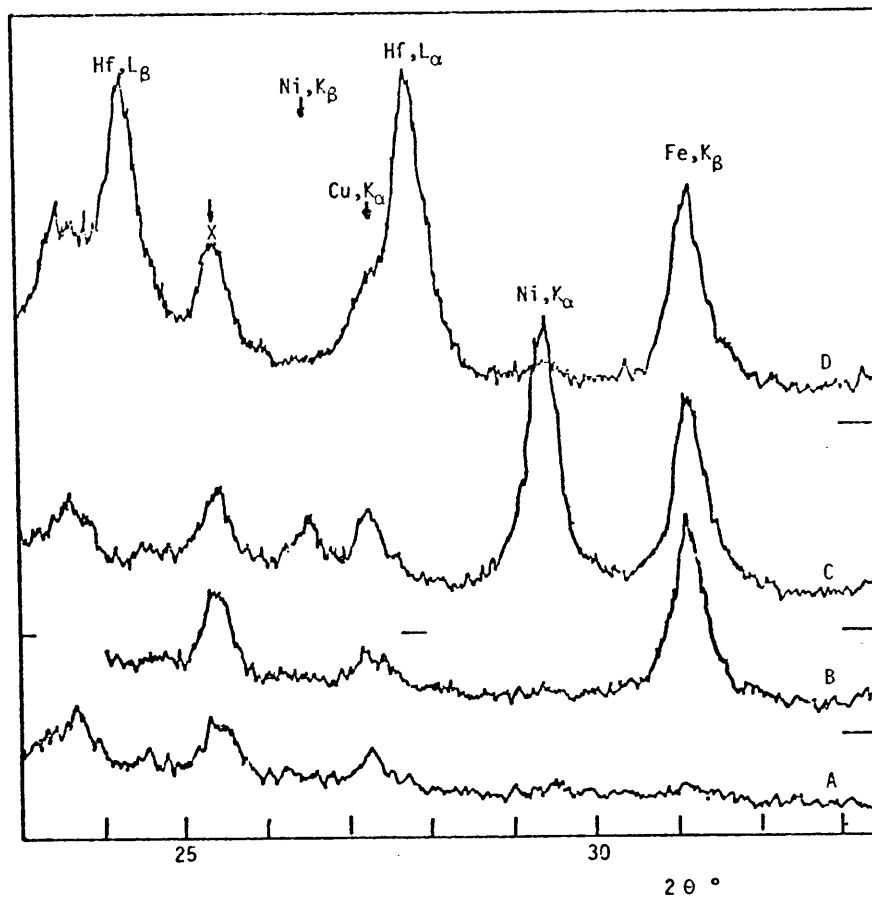
## X-STRAALFLUORESENSIEBEPALING

### HAFNIUM

Spektra met die Ge (III) kristal is getrek, omdat 'n sterk moontlikheid bestaan dat sirkonium met hafnium mag voorkom.

In Fig. 3.3.12.2 kan die spektra wat van

- (i) 'n membraan
- (ii) 'n membraan plus yster kupperraat daarop gepresipiteer;  
en
- (iii) 'n membraan met yster kupperraat plus 9  $\mu\text{g}$  hafnium  
geaddeer, gesien word.



Figuur 3.3.12.2 Registrering van spektra Hf,  $L_{\alpha}$ -gebied.

Fe(III) kristal

- A : Gelman membraan
- B : Yster-presipitaat op membraan
- C : Nikkel-addisie
- D : Hafnium (9  $\mu\text{g}$ )-addisie:

Dit is duidelik dat 'n piek langs die hafniumlyn teenwoordig is wat sy oorsprong het weens die teenwoordigheid van koper in die membraan. Die lynresolusie is egter goed genoeg, sodat die koperlyn nie sal steur nie. Om die relatief hoë agtergrond te kan bepaal, moet 'n steuringsvrye gebied gevind word. In die korter golflengtegebied, met  $2\theta$  tussen 25 en 26 grade, is 'n lyn van sink, wat moontlik in die membraan teenwoordig is. Dit is in die figuur as x aangegee omdat die tweede orde lyn van molibdeen ook daar geregistreer mag word. As aanvaar word dat die tweede orde lyn baie swak deur germanium gereflekteer word, moet aanvaar word dat dit wel sink is omdat dieselfde lyn, met relatief dieselfde intensiteit, waargeneem word by alle ander kristalle.

In die langer golflengte gebied kan die K-alfa lyn van nikkel geïdentifiseer word. Na die addisie van 10  $\mu\text{g}$  nikkel, is dit duidelik uit spektrum C dat die lyn wel deur nikkel veroorsaak word.

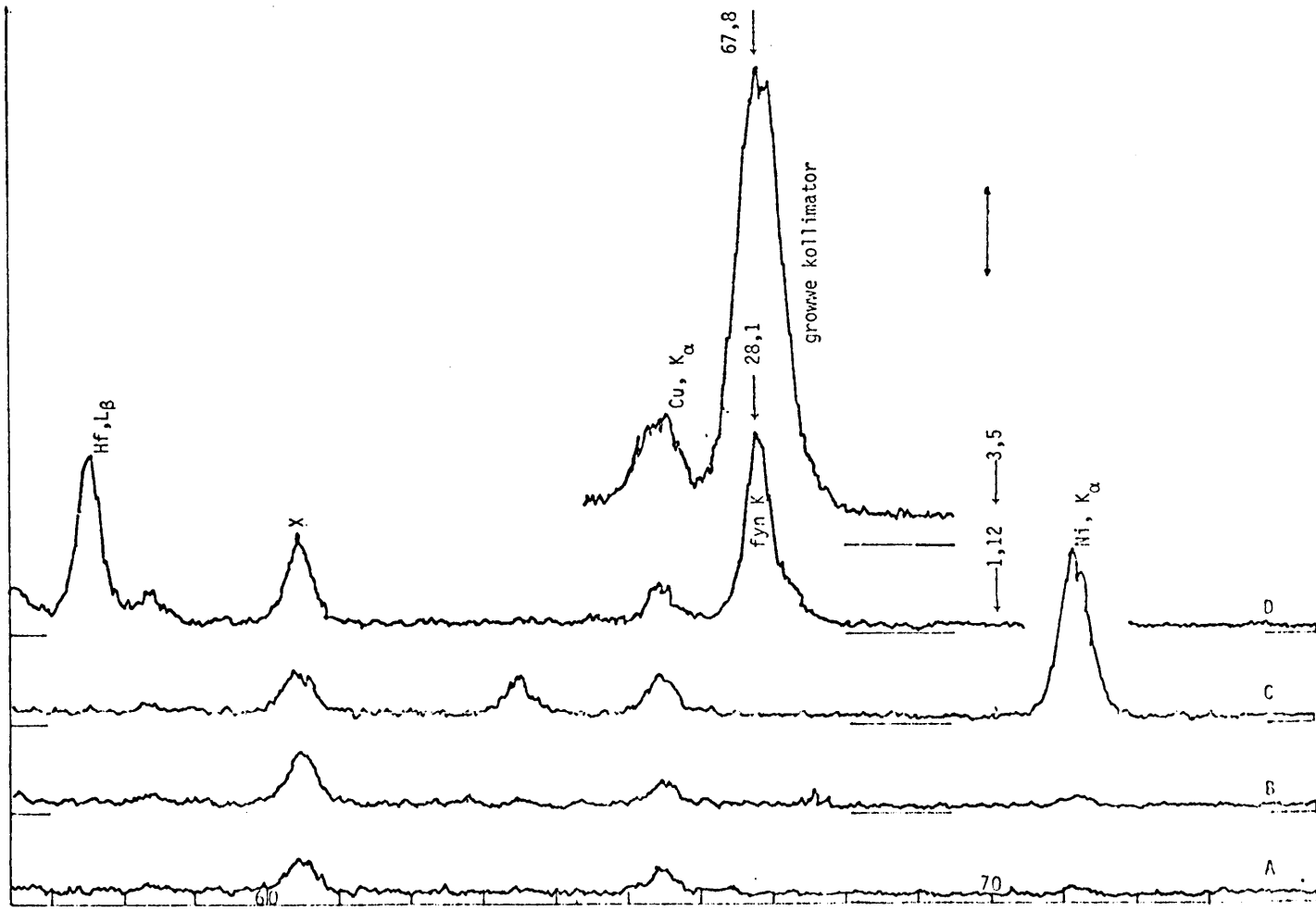
In Fig. 3.3.12.3 en 4 is spektra met LiF (220) en LiF (200) kristalle getrek. Daaruit kan die beter resolusie van die LiF (220) kristal gesien word, maar ook dat die refleksie van LiF (200) beter as eersgenoemde kristal is.

Die volgende teltempo's is gemeet:

	Hf, $L_{\alpha}$	Agtergrond	Lynagtergrond	Persentasie S
LiF (220)				
growwe kollimator	678	35	19,4	4,1
fyn kollimator	281	11,2	25,1	6,3
LiF (200)				
growwe kollimator	1 595	116	13,75	2,8
fyn kollimator	630	28	22,5	4,3

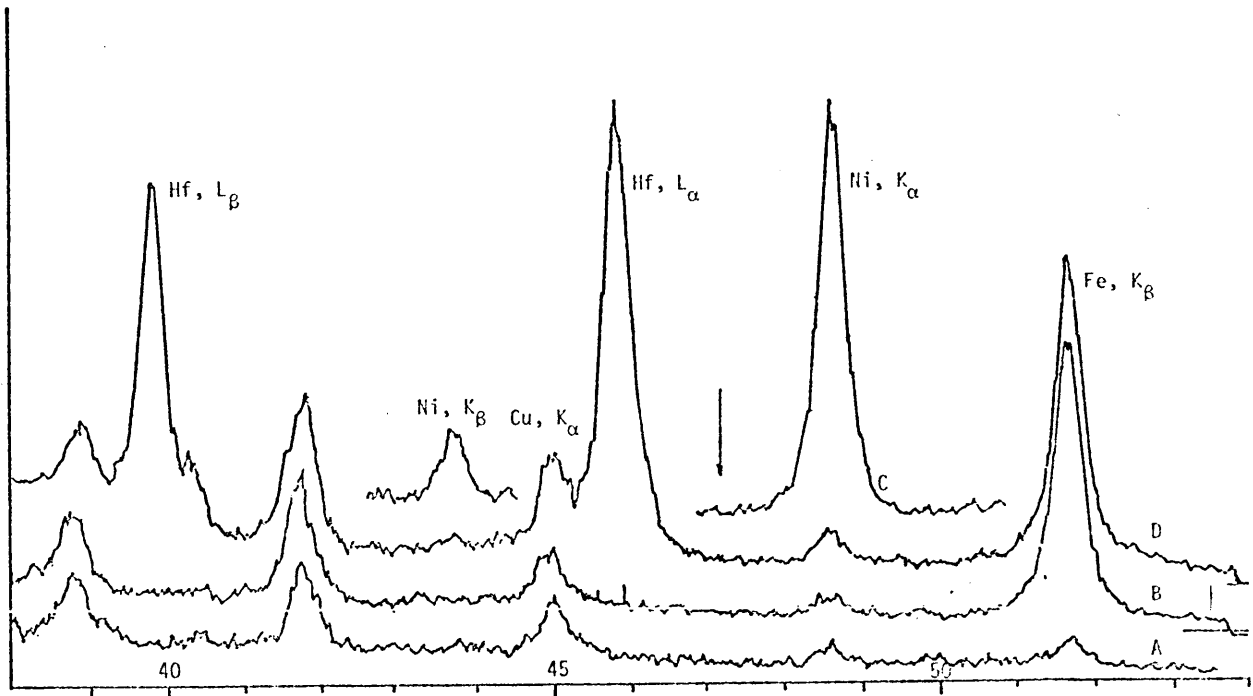
$$\%S = \frac{100}{\sqrt{T}} \left( \frac{1}{\sqrt{I_p} \sqrt{I_u}} \right)$$

Uit hierdie tabel en saam met die geregistreeerde spektra, is



Figuur 3.3.12.3 Registrering van spektra in Hf-L $\alpha$  gebied LiF (220) Kristal.  
 A : Gelman membraan  
 B : Yster presipitaat op membraan  
 C : Nikkel addisie  
 D : Hafnium (9  $\mu$ g)-addisie





Figuur 3.3.12.4 Registrering van spektra in Hf- $L_{\alpha}$  gebied.

LiF (200) Kristal  
 A : Gelman membraan  
 B : Yster addisie  
 C : Nikkel addisie  
 D : Hafnium (9  $\mu$ g) addisie.

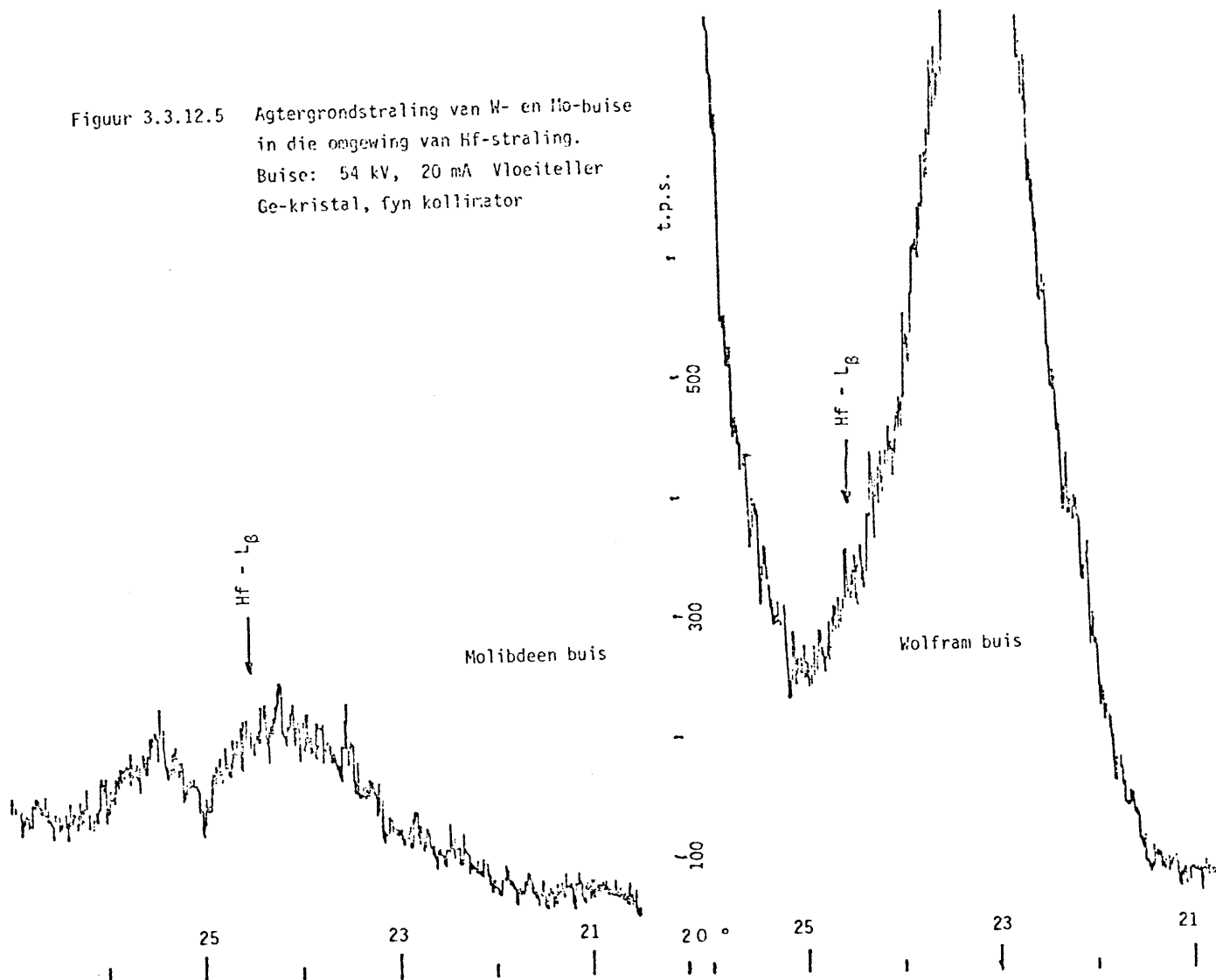
dit duidelik dat die LiF (200) kristal 'n beter resolusie en lyn:agtergrond gee. As die statistiek van telling in aanmerking geneem word, dan is dit beter om die LiF (200) kristal te gebruik. Die resolusie is nie soveel swakker as by die LiF (220) kristal nie, maar die wesentlike hoër tempo maak dit 'n heelwat beter proposisie.

Die keuse van die opwekkingsbron val beslis op die molibdeen buis. In Fig. 3.3.12.5 kan duidelik gesien word dat Hf-L-beta lyn op die wolframrefleksie lê. Net so ook die L-alfa lyn.

### SIRKONIUM

Vir die opwekking van die K-alfa-lyn van sirkonium, golflengte 0,079 nm en die K-beta lyn, golflengte 0,070 nm kan die minimum spanning op die opwekkingsbron met die beskikbare apparaat bereik word.

Figuur 3.3.12.5 Agtergrondstraling van W- en Mo-buise in die omgewing van Hf-straling.  
Buise: 54 kV, 20 mA Vloeiteller  
Ge-kristal, fyn kollimator



Die spektrum is heel eenvoudig en daar is nie die moontlikheid van steurings soos in die geval van hafnium nie. Die enigste steuringselemente word in die volgende tabel gegee.

Element	2 θ hoeke		
	Lyn	LiF (200)	LiF (220)
Mo	$K_{\alpha}$	20,33	28,90
Nb	$K_{\alpha}$	21,40	30,44
Th	$L_{\beta_1}$	21,91	31,71
Pa	$L_{\beta_2}$	22,16	31,53
Sr	$K_{\beta_2}$	22,42	31,91
Sr	$K_{\beta_3}$	22,44	31,93

Element	2 $\theta$ hoeke		
	Lyn	LiF (200)	LiF (220)
Zr	$K_{\alpha}$	22,55	32,10
Y	$K_{\alpha}$	23,80	33,90
Sr	$K_{\alpha}$	25,15	35,85
Rb	$K_{\beta 1}$	23,75	33,83

Hierdie elemente kom hoogs waarskynlik nie in die membraan voor nie, en lewer sirkonium geen probleem by die meting van die straling nie. Die agtergrond word by 24,55 graad geneem.

Die opwekkingsbron kan nie molibdeen wees nie, en hierdie is 'n klassieke voorbeeld wat die belangrikheid van die opwekkingsbron illustreer. In Fig. 3.3.12.6 word die geregistreerde spektrum van sirkonium, in die K-alfa gebied, met 'n molibdeen sowel as 'n wolframbuis getoon. In eersgenoemde geval is die sirkoniumlyn met 'n skouer op die uitgestraalde molibdeenlyn.

## SESIUM

Net soos hafnium kan die K-alfa lyn van sesium nie met die beskikbare apparaat opgewek word nie. Die L-alfa lyn van 0,289 nm kan gebruik word en is in 'n redelik steuringsvrye gebied. In Fig. 3.3.12.7 word die spektrum van bereide sesiumpresipitate gegee. Omdat die golflengte redelik lank is, word 'n chroombuis as opwekkingsbron, 'n vloeitel-ler as detektor en die goniometer geëvakeer gebruik.

Die enigste elemente wat 'n lynsteuring moontlik kan gee, word in die onderstaande tabel aangedui. Uit hierdie tabel is dit duidelik dat nie een van dié elemente moontlik in die membraan sal voorkom nie.

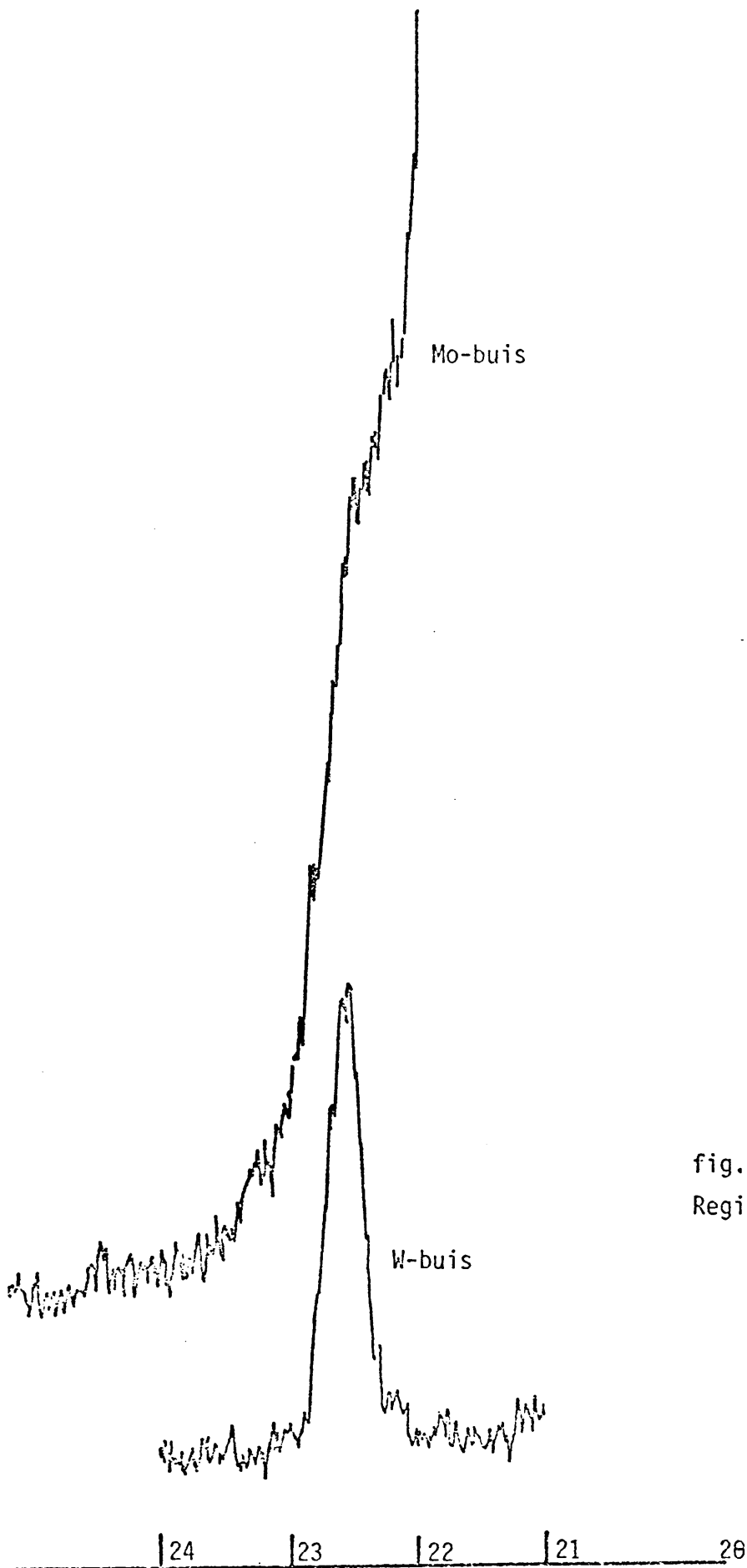
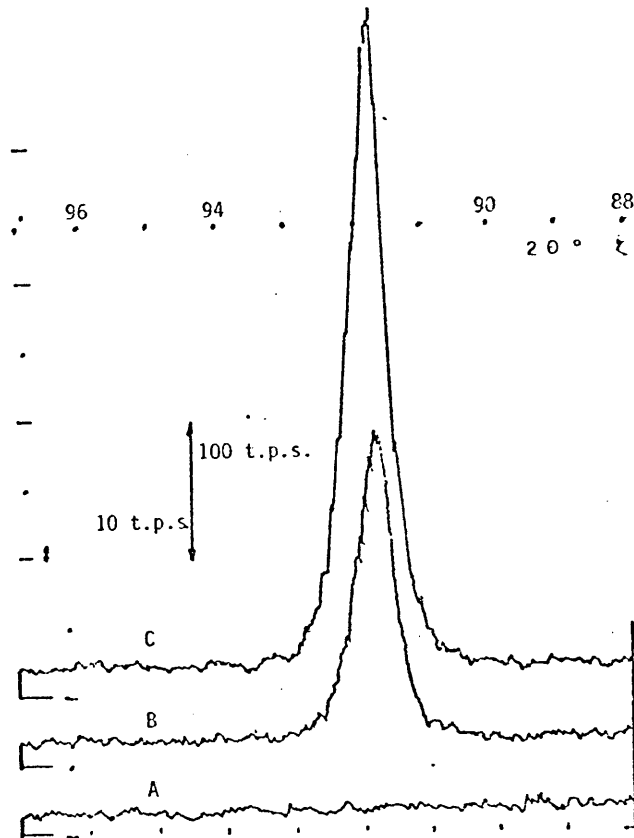


fig. 3,3,12,6

Registrering van spektrum Zr -K<sub>α</sub>



Figuur 3.3.12.7 Registrering van spektra in Cs-L $\alpha$  gebied.

A : Gelman membraan + KCFC (4 mg)  
B : A + 5  $\mu$ g Cs  
C : A + 10  $\mu$ g Cs

Element	2 $\theta$	Lyn	Orde
Zn	91,20	K $\alpha_2$	2
Te	91,37	L $\beta_2$	1
Cs	91,77	L $\alpha_1$	1
Cs	91,18	L $\alpha_2$	1
I	92,60	L $\beta_4$	1
Pd	93,13	K $\alpha_1$	1
I	93,63	L $\beta_1$	1

### SKEIDING

Soos alreeds genoem, moet sesium asook hafnium vanaf die hoofelemente geskei word voordat hierdie elemente sinvol bepaal kan word. Na skrywer se mening is ioonuitruiling

die eenvoudigste skeidingstegniek. In die geval kan die meeste ione in oplossing geadsorbeer word en dan selektief geëluëer word. Die metode van Ahrens et al. (215) is alreeds genoem. Een moontlikheid is die eluering van individuele elemente of om groepe elemente te elueër. Malvano, Grosso en Zanardi (228) bepaal so geskeide groepe deur gammaspektrometrie. Edge en Ahrens (229) bepaal seldsame aardmetale spektrografies na 'n skeiding van die hoofbestanddele van 'n gesteente. As elueermiddel word 2 tot 6 M soutsuur gebruik en die kolom was 18 mm in deursnit met bedvolume van  $90 \text{ cm}^3$ . Met gravitasievloei, word 'n vloeitempo van  $20 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  verkry.

Om die benodigde  $900$  tot  $1000 \text{ cm}^3$  deur die kolom te lei, sal egter 50 uur in beslag neem. Strelow, Liebenberg en Toerien (231) het nie die spoorelemente geskei nie, maar net die hoofelemente, by 'n gesteente analise. Die alkali- en aardalkalimetale word van aluminium, yster, titaan en enkele ander spoorelemente geskei. Die anioonhars, Dowex-1, word gebruik om die gesteentes in twee groepe te skei. Die een groep word nie geadsorbeer nie omdat dit nie anione in 'n soutsuur-oksaalsuurmengsel vorm nie. Dit is moontlik om sesium op hierdie wyse te skei, maar die konsentrasie daarvan sal so laag wees dat indamping nodig sal wees. Dan sal die oksaalsuur egter presipiteer en verliese deur kopresipitering of okklusie laat ontstaan.

Strelow, Toerien en Weinert (230) gebruik 'n  $75 \text{ cm}^3$  Dowex 50 kolom om spore natrium en kalium in gesteentes te bepaal, en gebruik salpetersuur as elueermiddel. Dit toon dat sesium op soortgelyke wyse bepaal kan word. Die problematiek van ioonuitruiling is duidelik in hierdie publikasie getoon. Die teenwoordigheid van byvoorbeeld yster(III) en aluminium in varieërende hoeveelhede, verplaas die alkalimetale alreeds in die sorpsie stap met die gevolg dat die piekvolumes vervroeg. Hoe hoër die konsentrasie van hierdie hegbindende spesie is, des te groter sal hierdie piekvolumeverskuiwing wees. Maar nogtans word die skeiding van spoorelemente van 'n matrys geïllustreer en toon die uitvoerbaarheid om sesium

van ander elemente te skei. Korkisch en Orlandini (271) het op 'n soortgelyke wyse met 'n enkele stap eluering sirkonium en hafnium van ander elemente geskei.

In die geval word 3,86 persent TOPO (tri-oktielfosfienoksied) in 95 persent metanol - 5 persent 12 M salpetersuur by sorpsie en eluering gebruik; 'n kolom van Dowex 50 is gebruik. In die geval, sal TOPO dieselfde nadeel hê, as wat oksaalsuur by sesium het. Met hafnium kan selfs so 'n stabiele kompleks vorm dat dit nie met kupferron gepresipiteer kan word nie.

'n Eenvoudige sisteem is deur Strelow, Liebenberg en Victor (232) ontwikkel. In hierdie geval word 'n 90 cm<sup>3</sup> kolom Dowex 50 (Bio-Rad) kationuitruilhars gebruik en die verskillende spesies word dan trapsgewyse geëlueer. Die nadeel van hierdie skeidingskema is die drie werksdae wat gebruik word om 'n volledige skeiding te bewerkstellig. Omdat die eluering nie snags gedoen kan word nie, word alleen een derde van 'n dag effektief gebruik (Victor 233).

In hierdie ondersoek is gepoog om 'n skeiding van

- (i) Sesium van die swaar metale en indien moontlik ook van die alkalimetaalfraksie te kry.
- (ii) Sirkonium en hafnium van titaan, yster en aluminium te skei.
- (iii) Die moontlikheid van die skeiding van die seldsame aardes van die hoofelemente, ook te ondersoek.
- (iv) Die skeidingstegniek te meganiseer.

Die relevante distribusiekoëffisiënte wat oorweeg moet word, word in Tabel 3.3.12.2 gegee. Hierdie waardes is uit gepubliseerde waardes van Strelow et al. (234, 235, 272) ontnem.

Tabel 3.3.12.2 Kationuitruildistribusiekoëffisiënte van verskillende elemente. Sulfoonsuurtype-hars: Dowex 50

Element	K	Cs	Ti	Zr	Hf	Fe(III)	Al	Ce	La
Elueermiddel									
HNO <sub>3</sub>									
0,2 M	59	81	461			4 100	3 900	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>
0,5 M	26	35	71	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>	362	392	1 840	1 870
1,0 M	11	17	15	6 500	2 400	74	79	246	267
2,0 M	6	7,6	6,5	652	166	14	16,5	44	47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
0,1 M	-	-	225	474	1 240	2 050	8 300	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>
0,25 M	-	-	46	98	160	255	535	1 800	1 860
0,5 M	-	-	9	4,6	12	58	126	329	318
HCl									
1,0						35	61	265	265
2,0						5	12,5	48	48
4,0						3,6	4,7	10	10

Om die geëlueerde volume laag te hou, moet die kolom nie te groot wees nie.

$$V_{\text{maks}} = M D_m + a$$

$V_{\text{maks}}$  = piekeluerings

$M$  = massa hars

$D_m$  = massa distribusie koëffisiënt

$a$  = dooie volume

Glueckauf se teorie is deur Cornish (273) op 'n eenvoudige en praktiese wyse verduidelik. Daarvolgens is die vloeitempo wat gebruik kan word, afhanklik van die diffusie



koëffisiënt en die harskorrelgrootte. Verder is die skeidingsfaktor  $\alpha_A^B$ , afhanklik van die distribusiekoëffisiënte.

$$\alpha_A^B = A_{D_H}^D / B_{D_H}^D$$

Numeries moet dit groter as 1 wees en hoe groter des te beter sal die skeiding wees. Normaalweg word  $\alpha_A^B = 2$  as norm geneem as minimum waarde om 'n skeiding met behulp van 'n kolom van redelike lengte te verkry.

Indien hierdie waarde as norm geneem word, dan kan uit die aangehaalde waardes gesien word dat 'n skeiding van kalium en sesium nie met 'n kort kolom bereik kan word nie, maar dat sesium van die ander ione geskei kan word.

Sirkonium en hafnium behoort met salpetersuur geskei te kan word. ( $\alpha_{Zr}^{Hf}$  is 2,71 by 1 M HNO<sub>3</sub> en 3,93 by 2,0 M HNO<sub>3</sub>). In so 'n geval sal yster, aluminium en die seldsame aardes voor hulle geëlueer word. Om laasgenoemde elemente egter uit die kolom te verwyder, waar  $D_m$  van die orde 250 vir 1 M HNO<sub>3</sub> is, sal 'n groot volume elueermiddel benodig. Gevolglik is oorweeg om eers titaan van die kolom te verwyder, daarna sirkonium en hafnium; as groep word aluminium saam met yster verwyder en laastens die seldsame aardes.

Uit die volgende tabel kan gesien word watter stappe en elueermiddels gebruik moet word om die verskillende komponente op die kolom te elueer.

Tabel 3.3.12.3

Stap Nr.	Elueermiddel	Element in fraksie
1	0,5 M HNO <sub>3</sub>	Li, Na, K (deel)
2	0,5 M HNO <sub>3</sub>	K (deel) Cs
3	1,0 M HNO <sub>3</sub>	Ti
4	0,75 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zr, Hf
5	6 M HCl	Fe(III) Al deel Ca en Mg
6	6 M HCl	Seldsame aardes

Aangesien verskillende fraksies opgevang moet word en die eluering langer as 12 uur kan duur, was dit nodig om 'n apparaat te ontwikkel, wat tyd-onafhanklik was en waarmee die elueermiddels uitgemeet kon word.

Lerner (275) het 'n outomatiese programmeerder ontwikkel wat verskillende buffers op voorafbepaalbare tydstippe aan 'n gradiëntfles skakel sodat 'n beter geregleerde buffer-gradient verkry kan word. Teekel e.a. (276) gebruik 'n reeks verskillende oplossings van vaste volume, wat deur die kolom gelei word. Vanaf 'n skeitregter, loop 'n spesifieke oplossing in 'n reservoir vanwaar dit deur die kolom vloei of gepomp kan word. Sodra die reservoir leeg geloop het, word die volgende skeitregter se kraan deur 'n solenoïde geopen en loop die tweede oplossing in die reservoir. Dit is 'n stapsgewyse eluering. Die nadeel van hierdie proses is dat

- (i) net een kolom bedryf kan word,
- (ii) die koste verbonde aan Lerner se metode hoog is, en
- (iii) die benodigde hoeveelheid van die verskillende elueermiddels moet per hand uitgemeet word.

Om 'n verbeterde apparaat te ontwikkel, word die volgende benodig:

- (i) 'n fraksiesnyer om die verskillende fraksies te versamel,
- (ii) 'n meganisme om van die een na die ander elueermiddel oor te skakel, en
- (iii) 'n meganisme om die vloeitempo te reguleer.

In Fig. 3.3.12.10(a) word die ontwikkelde apparaat in sy geheel getoon.

(i) DIE FRAKSIESNYER

Die glasbuis is gekoppel aan dunwandige silikoonrubberpype, en hierdie lei tot in die houer waarin die uitloop opgevang

word. Hierdie buise steek in 'n plaat met gate en die vorentoe beweging daarvan, word deur 'n elektromagneet gedoen. Om wrywing laag te hou, is klein koeëllaers onder op die plaat aangebring. In die plaat is twaalf rye van vyftien gate elk. Daaraan kan twaalf kolomme verbind word en vyftien verskillende fraksies per kolom kan opgevang word.

(ii) VERANDERING VAN ELUEERMIDDEL

Gesofistikeerde mikrokleppe, wat uit teflon vervaardig is, is beskikbaar maar die koste daaraan verbonde is hoog. Dit sou die ideale oplossing wees maar vir die ontwikkelingswerk is 'n relê skakelaar, (Siemens 3 TA 86 02 - 00) 2 oop, 2 toe, verander. Die middelste twee skakelaars is verwyder en met 'n plastiese sement opgebou sodat 'n sagte, dunwandige silikoonrubberpyp net daarin pas as die skakelaar oop is. As die relêskakelaar geaktiveer is, word die rubberpyp toegeknyp en kan geen vloeistof daardeur vloei nie. Terselfdertyd skakel die een skakelaar die elektromagneet by die fraksiesnyer aan en die tweede skakel die motor van die pomp af.

As die relêskakelaar nie geaktiveer is, is die rubberpyp oop, die eerste skakelaar af en die tweede skakelaar skakel die pompmotor aan. Elke oplossing het so 'n relêskakelaar en die eerste skakelaars vir die fraksiesnyer word in serie geskakel en die tweede skakelaars (vir aan/af pompskakeling) word in parallel geskakel.

As *tydskakelaar* is 'n "Micromat" van Micro-Electric AG. Zurich, Switzerland (verkrygbaar by L'Electron Enterprises, Johannesburg), gebruik. 'n Reeks mikroskakelaars word elk deur 'n individuele skyfnok oop en toe gemaak. Hierdie nokke is op 'n as, wat aan 'n stadig draaiende elektriese motor gekoppel is, gemonteer. Deur ratte van die motor te verander kan een omwenteling in 6, 8, 9 of 12 uur verkry word; met 'n stadiger motor, kan selfs een omwenteling per dag verkry word.

Die nokke word so geprogrammeer dat die tydsinterval tussen die afskakel van 'n mikroskakelaar en die aanskakel van die daaropvolgende skakelaar ca. 5 tot 30 sekondes is. Dus sal die elektromagneet by die fraksiesnyer nie te lank aanbly nie.

(iii) VLOEITEMPOREGULERING

'n Peristaltiese pomp van "Desaga" Heidelberg, Wes-Duitsland, is gebruik. By hierdie model kan die draaitempo van die motor verstel word. Ses polietileen pype word vir die pomp van die suuroplossings (elueermiddels) gebruik. Die pomptempo moet verstelbaar wees, omrede die pypies met tyd slapper word en dan verminder die pomptempo al bly die draaitempo van die motor konstant. Die vermindering is egter gering en hoef net weekliks gekontroleer en ingestel te word; terwyl die kolom gewas word, kan die kontrole van die vloeitempo gedoen word. In Fig. 3.3.12.8 word die opstelling vir 'n enkel relêskakelaar en kolom skematies gegee.

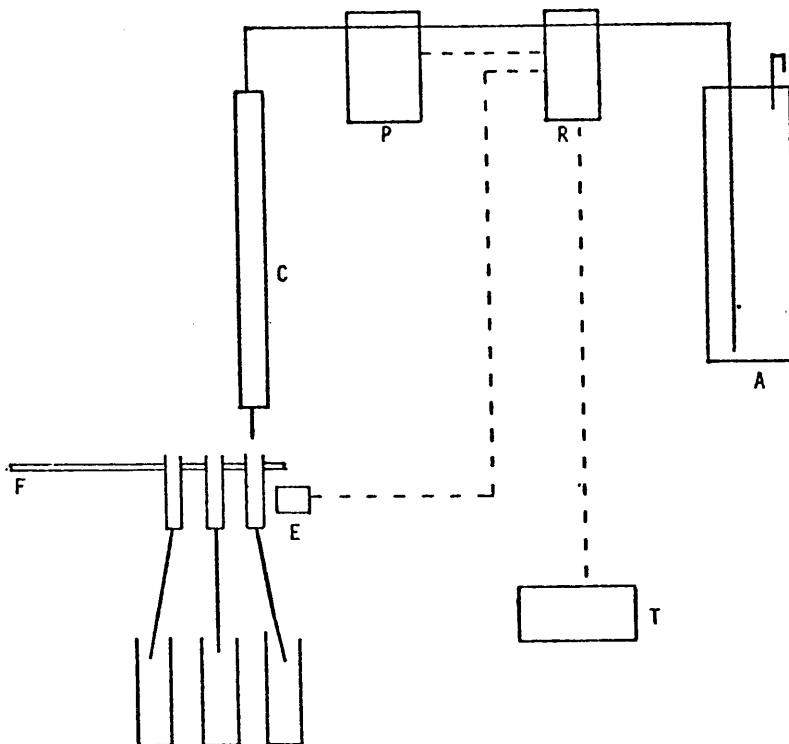


Fig. 3.3.12.8 Gemeganiseerde Ioonuitruiler-opstelling

A:	Elueermiddelreservoir	E:	Elektromagneet
R:	Relêskakelaar	F:	Fraksiesnyer
P:	Pomp	T:	Tydskakelaar
C:	Kolom		

In Fig. 3.3.12.9 word die bedradingsdiagram gegee vir twee relêskakelaars.

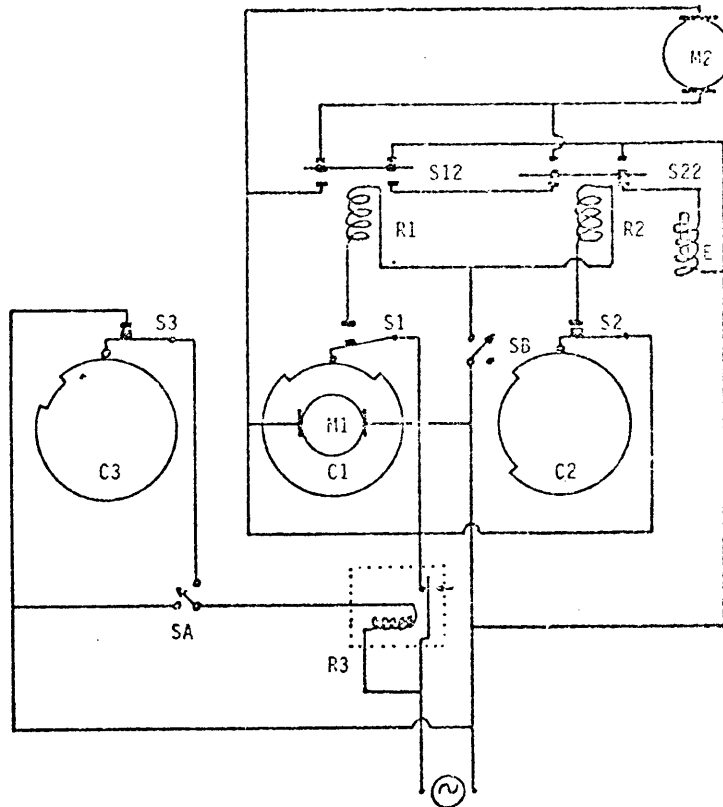


Fig 3.3.12.9 Bedrading van gemeganiseerde kontrole bank

- M1: Motor op tydskakelaar
- C1,2 x 3: Nokke op die as van die tydskakelaar
- S1,2 x 3: Mikroskakelaars van tydskakelaar
- R1,2: Gemodifiseerde relêskakelaar en klep
- S12,22: Skakelaars op R1,2.

Die skakelaar is net enkel geteken; in werklikheid is daar twee as (1) oop is dan is (2) toe en omgekeerd.

- M2: Pompmotor
- E: Elektromagneet van die fraksiesnyer
- R3: Hoofrelêskakelaar
- SA-SB: Gekoppelde hoofskakelaar. In Af posisie geteken (e: elueer posisie; w: wasposisie).

In Fig. 3.3.12.10 en 11 word die geheel opstelling getoon.

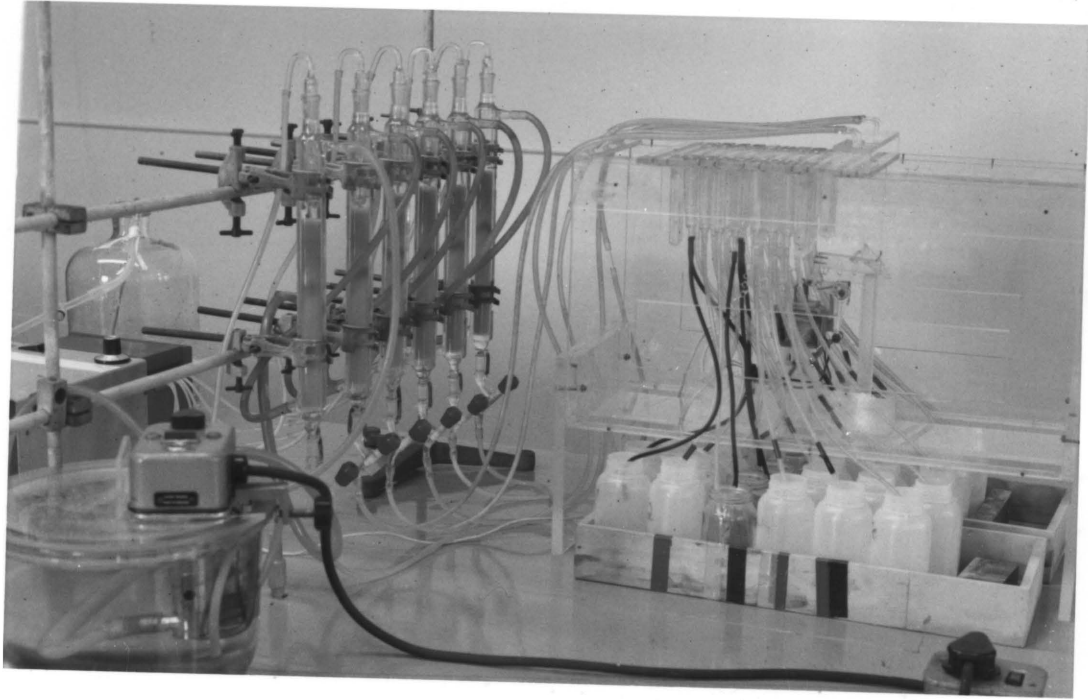


fig. 3.3.12.10 Kolomme en fraksiesnyer. Die elektromagneet kan gesien word

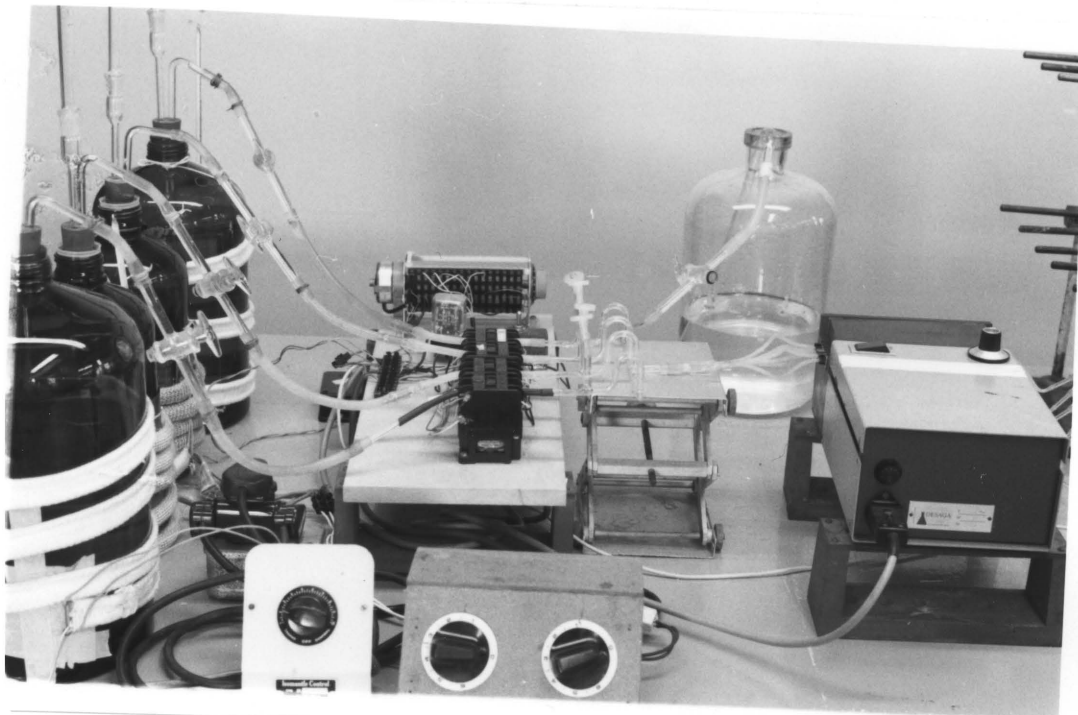


fig. 3.3.12.11 Pomp, skakelaar en kleppe, voorraad bottels, gemodifiseerde relêskakelaars, tydskakelaars en peristaltiese pomp van die ionuitruil apparaat. Regs in agtergrond is die bottel met waswater

## ELUERING - eksperimenteel

Omdat stertvorming belangrik is by die doeltreffendheid van 'n skeiding, is besluit om die eluering by 50°C uit te voer. Die posisie van die sesium, sirkonium, hafnium-en ceriumpieke is met radionukliede bepaal. Yster is as die chloroferraat en titaan as die peroksokompleks bepaal.

'n 25 cm<sup>3</sup> kolom is gebruik. As elueermiddels is die volgende oplossings gebruik: 0,50 M salpetersuur, 1,00 M salpetersuur, 0,5 M swaelsuur en 4,00 M soutsuur. Elkeen van die eerste drie sure bevat 0,05 persent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Deur die digtheid van oplossings te meet, kan die konsentrasies akkuraat genoeg bepaal word. Indien die bepaalde waardes effens van die beoogde waardes afwyk, word die konsentrasie deur verdunning of suurbyvoeging reggestel. 'n Tipiese elueringskromme word in Fig. 3.3.12.12 en 13 gegee. By die natuurlike monsters, is die radionukliede <sup>137</sup>Cs, <sup>95</sup>Zr, <sup>181</sup>Hf en <sup>139</sup>Ce as spoorders bygevoeg.

Omdat die ysterinhoud van die monsters soms hoog is, is die kolom effens vergroot tot 30 cm<sup>3</sup>. In Fig. 3.3.12.14 word 'n elueringskromme gegee. Die volume swaelsuur is ook vergroot om 'n ysterkontaminasie by Zr-Hf te vermy. Indien die yster saam met Zr-Hf elueer, word probleme by die presipitasie daarvan ondervind. Om te bepaal of die verhoogde temperatuur van wesentlike belang by die skeiding is, is 'n sintetiese standaard opgemaak te wete

20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1% K<sub>2</sub>O

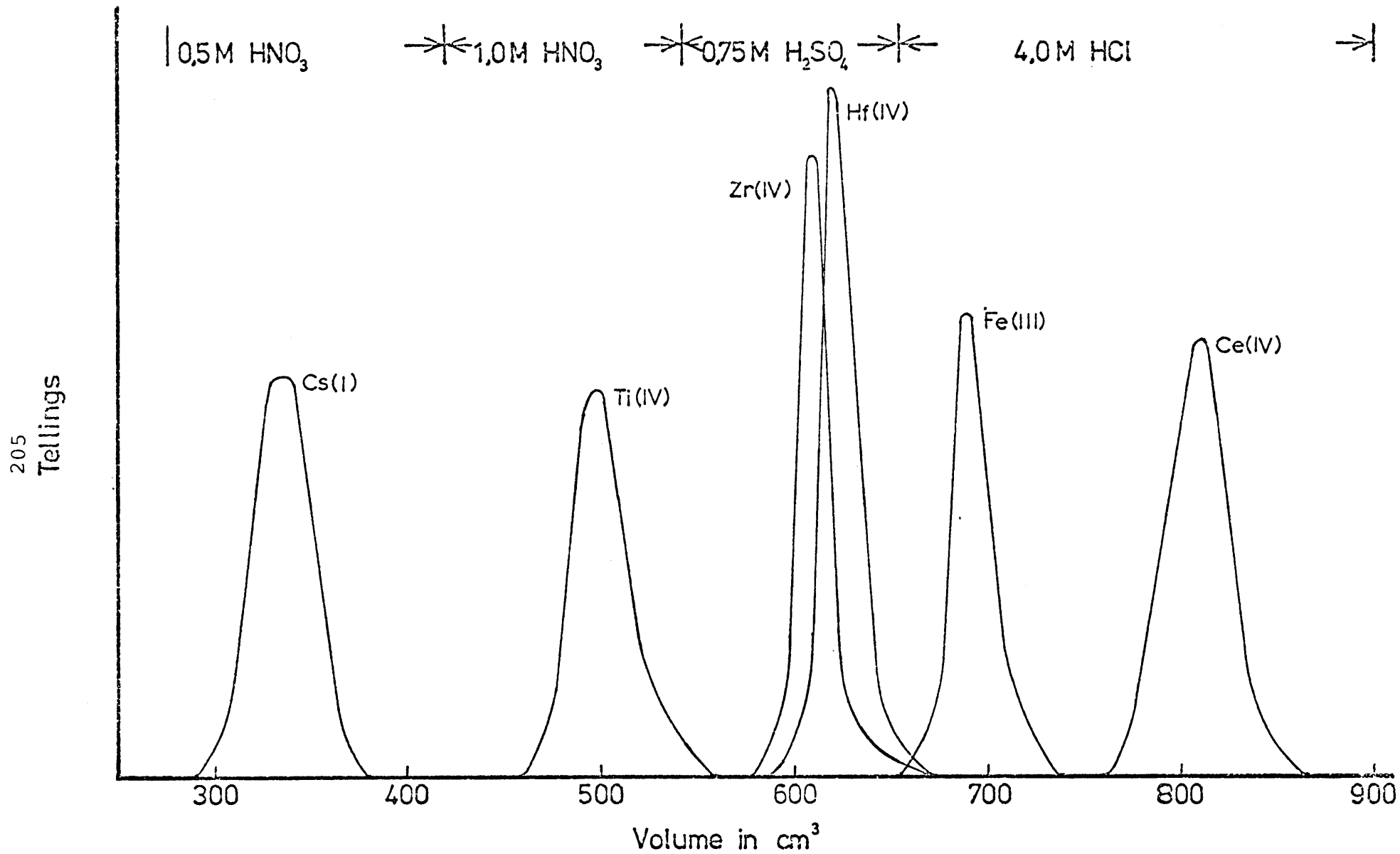
1% Na<sub>2</sub>O

1% TiO<sub>2</sub>

0,5% Mn

0,05% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

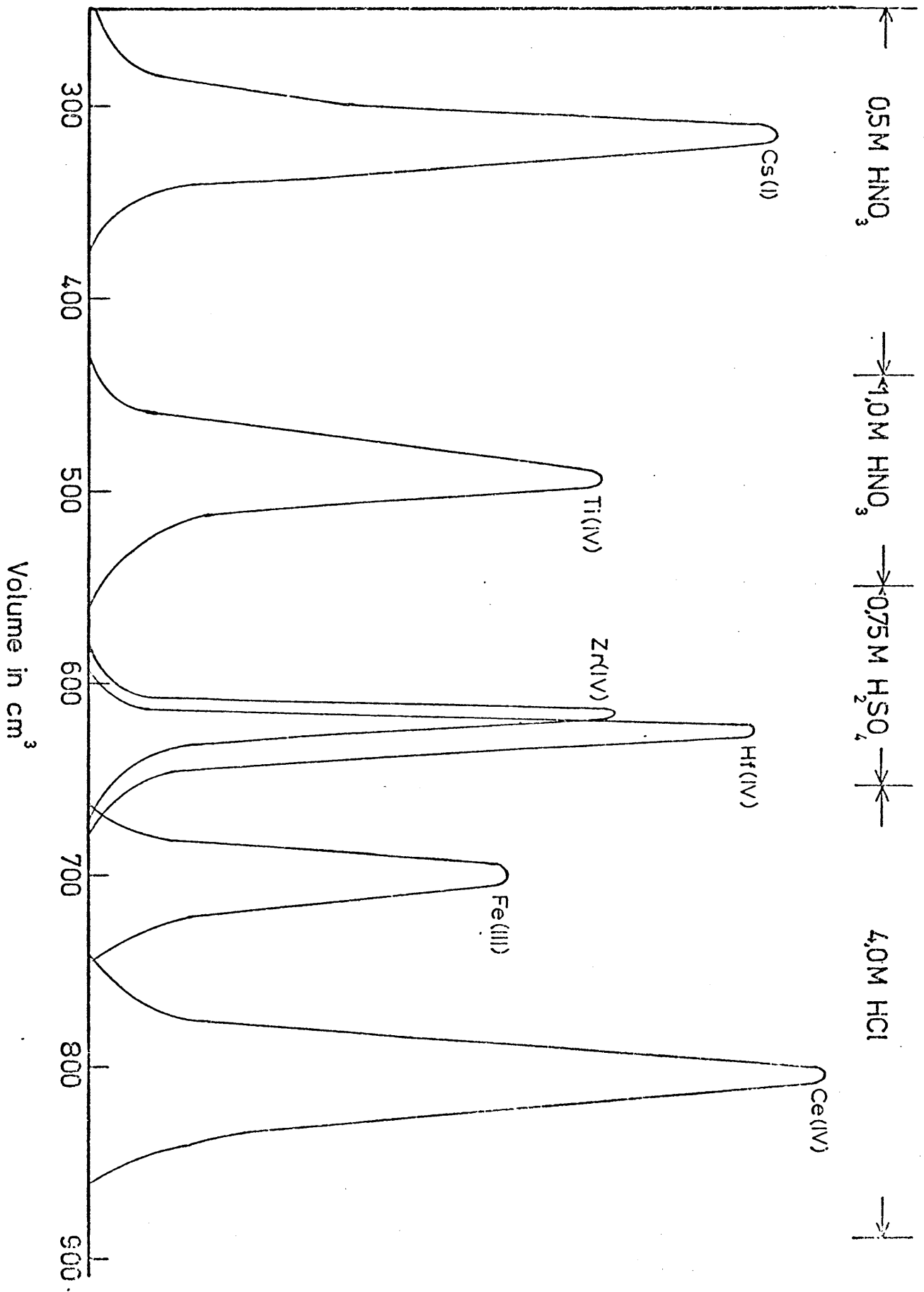
0,05% ZrO<sub>2</sub>



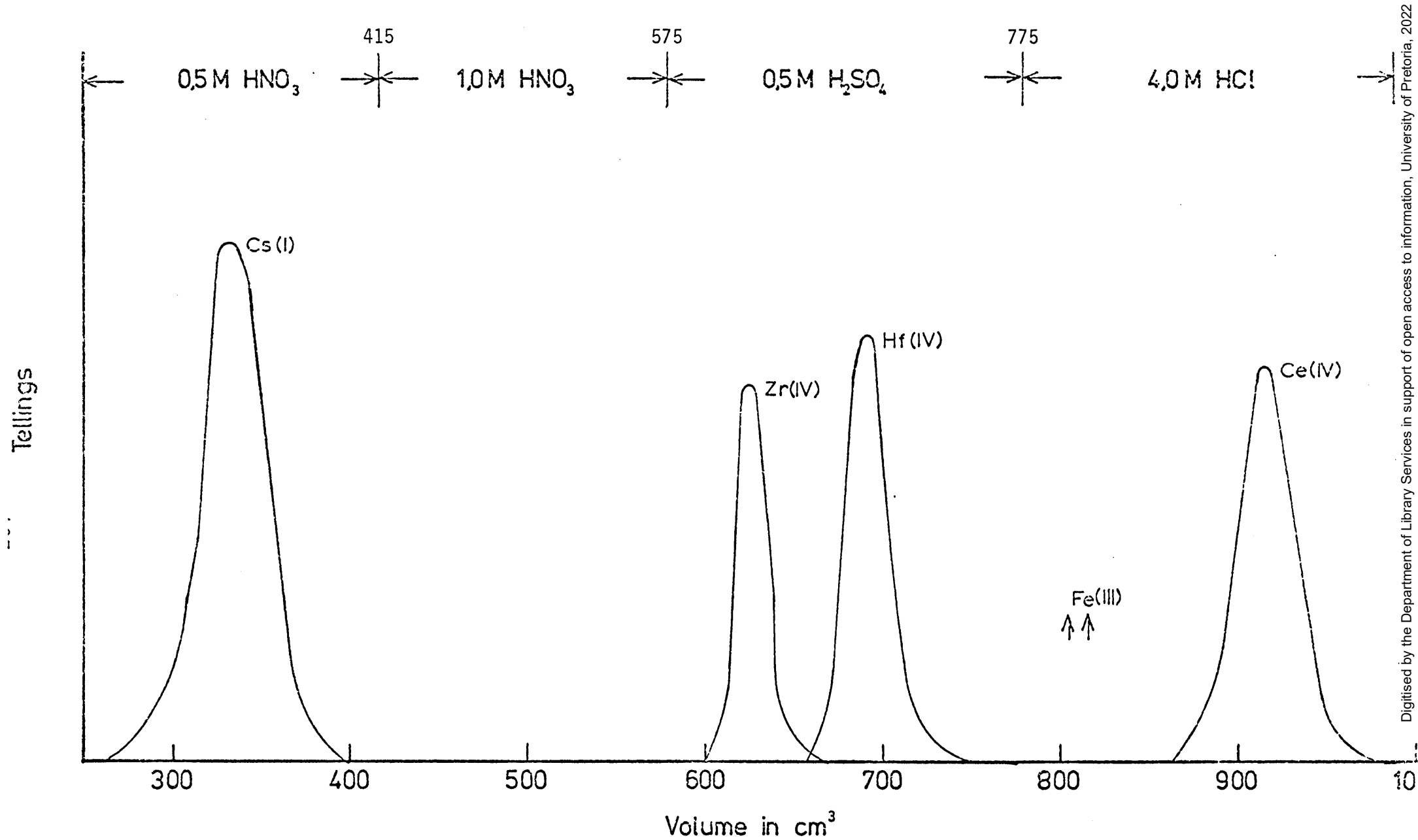
Figuur 3.3.12.12 Elueringskromme vir monster No. 5. 50°C. 25 cm<sup>3</sup> kolom.



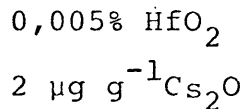
Tellings



Printed on 10/10/10. File: C:\Users\m... Documents\... No. 7. Page 1 of 1.



Figuur 3.3.12.14 Elueringskromme vir Monster M. 30 cm<sup>3</sup> kolom, 50°C.



Van die laasgenoemde vier elemente is radionukliede as spoorders bygevoeg. Die eluering is by kamertemperatuur gedoen; nadat die kolom chloriedvry gewas is, is dieselfde hoeveelheid monster op dieselfde kolom geplaas en by  $50^\circ\text{C}$  geëlueer. Die elueringskrommes word in Fig. 3.3.12.15 en 16 gegee.

Uit hierdie twee krommes, is dit duidelik dat 'n verhoging in temperatuur

i) die distribusiekoëffisiënt vir

a) Cs verklein

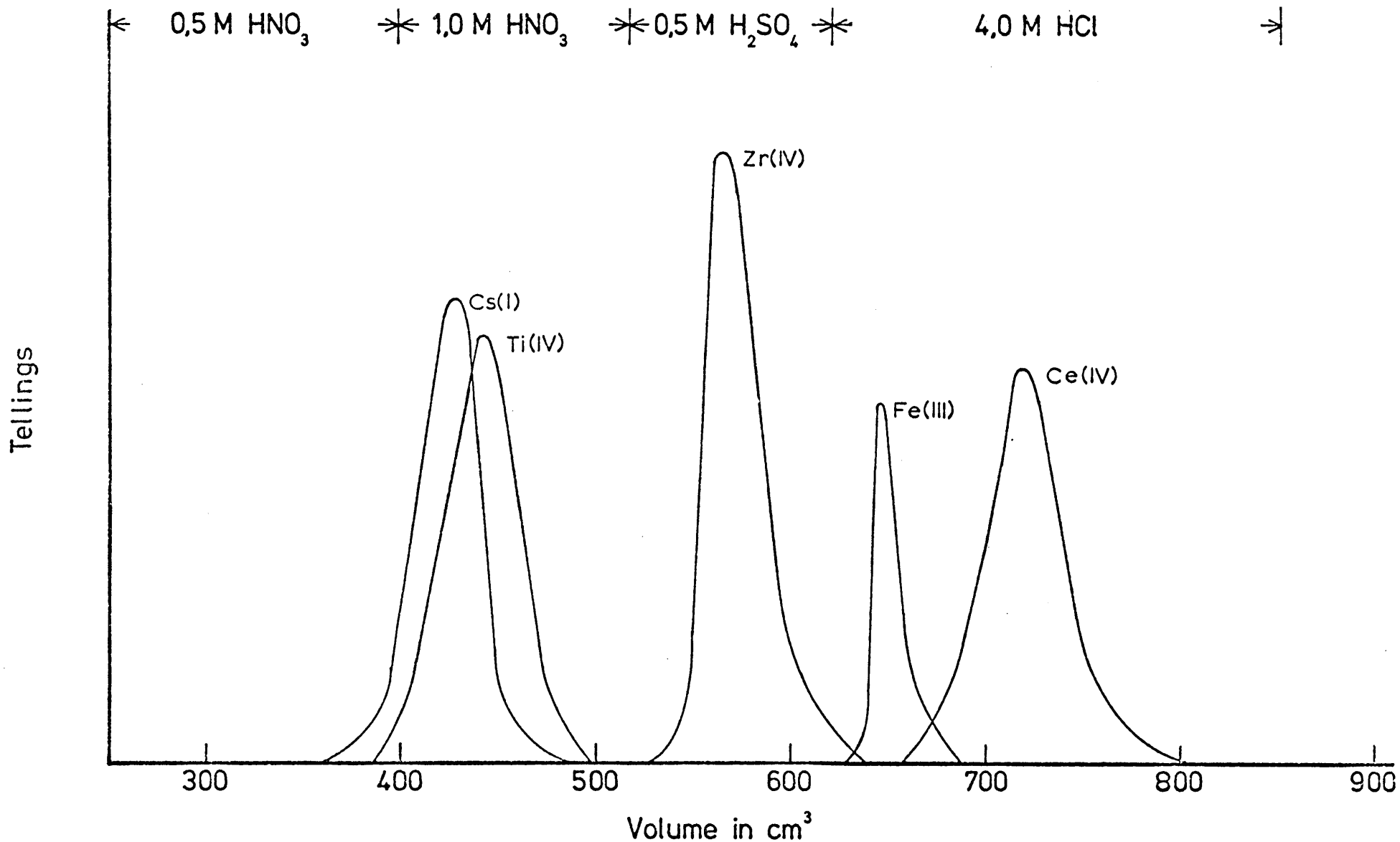
b)  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  vergroot.

ii) die stertvorming van sirkonium verminder.

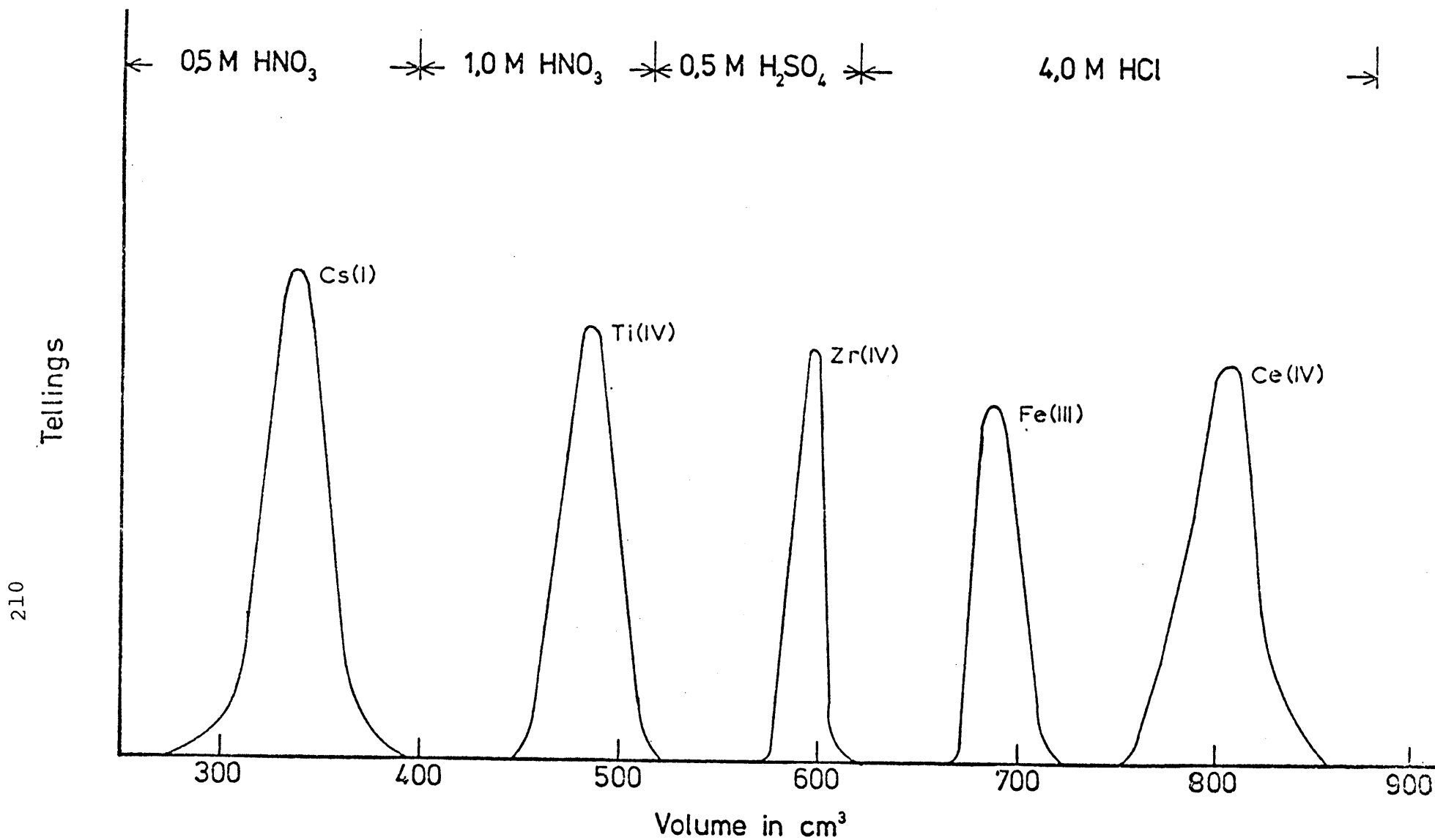
#### 1) DISTRIBUTIEKOËFFISIËNTVERANDERING

Om te bepaal in watter mate die verandering plaasvind is die temperatuurafhanklikheid van die distribusiekoëffisiënt vir sesium en tallium (I) relatief tot salpetersuur bepaal. In Fig. 3.3.12.17 en 18 word die resultaat grafies weergegee. Die bepaling is met die radionuklied as  $\beta$ -straler gedoen. Die kromming kan deur 'n reguit lyn vervang word; die uitdrukking vir so 'n lyn word deur 'n lineêre regressie bereken, maar daarvoor is te min data beskikbaar. Die eksperimentele werk is deur beta-telling gedoen; die lae energie by die betastraling vanaf sesium veroorsaak dat die fout, weens ongelyke monstersimmetrie in die telplaatjie groot is.

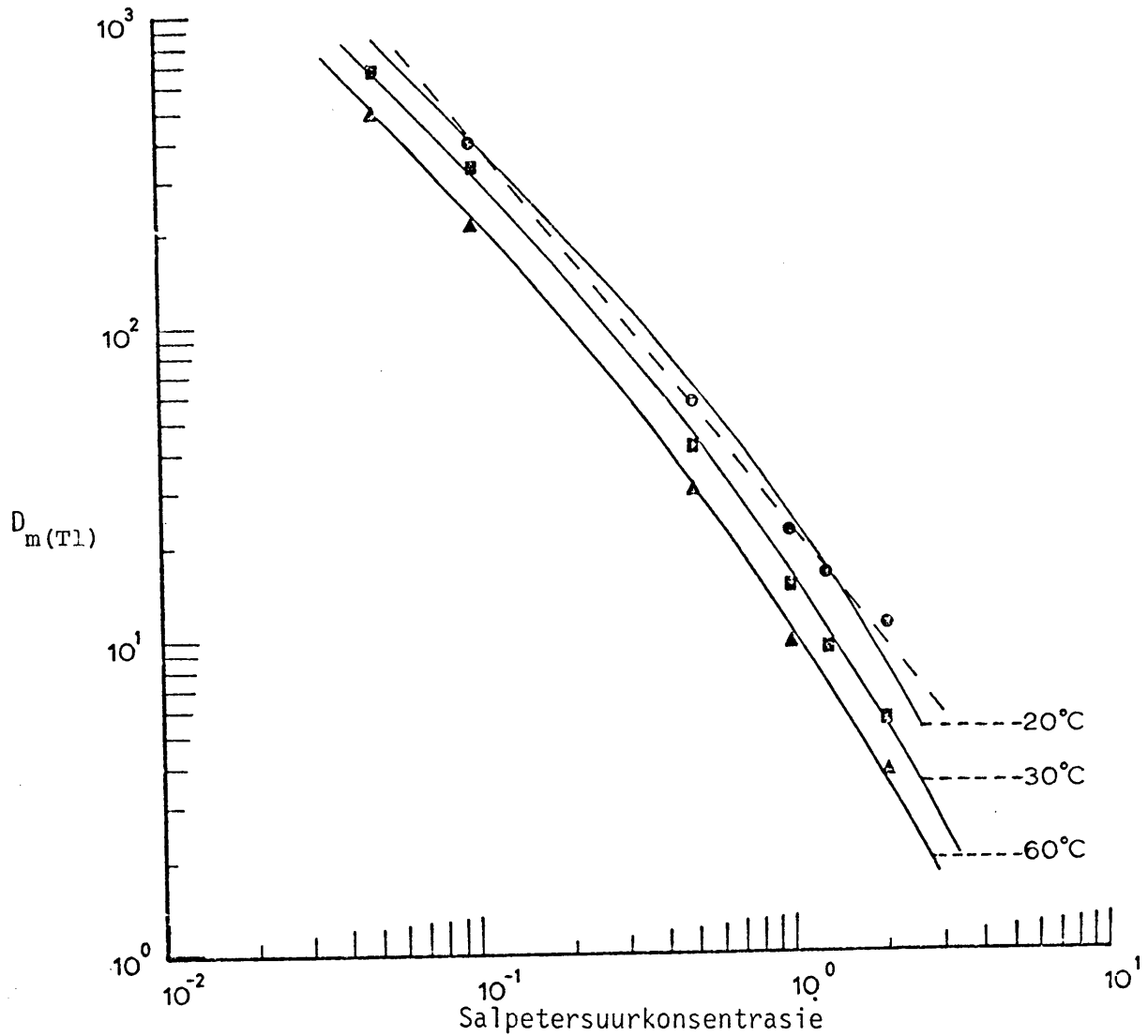
Geen verdere ondersoek is ingestel na die presisie van die bepaling nie. Die hoofsaak is dat die verandering in  $D_m$  ooreenstem met die verandering van die piekelueringskromme.



Figuur 3.3.12.15 Elueringskromme van die sintetiese standaard by kamertemperatuur 30 cm<sup>3</sup> kolom.



Figuur 3.3.12.16 Elueringskromme van die sintetiese standaard. 30 cm<sup>3</sup> kolom, 50°C



Figuur 3.3.12.18 Temperatuurafhanklikheid van die distribusiekoëffisiënt van tallium relatief tot salpetersuur.

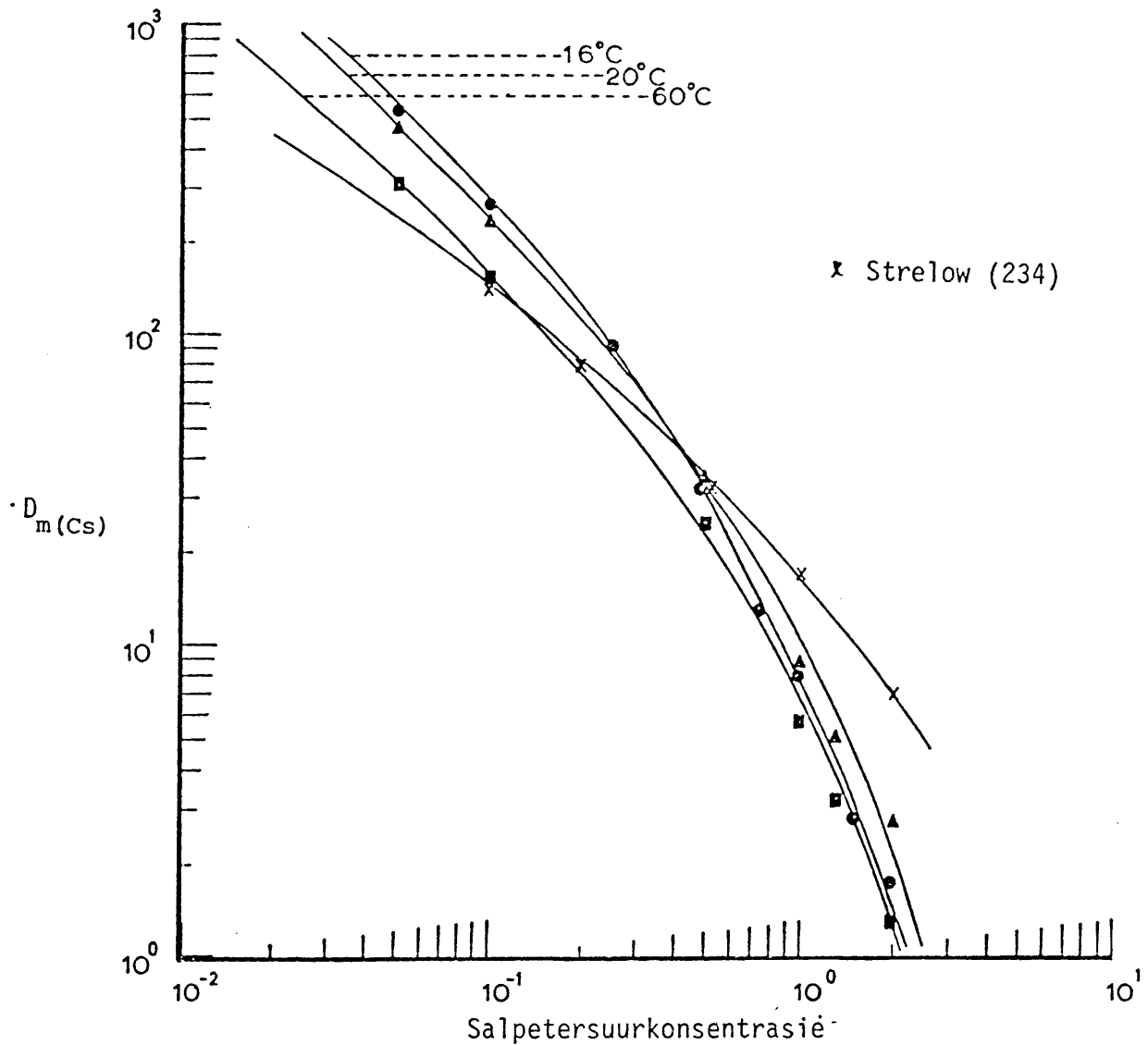
'n Soortgelyke verskynsel as die verskuiwing van die sesium-piekvolume, is deur Gricius en Strelow (280) by thorium in 4 M soutsuur waargeneem.

## 2) SIMMETRIE VAN ELUERINGSKROMME

Uit die Figure 3.3.12.15 en 16 is duidelik dat die verhoogde temperatuur die elueringspiek simmetries maak en daardeur die skeiding bevorder.

## 3) PROBLEME

By eluering het die volgende probleme ontstaan:



Figuur 3.3.12.17 Temperatuurafhanklikheid van die distribusiekoëffisiënt van sesium relatief tot salpetersuur.

- Lugblasies vorm in die kolom.
- Geen skeiding van Zr-Hf is verkry nie.
- Ysterkontaminasie.
- Kolom chloriedvry spoel.

a) Omdat die suuroplossings by kamertemperatuur 'n hoër opgeloste gas (suurstof- en stikstof)inhoud het as by  $50^\circ\text{C}$ , vorm lugsakkies in die harskolom as die elueering by verhoogde temperatuur gedoen word. Om dit te vermy, word die elueermiddel by  $60^\circ\text{C}$  met behulp van 'n verhittingsband gehou.

b) Geen sirkonium-hafniumskeiding kon met hierdie kolomgrootte verkry word nie. Om die skeiding met 'n kationhars moontlik te maak, moet die kolom te groot gemaak word en sal die piekelueringsvolume groot wees. In Tabel 3.3.12.2 word die waardes van die distribusiekoëffisiënte vir die twee elemente, relatief tot salpeter- en swaelsuur gegee. Die afname vir die relatiewe affiniteit vir sirkonium in 'n swaelsuurmedium volg ook duidelik daaruit. Om 'n beter deteksielimiet by die meting van die Hf- $L_{\alpha}$  straling te verkry, word 'n LiF (200) kristal as dispersiemedium gebruik. Dan is dit egter noodsaaklik dat hafnium van sirkonium geskei moet wees.

Victor (233, bls. 112) vind dat by die kopresipitasie met aluminiumhidroksied by 'n pH van 6, net 75 persent van die sirkonium presipiteer; daarenteen word gevind dat die sirkonium uit 'n swaelsuurmedium kwantitatief op 'n anioonhars gebind word. Hierdie sorpsie op die hars is herhaal en met die radionuklid  $^{95}\text{Zr}$  gevolg; geen kwantitatiewe sorpsie kon bewys word nie. Die verskil is hoogs waarskynlik te wyte aan die feit dat Victor die sirkonium spektrofotometries bepaal; in die swaelsuurmedium is 'n gedeelte deur sulfaat gemaskeer, maar na eluering met soutsuur, is die maskering gering en gevolglik word 'n groter breukdeel spektrofotometries aangetoon.

As 100  $\mu\text{g}$  yster (III) as nitraat bygevoeg word en as die oplossing met NaOH geneutraliseer word, dan presipiteer alle sirkonium en hafnium kwantitatief. Die hidroksiede los in swaelsuur op en as hierdie oplossing deur 'n anioonharskolom, gelei word, vind kwantitatiewe sorpsie van sirkonium en hafnium plaas. Hierna kan selektiewe eluering gedoen word. Strelow en Bothma (281) het die distribusiekoëffisiënte vir die elemente bepaal. Die relevante koëffisiënte word in die volgende tabel gegee.

Uit hierdie waardes is dit duidelik dat sirkonium en hafnium maklik van mekaar geskei kan word, as die konsentrasie verhouding nie te veel verskil nie. Strelow en



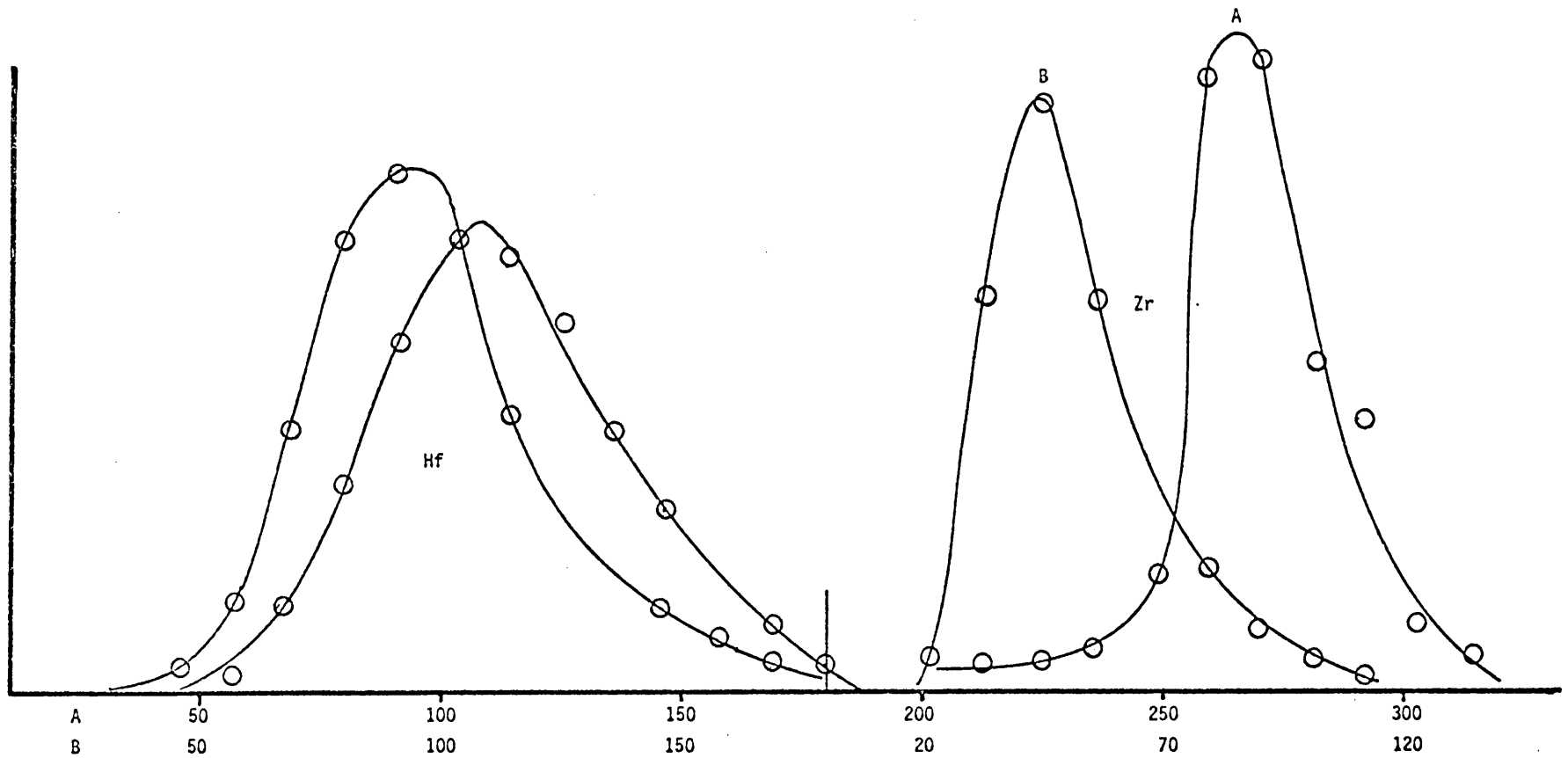
Tabel 3.3.12.3 Anioondistribusiekoëffisiënte in swaelsuur

Dowex 1 x 8 anioonuitruilhars				
Element	0,10 M	0,25 M	0,5 M	1,0 M
Zr (IV)	1 350	211	47,3	11,0
Hf (IV)	4 700	57	12,0	3,2
Fe(III)	15,6	3,6	1,4	0,9

Bothma (281) het op die praktiese implikasie gewys, dat 'n polimeer tussen sirkonium en hafnium kan ontstaan; as gevolg daarvan, word die skeiding verswak. Daarom word die monster eers opgelos en ingedamp om die polimeer af te breek. Na verdunning vind die polimerisasie egter weer plaas - die tempo is egter nie te hoog nie. As die sorpsie direk na die verdunning gedoen word, sal met eluering 'n skeiding verkry word. In Fig. 3.3.12.19 word 'n elueringskromme vir sirkonium en hafnium gegee. Uit hierdie krommes is dit duidelik dat sirkonium en hafnium kwantitatief geskei word. Die pieke is ewe groot weens die spoorder wat bygevoeg is. In werklikheid is 2  $\mu\text{g}$  Hf en 100  $\mu\text{g}$  Zr gebruik.

#### c). Ysterkontaminasie

As 'n relatief groot hoeveelheid yster op die kolom geplaas word, dan beweeg die ysterband taamlik ver in die kolom af as met salpetersuur geëlueer word. By die omskakeling na swaelsuur as elueermiddel, vind daar dan 'n deurbraak daarvan plaas. Hierdie yster(III) veroorsaak dat as die hidroksiedpresipitaat in swaelsuur opgelos en ingedamp is, bly 'n moeilik oplosbare presipitaat agter nadat water bygevoeg is. In so 'n geval is dit raadsaam om die hidroksied neerslag in salpetersuur op te los en weer op die kationkolom te plaas. Daarna hoef net swaelsuur as elueermiddel vir sirkonium en hafnium gebruik te word en soutsuur om alle yster uit die kolom te verwyder. 'n Ander moontlikheid, wat egter nie ondersoek is nie, is om 'n berekende hoeveelheid hars, wat ekwivalent



Figuur 3.3.12.19 Elueringskromme van Hf - Zr. Dowex 1 x 8 kolom - sulfaat vorm (20 cm<sup>3</sup>, 1,5 cm  $\phi$ )  
A: 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> B: 'vanaf 180 cm<sup>3</sup>, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

aan die yster is, addisioneel op die kolom te plaas. Daarna word die monster eers op die kolom gelei. Die eluering van die alkalimetale word nie daardeur beïnvloed nie, omdat die yster hulle verplaas. Die sirkonium- en hafnumpiekeleringsvolume word egter in 'n mate vergroot weens die groter massa hars. So 'n moontlikheid lyk belowend en hierdie skema moet egter verder ondersoek word.

d) Chloriedvrye kolom.

In die konvensionele gebruiksmetode, loop alle oplossings uit die kolom uit totdat die hars droog is; daarna word die hars manueel in die kolom met water opgeskud. Met 'n stel verhitte kolomme kan so 'n metode moeilik gevolg word. Daar kan ook nie direk met water gewas word nie, omdat die hars swel en die glaskolom kan laat breek. Gevolglik word die toevoer van onderaf gedoen. Uitgekookte water word gebruik. Die pomptempo word stadiger tot ongeveer  $1,5 \text{ cm}^3$  per minuut gestel, sodat die harskorrels nie uit die kolom gespoel word nie; na 5 uur, is die kolom chloriedvry gewas. Deur die nok C<sup>3</sup> (Fig. 3.3.12.9) met behulp van die skakelaar SA te gebruik, kan hierdie wasproses oornag gedoen word.

#### MONSTERVOORBEREIDING

In 3.2 is die metode aangegee om die monster op te los vir die bepaling van die makro elemente. In daardie geval kan 'n oormaat suur gebruik word om die hidrolise van titaan te vermy. By ionuitruiling kan die oormaat suur die sorpsie van veral sesium benadeel. Victor (233, pp.108) verdun die monster totdat 'n pH van 0,6 tot 0,75 verkry is. As die monster in die mengsel van waterstoffluoried-perchloorsuur opgelos word, bly daar min maar varieërende hoeveelhede monster onopgelos. Soms lyk dit asof die monster heeltemal opgelos het maar, na sentrifugering kan gesien word dat 'n klein porsie uitgesak het. In sommige gevalle, was hierdie presipitaat bariumsulfaat. In ander, was dit onoplosbare titaanverbindings met die moontlikheid van sirkonium en

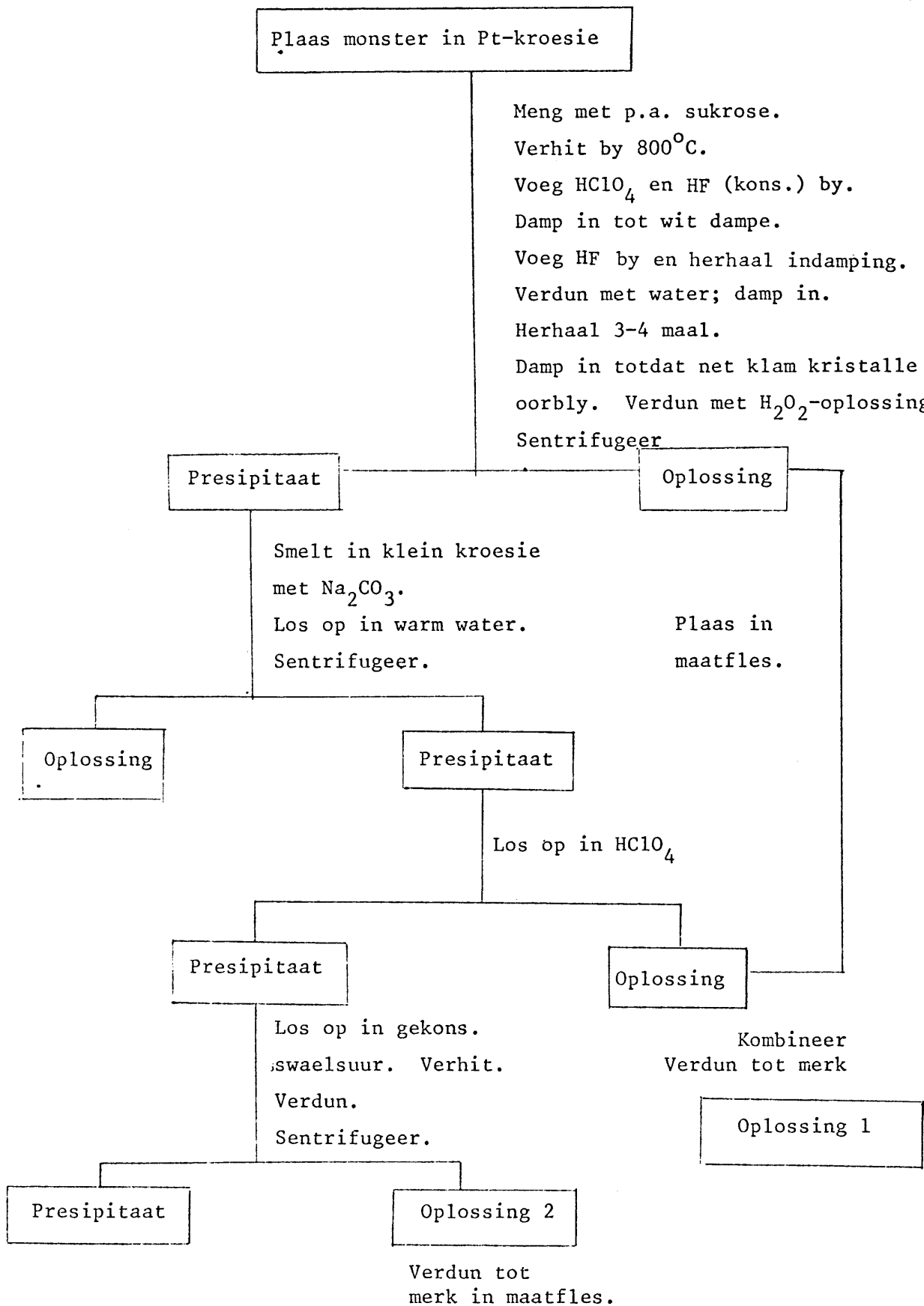


fig. 3.3.13.20 Vloeidiagram.

hafniumsorspsie. Vir die makro elemente, is die residu met ammoniumwaterstofsulfaat gesmelt, en enige residu wat dan nie opgelos het nie is weggegooi. Dit was selde meer as 2 mg, en dit maak dus nie so 'n groot verskil aan die totale analitiese resultaat nie, veral as die presipitaat deur swaar metaal sulfate veroorsaak word.

Toerien (278) gebruik gesuiwerde fosforsuur om hierdie presipitaat op te los. Victor (233, pp.109) wys egter daarop dat by die S-1 monster, 'n verlies van sirkonium is indien die metode van Toerien gevolg word.

Fosforsuur kan as 'n oplosmiddel vir die meeste silikate gebruik word en Rhêdey en Roboz (279) gebruik fosforsuur om silikate te ontbind en alle komponente op te los - behalwe silika wat onoplosbaar in fosforsuur is.

Omdat die klein oplosbare gedeelte die grootste hoeveelheid van 'n spoorelement kan uitmaak, moet dit volledig opgelos word. Daar is besluit om natriumkarbonaat daarvoor te gebruik omdat dit

- (1) 'n goeie smeltmiddel is en alle minerale ontbind.
- (2) Bariumsulfaat na karbonaat omsit; na skeiding kan die bariumkarbonaat in suur opgelos word.
- (3) Sirkonium en hafnium is onoplosbaar in die basiese medium en kan deur sentrifugering geskei word.
- (4) Wolframate, molibdate, chromate, tantalate en enkele ander anioniese spesies bly in die basiese karbonaat oplossing en kan deur ander presipiteermiddels gepresipiteer word.

In die Fig. 3.3.13.20 word 'n vloedidiagram gegee, om die verskillende stappe, wat gevolg moet word, skematies te toon.

Oplossing 2 word verdun en op die kolom geplaas en met 20 cm<sup>3</sup> 0,05 M HNO<sub>3</sub> gewas. Daarna word oplossing 1, wat verdun is om 'n pH tussen 0,5 en 1,0 te bereik op die kolom geplaas.

Die eluering kan nou gedoen word.

#### METODE

In 'n 35 cm<sup>3</sup> platinumkroesie, plaas 1,00 g monster, meng met 0,2 g sukrose (p.a.) en verhit by 800°C. Laat vir 60-90 minute in oond, koel af. Maak net klam met water, voeg waterstoffluorieë drupsgewys by (totaal 5 cm<sup>3</sup>) en daarna 10 cm<sup>3</sup> perchloorsuur. Damp in op sandbad tot wit dampe. Voeg weer ongeveer 2 cm<sup>3</sup> waterstoffluoried-suur en herhaal indamping twee maal. Verdun met 10 cm<sup>3</sup> water en damp in tot wit dampe. Herhaal 3-4 maal. Damp in tot dat net klam kristalle oorbly.

Indien 'n sigbare presipitaat oorbly kan die monster oornag in 'n geslote platinumkroesie opgelos word. Veral as die residu donkerkleurig is, is gevind dat as die verhitting met 'n bietjie perchloorsuur oornag in 'n geslote kroesie by ca 180°C (sandbad) gedoen word, los die moeilik oplosbare gedeelte op. Die presipitaat word ligkleurig en nadat enkele druppels waterstoffluoriedsuur bygevoeg word, los die monster volledig op. Die indamping word soos bo aangegee, met 4-5 porsies water gedoen om die oormaat fluoried te vervlug.

Los die monster op met 'n 0,1 persent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oplossing (ca. 50 cm<sup>3</sup>). Meet die pH; indien laer as 0,3 damp weer in om meer van die perchloorsuur te vervlug. Indien die pH groter as 1,0 is voeg perchloorsuur by om 'n pH tussen 0,4 en 0,6 te verkry. Met waterstofperoksied los die titaansoute makliker op.

Sentrifugeer vir minstens 20 minute teen 60 omwentelinge per sekonde. Dekanteer in 'n 100 cm<sup>3</sup> maatfles. Was die neerslag met klein porsies water en sentrifugeer. In enkele gevalle is gevind dat die oplossing troebel bly al word dit vir 'n lang tydperk gesentrifugeer; in sulke gevalle word die oplossing gekombineer.

Net soos voorheen word die oormaat HF deur herhaaldelike indamping verwyder. Indien 'n helder oplossing verkry is, word die neerslag in 'n 10 cm<sup>3</sup> Palau kroesie ingespoel; alle water word versigtig afgedamp; 200 mg natriumkarbonaat word bygevoeg en oor 'n vlam gesmelt. Na afkoeling word 5 cm<sup>3</sup> warm water bygevoeg, en daarna gesentrifugeer. Die oplossing word weggegooi. By die presipitaat word 3 cm<sup>3</sup> 1,0 M perchloorsuur gevoeg, op 'n waterbad verhit, en gesentrifugeer, indien nodig.

Indien geen neerslag teenwoordig is nie, kombineer met die hoofoplossing in die maatfles. As 'n presipitaat teenwoordig is, voeg daarby 4-5 druppels 5 M swaelsuur, dra oor in die klein kroesie. Damp in totdat wit dampe afkom, sluit die kroesie met 'n deksel en verhit vir 10 minute. Koel af, voeg 5 cm<sup>3</sup> water by en sentrifugeer indien nodig.

#### ALGEHELE METODE

In die bygaande skema, word die geheelmetode gegee.

#### RESULTATE

Herwinning vyf porsies, wat elk 2 µg Cs, 2 µg Hf en 100 µg Zr bevat, is op die kolom saam met die sintetiese standaard geplaas. Na eluering is die hoeveelhede bepaal. Die volgende resultate is verkry:

Gem. Cs: 1,98 µg s = 0,04 µg Cs

Gem. Hf: 1,99 µg s = 0,05 µg Hf

Gem. Zr: 99,5 µg s = 0,8 µg Zr.

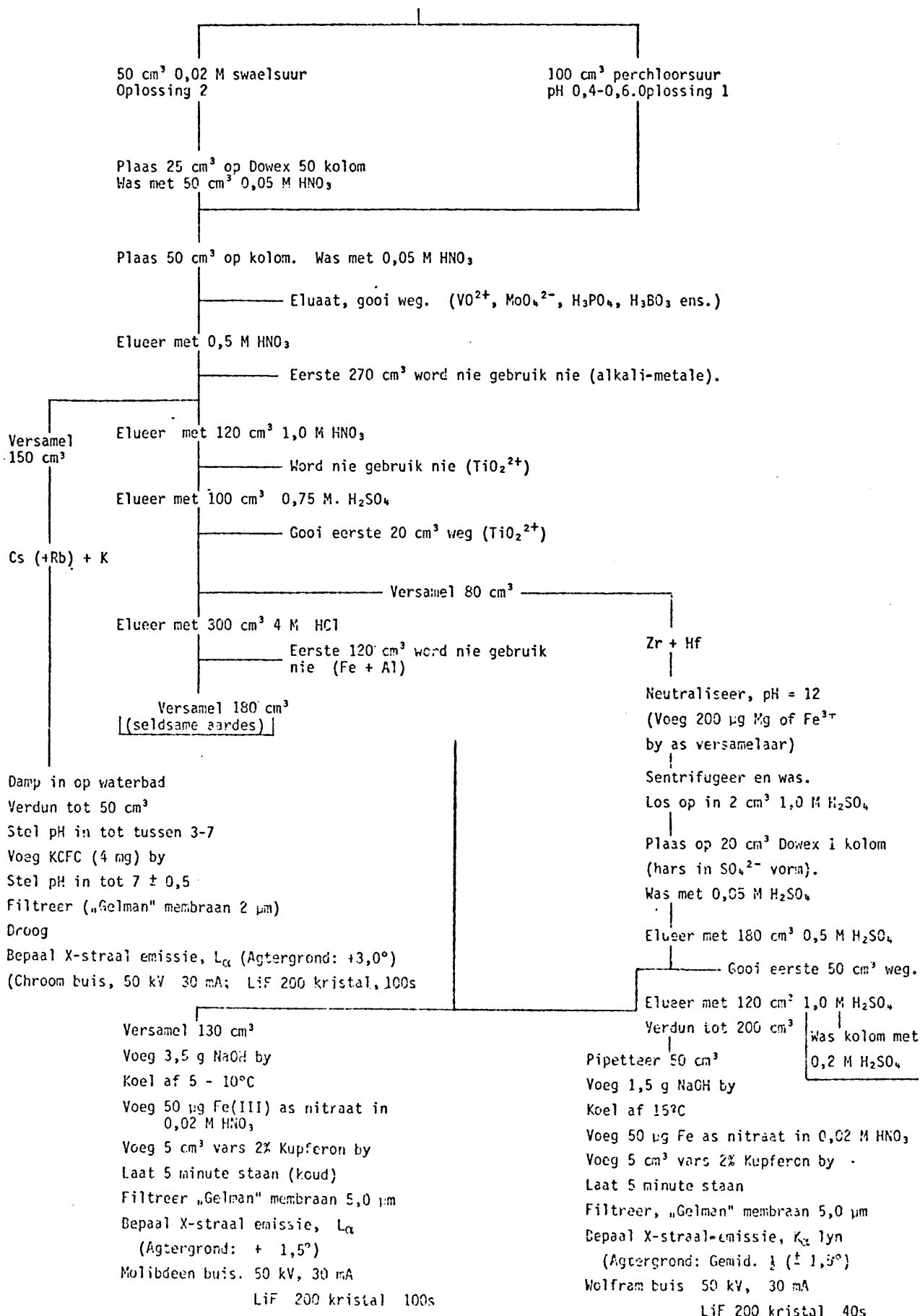
(s = geskatte standaardafwyking vir vier monsters).

Uit hierdie waardes is dit duidelik dat die herwinning akkuraat en presies is.

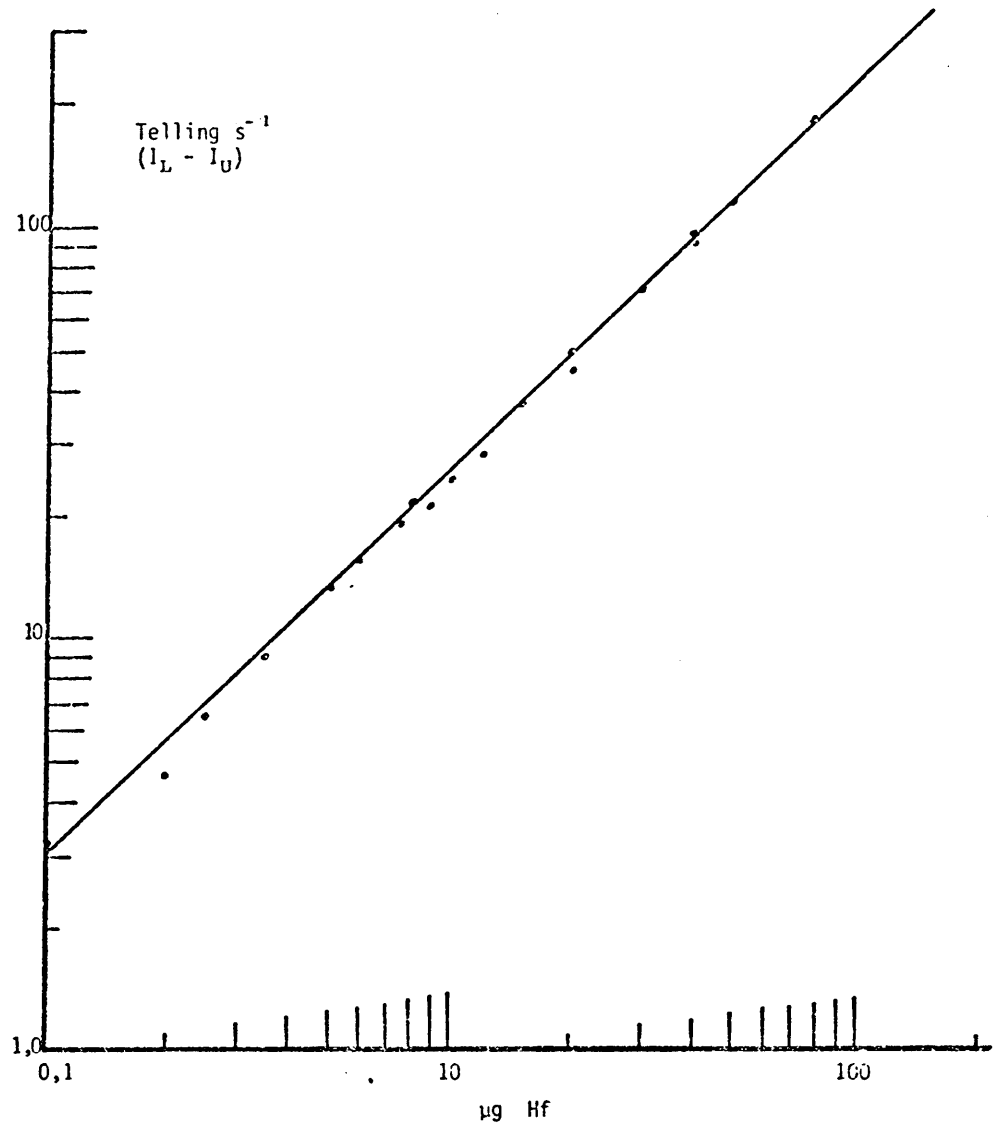
#### KALIBRASIEKROMMES

In die figure 3.3.12.21 tot 23 word die kalibrasiekrommes vir sesium, hafnium en sirkonium gegee.

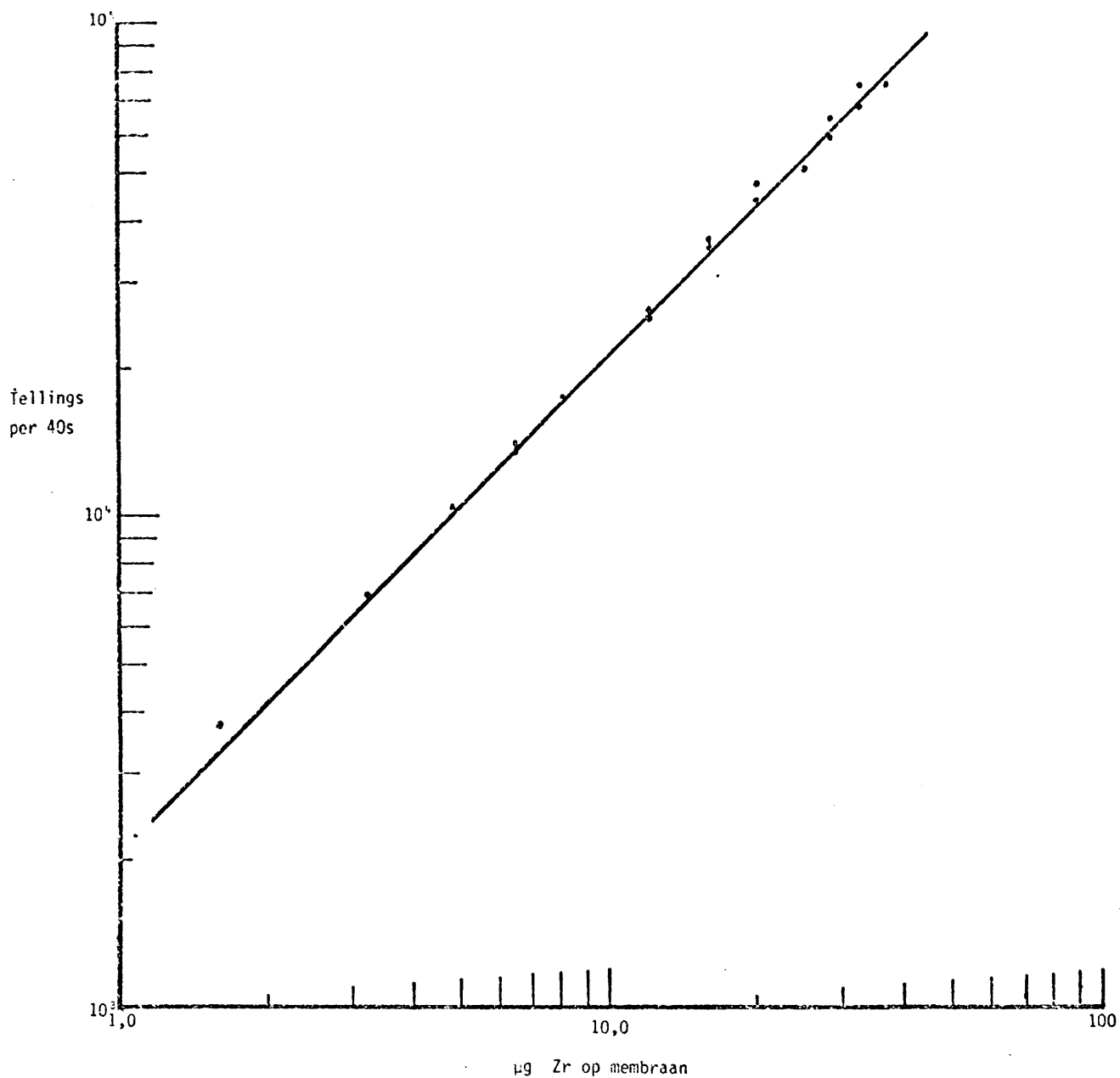
Los 1,00 g monster op







Figuur 3.3.12.22 Kalibrasiekromme vir hafnium



Figuur 3.3.12.23 Kalibrasiekromme vir sirkonium

Die volgende tabel toon die analise van kalibrasie data.

Tabel 3.3.12.4 Kalibrasie data

Element	Cs	Hf	Zr
Teltyd (s)	100	100	40
Korrelasiekoëffisiënt	0,99946	0,9995	0,9992
Helling ( $\mu\text{g}/\text{telling}$ )	$3,73 \times 10^{-4}$	$8,453 \times 10^{-4}$	$3,80 \times 10^{-3}$
Afsnit ( $\mu\text{g}$ )	+ 0,128	-1,48	-1,7
Agtergrondkorreksie	Ja	Ja	Ja
Aantal eksperimentele waardes	30	19	18

Hierdie waardes toon dat die presisie en akkuraatheid vir kalibrasie goed is. As voorbeeld word die bygevoegde en bepaalde hoeveelhede sesium in tabel 3.3.12.5 gegee. Hierdie tabel is ingesluit om die implikasie van die korrelasiekoëffisiënt aan te toon. Aangesien die aantal kalibrasiemonsters hoog is kan 'n goeie korrelasie verwag word. Vir die gegewe sesiumwaardes, is dit duidelik dat dit nie nodig is om 'n korreksie vir agtergrond te maak nie, indien 'n groot genoeg aantal kalibrasiemonsters gebruik word.

Die herwinning van die elemente uit die kolom is volledig om as hulle as 'n dun plaatjie gepresipiteer word, is die konsentrasie 'n lineêre funksie van tellings.

Tabel 3.3.12.5 Vergelyking van sesiumwaardes

µg Cs bygevoeg	µg Cs bepaal	
	Sonder agtergrondkorreksie	Met agtergrondkorreksie
0,0	0,008; 0,005	-0,01; +0,01
0,05	0,043	0,055
0,1	0,14	0,17
0,2	0,25	0,265
0,3	0,31	0,32
0,4	0,44; 0,40	0,46
0,6	0,61	0,60
0,8	0,80	0,81
1,0	1,19; 1,15	1,09; 1,09
1,25	1,32	1,31
2	2,18; 2,07	2,03
3	2,83; 2,84; 2,90	2,89
4	3,62*; 3,97; 3,98; 4,14	3,83; 3,98; 3,98; 4,11
5	4,97; 4,87; 5,22	4,96; 4,87; 5,22
6	5,99	5,98
9	8,85; 9,15	8,87; 9,15
10	9,99; 9,95	9,98; 9,92
12	11,78	11,77
14	14,00	14,00
20	20,2; 20,0	20,15; 19,96
Korrelasie hoë	0,9997	0,99962
Helling	$1,798 \times 10^{-4}$	$1,815 \times 10^{-4}$ (µg/puls)
Afsnit	-0,22	+0,069

\* Weggelaat by statistiese analise

#### STANDAARD MONSTERS

In Tabel 3.3.12.6 word die analise van die beskikbare standaardmonsters aangegee. Die waardes toon almal goeie ooreenstemming behalwe sesium, waar die resultate neig tot hoë waardes. 'n Blanko is op die sure (perchloor en waterstoffluoriedsuur) gedoen. Sesium is daarin gevind, naamlik 0,2 en 0,4 µg vir die twee bepalings. Indien die resultaat

met hierdie hoeveelhede gekorrigeer word, is die ooreenstemming heelwat beter.

Tabel 3.3.12.6 Resultaat van standaardmonsters as  $\mu\text{g g}^{-1}$

Monster No.	Sesium		Hafnium		Sirkonium	
	Aanbevole waarde	Resultaat	Aanbevole waarde	Resultaat	Aanbevole waarde	Resultaat
BCR	1,7	2,0	3,1	3,65	190	156
W-1	0,9	1,50	2,67		105	-
DTS	0,006	0,43	0,01	< 0,02	3	2,6
G-2	1,4	-	7,35	6,8	300	270
GSP	1,0	1,99	15,9	17,9	500	-
PCC	0,006	0,55	0,06	0,02	7	10
NIM						
G	3	0,85	12	4,5	300	-
L	6	3,7	250	147	-	-
N	-	0,77	5	2,8	25	21
P	7	6,5	-	0,37	20	18,0
S	6	8,56	0,6	-	30	34
D	-	0,8	-	1,2	50	34
MStd (vyf monsters)		22,76-25,56		3,69-3,87		110-115

Die ontwikkelde metode gee goeie resultate by die bepaling van mikrohoeveelhede van sesium en hafnium en kan hierdie elemente met 'n goeie presisie en met 'n lae deteksielimiet, wat beter is as die literatuurwaardes, bepaal word.

VERWYSINGS

207. TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.H.: Geol. Soc. Am. Bull., 72 (1961) 175.
208. JENNE, E.A., WAHLBERG, J.S.: U.S. Geol. Surv. Prof Papers 433-F (1968).
209. WAHLBERG, J.S., FISHMAN, M.J.: U.S. Geol. Soc. Bull. 1140-A (1962).
210. SREEKUMARAN, C., PILLAI, K.C., FOLSOM, T.R.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 32 (1968) 1229.
212. CABELL, M.J., SMALES, A.A.: Analyst, 82 (1957) 390.
213. BUTLER, J.R., THOMPSON, A.J.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 26 (1962) 89.
214. LIEBENBERG, C.J.: *ibid*, 10 (1956) 196.
215. AHRENS, L.H., EDGE, R.A., TAYLOR, S.R.: *ibid*, 20 (1960) 260.
216. HORSTMAN, E.L.: *ibid*, 12 (1957) 1.
217. CHENG, K.L.: Talanta, 3 (1959) 81.
218. HARVEY, C.: U.S. Geol. Survey Bull, 3 (1951) 43.
219. SHAW, D.: Canadian Mineral, 6 (1960) 467.
220. STALLWOOD, B.T.: J. Opt. Soc. Amer., 44 (1954) 171.
221. HEGEMANN, F.: Ber. Deutsch. Keram. Ges., 37 (1960) 372.
222. EL WAKEEL, S.K., RILEY, J.P.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 25 (1961) 110.
223. GOLDBERG, E.D., ARRHENIUS, G.O.S.: *ibid*, 13 (1958) 153.
224. BIRKS, L.S., BROOKS, E.J.: Anal. Chem., 22 (1950) 1017.
225. FELDMAN, C., RAINS, T.C.: *ibid*, 36 (1964) 405.
226. PERKIN-ELMER, Corp.: "Analytical methods for Atomic Absorption Spectrometry", Norwalk, V.S.A.; 1971.
227. BERTIN, E.P.: "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis", Plenum Press, New York, 1970, pp.123 en 132.
228. MALVANO, R., GROSSO, P., ZANARDI, M.: Anal. chim. Acta, 41 (1968) 251.
229. EDGE, R.A., AHRENS, L.H.: *ibid*, 26 (1962) 355.
230. STRELOW, F.W.E., TOERIEN, F. von S., WEINERT, C.H.S.W.: *ibid*, 50 (1970) 399.
231. STRELOW, F.W.E., LIEBENBERG; C.J., TOERIEN, F. von S.: *ibid*, 47 (1969) 251.

232. STRELOW, F.W.E., LIEBENBERG, C.J., VICTOR, A.H.: Anal. chem., 46 (1974) 1409.
233. VICTOR, A.H.: D.Sc. Proefskrif, Universiteit van Pretoria, 1973, pp.94.
234. STRELOW, F.W.E., RETHEMEYER, R., BOTHMA, C.J.C.: Anal. Chem., 37 (1965) 106.
235. STRELOW, F.W.E.: J. S.A. Chem. Inst., 14 (1961) 51.
236. CHENG, K.L.: Talanta, 3 (1959) 81 en 186.
237. BABKO, A.K., VASILENKO, V.T.: Zavod. Lab., 27 (1961) 640.
238. PFIFFER, H.G.: Nature, 174 (1954) 397.
239. HIRT, R.C.: Anal. Chem., 28 (1956) 1649.
240. FAGEL, J.F.: *ibid*, 29 (1957) 1287.
240. HIROKAWA, K., GOTÔ, H.: Chem. Soc. of Japan, Bull., 35 (1962) 961 en 964.
241. SALMON, M.L.: "Advances in X-ray analysis", Plenum Press, New York, Vol. 4, 1961, pp.451.
242. GUNN, E.L.: Anal. Chem., 33 (1961) 921.
243. KRIEGE, O.H., RUDOLPH, J.S.: Talanta, 10 (1963) 215.
244. LUKE, C.L.: Anal. Chim. Acta, 41 (1968) 237.
245. *Idem. ibid*, 43 (1968) 243.
246. *Idem. ibid*, 45 (1969) 365 en 377.
247. STORK, G., JUNG, H.: Z. anal. chem., 249 (1970) 161.
248. SOLT, M.W., WAHLBERG, J.S., MYERS, A.T.: Talanta, 16 (1969) 37.
249. EBY, G.N.: Anal. Chem., 44 (1972) 2137.
250. CAMPBELL, W.J., SPANO, E.F., GREEN, T.E.: *ibid*, 38 (1966) 987.
251. LUKE, C.L.: *ibid*, 36 (1964) 318.
252. LOOMIS, T.C., VINCENT, S.M.: in E.F. Kuelble, red., "Handbook of X-rays". Hfstk. 37 McGraw-Hill, New York, 1967.
253. PRODINGER, W.: "Organic reagents used in Quantitative Inorganic Analysis", Elsevier, New York, 1940.
254. WELCHER, F.J.: "Organic Analytical Reagents". Van Nostrand Co., Princeton, 1947. Bande 2-4.
255. KOCH, O.G., KOCH-DEDIC, G.A.: "Handbuch der Spurenanalyse". Springer-Verlag, Heidelberg, 1964.

256. VINOGRADOV, A.P., RYABCHIKOV, D.I.: "Detection and Analysis of Rare Elements". Vertaal uit Russies deur die Israel Program vir Wetenskaplike Vertalings, Jerusalem, 1962. pp.338.
257. BANDISCH, O.: Chem. Ztg., 33 (1909) 1298.
258. CHENG, K.L.: Chem. Anal., 50 (1961) 126.
259. ELINSON, S.V., NEZHNOVA, T.I.: Zhur. Anal. Khim., 15 (1970) 70.
260. YAMAGATA, N.: Nature, London, 220 (1963) 157.
261. HEALY, T.V., DAVIES, B.L.: A.E.R.E. - report 2968, Deel V, Harwell, England, 1959.
262. KYRS, M.: Tjegiesse patent 90462, 1960. Chem. Abstr., 54 (1960) 19214.
263. PRONT, W.E., RUSSELL, E.R., GROH, H.J.: J. Inorg. Nucl. chem., 27 (1965) 473.
264. BONI, A.L.: Anal. Chem., 38 (1966).
265. KOURIM, V., RAIS, J., MILLION, B.: J. Inorg. Nucl. chem., 26 (1964) 1111.
267. AMPHLETT, C.B.: "Inorganic Ion Exchangers". Elsevier, Amsterdam, 1964.
268. DUTTON, J.W.R.: Technical Rep. FRL6, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Fisheries Radiobiological Laboratory, England, 1970.
269. KYRS, M., KADLOVA, L.: Anal. chim. Acta, 33 (1965) 481.
270. KLOCKOW, D., BÖHMER, R.G.: Talanta, 16 (1969) 1209.
271. KORKISCH, J., ORLANDINI, K.A.: Talanta, 16 (1969) 45.
272. STRELOW, F.W.E.: Chem., 32 (1960) 1185.
273. CORNISH, F.W.: Analysts, 83 (1958) 634.
274. SUYDER, L.R.: Chromat. Rev., 7 (1965) 1.
275. LERNER, S.R.: Anal. chem., 35 (1963) 1108.
276. TEEKELL, R.A. et. al.: J. Chromatog., 7 (1962) 424.
277. DURRANT, P.J., DURRANT, B.: "Introduction to Advanced Inorganic chemistry". Longmans, Green Co., London, 1962.
278. TOERIEN, F. von S.: D.Sc. Proefskrif, Universiteit van Pretoria, 1969, pp.74.
279. RHÉDEY, P., ROBOZ, J.: Bányász. Lapok., 11 (1957) 402. Chem. Abstr., 52 (1958) 7935d.
280. STRELOW, W.E., GRICIUS, A.J.: Anal. Chem., 44 (1972) 1898.
281. STRELOW, W.E., BOTHMA, C.J.C.: ibid., 39 (1967) 595.



### 3.3.13 SPEKTROGRAFIESE BEPALINGS

#### DIE SPEKTROGRAFIESE METODE

Spektrochemiese analise is 'n klassieke metode van analise. Met moderne ontwikkeling is daar opnuut 'n oplewing van die spektrochemiese metode. Alhoewel dit 'n onbegonne taak is om in hierdie verhandeling die metode breedvoerig te bespreek, sal 'n verkorte samevatting gegee word. Van die standaard werke wat geraadpleeg is, is die klassieke werk van Nachtrieb (282) sowel as Ahrens en Taylor (283) en andere geraadpleeg. 'n Ander meer resente monograaf is die van Slavin (284) en 'n algemene teks oor metodes is deur die ASTM (285) uitgegee.

In sekere oorsigshandleidings is daar uitstekende hoofstukke oor kwalitatiewe analises (286-287). 'n Onlangse boek is die werk van Barnes (289) waarin die ontwikkeling van spektrochemie gegee word, deur dat afdrucke van die oorspronklike publikasies saam in boekvorm uitgegee is. Török (290) het seker nog die mees omvattende werk in verband met instrumentele tegniek gepubliseer. In hierdie verhandeling sal die voorgestelde terminologie van I.U.P.A.C. (291) gebruik word.

#### INLEIDING

Drie basiese komponente is nodig vir spektrografiese studies; 'n opwekkingsbron, 'n dispersiemedium en 'n detektor. Kwalitatiewe analise kan redelik maklik gedoen word omdat karakteristieke golflengtes deur die elemente in die monster uitgestraal word sodra die elemente elektronies opgewek word. Kwantitatiewe analise is ook moontlik omdat die uitgestraalde intensiteit van 'n bepaalde spektraallyn, proporsioneel aan die konsentrasie is.

Oor die algemeen word aanvaar dat die fundamentele verband tussen die konsentrasie  $C$  van 'n element in 'n plasma en die intensiteit van die uitgestraalde lyn deur die Scheibe-Lomakin-vergelyking (292) gegee word, te wete

$$I = \left(\frac{C}{a}\right)^{1/b}, \text{ waar } a \text{ en } b \text{ konstantes is,}$$

maar alleen oor 'n nou konsentrasiegebied. Die vergelyking in logmaritmiese-vorm is

$$\log I = \frac{1}{b} (\log C - \log a)$$

Die waarde van  $b$  is element-afhanklik maar neig na 1 of word groter as 1 in die geval van selfomkering. Die waarde van  $a$  is afhanklik van baie faktore soos die fisiese konstantes van die atoom en die uitgestraalde spektraallyn, die chemiese samestelling van die stralingsplasma, die entalpie van die prosesverandering (293). Dus moet 'n deeglike kontrole uitgeoefen word op alle operasionele parameters.

#### OPTIKA

Die apparaat wat gebruik is, was die Jarrel-Ash 3,4 m Ebert spektrograaf merk IV met 'n drielenssisteem. In hierdie geval word die beeld van die boog op 'n horisontale spleet afgebeeld; daardeur word die gloeiende elektrodes self gemaskeer en 'n silindriese lens fokuseer alleen die plasma beeld op die kombinasie-ingangspleet-silindriese-lens van die spektrograaf.

Die eenvormige vertikale beligting van die spleet is belangrik. Indien dit nie die geval is nie, word 'n klein fout by die emulsiekalibrasie ingebring; dit is nie van uiterste belang nie omdat dieselfde fout by die interne standaard gemaak word en die twee foute kompenseer mekaar. Deur die tegniek van tru-optika te gebruik, kan die elektrodes op die presiese fokuspunt ingestel word. Teoreties berus die dispersie van die spektrograaf op die doeltreffendheid van die rooster. Indien die nou spleet die invallende lig beperk, vorm 'n reeks van die spektraallyne op die fotografiese plaat en elkeen is 'n afbeelding van die spleet. Die algemene formule vir die dispersie van die rooster is

$$n\lambda = d(\sin \alpha \pm \sin \beta)$$

$\lambda$  = golflengte

$n$  = orde van die bepaalde lyn

$\alpha$  en  $\beta$  = hoeke van die invallende en uittredende lig-  
straal

$d$  = spasiëring van roostergroewe.

Omdat alle lyne wat gebruik is, binne 'n 120 nm interval is, is in hierdie geval net een plaat in die middel van die kamera geplaas. Sodoende was dit nie nodig om die kant gedeeltes van die plaat, wat meestal effens uit fokus is, te gebruik nie.

#### DETEKSIE

Die bepaling van die intensiteit van die uitgestraalde lig-straal kan of deur 'n foto-elektriese sisteem of deur 'n fotografiese plaat gedoen word. In eersgenoemde geval is die spektrometriese bepaling vinnig maar is die spektrograaf beperk weens die geringe aantal lyne wat opgeneem kan word; 'n addisionele voorsorg vir temperatuurregulering moet gedoen word. Dit was in die verlede nog die grootste nadeel van spektrometrie maar die resente ontwikkeling op die gebied van die optika (294) maak hierdie meettegniek weer oorweegbaar vir spooranalise.

Fotografiese emulsies is steeds nog die mees gebruikte detek-siesisteem en energie intergreerder alhoewel hulle vol gebreke is. 'n Ideale emulsie behoort hoë en eenvormige kontras oor 'n wye golflengte gebied te toon en moet ook vinnig (sensi-tief) wees, met minimum greingrootte. Tegnologies is so iets natuurlik onmoontlik - hoe meer sensitief 'n plaat is, des te growwer is die grein. In hierdie ondersoek is "Ilford" N 50 plate gebruik. Alhoewel hulle nie so sensitief soos die N30 plaat is nie, is die grein heelwat minder en kan 'n laer deteksie (sein-tot-agtergrond) daarmee bereik word. Kalibrasie van die emulsie was die onderwerp van 'n redelike groot aantal publikasies; heelwat nuwe insigte is daarmee verkry.

Hurter en Driffield (295) het die eerste keer aangetoon dat die verband tussen die swarting (digtheid) op 'n plaat en die intensiteit van die spektrale lyn 'n gekompliseerde funksie is. Dit is primêr afhanklik van die intensiteit van die invallende ligstraal, asook golflengte en tipe emulsie wat gebruik word. Daar is nog ander, minder belangrike faktore wat ook in aanmerking geneem moet word. 'n Tipiese emulsiekaliberingskromme is 'n breë, S-vormige kromme met 'n reguit middelste seksie as die swarting ( $\log^{1/T}$  Transmissie) teen die logaritme van die stralingsintensiteit (Y) getrek word. By lae konsentrasies neig hierdie kromme asimptoties tot die ordinaat en ontstaan groot relatiewe foute, as die absiswaarde uit die swarting verkry moet word. Oor die algemeen word 'n transform gebruik, wat deur Seidel herontdek maar deur Kaiser (297) bekend gestel is, om hierdie gedeelte van die kromme reguit te strek - die sogenaamde Baker-Sampson transform

$$S = \log^{1/T} \quad (T = \text{Transmissie} = I/I_0)$$

$$P = \log^{1/T-1} \quad (P = \text{Seidel transform})$$

Honerjager-Sohm en Kaiser (298) toon egter dat die Seidel transform te veel kompenseer en stel die  $P_{1/2}$  transform voor te wete

$$P_{1/2} = (S + P)/2$$

Emulsiekalibrasie en konsentrasieberekeninge is tydrowend en moet herhaaldelik gedoen word. 'n Rekenbord, bekend as die Respectra, (Denet en Pape, Duitsland) is ontwikkel om die berekening te bespoedig. Verskeie rekenaarprogramme is ontwikkel om hierdie emulsiekalibrasies te doen (299-302). Omdat statistiese passing belangrik is, is die program van Cloete (302) pletbaar en dit maak gebruik van die Kaiser  $P_{1/2}$  transform. Hierdie program is volledig gedokumenteer en sal nie hier verder bespreek word nie.

## OPWEKKING

Nieteenstaande sy wispelturige aard, bly die gs.-boog, nog die verkose opwekkingsbron by spektrochemiese spooranalise. Die hoogspanningsvonk word by metaalanalise of vloeistof-tegnieke gebruik. 'n Resente ontwikkeling is die induktiewe gekoppelde plasma wat deur West en Hume (303) begin is en deur Greenfield (369a) sowel as Fassel verder ontwikkel is. Met hierdie vloeistoftegniek word amper ongelooflike resultate verkry.

Publikasies wat verskeie aspekte van opwekking dek, kan hier genoem word. Margoshes (304) gee 'n wiskundige benadering tot ontladingstemperature en ionisasie met toepassing tot alledaagse probleme. Die volledigste werk oor spektrochemiese opwekking is die handleiding van Boumans (305).

## BOGINGSTEGNIEKE

### GELYKSTROOM

Die monster, in 'n uitgeboorde holte van 'n grafietelektrode geplaas, word die onderste positiewe pool van die ontlading gemaak. Die boog word deur 'n kortsluiting of deur 'n kortstondige vonk begin en die stroom vloei tussen twee kolle op die elektrodepunte - die sogenaamde anode- en katodekolle. Die oppervlakte van die anodekol is ongeveer drie maal groter as die katodekol en die warmte ontwikkeling is ook in dieselfde verhouding; gevolglik word die anodiese opwekking algemeen toegepas weens die vinniger verdamping van die monster. Die gevaarlike agtergrond wat twee tot drie maal hoër by katodiese opwekking is, leen homself ook inherent tot 'n laer deteksielimit. Die onstabieliteit en wisselvallige gedrag van 'n gs.-boog is te wyte aan die wandeling van die ontlading. By die monster, spring die anodekol rond, as die grafietelektrode weg sublimeer (brand). As die stroom verhoog word, vergroot die anodekol om uiteindelik die hele elektrodevlak te bedek. In hierdie ondersoek is alleen die gs.-boog gebruik. Enkele ander tegnieke

wat gebruik kan word, word genoem.

#### DRAERDISTILLASIE

Die tegniek wat deur Mullin en Scribner (306) ontwikkel is, en deur Daniel (307) deeglik ondersoek is, is toepasbaar op vlugtige elemente in 'n keramiese matrys. 'n Draer soos galliumoksied, silwerfluoried, koperhidroksiedfluoried, en ander of kombinasie onderling van hierdie bogenoemde verbindinge word saam met monster gemeng en geboog. Die doel daarvan is om die meer vlugtige onsuiverhede in die boogkolom in te dra terwyl die basismateriaal terugbly. Spesiale elektrodes word gebruik. Die ontwikkelde metode is soortgelyk hieraan maar omdat die basismateriaal nie eintlik keramies is nie, kan dit nie as sodanig geklassifiseer word nie.

#### KATODELAAG (308)

Hierdie is 'n sensitiewe mikrometode waar 1-3 mg monster katodies verdamp en opgewek word.

#### KOPERVONK (309)

In hierdie geval word 'n mikromonster op 'n koper elektrode ingedamp en geboog 1- 100 ng van 'n element kan bepaal word. Ander tegnieke soos die Argonboog, die hoëspoedmonsterstroming, die bolletjieboog ("globule arc") en ander is almal vir spesifieke doeleindes ontwikkel.

#### ELEKTRODES

Oor die jare is verskeie ontwerpe en dimensies vir elektrodes ontwikkel. Basiese fatsoene word in die ASTM publikasies (285) en deur kommersiële instansies (310, 311) gegee. Indien die dimensies van 'n elektrode verander word, verander lynintensiteite sowel as intensiteitsverhouding (312, 313). Die mees kritiek dimensie is die diepte van die uitgeboorde holte. Die suiwerheid van die elektrodes was vir

die doel van hierdie ondersoek meer as voldoende; indien ultra-spooranalises egter uitgevoer moet word, moet die elektrodes eers gesuiwer word - op 'n chemiese wyse met sure en verhitting of alleen termies, deur die elektrodes in 'n argonstroom te boog.

#### KUNSMATIGE ATMOSFEER

Meeste spektrografiese analises word nog steeds met 'n boging van 'n monster in lug gedoen. Atmosfere, anders as lug bied groot moontlikhede en moet by spooranalise gebruik word.

Sommige voordele is:

1. Sianogeenbande onderdrukking. In die spektraal gebied 350-480 nm is die sianogeenbande, beginnende by 359, 388, 422 en 460 nm. Hier mag lyne teenwoordig wees wat geskik is vir analise soos Cr I 425,5 nm; Sr II 421,5 nm; Ba II 413,1 nm en ander.
2. Die agtergrond word wesentlik onderdruk.
3. Verdampingstye word verleng.
4. Sekere spektraallyne se intensiteit word verhoog.
5. Die boog word gestabiliseer.
6. Interelementeffekte word verminder.
7. Oksiedvorming word geëlimineer en die boogkarakteristieke en temperatuur word verander. Intensiteitsverhoging word deur verskillende redes veroorsaak. Die kouer boog verhoog die verdampingstyd en sodoende is die opwekking doeltreffender omdat die atome vir langer tye in die boogkolom bly; hierdie effek is veral opmerklik by die meer vlugtige elemente. Weens die vermindering van die agtergrond, word die lyn tot agtergrond

verhouding verhoog. 'n Verdere rede is dat botsings van die tweede soort 'n groter breukdeel opgewekte atome gee.

Thiers en Vallee (315) en Vallee en Peattie (316) het aange-  
toon dat die anode temperatuur onafhanklik van die kookpunt  
en opwekkingsenergie van die monster in argon is; 'n helium  
geld die teenoorgestelde. Benewens die spektraal lynstra-  
ling, straal alle spektrochemiese bronne addisionele straling  
uit wat van swak gedefinieerde bandspektra afkomstig is. Die  
word deur atmosferiese gasse en waterdamp sowel as deur die  
matrys elemente veroorsaak. Verder word 'n kontinuum weens  
gloeiende partikels sowel as van ongekwantifiseerde prosesse  
verkry. Die netto resultaat is 'n oneweredige agtergrond  
waarin die spektraallyn lê en sigbaar is omdat dit 'n hoër  
intensiteit as agtergrond het.

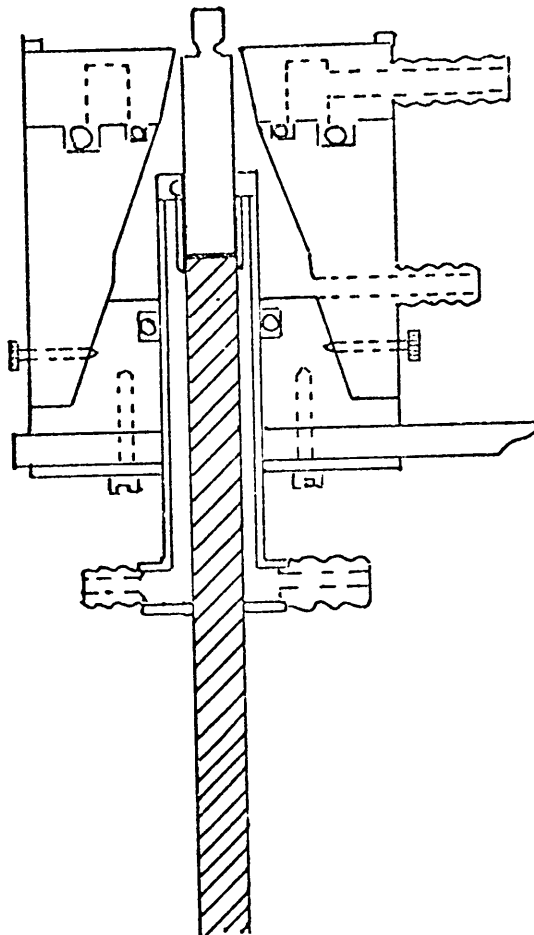
Aangesien dit nie 'n intrinsieke van die lynstraling is nie,  
moet die agtergrond afgetrek word. In die praktyk word  
die agtergrond dig by die lyn gemeet, na intensiteit verwerk  
en van die lyn + agtergrond intensiteit afgetrek. Honer-  
jäger-Sohms en Kaiser (298) het aangetoon dat dit met behulp  
van Gaussiese logaritmetabelle gedoen kan word. Die ver-  
klaarde aanname word gemaak dat die agtergrond onder die  
lyn 'n voortsetting van die agtergrond langs die lyne is;  
daar is geen ander manier om dit te meet nie. Die agtergrond  
korreksie is dus nie eksak nie en sal flouer lyne meer be-  
invloed as die intense lyne.

By spektrochemiese analise word die onbekende element se  
lynintensiteit vergelyk tot die interne standaard se lynin-  
tensiteit. As geen korreksies vir agtergrond gemaak word  
nie, omdat die agtergrond nie sigbaar is nie, mag groot  
foute ontstaan. Slavin (314) het hierdie stelling ondersoek  
deur 'n kunsmatige addisionele agtergrond, afkomstig van 'n  
swartliggaamstraling, oor 'n ysterspektrum op te neem. As  
die korreksie daarvoor op konvensionele wyse gedoen word,  
vind hy dat te veel korreksie aan die lyne in die agtergrond  
gebring word; dit wil sê dat die gekorrigeerde intensiteit  
te laag is. Verder hoe flouer 'n lyn word, des te groter



is die oor korreksie vir agtergrond. Dus sal dit raadsaam wees om 'n metode te ontwikkel waarby die agtergrond tot 'n minimum beperk word. 'n Verskeidenheid van boogkamers vir die gebruik van atmosfere varieer van eenvoudige tot gekompliseerde opstellings. Stallwood (317) se ontwerp is sodanig, dat lug ringvormig van onder om die grafiet elektrode spoel. Hierdeur word die elektrode voortdurend afgekoel en die verdamping verloop eenvormig, in 'n ordelike patroon, laag na laag. Hierdie skede vloeiende lug gee 'n groot verbetering van presisie omdat die boog gestabiliseer word en nie so veel rondwaal nie.

Wang en Cave (318) het 'n geslote kamer ontwerp en Gordon (319) se ontwerp is sodanig dat die druk self gereguleer kan word. In hierdie ondersoek is 'n gemodifiseerde Stallwood spuit gebruik. In Fig. 3.3.13.1 word die elektrodehouer getoon.



Figuur 3.3.13.1 Elektrode houer vir gasskede.

'n "Pyrex"-koepel met uitgesnyde venster, wat in die rigting van die spektrograaf wys en 'n gat waardeur die gepunte katode kan beweeg, bedek die boogkolom. Sodoende word die boogkolom die hele tyd met die gewenste gas bedek en word die moontlikheid dat stikstof met die grafietelektrode kan reageer om die siaanbande te vorm, uiters gering. Verder word selfabsorpsie verminder weens die wegblaas van die kouer, buitenste metaaldamp. 'n Verskeidenheid gasse kan gebruik word.

Vecsernyes (320) gebruik suiwer argongas om 18 elemente in silikon te bepaal. Nebesar (321) boog in suiwer suurstof om die seldsame aardes te bepaal; O'Neil en Suhr (322) gebruik koolstofdiksied om 18 verskillende spoor- en mindere-elemente in die gebied  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  tot 1 persent in die as van bruinkool (ligniet) te bepaal.

Mannkopff et al. (323) gebruik koolstofmonoksied om die siaanbande te onderdruk. In hierdie ondersoek is argon met 'n effense bymenging van suurstof gebruik.

#### MONSTERVERVOORBEREIDING

Meeste spektrografiese metodes maak gebruik van verpoëiede monsters, alhoewel soliede en vloeibare monsters ook gebruik kan word. Gricius (324) gebruik die vonk om met die roterende wiel die spoorelemente in chromiet te bepaal. Waar meer as een metode of benadering tot monstervervoorbereiding gevolg kan word, sal die metode wat die kleinste aantal behandelings benodig, die beste akkuraatheid en presisie lewer. Indien die sensitiwiteit nie voldoende is nie, moet chemiese skeidings toegepas word.

In die geval van skalies kan die vaste monster as sodanig nie gebruik word nie, omdat dit nie-geleidend is en weens die onhomogeniteit daarvan. As 'n monster van biologiese oorsprong is, en nie bewaar kan word nie, is dit gewoonlik gewens om die monster eers tot die oksied om te sit. Gedurende hierdie oksidasieproses moet gewaak word

teen verdamping van die analiet wat bepaal moet word. Analiet word as term gebruik om die spesie, waarvoor geanaliseer word aan te toon. Deteksiegrense (limiete) kan verlaag word deur die volgende metodes te gebruik:

- 1) Prekonsentrasie van die monster.
- 2) Modifikasie van die monstervorm of -samestelling.
- 3) Gebruik van meer monster.
- 4) Blanko waardes te verlaag.
- 5) Gasatmosfeer - seleksie van gas om optimale lynintensiteite te lewer.
- 6) Seleksie en kontrole van die opwekkingsstelsel.
- 7) Eksterne optika.
- 8) Keuse en optimisering van die spektrograaf.
- 9) Keuse van die deteksiesistelsel.

Aangesien net die aspekte 2 tot 6 by hierdie ondersoek van toepassing is, sal hulle bespreek word. Die aspekte van prekonsentrasie is grootliks in die vorige bespreking van sirkonium, hafnium en sesium gedoen.

#### VERDAMPINGSFASE

Die eerste aspek wat die verdampingsfase beïnvloed word deur verskeie name omskryf. Die matryseffek, mineralogiese effek; chemiese binding, derde element, kookpunt en fraksionele distillasie, is enkele name wat op chemiese sturings van toepassing is. In hoofsaak kom dit daarop neer dat die tempo van verdamping van verskeie faktore afhanklik is; 'n boog het die neiging om op daardie gedeelte van die monster te verwees waar die laagste energieverbruik is. Die boog is dus hoogs selektief en die geselekteerde gedeelte van die monster is die meer vlugtige gedeelte, die kookpunt of die fisiese fatsoen. Die ruimtelike konsentrasie van die elemente in die kolom van die boog verteenwoordig die geselekteerde gedeelte en nie noodwendig die werklike konsentrasie in die monster as geheel nie. Die akkuraatheid is nie na wense nie as die monsterring deur die boog onvertegenwoordigend word (Ahrens, 283, bls. 83).

## SELEKTIEWE VERDAMPING

'n Monster vorm meestal 'n gesmelte bolletjie as dit geboog word behalwe as 'n bymenging byvoorbeeld van koolstof gemaak is om dit te verhoed. 'n Toestandsverandering is betrokke te wete vastestaat tot vloeibarestaat. Verder is die dampfase ook betrokke. As 'n hoogs vereenvoudige beskouing, kan hierdie oorgange beskou word om termies gebonde te wees; by die vloeïstofdampgrens bestaan 'n ewewig waarvolgens die dampdruk van 'n element die tempo bepalende stap is om vanaf die bolletjie in die boogkolom te kan beland. Die kookpunt van 'n element kan dus as maatstaaf vir verdampingstempo geneem word.

Indien die monster in die elektrodeholte 'n reaksie ondergaan, kan ander verbindings vormwat of meer of minder vlugtig is en gevolglik in aanmerking geneem word word as 'n voorspelling daarvoor gemaak word. Ahrens (283, bl.82) verdeel die elemente sowel as die sulfiede en oksiede in die klasse vlugtig tot nie-vlugtig. Die keuse van 'n interne standaard word daardeur vereenvoudig. In sommige gevalle is selektiewe verdamping wenslik en in hierdie ondersoek is ook 'n soortgelyke tegniek gebruik.

Die sogenaamde matrys- en derde-elementeffekte op die sensitiwiteit van 'n metode is lank reeds bekend. Die presiese aard van hierdie effek is nog nie heeltemal duidelik nie, maar dit is nie net die samestelling van die oorspronklike matrys wat oorweeg moet word nie.

Gedurende boging verander die samestelling van die agterblywende materiaal met 'n gepaardgaande verandering in matrys ook. Volgens Frisque (293) verander die intensiteite van verskillende lyne omdat die boogtemperatuur van die samestelling van die matrys afhang; wiskundige vergelykings is deur hom ontwikkel wat hierdie temperatuurafhanklikheid verklaar en die minimum vereistes wat nodig is om lynpare met mekaar te koppel, byvoorbeeld vir vergelykingsdoeleindes.

Buffers is 'n wesentlike hulp om hierdie matrys effek op die verdampingstempo te reguleer. Kontrole van die gasatmosfeer sowel as bogingstoestande is ook bevorderlik vir 'n gelykmatige verdamping. Die matrys is die samestelling van die hoofbestanddele van 'n monster.

As 'n buffer gekies word, moet die effek wat die buffermateriaal op die boog- en anodetemperatuur op die verdampingstempo sowel as die stabiliteit van die boog het, in aanmerking geneem word. Katione en anione moet albei oorweeg word. Decker en Eve (325) stel die volgende vereistes:

1. Om boog te verminder, moet die atoommassa van een van die komponente van die buffer hoog wees.
2. Indien die temperatuur van die elektrode laag is, word die boogwandeling ook verminder en dit kan bereik word deur 'n stof met 'n laer kookpunt - hoë dampdruk - as wat die komponente van die monster het, te gebruik.
3. Om 'n maksimale sensitiwiteit te verkry, moet die boogtemperatuur hoog wees en daarvoor moet die buffermateriaal 'n relatief hoë ionisasie-energie hê. 'n Teenstrydige opmerking is egter dat as 'n bandstruktuur uitgeskakel moet word, behoort 'n kation met lae ionisasie-energie gebruik te word.

Uit praktiese oorwegings moet die stowwe waarvan die buffer gemaak word, ook aan die volgende vereistes voldoen:

1. Dit moet suiwer, chemies inert en redelik goedkoop wees.
2. Die spektrum moet eenvoudig wees, anders mag lynsteurings voorkom.
3. Die buffer moet nie uit die elektrodeholte geblaas word nie weens gasvorming of onvermoë om die elektrodewande te benat nie of weens 'n gebrek van geleiding.

Tipiese buffermateriaal is galliumoksied of sinkoksied met grafiet en ander. Indien litiumboraat as buffer gebruik word (326) word tegelykertyd 'n smelting van die monster

verkry om partikelgrootteverskil, ongelyksoortige standaarde en ander ongewenste faktore uit te skakel.

Hambidge (327) gebruik 'n unieke metode deur silwer as chloried op 'n mikro-elektrode te presipiteer, te droog en daarna die monster op die elektrode te plaas.

#### SELEKTIEWE VERDAMPING

Dit is enige kondisie wat geskep word by die monstervoorbereiding, of by die elektrodesistiem, of by die opwekkingsproses om die verdamping van sekere spesies in die monster te bevorder maar 'n ander gedeelte (die matrys meestal) te laat agterbly. Die moontlikheid om dit te kan doen, word vergroot as die onsuiverhede meer vlugtig is as die matrys. Hierdie selektiewe verdampingskondisie word bevorder deur 'n anodiese opwekking asook met 'n laestroomboog en by die gebruik van 'n groot grafietelektrode. As elemente met 'n lae ionisasie-energie teenwoordig is, word die distillasie bevorder en 'n verbetering in bepalinglimiet, tot drie grootte-orde, verkry. Die buffer wat bygevoeg word mag volledig of gedeeltelik verdamp en word as sodanig die draer. Scribner en Mullin (306) beskryf in hulle klassieke publikasie die aksie en gebruik van die draer. "The principle function of the added material, or carrier, is to sweep out slowly the minute quantities of impurities volatilized by the heat of the electrode, thereby effecting a sharp separation from the more refractory matrix. At the same time the carrier supports and stabilizes the arc."

By hierdie tegniek moet die verdampingsverskynsels sowel as die gepaardgaande veranderings in die opwekkingskondisie in ag geneem word om die verhoogde intensiteit te kan verklaar.

As draermateriaal, kan dieselfde chemiese verbinding wat vir buffers gebruik word in hierdie geval ook gebruik word. So word silwerchloried aanbeveel vir 'n matrys van lae kookpunt, 'n minder selektiewe draer wat heelwat gebruik word, is galliumoksied. Selektiewe verdamping kan deur

koperhidroksiedfluoried, sesiumfluoried en ander fluoried-verbindinge bevorder word.

#### INTERNE STANDAARD

Aangesien by die monstervoorbereiding ook die interne standaard bygemeng kan word, word die vereistes daaraan gestel kortliks weergegee. Die gebruik van die interne standaard is noodsaaklik weens praktiese oorwegings van boogwandering en selektiewe verdamping.

Taylor en Ahrens (283) gee die vereistes waaraan 'n interne standaard behoort te voldoen. Barnett, Fassel en Kniseley (328) het die bogenoemde norme wiskundig ondersoek en vind dat die partisiekoeffisiënt 'n baie belangrike faktor is wat in hierdie ondersoek buite rekening gelaat is. Die belangrikheid daarvan neem toe met toename in temperatuur. Hulle toon dat die ionisasie van magnesium na die dubbelpositief gelaaiete ion uiters gering is en eers bokant  $13500^{\circ}\text{K}$  groter as 5 persent van die totale magnesiuminhoud word. Die implikasie hiervan is dat die ionisasie energieë van die analiet en interne standaard nie as maatstaf geneem moet word nie, maar wel die opwekkingsenergieë. Hierdie oorgange is in die werk van Meggers et al. (329) aangegee.

#### ANALISE

##### DETEKSELIMIETE

Die gepubliseerde detekselimiete was 'n belangrike oorweging wat hierdie outeur laat besluit het om alternatiewe metodes te ondersoek. Die volgende tabel toon die beskikbare waardes. Hierdie waardes het heelwat onsekerheid geskep in verband met die moontlike laagste waarde wat bereik kan word.

		Detekselimiete ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			
		B	Be	Pb	Mo
	Golflengte	249,8	234,8	405,7	313,2
Oopboog					
Addink (331)		4	1	3	30
Taylor en Ahrens (283)		2,5	1-10	10	3
Mitteldorf (288)	Lug	2	0,1	20	-
	Stallwood	2	0,5	5	-
			313,0 nm		
			0,02		

## BOOR

Boor het 'n baie eenvoudige boogspektrum met die atoomlyn 249,68 en 249,77 nm van 4,96 eV as opwekkingsenergie elk. Die relatiewe sensitiwiteit is 300 en 500 respektiewelik (Kuba, 331).

Steurings van die SiO-bande word deur Ahrens en Taylor (283) gemeld en 'n korreksie formule word daarvoor aangegee. Daarvoor moet die intensiteit van die 249,756 nm lyn van die SiO-band bepaal en na vermenigvuldiging van 'n korreksiefaktor, van die boorintensiteit afgetrek word.

Moore (340) gebruik 'n geregistreerde spektrum om 'n korreksie vir agtergrond te maak. Price en Walker (341) toon aan dat yster 249,782 steur en dat vyf persent yster ekwivalent aan  $15 \mu\text{g g}^{-1}$  boor is. Ahrens en Taylor meld nie hierdie steuring nie. Spears (342) toon aan dat die ysterlyn by 249,653 nm wel steur en bokant  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  kan die boorlyn alleen waargeneem word. Shaw en Bugry (343) skei hierdie twee lyne deur die gebruik van 'n spektrograaf met 'n Wadsworth opstelling in die tweede orde en 6 000 lyne/cm rooster. In hierdie geval is die intensiteit heelwat laer en sal 'n swak detekselimiet bereik kan word. Om die SiO-bande te elimineer, gebruik Sewell (33) sowel as Shvangiradze (339) 'n stikstofatmosfeer. Die boogtyd word daardeur verleng en



die siaanbande se intensiteit verhoog. Morrison en Rupp (335) het boor in silikon in die 0,001 tot  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  konsentrasiegebied bepaal nadat 'n ekstraksie en konsentreringstap uitgevoer is; met die bepalingstap is die boging in 'n argon-atmosfeer gedoen. Vecsernyes (336) bepaal 1 tot  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  boor in silikon deur direk in argongas te boog. Sodoende word die SiO-band se vorming onderdruk en die lynsteuring word uitgeskakel. Dieselfde benadering is in hierdie ondersoek toegepas.

#### BERILLIUM

Die atoomspektrum van Be is effens meer ingewikkeld as die spektrum van boor. Die mees prominente lyne is 234,861 nm en 332,134 nm met 2 000 en 1 000 as relatiewe sensitiwiteit.

Eersgenoemde lyn toon selfomkering sodat die gebruik daarvan riskant is. Laasgenoemde lyn se opwekkingsenergie is 6,45 eV. Die smeltpunt is  $1540^{\circ}\text{C}$  en die kookpunt ongeveer  $3900^{\circ}\text{C}$ . Morrison et al. (337) gebruik die 234,861 lyn met 'n hoë stroom in 'n helium-suurstof lugmengsel en verkry 'n deteksielimit van  $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$  in die as van biologiese monsters.

#### LOOD

Vir lood is die 405,7 nm die mees sensitiewe lyn, maar die siaanband, wat by 421,6 nm begin steur. Vir hierdie lyn word die deteksielimit as  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  aangegee. Die sensitiwiteit word as 2 000, met opwekkingsenergie van 4,38 eV, deur Kuba (331) aangegee. Ander moontlikhede is 216,999 en 283,307 nm met 1 000 en 500 sowel as 5,67 eV en 4,4 eV respektiewelik as sensitiwiteit en opwekkingsenergie. Dit is nie moontlik om die 216,999 nm lyn met 'n fotografiese plaat op te neem nie en die lyn lê alreeds in die vakuum UV-gebied. Morrison et al. (337) gee die lae waarde van  $2 \mu\text{g g}^{-1}$  ( $0,0002 \mu\text{g}/\text{elektrode}$ ) vir die deteksielimit aan.

## MOLIBDEEN

Die mees sensitiewe lyne van molibdeen, 379,8 en 390,2 nm is aan steuring onderhewig. Die siaanband met bandhoof 388,3 nm sowel as 'n redelik intense ysterlyn by 390,295 nm steur. Al word die siaanband met 'n argonatmosfeer onderdruk, sal die ysterlynsteuring nie verwyder kan word nie. Gevolglik is die 379,8 nm lyn in hierdie ondersoek gebruik. Die sensitiviteite van bogenoemde twee lyne, sowel as die 317,0 en 386,4 nm word as 1 000 aangegee en 3,26; 3,17; 3,91 en 3,20 eV as opwekkingsenergie. In 'n publikasie wat na voltooiing van hierdie ondersoek verskyn het, meld Morrison (337) die gebruik van heliumgas as skede en gee die deteksielimit as 0,01  $\mu\text{g}$  per elektrode. Verwerk is dit 1  $\mu\text{g g}^{-1}$  as die monstergrootte 10 mg is. Daarvoor het hulle die 313,3 nm lyn gebruik; hierdie lyn word egter nie deur Kuba aangegee nie.

Ivanova (338) meld dat die gebruik van koper(II)chloried en "Teflon" poeier as chlorering- en fluorineringsmiddels 'n verbeterde deteksielimit vir molibdeen, wolfram en tin gee. Die volgende kookpunte moet in ag geneem word:

Kookpunte van oksiede en fluoriede ( $^{\circ}\text{C}$ )					
Verbinding	Kookpunt	Verbinding	Kookpunt	Verbinding	Kookpunt
$\text{Al}_2\text{O}_3$	>2 000	$\text{AlF}_3$	1 400	$\text{AlCl}_3$	Subl.178
$\text{TiO}_2$	>2 900	$\text{TiF}_4$	284	$\text{TiCl}_4$	136
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	$\text{BF}_3$	-101	$\text{BCl}_3$	12
$\text{MoO}_3$	1 260	$\text{MoF}_3$	35	$\text{MoCl}_3$	ontbind
$\text{BeO}$	>3 000	$\text{BeF}_2$	1 200	$\text{BeCl}_2$	520
$\text{PbO}$		$\text{PbF}_2$	1 290	$\text{PbCl}_2$	950
$\text{FeO}$	2 425	$\text{FeF}_2$	1 827	$\text{FeCl}_2$	subl.
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	ontbind	$\text{FeF}_3$	1 327	$\text{FeCl}_3$	315
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1 550 subl.	$\text{SbF}_3$	subl.	$\text{SbCl}_3$	223.

Hierdie waardes toon duidelik dat fluorinerings- of chlorerings- 'n

verbinding laat vorm wat baie makliker in die boog in verdamp. Daar is dus besluit om 'n metode te ontwikkel wat berus op die fluorinerings of chlorerings van die elemente in die monster.

## EKSPERIMENTEEL

### CHLORERING

Koperchloried-spektrografies suiwer kwaliteit.

### BEREIDING

Doop 'n stuk suiwer koperstaaf in salpetersuur en was goed in water om enige onsuiverhede op die oppervlakte te verwyder. Plaas in 'n "teflon" beker en voeg 'n stoïgiometriese hoeveelheid soutsuur by. As oksideermiddel word suprapur waterstofperoksied gebruik. Damp in, nadat die koper opgelos het. Droog by 200°C onder vakuum.

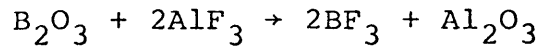
Nadat hierdie monster geboog is, is verskeie onsuiverhede daarin waargeneem en dit kon dus nie gebruik word nie, omdat die beoogde spektrografiese metode, verskeie elemente sou moes insluit. Daar is nie verder op die gebruik van koper(II)chloried ingegaan nie, ook is die agtergrond heelwat verhoog, as koper(II)chloried as draer aangewend word.

### FLUORINERING

Ivanova (338) het "Teflon" gebruik vir fluorinerings. Daar is gepoog om dit te herhaal. Die 1:1 monster- "Teflon" mengsel het gedurende boging uit die holte van die elektrode geswel.

'n Elektrodedeksel is gebruik in 'n poging om die monster in die elektrode te hou. Dit was nie moontlik nie, omdat die monster homself uit die elektrode uitwurm. Wisselvallige resultate is gevolglik verkry. Aluminiumfluoried ( $AlF_3$ ), smeltpunt 1040°C, kan ook as fluorineringsmiddel

gebruik word en terselfdertyd dien dit ook as buffer. Omdat aluminiumoksied so stabiel is, is aangeneem dat die reaksie met booroksied (borate) as volg sal wees:



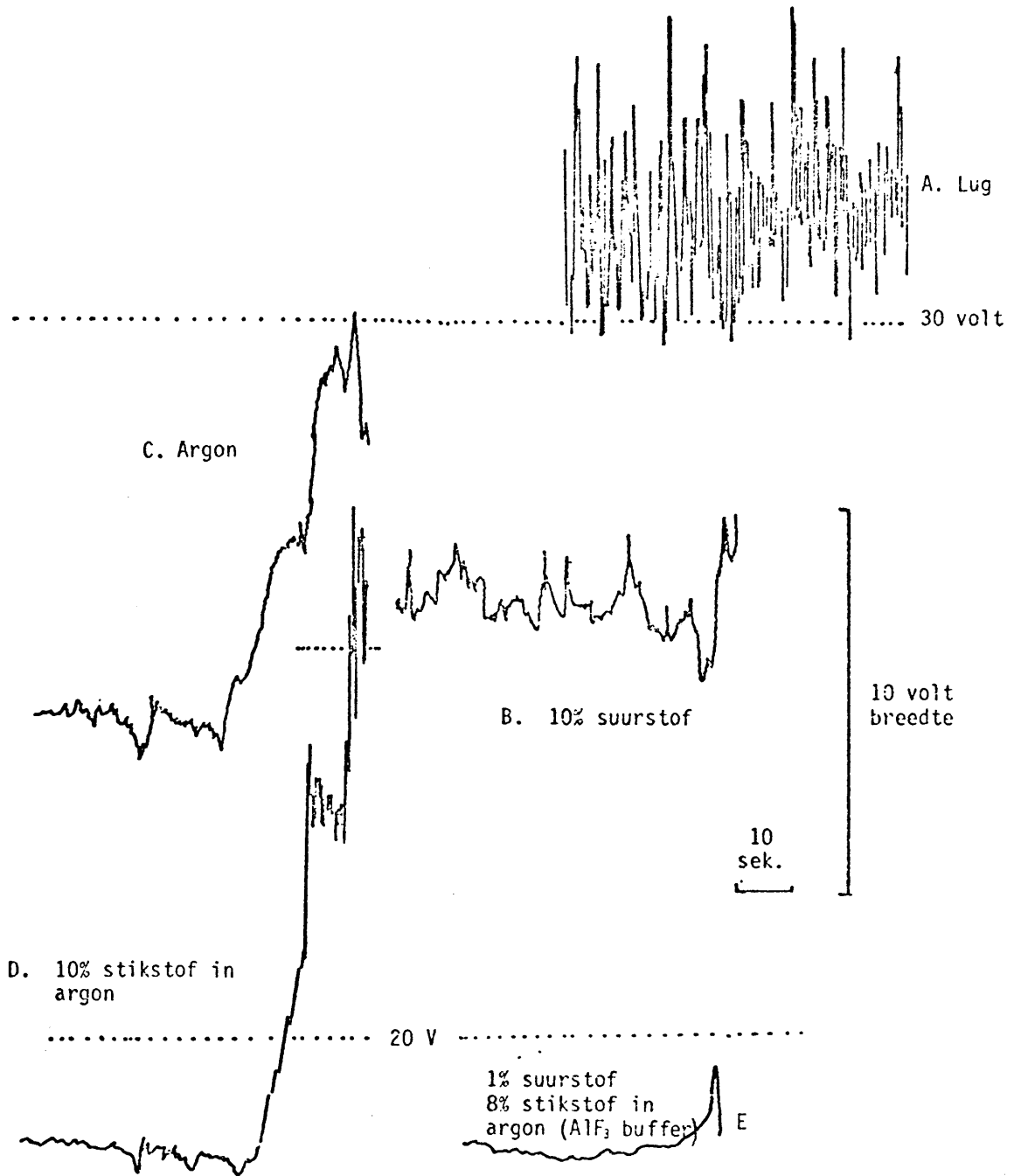
Geen data kon verkry word om termodinamies te bewys dat dit wel sal plaasvind nie. 'n Groot voordeel van hierdie reaksie is dat boor in 'n monomeriese spesie omgesit word en dus makliker in die boog kan dissosieer.

#### BEREIDING

Doop 'n staaf spektrografies suiwer aluminium in gekonsentreerde waterstoffluoriedsuur. Spoel deeglik met gedistilleerde water en vryf die oppervlakte met 'n skoon "nylon" lap. Plaas in 'n "teflon" beker en voeg ultrasuiwer waterstoffluoriedsuur by. Aanvanklik is die reaksie stadig, maar dit kan heftig word. Indien dit die geval is, koel af met 'n straal suiwer water. Sodra kristallisatie begin plaasvind, verwyder die staaf uit die oplossing en laat kristalliseer. Dekanteer die moederloog en gebruik dit om 'n verdere hoeveelheid aluminiumfluoried te vorm. Aanvanklik is fluoroaluminaat die oorwegende spesie in oplossing, maar met verhoging van die aluminiumkonsentrasie presipiteer die gehidrateerde aluminiumfluoried. Die presipitaat word in 'n platinkroesie by 100°C gedroog, daarna in 'n moffeloond geplaas en met 'n platinkroesie bedek. Die temperatuur word geleidelik tot 250°C verhoog om die derde molwater per mol aluminiumfluoried af te dryf. Daarna word die temperatuur tot 950°C verhoog. Die droë aluminiumfluoried word "fyn gemaal" (-150 maas) met een persent "teflon" poeier gemeng en weer tot 950°C verhit. Hierdie behandeling is nodig om alle spore boor te verwyder.

#### STABILITEIT VAN DIE BOOG

Indien 'n stabiele boog verkry word, word die presisie van die spektrochemiese resultate verhoog. In Fig. 3.3.13.2



Figuur 3.3.13.2 Spanningstabyliteit gedurende die boog van monsters in verskillende atmosfeer.

is die spannings, wat nodig is om 10 ampere stroom te lewer se tyd sowel as gasafhanklikheid gegee. Daaruit blyk dit dat argon met 10 persent suurstof mengsel 'n verbetering bo ander gasmengsels is maar weens die SiO<sub>2</sub>-bande wat dan sal vorm, word lynsteurings verkry. Met aluminiumfluoried as buffer, word 'n stabiele boog verkry. Die spektra in Fig. 3.3.13.3 en 4 toon dat die silikonoksiedbande vir alle praktiese doeleindes daarmee uitgeskakel is.

Uit Fig. 3.3.13.5 blyk dit dat titaan 'n moontlike lynsteuring by berillium kan gee.

#### APPARATUUR

Die apparaat wat gebruik is was 'n Jarrell-Ash spektrograaf met

##### a) Ebert-Fastie optiese opstelling Merk IV

Model 70-000

Brandwydte 3,4 meter

Effektiewe lensopening verhouding f/35

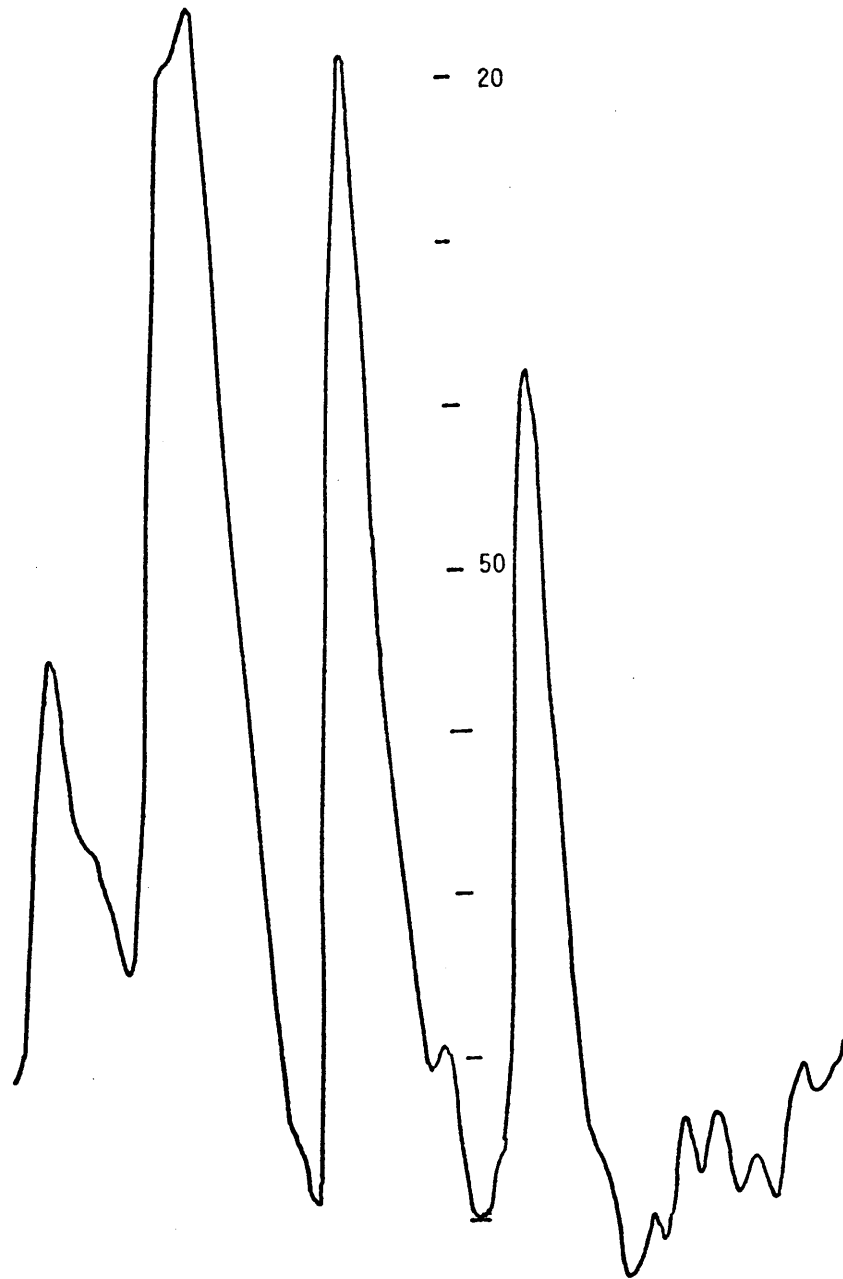
Rooster 590 groewe per mm (15 000 per duim)

lineêre dispersie (1<sup>e</sup> order) 0,51 nm per nm

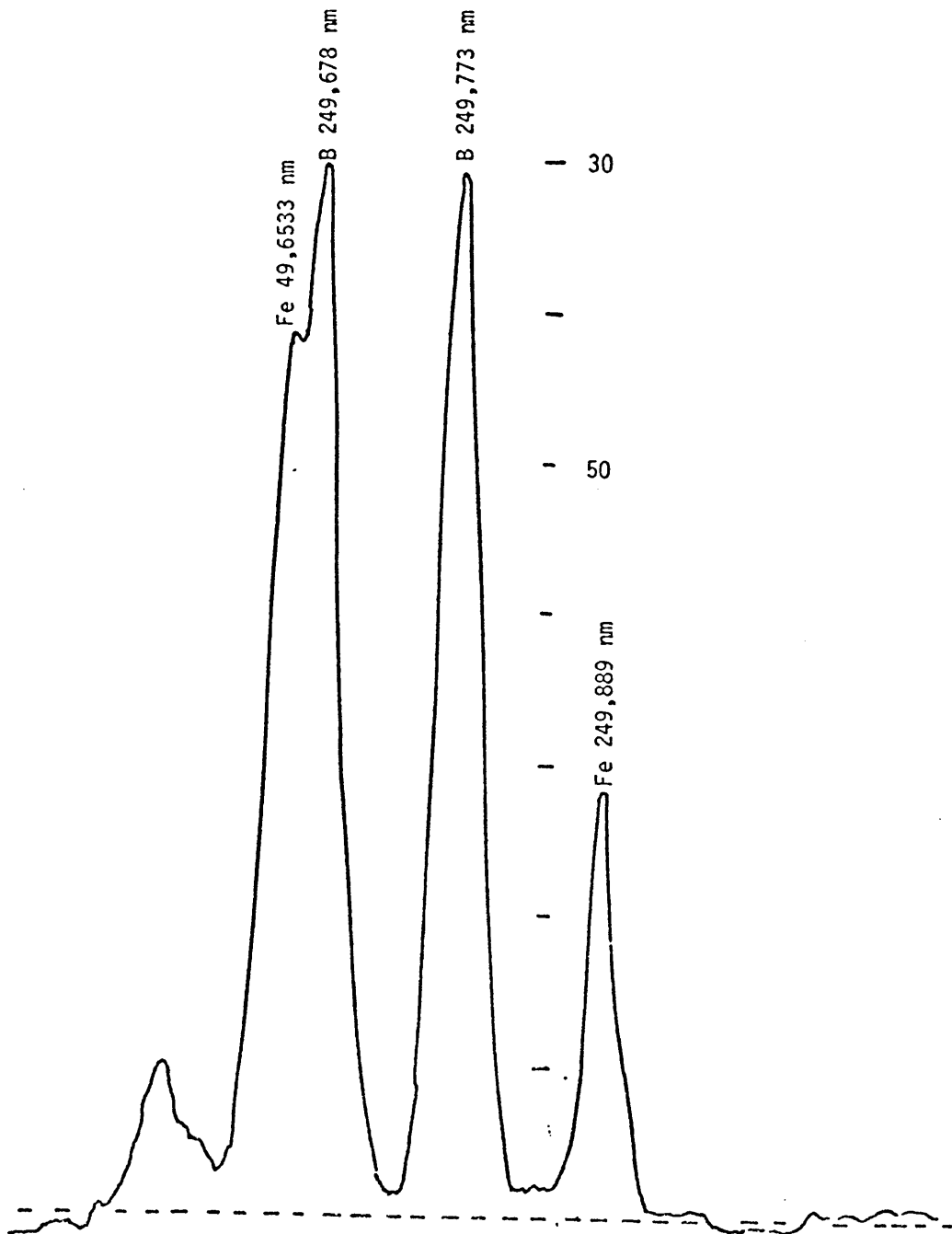
Resolusie by 310,0 nm 0,01 nm

Weerkaatsingshoek (blaze angle) 13,7 vir 400,0 nm.

Die resolusie sal heelwat beter wees met 'n rooster van 1 180 groewe per mm. Dit sal ook die sensitiwiteit verbeter. So vind Morrison et al. (337a) dat met die gebruik van 'n rooster met 'n groter aantal groewe per mm, (590 verhoog tot 1 180) word die lynintensiteit wat vir agtergrond gekorrigeer is relatief verhoog. Hierdie verhoging kan sewevoudig vir boor 249,77 wees - volgens Moore (340) daardie lyn wat aan SiO<sub>2</sub>-band steuring onderhewig is en volgens Bugry en Shaw (344) die boor lyn wat met die yster 249,782 nm lyn saamval. Met aluminiumfluoried as buffer, kon hierdie steuring nie bevestig word nie. Die versterking van die tin 284,0 nm lyn is sesvoudig en oor die algemeen was die versterking meer as twintig persent.

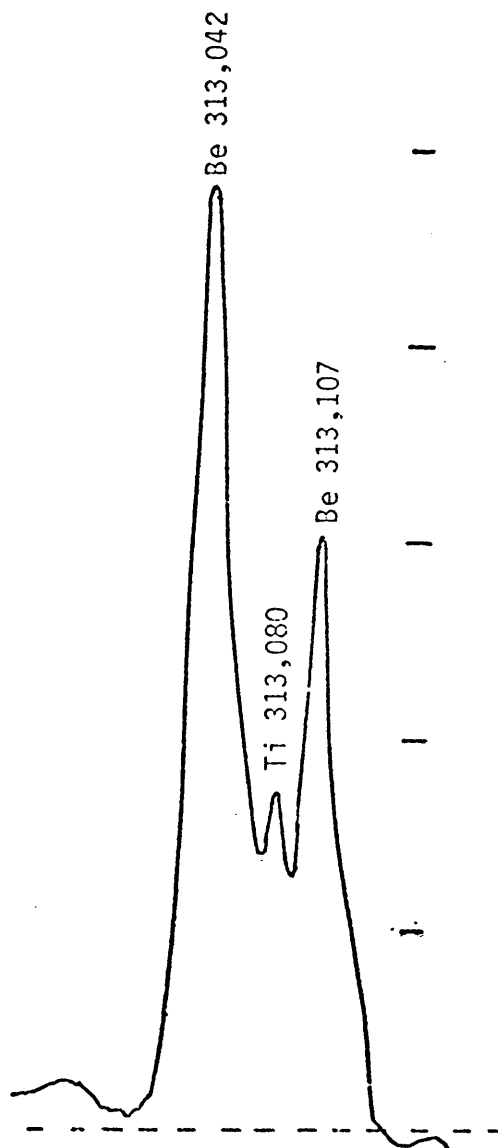


Figuur 3.3.13.3 Boorlyne in argon-suurstof.



Figuur 3:3.13.4 Boor spektrum in argon-stikstof  
(10%) { suurstof 1% } opgeneem



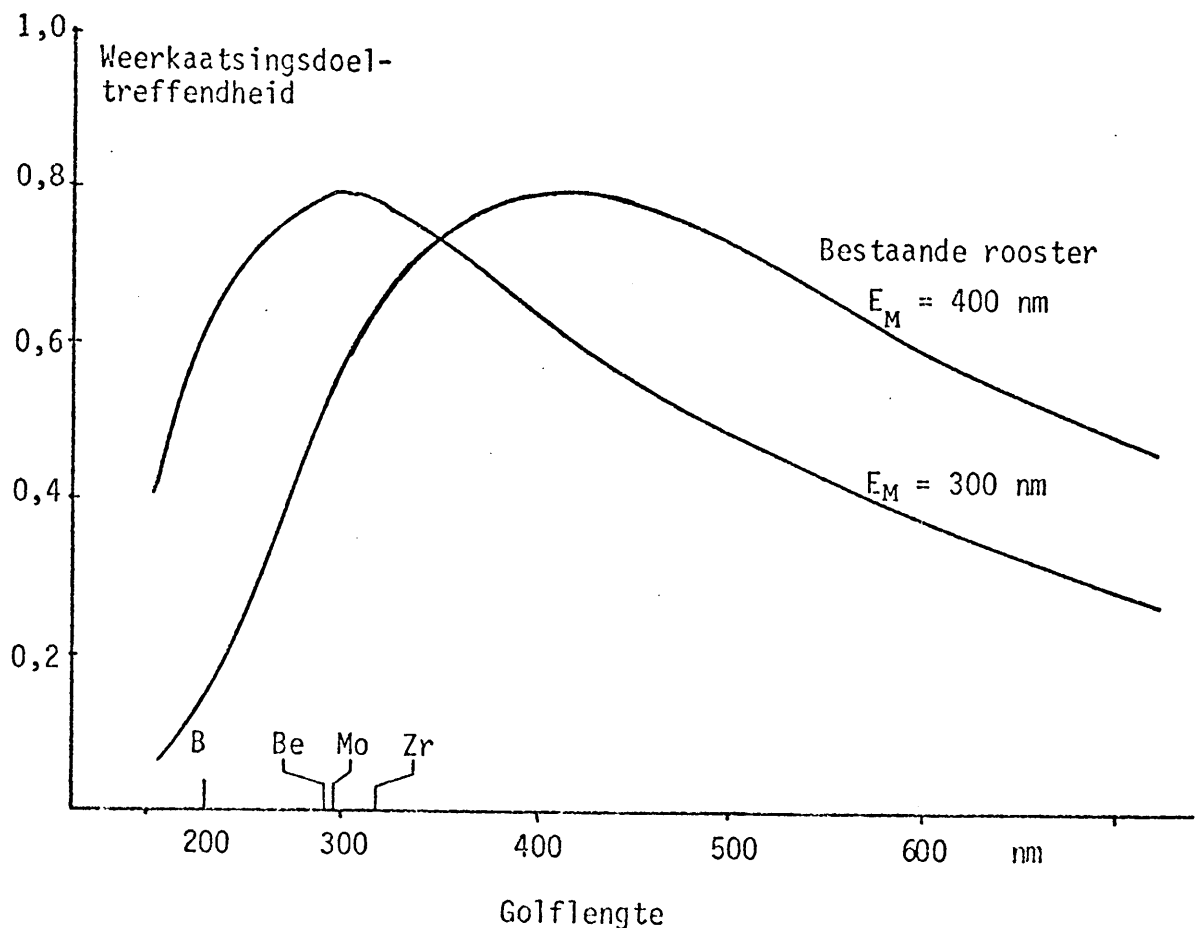


Figuur 3.3.13.5 Spektrum van berillium

Die weerkaatsingshoek van die beskikbare rooster is uiters nadelig om in die lae golflengtegebied van 250,0 nm lae deteksielimiete te verkry. Alhoewel die vervaardiger beweer dat die bruikbare gebied 250 tot 650 nm is, sou 'n rooster met weerkaatsingshoek van  $8,1^\circ$  (optimaal vir 240 nm) of  $10,2^\circ$  (optimaal vir 300 nm) heelwat beter resultate lewer. In Fig. 3.3.13.6 word die doeltreffendheid van die bestaande rooster vergelyk met 'n rooster wat 'n weerkaatsingshoek vir 200,0 nm het.

#### SPLEET

Die spleet is op 16  $\mu\text{m}$  gebruik en 'n drielensstelsel is gebruik met 'n horisontale tussenspleet om die gloeiende elektrodes opties uit te sny.



Figuur 3.3.13.6 Weerkaatsingsdoeltreffendheid vir verskillende roosters.

Die monsters is vir 30 sekondes teen 10 ampère geboog. Die strekking van die boog was 5 mm. Die samestelling van die gasmengsel wat gebruik is om die gasskede te vorm was  $4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  argon,  $0,3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  stikstof en  $0,03 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  suurstof.

b) Bron: Varisource

Die gs.spanning is 'n 300 volt gelykgerigte volgolf met nie meer as 3 persent rimpelspanning nie.

c) Mikrofotometer

Die Jarrell-Ash Model 21-000 nie-registrerende fotometer is gebruik. Aanvanklik kon geen sinvolle plaat kalibrasies verkry word nie, totdat die fout na die verdelings rombus teruggevoer is.

d) Detektor

As detektor is "Ilford N-50" plate gebruik. Die ontwikkelaar "Adefo" X-straal is as 1+2 verdunde oplossing by  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  gebruik. Die ontwikkelaar is in 'n vertikale bad gehou en die plate is in 'n plaathouer van "perspex" gemaak met die hand op en af beweeg met 'n slagtempo van 30 per minuut en 'n slaglengte van ongeveer 50 mm. Na presies 6 minute is die plaat met houer en al in 'n 4 persent asynsuuroplossing vir 30 sekondes gedompel en daarna in 'n "adefo" fikseerder. Na volledige fiksering is dit vir 1 uur in lopende water gewas en daarna met gedistilleerde water afgespoel. Die plaat is oornag in 'n vertikale posisie laat staan om te droog. Die rugkant is deëglik met 'n lap blink gevryf om spore kleursel en gelatien te verwyder.

## STANDAARDE

Dit is algemeen bekend dat om die intensiteit van die uitgestraalde lig met konsentrasie te korreleer word 'n konsentrasiekalibrasiekromme opgestel. Hiervoor is standaardde nodig. Die beskikbare monsters W-1, GA, GH, GR en BR het egter nie 'n groot genoeg variasie in konsentrasie

gehad om vir die standaardisasie gebruik te kan word nie. Die Tabel 3.3.13.1 toon die metodes wat enkele outeurs gebruik het om standarde te berei.

In hierdie ondersoek is besluit om as standarde 'n mengsel van metaaloksiede te gebruik en die spoorelemente by te meng. Deur opeenvolgende verdunnings met die standaard matrys, is 'n reeks standarde berei. Nadat die ondersoek vir hierdie proefskrif voltooi was, het Danielson et al. (353) aangetoon hoe standarde gekies moet word om statisties sinvoller resultate te verkry.

Die matrys is soos volg opgemaak.

6,00 g silikondioksied  
3,00 g aluminiumoksied (Koch-Light 99,99%)  
0,2 g kalsiumkarbonaat  
0,1 g natriumkarbonaat  
0,05 g magnesiumoksied  
0,25 g ysteroksied  
0,03 g titaandioksied (Koch-Light 99,5%).

Die suiwerheidsgraad was "specpure" van Johnson en Matthey, behalwe waar anders aangedui. Die ysteroksied is vanuit suiwer ystermetaal en suprapur (Merck) salpetersuur berei. Die bogenoemde stowwe is saam in 'n agaatmeule met 15 mm agaatballe gemaal. Die fout wat hier nie reggestel kon word nie, is dat die beskikbare meule nie fyn genoeg kon maal nie. In resente literatuurverwysings, word aanbeveel dat die monster tot ca. 75  $\mu\text{m}$  (200 maas) of fyner gemaal word.

Thompson en Bankston (348) gebruik 'n 75  $\mu\text{m}$  nylonsif, Walker (354) gebruik sedimentfraksies met korrelgrootte kleiner as 60  $\mu\text{m}$ ; Shaw en Bugry (343) gebruik 'n soortgelyke matrys as wat hierbo genoem word en maal die monsters fyner as 200 maas; Golubeva (355) Raikhbaum et al. (356) maal tot 'n korrelgrootte tussen 50 en 75  $\mu\text{m}$  (300-200 maas). Kubasova en Kibisova (357) maal binne drie minute tot die ongelooflike fynheid van 10  $\mu\text{m}$ ; daarvoor gebruik hulle 'n sogenoemde IS apparaat.

Tabel 3.3.13.1

	Verwysing	Bymenging	Matrys	Gebruiksdoel. Analise van
Barnett	345	Metaaloksiede	Kwarts, mikroklien en ysteroksied	Pierre-skalies
Morrison et al.	337a	Spex "G" standaard	NaCl, $K_2HPO_4$ $CaIO_3$ en MgO	Biologiese monster se as
Stavrov en Khitrov	346	Ge-analiseerde toermalyn	Boor-vrye graniet	Boor in graniete en pegmatiete
Weber	347	"Artificial standards"	Dolomiet	Dolomiet en dolosteen
Shaw en Bugry	343	NBS glas Nr. 93	Kunsmatig. Silika, alumina, ysteroksied natrium en kalium-chloried, magnesium-oksied	Boor in skalies
Thompson en Bankston	348	"Specpure" chemikalieë	Grafiet en sintetiese monsters	Sedimente, Karbonate e.a.
Potter, Shimp en Witters	349,350	Spex Mix	G-1 en W-1	Sedimente
Wasserstein	351	Toermalyn	Boorvrye graniet	Graniet
Reynolds	352	N.B.S. glas Nr. 93	G-1 en grafiet	Klei

Hierdie matrys is getoets vir die analietelemente en boor is daarin gevind. Nadat die oorspronklike bestanddele getoets is, is gevind dat die silikondioksied en die aluminiumoksied die bydraers tot hierdie booronsuiwerheid was. Om hulle te suiwer is die silikondioksied in 'n platinum kroesie met 1 persent "teflon" poeier gemeng en tot 300°C verhit. Daarna is die temperatuur geleidelik tot 1000°C verhoog. Na een behandeling was die boor vervlugtig en kon nie aangetoon word nie. Die aluminiumoksied is met suprapur waterstoffluoriedsuur drooggedamp en ook by 1000°C verhit. Geen boor kon daarna in die aluminiumoksied aangetoon word nie.

Na menging is weer geringe spore boor in die matrys mengsel aangetref. Omdat die agaatvysels gebruik is om monsters vir die litiumboraatsmelttegniek by X-straalfluorensensie te berei, is hulle in soutsuur vir 48 uur geplaas. Nadat hulle gewas is, is geen kontaminasie deur te maal verkry nie, maar na die monsters uitgeweeg is, is boor weer gevind. Hierdie kontaminasie is geëlimineer deur die skale buite en binne met 'n nat lap uit te vee maar veral deur die mure van die skaalkamer af te was. Die spoorelemente is oorwegend as verbindings bygemeng behalwe boor, lood en chroom.

Hierdie drie elemente is as die boorglas NBS Nr. 93, 12,76 persent  $B_2O_3$  die lood-barium glas NBS Nr. 89, 17,50 persent PbO en die chroomerts, NBS Nr. 103, 44,1 persent  $Cr_2O_3$  bygemeng. Berillium is as specpure berilliumoksied en molibdeen as natriummolibdaat ( $Na_2MoO_4$ , Merck pro analysi) bygevoeg. Berekende hoeveelhede van hierdie verbindings is uitgeweeg en met die matrys gemeng sodat 2,00 g standaardmonsters verkry is met samestelling.

0,203% B  
1,117% Cr  
0,715% Mo  
1,156% Pb  
0,076% Be

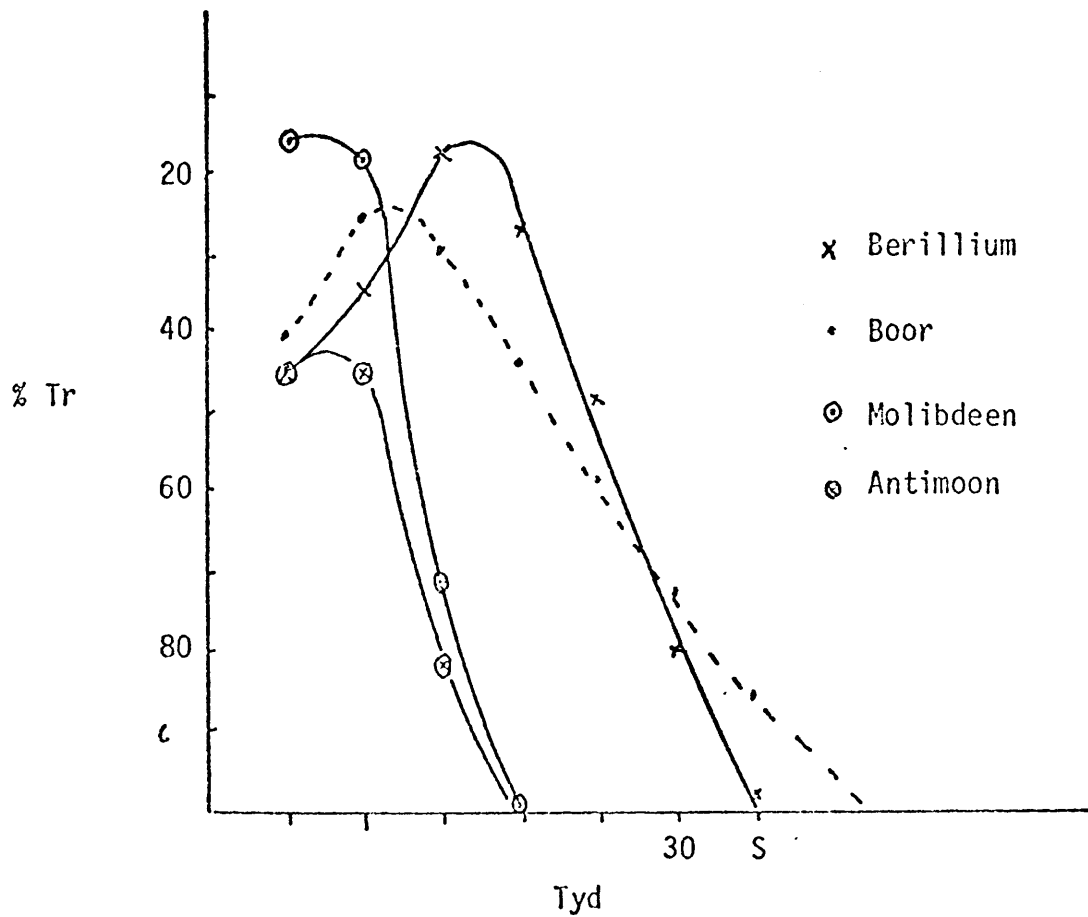
Hierdie twee gram van genoemde mengsel is in 'n vysel deeglik gemaal en gemeng. Asetoon is bygevoeg om 'n goeie menging te bevorder en daar is herhaaldelik gemaal tot-alles goed droog is. By die spektrografiese bepaling van metale soos koper, aluminium ensovoorts is die probleem eenvoudiger indien 'n draerdistillasietegniek toegepas word. In so 'n geval word die lynintensiteit afhanklik van die hoeveelheid van die analiet. As 'n fynkorrelrige standaard met 'n relatief hoë konsentrasie van die analiet gebruik word dan kan die kalibrasie teen hoeveelheid monster gedoen word (Tymchuk, et al. (364)). Met gesteentes behoort dieselfde tegniek ook suksesvol toegepas te kan word. Die verkryging van 'n standaard sowel as die bereiding van die monster sodat dit nie sal uitspat nie as die vonk begin word, sal die twee grootste probleme wees.

In die literatuur word verskeie interne standaarde aanbeveel. As die boging in lug gedoen word, sonder selektiewe verdamping, word berilliumoksied oor die algemeen gebruik (342, 343, 352, 354, 358). Die Russiese literatuur (356, 359) toon 'n voorkeur vir bismut en hierdie element word ook deur Tennant (360) aanbeveel. Jaycox (361) gebruik koper met germaniumdioksied as buffer, Morrison et al. (337) beveel lutetium en yttrium aan; palladium word deur Thompson en Bankston (345) sowel as deur Weber (362) toegepas, maar Cody (363) verkies kobalt. In hierdie ondersoek is antimoon gebruik omdat

- (i) die antimoonlyne  $Sb_{267}$  nm en  $Sb_{326,8}$  nm in die omgewing van die boor  $249,7$  nm lood  $283,3$  nm, sowel as berillium  $313,0$  nm en molibdeen  $317,0$  nm is.
- (ii) die opwekkingsenergie van die twee genoemde antimoonlyne redelik met die opwekkingsenergie van boor en berillium en molibdeen ooreenstem ( $3,91$  tot  $5,28$  eV).
- (iii) die intensiteite van hierdie lyne redelik laag is, sodat 'n hoër konsentrasie gebruik moet word om 'n lynintensiteit te verkry wat sinvol bepaal kan word. Indien antimoon in die monster teenwoordig sou wees, sal

hierdie bydrae nie merkbaar in die lynintensiteit wees nie.

(iv) Uit die afboogkromme, Fig. 3.3.13.7 dit duidelik is, dat die distillasie van die antimoon analoog aan die van berillium, boor en molibdeen is.



Figuur 3.3.13.7 Afbrandkrommes

#### MENGING

Die bymenging is saam met die aluminiumfluoried gemaak. 6,00 g  $AlF_3$  is deeglik saam met 1,20 g  $Sb_2O_3$  (gedroog by  $500^{\circ}C$ ) in 'n vysel gemeng. Hierdie meesterinternestandaardmengsel is in drie stappe verdun tot 3 persent in aluminiumfluoried (dit wil sê 0,60%  $Sb_2O_3$ ) en met elke stap is dit met asetoon deeglik in 'n vysel gevryf. Na menging is dit vir vier uur by  $660^{\circ}C$  gedroog.



Om te toon hoe homogeen die interne standaard met die aluminiumfluoried gemeng is, word die waardes van die transmissielesing, die intensiteite en intensiteitsverhoudings vir die twee gebruikte antimoonlyne gegee. Geen voorsorg is getref om te verseker dat die elektrodes ewe veel gelaai is nie. Die statistiese evaluering is dus 'n aanduiding van albei parameters - hoeveelheid monster sowel as homogeniteit.

Monster	Sb 249,8 nm		Sb 326,8 nm		R $I_{327}/I_{250}$
	Persentasie Tr	I	Persentasie Tr	I	
1	19,0	4,50	7,1	9,30	2,06
2	38,4	2,00	14,8	4,68	2,33
3	21,4	3,96	8,2	7,90	2,00
4	22,6	3,74	8,6	7,50	2,00
5	21,2	4,00	8,2	7,90	1,97
6	20,0	4,26	7,8	8,30	1,95
7	26,2	3,17	10,2	6,20	1,96
8	17,8	4,80	6,8	9,80	2,04
9	19,8	4,30	7,1	9,30	2,16
10	19,8	4,30	7,3	9,00	2,09
11	19,6	4,35	7,0	9,40	2,16
12	21,1	4,02	8,0	8,10	2,01
13	18,2	4,82	6,7	9,90	2,05
14	16,2	5,35	5,7	11,90	2,23
15	23,4	3,58	8,4	7,65	2,13
Gemiddelde waarde van I		4,077		8,455	1,943
$S_{15}$		0,757		1,634	0,53
Relatiewe S		0,186		0,193	0,272
Vir 13 monsters (twee uitskieters weggelaat)					
Gemiddelde I		4,137			2,045
$S_{13}$		0,446			0,070
Relatiewe S		0,108			0,034

As die tweede en tweede laaste monster nie in berekening gebring word nie, toon die intensiteitsverhouding, met 'n relatiewe standaardafwyking van 3,4 persent dat die meettegniek (bepaling van persentasietransmissie) 'n wesentlike bydrae tot die totale fout van relatief 10 persent (homogeniteit + hoeveelheid + opwekking + meting) maak. Hierdie bevinding is in ooreenstemming met die werk van Chamberlain (365).

## RESULTAAT

Kalibrasiekrommes is opgestel vir die elemente. In Fig. 3.3.13.8 tot 10 word die krommes vir berillium, molibdeen, en boor aangegee.

## BERILLIUM

Die verspreiding van die intensiteitswaardes word toegeskryf aan die probleem wat geassosieer word met die homogenisering van die monster. Die stippellyn is die resultaat van 'n lineêre regressie en die afwyking is te wyte aan die hoër orde passing, sowel as 'n moontlike lynsteuring weens titaan.

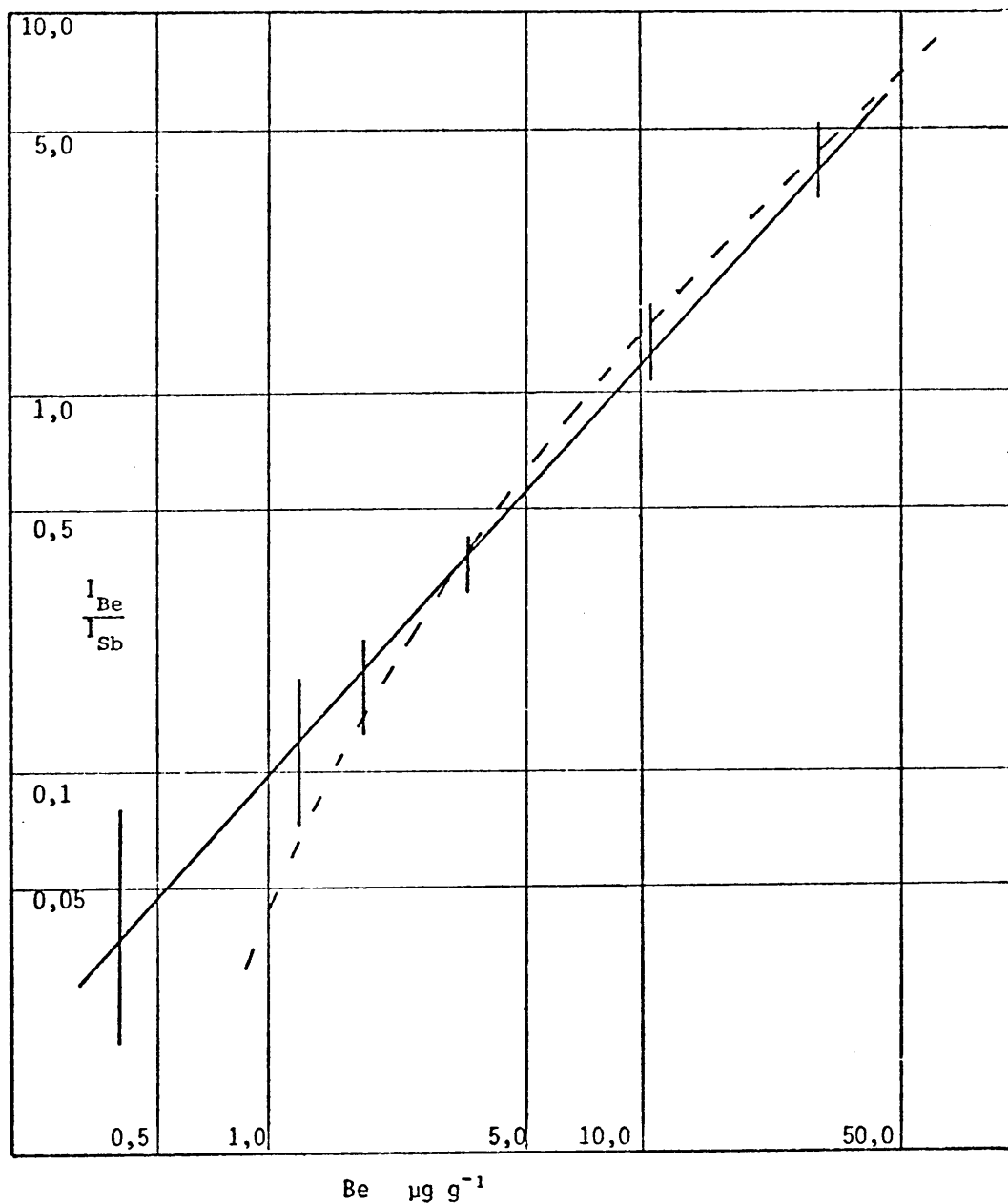
Om te bepaal watter effek oorwegend is, is die boging in 'n sintetiese standaard sonder titaan gedoen. Geen eenduidige resultaat kon verkry word nie omdat die verspreiding van die resultaat in hierdie geval ook nog hoog was en die effek van die uitskietermonsters kon nie deur herhaalde-like boging gedupliseer word nie.

## MOLIBDEEN

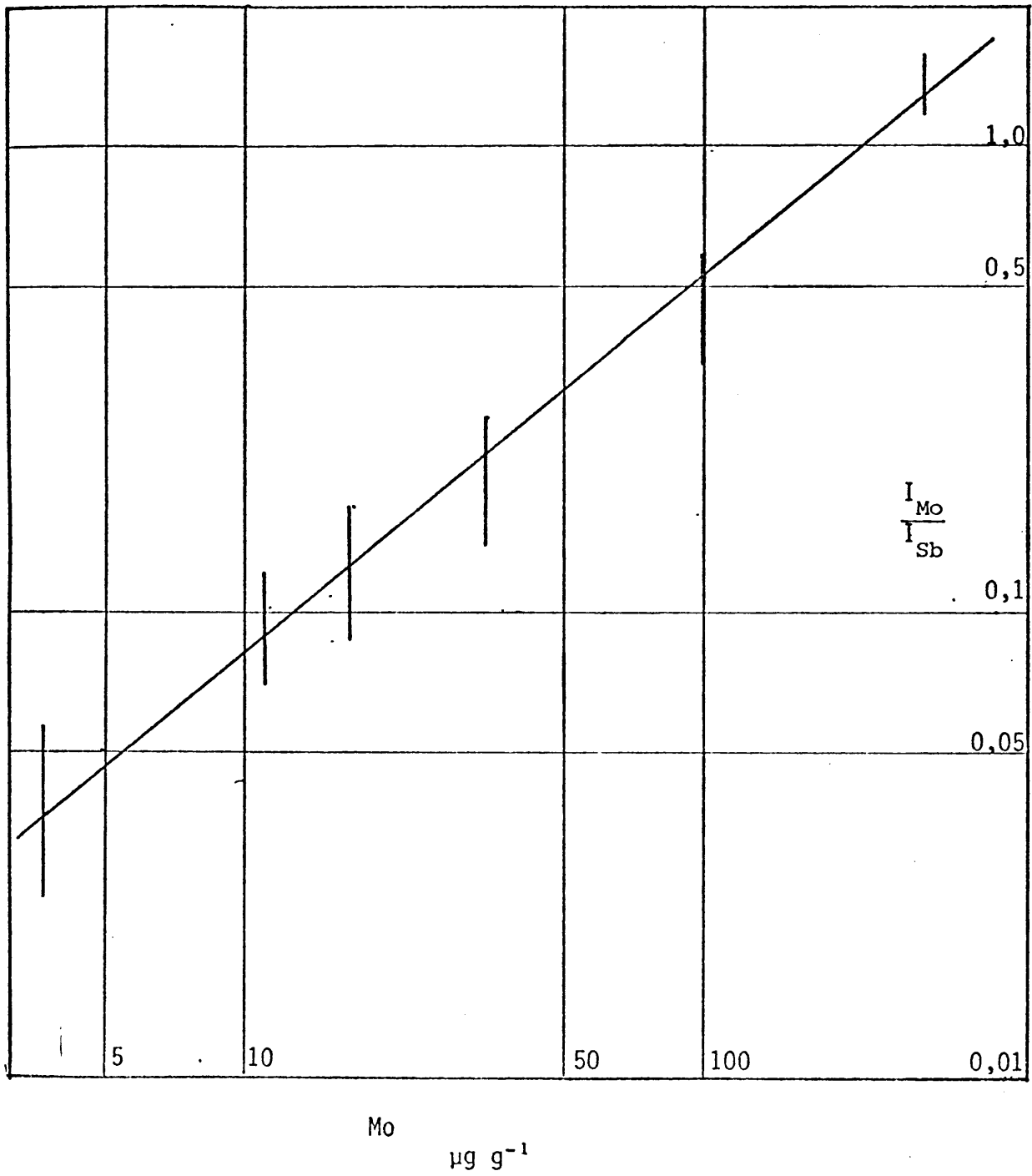
Die kalibrasiekromme toon geen onreëlmatigheid nie, behalwe dat die verspreiding in 'n bepaalde monster taamlik varieer weens die onhomogeniteit daarvan.

## BOOR

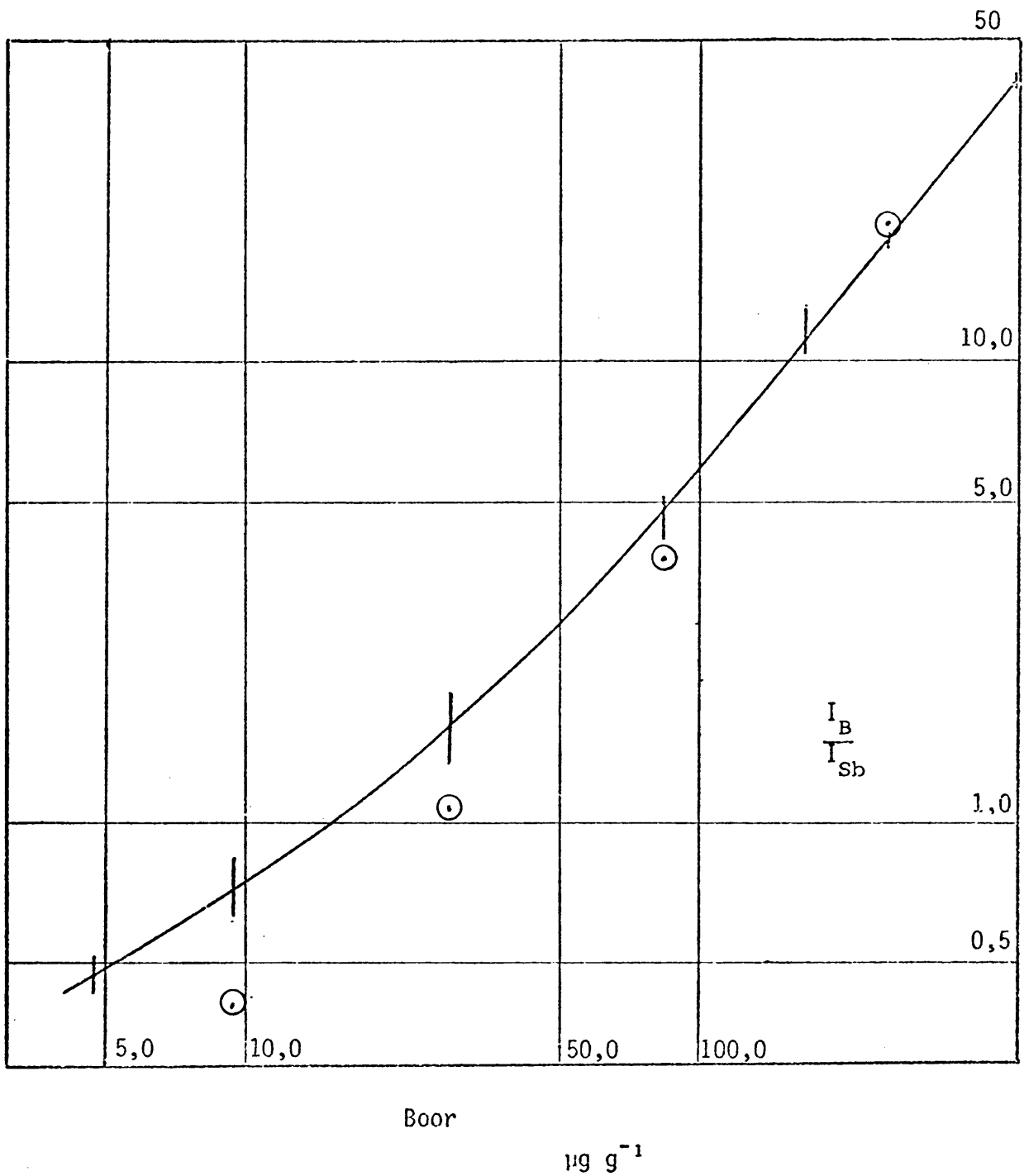
Die kalibrasiekromme vir boor, toon 'n positiewe afwyking. Enkele monsters wat met 'n omlýning aangetoon word toon 'n groter mate van lineariteit. Die algemene afwyking van



Figuur 3.3.13.8 Logaritmiese kalibrasiekromme vir berillium.



Figuur 3.3.13.9 Logaritmiëse kalibrasiekromme vir molibdeen



Figuur 3.3.13.10 Logaritmiiese kalibrasiekronne vir boor.

lineariteit kan weens samevalling van die ysterlyn wees (344); weens die beperking van die bestaande spektrograaf se swak resolusie, kon die lynsteuring nie ondersoek en dus nie bevestig word nie. Die afwyking kan egter ook as gevolg van klein hoeveelhede onsuiverhede wees wat die monster kontamineer. Omdat 'n voorlopige opname van tien arbitrêr gekose monsters getoon het dat die monsters nie so min boor bevat nie, is besluit om hierdie moontlikheid van kontaminasie nie verder te ondersoek nie.

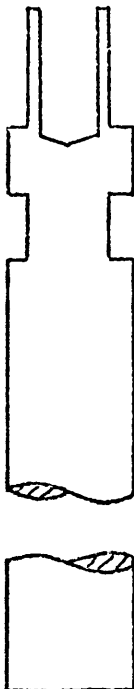
## METODE

### MONSTERVEROORBEREIDING

0,350 g aluminiumfluoried met antimoonoksied internestaardmengsel, 0,050 g "Teflon" (du Pont) en 0,150 g monster word in "perspex"-ampule met twee "perspex"-balle vir tien minute op die "Wig-L-Bug" skudmasjien geskud om te meng.

### ELEKTRODE

Anode. Die anode is self gesny en die mate word in Fig. 3.3.13.11 gegee. Geen optimisering oor deursnit en krater diepte is gedoen nie.



Krater:	buite $\phi$	3,3 mm
	binne $\phi$	3,0 mm
	diepte	6,0 mm
	lengte	5,5 mm

Kraag:	lengte	3,0 mm
--------	--------	--------

Nek:	lengte	3,0 mm
	deursnit	3,8 mm

Totale lengte	25 mm
---------------	-------

Gesny van „Ringsdorff RW-0 grafiestawe, 6,15 mm  $\phi$

## KATODE

Beintema en Kroonen (366) vind dat 'n 2 mm dik katode die minste boogwandering gee, maar verweer vinnig in lug soos deur Ordelman e.a. (367) aangetoon. Die nou katode sentreer die boog die beste en goeie stabiliteit word verkry. In hierdie ondersoek is 'n 6 mm grafiet-elektrode wat met 'n hoek van  $21^{\circ}$  in 'n potloodskerper gemaak is, gebruik. Die elektrode word met die voorbereide monster in 'n Alpak-elektrodelaaier gevul. Gemiddeld word 30 mg totale monster gebruik om die elektrode tot 0,5 mm van die boonste rand te vul. Die monster word in 'n oond by  $150^{\circ}\text{C}$  vir 30 minute gedroog om te verhoed dat die monster uit die krater skiet.

Tabel 3.3.13.2 Apparaat en bedryfskondisies

Apparaat	Bedryfskondisies
Spektrograaf	Jarrell-Ash 3,4 m Ebert
Rooster (groewe/mm)	590
Roosterhoek	4,8 (plaat middelpunt by 278 nm)
Spleetopening	16 $\mu\text{m}$
Spleetlengte	4 mm
Filter (tweetrap)	18,5 persent trap, neutrale filter
Elektrodes	Ringsdorff grafiet, RW 0006
Boogstrekking	6 mm
Stroom	10 A
Tyd	30 s
Gas	6 l $\text{min}^{-1}$ met stikstof en suurstof
Emulsie	Ilford N50 plaat gekalibreer 2 trap metode
Plaatontwikkeling	"Adefo" ontwikkelaar 1+2, 6 minute by $20^{\circ}\text{C}$ 4 persent asynsuur stopbad, 30 s Adefo fikseerder.

## PROSEDURE

Die monster word in duplikaat geboog volgens die kondisies soos in tabel 3.3.13.2 aangegee. Aangesien die agtergrond

weglaatbaar was, is dit nie in berekening gebring nie. Konsentrasies is met behulp van 'n rekenaar met 'n gemodifiseerde program van Cloete (302) gedoen. In die volgende tabel 3.3.13.3 word die resultate van die beskikbare monsters gegee.

Uit hierdie tabel kan gesien word dat die ontwikkelde metode ooreenstemmende waardes vir die internasionale standaard monsters gee. Ook volg hieruit dat daar 'n wesentlike gebrek aan standaardmonsters is met 'n groot variasie in samestelling. Die kwaliteit van die sintetiese kalibrasie monsters kan ook verbeter word deur 'n smeltsel van die sporelemente te maak, tot 'n fyn poeier te maal en in die suiwer matrys te sinter. Daarna moet hierdie monster uiters fyn verpoeier word ( $-75 \mu\text{m}$ ) en chemies ge-analiseer word.

Om die herhaalbaarheid van die metode te ondersoek is twee skaliemonsters in triplikaat opgemaak en elk in triplikaat geboog. Vir die nege waardes vir boor is  $28,3 \pm 3,7$  en  $43,3 \pm 4,2 \mu\text{g g}^{-1}$  respektiewelik verkry. Hierdie is 'n goeie ooreenstemming en soortgelyke waardes is, vir berillium en molibdeen verkry. Die loodinhoud was te laag om goed te kan evalueer.

Hierdie metode gee dus bevredigende resultate.



Tabel 3.3.13.3 Resultate van vergelykende spektrografiese analise ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

	Boor			Berillium			Lood			Molibdeen		
	Sertifikaat waarde		Eksper. waarde	Sertifikaat waarde		Eksper. waarde	Sertifikaat waarde		Eksper. waarde	Sertifikaat waarde		Eksper. waarde
	(368)	(369)		Flanagan	Roubalt		(368)	(369)		Flanagan	Roubalt	
W-1	15		8,2 7,4	0,8	-	0,77 1,15	7,8		6,8 9,2	0,57	-	0,37 -
G-1	1,7		3,3 3,0	3	-	1,0 0,96	48		107 62	6,5	-	6,0 5,5
GA	8	26(10-51)	14,8 15,0	4	4	1,5 1,3	-		120 115	1	1	0,76
GH	-	3	3,3 3,4	6	6	3,1 2,3	-		92 92	4	4	5,2 4,5
GR	9	6	7,8 8,5	5,5	5,5	4,8 4,5	-		-	18	18	-
528	40		41,41									
533	140		130,147									
537	90		78,79									
539	140		155,149									
546	180		160,171									
548	230		194,185									
549	130		142,139									
563	140		132,158									
592	130		135,150									
594	160		105,106									

Waardes van Barnett (345)

VERWYSINGS

282. NACHTRIEB, N.H.: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis. McGraw-Hill, New York, 1950.
283. AHRENS, L.H., TAYLOR, S.R.: Spectrochemical Analysis, 2e Uitgawe Pergamon, London-Parys, 1961.
284. SLAVIN, M.: Emission Spectrochemical Analysis. Vol. 36, in Chemical Analysis. (Red. P.J. Elving en I.M. Kolthoff) John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
285. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS: Committee E-2 Methods for emission Spectrochemical Analysis. A.S.T.M., Philadelphia, 1971.
286. WANG, M.S. et al.: in Analytical Emission spectroscopy Redakteur: El Grove, Vol. 1, deel II Marcel Dekker, Inc. New York. 1972.
287. STROCK, L.W.: in Trace Analysis: Hoofstuk 13, Redakteur: Yoe J.H. en Kock, H.J. John Wiley & Sons, Inc., 1957.
288. MITTELDORF, A.J.: Trace Analysis. Physical Methods, Hoofstuk 6, Red.: Morrison, G.H. Interscience, New York, 1965.
289. BARNES, R.M.: Emission Spectroscopy. John Wiley & Sons Inc., 1976.
290. MIKA, J., TÖRÖK, T.: Analytical Emission Spectroscopy. Butterworths, London, 1974.
291. I.U.P.A.C.: Commission on Spectrochemical Analysis. "Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis". Butterworths, London, 1972.
- 292a. SCHEIBE, G., LINSTRÖM, C.F. en SCHNETTLER, O.: Z. anorg. Chem., 44 (1931) 134.  
b. LOMAKIN, B.: Z. anorg. allg. chem., 187 (1930) 75.
293. FRISQUE, J.: Anal. chem., 32 (1960) 1484.
294. PILLE, P.: Private mededeling.
295. HURTER, F., DRIFFIELD, V.C.: J. soc. chem. Ind., London, 9 (1890) 455.
296. BAKER, E.A.: Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 45 (1925) 166.
297. KAISER, K.: Spectrochim. Acta, 1 (1941) 1.
298. HONERJAGER-SOHN, M., KAISER, K.: ibid, 2 (1944) 396.
299. CARNEVALL, A., LINCOLN, A.J.: ibid, 24B (1969) 313.
300. BOSWELL, C.R., BERMAN, S.S., RUSELL, D.S.: Appl. Spectry., 23 (1969) 268.

301. TAYLOR, B.L., BIRKS, F.T.: *Analyst*, 96 (1971) 753.
302. CLOETE, M.G.: *D.Sc. Proefskrif, Universiteit van Pretoria, Pretoria, 1976.*
303. WEST, C.D., HUME, D.N.: *Anal. Chem.*, 36 (1964) 412.
304. MARGOSHES, M.: *Appl. Spectry.*, 21 (1967) 92.
305. BOUMANS, P.W.J.M.: *Theory of Spectrochemical Analysis.* Plenum Press, New York, 1966.
306. MULLIN, H.R., SCRIBNER, B.F.: *J. Res. Natl. Bur. std.*, 37 (1946) 369.
307. DANIEL, J.L.: 1960.
308. MANNKOPF, R., PETERS, C.: *Z. Physik.*, 70 (1931) 444.
309. GERLACK, W., RIEDL, E.: *Z. anorg. allg. Chem.*, 211 (1934) 103.
310. RINGSDORFF-WERKE GMBH 5300 Bonn, Duitsland.
311. UNION CARBIDE INTERNATIONAL COMPANY, New York, V.S.A.
312. SCOTT, R.O.: *Spectrochim. Acta*, 4 (1950) 73.
313. ARNAL, T.: *Appl. Spectry.*, 23 (1969) 372.
314. SLAVIN, M.: *ibid*, 16 (1962) 173.
315. THIERS, R.E., VALLEE, B.L.: *VI Colloq. Spec. Intern.* (Amsterdam) 1956 (Pergamon Press London, 1956).
316. VALLEE, B.L., PEATTIE, R.W.: *Anal. Chem.*, 24 (1952) 434.
317. STALLWOOD, B.J.: *J. Opt. Soc. Amer.*, 44 (1954) 171.
318. WANG, M.S., CAVE, W.T.: *Appl. Spectry.*, 18 (1964) 189.
319. GORDON, W.A.: *N.A.S.A. Tech. Rep. T.N. D-2598*, (1965).
320. VECSENYES, L.: *Z. anal. Chem.*, 182 (1961) 429.
321. NEBESAR, B.: *Anal. chim. Acta*, 39 (1967) 309.
322. Ó'NEIL, R.L., SUHR, N.H.: *Appl. Spectry.*, 14 (1960) 45.
323. MANNKOPFF, R., FRIEDE, G., MENZEL, A.U.: *Spectrochim. Acta*, 28B (1973) 417.
324. GRICIUS, A.: *M.Sc.-verhandeling U.P., Pretoria 1966.*
325. DECKER, R.J., EVE, D.J.: *Appl. Spectry*, 22 (1968) 13 en 263.
326. MARITZ, F., STRASHEIM, A.: *ibid*, 8 (1964).
327. HAMBIDGE, K.M.: *Anal. Chem.*, 43 (1971) 103.
328. BARNETT, W.B., FASSEL, V.A., KNISELEY, R.N.: *Spectrochim. Acta*, 23 (1968) 643.
329. MEGGERS, W.F., CORLISS, C.H., SCRIBNER, B.F.: "Table of Spectral - Line Intensities", N.B.S. Monograph, 32, deel 1, National Bureau of Standards, Washington 1961.

330. ADDINK, N.W.H.: *Spectrochim. Acta*, 11 (1957) 168.
331. KUBA, J. et al.: "Coincidence Tables for atomic spectroscopy". Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1965.
332. LANDERGREN, S.: *Ark. Kemi, Min. Geol.* 19A (1945) 25.  
Chem. Abs.
333. SEWELL, J.R.: *Appl. Spectry.*, 17 (1963) 166.
334. SPEARS, D.A.: *Geochim. cosmochim. Acta*, 29 (1965) 315.
335. MORRISON, G.H., RUPP, R.L.: *Anal. Chem.*, 29 (1957) 892.
336. VEC SERNYES, L.: *Z. anal. chemie*, 182 (1961) 429.
- 337a. MORRISON, G.H., SKOYERBOE, R.K., BEDROSIAN, A.J.,  
ROTHENBERG, A.M.: *Appl. Spectry*, 23 (1969) 349.  
b. *Idem.*, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 859.
- 338a. IVANOVA, G.P.: *Zhur. anal. khimii.*, (Eng. vertaling)  
20 (1965) 72.  
b. *Idem. ibid.*, 21 (1966) 1165.
339. SHVIVANGIRADZE, R.R., MOZGOVAYA, T.A.: *Zhur. anal. Khimii*, 12 (1957) 708.
340. MOORE, D.M.: *Appl. Spectroscopy*, 23 (1969) 278.
341. PRICE, N.B., WALKER, C.T.: *Nature*, 206 (1965) 607.
342. SPEARS, D.A.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29 (1965) 315.
343. SHAW, D.M., BUGRY, R.: *Can. J. Earth Sciences*, 3 (1966) 49.
344. BUGRY, R., SHAW, D.M.: *Nature* 201 (1964) 1314.
345. BARNETT, P.R.: *Geol. Survey, Prof-Paper*, 391-B, 1961.
346. STAVROV, O.D. KHITROV, V.G.: *Geol. chim.*, 1 (1962) 56  
(Eng.)
347. WEBER, J.N.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 28 (1964) 1817.
348. THOMPSON, G., BANKSTON, D.C.: *Spectro chimica Acta*, 24B (1964) 335.
349. POTTER, P.E., SHIMP, N.F., WITTERS, J.: *Geochim. et cosmochim. Acta*, 27 (1963) 669.
350. *Idem.* *J. Geol.*, 77 (1969) 566.
351. WASSERSTEIN, B.: *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1 (1951) 329.
352. REYNOLDS, R.C.: *ibid.*, 29 (1965) 1.
353. DANIELSON, A., JOHANSSON, K., INGMAN, F., SUNDBERG, R.:  
*Talanta*, 18 (1971) 1033.
354. WALKER, C.T.: *J. Sedim. Petrol.*, 33 (1964) 694.

355. GOLUBERA, E.D.: Zhur. Prikl. Spekt., 17 (1972) 567.
356. RAIKHBAUM, Ya. D., POPOV, K.F., KUZNETSOVA, A.I.:  
ibid, 20 (1974) 703.
357. KUBASOVA, N.B., KIBISOVA, G.I.: Zhur. Anal. Khimii,  
19 (1964) 1188.
358. CURTIS, C.D.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 28 (1964) 1125.
359. STRAVROV, O.D., KHITROV, V.G.: Geolchimiya, 1 (1962)  
53.
360. TENNANT, W.C.: Appl. Spect., 21 (1967) 282.
361. JAYCOX, E.K.: Anal. Chem., 27 (1955) 347.
362. WEBER, J.N.: Geochim. et Cosmochim Acta, 28 (1964) 1817.
363. CODY, R.D.: Appl. Spectr., 22 (1968) 272.
364. TYMCHUK, P., MYKYTIUK, A., RUSSEL, D.S.: ibid, 22 (1968)  
268.
365. CHAMBERLAIN, G.T.: ibid, 21 (1967) 32.
366. BEINTEMA, J., KROONEN, J.: Mikrochim. Acta, 2-3 (1955)  
345.
367. ORDELMAN, J.E., SMIT, H.A., TOLK, A.: Spectrochim.  
Acta, 22 (1966) 313.
368. FLANAGAN, F.J.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 37 (1973)  
1189.
369. ROUBAULT, M., DE LA ROCHE, H., GOVINDERRAJU, K.:  
Sciences de la Terre, 15 (1970) 351.
- 369a. GREENFIELD, S., JONES, I.L., BERRY, C.T.: Analyst, 89  
(1964) 713.

## HOOFSTUK 4

### VOORKOMS VAN DIE ELEMENTE

Die geochemie van sedimente is 'n uitgebreide studieveld en sal net kortliks in hierdie verhandeling samevattend bespreek word.

#### 4.1 ONTSTAAN VAN SEDIMENTÊRE GESTEENTES

Sedimente ontstaan op die vasteland deur verwerking. Rotse wat bokant die watervlak van 'n varswatermeer of osean is, is onderhewig aan chemiese aksies soos onder andere uitloging. Hierdie elemente wat uitgelooë is, word na die see (meer) in oplossing vervoer. Die oorblywende gedeelte bly agter as 'n komplekse samestelling van afbraakprodukte soos klei of sand, afhangende van die klimaat sowel as die rotssamestelling. Die sedimente wat hieruit vorm, kan of volgens die partikel grootte of volgens die samestelling geklassifiseer word.

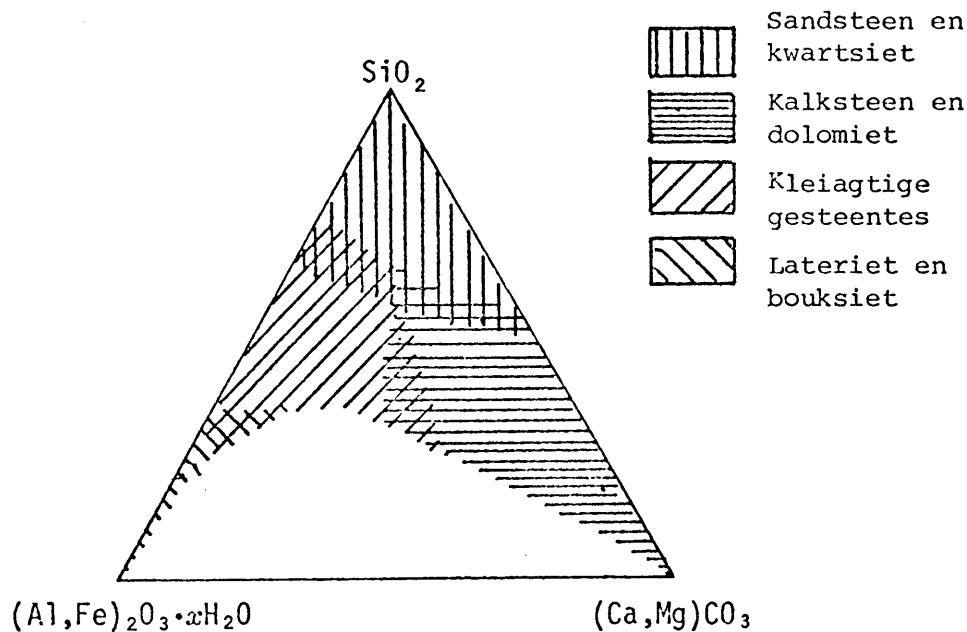
Volgens Mason (370) word die sedimentêre gesteentes saamgestel uit drie komponente:

Eerstens: Kalsium(en magnesium)karbonaat.

Tweedens: kleiminerale (word as sodanig deur die gehidrateerde aluminium en ysteroksiede in die gesteente verteenwoordig) en

Derdens: silika.

Sedimentêre gesteentes het samestellingsgebiede soos in figuur 4.1 aangegee word. Ysterryke lateriet en aluminiumryke bouksiet is die finale produkte van intensiewe verwerking; sandsteen is in wese verharde sandige sedimente wat oorwegend uit kwarts bestaan. Skalies en sg. gesteentes ontstaan uit die litifisering van kleiryke modders. Gedurende die verweringsproses is daar minerale wat meer bestand teen verwerking is en nie afgebreek word nie.

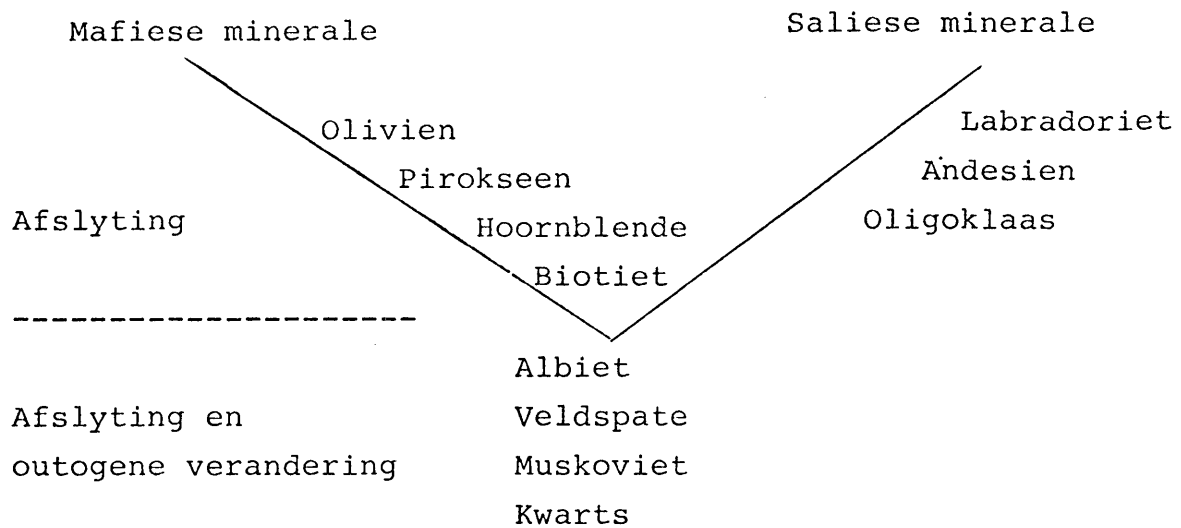


Figuur 4.1 Samestelling van sedimentêre gesteentes

Goldich (371) het alle minerale in 'n reeks ingedeel wat gebaseer is op chemiese verweringsbestandheid van die minerale. Thiel (372) het die meganiese stabiliteit teen afskuring van minerale bepaal.

Die chemiese sowel as die meganiese stabiliteit sal die uiteindelijke bestemming van enige kristallyne materiaal in 'n eksogenetiese siklus bepaal. Daardie mineraal met die hoogste chemiese stabiliteit en wat die minste afskuring toon sal verwerking kan weerstaan; sodoende word 'n verryking aan die weerstandskragtige mineraal verkry. Die fraksionering van minerale mag egter ook gedurende die proses van transport geskied weens die verskil in digtheid en grootte van die sedimentêre komponent.

As die verwerkingstabiliteitsreeks van Goldich beskou word kan gesien word dat die glimmers en daarna kwarts die mees stabiele minerale van die primêre minerale in rotse is.



Figuur 4.2 Verwerings stabiliteit (eksogeen) van primêre minerale volgens Goldich

Die fynheid (korrelgrootte) van die sedimentêre komponente gee ook aanleiding tot fraksionering omdat die tyd wat 'n partikel neem om af te sak is, volgens die wet van Stokes, afhanklik is van die kwadraat van die deursnit sowel as van die digtheid. Die digthede varieër nie soveel as wat die korrelgrootte varieër nie en laasgenoemde parameter is dus die belangrikste faktor.

Volgens die Wentworthskaal (Mason) is die partikelgrootte van sand 0,06 tot 2 mm in deursnit, slied 4  $\mu\text{m}$  tot 60  $\mu\text{m}$  en klei minder as 4  $\mu\text{m}$ .

In 'n waterstroom kan sortering plaasvind om uiteindelik 'n redelik homogene sediment te vorm.

Die skalies van die Groep Pretoria is meestal fynkorrelrig, met enkele kwartsiekryke lae. Daar kan aangeneem word dat kleiminerale 'n tussenstadium was en in 'n meer uitgesak het. Met verharding is die skalies gevorm. Die fyn verdeelde kleifraaksie (< 4  $\mu\text{m}$ ) mag in 'n mindere mate ook fyn verdeelde karbonate bevat; oorwegend bestaan dit egter uit silikaat- en oksiedminerale.

Die belangrikste kleiminerale is



- (i) Kaoliniet ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )
- (ii) Montmorilloniet ( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) wat ook as die ysterryke variant mag voorkom dit wil sê waar 'n gedeelte van die aluminium deur yster (III) ione vervang is.
- (iii) Chloriet ( $\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{Si}_9\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ ); deur die vervanging van magnesium en/of aluminium deur yster (II) en/of (III) respektiewelik, ontstaan die ysterryke ekwivalent.

Om die mineralogiese samestelling van die skalies te bepaal, is vyf arbitrêr gekose monsters deur differensiële termiese-analise ondersoek. Die ondersoek is goedgunstiglik deur die Bounavorsingsinstituut, W.N.N.R. Pretoria gedoen.

Die resulterende termogramme het geen prominente pieke getoon nie. Sulke pieke is nodig om die kleiminerale mee te kan identifiseer, maar weens die afwesigheid van sulke pieke kon die D.T.A. metode nie vir identifikasiedoeleindes gebruik word nie.

'n X-straaldiffraktogram van die vyf monsters is deur die Departement Geologie, Universiteit Pretoria verkry en die resulterende pieke is geïdentifiseer. Die tabel 4.1 toon die minerale wat in die monsters aangetref is.

Tabel 4.1

Monster Nr.	Minerale geïdentifiseer
ID 59	Kwarts, flogopiet en chloriet
L1/50	Kwarts en flogopiet
O/14	Kwarts, flogopiet en chloriet
DN 32	Kwarts, flogopiet en chloriet

Die mineralogiese samestelling van die monsters is nie aan die chemiese analise gekoppel nie omdat dit die verhandeling te lank sou maak. Addisionele studies soos onder andere

deur Reynolds (373) gedoen, sal egter die kennis oor die skalies uitbrei.

#### 4.2 VARIASIEDIAGRAMME EN NIGGLIWAARDES

Die verspreiding van elemente gedurende kristallisatie van magma word deur die uitruilbaarheid van ione beïnvloed. Die verplasing van 'n kation in 'n mineraal deur 'n ander kation is deur Goldschmidt ondersoek en die verplasing kan deur die toepassing van empiriese reëls, verklaar word.

Ahrens (374) en Ringwood (375) het egter getoon, dat die eenvoudige model van Goldschmidt aangepas moet word deur die elektronegatiwiteitsbeginsel.

By die skalies is daar egter nie die kristallisatie van 'n magma nie, maar alleen die verwerking van 'n alreeds gevormde gesteente en die transport van die verweringsprodukte. Dus mag daar fynverdeelde minerale van die oorspronklike rots saam met die verweerde produkte in die sedimentêre gesteente teenwoordig wees.

Variasiediagramme sal dus 'n vergelyking gee tussen sedimentêre en magmatiese gesteentes. Fourie (376) en Liebenberg (9) gee sulke variasiediagramme vir die Bosveldstollingsgesteentes en El Wakeel en Riley (222) gee soortgelyke variasiediagramme vir die gemiddelde waardes van 17 groepe van sedimente wat deur verskillende outeurs gepubliseer is. Die monsters wat daarvoor gebruik is kan geklassifiseer word as:

- 1) Klei-agtige sediment.
- 2) Kalkhoudende sediment.
- 3) Silikaryke sediment.
- 4) Sedimente van die Indiese, Atlantiese of Stille Oseane.

Die variasiediagram is egter op Niggli-waardes (377) gebaseer, en kan nie eenvoudig met 'n variasiediagram wat op persentasie gebaseer is vergelyk word nie. Indien daar 'n lineêre verband tussen Niggli-waardes en persentasies

is, kan 'n vergelyking sonder voorbehoud gedoen word. Dit is egter nie die geval nie. Die volgende voorbeeld toon die verskil in die twee metodes duidelik.

'n Grandioriet met die volgende samestelling:

	Ekwivalente X 1000		Ekwivalente X 1000
16,52% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162	65,54% SiO <sub>2</sub>	1 092
1,40% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>9</sup> x 2		0,39% TiO <sub>2</sub>	5
2,49% FeO 35	117	0,18% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1
0,06% MnO 1		0,59% + H <sub>2</sub> O	
2,52% MgO 63			
4,88% CaO	87		
4,09% Na <sub>2</sub> O 66	87		
1,95% K <sub>2</sub> O 21			
Hieruit volg	453		

$$al = 36$$

$$fm = 26$$

$$c = 19$$

$$alk = 19$$

$$\text{som } \underline{100}$$

$$si = 1092 \times \frac{100}{453} = 241$$

$$ti = 5 \times \frac{100}{453} = 1,1$$

$$p = 1 \times \frac{100}{453} = 0,2$$

As alle persentasies dieselfde bly, behalwe die silika-inhoud, wat met 5% verlaag en 'n dienooreenkomstige verhoging van Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na 21,52 % dan word die (ekwivalente x 1000) vir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 211.

$$al = \frac{211}{502} \times 100 = 42 \text{ — 'n verhoging vanaf die vorige 36}$$

(502 is die som van die basiese ekwivalente).

si word: Ekwivalente word 1009 (vorige 1092)

$$\text{en si} = 1009 \times \frac{100}{502} = 201 / \text{voorheen 241.}$$

As die si-waardes direkte verband met persentasie SiO<sub>2</sub> gehad

het, dan moes die verhoudings tussen die twee persentasie waardes dieselfde wees as die verhouding tussen die twee Niggli-si-waardes. % SiO<sub>2</sub> verhoudings: 60,54/65,54 = 0,924.  
si - verhoudings: 201/240 = 0,838.

Die Niggli-waardes vir silika kan dus nie summier met %SiO<sub>2</sub> vergelyk word nie.

Die al - en %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - verhoudings toon ook nie 'n lineêre verband nie.

%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - verhouding: 16,52/21,52 = 0,768.  
al - verhouding: 36/42 = 0,857.

Nieteenstaande hierdie verskille kan die grafiese voorstellings met mekaar vergelyk word indien die subtiele verskil in gedagte gehou word.

#### 4.3 NORMAALDISTRIBUSIE

Ahrens (378) het aangetoon dat, in die algemeen

- (1) word spoorelemente logaritmiësk normaal in granitiese gesteentes aangetref
- (2) dat silika se voorkoms negatief skeef is en
- (3) dat as 'n element nie oorwegend is nie is die voorkoms daarvan, rekenkundig normaal versprei.

Roger en Adams (379) het aangetoon dat as die element se konsentrasie as 'n molbreuk uitgedruk word, die verskille wat deur Ahrens aangetoon is verklaar kan word. Lepeltier (380) het gewys hoe die konsentrasieintervalle gekies moet word om meer sinvolle resultate te verkry. Kroon en De Grys (381) gebruik die metode om anomalië in riviersedimente van Ecuador vir die elemente koper en sink aan te toon.

Die skalies van die Groep Pretoria is statisties geëvalueer

- (i) deur die resultate grafies op waarskynlikheidspapier (probability paper) te stip
- (ii) met 'n rekenaarprogram SPSSH, 6.02 die data te verwerk om die variansie en skeefheid vir elke element in elke monsterreeks te bereken.

In Fig. 4.2.1 tot 4.2.7 word die frekwensie teen konsentrasie of log konsentrasies vir die hoofelemente gegee. Nie een van hierdie krommes toon 'n normale of lognormale distribusie nie.

Die distribusie is nie normaal nie omdat

- (a) sommige monsters kwartsities is maar nie as sulks geklassifiseer is nie
- (b) verryking aan yster gee aanleiding tot 'n afplatting in die hoë-konsentrasiegebied
- (c) die presipitasie van kalsium en magnesium het nie as 'n klei plaasgevind nie, maar soms ook as karbonate.

#### 4.4 VERANDERING VAN KONSENTRASIE MET DIEPTE

In Fig. 4.3.1 en 2 word die verandering van konsentrasie van silika, alumina, yster(III)oksied, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  totaal), en titaan gegee.

Die lawa is as verwysingsdiepte gebruik, die dieptes van die monsters in die boorgat is omgewerk tot afstand vanaf die boonste of onderste kontak van die lawa.

Om te bepaal of die skommeling in konsentrasies normaal verdeel is en of gemiddelde waardes wesentlik in die verskillende boorgate van mekaar verskil is die statistiese program SPSSH, 6,02 gebruik. Die F-toets en t-toets is toegepas om te bepaal of daar 'n betekenisvolle verskil tussen die monsters vanuit die vier boorgate is. In totaal is 184 monsters gebruik twintig monsters, wat verwerp is, was of kwartsities of ysterhoudend.

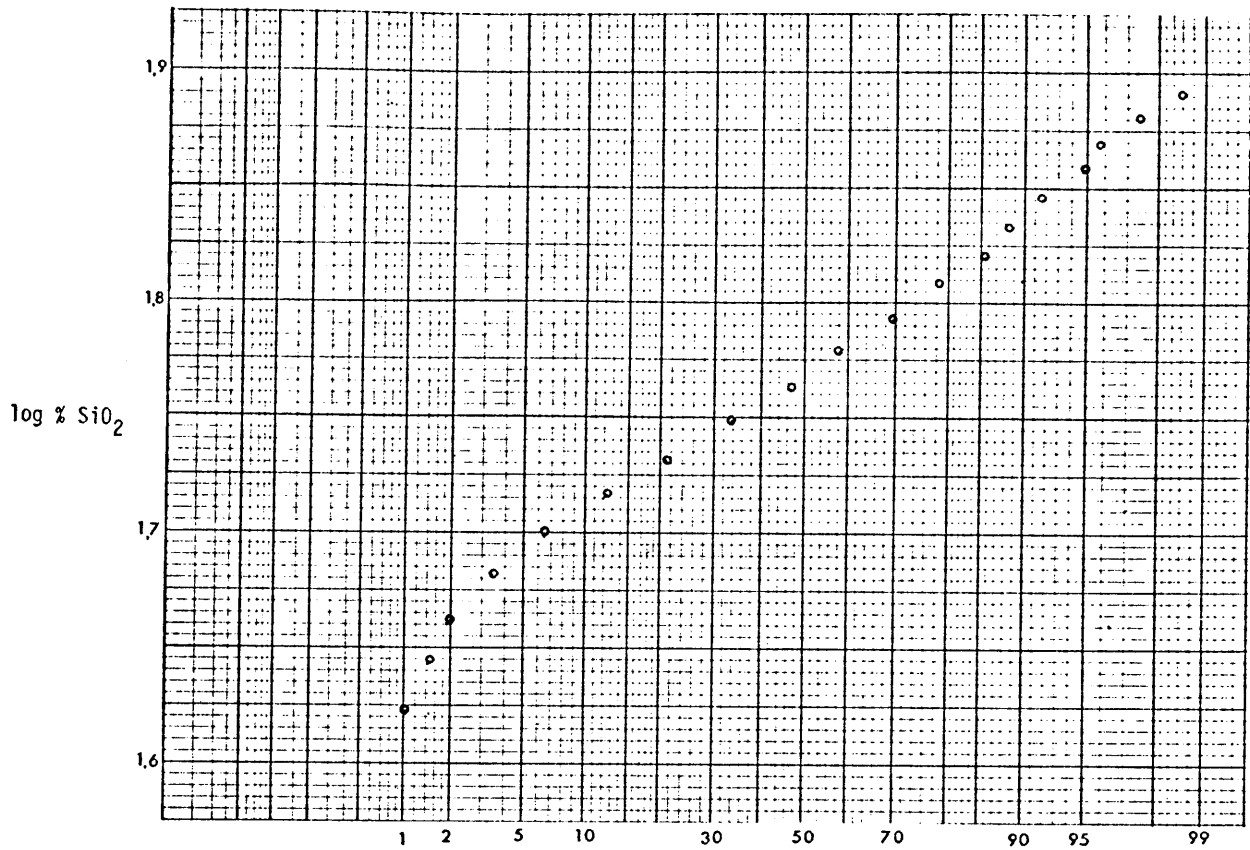


Fig. 4.2.1. Lognormaal kromme vir silika.

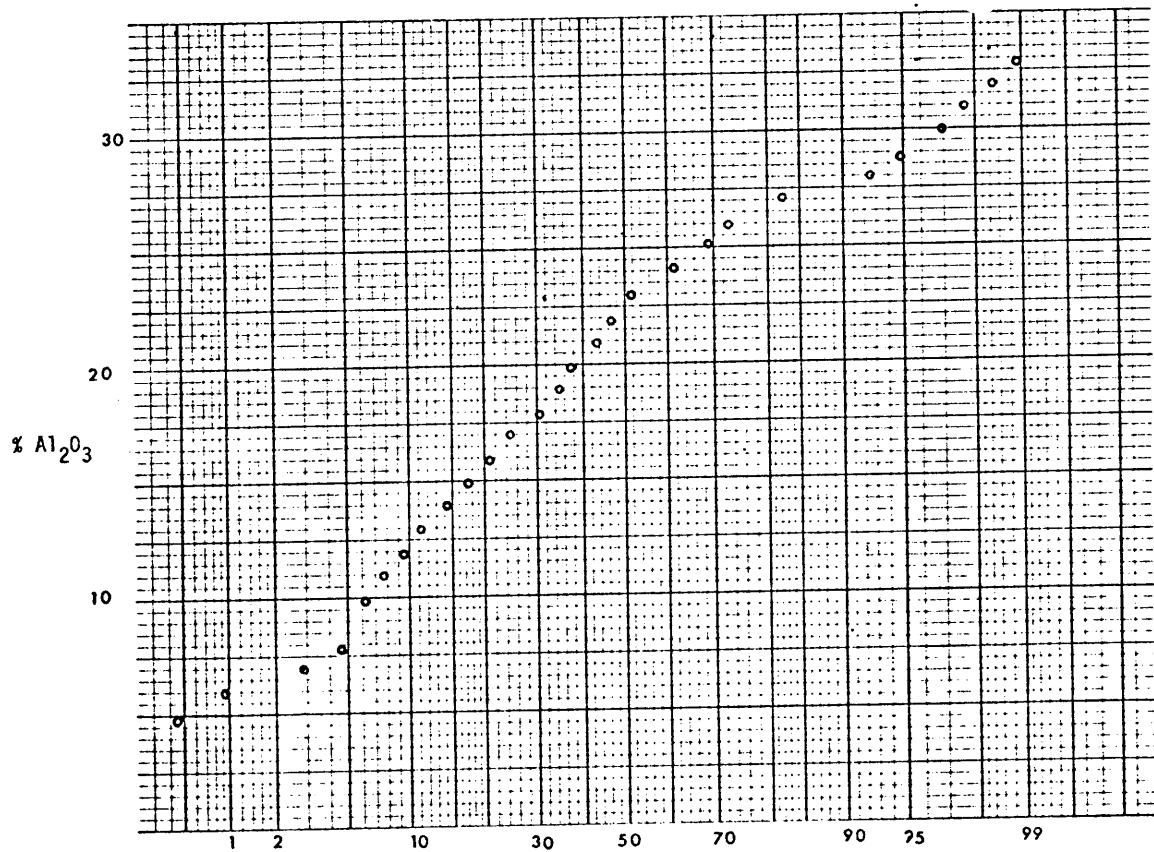


Fig. 4.2.2 Normaal verspreiding vir alumina.

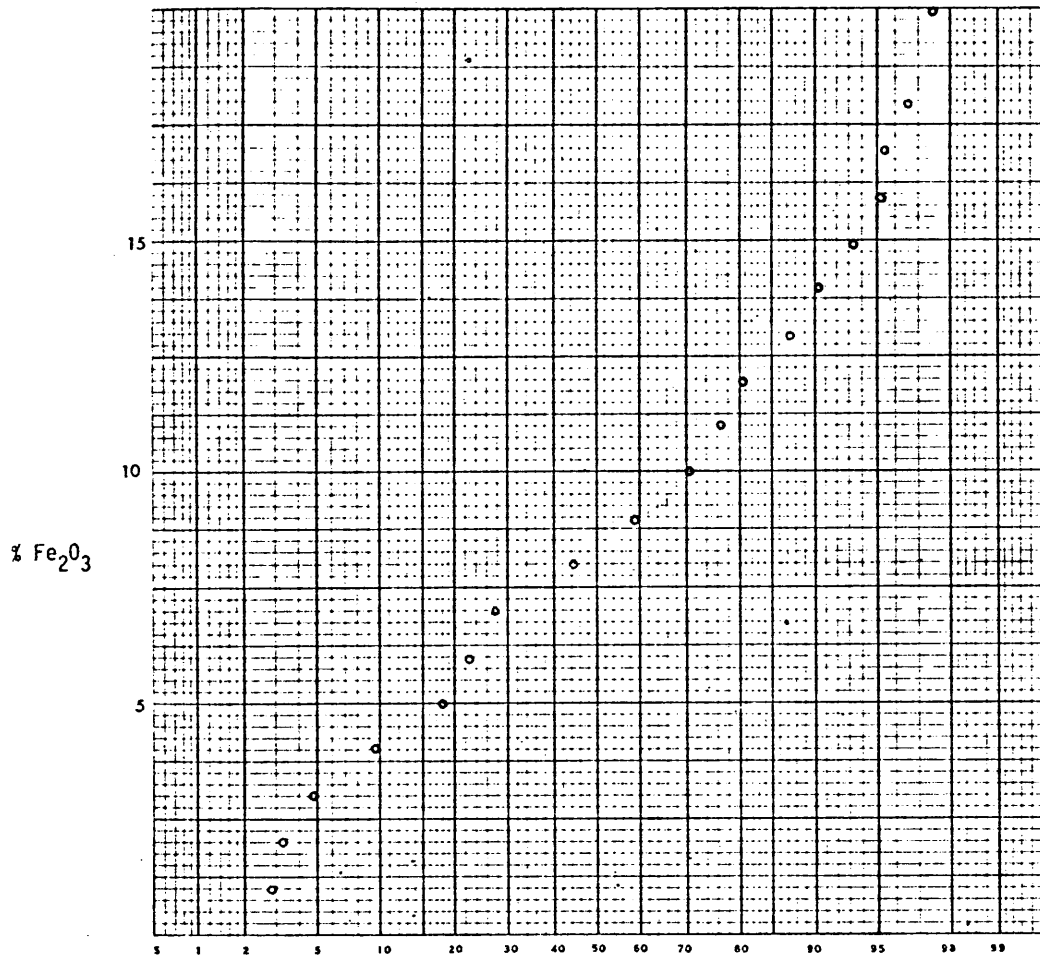


Fig. 4.2.3  
 Verspreiding  
 van  
 yster(III)oksied.

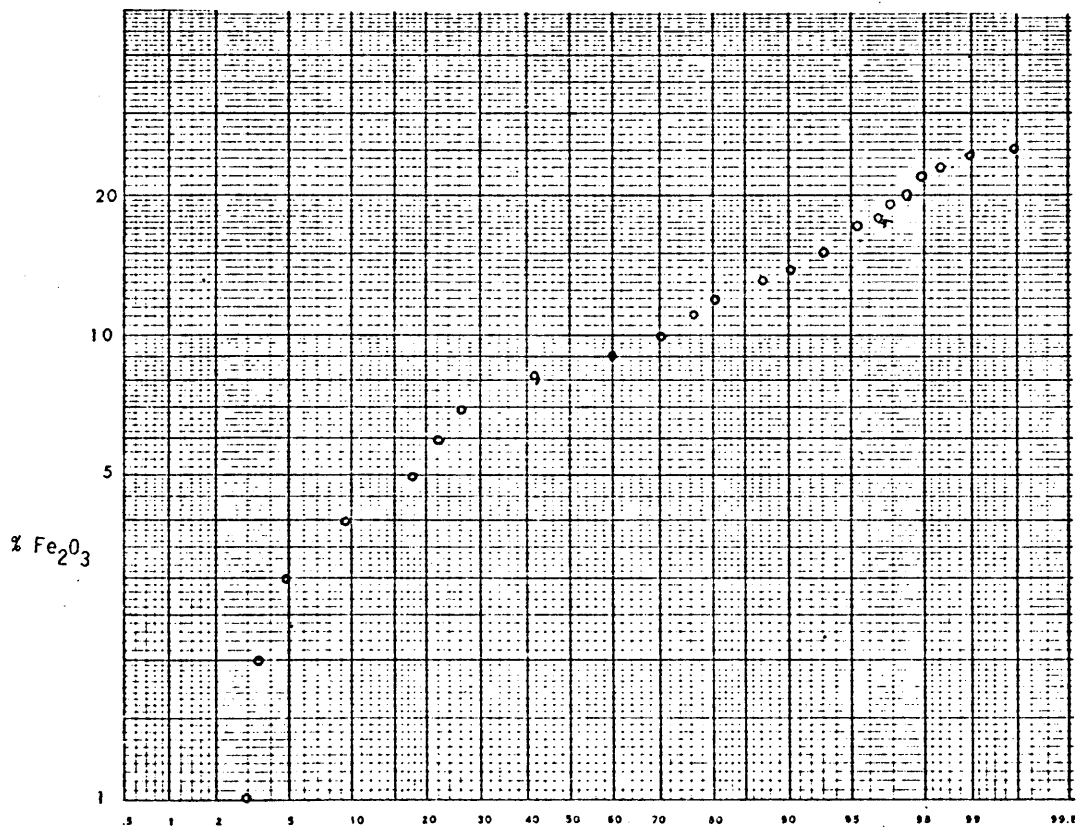


Fig. 4.2.4 Lognormaal kromme vir yster(III)oksied

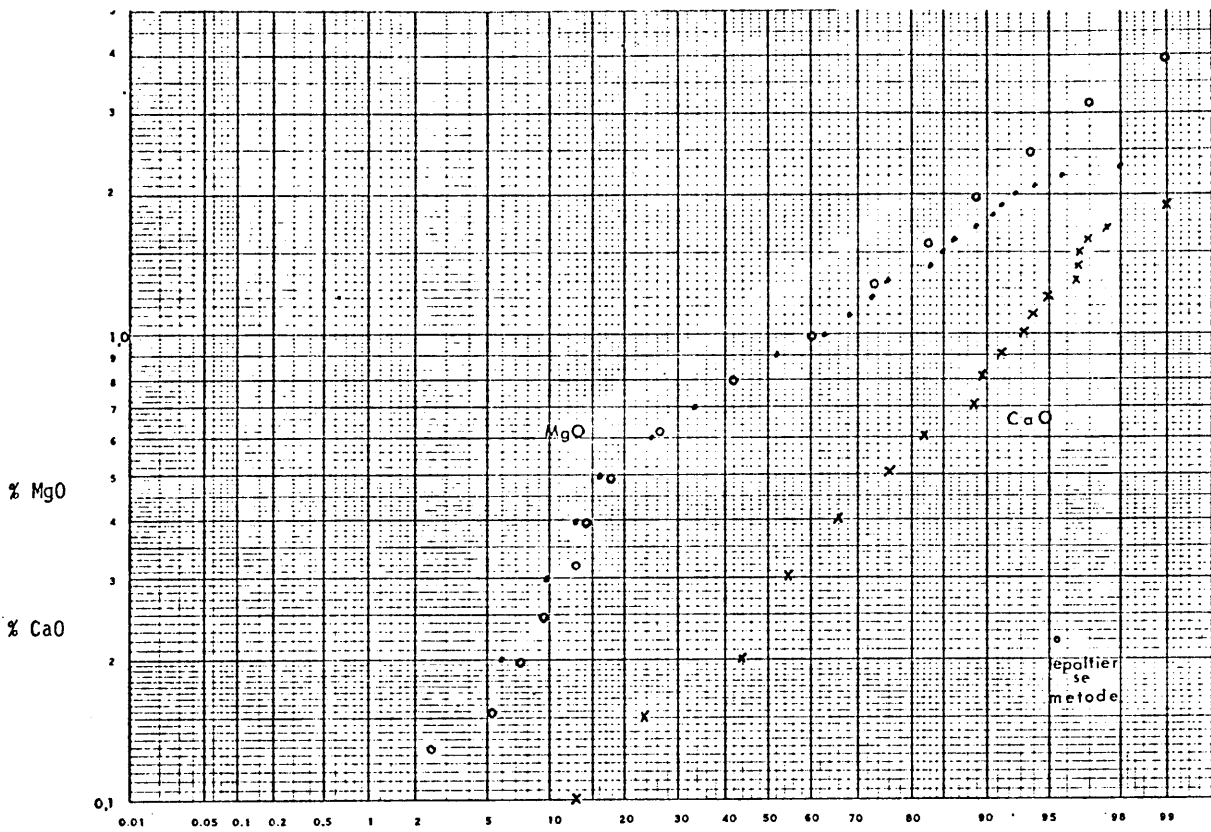


Fig. 4.2.5 Lognormaal distribusie vir kalsium- en magnesiumoksied.

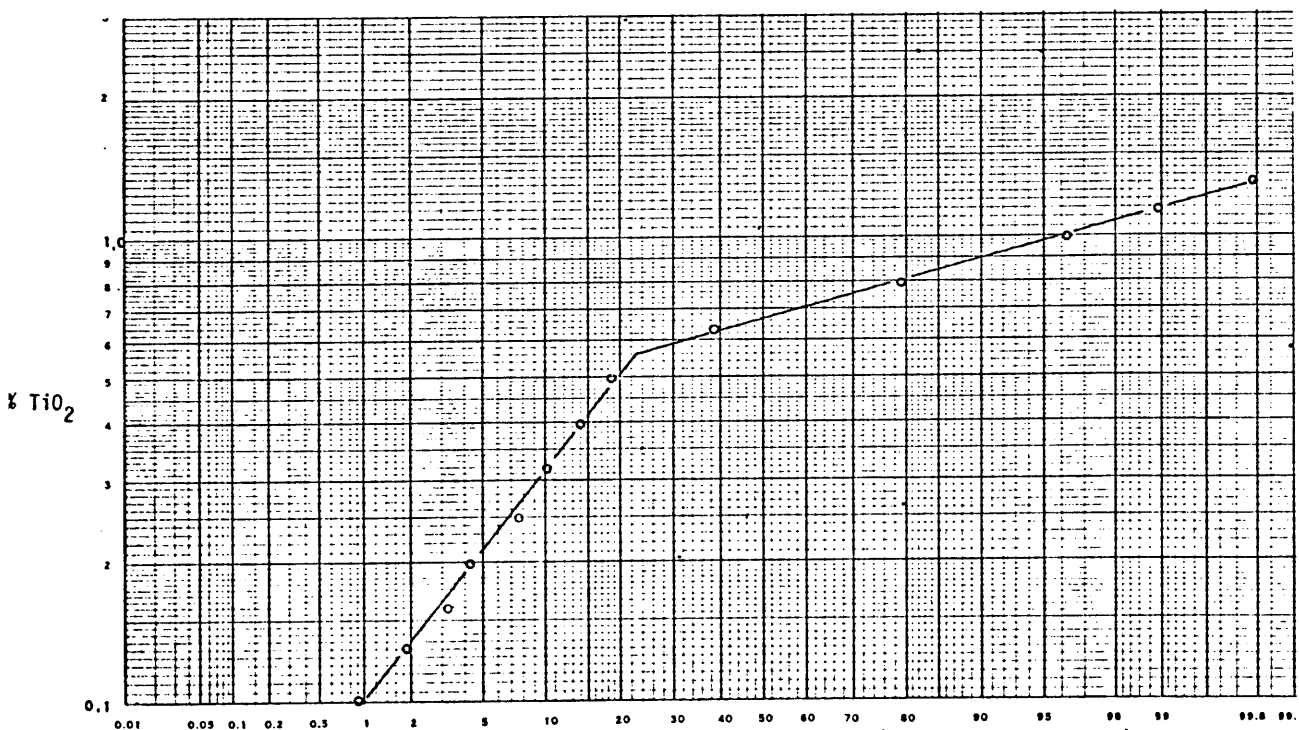


Fig. 4.2.6 Lognormaal kromme vir titaan(IV)oksied.



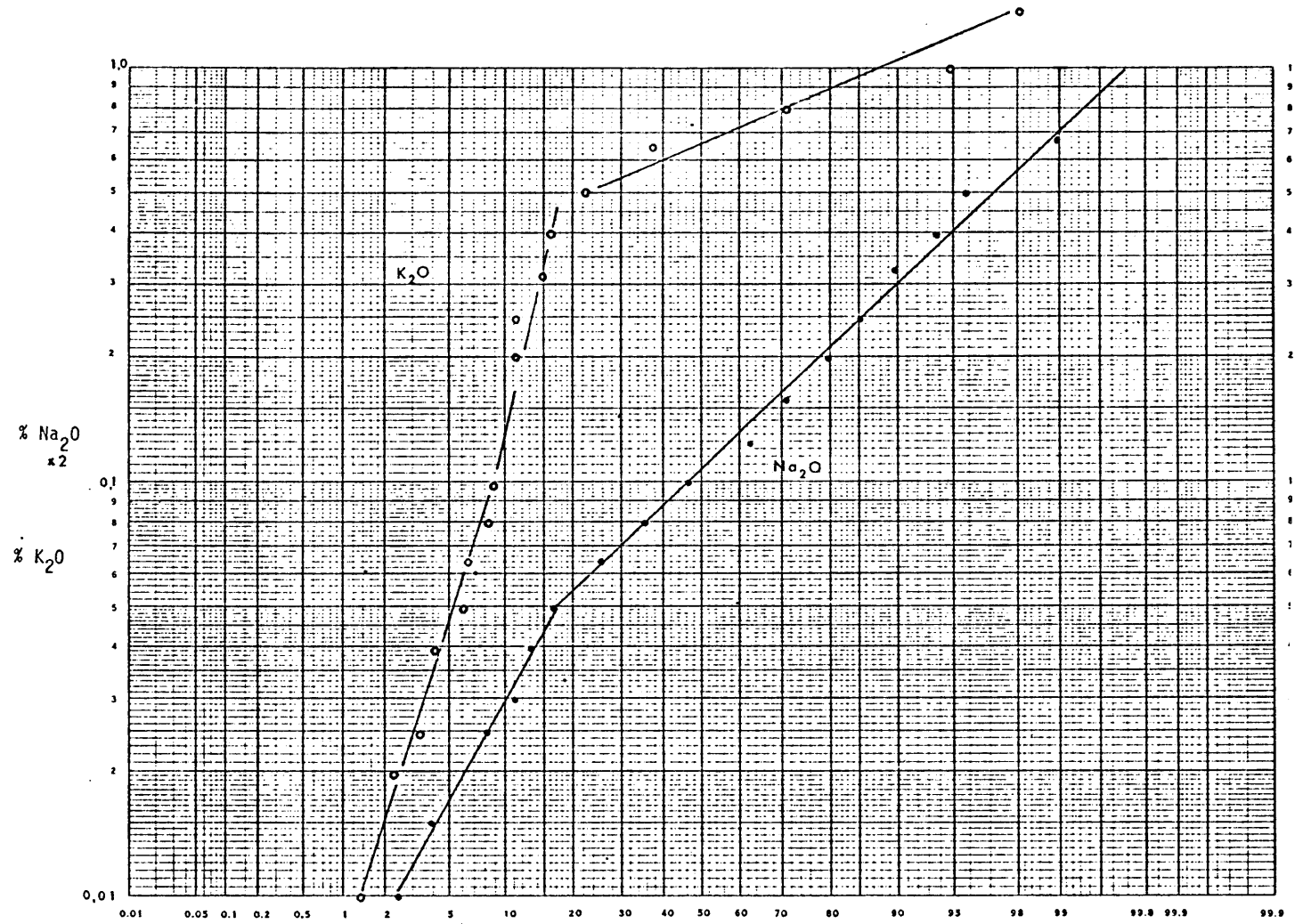
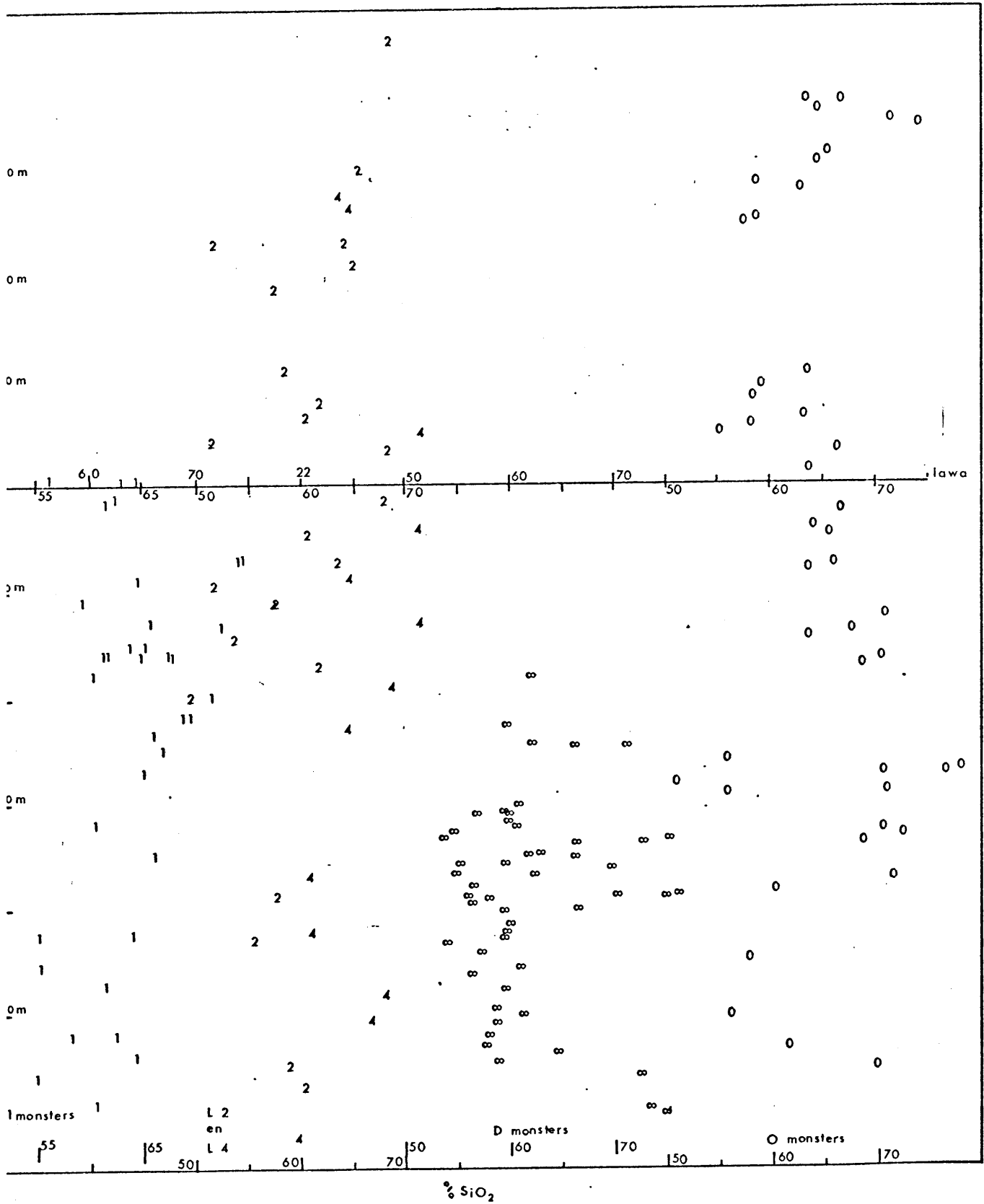
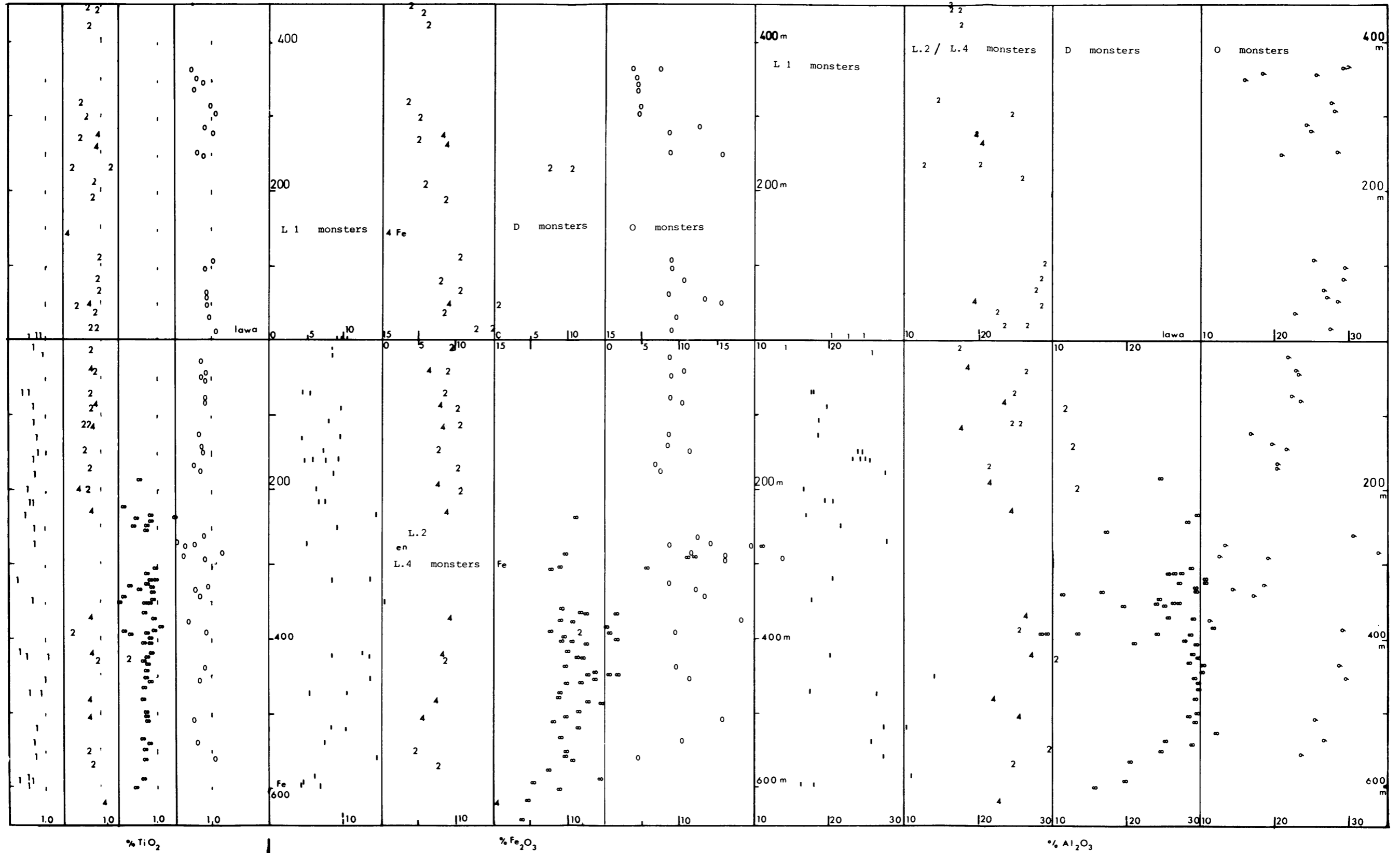


Fig. 4.2.7 Lognormaal kromme vir kalium- en natriumoksied.



Figuur 4.3.1 Verandering van silikakonsentrasie met diepte van boorgat



Digitised by the Department of Library Services in support of open access to information, University of Pretoria, 2022

fig 4.3.2 Konsentrasie afhanklikheid met horison.

Aanvanklik is die resultate as geheel gebruik — dit wil sê die totale analise.

Dit is egter gevind dat koolstof, karbonaat, water en swael-inhoude elk 'n groot verspreiding toon. Gevolglik is die som van die persentasies van  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  en  $\text{K}_2\text{O}$  tot 100 genormaliseer.

Die mangaan- en titaanoksiedinhoud is met dieselfde normaliseringsfaktor vermenigvuldig. Hierdie waardes is vir die statistiese verwerking gebruik.

Die resultate van die chemiese analises word in die bylaag gegee en die statistiese verwerking kan in tabel 4.2 gesien word.

Die titaanoksied-, fosforoksied- en mangaanoksiedwaardes toon relatief 'n groter skeefheid as wat die ander elemente toon. Gevolglik is hulle statistiese ontleding nie in detail gegee nie.

#### Resultate van die mindere elemente

	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$
Gemiddeld	0,737 %	0,113 %	0,066 %
Variansie	0,056 %	0,014 %	0,005 %
Skeefheid	1,508	3,019	4,172
Minimum	0,042	0,006	0,001
Maksimum	2,417	0,748	0,613

Die verskil tussen die skeefheid van die normale- en logaritmi-sedistribusie is in ooreenstemming met die bevinding van Ahrens (374, 378). Die afname van skeefheid is ook te wyte aan die lognormaaldistribusie van die elemente in gesteentes.

Die F- en t-toets tussen L2 en die ander monsters toon dat vir alle hoofelemente, daar statisties geen verskil is tussen



MONSTERREEKS		REKENKUNDIG						LOGARITMIES					
		L1	L2	L4	D1	O	Geheel	L1	L2	L4	D1	O	Geheel
AANTAL MONSTERS		44	30	14	51	45	184	44	30	14	51	41	184
silika	Gemiddeld	65,51	63,15	65,69	62,06	64,63	63,97	1,819	1,798	1,817	1,788	1,809	1,804
	Variansie	35,71	40,66	15,71	39,14	33,63	36,75	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
	Minimum	55,07	51,7	59,1	53,25	50,87	50,87	1,741	1,713	1,772	1,693	1,706	-
	Maksimum	78,44	78,14	71,3	75,81	76,77	78,44	1,972	1,893	1,852	1,916	1,885	-
	Skeefheid	0,34	0,36	0,03	0,90	-0,12	0,30	0,810	0,061	-0,061	0,809	-0,317	0,339
	F	1,14	-	-	1,04	1,20	-	-	-	-	-	-	-
	t	1,69	-	-	0,76	1,04	-	-	-	-	-	-	-
alumina	Gemiddeld	22,66	24,25	23,52	25,11	23,28	23,82	1,312	1,371	1,366	1,393	1,351	1,358
	Variansie	29,26	32,82	13,30	36,05	33,17	31,74	0,057	0,013	0,005	0,016	0,016	0,025
	Minimum	7,56	12,35	17,49	8,04	8,51	7,56	-0,032	1,09	1,243	0,952	0,930	-
	Maksimum	34,71	33,70	30,97	32,05	34,29	34,71	1,540	1,53	1,491	1,591	1,535	-
	Skeefheid	-0,13	-0,45	0,10	-1,39	-0,65	-0,67	-4,469	-0,86	-0,269	-1,773	-1,364	-4,264
	F	1,12	-	-	1,10	1,01	-	-	-	-	-	-	-
	t	1,21	-	-	0,63	0,71	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (totaal)	Gemiddeld	8,09	9,33	7,88	10,89	9,62	9,42	0,829	0,906	0,838	1,006	0,936	0,917
	Variansie	13,69	26,97	9,58	10,75	15,96	16,17	0,095	0,063	0,030	0,024	0,054	0,063
	Minimum	0,75	1,44	0,73	3,85	0,91	0,73	-0,125	0,158	-0,23	0,497	-0,041	-
	Maksimum	15,56	25,79	15,58	20,02	19,97	25,79	1,192	1,411	0,36	1,301	1,300	-
	Skeefheid	0,02	1,50	0,23	0,39	0,39	0,61	-1,820	-0,68	0,28	-1,047	-1,789	-1,916
	F	1,97	-	-	2,50	1,69	-	-	-	-	-	-	-
	t	1,20	-	-	1,66	0,27	-	-	-	-	-	-	-
magnesiumoksied	Gemiddeld	1,51	1,65	1,20	0,79	1,17	1,22	0,029	0,105	0,046	-0,234	-0,056	-0,051
	Variansie	3,38	1,54	0,26	0,32	0,65	1,40	0,072	0,102	0,030	0,165	0,168	0,136
	Minimum	0,16	0,25	0,59	0,06	0,01	1,01	-0,796	-0,60	-0,23	-1,222	-2,000	-
	Maksimum	11,65	5,09	2,27	2,40	3,63	11,65	1,060	0,71	0,36	0,380	0,560	-
	Skeefheid	4,51	1,26	0,97	0,77	1,29	4,72	0,733	0,02	0,165	-0,605	-2,416	-1,206
	F	2,20	-	-	4,71	2,35	-	-	-	-	-	-	-
	t	0,36	-	-	4,37	2,00	-	-	-	-	-	-	-
kalsiumoksied	Gemiddeld	0,80	0,59	0,45	0,52	0,41	0,56	-0,526	-0,500	-0,405	-0,575	-0,581	-0,540
	Variansie	2,20	0,70	0,06	0,80	0,15	0,91	0,299	0,208	0,056	0,105	0,221	0,191
	Minimum	0,02	0,06	0,16	0,07	0,01	0,01	-1,699	-1,222	-0,80	-1,155	-2,000	-
	Maksimum	8,44	3,84	0,95	4,61	2,08	8,44	0,926	0,584	-0,02	0,664	0,318	-
	Skeefheid	3,86	2,66	0,98	3,56	2,27	4,80	0,310	0,717	0,165	1,291	-1,031	0,089
	F	2,21	-	-	1,15	4,76	-	-	-	-	-	-	-
	t	0,36	-	-	0,34	1,25	-	-	-	-	-	-	-
natriumoksied	Gemiddeld	0,53	0,57	0,37	0,19	0,37	0,39	-0,458	-0,525	-0,689	-0,762	-0,607	-0,607
	Variansie	0,23	0,80	0,18	0,01	0,11	0,24	0,129	0,229	0,316	0,043	0,201	0,163
	Minimum	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	-1,301	-1,699	-2,00	-1,523	-2,000	-
	Maksimum	2,40	3,80	1,68	0,37	1,37	3,80	0,270	0,580	0,22	-0,432	0,137	-
	Skeefheid	1,96	2,98	2,41	0,40	1,74	4,07	-0,083	0,180	-0,90	-1,204	-1,116	-0,350
kaliumoksied	Gemiddeld	1,67	1,32	1,62	1,46	1,44	1,49	0,185	0,047	0,10	0,111	0,067	0,106
	Variansie	0,30	0,27	0,24	0,25	0,39	0,31	0,040	0,111	0,27	0,084	0,152	0,108
	Minimum	0,22	0,07	0,02	0,06	0,02	0,02	-0,658	-1,155	-1,70	-1,222	-1,699	-
	Maksimum	2,93	2,31	1,99	2,26	3,47	3,47	0,467	0,364	0,30	0,354	0,540	-
	Skeefheid	0,113	-0,83	-2,84	-1,29	0,04	-0,44	-2,085	-2,585	-3,54	-3,413	-2,971	-3,350

die monsters nie. Die verspreiding is sodanig, dat die monsters nie van mekaar onderskei kan word nie, behalwe in die geval van magnesium- en kalsiumoksiede. In daardie gevalle is daar 'n betekenisvolle verskil op die 0,05 breukdeel vlak. Omdat die ander elemente te min verskil sal daar nie op hierdie verskille ingegaan word nie, daar kan net op gewys word dat die monsters met hoë magnesium- of kalsiuminhoud, altyd 'n hoë karbonaatinhoud ook het. Dus is die twee elemente nie net vanaf die kleiminerale afkomstig nie. Die gemiddelde waardes word in tabel 4.3 vergelyk met die gepubliseerde waardes van Degens (382), El Wakeel en Riley (383) en Turekian en Wedepohl (384).

Tabel 4.3 Vergelyking van resultate (vir karbonaat, koolstof ensovoorts gekorrigeer) met gepubliseerde waardes (persentasies).

	Hierdie werk	Degens	El Wakeel	Turekian
SiO <sub>2</sub>	64,0	61,8	61,52	53,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,8	17,25	18,12	10,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Totaal)	9,4	7,5	9,09	8,4
MgO	1,22	2,24	3,19	3,4
CaO	0,56	0,52	1,00	4,1
Na <sub>2</sub> O	0,39	1,46	1,98	5,4
K <sub>2</sub> O	1,49	3,63	3,23	3,0
TiO <sub>2</sub>	0,737	0,72	0,90	0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,113	0,19	0,33	0,26
MnO	0,066	Spoor	0,64	0,86

Die verskille tussen hierdie resultate is gering, behalwe in die geval van alumina, magnesium en die alkaliese elemente.

Die gemiddelde waardes van die totale analise vir 204 monsters kan in tabel 4.4 gesien word. Geen korreksies is vir koolstof, swael, water of karbonaat aangebring nie.

Tabel 4.4 Gemiddelde waardes vir die skalies van die Groep Pretoria (persentasies)

SiO <sub>2</sub>	59,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8
MgO	1,11
CaO	0,55
Na <sub>2</sub> O	0,33
K <sub>2</sub> O	1,29
TiO <sub>2</sub>	0,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,100
MnO	0,063
C	0,710
CO <sub>2</sub>	0,48
S	0,13
H <sub>2</sub> O+	4,44
H <sub>2</sub> O-	0,33

#### VARIASIEDIAGRAMME

In stollingsgesteentes ontstaan differensiasie gedurende die stollingsproses met 'n gepaardgaande samestelling van die gepresipiteerde gesteente. Hierdie verandering kan deur 'n variasiediagram voorgestel word. Dit is 'n grafiek waar elke belangrike element of elementoksied teen 'n geskikte veranderlike gestip word. Aangesien SiO<sub>2</sub> meestal die hoogste massa-inhoud van die meeste gesteentes het, word baie variasiediagramme met massapersentasie SiO<sub>2</sub> as onafhanklike veranderlike gegee. Daar moet egter in gedagte gehou word dat by die vertolking van 'n variasie diagram, silika se toename 'n noodgedwonge afname van die ander element(e) teweegbring, afgesien van enige genetiese

veranderings soos differensiasie en ander prosesse.

Ander tipe variansiediagramme kan gebruik word. Die kombinasie van die volgende oksiedes ( $(\frac{1}{3} \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O}) - (\text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$ ) is deur Larsen (386) gebruik om die willekeurige samestelling van verskillende gesteentes uit 'n bepaalde petrografiese gebied met mekaar te vergelyk.

In Fig. 4.4.1 word die Larsen diagram gegee. As hierdie kromme met die gepubliseerde figuur van Larsen vergelyk word, is dit nie so gelykmatig as die kromme van Larsen nie en is die posisie relatief tot die basiese komponent meer na links verskuif. Dit kan te wyte wees aan die hoër yster(III)-inhoud van die skalies relatief tot die monsters deur Larsen gebruik. In Fig. 4.4.1 word die enkele waardes van die ysterhoudende monsters in die inlasgrafiek gegee.

#### 4.5 HOOFELEMENTE

Om die elemente te vergelyk, is verskeie variansiediagramme opgestel. In die volgende onderafdelings word elke element individueel bespreek.

##### 4.5.1 SILIKON

Dit is bekend dat die silika-inhoud met magmatiese differensiasie toeneem na boontoe. By skalies vind 'n silikaverryking plaas as sand saam met die kleiminerale presipiteer.

Die skalies se silika inhoud varieër tussen 50,9 en 78,4 persent sodat die Nockoldsfunksie (388) meestal positief is.  $(\frac{1}{3} \text{Si} + \text{K})$  is groter as  $(\text{Mg} + \text{Ca})$ . Soos in Fig. 4.5.1 gesien kan word, is daar 'n egalige toename van die silika-funksie van Nockolds. Alleen die monster L2,1D en O is gestip om te vermy dat die grafiek oorvol met puntpare word.

'n Algemene neiging is deur 'n onderbroke lyn aangetoon. Dit is opmerklik dat sommige monsters meer silika het as wat die algemene neiging toon; meestal is dit monsters met



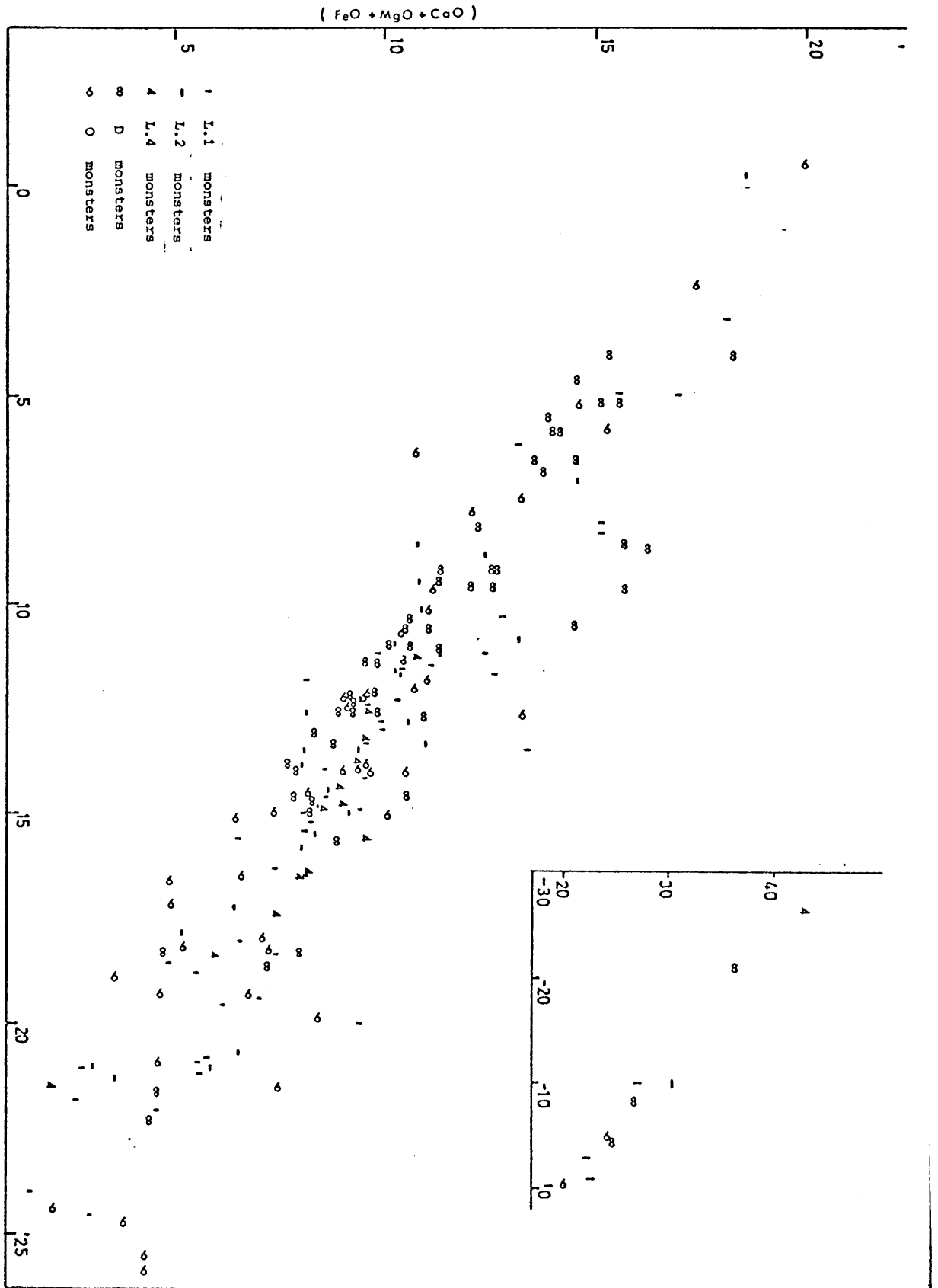


fig 4.57, Variasi diagram - Larsen funksie.

'n lae kaliuminhoud, en is hierdie puntpare dus onderstreep. Die afwyking mag te wyte wees aan 'n verhoging in kwartsinhoud relatief tot die kleiminerale.

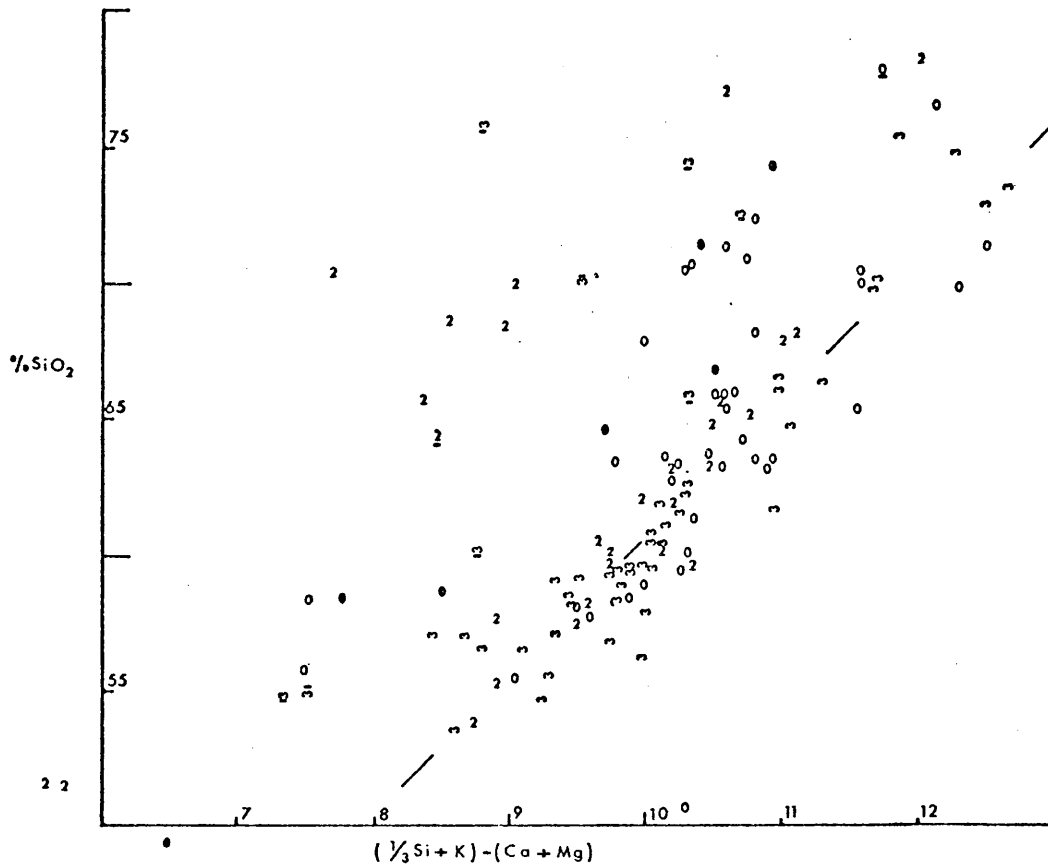


fig. 4.5.1 Variasie diagram - Nockold funksie.

Engelbrecht (390) wys op die tydsiklusse gedurende die vorming van die skalies en verklaar die vorming van die verskillende sandsteenlae weens die vlakwateromgewing.

As die bekke weer verdiep, sak die sanderige lae saam met die bekkenbodem en vorm die gewone kleisediment om later die minder kwartsitieseskalie te vorm.

Hierdie siklusse gee dus aanleiding tot die verskillende silika-inhoude van die skalies.

#### 4.5.2 ALUMINIUM EN YSTER

Alle kleiminerale bevat aluminium in hulle kristalroosters. Weaver (387) gee 'n oorsig van die chemie van kleiminerale en gee die analise van elke kleitipe.

Goldberg en Arrhenius (389) vind dat die aluminiumhoud van kleisedimente vanaf die Stille Oseaan 'n klein variasie om die gemiddelde waarde van stolrotse toon en stel voor dat aluminium die hoofsaaklike element in die aluminosilikaat mineraal is, met minder as 1 persent daarvan uitruilbaar. Dit word dus gebruik as 'n indeks van die kleifraksies in sedimente.

In Fig. 4.5.2 word die variasiediagram vir aluminium gegee. Die aluminiumoksied neem in die algemeen af met toename in silikakonsentrasie. Die lae waardes wat onderstreep is, is monsters met 'n hoë ysterinhoud.

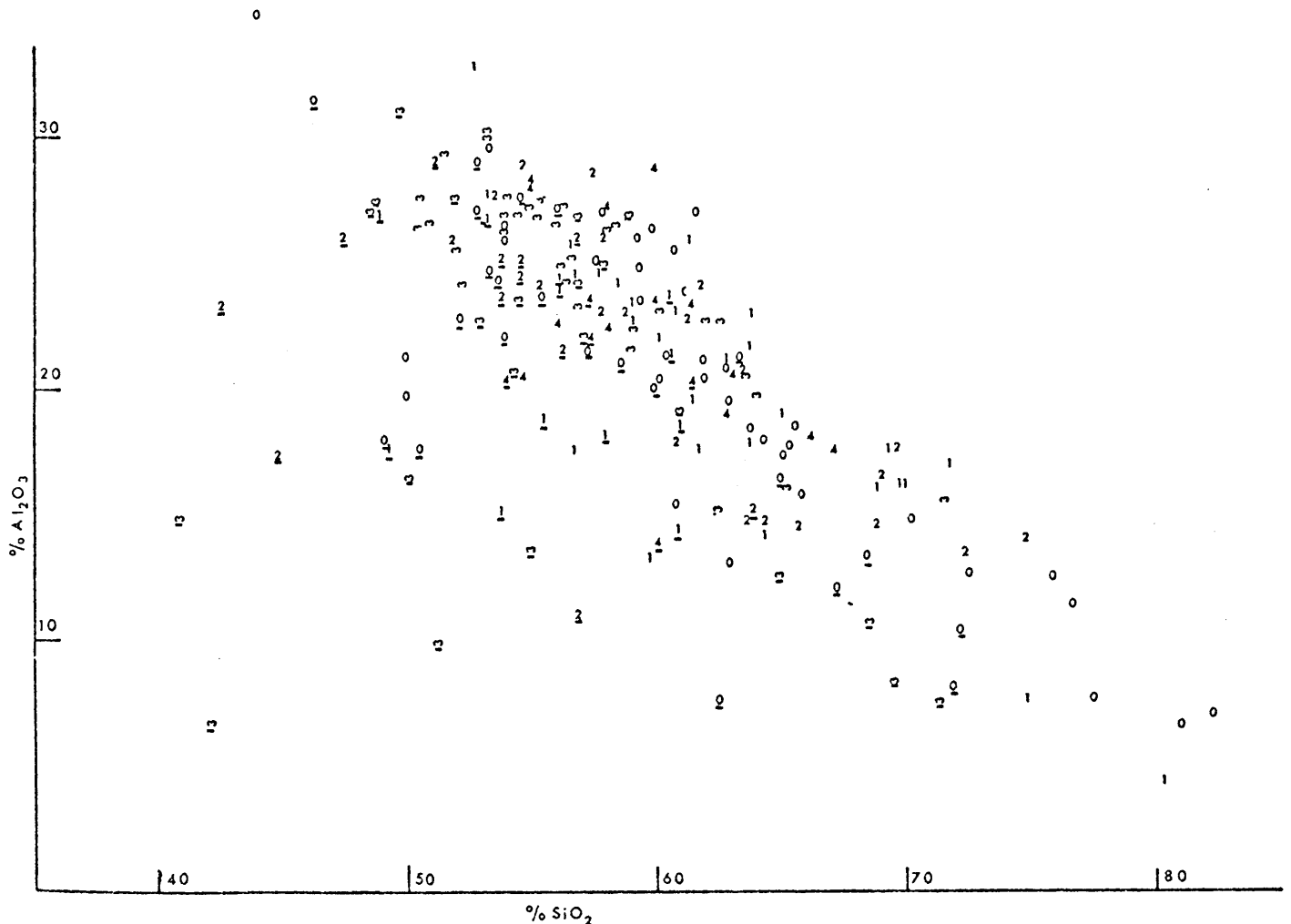


Fig. 4.5.2 Variasiediagram van alumina met silika

'n Regressie analise is op hierdie data (oorspronklike analitiese resultate) uitgevoer met behulp van die standaard BMD 02 R rekenaarprogram. 'n Korrelasiekoëffisiënt van 0,4376 met 'n F verhouding van 47,8 word verkry as  $\text{SiO}_2$  die afhanklike veranderlike teenoor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is. Met behulp van die program is getoon dat yster die volgende belangrike onafhanklike veranderlike is en as dié by die meervoudige regressie ingebring word, verbeter die korrelasie na 0,91 met 'n F-verhouding van 760. Hierdie verbetering toon dat daar 'n genetiese verband tussen aluminium en yster is. As die gekorrigeerde analitiese waardes gebruik word, word 'n 0,78 korrelasie met F-verhouding van 285 direk vir alumina tot silika verkry.

As die yster(III)oksied na die aluminiumoksiedekwivalent verwerk word en  $\text{SiO}_2$  dan teen  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,638 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$  vergelyk word, word 'n korrelasie van 0,87 en  $F = 603$  verkry.

As die karbonaat-gecorrigeerde waardes gebruik word en die prominente ysterryke ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$ ) en kwartsitiese monsters ( $\text{SiO}_2 > 78\%$ ) nie in aanmerking geneem word, dan word 'n korrelasie van 0,977 met  $F = 3140$  verkry. Hierdie is 'n uitstekende passing.

In Fig. 4.5.3 word hierdie variasiediagram gegee. Die grafiek is tweedelig geteken, te wete L1, L2 en L4 in een kromme en O en LD monsters as tweede grafiek, om sodoende te verhinder dat die grafiek te vol geprop word. Die uitskieters wat onderstreep is, is hoog in magnesium. Die drie L1 uitskieters is hoog in yster. Dus is nie net aluminium deur die yster(III)ione in die mineraal vervang nie, maar is die silikapersentasie weens die oormaat ysteroksied ook verlaag.

Die vervanging van aluminium deur yster is reeds deur Hirst (391) voorgestel. Daarvolgens kan yster(II) en yster(III) respektiewelik vir magnesium(II) en aluminium(III) in kleimineraal-roosters vervang. Nie net is vervanging belangrik nie, maar kan yster ook op die oppervlakte van mineraal-

partikels vorm. As die variasiediagram, Fig. 4.5.2 met die kromme in Fig. 39 van Fourie (376) vergelyk word dan is dit duidelik dat skalies 'n heelwat duideliker neiging toon.

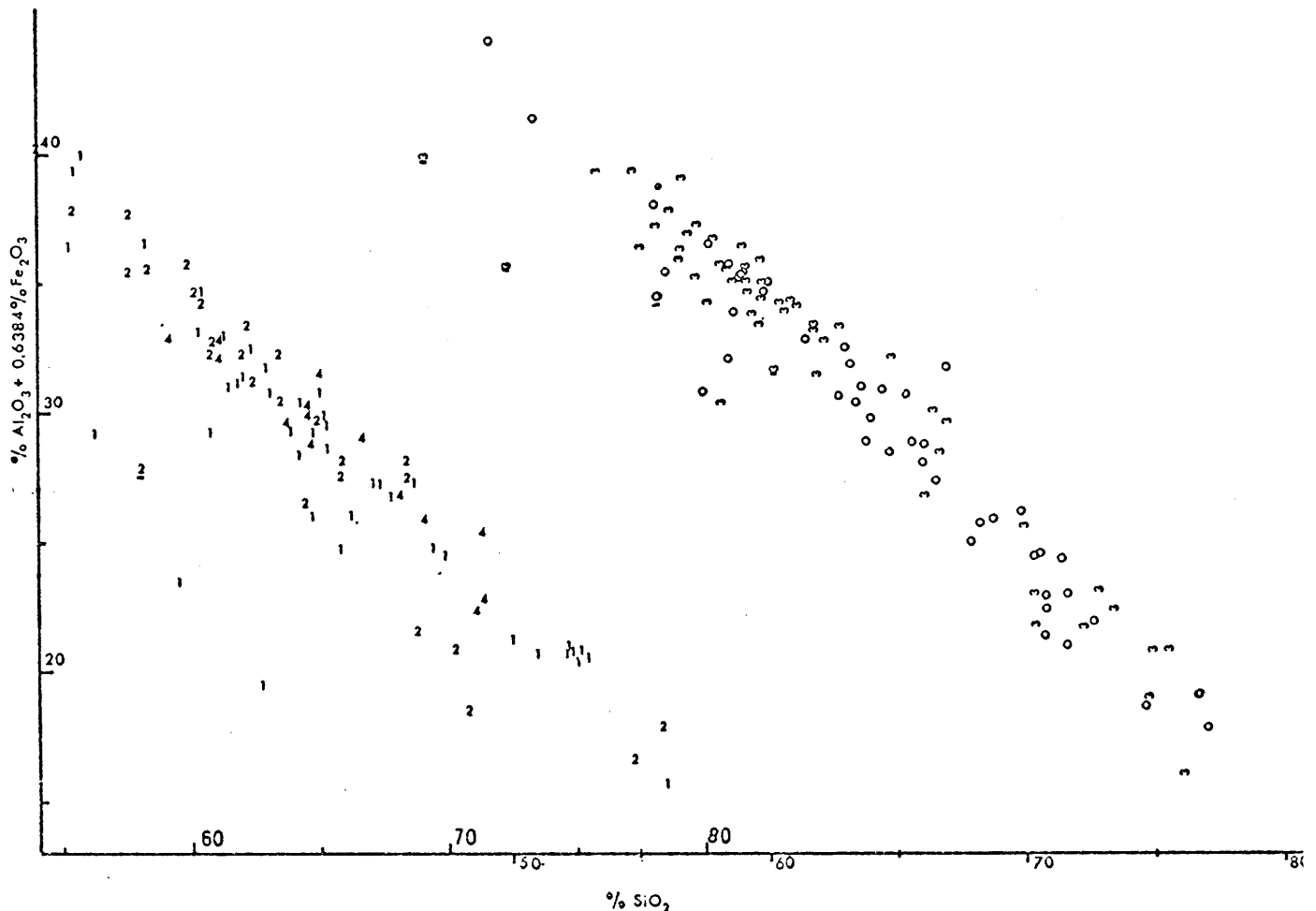


Fig. 4.5.3 Variasie van alumina-+ ysterekwivalent met silika

Deur 'n regressie-analise van  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tot  $\text{SiO}_2$  te maak, word 'n korrelasie van 0,4168 met 'n sinvolle  $F = 38,27$  verkry. In die geval is die helling  $-0,245$  in vergelyking tot die helling van  $-0,313$  in Fig. 4.5.2. Dit is heelwat platter as in laasgenoemde geval.

#### 4.5.3 MAGNESIUM EN KALSIUM

Daar is twee-en-dertig monsters met 'n redelik hoë karbonaathoud ( $> 0,5\%$ ); hierdie karbonaat is meestal met 'n hoër kalsium of ysterinhoud gekoppel.

Geen korrelasie kon tussen magnesium en yster(III)oksied of silika verkry word nie. Die korrelasiekoëffisiënt was 0,09 ( $F = 1,6$ ) en 0,05 ( $F = 1,3$ ) respektiewelik wat toon dat die korrelasie onbeduidend is.

#### 4.5.4 ALKALI ELEMENTE, NATRIUM EN KALIUM

Die huidige stand van kennis in verband met kleiminerale, is sodanig dat daar nie sekerheid is oor watter van hierdie twee elemente met spesifieke kleiminerale geassosieer is nie. Die faktor van ionuitruiling bring ook mee dat meer van die alkalimetale in die klei aangetref word as wat nodig is vir die strukturele posisies.

Welby (392) toon aan dat natrium, in teenstelling met kalium, 'n geringe neiging het om in 'n kleimineraal opgeneem te word. Die K/Na verhouding is dus nie net afhanklik van die samestelling van die oplossing waaruit die sediment gevorm het nie, maar ook van die soort kleimineraal. Omdat geen mineralogiese studie van die monsters gemaak is nie, dien dit geen doel om 'n variasiediagram te stip nie. Natrium korreleer nie met silika nie ( $F = 1,7$  wat onbeduidend is) maar kalium toon 'n geringe korrelasie van 0,24 ( $F = 11,14$ ). Die helling van die regressie lyn is  $-0,02$ , wat baie klein is. Dit is in teenstelling met die stollingsgesteentes, waar 'n duidelike positiewe regressielyn verkry word (Fourie bls. 126).

#### 4.5.5 TITAAN

Titaan mag volgens Correns (393), as kolloïdale en fynverdeelde verweringsproduk, met verskil in afbraakgraad of selfs as vulkaniese as, in 'n see of meer beland. Die toevoer van alle bronne van titaan varieer met tyd en Correns waarsku daarteen om titaanhoud as indeks van sedimentasietempo te gebruik.

Vinogradov en Ronov (394) vind dat in 'n sedimentasiebekken 'n afname in titaanhoud toon dat daar 'n toename in

presipitasiediepte was. As toets van hierdie hipotese is tien opeenvolgende monsters van die 1D reeks Nr. 27 tot 39 geneem en  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{TiO}_2$  teen afstand onderkant die lawa geteken. Aangesien die skalielaag nie meer as 60 m dik is nie, kan aangeneem word dat die bekkendiepte redelik konstant gebly het. Die verhouding  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sowel as  $\text{TiO}_2$  bly egter nie konstant nie en verander ook nie sinkronies nie. Dus kan die teorie van Vinogradov en Ronov nie aanvaar word nie. Die gegewens word grafies in Fig. 4.5.4 gegee.

Wakeel en Riley (383) vind dat daar 'n lineêre verband tussen die titaanoksied en totale yster(III)oksiedinhoud van resente marinesedimente is. In die skalies van die Groep Pretoria is die korrelasiekoëffisiënt van die regressie lyn 0,27 en  $F = 16$ . Dit toon op 'n mate van passing, maar die passing is nie baie suksesvol nie. In Fig. 4.5.5 word die variasiediagram gegee; hieruit is dit duidelik dat die korrelasie swak is.

Dit is opmerklik dat die titaaninhoud van die monsters met hoë ysterpersentasie laer as die gemiddelde vir die monsters is. Die monsters wat van die skalies in die dolomiet geneem is, bevat daarenteen meer titaan maar baie minder yster.

#### 4.5.6 MANGAAN

Mangaan word relatief tot stolrotse verryk gedurende sedimentasie. Die variasie van die mangaankonsentrasie is groter as enige ander hoofbestanddeel. Hierdie variasie is waarskynlik daaraan toe te skryf dat mangaan 'n toevallige onsuiverheid is en hoofsaaklik as diskrete ferro-mangaan minerale voorkom. El Wakeel en Riley (383) vind dat in resente diepseesedimente word die mangaan hoofsaaklik in die kleifraksie van 'n sediment aangetref en dat die kalksteenagtige gedeelte minder mangaan bevat. Die kleifraksie toon 'n lineêre verband tussen mangaan en yster, met 'n drumpelwaarde van 6,58 persent  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

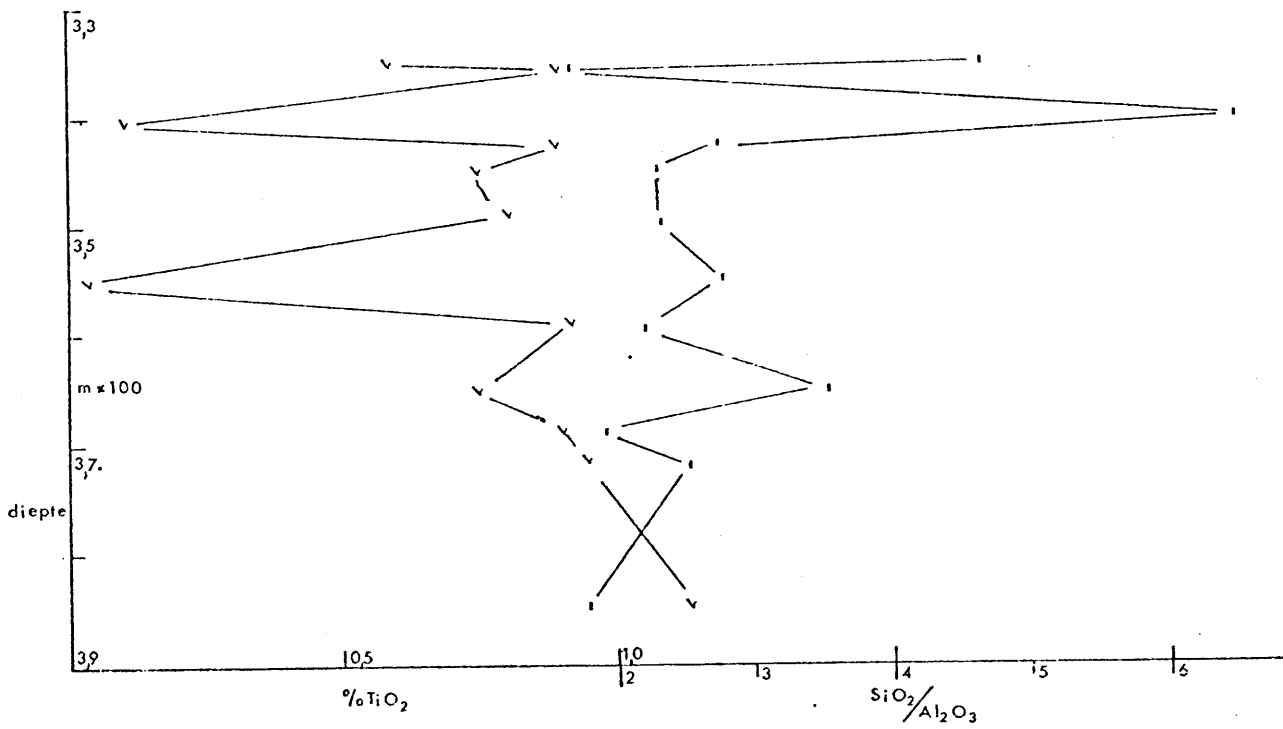


fig 4.5.4. TOETS van hipotese.

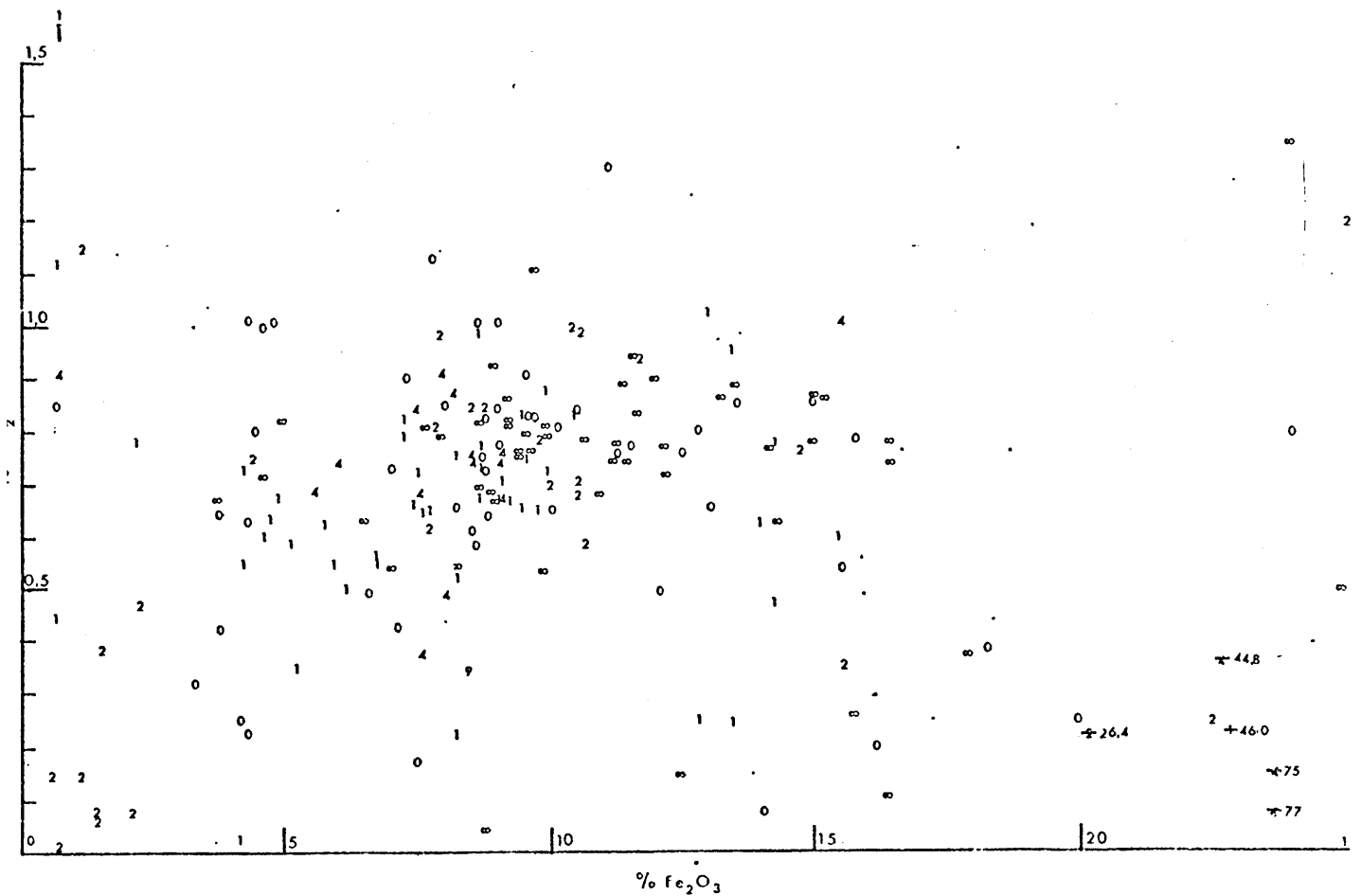


fig 4.5.5. Variasie diagram van titaan met yster(III)oksied.



Die skalies van die Groep Pretoria, toon 'n geringe korrelasie tussen mangaanoksied en totale yster(III)oksied. Die variasiediagram word in Fig. 4.5.6 gegee. As hierdie waardes met die stollingsgesteentes van die Bosveld (Fourie bls. 164) vergelyk word, dan is die mangaaninhoud van dieselfde orde. In resente seesedimente is die mangaaninhoud wesentlik hoër 0,4 - 2,8 persent MnO, volgens El Wakeel en Rilèy (383), en 0,11 - 4,5 persent MnO volgens Goldberg (389). Die verryking is feitlik 'n faktor 10, relatief tot stollingsgesteentes.

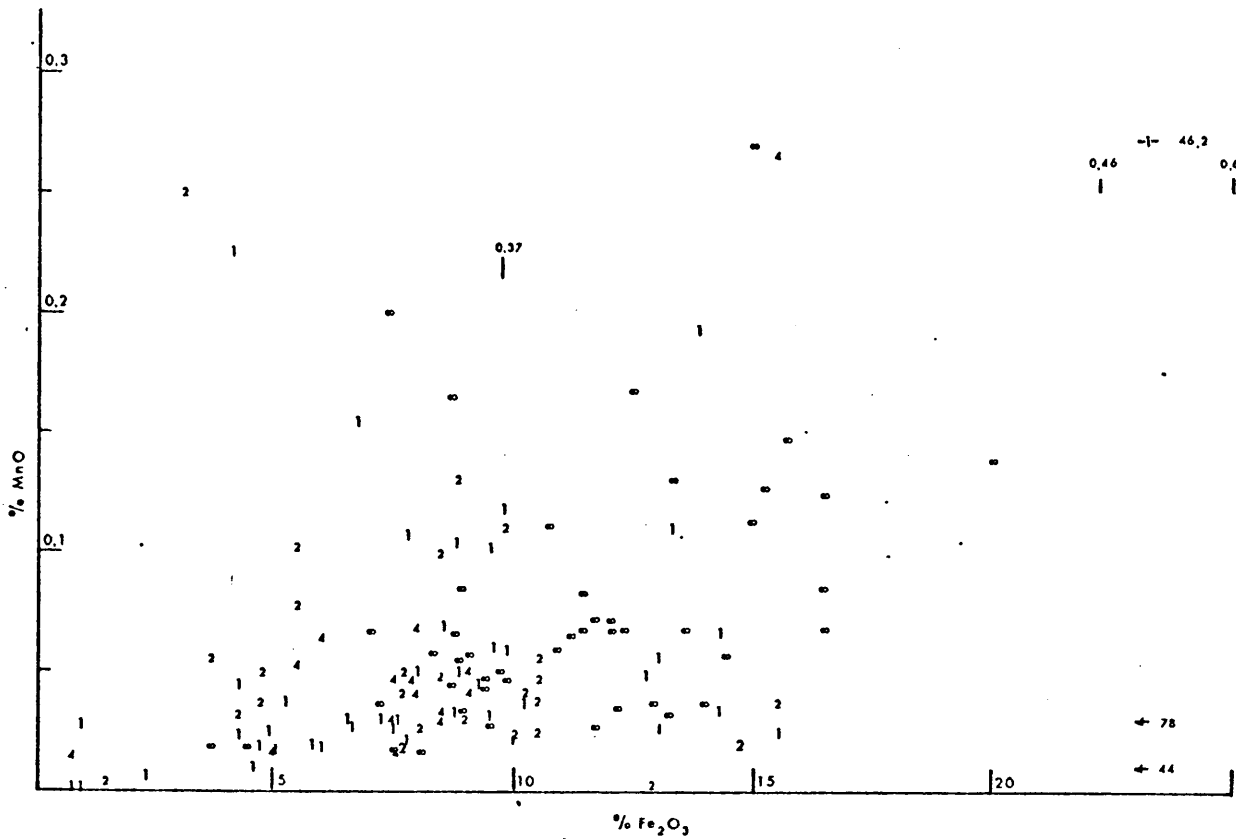


Fig. 4.5.6 Variasie diagram van mangaanoksied met yster(III)oksied

In die Groep Pretoria se skalies is nie sulke hoë mangaanoksiedkonsentrasies gevind nie. Dit kan verklaar word deur die afwesigheid van seelewe, wat mangaan opneem as 'n essensiële lewenselement om dan uiteindelik op die seabodem te kan versamel.

#### 4.5.7 FOSFOR

Volgens Arrhenius behoort daar 'n korrelasie tussen mangaan en fosfor te wees omdat hulle in gesuspendeerde of opgeloste vorm saam in 'n oksiderende omgewing presipiteer. Weens marine-ontbinding word mangaan vrygestel - veral met vulkaniese aksie - om dan met die opgeloste fosfor te verbind en te presipiteer. Ysterhidroksied dra ook by tot die fiksering van die fosfaat. In die moderne, seeleweryke oseane, vind Revelle (395) 'n lineêre verband tussen mangaan en fosfaat in veral globigerinaryke slikke.

Geen sodanige korrelasie kon vir die Groep Pretoria gevind word nie. Met totale ysteroksied is 'n korrelasiekoëffisient van 0,23,  $F = 10$ , verkry met helling 0,048. Dit is nie voldoende om 'n grafiese voorstelling te regverdig nie. Tot titaan sowel as silika word nog swakker korrelasies verkry.

#### 4.6 MINDERE ELEMENTE

Die mindere elemente in stollingsgesteentes word meestal aangetref in 'n matrys waar die besondere metaalioon in pas weens sy inherente ionstraal sowel as sy elektronegatiwiteit. Hierdie faktore sowel as die kation se konsentrasie in die magma, bepaal uiteindelik die konsentrasie van die mindere elemente in 'n gesteente.

By sedimente geld die faktor van konsentrasie ook, maar moet addisionele faktore soos pH, temperatuur, druk en samestelling van die wateroplossing in aanmerking geneem word. By kleiminerale vind sorpsie, ionuitruiling en oppervlaktepresipitasie plaas. Krauskopf (396) toon aan, dat al hierdie faktore onvoorspelbare konsentrasies van die mindere elemente gee.

Hieropvolgende sal net enkele aspekte van sekere elemente aangetoon word.

## BERILLIUM

Berillium se gemiddelde konsentrasie in die skalies is 1,94. Vier waardes bokant  $4 \mu\text{g g}^{-1}$ , te wete 4,7; 6,0; 7,0 en 40,3 is aangetref. Laasgenoemde is 'n besonder hoë waarde maar in die literatuur is waardes van 18-72  $\mu\text{g g}^{-1}$  Be vir mikro-klienpegmatiet, en ander hoër waardes deur Solodov (397) aangegee.

Die waarde vir die skalies van die Groep Pretoria is in ooreenstemming met gepubliseerde waardes van 1-2  $\mu\text{g g}^{-1}$  vir die skalies van die Appenynse Alpe in Italë. Vir skaliemonsters vanaf die Sayanberge in die U.S.S.R. word 'n waarde van 2  $\mu\text{g g}^{-1}$  deur Slepnev (398) aangegee.

## LITIUM

In hierdie ondersoek is die gemiddelde litiuminhoud van die Pretoria skalies as 36,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  met 'n taamlik wye verspreiding van waardes bepaal. Dit is minder as wat Keith en Degens (399) vir varswatersedimente verkry het.

Die Li/Na<sub>2</sub>O verhouding toon groot variasies met 'n redelike groot afwyking as die natriumkonsentrasie gering is. Die Li/MgO verhouding toon 'n groter gelykvormigheid.

## RUBIDIUM

Die gemiddelde waarde van Rubidium is  $87,3 \pm 4,53$  met 'n minimum van 2 en maksimum van 280  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Die verhouding Rb/K<sub>2</sub>O behoort redelik konstant te wees (Liebenberg, Fig. 42) maar in die geval van die skalies moet die affiniteit van die kleiminerale vir rubidium in aanmerking geneem word.

In hierdie ondersoek is K/Rb verhoudings tussen 100 en 250 verkry. Heier en Adams (400) vind 'n gemiddelde K/Rb verhouding van 150. Reynolds (401) toon dat illiet feitlik

'n driemaal groter K/Rb-verhouding het as mikroklien. Die monsters wat hy gebruik het, was afkomstig van karbonaat gesteentes; die karbonaat is in soutsuur opgelos en die residu is dan vir die minerale en hulle samestelling ondersoek. Hierdie verskil verklaar moontlik die groot variasie van die kalium-rubidiumverhoudings wat in die skalies aangetref is.

#### SESIUM

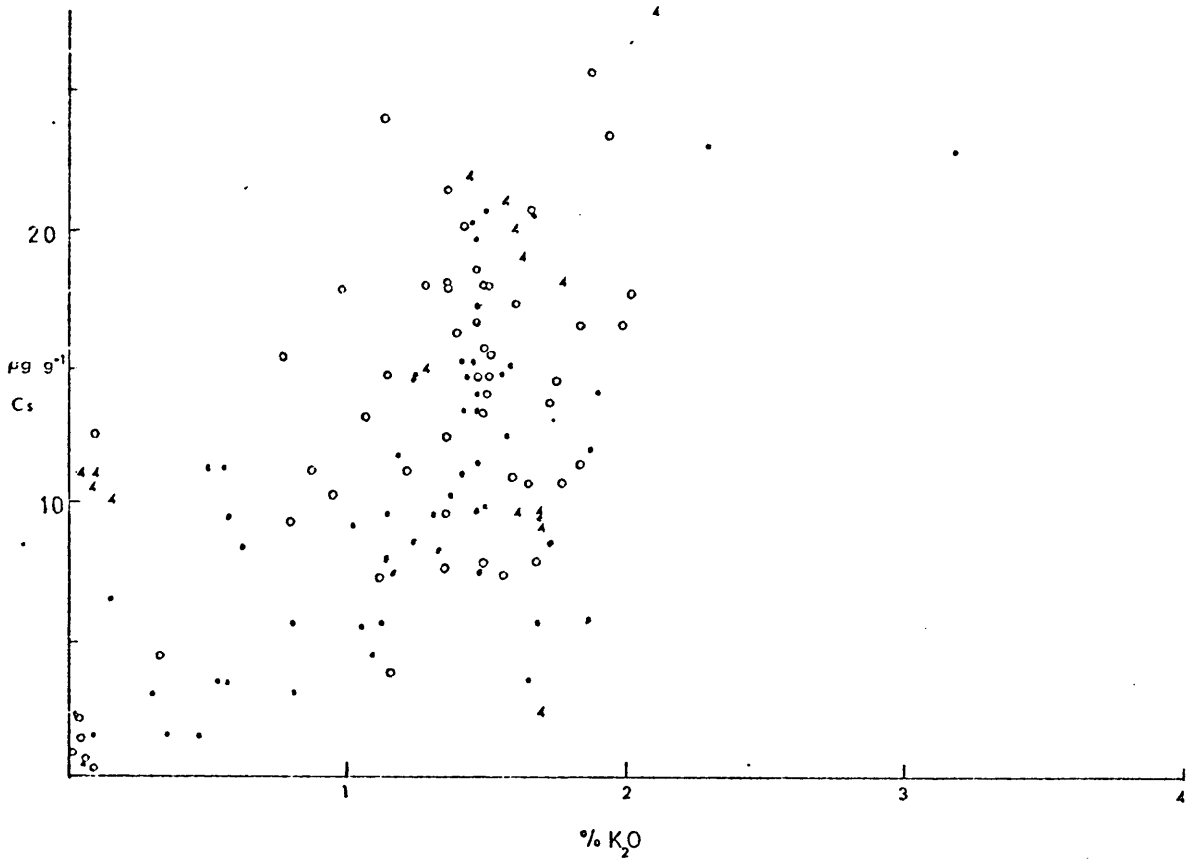
Die gemiddelde waarde vir die sesiuminhoud van die skalies is 12,0 met 'n kleinste waarde van 0,10 en grootste waarde van 39,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Hierdie waarde stem in 'n mate ooreen met die waarde, wat deur Horstmann (405) gerapporteer is. Vir kaoliniet vind hy gemiddeld 14  $\mu\text{g g}^{-1}$  en vir gemengde laag kleiminerale 'n gemiddeld van 17  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

In Fig. 4.6.1 kan die variasiediagram vir sesium relatief tot kaliumoksied gesien word. Daar is 'n neiging tot proporsionaliteit tussen die twee elemente. Die relatiewe verhouding tussen rubidium en sesium word in Fig. 4.6.2 getoon.

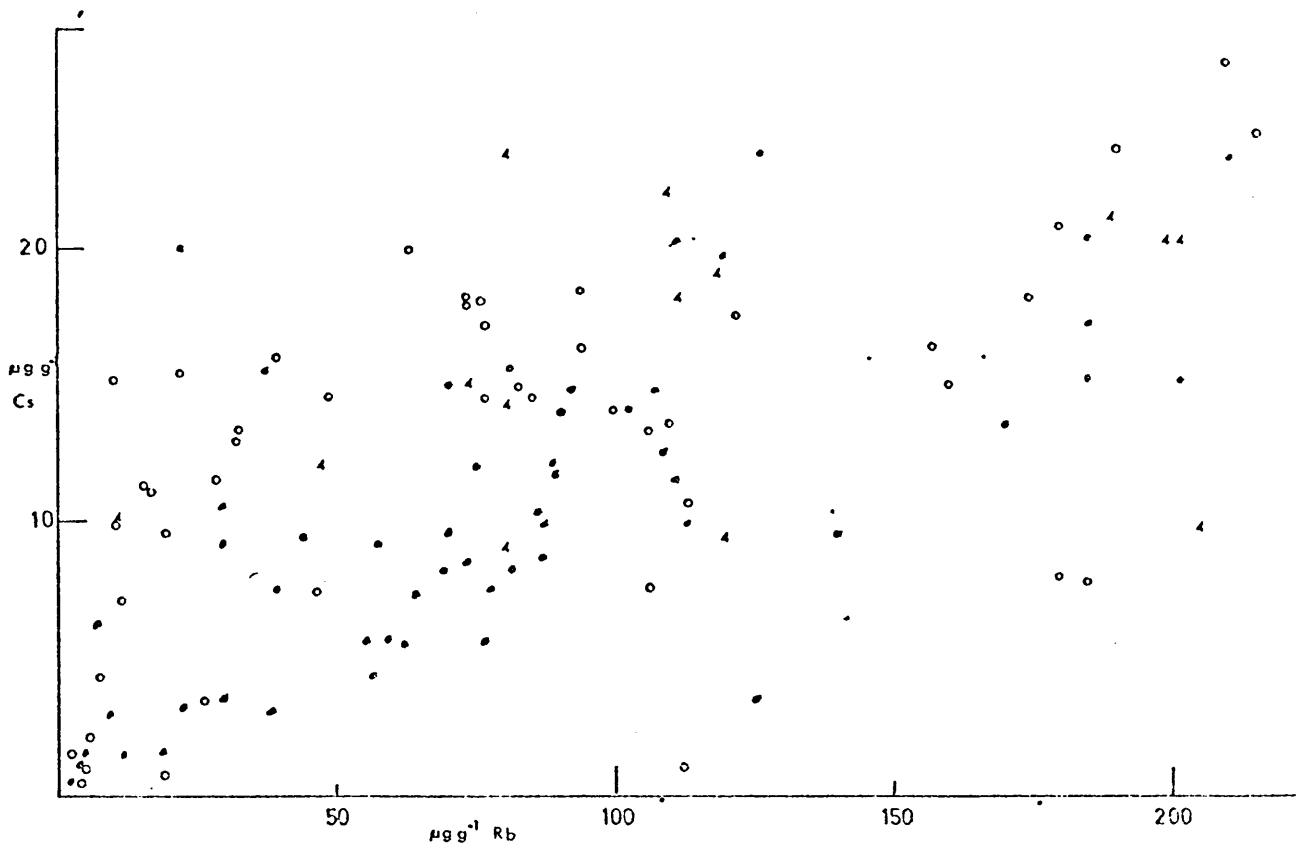
Die groter verdeling van puntpare is toe te skryf aan die verskillende kleiminerale met hulle verskil in ioonuitruil-vermoë.

#### SIRKONIUM EN HAFNIUM

Die sirkoniuminhoud lê versprei tussen 4,0 en 207  $\mu\text{g g}^{-1}$  met 'n gemiddelde waarde van 93,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Die hafnium toon 'n gemiddelde inhoud van 1,93  $\mu\text{g g}^{-1}$  en strek vanaf 0,10 tot 13,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Dit gee 'n gemiddelde verhouding vir Zr/Hf van 48,3. Hierdie verhouding vergelyk goed met die graniete en granofiere soos deur Fourie (376) bepaal en die waardes word in die volgende tabel gegee.



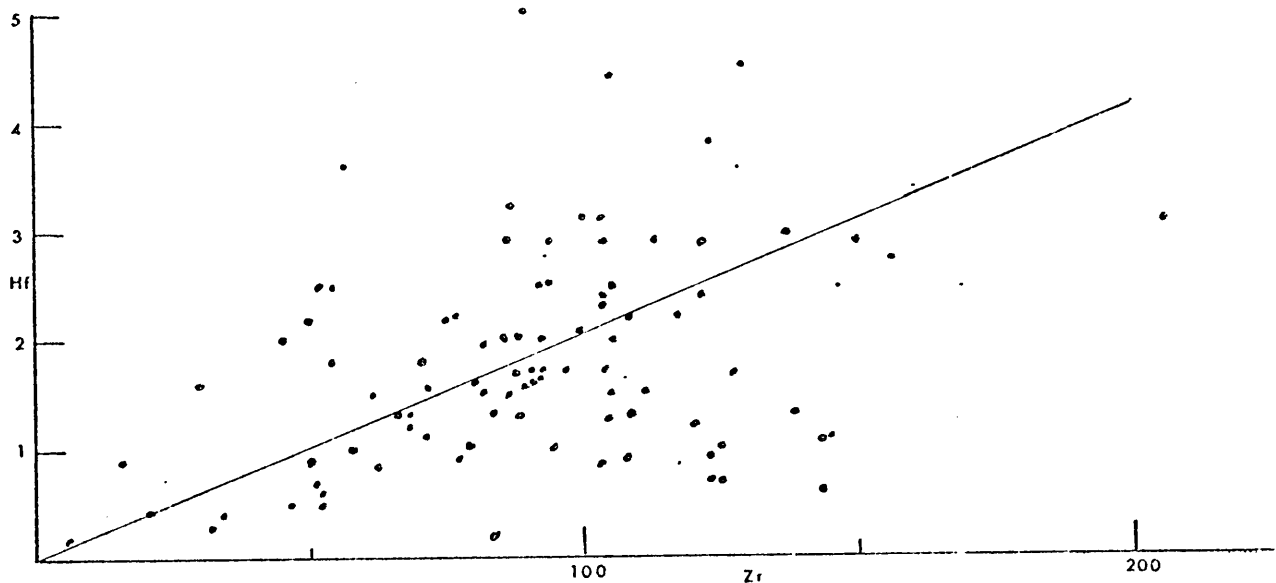
Figuur 4.3.1 Variasiedigram van sesium tot kaliumoksied.



		Gemiddelde waarde	Breedte
Hoofgraniet	(7)	58,2	49,5 - 73,8
Bobbejaanskop	(5)	26,8	22,2 - 32,5
Lease Graniet	(12)	33,5	24,9 - 49,7
Rooiberg	(5)	51,7	32,2 - 68,0
Bronkhorstspruit(granofier)	(11)	77,2	56,8 - 141

Schutte (406) verkry 'n gemiddelde waarde van 42,9 met sy metode om die sirkone uit die graniete te verwyder deur die matrys selektief op te los.

In Fig. 4.6.3 word die variasiediagram- vir hafnium teen sirkonium gegee vir die 1D en O reeks monsters. Die lyn wat die gemiddelde verhouding Zr/Hf van 48,3 aangee, word ook aangedui.



Figuur 4.6.3 Variasiediagram van hafnium tot sirkonium.

Uit die figuur is dit duidelik dat die waardes baie verstrooid is en 'n duidelike korrelasie is nie moontlik nie.

## CHROOM

Die gemiddelde waarde van chroom is  $201,6 \pm 9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ . Die variasie is egter groot met 'n variasiebreedte van 10 tot 801 wat volgens Ahrens (38) 'n normale verskynsel vir chroom is. Goldberg en Arrhenius (389) sowel as El Wakeel en Riley (383) wys op die korrelasie van hoër chroomkonsentrasies met basaltiese piroklastiese materiaal en volgens hulle, dui  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  Cr en meer in 'n sediment, op die teenwoordigheid van verweerde en onveranderde basaltiese materiaal. Hirst (391) het voorgestel dat chroom ook aluminium uit die rooster posisies van kleiminerale verpláas het, omdat sout-suur min van die teenwoordige chroom verplaas. In die skalies is die verplaasbaarheid nie bepaal nie.

Vir 55 monsters van die 0 reeks word 'n Cr/Fe verhouding van gemiddeld  $0,046 \pm 0,02$  verkry. Dit is 'n laer waarde as wat Hirst aangegee het vir die moderne sedimente uit die Golf van Paria.

## BOOR

Die analise van die monsters vir boor toon 'n gemiddelde waarde van  $28,3 \mu\text{g g}^{-1}$  met 'n variasiebreedte van 0,10 tot  $118,6 \mu\text{g g}^{-1}$ . In die literatuur is 'n polemieë aan die gang oor boor as 'n paleosoutinhoudindikator. Potter et al. (402, 407) sowel as Reynolds (373b) toon aan dat die boorinhoud afhanklik is van die soutinhoud van die oplossing sowel as die klei-inhoud van die sediment. Curtis (403) en veral Spears (404) is voorstanders om die boorinhoud van 'n sediment te gebruik om die samestelling van die oermeer vas te stel. Harder (408) toon dat boor nie in alle gevalle 'n wesentlike verskil tussen varswater- en marinesedimente toon nie. Kombinasies van ander katione as indikatore mag behulpsaam wees om tussen varswater en marinesedimente te kan onderskei.

Die gemiddelde waarde vir boor in die skalies van die Groep Pretoria is laer as die resultate van verskeie outeurs, wat

op 'n gemiddelde basis varieër tussen 46-240  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

#### SAMEVATTING

Geen wesentlike afwykings in die konsentrasie van die mindere elemente is in die skalies van die Groep Pretoria aangetref nie.

#### VERWYSINGS

370. MASON, B.: "Principles of Geochemistry," Wiley, New York, 1966.
371. GOLDICH, S.S.: J. Geol., 46 (1938) 17.
372. THIEL, G.A.: J. Sed. Petrol., 10 (1940) 103.
- 373(a) REYNOLDS, R.C.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 27 (1963) 1097.
- (b) Idem. *ibid.*, 29 (1965) 1.
374. AHRENS, L.H.: *ibid.*, 3 (1953) 1.
375. RINGWOOD, A.E.: *ibid.*, 7 (1955) 189 en 242.
376. FOURIE, P.J.: D.Sc. proefskrif, Univ. van Pretoria, 1970.
377. NIGGLI: "Rocks and mineral deposits". Freeman & Co., San Fransisco, 1954.
378. AHRENS, L.H.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 28 (1964) 271.
379. ROGER, J.J.W., ADAMS, J.A.S.: *ibid.*, 27 (1963) 775.
380. LEPELTIER, C.: Economic Geology, 64 (1969) 538.
381. KROON, T.P., DE GRYS, A.: *ibid.*, 65 (1970) 557.
382. DEGENS, E.T.: "Geochemistry of Sediments". Prentice Hall, New Jersey, 1965.
383. EL WAKEEL, S.K., RILEY, J.P.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 25 (1961) 110.
385. TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.H.: Geol. Soc. Am., Bull., 72 (1961) 175.
386. LARSEN, E.S.: J. Geol., 46 (1938) 505.
387. WEAVER, C.E., POLLARD, L.D.: "The Chemistry of Clay Minerals". Elsevier, Amsterdam, 1973.
388. NOCKOLDS, S.R., ALLEN, R.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 4 (1953) 105.
389. GOLDBERG, E.D., ARRHENIUS, G.O.S.: *ibid.*, 13 (1958) 153.
390. ENGELBRECHT, J.P.: M.Sc. verhandeling, Univ. van



Pretoria, 1972.

391. HIRST, D.M.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 26 (1962) 1147.
392. WELBY, C.W.: *J. Sediment. Petrol.*, 28 (1958) 431.
393. CORRENS, C.W.: *Deep Sea Res.*, 1 (1954) 78.
394. VINOGRADOV, A.P., RONOVA, A.B.: *Geokhimiya* (Eng. vertaling), 6 (1956) 533.
395. REVELLE, R.R.: Carnegie Institute, Washington, Publ. 556, 1944.
396. KRAUSKOPF, K.B.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 9 (1956) 1.
397. SOLODOV, N.A.: *Geokhimiya*, (Eng. vertaling), 4 (1959) 388.
398. SLEPNEV, Y.S.: *ibid.*, 4 (1959) 312.
399. KEITH, M.L., DEGENS, E.T.: in "Researches of Geochemistry". red.: P.H. Abelson, John Wiley & Sons, New York, 1959.
400. HEIER, K.S., ADAMS, J.A.S.: *Phys. chem. Earth*, 5 (1964) 253.
401. REYNOLDS, R.C.: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27 (1963) 1097.
402. POTTER, P.E., SHIMP, N.F., WITTERS: *ibid.*, 27 (1963) 699.
403. CURTIS, C.D.: *ibid.*, 28 (1964) 1125.
404. SPEAS, D.A.: *ibid.*, 29 (1965) 315.
405. HORSTMANN, E.L.: *ibid.*, 12 (1957) 1.
406. SCHUTTE, C.E.G.: D.Sc. proefskrif, Univ. van Pretoria, 1963.
407. SHIMP, N.F., WITTERS, J., POTTER, P.E., SCHLEICHER, J.A.: *J. Geol.*, 77 (1969) 566.
408. HARDER, H.: *Sedimentary Geol.*, 4 (1970) 153.

## HOOFSTUK 5

### GEVOLGTREKKINGS

Nadat hierdie navorsingsprojek voltooi is, wil skrywer veral op sekere gevolgtrekkings wys.

5.1 Indien die metode van differensiële spektrofotometrie op konvensionele fotometriese reaksies toegepas word, kan akkurate resultate by gesteenteanalise verkry word.

5.1.1 Die ontwikkelde metode om yster met behulp van Nitroso-R te bepaal, is 'n geskikte metode met feitlik geen steurings nie.

5.1.2 Deur die stabilisering van  $\beta$ -molibdosilikaat, is 'n vinnige metode ontwikkel om silika spektrofotometries te bepaal. Deur standaard monsters op hierdie metode te analiseer, is aangetoon dat die metode akkurate resultate lewer.

5.2 Die toepassing van chelatometrie gee 'n geskikte metode om aluminium te bepaal. Die presisie en akkuraatheid is baie goed; omdat die metode fundamenteel is, is geen instrumentkalibrasies nodig nie.

5.3 As X-straalfluoressensie toegepas word kan spoorhoeveelhede ook bepaal word.

5.3.1 Sesium, met sy kenmerkende mate van ionisasie in 'n vlam en gevolglike swak deteksielimiet, kan maklik met behulp van die dunfilmversamelings-tegniek en met 'n daaropvolgende X-straalfluoressensie metode bepaal word. Die deteksielimiet is laag, en word begrens deur die monsterhoeveelheid wat gebruik word.

- 5.3.2 Hafnium is weens sy keramiese eienskap 'n berugte element om te bepaal. Neutronaktivering is 'n uiters geskikte metode om hierdie element te bepaal, maar weens die hoë koste is sulke fasiliteite net by die R.A.K. te bekom. Die ontwikkelde X-straalfluorensiemetode bied die moontlikheid om hafnium makliker te kan bepaal.
- 5.4 Hafnium en sesium is meestal as spoorhoeveelhede teenwoordig. Hulle analise behels 'n skeiding. Die ontwikkelde apparaat vir die meganisasie van die ioonuitruilproses, lewer goeie dienste. As dit effens uitgebou word, kan tot soveel as twaalf verskillende fraksies van net soveel elueermiddels sonder enige menslike toesig deur 'n reeks kolomme gelei en opgevang word.
- 5.5 Die spektrografiese metode om boor en berillium te bepaal, is verbeter deur aluminiumfluoried as draerdistilleerder te gebruik. Die analisetyd is aansienlik daardeur ingekort en weens stabilisering van die boog, is die presisie ook verhoog. 'n Gebrek in hierdie geval is die ontbreking van geskikte primêre standaardmateriaal. Daar is gehoop om tegelykertyd vir molibdeen, lood en wolfram te kan analiseer; dit was egter nie moontlik nie. Die ervaring en kennis wat opgedoen is, het skrywer al meer oortuig dat die spektrografiese metode, nieteenstaande die matryseffek, nog verder ontwikkel kan word.
- 5.6 Die diepte-konsentrasiediagram vir die drie makrobestanddele, silikon, aluminium en yster, toon duidelike verskille. Met uitsluiting van die ooglopende hematitiese of kwartsitiese monsters, kon daar geen bewys gevind word dat die monsters uit verskillende statistiese populasies bestaan nie. Gevolglik kon die derde newe doelstelling naamlik om die vormingstoestand te verklaar, nie verwesentlik word nie. Om dit te kan doen verg 'n mineralogiese ondersoek, opties sowel as deur middel van diffraksie. As hierdie addisionele data met die chemiese resultate gekoppel word, mag sinvolle gevolgtrekkings ten opsigte

van die oermeer gemaak word.

- 5.7.1 Die alumina - silika variasiediagram het getoon dat aluminium deur yster in die kleimineraal vervang is.
- 5.7.2 Die yster-mangaan variasiediagram kon nie 'n verband tussen hierdie twee elemente aantoon nie.
- 5.7.3 Alhoewel daar in die literatuur 'n verband tussen titaan en yster aangegee word kon dit nie by die skalies bewys word nie.
- 5.7.4 Die K/Rb verhouding is oor die algemeen konstant in elke petrografiese gebied; die skalies toon nie so 'n konstante verhouding nie.
- 5.7.5 Daar is verwag dat boor 'n aanduiding sou gee oor die paleosoutinhoud van die oermeer.— dit kon egter nie verwesentlik word nie.

ANALISE

314

*MONSTER NR.	L1 1	L1 2	L1 2K	L1 8	L1 9	L1 11A	L1 11B	L1 12	L1 13	L1 14A
% SI02	49.53	60.70	60.60	59.80	58.60	71.90	69.10	61.10	56.80	61.90
% AL203	17.85	21.50	23.90	13.40	24.40	17.26	16.35	18.70	17.70	17.50
% FE203	12.40	9.30	9.00	8.40	8.20	4.11	4.90	9.30	7.45	9.08
% MG0	1.00	1.16	1.35	11.10	1.22	0.67	0.76	2.53	6.30	2.26
% CA0	7.44	0.13	0.15	1.85	0.60	0.05	0.15	0.76	4.30	1.53
% NA20	0.80	0.22	0.24	0.39	0.43	0.83	0.20	1.09	2.20	1.75
% K20	0.19	1.60	1.66	1.11	2.24	1.45	1.42	1.82	1.40	0.96
% TI02	0.55	0.82	0.79	0.68	0.94	0.53	0.32	0.61	0.62	0.71
% P205	0.072	0.110	0.095	0.200	0.150	0.096	0.087	0.101	0.124	0.102
% MNO	0.170	0.060	0.060	0.100	0.057	0.024	0.035	0.114	0.102	0.097
% C	0.000	0.090	0.079	0.079	0.105	0.309	0.100	0.070	0.019	0.014
% CO2	3.410	0.040	0.060	0.100	0.000	0.100	0.150	0.112	0.110	0.620
% S	0.038	0.064	0.061	0.040	0.033	0.053	0.056	0.033	0.036	0.038
% H20+	6.26	4.37	4.40	4.96	2.64	2.50	3.99	3.44	3.06	3.24
% H20-	0.50	0.51	0.43	0.25	0.35	0.23	0.22	0.27	0.30	0.34
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.21	100.67	102.87	102.46	99.97	100.11	97.84	100.05	100.61	100.14
LI	32	27	27	27	15	12	9	25	30	29
RB	10	77	112	57	93	104	96	107	57	66
CS	8.8	0.9	13.3	7.3	24.6	5.7	9.6	6.5	3.2	7.0
ZR	50	152	158	117	91	78	105	148	69	74
HF	4.3	1.8	3.5	1.0	0.3	5.3	2.2	1.7	1.3	4.3
CR	75	10	160	160	30	100	110	205	180	203
BE	1.0	2.4	2.2	3.1	1.5	1.4	0.9	1.4	1.4	1.6
MO	< 2.0	< 2.0	6.8	11.2	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	5	48	56	11	19	9	10	6	4	10
ZR/HF	11.63	84.44	45.14	117.00	303.33	14.72	47.73	87.06	53.08	17.21
LI/MG0	32.00	23.28	20.00	2.43	12.30	17.91	11.84	9.88	4.76	12.83
LI/NA20	40.00	122.73	112.50	69.23	34.88	14.46	45.00	22.94	13.10	16.57
RB/K20	52.63	48.13	67.47	51.35	41.52	71.72	67.61	58.79	40.71	68.75
CS/K20	46.32	0.56	8.01	6.58	10.98	3.93	6.76	3.57	2.29	7.29
CS/B	1.87	0.02	0.24	0.64	1.27	0.63	0.92	1.03	0.78	0.69

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	L1 14B	L1 15A	L1 15B	L1 16A	L1 16B	L1 16C	L1 16D	L1 16E	L1 17	L1 18
% SiO2	69.60	59.20	60.40	57.50	64.10	61.10	63.90	57.50	56.70	64.50
% AL2O3	17.88	22.80	22.20	23.50	23.10	23.40	21.73	23.55	26.00	14.70
% FE2O3	4.13	6.83	6.69	8.85	4.52	7.03	5.50	8.66	8.25	5.41
% MgO	1.07	1.16	0.82	1.16	0.70	0.15	0.82	1.86	0.96	1.30
% CaO	1.09	0.67	0.69	0.42	0.48	0.41	0.41	0.67	0.65	0.36
% Na2O	1.14	0.85	0.79	0.51	0.92	0.68	0.69	0.52	0.58	1.03
% K2O	1.50	1.76	1.61	1.72	1.82	1.74	1.76	1.77	1.77	1.02
% TiO2	0.70	0.74	0.76	0.63	0.60	0.62	0.60	0.64	0.64	0.44
% P2O5	0.101	0.162	0.141	0.100	0.121	0.086	0.103	0.115	0.123	0.109
% MnO	0.043	0.030	0.028	0.032	0.018	0.027	0.019	0.037	0.031	0.029
% C	0.057	0.156	0.139	0.186	0.082	0.085	0.076	0.150	0.194	2.880
% CO2	0.310	0.110	0.130	0.020	0.060	0.040	0.050	0.010	0.610	0.150
% S	0.030	0.039	0.051	0.050	0.031	0.041	0.035	0.041	0.053	0.042
% H2O+	2.39	3.74	3.70	4.40	3.27	4.17	3.57	4.44	4.35	2.70
% H2O-	0.21	0.19	0.20	0.20	0.23	0.16	0.09	0.23	0.15	6.10
TOTAAL	100.25	98.44	98.35	99.28	100.05	99.74	99.35	100.19	101.06	100.77
LI	15	25	26	28	17	24	25	33	30	30
RB	177	185	56	195	230	109	130	110	97	52
CS	11.2	10.6	14.2	16.9	26.0	13.0	14.3	16.7	16.9	10.5
ZR	55	131	116	111	87	116	112	109	118	52
HF	1.9	2.4	2.3	2.4	1.8	2.7	2.6	2.6	2.7	1.1
CR	35	210	14	67	15	70	80	55	100	50
BE	0.8	2.3	1.9	1.8	1.5	1.8	0.0	2.0	1.9	1.3
MG	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	9	42	35	39	33	39	39	39	45	68
ZR/HF	28.95	54.58	50.43	46.25	48.33	42.96	43.08	41.92	43.70	47.27
LI/MGO	14.02	21.55	31.71	24.14	24.29	160.00	30.49	17.74	31.25	23.08
LI/NA2O	13.16	29.41	32.91	54.90	18.48	35.29	36.23	63.46	51.72	29.13
RB/K2O	118.00	105.11	34.78	113.37	126.37	62.64	73.86	62.15	52.54	50.98
CS/K2O	7.47	6.02	8.82	9.83	14.29	7.47	8.13	9.44	9.55	10.29
CS/B	1.19	0.25	0.40	0.44	0.79	0.33	0.37	0.42	0.37	0.15

MONSTER NR.	L1 19A	L1 19B	L1 20	L1 21	L1 22	L1 23A	L1 23B	L1 27	L1 29
% S102	65.02	63.92	58.85	61.68	61.46	80.52	55.64	61.64	74.97
% AL203	19.05	18.15	15.08	19.63	26.06	4.50	18.91	16.45	7.23
% FE203	6.45	7.03	12.65	8.40	4.69	7.85	12.40	14.55	12.26
% MGO	0.96	1.52	1.16	0.96	0.43	1.24	0.85	1.02	1.47
% CA0	0.37	0.96	0.93	0.34	0.05	0.69	3.56	0.05	0.24
% NA20	0.61	0.62	0.42	0.34	0.45	0.18	0.15	0.10	0.05
% K20	1.31	1.23	1.17	1.30	1.77	1.18	1.57	1.14	0.54
% TI02	0.52	0.60	0.42	0.65	0.65	0.21	0.22	0.57	0.25
% P205	0.058	0.058	0.440	0.030	0.033	0.151	0.530	0.440	0.240
% MNO	0.028	0.029	0.031	0.047	0.025	0.051	0.053	0.029	0.048
% C	0.510	0.690	1.010	1.210	0.110	0.008	0.023	0.134	0.003
% CO2	1.190	0.770	0.510	0.390	0.031	0.020	1.240	0.020	0.040
% S	0.043	0.038	0.214	0.062	0.044	0.021	0.022	0.052	0.031
% H20+	3.26	3.54	5.06	3.99	3.92	2.24	4.52	4.51	3.13
% H20-	0.17	0.22	0.30	0.46	0.27	0.19	0.30	0.35	0.30
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.05	99.37	98.24	99.49	99.99	99.05	99.99	101.05	100.80
LI	33	35	49	39	208	43	45	26	34
RB	104	65	48	81	92	64	122	89	6
CS	10.9	4.9	16.4	23.3	23.2	2.3	2.8	11.1	1.9
ZR	67	93	115	119	188	47	63	89	81
HF	1.4	1.9	2.2	1.9	4.0	0.1	0.2	1.5	6.0
CR	105	20	145	100	17	80	10	55	55
BE	1.9	1.7	1.7	3.5	1.7	1.2	1.1	3.0	1.5
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	3.4	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	35	39	46	51	52	7	8	24	6
ZR/HF	47.86	48.95	52.27	62.63	47.00	470.00	315.00	59.33	13.50
LI/MGO	34.38	23.03	42.24	40.63	483.72	34.68	52.94	25.49	23.13
LI/NA20	54.10	56.45	116.67	114.71	462.22	238.89	300.00	260.00	680.00
RB/K20	79.39	52.85	41.03	62.31	51.98	54.24	77.71	78.07	11.11
CS/K20	8.32	3.98	14.02	17.92	13.11	1.95	1.78	9.74	3.52
CS/B	0.31	0.13	0.36	0.45	0.45	0.32	0.37	0.46	0.33

ANALISE

MONSTER NR.	L1 31A	L1 31B	L1 32	L1 33A	L1 33B	L1 34A	L1 34B	L1 35	L1 36
% SiO2	52.90	58.46	49.00	70.76	56.34	56.90	53.40	59.18	47.83
% AL2O3	33.01	18.36	27.16	16.41	24.28	24.82	27.74	23.55	23.51
% FE2O3	7.98	11.88	12.03	4.83	9.55	7.48	9.25	6.94	12.41
% MgO	0.54	0.74	0.69	0.73	0.93	0.97	0.59	1.00	2.00
% CaO	0.02	0.06	0.07	0.14	0.10	0.08	0.08	0.28	0.32
% Na2O	0.16	0.32	0.06	0.14	0.24	0.16	0.15	0.23	0.20
% K2O	1.28	2.68	0.62	1.47	1.46	1.58	1.45	1.60	1.76
% TiO2	0.50	0.94	0.84	0.55	0.76	0.68	0.67	0.63	0.67
% P2O5	0.046	0.036	0.500	0.026	0.057	0.084	0.099	0.068	0.131
% MnO	0.020	0.025	0.103	0.015	0.020	0.046	0.034	0.025	0.060
% C	0.006	0.019	0.318	0.110	0.261	0.370	0.409	0.600	0.580
% CO2	0.078	0.047	2.880	0.410	0.310	1.570	1.050	0.860	4.560
% S	0.025	0.037	0.055	0.024	0.045	0.045	0.048	0.056	0.171
% H2O+	3.21	6.18	5.29	2.90	4.66	4.74	4.77	4.08	4.20
% H2O-	0.21	0.24	0.38	0.31	0.40	0.36	0.34	0.34	0.31
TOTAAL	99.98	100.02	100.00	98.82	99.41	99.98	100.08	99.44	98.71
LI	36	49	17	42	51	51	50	40	40
RB	60	213	33	83	76	67	32	112	121
CS	4.1	8.3	12.3	14.9	17.8	18.8	15.9	18.1	21.4
ZR	64	115	104	103	98	96	101	118	85
HF	0.4	1.4	1.2	2.2	2.1	3.0	1.0	1.3	1.4
CR	60	15	65	660	25	75	72	77	230
BE	1.2	1.7	2.6	1.2	1.6	2.4	2.9	3.5	2.4
MG	< 2.0	< 2.0	4.9	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	9	13	27	23	25	24	25	31	32
ZR/HF	160.00	82.14	86.67	46.82	46.67	32.00	101.00	90.77	60.71
LI/MGO	66.67	66.22	24.64	57.53	54.84	52.58	84.75	40.00	20.00
LI/NA2O	225.00	153.13	283.33	300.00	212.50	318.75	333.33	173.91	200.00
RB/K2O	46.88	79.48	53.23	56.46	52.05	42.41	22.07	70.00	68.75
CS/K2O	3.20	3.10	19.84	10.14	12.19	11.90	10.97	11.31	12.16
CS/B	0.48	0.65	0.46	0.64	0.72	0.77	0.63	0.59	0.68

317

µg g<sup>-1</sup>



ANALISE

MONSTER NR.	L1 37	L1 38	L1 39	L1 41	L1 42	L1 45	L1 46	L1 48	L1 50
% SI02	55.25	28.55	69.17	90.39	69.00	69.77	61.98	57.72	58.49
% AL203	28.34	8.80	16.64	0.90	14.82	17.87	24.35	28.60	26.10
% FE203	5.45	33.30	4.29	3.96	6.26	2.11	0.68	0.83	0.70
% MGO	0.85	3.10	0.72	0.42	0.73	0.68	0.68	1.70	1.61
% CAO	0.14	0.44	0.58	0.10	0.10	0.10	0.13	0.10	0.19
% NA2O	0.27	0.13	0.13	0.16	0.23	0.12	0.21	0.16	0.19
% K2O	1.57	0.86	1.51	0.64	1.22	2.17	2.37	2.65	2.57
% TiO2	0.51	0.16	0.57	0.02	0.51	0.72	0.39	1.03	2.17
% P2O5	0.029	0.001	0.045	0.015	0.040	0.022	0.038	0.035	0.068
% MNO	0.016	0.197	0.019	0.218	0.142	0.006	0.002	0.027	0.003
% C	0.355	12.000	0.000	0.118	0.000	2.380	4.820	2.330	2.820
% CO2	1.420	9.500	1.830	2.440	1.640	0.230	0.094	0.084	0.243
% S	0.300	0.080	0.242	0.363	1.580	1.150	0.320	0.470	0.535
% H2O+	4.71	2.40	3.85	0.16	2.42	2.42	3.37	3.58	3.77
% H2O-	0.25	0.26	0.40	0.07	0.45	0.34	0.69	0.48	0.55
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.46	99.78	100.00	99.97	99.14	100.09	100.12	99.80	100.01
LI	35	39	21	7	18	5	8	18	15
RB	120	44	19	33	76	192	224	280	251
CS	15.0	9.6	16.3	0.1	10.8	10.3	24.3	20.8	17.4
ZR	90	62	69	4	79	59	86	108	111
HF	2.2	1.5	2.9	0.1	0.7	0.5	0.8	3.1	2.8
CR	15	44	100	204	122	112	90	125	75
BE	7.0	2.4	1.6	0.5	2.8	0.8	1.1	1.6	1.0
MO	3.8	5.2	< 2.0	< 2.0	6.5	< 2.0	< 2.0	< 2.0	3.0
B	20	23	31	5	60	63	66	95	106
ZR/HF	40.91	41.33	23.79	40.00	112.86	98.33	107.50	34.84	39.64
LI/MGO	41.18	12.58	29.17	16.67	24.66	7.35	11.76	10.59	9.32
LI/NA2O	129.63	300.00	161.54	43.75	78.26	41.67	38.10	112.50	78.95
RB/K2O	76.43	51.16	12.58	51.56	62.30	88.48	94.51	105.66	97.67
CS/K2O	9.55	11.16	10.79	0.16	8.85	4.75	10.25	7.95	6.77
CS/B	0.76	0.42	0.52	0.02	0.18	0.16	0.37	0.22	0.16

ANALISE

MONSTER NR.	L2 2	L2 3	L2 5	L2 9	L2 10	L2 11	L2 12A	L2 12B	L2 13	L2 14
% SI02	64.78	64.66	51.01	72.58	61.43	75.48	57.45	45.25	58.05	53.66
% AL203	14.86	15.92	13.23	13.72	23.00	14.32	11.05	17.50	23.20	27.93
% FE203	3.40	5.20	4.35	2.94	4.48	4.68	20.02	22.52	4.85	7.92
% MGO	3.55	0.78	3.78	3.14	2.76	1.24	2.26	3.50	0.96	2.14
% CAO	1.80	2.28	0.47	0.35	1.28	0.27	0.14	0.15	0.39	0.16
% NA20	3.20	3.51	0.83	0.54	0.05	0.07	0.02	0.06	0.41	0.41
% K20	0.49	0.41	0.99	1.04	0.98	0.97	0.11	0.06	1.69	1.62
% TI02	0.65	0.89	0.51	0.48	0.61	0.45	0.23	1.09	0.77	0.75
% P205	0.058	0.017	0.057	0.085	0.034	0.026	0.096	0.063	0.039	0.065
% MNO	0.051	0.072	0.039	0.239	0.050	0.036	0.413	0.535	0.100	0.092
% C	0.108	0.610	17.000	0.380	0.043	0.082	0.980	3.280	2.110	0.680
% CO2	2.160	1.350	0.150	0.055	0.030	0.290	0.060	0.050	0.210	0.080
% S	0.178	0.320	1.370	0.160	0.240	0.064	1.920	0.270	0.060	0.385
% H20+	3.09	4.20	4.60	4.41	4.48	2.76	5.17	4.88	6.58	4.56
% H20-	0.22	0.29	0.71	0.66	0.22	0.16	0.18	0.32	0.67	0.27
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	98.59	100.51	99.10	100.78	99.69	100.90	100.10	99.53	100.09	100.72
LI	27	25	27	15	24	32	63	97	28	42
RB	55	12	42	61	55	58	6	6	93	94
CS	0.4	1.2	3.7	8.5	8.0	4.8	2.0	3.9	12.1	6.8
ZR	52	65	78	77	83	39	51	207	146	107
HF	0.8	1.7	0.5	1.0	0.9	0.9	1.0	4.8	3.1	3.8
CR	67	110	250	260	300	250	375	320	270	390
BE	1.0	1.1	1.5	1.1	1.7	0.8	0.7	1.4	1.8	1.4
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	3.9	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	302	146	12	17	23	69	7	39	110	44
ZR/HF	65.00	38.24	156.00	77.00	92.22	43.33	51.00	43.13	47.10	28.16
LI/MGO	7.61	32.05	7.14	4.78	8.70	25.81	27.88	27.71	29.17	19.63
LI/NA20	8.44	7.12	32.53	27.78	480.00	457.14	3150.00	1616.67	68.29	102.44
RB/K20	112.24	29.27	42.42	58.65	56.12	59.79	54.55	100.00	55.03	58.02
CS/K20	0.82	2.93	3.74	8.17	8.16	4.95	18.18	65.00	7.16	4.20
CS/B	0.00	0.01	0.32	0.49	0.35	0.07	0.29	0.10	0.11	0.15

319

$\mu\text{g g}^{-1}$

ANALISE

MONSTER NR.	L2 19	L2 20	L2 21	L2 22	L2 23	L2 25	L2 26	L2 30	L2 31	L2 32
X SI02	52.76	56.95	54.89	47.75	63.62	54.71	56.46	63.96	55.55	59.74
X AL203	26.01	26.01	25.20	26.20	20.81	24.00	21.65	16.20	24.39	23.50
X FE203	9.64	7.25	9.44	14.40	7.60	11.75	13.85	9.20	8.13	8.04
X MGO	1.02	0.76	0.68	0.68	0.59	0.56	0.93	3.21	0.23	1.27
X CA0	0.21	0.15	0.15	3.55	0.09	0.10	0.17	0.63	1.13	0.45
X NA20	0.20	0.18	0.24	0.15	0.20	0.19	0.23	0.58	1.44	0.45
X K20	1.46	1.31	1.47	1.04	1.04	0.92	1.24	0.94	1.39	1.69
X TI02	0.89	0.89	0.91	0.33	0.80	0.85	0.73	0.73	0.79	0.71
X P205	0.077	0.071	0.096	0.691	0.026	0.088	0.144	0.058	0.298	0.164
X MNO	0.051	0.046	0.037	0.034	0.024	0.004	0.023	0.105	0.122	0.046
X C	0.340	0.160	1.570	0.000	0.000	0.022	0.087	0.120	0.027	0.183
X CO2	1.110	0.590	0.590	0.310	0.050	0.050	0.030	0.210	0.550	0.030
X S	0.403	0.034	0.048	0.251	0.033	0.022	0.073	0.031	0.044	0.043
X H20+	4.59	4.66	4.88	4.82	4.75	4.98	4.95	4.15	4.67	3.77
X H20-	0.42	0.32	0.35	0.23	0.16	0.32	0.36	0.15	0.28	0.13
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.18	99.38	100.55	100.44	99.79	98.57	100.93	100.27	99.03	100.22
LI	37	31	41	37	36	52	51	39	51	42
RB	168	72	60	41	54	67	120	110	43	120
CS	10.9	10.6	9.6	6.3	8.2	10.7	15.2	9.3	6.3	12.0
ZR	121	183	145	52	135	132	129	102	66	64
HF	2.0	4.0	3.8	1.6	0.8	2.4	2.0	1.5	2.3	2.3
CR	535	165	180	170	175	240	225	225	161	210
BE	4.7	0.4	2.1	1.5	1.9	2.3	3.4	1.0	1.2	1.5
MO	8.5	< 2.0	< 2.0	3.2	4.7	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	102	97	84	54	40	44	53	16	6	33
ZR/HF	60.50	45.75	38.16	32.50	168.75	55.00	64.50	68.00	28.70	27.83
LI/MGO	36.27	40.79	60.29	54.41	61.02	92.86	54.84	12.15	221.74	33.07
LI/NA20	185.00	172.22	170.83	246.67	180.00	273.68	221.74	67.24	35.42	93.33
RB/K20	115.07	54.96	40.82	39.42	51.92	72.83	96.77	117.02	31.16	71.01
CS/K20	7.47	8.09	6.53	6.06	7.88	11.63	12.26	9.89	4.57	7.10
CS/B	0.11	0.11	0.11	0.12	0.21	0.25	0.29	0.60	1.15	0.37

ANALISE

MUNSTER NR.	L2 33	L2 34A	L2 34B	L2 35	L2 36	L2 37	L2 45	L2 50	L2 53	L2 54
% SIO2	51.47	57.16	57.51	53.20	61.38	49.72	52.69	55.28	58.64	60.07
% AL2O3	29.30	22.40	23.68	30.23	20.25	31.03	10.00	28.01	27.30	23.00
% FE2O3	9.33	9.75	9.95	7.20	9.40	9.80	24.00	7.90	4.05	7.30
% MGO	1.34	1.30	0.93	0.93	1.35	0.87	1.41	0.28	0.62	0.87
% CAO	0.36	0.32	0.10	0.10	0.17	0.18	4.55	0.06	0.49	0.39
% NA2O	0.39	0.34	0.33	0.22	0.23	0.27	0.19	0.19	0.22	0.13
% K2O	1.69	1.55	1.51	1.34	1.50	1.17	0.33	1.42	1.64	1.46
% TIO2	0.69	0.65	0.55	0.57	0.65	0.63	0.21	0.79	0.69	0.75
% P2O5	0.113	0.044	0.150	0.056	0.075	0.045	0.001	0.046	0.125	0.089
% MNO	0.043	0.043	0.035	0.018	0.023	0.023	0.045	0.028	0.031	0.038
% C	0.260	0.314	0.280	0.840	0.600	0.750	0.200	0.169	0.830	0.374
% CO2	0.040	0.040	0.030	0.040	0.040	0.620	0.150	0.040	0.000	0.990
% S	0.032	0.092	0.072	0.059	0.044	0.400	0.248	0.037	0.098	0.075
% H2O+	4.66	6.23	4.85	4.16	4.68	4.80	6.28	5.03	4.93	4.01
% H2O-	0.18	0.16	0.21	0.33	0.28	0.50	0.13	0.18	0.21	0.17
TOTAAL	99.90	100.39	100.19	99.29	100.67	100.81	100.43	99.46	99.87	99.71
LI	47	43	41	52	67	68	88	39	41	40
RB	156	190	185	94	92	124	12	28	194	98
CS	9.6	10.3	10.3	14.9	16.3	25.2	1.3	14.8	16.7	18.8
ZR	90	100	107	83	82	105	52	103	109	85
HF	3.3	2.1	2.7	1.2	0.9	1.7	2.9	2.5	0.7	3.2
CR	177	200	155	160	75	220	165	177	205	125
BE	2.4	1.7	2.2	2.2	1.7	2.0	1.5	2.3	2.9	2.8
MO	5.3	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	3.9	< 2.0	16.8	< 2.0
B	49	55	55	52	44	44	16	42	20	43
ZR/HF	27.27	47.62	39.63	69.17	91.11	61.76	17.93	41.20	155.71	26.56
LI/MGO	35.07	33.08	44.09	55.91	49.63	78.16	62.41	139.29	66.13	45.98
LI/NA2O	120.51	126.47	124.24	236.36	291.30	251.85	463.16	205.26	186.36	307.69
RB/K2O	92.31	122.58	122.52	70.15	61.33	105.98	36.36	19.72	118.29	67.12
CS/K2O	5.68	6.65	6.82	11.12	10.87	21.54	3.94	10.42	10.18	12.88
CS/B	0.20	0.19	0.19	0.29	0.37	0.58	0.08	0.35	0.82	0.44

321

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	L2 59	L4 1	L4 2	L4 15	L4 16	L4 17	L4 18	L4 23	L4 24
% SI02	61.35	58.03	59.95	12.00	25.00	42.05	66.01	67.88	59.21
% AL2O3	23.40	22.43	23.67	11.40	0.15	6.88	18.06	17.54	21.67
% FE2O3	1.30	7.30	7.00	67.17	65.84	38.46	8.40	5.74	7.30
% MgO	2.00	1.92	1.38	0.65	0.64	1.30	0.62	1.07	1.33
% CaO	0.07	0.30	0.15	1.73	1.63	0.95	0.23	0.89	0.65
% Na2O	0.31	0.34	0.01	0.06	0.05	0.05	0.03	1.60	0.75
% K2O	2.09	1.61	1.69	0.15	0.09	0.04	0.02	1.42	1.56
% TiO2	1.03	0.83	0.79	0.09	0.13	0.31	0.62	0.70	0.80
% P2O5	0.430	0.076	0.062	0.005	0.005	0.341	0.145	0.145	0.076
% MnO	0.003	0.061	0.043	0.026	0.026	0.010	0.029	0.061	0.041
% C	3.320	0.341	0.011	0.008	0.008	0.000	0.440	0.063	0.240
% CO2	0.010	0.110	0.130	4.080	4.730	0.650	0.140	0.134	0.100
% S	0.710	0.356	0.050	0.041	0.045	0.004	0.029	0.036	0.038
% H2O+	3.40	4.65	4.75	3.16	2.73	8.40	4.90	2.48	4.29
% H2O-	0.24	0.15	0.44	0.20	0.15	0.54	0.52	0.22	0.47
<b>TOTAAL</b>	<b>99.66</b>	<b>98.50</b>	<b>100.13</b>	<b>100.77</b>	<b>101.22</b>	<b>99.98</b>	<b>100.19</b>	<b>99.98</b>	<b>98.52</b>
<b>LI</b>	<b>20</b>	<b>33</b>	<b>35</b>	<b>30</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>42</b>	<b>45</b>
<b>RB</b>	<b>252</b>	<b>120</b>	<b>205</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>48</b>	<b>82</b>	<b>190</b>
<b>CS</b>	<b>28.7</b>	<b>9.7</b>	<b>9.7</b>	<b>10.3</b>	<b>11.0</b>	<b>10.5</b>	<b>11.4</b>	<b>23.7</b>	<b>21.0</b>
<b>ZR</b>	<b>79</b>	<b>128</b>	<b>102</b>	<b>19</b>	<b>36</b>	<b>72</b>	<b>156</b>	<b>58</b>	<b>111</b>
<b>HF</b>	<b>0.3</b>	<b>2.8</b>	<b>1.8</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>2.1</b>	<b>1.3</b>	<b>3.1</b>
<b>CR</b>	<b>322</b>	<b>173</b>	<b>205</b>	<b>245</b>	<b>190</b>	<b>300</b>	<b>310</b>	<b>190</b>	<b>215</b>
<b>BE</b>	<b>2.7</b>	<b>1.3</b>	<b>1.4</b>	<b>4.0</b>	<b>4.4</b>	<b>40.3</b>	<b>1.4</b>	<b>0.8</b>	<b>1.6</b>
<b>MO</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>2.9</b>	<b>3.8</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>3.7</b>
<b>B</b>	<b>100</b>	<b>37</b>	<b>119</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>18</b>	<b>46</b>	<b>7</b>	<b>47</b>
<b>ZR/HF</b>	<b>263.33</b>	<b>45.71</b>	<b>56.67</b>	<b>190.00</b>	<b>180.00</b>	<b>180.00</b>	<b>74.29</b>	<b>44.62</b>	<b>35.81</b>
<b>LI/MGO</b>	<b>10.00</b>	<b>17.19</b>	<b>25.36</b>	<b>46.15</b>	<b>23.44</b>	<b>23.08</b>	<b>56.45</b>	<b>39.25</b>	<b>33.83</b>
<b>LI/NA2O</b>	<b>64.52</b>	<b>97.06</b>	<b>3500.00</b>	<b>500.00</b>	<b>300.00</b>	<b>600.00</b>	<b>1166.67</b>	<b>26.25</b>	<b>60.00</b>
<b>RB/K2O</b>	<b>120.57</b>	<b>74.53</b>	<b>121.30</b>	<b>66.67</b>	<b>88.89</b>	<b>125.00</b>	<b>2400.00</b>	<b>57.75</b>	<b>121.79</b>
<b>CS/K2O</b>	<b>13.73</b>	<b>6.02</b>	<b>5.74</b>	<b>68.67</b>	<b>122.22</b>	<b>262.50</b>	<b>570.00</b>	<b>16.69</b>	<b>13.46</b>
<b>CS/B</b>	<b>0.29</b>	<b>0.26</b>	<b>0.08</b>	<b>1.18</b>	<b>1.17</b>	<b>0.60</b>	<b>0.25</b>	<b>3.34</b>	<b>0.45</b>

322

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	L4 25	L4 26	L4 29	L4 34	L4 35	L4 36	L4 37	L4 39	L4 45
% SI02	65.24	64.08	59.13	56.31	56.16	63.58	62.78	54.13	60.05
% AL203	16.03	19.65	22.43	24.27	24.96	20.58	24.06	20.99	28.67
% FE203	7.40	7.11	7.85	8.43	8.33	6.93	5.26	14.27	0.68
% MGO	1.18	0.78	0.85	2.10	0.89	0.72	0.56	1.27	0.86
% CA0	0.87	0.42	0.25	0.25	0.47	0.44	0.19	0.30	0.46
% NA20	0.35	0.31	0.28	0.29	0.31	0.18	0.16	0.13	0.07
% K20	1.27	1.43	1.62	1.59	1.77	1.66	1.88	1.69	1.83
% TIO2	0.45	0.36	0.69	0.70	0.70	0.64	0.65	0.94	0.84
% P205	0.424	0.035	0.068	0.055	0.121	0.054	0.053	0.056	0.011
% MNO	0.038	0.019	0.030	0.050	0.040	0.030	0.016	0.244	0.014
% C	1.500	0.500	0.000	0.232	0.423	0.705	0.015	0.129	0.649
% CO2	0.470	0.520	0.010	0.180	0.283	0.310	0.070	1.047	1.317
% S	0.055	0.039	0.041	0.038	0.057	0.045	0.043	0.058	0.754
% H20+	3.78	4.28	4.62	4.92	5.12	4.05	4.08	4.53	3.46
% H20-	0.21	0.48	0.35	0.44	0.37	0.53	0.17	0.22	0.65
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.27	100.01	98.22	99.85	100.00	100.45	99.99	100.00	100.31
LI	54	47	57	73	67	43	31	65	31
RB	75	110	118	200	112	116	235	91	200
CS	14.9	22.0	19.0	20.5	18.0	39.1	2.4	9.1	29.0
ZR	83	113	115	122	86	104	116	145	67
HF	0.1	3.5	1.5	1.0	0.2	4.5	3.0	3.3	2.3
CR	200	110	260	250	320	390	435	175	168
BE	1.1	1.4	1.7	1.7	1.8	3.1	1.7	1.4	0.8
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	24	52	29	32	35	36	14	60	64
ZR/HF	830.00	32.29	76.67	122.00	430.00	23.11	38.67	43.94	29.13
LI/MGO	45.76	60.26	67.06	34.76	75.28	59.72	55.36	51.18	36.05
LI/NA20	154.29	151.61	203.57	251.72	216.13	238.89	193.75	500.00	442.86
RB/K20	59.06	76.92	72.84	125.79	63.28	69.88	125.00	47.93	109.29
CS/K20	11.73	15.38	11.73	12.89	10.17	23.55	1.28	5.38	15.85
CS/B	0.62	0.42	0.65	0.65	0.51	1.10	0.18	0.15	0.45

µg g<sup>-1</sup>

MONSTER NR.	D1 1	D1 2	D1 4	D1 5	D1 6	D1 7	D1 8	D1 13	D1 18
% S102	56.69	40.93	54.79	54.85	50.00	57.93	60.45	62.20	56.18
% AL203	22.58	14.99	27.64	13.64	16.52	26.38	13.90	15.20	26.56
% FE203	9.92	31.91	9.23	24.06	25.13	7.85	18.36	6.56	8.34
% MGO	1.25	1.27	0.14	0.64	1.04	0.19	0.14	0.30	0.50
% CAO	0.22	2.30	0.15	0.30	0.68	0.18	0.19	3.25	0.21
% NA2O	0.32	0.05	0.27	0.03	0.02	0.30	0.06	0.05	0.20
% K2O	1.61	0.04	1.51	0.05	0.02	1.84	0.34	1.55	1.84
% TI02	0.53	0.15	0.79	1.36	0.49	0.79	0.37	0.63	0.87
% P2O5	0.061	0.000	0.064	0.001	0.000	0.069	0.042	0.045	0.016
% MNO	0.044	0.150	0.043	0.092	0.121	0.055	0.127	0.182	0.053
% C	0.380	0.210	0.240	0.057	0.060	0.139	0.040	0.467	0.000
% CO2	0.040	0.510	0.030	0.160	0.020	0.230	0.110	5.880	0.280
% S	0.036	0.875	0.034	0.030	0.040	0.038	0.018	0.007	0.039
% H2O+	5.66	6.95	4.99	5.39	5.88	4.71	4.95	3.34	4.67
% H2O-	0.44	0.38	0.59	0.24	0.28	0.37	0.30	0.28	0.41
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.78	100.71	100.51	100.90	100.30	101.07	99.40	99.94	100.17
LI	20	15	23	23	35	24	36	8	37
RB	112	5	22	2	4	28	7	46	255
CS	1.1	2.2	15.5	1.5	1.0	11.6	4.3	7.4	16.6
ZR	109	75	138	200	92	107	132	69	99
HF	0.6	1.5	3.2	4.4	2.3	1.0	0.7	0.5	2.1
CR	155	300	181	408	160	210	125	565	450
BE	2.6	0.5	2.2	0.8	0.6	2.7	0.8	3.1	2.4
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	32	4	51	4	9	31	9	15	20
ZR/HF	181.67	50.00	43.13	45.45	40.00	107.00	188.57	138.00	47.14
LI/MGO	16.00	11.81	164.29	35.94	33.65	126.32	257.14	26.67	74.00
LI/NA2O	62.50	300.00	85.19	766.67	1750.00	80.00	600.00	160.00	185.00
RB/K2O	69.57	125.00	14.57	40.00	200.00	15.22	20.59	29.68	138.59
CS/K2O	0.68	55.00	10.26	30.00	50.00	6.30	12.65	4.77	9.02
CS/B	0.03	0.55	0.31	0.42	0.12	0.37	0.47	0.49	0.85

μg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	D1 20	D1 21	D1 23	D1 24	D1 25	D1 26	D1 27	D1 28A	D1 29
X SI02	54.74	54.51	52.18	55.04	56.55	50.59	71.61	48.53	68.56
X AL203	24.42	23.57	24.30	28.03	25.24	27.61	15.50	27.02	10.61
X FE203	10.67	11.18	15.10	8.25	10.11	13.95	6.75	13.95	15.55
X MGO	1.01	1.04	0.16	0.13	0.54	0.17	0.52	0.94	0.66
X CA0	0.53	0.49	0.11	0.12	0.23	0.14	0.32	0.41	0.33
X NA20	0.19	0.21	0.13	0.21	0.20	0.14	0.10	0.19	0.06
X K20	1.77	1.78	1.21	1.37	1.50	1.17	0.80	1.37	0.06
X TI02	0.69	0.71	0.67	0.85	0.73	0.81	0.51	0.81	0.11
X P205	0.125	0.163	0.037	0.082	0.116	0.104	0.055	0.084	0.166
X MNO	0.062	0.067	0.077	0.078	0.104	0.251	0.063	0.117	0.064
X C	0.016	0.041	0.033	0.030	0.000	0.006	0.000	0.000	0.014
X CO2	0.140	0.240	0.150	0.280	0.110	0.048	0.110	0.120	0.030
X S	0.075	0.047	0.021	0.020	0.022	0.025	0.010	0.029	0.015
X H20+	5.39	5.18	5.40	5.05	4.97	5.69	3.12	6.37	3.82
X H20-	0.38	0.30	0.32	0.33	0.29	0.31	0.32	0.06	0.39
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.21	99.53	99.90	99.87	100.71	101.01	99.79	100.00	100.44
LI	34	34	52	32	46	40	27	52	23
RB	255	113	17	19	185	27	48	107	3
CS	14.5	10.7	11.3	9.7	7.9	3.9	9.5	7.7	0.5
ZR	98	92	84	75	109	69	91	97	58
HF	2.7	2.3	0.6	0.6	0.5	0.5	1.7	0.5	1.1
CR	460	302	380	245	160	120	285	285	415
BE	1.7	2.1	2.1	2.3	2.2	2.3	1.0	2.8	0.6
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	50	38	43	28	25	22	10	34	8
ZR/HF	36.30	40.00	140.00	125.00	218.00	138.00	53.53	194.00	52.73
LI/MGO	33.66	32.69	325.00	246.15	85.19	235.29	51.92	55.32	34.85
LI/NA20	178.95	161.90	400.00	152.38	230.00	285.71	270.00	273.68	383.33
RB/K20	144.07	63.48	14.05	13.87	123.33	23.08	60.00	78.10	50.00
CS/K20	8.19	6.01	9.34	7.08	5.27	3.33	11.88	5.62	8.33
CS/B	0.29	0.28	0.26	0.34	0.32	0.17	0.97	0.23	0.07

325

µg g<sup>-1</sup>



ANALISE

MONSTER NR.	D1 31	D1 32	D1 33	D1 34	D1 35	D1 36	D1 37	D1 38	D1 39
% SiO2	61.97	56.93	58.24	62.69	59.37	58.60	50.48	57.04	51.42
% AL2O3	22.72	24.23	25.07	22.74	26.95	16.52	26.64	23.26	29.11
% FE2O3	8.50	10.40	9.25	8.35	12.20	7.90	10.60	10.90	8.91
% MgO	0.09	0.47	0.14	0.11	1.01	0.26	2.21	0.29	0.58
% CaO	0.07	0.19	0.12	0.15	0.39	0.16	1.22	0.16	0.13
% Na2O	0.10	0.14	0.16	0.17	0.24	0.17	0.26	0.20	0.34
% K2O	0.86	1.25	0.79	0.96	1.43	1.13	1.51	1.07	1.94
% TiO2	0.83	0.69	0.75	0.04	0.91	0.63	0.83	0.87	1.03
% P2O5	0.069	0.045	0.035	0.006	0.108	0.072	0.126	0.050	0.013
% MnO	0.052	0.056	0.063	0.062	0.069	0.040	0.072	0.066	0.049
% C	0.030	0.025	0.093	0.053	0.325	0.038	0.272	0.379	0.090
% CO2	0.120	0.050	0.030	0.150	0.060	0.160	0.080	0.060	0.030
% S	0.043	0.014	0.034	0.022	0.088	0.032	0.050	0.044	0.035
% H2O+	4.29	5.51	4.87	4.30	5.61	4.12	5.37	4.96	5.87
% H2O-	0.46	0.41	0.42	0.39	0.45	0.34	0.39	0.35	0.47
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.20	100.41	100.06	100.19	109.21	90.17	100.11	99.70	100.02
LI	21	31	18	22	38	26	29	27	33
RB	15	85	10	10	63	11	175	34	190
CS	11.3	14.7	15.4	10.2	20.4	7.2	18.3	13.1	23.7
ZR	100	150	105	91	137	75	94	103	109
HF	0.1	2.9	4.4	1.7	0.2	2.2	2.9	2.9	1.3
CR	160	410	160	105	520	120	300	120	385
BE	1.8	1.9	2.2	1.5	2.3	1.1	2.7	2.6	3.5
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	27	25	30	25	48	28	40	36	40
ZR/HF	1000.00	51.72	23.86	53.53	685.00	34.09	32.41	35.52	83.85
LI/MGO	233.33	65.96	128.57	200.00	37.62	100.00	13.12	93.10	56.90
LI/NA2O	210.00	221.43	112.50	129.41	158.33	152.94	111.54	135.00	97.06
RB/K2O	17.44	68.00	12.66	10.42	44.06	9.73	115.89	31.78	97.94
CS/K2O	13.14	11.76	19.49	10.63	14.27	6.37	12.12	12.24	12.22
CS/B	0.42	0.60	0.52	0.41	0.43	0.26	0.46	0.37	0.59

ANALISE

MONSTER NR.	D1 40	D1 41	D1 42A	D1 42B	D1 43	D1 44	D1 45	D1 46	D1 49
% SiO2	51.24	71.30	52.99	65.00	69.65	52.00	61.18	55.30	55.20
% AL2O3	26.53	7.56	22.83	12.47	8.38	25.47	19.28	27.49	26.80
% FE2O3	12.65	11.80	15.10	13.95	14.85	12.25	10.80	8.50	8.09
% MgO	0.90	0.98	0.57	0.74	0.95	1.34	0.25	1.01	0.87
% CaO	0.36	3.25	0.19	0.15	0.91	0.25	0.13	0.18	0.49
% Na2O	0.27	0.09	0.22	0.23	0.03	0.20	0.14	0.33	0.24
% K2O	1.69	0.10	1.36	1.50	0.08	1.51	1.37	1.67	1.86
% TiO2	0.83	0.15	0.73	0.73	0.27	0.81	0.77	0.65	0.77
% P2O5	0.082	0.013	0.055	0.074	0.140	0.025	0.071	0.038	0.131
% MnO	0.063	0.158	0.110	0.106	0.139	0.121	0.026	0.032	0.042
% C	0.053	0.194	0.061	0.065	0.030	0.153	0.027	0.038	0.091
% CO2	0.020	1.410	0.000	0.020	1.070	0.010	0.030	0.020	0.040
% S	0.029	0.011	0.029	0.024	0.053	0.036	0.026	0.021	0.051
% H2O+	5.54	2.70	5.33	5.23	3.35	5.45	5.35	4.57	4.83
% H2O-	0.35	0.34	0.43	0.34	0.34	0.37	0.46	0.37	0.46
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.61	100.06	100.00	100.63	100.24	99.99	99.91	100.22	99.96
LI	42	21	45	45	25	38	35	31	37
RB	180	18	32	106	2	100	15	180	210
CS	7.9	0.7	12.5	13.4	12.8	14.1	21.6	20.8	26.8
ZR	89	17	121	113	85	121	103	105	104
HF	5.0	0.9	2.4	2.9	2.0	2.9	3.1	2.5	1.7
CR	335	150	190	135	85	150	140	230	130
BE	2.3	0.4	2.6	2.7	0.8	2.5	2.3	1.8	1.6
MU	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	26	3	34	28	10	27	10	31	27
ZR/HF	17.80	18.89	50.42	38.97	42.50	41.72	33.23	42.00	61.18
LI/MGO	46.67	21.43	78.95	60.81	26.32	28.36	140.00	30.69	42.53
LI/NA2O	155.56	233.33	204.55	195.65	833.33	190.00	250.00	93.94	154.17
RB/K2O	106.51	180.00	23.53	70.67	25.00	66.23	10.95	107.78	112.90
CS/K2O	4.67	7.00	9.19	8.93	160.00	9.34	15.77	12.46	14.41
CS/B	0.30	0.21	0.37	0.48	1.35	0.52	2.16	0.67	0.98

327

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	D1 50	D1 51	D1 52	D1 53	D1 54	D1 55	D1 56	D1 57	D1 58
% SI02	55.00	54.12	48.76	52.10	54.17	56.35	51.93	54.40	53.64
% AL2O3	27.31	26.28	27.46	27.49	26.85	27.38	26.98	26.97	27.42
% FE2O3	8.00	11.25	12.95	10.33	8.85	7.10	10.40	8.25	8.75
% MgO	0.89	0.13	1.63	0.90	1.39	0.83	1.30	1.34	1.13
% CA0	0.19	0.16	0.19	0.13	0.55	0.15	0.61	0.39	0.42
% NA2O	0.17	0.09	0.14	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13	0.15
% K2O	1.49	0.98	1.47	1.30	1.40	1.51	1.48	1.46	1.61
% TI02	0.71	0.67	0.71	0.71	0.71	0.79	0.63	0.63	0.71
% P2O5	0.039	0.112	0.083	0.063	0.052	0.056	0.214	0.201	0.185
% MnO	0.038	0.032	0.026	0.028	0.025	0.017	0.061	0.046	0.041
% C	0.097	0.046	0.070	0.873	0.067	0.265	0.370	0.356	0.428
% CO2	0.030	0.230	0.000	0.060	0.090	0.040	0.440	0.270	0.250
% S	0.022	0.034	0.036	0.020	0.020	0.031	0.039	0.034	0.037
% H2O+	5.24	5.58	6.04	5.70	5.38	5.16	5.33	5.13	5.17
% H2O-	0.32	0.35	0.34	0.34	0.33	0.40	0.33	0.33	0.34
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.55	100.06	99.90	100.17	100.02	100.22	100.24	99.94	100.28
LI	40	35	53	45	65	38	44	48	47
RB	160	5	94	73	94	73	77	39	77
CS	15.1	17.9	18.6	18.0	16.4	18.1	14.7	16.8	17.4
ZR	87	86	99	92	88	93	90	105	80
HF	1.7	2.9	2.1	2.5	2.0	2.5	1.5	1.5	1.6
CR	350	195	200	210	245	275	255	390	460
BE	1.7	2.9	3.8	1.5	2.3	1.6	2.3	2.0	2.6
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	21	21	23	20	23	27	25	22	31
ZR/HF	51.18	29.66	47.14	36.80	44.00	37.20	56.25	70.00	50.00
LI/MgO	44.94	269.23	32.52	50.00	46.76	45.78	33.85	35.82	41.59
LI/NA2O	235.29	388.89	378.57	346.15	464.29	271.43	338.46	369.23	313.33
RB/K2O	107.38	5.10	63.95	56.15	67.14	48.34	52.03	26.71	47.83
CS/K2O	10.13	18.27	12.65	13.85	11.71	11.99	9.93	11.51	10.81
CS/B	0.73	0.84	0.81	0.90	0.73	0.67	0.60	0.76	0.56

328

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	D1 59	D1 60	D1 61	D1 62	D1 63	D1 64	D1 65	D1 74	D1 78
% SI02	56.07	53.75	53.50	52.38	60.23	50.20	65.82	65.55	70.21
% AL203	25.79	26.73	29.66	22.77	26.90	21.33	18.44	17.88	14.82
% FE203	8.93	9.65	6.75	13.17	4.75	7.50	4.15	3.45	7.60
% MGO	0.23	0.94	0.79	1.75	0.06	1.79	0.31	0.56	0.53
% CAO	0.26	0.19	0.28	0.63	0.07	3.95	0.19	0.28	0.11
% NA2O	0.13	0.19	0.21	0.14	0.13	0.23	0.15	0.11	0.12
% K2O	1.13	1.65	1.99	1.45	1.50	1.36	1.73	2.02	1.15
% TI02	0.71	0.73	0.75	0.57	0.77	0.61	0.65	0.61	0.51
% P2O5	0.410	0.046	0.064	0.205	0.036	0.050	0.042	0.423	0.043
% MND	0.337	0.034	0.034	0.052	0.024	0.142	0.015	0.018	0.015
% C	0.472	0.520	0.525	0.551	0.606	1.160	3.720	3.020	0.900
% CO2	0.250	0.150	0.240	0.340	0.050	6.430	0.100	2.310	0.140
% S	0.049	0.030	0.038	0.276	0.030	0.028	0.087	0.086	0.054
% H2O+	5.04	5.16	4.93	5.40	4.82	4.73	3.41	2.26	3.58
% H2O-	0.34	0.37	0.44	0.33	0.39	0.45	0.45	0.47	0.35
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
329 TOTAAL	100.15	100.14	100.20	100.01	100.37	99.96	99.26	99.05	100.13
LI	42	43	42	68	25	35	21	8	18
RB	13	213	157	83	18	76	110	122	7
CS	24.3	10.8	16.3	15.0	15.8	18.1	13.8	17.8	14.9
ZR	87	103	92	71	103	105	94	79	52
HF	1.7	2.4	1.7	1.1	2.3	2.0	1.0	1.0	0.5
CR	265	285	300	230	415	314	190	322	225
BE	2.5	2.2	2.5	1.3	1.7	6.0	1.2	1.7	1.1
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	26	26	29	22	33	35	24	37	11
ZR/HF	51.18	42.92	54.12	64.55	44.78	52.50	94.00	79.00	104.00
LI/MGO	182.61	45.74	53.16	38.86	416.67	19.55	67.74	14.29	33.96
LI/NA2O	323.08	226.32	200.00	485.71	192.31	152.17	140.00	72.73	150.00
RB/K2O	11.50	129.09	78.89	57.24	12.00	55.88	63.58	60.40	6.09
CS/K2O	21.50	6.55	8.19	10.34	10.53	13.31	7.98	8.81	12.96
CS/B	0.95	0.42	0.56	0.69	0.48	0.52	0.58	0.48	1.32

ANALISE

MONSTER NR.	0 5	0 6	0 9	0 12	0 15	0 17	0 27	0 28	0 29	0 30
% SI02	58.24	61.79	44.11	50.08	60.99	62.91	76.73	60.90	59.48	54.01
% AL203	27.00	27.00	34.90	19.83	15.44	13.42	11.42	25.55	25.83	22.03
% FE203	6.55	3.45	7.80	3.35	3.75	3.55	2.92	4.25	4.08	11.76
% MG0	0.01	0.16	2.06	1.72	2.27	2.17	0.82	0.31	0.76	2.79
% CA0	0.01	0.01	0.53	0.41	0.59	0.58	0.15	0.21	0.37	0.69
% NA20	0.01	0.01	0.06	1.06	1.11	0.74	0.24	0.47	0.46	0.72
% K20	0.32	0.15	0.62	1.25	1.44	1.32	1.05	1.88	1.70	1.11
% TI02	0.39	0.39	0.65	0.49	0.68	0.53	0.31	0.93	0.94	0.74
% P205	0.080	0.071	0.101	0.107	0.032	0.017	0.007	0.021	0.016	0.024
% MNO	0.070	0.064	0.183	0.020	0.032	0.033	0.031	0.046	0.025	0.133
% C	0.020	0.700	3.090	15.780	7.880	8.210	0.002	0.260	0.790	0.330
% CO2	0.008	0.030	0.070	0.148	0.130	0.210	0.118	0.070	0.029	0.070
% S	0.049	0.157	0.930	0.980	0.860	0.780	0.123	0.043	0.086	0.413
% H20+	5.27	5.09	4.56	3.96	3.82	4.27	4.24	4.74	5.07	4.94
% H20-	0.34	0.32	0.38	0.77	0.94	0.46	0.20	0.33	0.33	0.32
-----										
TOTAAL	98.37	99.39	100.04	99.95	99.96	99.20	98.36	100.01	99.97	100.08
-----										
LI	33	35	40	42	21	25	16	23	22	45
RB	9	6	39	37	85	81	62	75	190	59
CS	3.0	6.5	7.6	15.5	15.6	8.1	5.5	12.0	9.6	5.8
ZR	56	62	70	68	54	61	14	123	129	136
HF	3.6	0.8	1.8	1.3	1.8	1.5	2.7	3.8	4.5	2.7
CR	134	112	190	212	160	145	90	170	185	160
BE	1.2	0.7	0.7	1.3	1.0	0.8	0.5	1.4	1.5	1.4
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	5	4	5	27	17	16	48	57	110	24
-----										
ZR/HF	15.56	77.50	38.89	52.31	30.00	40.67	5.19	32.37	28.67	50.37
LI/MG0	3300.00	218.75	19.42	24.42	9.25	11.52	19.51	74.19	28.95	16.13
LI/NA20	3300.00	3500.00	666.67	39.62	18.92	33.78	66.67	48.94	47.83	62.50
RB/K20	28.13	40.00	62.90	29.60	59.03	61.36	59.05	39.89	111.76	53.15
CS/K20	9.38	43.33	12.26	12.40	10.83	6.14	5.24	6.38	5.65	5.23
CS/B	0.60	1.63	1.49	0.58	0.94	0.50	0.11	0.21	0.09	0.24

330

µg g<sup>-1</sup>

ANALISE

MONSTER NR.	0 32	0 33	0 36	0 37	0 65A	0 65B	0 66	0 70	0 71
% SI02	58.14	54.53	87.31	49.63	82.37	81.10	81.31	59.43	55.47
% AL203	23.12	26.17	6.60	17.95	6.85	6.57	5.10	23.50	27.92
% FE203	8.02	8.20	0.75	13.67	3.95	3.90	7.15	8.40	8.50
% MG0	1.48	2.68	0.09	3.13	0.31	0.32	0.49	0.71	0.63
% CA0	0.23	0.19	1.73	1.79	0.18	0.21	0.30	0.16	0.33
% NA20	0.52	0.33	0.16	1.14	0.23	0.29	0.20	0.27	0.33
% K20	1.73	1.50	0.35	0.08	0.81	1.11	0.46	1.67	1.69
% TI02	0.93	0.57	0.02	0.68	0.21	0.23	0.17	0.95	0.79
% P205	0.033	0.079	0.165	0.127	0.086	0.043	0.038	0.048	0.056
% MND	0.042	0.106	0.011	0.153	0.009	0.006	0.009	0.077	0.066
% C	0.094	0.032	0.000	0.340	0.053	0.023	0.053	0.032	0.043
% CO2	0.029	0.038	1.870	6.344	0.148	0.128	0.258	0.008	0.098
% S	0.055	0.527	0.708	0.034	0.005	0.008	0.057	0.015	0.017
% H20+	5.20	5.02	0.83	4.94	4.59	4.88	4.80	4.77	3.86
% H20-	0.38	0.29	0.10	0.25	0.19	0.18	0.16	0.37	0.32
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.00	100.26	100.69	100.26	99.99	99.00	100.55	100.41	100.12
LI	34	60	43	52	30	20	18	15	16
RB	73	87	12	4	38	56	18	175	77
CS	8.3	9.9	1.5	1.5	3.0	4.4	1.6	3.7	5.8
ZR	127	123	6	54	21	77	32	144	143
HF	1.7	0.7	0.2	2.5	0.4	0.8	0.3	1.1	0.6
CR	175	175	80	465	67	175	150	225	191
BE	1.9	1.4	0.5	1.0	0.6	1.0	0.4	2.2	1.5
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	282	60	4	9	13	17	6	86	77
ZR/HF	74.71	175.71	30.00	21.60	52.50	96.25	106.67	130.91	238.33
LI/MG0	22.97	22.39	477.78	16.61	96.77	62.50	36.73	21.13	25.40
LI/NA20	65.38	181.82	268.75	45.61	130.43	68.97	90.00	55.56	48.48
RB/K20	42.20	58.00	34.29	50.00	46.91	50.45	39.13	104.79	45.56
CS/K20	4.80	6.60	4.29	18.75	3.70	3.96	3.48	2.22	3.43
CS/B	0.03	0.16	0.35	0.17	0.22	0.26	0.28	0.04	0.08

331

$\mu\text{g g}^{-1}$

ANALISE

MONSTER NR.	0 73	0 75	0 76	0 77	0 82	0 86	0 128	0 130	0 131
% SI02	55.49	58.65	53.89	52.92	62.20	57.70	62.78	58.47	60.55
% AL203	27.50	24.67	24.95	27.00	21.30	25.01	20.57	21.00	21.31
% FE203	10.02	7.43	12.50	14.35	8.85	7.15	8.27	9.55	8.28
% MGO	0.67	0.50	0.82	0.76	0.84	0.21	1.30	0.98	0.82
% CAO	0.19	0.37	0.19	0.19	0.19	0.07	0.50	0.53	0.51
% NA2O	0.24	0.23	0.19	0.15	0.24	0.30	0.35	0.30	0.32
% K2O	1.48	1.46	1.23	1.15	1.14	1.32	1.59	1.46	1.48
% TI02	0.80	0.79	0.80	0.80	0.85	1.03	0.72	0.65	0.67
% P2O5	0.052	0.167	0.093	0.050	0.024	0.065	0.107	0.181	0.125
% MN0	0.057	0.043	0.071	0.058	0.034	0.040	0.045	0.041	0.037
% C	0.043	0.043	0.250	0.013	0.010	0.001	0.183	0.132	0.208
% CO2	0.028	0.028	0.068	0.048	0.018	0.001	0.008	0.018	0.008
% S	0.018	0.024	0.012	0.022	0.011	0.022	0.024	0.020	0.025
% H2O+	3.36	5.35	4.66	2.48	4.40	5.07	3.30	5.30	4.44
% H2O-	0.28	0.23	0.19	0.18	0.24	0.21	0.25	0.19	0.20
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	100.23	99.98	99.91	100.17	100.35	98.20	100.00	98.82	98.98
LI	17	37	40	33	26	63	34	41	50
RB	64	113	87	70	69	43	201	185	185
CS	7.4	9.9	8.7	9.8	8.1	9.6	15.1	15.2	17.2
ZR	123	143	102	108	125	156	81	86	66
HF	0.9	1.1	0.8	0.9	1.0	2.7	1.9	3.2	1.3
CR	210	300	300	146	165	150	145	155	235
BE	1.7	1.3	1.5	2.3	1.4	1.5	1.1	1.5	1.2
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	4.4	< 2.0	< 2.0
B	64	63	47	43	46	54	23	24	27
ZR/HF	136.67	130.00	127.50	120.00	125.00	57.78	42.63	26.88	50.77
LI/MGO	25.37	74.00	48.78	43.42	30.95	300.00	26.15	41.84	60.98
LI/NA2O	70.83	160.87	210.53	220.00	108.33	210.00	97.14	136.67	156.25
RB/K2O	43.24	77.40	70.73	60.87	60.53	32.58	126.42	126.71	125.00
CS/K2O	5.00	6.78	7.07	8.52	7.11	7.27	9.50	10.41	11.62
CS/B	0.12	0.16	0.18	0.23	0.18	0.18	0.66	0.64	0.65

332

$\mu\text{g g}^{-1}$

ANALISE

MONSTER NR.	0 132	0 134	0 143	0 145	0 147	0 151	0 152	0 159	0 161
% SI02	60.16	57.32	65.83	63.49	59.98	64.41	63.10	53.01	71.94
% AL203	20.32	21.46	15.60	18.35	20.11	18.55	19.58	29.08	8.00
% FE203	8.10	9.20	7.90	7.65	10.91	6.10	6.50	11.95	12.95
% MG0	0.93	0.91	1.51	1.48	1.62	0.66	0.99	0.52	0.49
% CA0	0.53	0.49	0.80	1.18	0.67	0.40	0.51	0.21	0.16
% NA20	0.41	0.37	0.59	0.71	0.32	0.36	0.30	0.15	0.05
% K20	1.46	1.45	1.42	1.36	1.59	1.50	1.43	1.19	0.05
% TI02	0.71	0.73	0.57	0.62	0.73	0.45	0.67	0.73	0.09
% P205	0.160	0.208	0.130	0.136	0.106	0.064	0.042	0.096	0.073
% MNO	0.038	0.036	0.044	0.048	0.060	0.025	0.022	0.157	0.058
% C	0.001	0.181	0.050	0.153	0.180	0.333	0.220	0.175	1.930
% CO2	0.001	0.058	0.028	0.039	0.144	0.028	0.198	0.018	0.028
% S	0.035	0.031	0.038	0.033	0.051	0.023	0.026	0.032	0.016
% H20+	6.08	6.02	4.95	4.43	3.24	6.70	4.66	3.79	4.60
% H20-	0.21	0.22	0.23	0.31	0.28	0.28	0.27	0.19	0.21
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.14	98.68	99.69	99.99	99.99	99.88	98.52	101.30	100.64
LI	46	45	33	35	45	29	30	33	46
RB	120	110	88	92	108	185	170	89	2
CS	19.8	20.2	11.0	14.8	12.7	20.4	13.5	11.9	0.4
ZR	58	98	71	120	90	89	81	138	50
HF	1.0	3.1	1.6	1.2	1.7	1.6	1.5	1.3	0.9
CR	150	180	90	275	120	160	195	120	160
BE	1.0	1.5	0.9	1.4	1.3	1.6	1.4	3.2	0.6
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	5.7
B	30	28	8	10	15	35	28	42	12
ZR/HF	58.00	31.61	44.38	100.00	52.94	55.63	54.00	106.15	55.56
LI/MG0	49.46	49.45	21.85	23.65	27.78	43.94	30.30	63.46	93.88
LI/NA20	112.20	121.62	55.93	49.30	140.63	80.56	100.00	220.00	920.00
RB/K20	82.19	75.86	61.97	67.65	67.92	123.33	118.88	74.79	40.00
CS/K20	13.56	13.93	7.75	10.88	7.99	13.60	9.44	10.00	8.00
CS/B	0.65	0.73	1.39	1.48	0.85	0.59	0.48	0.28	0.03

333

μg g<sup>-1</sup>



ANALISE

MONSTER NR.	0 162	0 163	0 164	0 166	0 169	0 179	0 181	0 182	0 186
% SI02	72.63	62.28	46.88	67.24	50.50	65.14	68.31	65.19	67.12
% AL203	12.75	7.50	31.60	11.95	17.50	17.44	13.28	16.40	10.49
% FE203	8.20	17.60	10.20	15.30	21.70	8.10	11.40	12.50	17.15
% MgO	0.79	1.73	0.53	0.83	1.91	0.90	1.11	1.11	0.72
% CaO	0.08	0.08	0.15	0.37	0.35	0.13	0.37	0.08	0.07
% Na2O	0.14	0.09	0.50	0.07	0.08	0.18	0.14	0.13	0.05
% K2O	0.81	0.57	3.20	0.56	0.50	1.46	0.57	1.16	0.02
% TiO2	0.55	0.23	1.20	0.19	0.73	0.77	0.47	0.63	0.37
% P2O5	0.033	0.081	0.044	0.285	0.141	0.020	0.022	0.032	0.044
% MnO	0.027	0.058	0.115	0.041	0.272	0.076	0.065	0.067	0.021
% C	0.131	0.001	0.001	0.001	0.175	0.050	0.120	0.053	0.020
% CO2	0.008	0.008	0.008	0.038	0.008	0.008	0.018	0.008	0.008
% S	0.004	0.004	0.004	0.004	0.032	0.038	0.031	0.020	0.008
% H2O+	3.24	8.71	4.20	3.70	3.89	5.22	4.35	3.70	4.44
% H2O-	0.12	0.23	0.34	0.29	0.40	0.14	0.31	0.23	0.24
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	99.51	99.17	98.97	100.87	98.19	99.67	100.57	101.31	100.77
LI	52	101	38	89	100	52	79	70	85
RB	55	29	126	29	29	111	29	78	3
CS	5.6	3.4	23.6	11.3	11.5	11.7	9.1	7.5	1.1
ZR	117	96	205	52	45	104	34	82	52
HF	2.2	1.7	3.1	2.5	2.0	1.5	0.4	1.3	0.6
CR	130	285	325	290	330	125	95	120	285
BE	0.9	0.8	3.5	0.9	3.0	1.8	2.0	1.0	0.6
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	4.2	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	16	18	50	21	8	30	13	21	9
ZR/HF	53.18	56.47	66.13	20.80	22.50	69.33	85.00	63.08	86.67
LI/MgO	65.82	58.38	71.70	107.23	52.36	57.78	71.17	63.06	118.06
LI/Na2O	371.43	1122.22	76.00	1271.43	1250.00	288.89	564.29	538.46	1700.00
RB/K2O	67.90	50.88	39.38	51.79	58.00	76.03	50.88	67.24	150.00
CS/K2O	6.91	5.96	7.37	20.18	23.00	8.01	15.96	6.47	55.00
CS/B	0.35	0.19	0.47	0.53	1.44	0.39	0.69	0.36	0.13

334

Hg g<sup>-1</sup>

ANALISE

335

MONSTER NR.	0 188	0 190	0 191	0 193	0 195	0 197	0 198	0 200	0 208
% SI02	56.28	54.18	54.78	53.58	55.43	75.96	77.48	63.85	63.01
% AL203	27.15	25.95	27.76	24.30	23.90	12.49	7.59	21.24	20.90
% FE203	9.00	8.75	10.62	14.92	9.05	3.60	7.85	4.00	0.80
% MG0	0.38	0.47	0.69	1.99	0.74	0.22	0.67	0.44	0.98
% CA0	0.10	0.21	0.28	1.22	0.29	0.10	0.09	0.07	0.15
% NA20	0.14	0.13	0.14	0.14	0.13	0.13	0.05	0.13	0.10
% K20	1.46	1.57	1.42	1.02	1.66	1.38	0.54	1.90	2.30
% TI02	0.77	0.75	0.72	0.52	0.59	0.60	0.33	0.97	0.75
%-P205	0.029	0.113	0.115	0.680	0.134	0.042	0.018	0.053	0.052
% MNO	0.015	0.029	0.045	0.028	0.028	0.001	0.053	0.058	0.001
% C	0.087	0.169	0.008	0.250	0.830	0.374	0.200	1.870	3.820
% CO2	0.030	0.008	0.019	0.008	0.018	0.128	0.208	0.058	0.078
% S	0.073	0.037	0.021	0.020	0.098	0.075	0.037	0.050	0.560
% H20+	2.50	6.42	3.28	1.44	4.35	4.39	5.57	3.79	4.30
% H20-	0.14	0.16	0.22	0.21	0.34	0.24	0.24	0.42	0.59
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
TOTAAL	98.15	98.95	100.12	100.33	97.59	99.73	100.93	98.90	98.39
LI	33	37	62	126	69	179	83	25	35
RB	104	107	70	57	20	86	23	90	210
CS	14.0	14.9	15.4	9.1	20.6	10.3	3.4	14.1	23.4
ZR	108	86	68	46	77	49	51	83	66
HF	2.2	1.5	1.2	0.5	0.9	2.2	1.2	0.2	5.8
CR	255	12	740	300	285	120	90	275	40
BE	2.4	2.1	1.4	2.0	2.2	0.9	0.6	1.2	0.8
MO	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
B	26	21	27	24	29	108	12	49	117
ZR/HF	49.09	57.33	56.67	92.00	85.56	22.27	42.50	415.00	11.38
LI/MGO	86.84	78.72	89.86	63.32	93.24	813.64	123.88	56.82	35.71
LI/NA20	235.71	284.62	442.86	900.00	530.77	1376.92	1660.00	192.31	350.00
RB/K20	71.23	68.15	49.30	55.88	12.05	62.32	42.59	47.37	91.30
CS/K20	9.59	9.49	10.85	8.92	12.41	7.46	6.30	7.42	10.17
CS/B	0.54	0.72	0.58	0.37	0.70	0.10	0.28	0.29	0.20

## SAMEVATTING

# DIE BEPALING EN VERSPREIDING VAN SPOORELEMENTE IN AFSETTINGSGESTEENTES VAN DIE GROEP PRETORIA

deur

REINHARD GUSTAV BÖHMER

PROMOTOR: PROF. Dr. C.J. LIEBENBERG

MEDE-PROMOTOR: PROF. Dr. D.J.L. VISSER

DEPARTEMENT: CHEMIE

UNIVERSITEIT VAN PRETORIA

GRAAD WAARVOOR PROEFSKRIF INGEDIEN IS: D.Sc.

Gedurende 1964-1966 het skrywer in samewerking met wyle prof. J. Willemse van die Departement Geologie, Universiteit van Pretoria, monsters versamel. Hierdie monsters was almal afkomstig van kerne van prospekterboorgate, wat in verskillende dele van Transvaal geboor is.

Skrywer het hom ten doel gestel om navorsingswerk te doen in verband met die daarstelling van akkurate bepalingsmetodes vir die hoof- en spoorelemente van die skalies van die Groep Pretoria. In hierdie opsig was die ondersoek baie suksesvol.

Die resultate van die analyses van die skaliemonsters is deur verskeie variasiediagramme voorgestel. Geen radikale afwyking kon aangetoon word nie. Die metode om boor as 'n indeks te gebruik om die soutinhoud van die oermeer aan te dui, was nie suksesvol nie.

Hierdie navorsingswerk lewer 'n positiewe bydrae tot die metodiek van geochemiese analise en toon hoe verskillende instrumentele tegnieke gebruik kan word.

## SUMMARY

# THE DETERMINATION AND THE DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN SEDIMENTARY ROCKS OF THE PRETORIA GROUP

by

REINHARD GUSTAV BÖHMER

PROMOTOR: PROF. Dr. C.J. LIEBENBERG

CO-PROMOTOR: PROF. Dr. D.J.L. VISSER

DEPARTMENT: CHEMISTRY, UNIVERSITY OF PRETORIA

DEGREE FOR WHICH THE THESIS IS SUBMITTED: D.Sc.

In collaboration with the late prof. J. Willemse of the Department of Geology, samples were taken from the cores of various prospecting boreholes, that had been drilled in different areas of Transvaal.

The author's main objective in this thesis, was the development of analytical methods to determine the major and trace-elements accurately. This objective has been realised and the developed methods were applied to the analysis of the shales of the Pretoria Group.

The results of the analysis were plotted on a few variation diagrams. No radical deviation from normal trends could be proved. The use of boron as an indicator of the paleosalinity could not be verified.

This research project contributes to the methodology of geochemical analysis and shows how different instrumental techniques can be applied successfully.