

# Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in Böden und Sedimenten mit dem S8 TIGER



Alexander Pleßow

Wiebke Zielosko: Bachelor-Arbeit, Titrimetrie

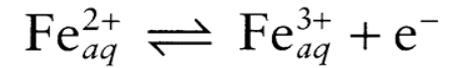
Marcel Mehne: Mößbauer-Spektrometrie

# DIE RESSOURCENUNIVERSITÄT. SEIT 1765.

- Älteste montanwissenschaftliche Hochschule der Welt – 1765 gegründet
- Bedeutende Gelehrte forschten und lehrten hier: Abraham Gottlob Werner, August Wilhelm Lampadius
- In Freiberg entdeckt – die Elemente Germanium und Indium
- Hier studierten Denker und Dichter wie der Universalgelehrte Alexander von Humboldt und der Dichter Novalis







Abbildungen aufgrund des Copyright entfernt.

## Umweltrelevante Redoxreaktionen

Abbildung aufgrund des Copyright entfernt.



Rechts: Beprobung aufsteigender Gase, Dagowsee September 2021. © Maximilian Lau, TU Bergakademie Freiberg.

Abbildung aufgrund des Copyright entfernt.



Rechts: Sedimentkern aus dem Stechlinsee aus 12 m Wassertiefe, September 2021. © Maximilian Lau, TU Bergakademie Freiberg.



### Wie bestimmt man Fe(II) quantitativ?

- Titrimetrie
- Mößbauer-Spektrometrie
- WD-RFA



### Fe(II) titrimetric (1):



Heinrichs und Herrmann (1999), Schulze und Simon (1986), Pratt (1894)

Yokoyama und Nakamura (2001): Minderbefunde von etwa 2 - 5 % bei der Analyse von Gesteinen

Heinrichs und Herrmann (1999): Störungen durch Luft, organisches Material, Sulfide

Nicholls (1960): Organisches Material mit  $\text{CCl}_4$  extrahieren

Heinrichs H, Herrmann A G (1990) Praktikum der Analytischen Geochemie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 420-424.

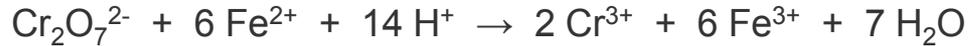
Nicholls G D (1960) Techniques in sedimentary geochemistry: (2) Determination of the ferrous iron contents of carbonaceous shales. Journal of Sedimentary Petrology 30 (4): pp 603-612.

Pratt J P (1894) On the determination of ferrous iron in silicates. American Journal of Science, 3rd series 48: 149-151.

Schulze G, Simon J (1986) Jander Jahr Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen. 14. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York: 175 f.

Yokoyama T, Nakamura E (2002) Precise determination of ferrous iron in silicate rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 66 (6): pp 1085-1093.

## Fe(II) titrimetrisch (2):



Heinrichs und Herrmann (1999), Schulze und Simon (1986), Scholz und Kahlert (2018), Peck (1964), Hackl (1925)

Sarver (1927): Gegenüber Permanganat verringerte Oxidation organischen Materials

Sarver und Kolthoff (1931): Diphenyl-amin-sulfonat als Redoxindikator

Amonette und Scott (1991): Dichromat instabil in heißer Flusssäure

Amonette J E, Scott A D (1991) Determination of ferrous iron in non-refractory silicate minerals. 1. An improved semi-micro oxidimetric method. *Chemical Geology* 92: 329-338.

Hackl O (1925) Beiträge zur Grundlegung einer genauen Bestimmung des Eisen-oxyduls in unlöslichen Silicaten. *Zeitschrift für Analytische Chemie* 67: 197-204.

Heinrichs H, Herrmann A G (1990) *Praktikum der Analytischen Geochemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 420-424.

Peck L C (1964) *Systematic Analysis of Silicates. Methods for silicate analysis and a discussion of problems involved in their use*. Geological Survey Bulletin 1170 Washington: 37 ff, 85 f.

Schulze G, Simon J (1986) *Jander Jahr Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrations mit chemischen und physikalischen Indikationen*. 14. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York: 175 f.

Sarver L A (1927) The determination of ferrous iron in silicates. *Journal of the American Chemical Society* 49: 1472-1477.

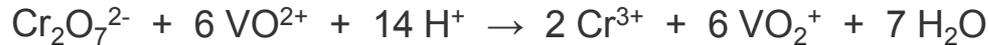
Sarver L A, Kolthoff I M (1931) Diphenylamin sulfonic acid as a new oxidation-reduction indicator. *Journal of the American Chemical Society* 53: 2902-2905.

Scholz F, Kahlert H (2018) *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie. Die Theorie der Säure-, Base-, Komplexbildungs- Fällungs- und Redoxgleichgewichte*. Springer Spektrum Berlin: 225 f.

### Fe(II) titrimetrisch (3):



und Rücktitration



Andrade et al. (2002), Yokoyama und Nakamura (2002), Amonette und Scott (1991), Schulze und Simon (1986), Whipple (1974), Wilson (1955, 1960), Scholz und Kahlert (2018)

Wilson (1955): Weniger von Oxidation durch Luftsauerstoff beeinflusst. Dennoch mögliche Überbestimmung durch Oxidation organischen Materials!

Andrade S, Hypolito R, Ulbrich H H G J, Silva M L (2002) Iron(II) oxide determination in rocks and minerals. *Chemical Geology* 182: 85-89.

Amonette J E, Scott A D (1991) Determination of ferrous iron in non-refractory silicate minerals. 1. An improved semi-micro oxidimetric method. *Chemical Geology* 92: 329-338.

Schulze G, Simon J (1986) Jander Jahr Maßanalyse. Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen. 14. Aufl., Walter de Gruyter Berlin New York: 175 f.

Scholz F, Kahlert H (2018) Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie. Die Theorie der Säure-, Base-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Redoxgleichgewichte. Springer Spektrum Berlin: 225 f.

Whipple E R (1974) A study of Wilson's determination of ferrous iron in silicates. *Chemical Geology* 14: 223-238.

Wilson A D (1955) A new method for the determination of ferrous iron in rocks and minerals. *Bulletin of the Geological Survey of Great Britain* 9: 56-58.

Wilson A D (1960) The micro-determination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and a colorimetric method. *The Analyst* 85: 823-827.

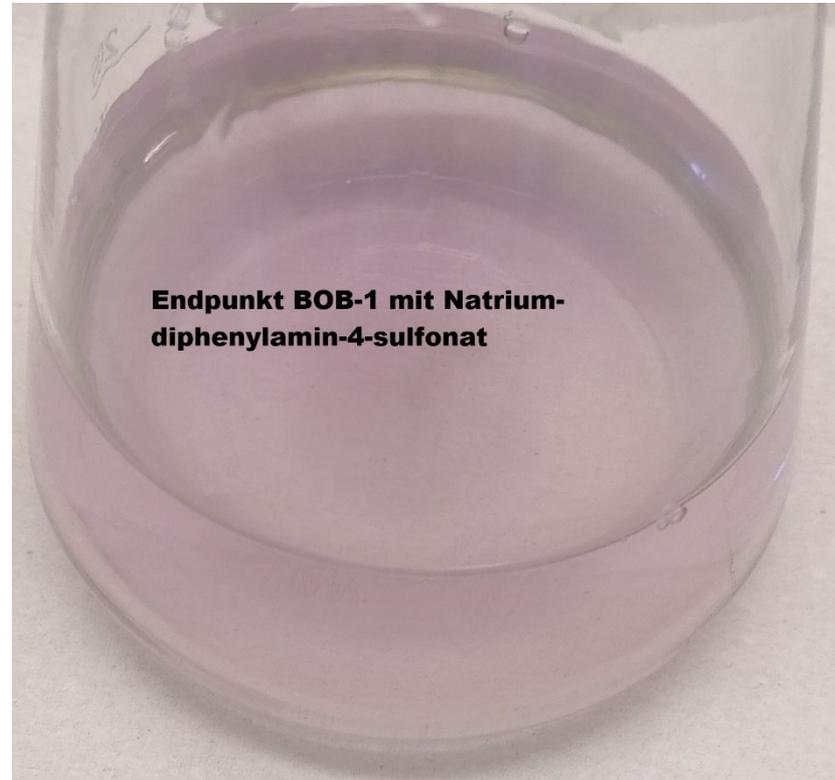
Yokoyama T, Nakamura E (2002) Precise determination of ferrous iron in silicate rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (6): pp 1085-1093.

## Redox titration with Potassium permanganate and Sodium-diphenylamine-4-sulfonate

Aufschluss BOB-1: kaum Rückstände, klare Lösung, definierter Endpunkt bei visueller Indikation



**Aufschluss BOB-1**



**Endpunkt BOB-1 mit Natrium-diphenylamin-4-sulfonat**

Fotos: Wiebke Zielosko

## Redox titration with Potassium permanganate and Sodium-diphenylamine-4-sulfonate



Foto: Wiebke Zielosko

Unterschiedliche Färbungen der Proben erschweren die Endpunkterkennung.

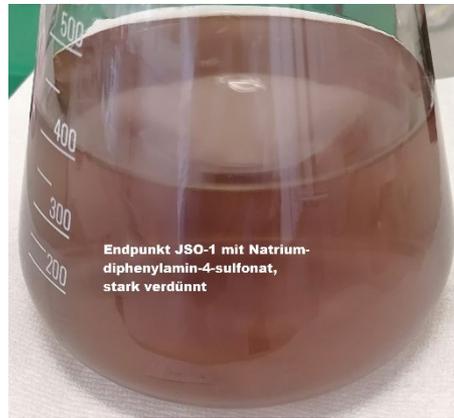
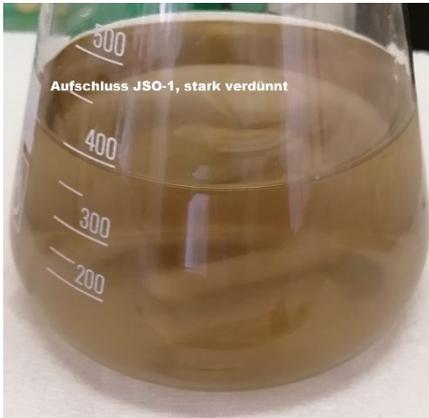
## Redox titration with Potassium permanganate and Sodium-diphenylamine-4-sulfonate



Verdünnung auf 150 ml resultiert in starker Braunfärbung

Rückstände, Lösung etwas trüb

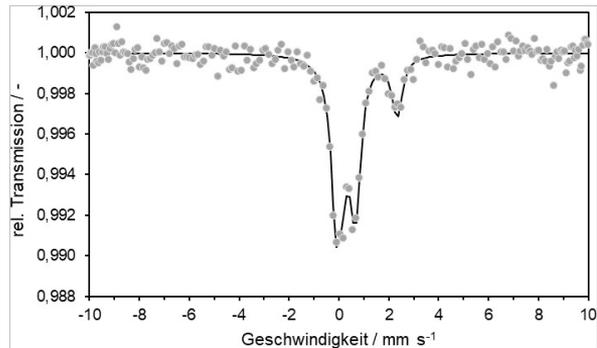
Endpunkt schlecht zu erkennen, aber auch viel zu früh.



Verdünnung auf 400 ml

Fotos: Wiebke Zielosko

Probenname: **BOB-1**



Messbedingungen:

Temperatur: 22 °C  
 ext. Magnetfeld: ohne  
 Messdauer: 97 h

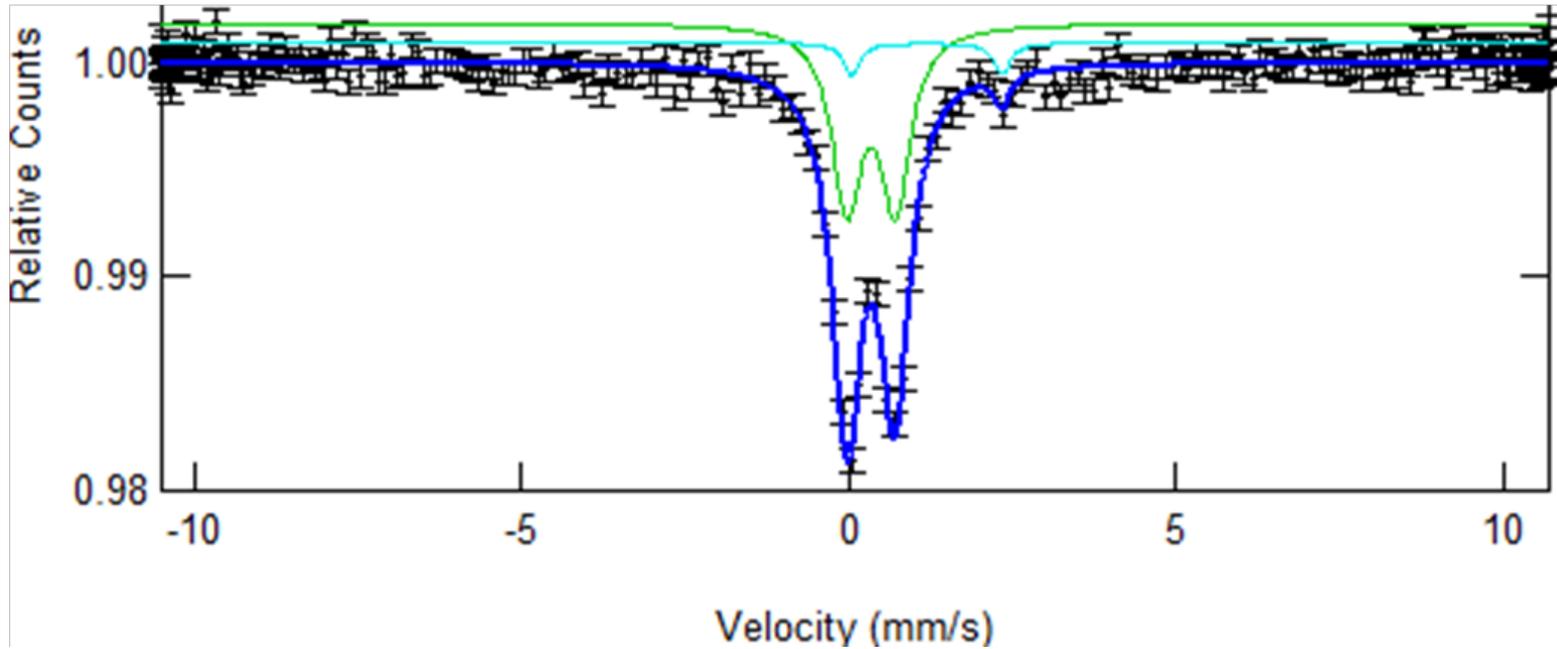
Mößbauer-Parameter:

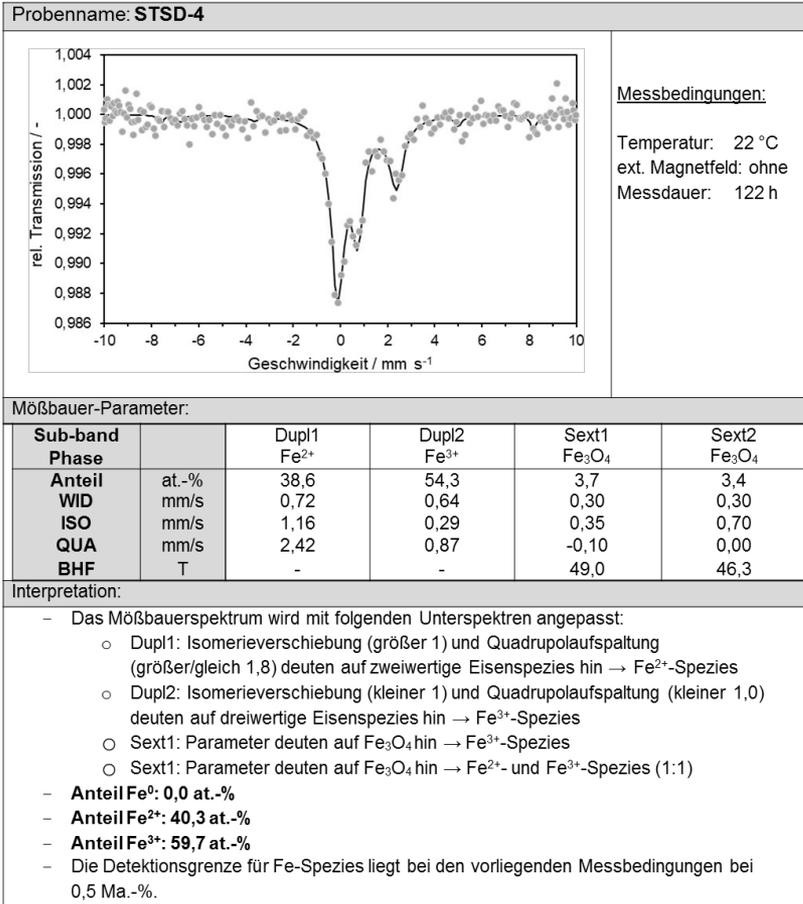
Sub-band Phase		Dupl1 Fe <sup>2+</sup>	Dupl2 Fe <sup>3+</sup>
Anteil	at.-%	5,2	94,8
WID	mm/s	0,30	0,55
ISO	mm/s	1,20	0,35
QUA	mm/s	2,30	0,74
BHF	T	-	-

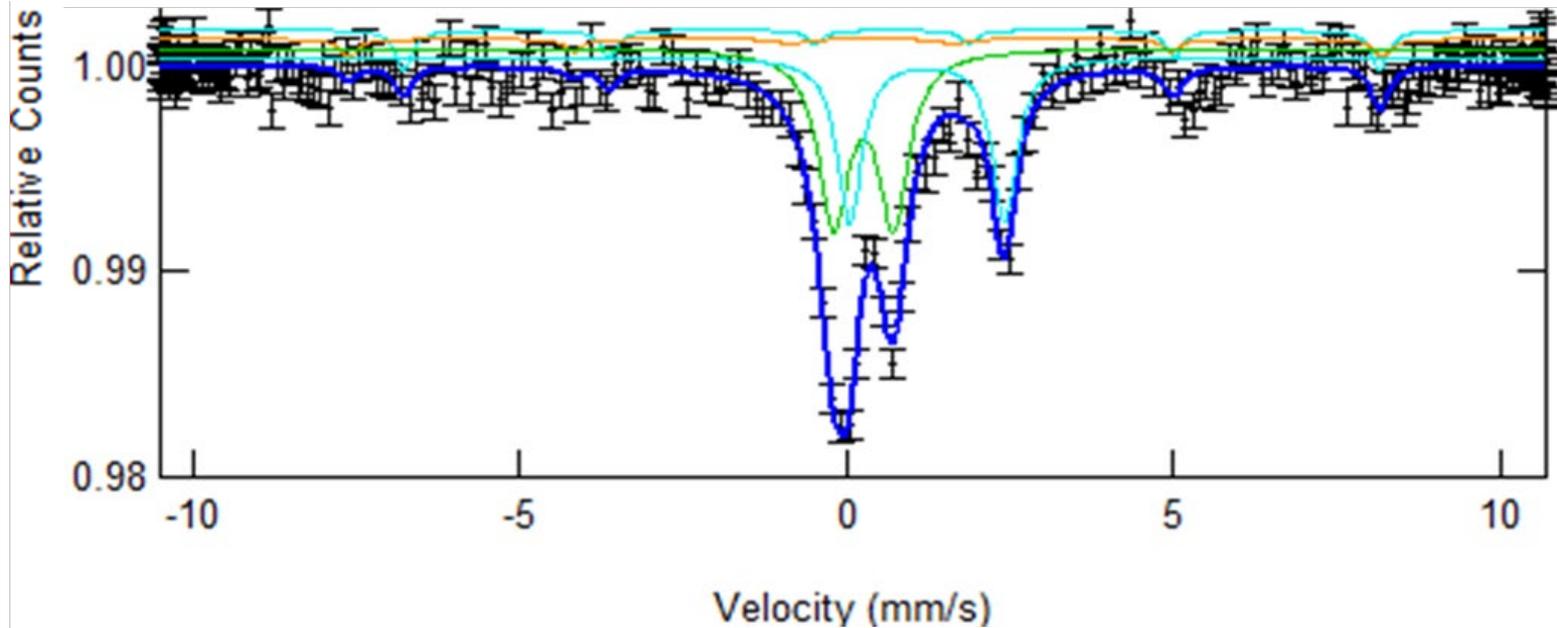
Interpretation:

- Das Mößbauerspektrum wird mit folgenden Unterspektren angepasst:
  - o Dupl1: Isomeriewerschiebung (größer 1) und Quadrupolaufspaltung (größer/gleich 1,8) deuten auf zweiwertige Eisenspezies hin → Fe<sup>2+</sup>-Spezies
  - o Dupl2: Isomeriewerschiebung (kleiner 1) und Quadrupolaufspaltung (kleiner 1,0) deuten auf dreiwertige Eisenspezies hin → Fe<sup>3+</sup>-Spezies
- Anteil Fe<sup>0</sup>: **0,0 at.-%**
- Anteil Fe<sup>2+</sup>: **5,2 at.-%**
- Anteil Fe<sup>3+</sup>: **94,8 at.-%**
- Die Detektionsgrenze für Fe-Spezies liegt bei den vorliegenden Messbedingungen bei 0,5 Ma.-%.

## BOB-1





**STSD-4**

Abbildungen aufgrund des Copyright entfernt.

X-ray



## Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Finkelshtein A L,  
Chubarov V M (2010)  
X-ray fluorescence  
determination of the  
 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$  ratio in  
igneous rocks. X-Ray  
Spectrometry 39: pp  
17-21.

Abbildung aufgrund des Copyright entfernt.



Abbildung aufgrund des Copyright entfernt.



## Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Finkelshtein A L, Chubarov V M (2010)  
X-ray fluorescence determination of the  
 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$  ratio in igneous rocks. X-  
Ray Spectrometry 39: pp 17-21.

Abbildung aufgrund des Copyright entfernt.

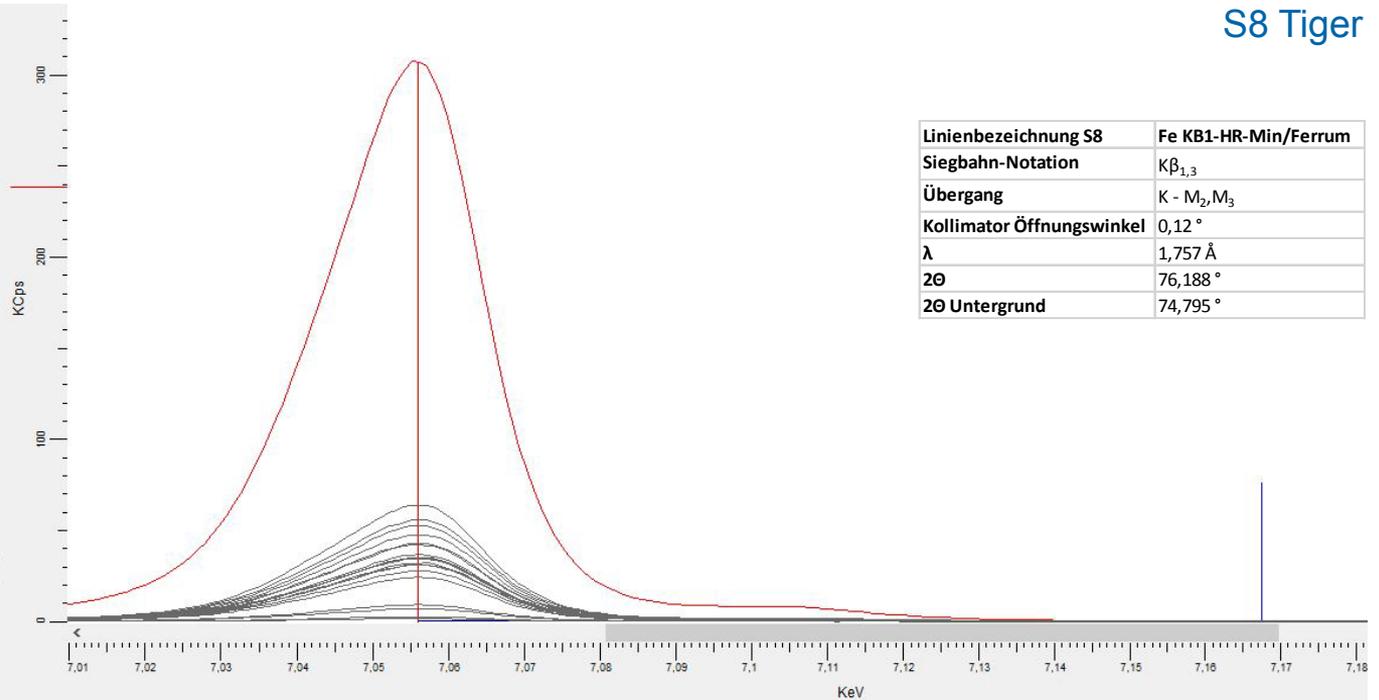
RSD:

5 % -16 % für FeO

23 % für < 3 % FeO in Granit

< 4 % für 5 % - 15 % FeO  
bei  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 0,45$

Fe KB1-ALT-Min/Ferum	Y	1
Fe KB1-HR-Min/Ferum	Y	1
Mn KA1-HR-Min/GeoPressling-Ferum	Y	1



<b>Linienbezeichnung S8</b>	<b>Fe KB1-HR-Min/Ferum</b>
<b>Siegbahn-Notation</b>	$K\beta_{1,3}$
<b>Übergang</b>	$K - M_{2,3}$
<b>Kollimator Öffnungswinkel</b>	0,12 °
<b><math>\lambda</math></b>	1,757 Å
<b>2<math>\theta</math></b>	76,188 °
<b>2<math>\theta</math> Untergrund</b>	74,795 °

Geschützte Linie

Generator Spannung : 60 kV  
 Röhrenstrom: 67 mA - Voll  
 Primärstrahlfilter None  
 Kollimator: 0,12 degr.  
 Kristall: LiF220  
 Detektor: Scintillation Counter  
 Diskriminator: 30 % - 175 %

**Zeit und Statistik**

CSE

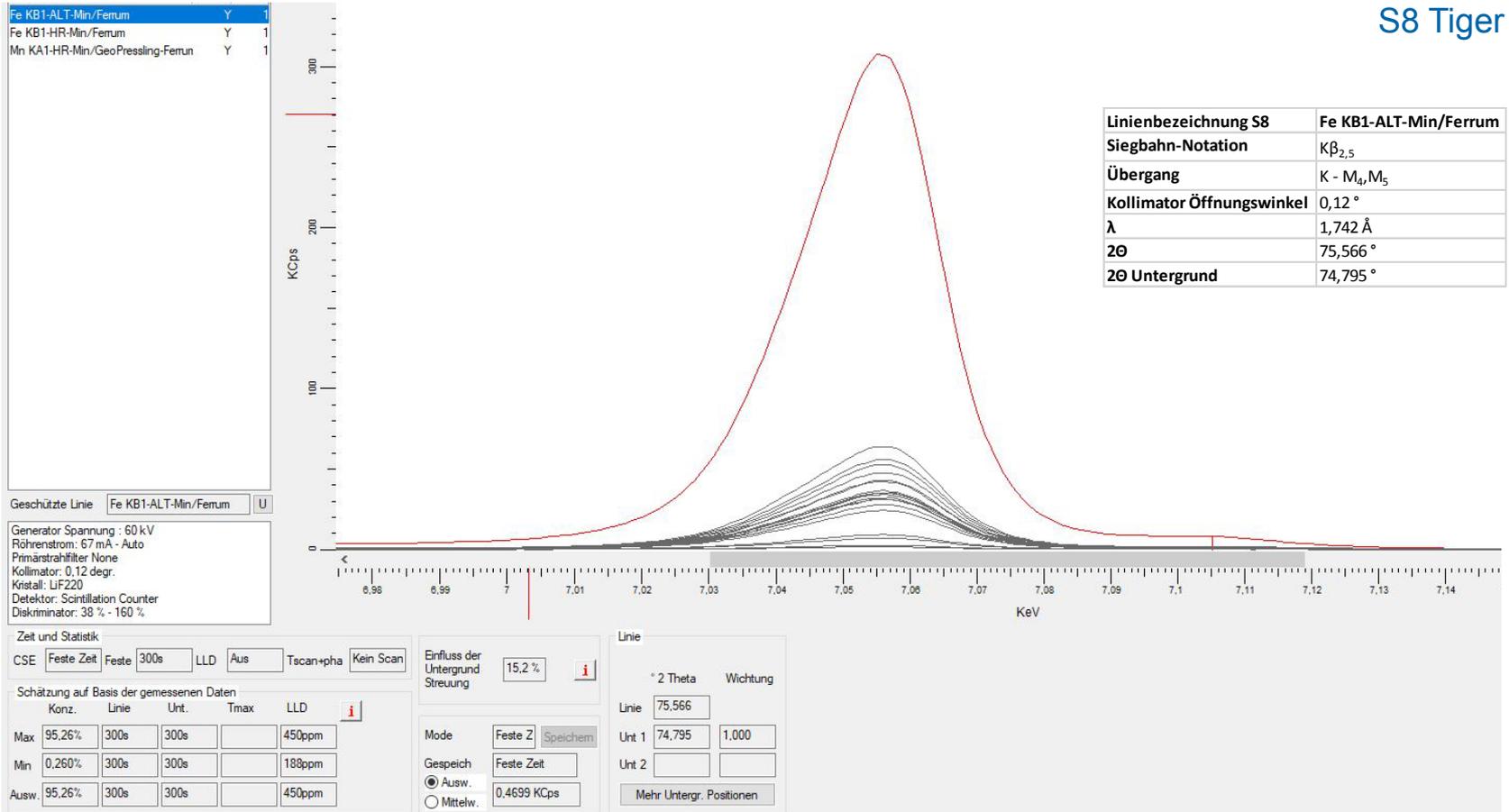
**Schätzung auf Basis der gemessenen Daten**

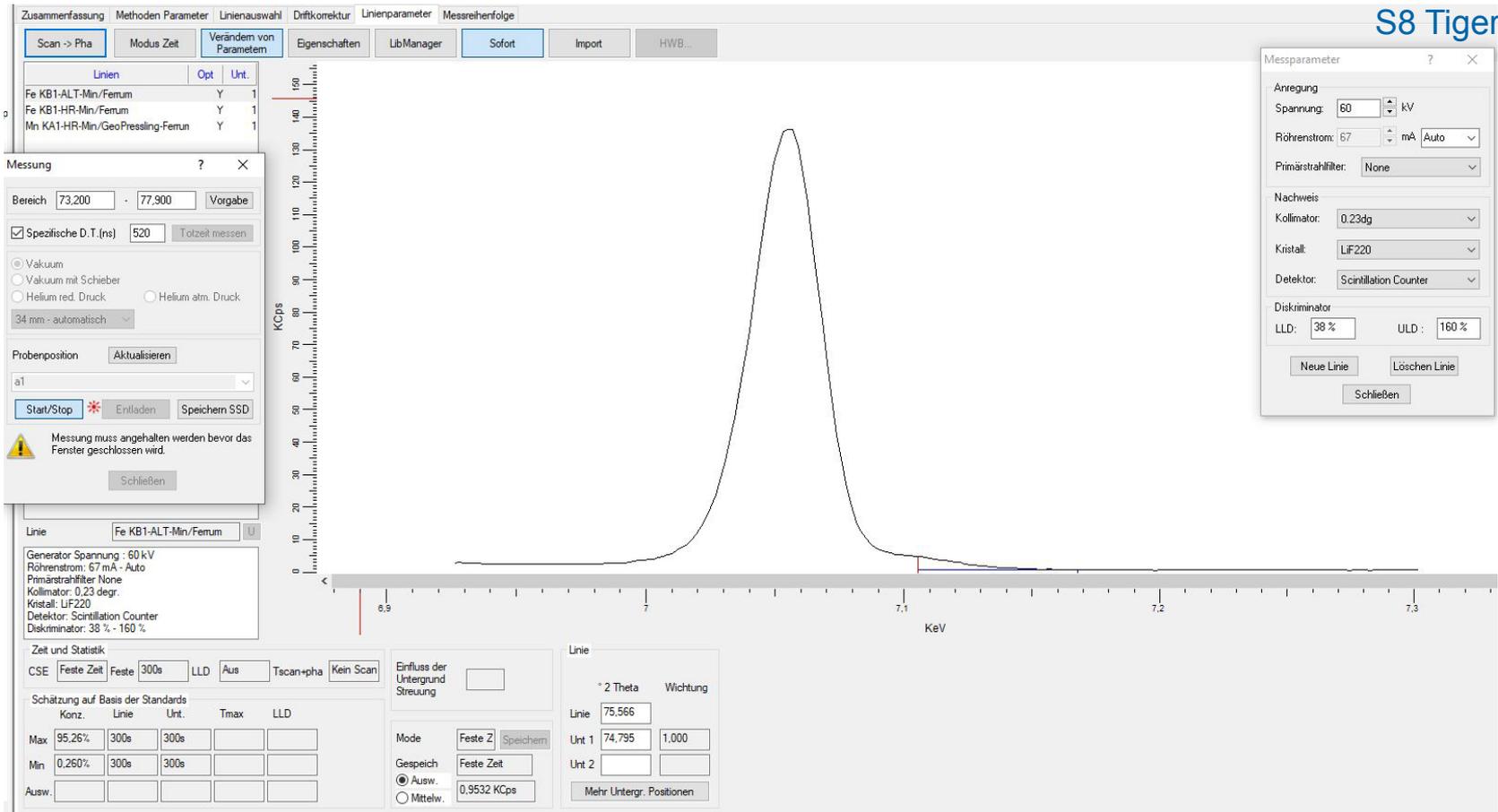
	Konz.	Linie	Unt.	Tmax	LLD
Max	95,26%	300s	300s		N.A.
Min	0,260%	300s	300s		6ppm
Ausw.	95,26%	300s	300s		N.A.

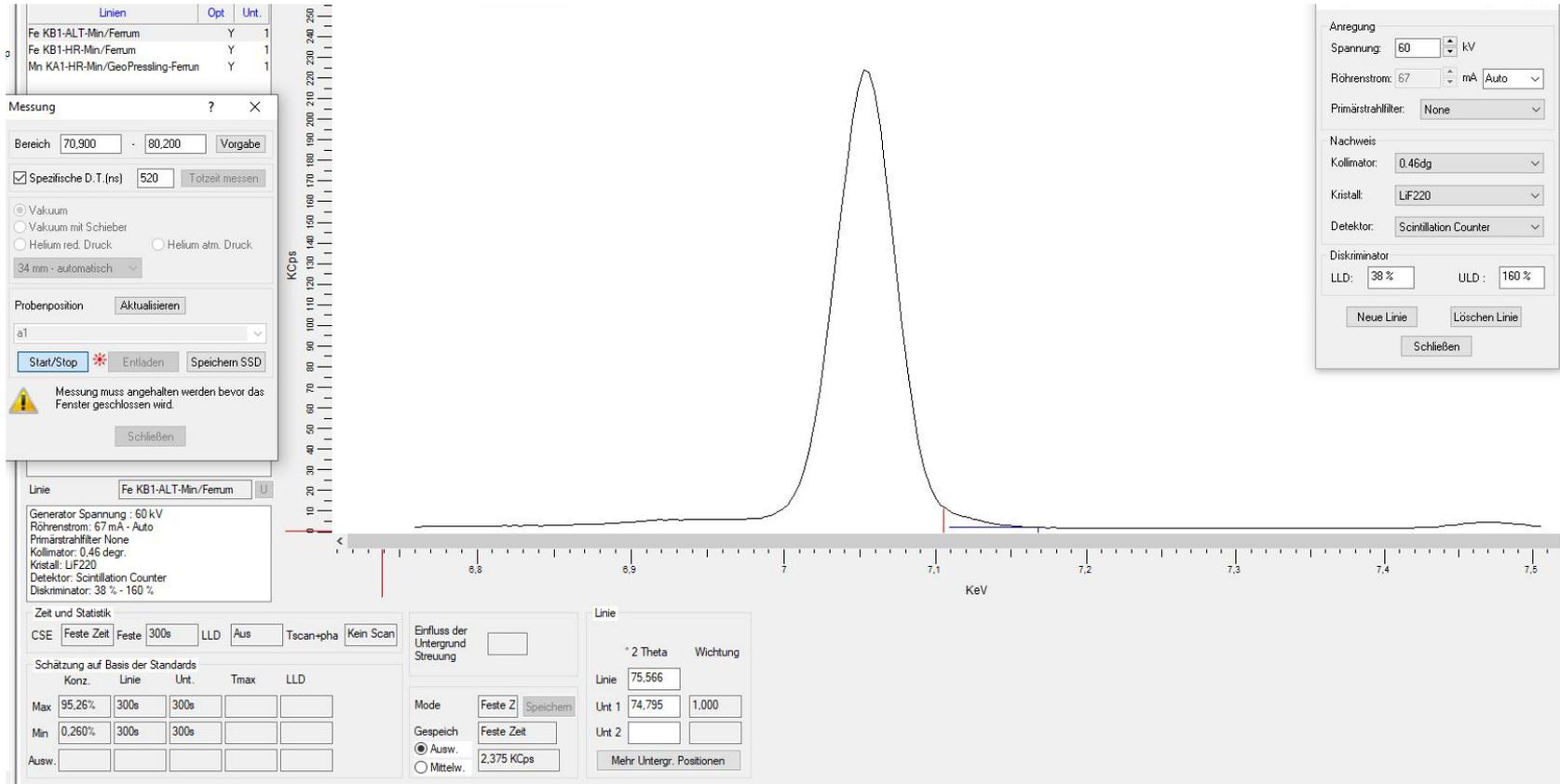
Einfluss der Untergrund Streuung

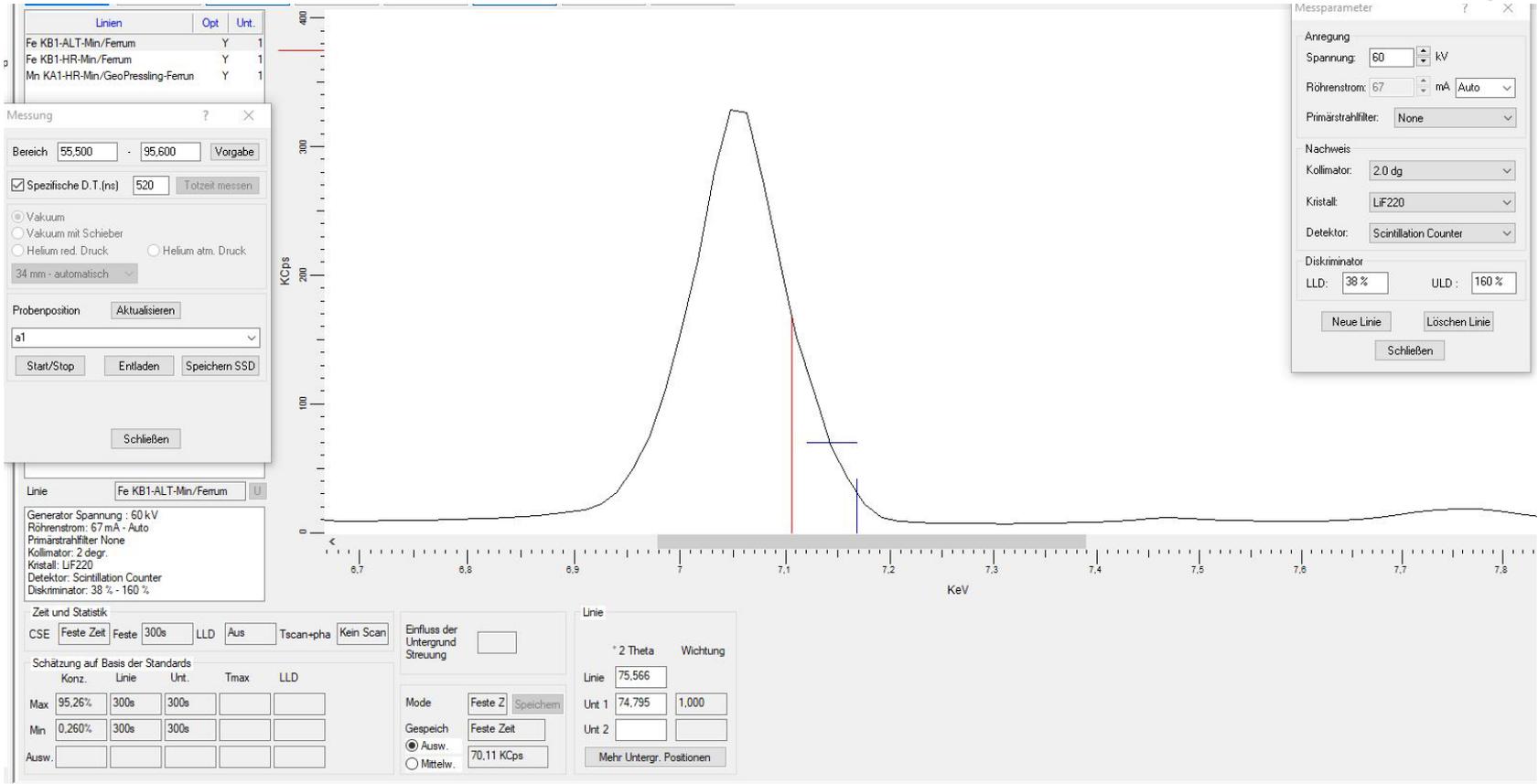
Mode    
 Gespeich   
 Ausw. 0,4699 KCps  
 Mittelw.

Linie  
 \* 2 Theta Wichtung  
 Linie   
 Unt 1    
 Unt 2









**RESULTS MANAGER3.0.2.1Admin**

Datei Editieren Ansicht Werkzeuge Hilfe

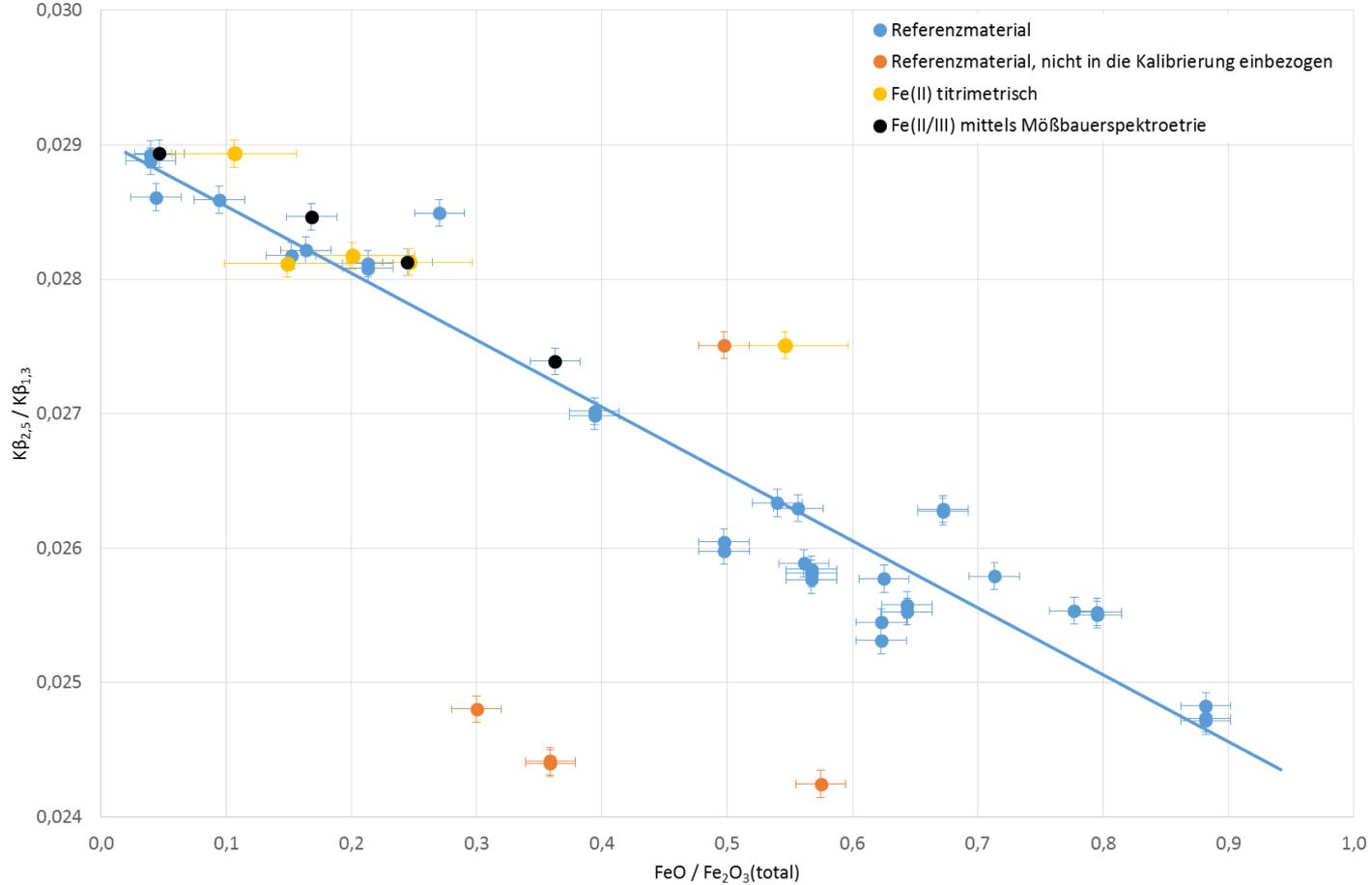
Launcher
Alle Messungen
GeoSchmelzling
GeoPressling
Ferrum

**Hauptansicht**
**Detailansicht**
**Aktionen**

Aktualisieren Ansicht konfig. Größe
 Detailansicht wählen (none) Anordnung
Validiere Invalidieren
Exportiere Textdatei
Batch Auswertung
Quantitativer Scan
Datenarchivierung
Export als rtf
Ändern und Auswerten
Qualitativer Scan
Erzeuge Gruppe

**Ausgewertete Ergebnisse: 242. Zeit: 10:47 \***  
**Parameter Filter: 3**

Auswertzeitpunkt	Messmethode	SSD ID	Sample	Date	Fe (*Fe - %)
<b>Auswertzeitpunkt: 21.07.2022</b>					
21.07.2022 17:50	Ferrum	1658413479	GF-1	21.07.2022 17:50	
21.07.2022 17:28	Ferrum	1658413439	SF-1	21.07.2022 17:28	
21.07.2022 17:07	Ferrum	1658413408	PS-1	21.07.2022 17:07	
21.07.2022 16:46	Ferrum	1658413351	TUBAF KB	21.07.2022 16:46	
<b>Auswertzeitpunkt: 04.07.2022</b>					
04.07.2022 11:36	Ferrum	1656926385	FLX-S7	04.07.2022 11:36	
<b>Auswertzeitpunkt: 13.06.2022</b>					
13.06.2022 14:01	Ferrum	1655100492	S12-6+7	13.06.2022 14:01	
13.06.2022 13:45	Ferrum	1655100476	S18-6+7	13.06.2022 13:45	
13.06.2022 13:29	Ferrum	1655100455	S18-3+4	13.06.2022 13:29	
13.06.2022 13:13	Ferrum	1655100438	S01-1+2	13.06.2022 13:13	
13.06.2022 12:56	Ferrum	1655100421	S01-5+6	13.06.2022 12:56	
13.06.2022 12:40	Ferrum	1655100391	S03-1	13.06.2022 12:40	



## Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in Böden und Sedimenten mit dem S8 TIGER

### Derzeitiger Erkenntnisstand:

- Fe (II/III) mittels WD-RFA bestimmbar,
- jedoch nicht ohne dump SSD.
- Schnell und kostengünstig.
- Fehler WD-RFA  $\leq$  Titration.
- Ungestört von Trübung oder Färbung.
- Kein Einfluss organischer Substanz.
- Granite, Glimmer, Magnetit?
- dito glimmerhaltige Böden und Sedimente.
- Kaum CRM verfügbar.

