Bestimmung von Molybdän in Kupferschlacken, Kupferstein und Kupfer durch Atom-Absorptions-Spektrometrie

[a]M. MATHERNY und [b]E. REITZNEROVÁ

[a]*Lehrstuhl für Chemie der Hüttenmännischen Fakultät der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

[b]*Wissenschaftliche Forschungsstelle für Metallmaterialien der Technischen Hochschule, 043 85 Košice*

Eingegangen am 17. Dezember 1981

Es wurde eine komplexe Optimierung der Bestimmung von Molybdän mit der atom-absorptions-spektrometrischen Methode ausgearbeitet. Die Bestimmung von Mo mit der AAS-Methode in Kupferschlacken, Kupferstein und Kupfer ist vom Matrixeffekt belastet. Dieser wurde im konkreten Fall durch die Beigabe von Ammoniumchlorid und Aluminiumchlorid eliminiert. Es hat sich erwiesen, daß die Nachweisbarkeit der ausgearbeiteten analytischen Methode nicht signifikant vom spektrochemischen Charakter der zur Eliminierung der Matrixeffekte verwendeten Beigaben bedingt ist.

Complete optimalization procedure was carried out for determination of molybdenum by atomic absorption spectrometry. The AAS determination of Mo in copper slags, copper mattes, and metallic copper is complicated by matrixeffect. In the actual case mentioned the matrixeffects were eliminated by an addition of ammonium and aluminium chlorides. It was proved that the detection limit of the method thus developed is not significantly influenced by the spectrochemical nature of the additives used for matrixeffect elimination.

Была проведена комплексная оптимализация определения молибдена методом ААС. Определение Mo методом ААС в Cu-шлаках, штейнах и в металле осложняется появлением матричных эффектов. Для их устранения в конкретном случае были добавлены NH_4Cl и $AlCl_3$. Было доказано, что чувствительность определения разработанного метода не зависит от спектрохимического характера добавок, использованных для устранения матричных эффектов.

Bei der Kupfergewinnung wird das vorhandene Molybdän in drei Phasen verteilt: in die Schlacke, den Kupferstein und in das metallische Kupfer. Darum muß die Frage der analytischen Bestimmung des Mo komplex und unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der genannten Matrizen gelöst werden. Die Bestimmung von Mo mit der AAS-Methode ist mit mehreren Schwierigkeiten verbunden;

im einschlägigen Schrifttum stößt man oft auf widersprüchige Anschauungen betreffs der Eignung der verwendeten Flamme. *David* [1], *Mostyn* und *Cunningham* [2] und *Begak* [3] benützen zur Bestimmung von Mo die Azetylen—Luft--Flamme. *Amos* und *Willis* [4] halten die Azetylen—Distickstoffoxid-Flamme für geeigneter. *Dilli*, *Gawne* und *Ocago* [5] konnten feststellen, daß die Azetylen—Luft-Flamme reproduzierbarere Ergebnisse liefert als die Azetylen—Distickstoffoxid-Flamme. Nach *Welz* [6] kommen in der letztgenannten Flamme die chemischen Interferenzen weniger zur Geltung als in der Azetylen—Luft-Flamme; gleichzeitig liefert diese Gaskombination günstigere Werte der Nachweisgrenzen. Aus diesem Grunde kam bei der Optimierung der Methode diese Kombination zum Einsatz.

Die vorausgesetzten Molybdänkonzentrationen in den Schlacken lagen bei etwa 10^{-1} %, im Kupferstein bei 1% und im metallischen Kupfer nur in einer Größenordnung von etwa 10^{-2} %. Die Schlacken enthalten als Hauptkomponenten ca. 30% SiO_2 und 60% eines stark veränderlichen Gemisches von zwei- bis dreiwertigen Eisenoxiden. Die Kupfersteine enthalten 10 bis 40% Fe und 30 bis 70% Cu, u. zw. vorwiegend in Form von Sulfiden. In allen drei Phasen kommen noch verschieden große Anteile von Sulfiden folgender Elemente vor: As, Bi, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb und Zn sowie weitere Ca- und Mg-Verbindungen. Unter diesen Elementen nimmt das Mo eine vorrangige Stellung ein.

Die chemischen Interferenzen bei der Bestimmung von Mo mit der AAS-Methode werden durch die Anwesenheit mehrerer Elemente nicht nur minoritischen Charakters verursacht. Darum sind diese Einflüsse für die sukzessive Optimierung der Methode von bestimmender Bedeutung und stellen kombinierte Matrixeffekte dar. Die Anwesenheit von Kalzium, Mangan, Eisen und evtl. auch Strontium in den analysierten Lösungen verursacht in der reduzierenden Azetylen—Luft-Flamme unterschiedliche Depressionen der gemessenen Werte der Molybdänabsorbanzen. Zur Unterdrückung dieser Einflüsse empfehlen *David* [1] und *Pollock* [7] die Beigabe eines Überschusses von $AlCl_3$, *Mostyn* und *Cunningham* [2] die Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl in die Lösung. Die Untersuchungen von *Begak* [3] haben gezeigt, daß Beigaben von Na_2SO_4 und K_2SO_4 die Empfindlichkeit der Bestimmung von Mo erhöhen, dagegen Beigaben von $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $LaCl_3$ die Empfindlichkeit der Bestimmungen herabsetzen.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Meßbedingungen sind in Tabelle 1 angeführt. Sämtliche gemessenen Absorbanzwerte wurden auf die Absorbanzwerte des Hintergrundes korrigiert.

Zur Auflösung der genannten drei Matrizen wurden drei verschiedene Arten der Zerlegung herangezogen. Laut Literaturangaben [5] ist für die Bestimmung von Mo mit der

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen

Spektrometer	Perkin—Elmer, Modell 306 A
Wellenlänge	313,3 nm
Spaltbreite	1,0 mm
Wellenlänge-Intervall	0,7 nm
Flamme	$N_2O + C_2H_2$
N_2O-Durchfluß	13,2 l min^{-1}
C_2H_2-Durchfluß	8,0 l min^{-1}
Hohlkathode	Perkin—Elmer Intensitron Lamp

AAS-Methode der Einsatz von Schwefel- oder Phosphorsäure als Lösungsmittel nicht zu empfehlen. Als günstigstes Lösungsmittel betrachtet eine Gruppe von Autoren [5, 8, 9] die Salzsäure und eine andere Gruppe [5, 9—11] die Salpetersäure, gegebenenfalls ein Gemisch beider Lösungsmittel [12]. Aufgrund dieser Angaben wurden folgende Arten der Zerlegung gewählt: die Schlacken wurden im Nickeltiegel mit Na_2O_2, u. zw. 200 mg der Probe mit 1000 mg Na_2O_2, geschmolzen, worauf die Schmelze in destilliertem Wasser mit einer Beigabe von Salzsäure gelaugt wurde. Die Kupfersteine wurden in Königswasser gelöst: 200 mg Probe in 10 ml Königswasser. Das metallische Kupfer wurde in Salpetersäure, u. zw. 1000 mg Probe in 10 ml-konz. Salpetersäure, gelöst. Sämtliche Lösungen wurden nach beendetem Auflösungsvorgang in 100 ml Meßkolben bis zur Markierung aufgefüllt.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden analytischen Aufgabe galt das besondere Augenmerk den Matrixeinflüssen. Aus diesem Grunde wurde an Modell-Schlackenlösungen mit einem Gehalt von 0,6 mg ml^{-1} SiO_2 und 1,2 mg ml^{-1} FeO und einer abgestuften Mo-Konzentration von 0 bis 50 μg ml^{-1} der Einfluß von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ sowie von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl auf den Verlauf der analytischen Eichgeraden geprüft. Bei den Schlacken wurde auch der Einfluß eines steigenden Cu-Gehalts auf die Mo-Absorbanz sowie auch die Möglichkeiten der Eliminierung dieses Einflusses mit den oben genannten spektrochemisch aktiven Beigaben verfolgt. Für die Untersuchung des Verlaufs der analytischen Eichgeraden von Molybdän im Kupferstein wurden Modell-Bezugslösungen mit einem Gehalt von 1,0 mg ml^{-1} Cu, 0,4 mg ml^{-1} Fe und einer abgestuften Molybdänkonzentration von 0 bis 50 μg ml^{-1} angesetzt. Bei der Verfolgung des Matrixeffektes wurde der veränderliche Cu- und Fe-Gehalt im Kupferstein in Betracht gezogen und zu diesem Zweck wurden auch Lösungen mit einem Gehalt von 1,4 mg ml^{-1} Cu und 0,2 mg ml^{-1} Fe sowie auch 0,6 mg ml^{-1} Cu und 0,8 mg ml^{-1} Fe und einer Molybdänkonzentration von 0 bis 50 μg ml^{-1} angesetzt. Damit wurde der Einfluß der Konzentrationsänderung von Cu und Fe sowie auch der Einfluß der spektrochemisch aktiven Beigaben von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ und 20 mg ml^{-1} NH_4Cl auf die Werte der Molybdänabsorbanzen in den Lösungen mit einer Konzentration von 50 μg ml^{-1} Mo verfolgt. Der Verlauf der analytischen Eichgeraden von Molybdän im Kupfer wurde mit Hilfe von Bezugs-Eichlösungen mit einem Gehalt von 10 mg ml^{-1} Cu und einer abgestuften Molybdänkonzentration von 0 bis 20 μg ml^{-1} untersucht. Auch in diesem Fall wurde der Einfluß der Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ und 20 mg ml^{-1} NH_4Cl auf den Verlauf der analytischen Eichgeraden verfolgt. Außerdem wurde

in der Lösung mit dem Molybdängehalt von 20 μg ml^{-1} der Einfluß der Probenverdünnung, d. h. der Einfluß der Verminderung der Kupferkonzentration untersucht, u. zw. mit und ohne Beigaben von $AlCl_3$ und NH_4Cl.

Die Parameter der analytischen Eichgeraden wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate durch die Minimalisierung der Funktion (*1*) berechnet

$$F(A_X, B_X) = (A_{i,j} - A_X - B_X \cdot c_{X,j})^2 \simeq \mathrm{MIN} \qquad (1)$$

Den Verlauf der nach diesem Verfahren [13] konstruierten Eichgeraden definieren die Parameterwerte A_X und B_X sowie die diesen Werten entsprechenden Standardabweichungen $s_{A(X)}$ und $s_{B(X)}$. Das Maß der Korrelation ist durch den Koeffizienten der Determination der Korrelation R ausgedrückt und das Maß der Dichte der experimentellen Werte $A_{i,j}$ in der Umgebung der Regressionsgeraden gibt den Wert der Residualstreuung s_{res} an. Die Nachweisgrenzen c_L wurden für sämtliche Matrizen sowie auch für die Beigaben 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ und 20 mg ml^{-1} NH_4Cl nach dem konventionell angenommenen Verfahren berechnet [14]. Schließlich wurden noch die Werte der relativen Genauigkeiten der Konzentrationsbestimmungen $s_{c(X,r)}$ in % von Molybdän in der Schlacke, im Kupferstein und im metallischen Kupfer bei bestimmten Konzentrationen des zu bestimmenden Elements berechnet.

Diskussion

Einleitend kann festgestellt werden, daß der Wert A_X bei angewandter Hintergrundkorrektur im Idealfall gleich Null sein sollte. Aus den Angaben in den Tabellen 2 bis 4 ist zu entnehmen, daß mit Ausnahme des Falles der Schlacke mit der Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl (Tabelle 2) der Wert A_X im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null ist, weshalb die Eichgeraden von Kupferstein und Kupfer nach der Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl (Tabelle 2; E_y, F_y, G_y und Tabelle 3; M) vom Origo ausgehen.

Tabelle 2

Parameter der analytischen Eichgeraden von Mo in der Schlacke

Lösung	Parameter			
	$(A_X \pm s_{A(X)}) \cdot 10^3$	$(B_X \pm s_{B(X)}) \cdot 10^3$	R/%	$s_{res} \cdot 10^3$
A	−3,1 ± 0,5	6,47 ± 0,02	99,97	2,3
B	5,4 ± 1,3	8,76 ± 0,05	99,85	6,4
C	5,3 ± 1,5	8,98 ± 0,05	99,91	5,5
D	16,2 ± 3,0	9,76 ± 0,10	99,67	11,4

A — Wäßrige Lösung ohne Beigaben; *B* — Schlacken-Matrix ohne Beigabe; *C* — Schlacken-Matrix mit 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; *D* — Schlacken-Matrix mit 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.

Tabelle 3

Parameter der analytischen Eichgeraden von Mo im Kupferstein

Lösung	Parameter			
	$(A_X \pm s_{A(X)}) \cdot 10^3$	$(B_X \pm s_{B(X)}) \cdot 10^3$	R/%	$s_{res} \cdot 10^3$
E	$-6{,}1 \pm 0{,}4$	$9{,}55 \pm 0{,}10$	99,99	1,7
E_x	$7{,}8 \pm 0{,}8$	$9{,}99 \pm 0{,}03$	99,97	3,2
E_y	$2{,}9 \pm 0{,}6$	$10{,}86 \pm 0{,}02$	99,99	2,1
F	$-8{,}8 \pm 1{,}8$	$9{,}35 \pm 0{,}06$	99,86	6,7
F_x	$6{,}6 \pm 0{,}6$	$10{,}01 \pm 0{,}02$	99,99	2,1
F_y	$0{,}8 \pm 0{,}9$	$10{,}90 \pm 0{,}03$	99,97	3,4
G	$-6{,}3 \pm 0{,}7$	$8{,}34 \pm 0{,}02$	99,97	2,7
G_x	$5{,}8 \pm 0{,}6$	$10{,}00 \pm 0{,}02$	99,99	2,1
G_y	$0{,}6 \pm 0{,}9$	$10{,}93 \pm 0{,}03$	99,97	3,4

E, F, G — ohne Beigaben; E_x, F_x, G_x — Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; E_y, F_y, G_y — Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl; E, E_x, E_y — Kupferstein-Matrix: 1,4 mg ml^{-1} Cu und 0,2 mg ml^{-1} Fe; F, F_x, F_y — Kupferstein-Matrix: 1,0 mg ml^{-1} Cu und 0,4 mg ml^{-1} Fe; G, G_x, G_y — Kupferstein-Matrix: 0,6 mg ml^{-1} Cu und 0,8 mg ml^{-1}.

Tabelle 4

Parameter der analytischen Eichgeraden von Mo im Kupfer

Lösung	Parameter			
	$(A_X \pm s_{A(X)}) \cdot 10^3$	$(B_X \pm s_{B(X)}) \cdot 10^3$	R/%	$s_{res} \cdot 10^3$
K	$-5{,}2 \pm 0{,}4$	$11{,}09 \pm 0{,}03$	99,96	1,6
L	$5{,}0 \pm 1{,}1$	$12{,}42 \pm 0{,}09$	99,80	4,2
M	$1{,}1 \pm 1{,}2$	$12{,}60 \pm 0{,}10$	99,86	4,1

K — Kupfer-Matrix ohne Beigaben; L — Kupfer-Matrix mit 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; M — Kupfer-Matrix mit 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.

Der Wert des Parameters B_X, der die Empfindlichkeit der Methode repräsentiert, liegt bei allen drei Matrizen, falls keine die chemischen Interferenzen eliminierenden Beigaben eingesetzt wurden, niedriger als nach erfolgter Beigabe. Die höchsten Werte B_X wurden nach der Beigabe von NH_4Cl erzielt, was bedeutet, daß die Beigabe die Empfindlichkeit signifikant erhöht. Bei der Schlacke ist es bei Berücksichtigung der Werte des Koeffizienten der Determination der Korrelation

und der Werte der Residualstreuung sowie der Werte A_X günstiger, zur Unterdrückung der Matrixeffekte die Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ zu verwenden.

Ein Vergleich der Parameterwerte der Eichgeraden in wäßriger Lösung (Tabelle 2) mit den Parameterwerten der anderen analytischen Geraden (Tabelle 2 bis 4, Abb. 1 bis 3) ergibt, daß die Matrizen aller drei Phasen sowohl ohne als auch mit Beigabe von $AlCl_3$ und NH_4Cl die Werte der Richtungstangenten B_X der analytischen Geraden bedeutend erhöhen. Am markantesten tritt diese Erhöhung bei der Kupfer-Matrix und weniger ausgeprägt bei den eisenhaltigen Matrizen (Schlacke und Kupferstein mit einem Gehalt von 30% Cu und 40% Fe) in Erscheinung. Daraus ist zu schließen, daß die Anwesenheit von Fe-Ionen eine depressive Wirkung auf die Werte der Mo-Absorbanzwerte ausübt, wogegen eine Erhöhung der Cu-Konzentration eine Erhöhung der Mo-Absorbanzwerte bewirkt. Zu den selben Schlußfolgerungen führen auch die Diagramme auf den Abbildungen 4 und 5 (Säulen *1a*, *1b*, *1c*). Wie bereits erwähnt wurde, kamen in der Bemühung den Matrixeffekt zu eliminieren Beigaben von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ bzw. 20 mg ml^{-1} NH_4Cl zum Einsatz, worauf deren Einfluß auf den Verlauf der Eichgeraden verfolgt wurde (Tabelle 2 bis 4, Abb. 1 bis 3). Noch anschaulicher ist

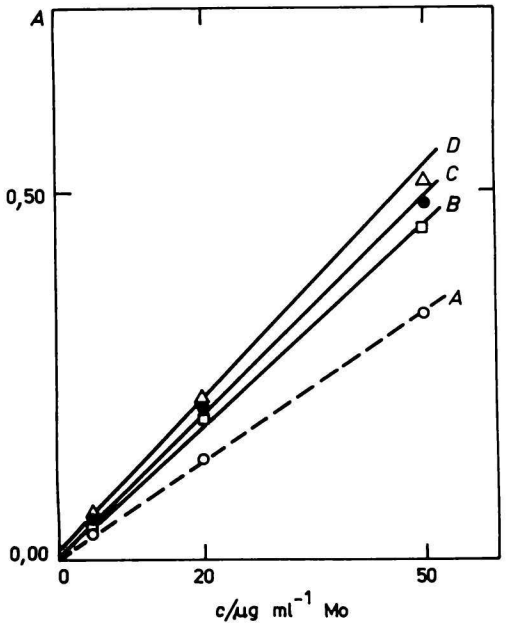

Abb. 1. Die analytischen Eichgeraden von Molybdän in der Schlacke.
A — Wäßrige Lösung ohne Beigaben; *B* — Kupferschlacke-Matrix ohne Beigabe; *C* — Kupferschlacke-Matrix mit 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ Beigabe; *D* — Kupferschlacke-Matrix mit 20 mg ml^{-1} NH_4Cl Beigabe.

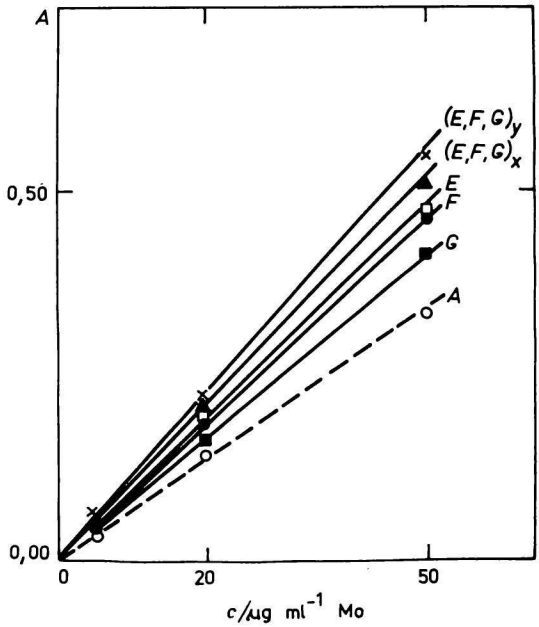

Abb. 2. Die analytischen Eichgeraden von Molybdän im Kupferstein.
A. Wäßrige Lösung ohne Beigaben; *E* — Kupferstein-Matrix-Modellösung: 1,4 mg ml^{-1} Cu und 0,2 mg ml^{-1} Fe, ohne Beigabe; *G* — Modellösung der Kupferstein-Matrix: 0,6 mg ml^{-1} Cu und 0,8 mg ml^{-1} Fe, ohne Beigabe; $(E, F, G)_x$ — Modellösungen der Kupferstein-Matrizen: Lösungen *E*, *F*, *G* + 0.5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; $(E, F, G)_y$ — Modellösungen der Kupferstein-Matrizen: Lösungen *E*, *F*, *G* + 20 mg ml^{-1} NH_4Cl; *F* — Modellösung der Kupferstein-Matrix: 1,0 mg ml^{-1} Cu und 0,4 mg ml^{-1} Fe, ohne Beigabe.

die Eliminierung des Matrixeffektes vermittels der genannten Beigaben aus den Säulendiagrammen ersichtlich (Abb. 4 bis 6). Im Falle von Kupferstein (Abb. 5) ist festzustellen, daß der Einfluß des Matrixeffektes sowohl durch die Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ als auch von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl eliminiert wurde. Hinsichtlich der leichteren Greifbarkeit des Präparates NH_4Cl von geeigneter Reinheit sowie auch im Hinblick auf die günstigeren Werte der Parameter der analytischen Eichgeraden ist es bei Serienanalysen von Kupferstein günstiger zur Eliminierung der chemischen Interferenzen die Beigabe 20 mg ml^{-1} NH_4Cl und eine von den Modell-Bezugslösungen anzusetzen, welche annähernd die gleiche Cu-Konzentration aufweisen, wie sie in den reellen Schlacken vorliegt und welche zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Wertes B_X beiträgt. Die Säulendiagramme auf Abbildung 6 (*3b*, *3c*) veranschaulichen, daß es richtiger ist, bei der Verdünnung der Kupferlösungen die Beigabe 20 mg ml^{-1} NH_4Cl zu verwenden. Die Notwendigkeit

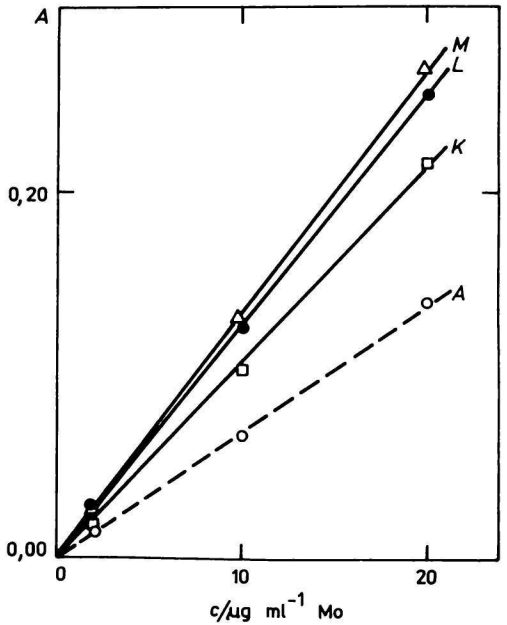

Abb. 3. Die analytischen Eichgeraden von Molybdän in metallischem Kupfer.
A — Wäßrige Lösung ohne Beigaben; *K* — Kupfer-Matrix ohne Beigabe; *L* — Kupfer-Matrix + 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; *M* — Kupfer-Matrix + 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.

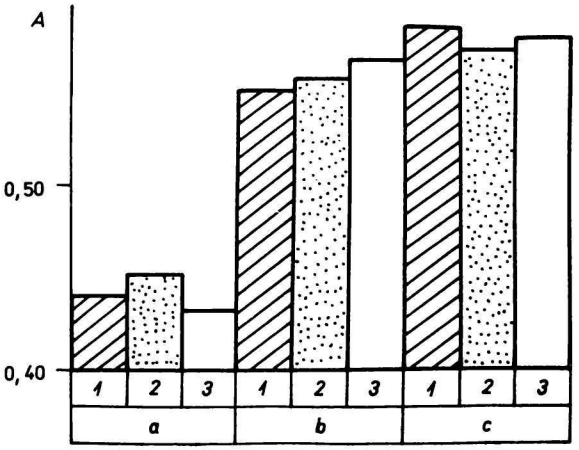

Abb. 4. Einfluß der Matrix auf die Mo-Absorbanzwerte von Lösungen mit 50 μg ml^{-1} Mo in Schlacken und dessen Eliminierung durch Beigaben.
1. Ohne Beigaben; *2.* Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; *3.* Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.
a) Ohne Cu in der Schlackenlösung; *b*) 0,02 mg ml^{-1} Cu in der Schlackenlösung; *c*) 0,1 mg ml^{-1} Cu in der Schlackenlösung.

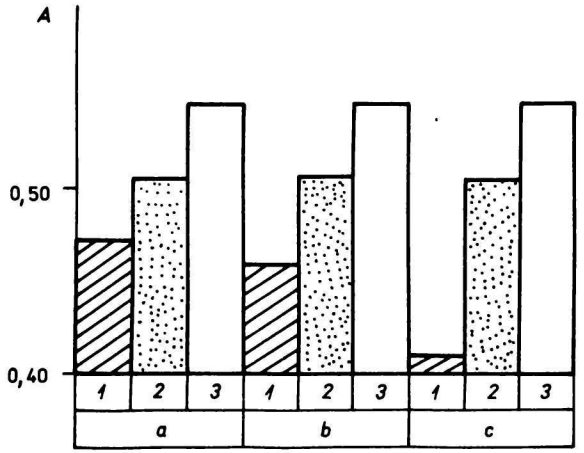

Abb. 5. Einfluß der Matrix auf die Mo-Absorbanzwerte von Lösungen mit 50 μg ml^{-1} Mo im Kupferstein und dessen Eliminierung durch Beigaben.
1. Ohne Beigabe; *2.* Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; *3.* Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.
a) 1,4 mg ml^{-1} Cu und 0,2 mg ml^{-1} Fe in der Kupfersteinlösung; *b*) 1,0 mg ml^{-1} Cu und 0,4 mg ml^{-1} Fe in der Kupfersteinlösung; *c*) 0,6 mg ml^{-1} Cu und 0,8 mg ml^{-1} Fe in der Kupfersteinlösung.

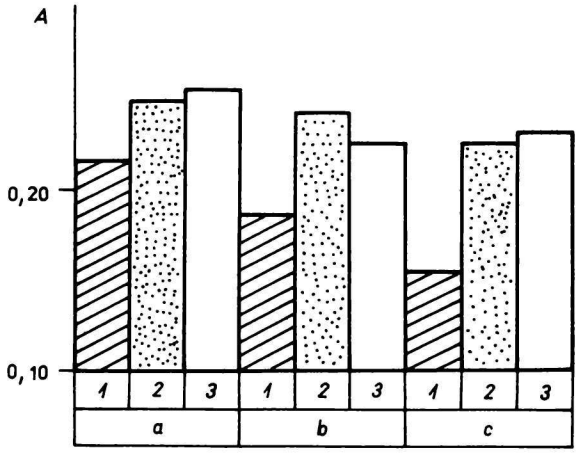

Abb. 6. Einfluß der Cu-Konzentration auf die Mo-Absorbanzwerte der Lösung mit 20 μg ml^{-1} Mo und dessen Eliminierung durch Beigaben.
1. Ohne Beigaben; *2.* Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$; *3.* Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl.
a) 10 mg ml^{-1} Cu in der Kupferlösung; *b*) 5 mg ml^{-1} Cu in der Kupferlösung; *c*) 1 mg ml^{-1} Cu in der Kupferlösung.

der Verdünnung der Kupferlösungen bei der Bestimmung von Molybdän besteht allerdings nur theoretisch, u. zw. im Hinblick auf die niedrige Mo-Konzentration im Kupfer. Eher wäre eine Mo-Anreicherung am Platze.

In Tabelle 5 sind die Werte der Nachweisgrenzen c_L angeführt, welche in allen drei Matrizen ermittelt wurden, u. zw. sowohl ohne als auch mit den die Matrixeffekte eliminierenden Beigaben. Es ist offensichtlich, daß die Beigaben $AlCl_3$ und NH_4Cl den Einfluß der interferierenden Elemente in den Kupfersteinen eliminieren (Abb. 5), die Empfindlichkeit der Methode erhöhen und ihre Anwesenheit eine teilweise Verbesserung der Nachweisgrenzen bewirkt.

Tabelle 5

Werte der Nachweisgrenzen $c_L/\mu g\ ml^{-1}$ Mo

Matrix	Ohne Beigaben	Nach Beigabe von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$	Nach Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl
Schlacke	0,43	0,37	0,40
Kupferstein	0,29	0,26	0,26
Kupfer	0,27	0,21	0,21

In Tabelle 6 sind die durchschnittlichen Mo-Konzentrationen und deren absolute Standardabweichungs- und die entsprechenden Präzisionswerte der Konzentrationsbestimmung $s_{c(X,r)}$ in % angeführt. Die Ergebnisse wurden jeweils aus Messungen von 10 Einwaagen der ein und derselben Probe der Schlacke des Kupfersteins und des metallischen Kupfers und mit der Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl berechnet. Es kann festgestellt werden, daß die Präzisionswerte der Konzentrationsbestimmung von Molybdän für Schlacken und Kupfersteine günstiger als beim metallischen Kupfer liegen. Die Verschlechterung des Wertes $s_{c(X,r)}$ der Bestimmung von Molybdän im metallischen Kupfer ist wahrscheinlich auf den Umstand zurückzuführen, daß diese bei einer bis um eine Größenordnung niedrigere Mo-Konzentration bestimmt wurde.

Tabelle 6

Präzisions-Werte der Mo-Konzentrationsbestimmung

Matrix	$(\bar{c} \pm s_{c(X)})/\%$	$s_{c(X,r)}/\%$
Schlacke	0,35 ± 0,011	± 3,14
Kupferstein	1,62 ± 0,028	± 1,72
Kupfer	0,098 ± 0,009	± 9,18

Schlußfolgerung

Abschließend kann festgestellt werden, daß durch die Beigabe von 20 mg ml^{-1} NH_4Cl und 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ bei der Bestimmung von Molybdän der unerwünschte spektrochemische Matrixeffekt in bedeutendem Maße eliminiert werden kann. Im Falle der Kupferstein-Matrix wurde dieser Effekt völlig beseitigt; im Falle der Kupferschlacken-Matrix erwies sich die Eliminierung der Matrixeffekte für alle reelle Schlacken als befriedigend, und im Falle der Matrizen der modellierenden Lösungen nach dem Auflösen des metallischen Kupfers ist die Eliminierung der Matrixeffekte noch ausreichend. Die Nachweisbarkeit von Molybdän wurde durch die Beigaben nur geringfügig beeinflußt. Der Wert der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmung von Molybdän in den Kupferschlacken- und Kupferstein-Matrizen war besser als ±4%, für die Matrix des metallischen Kupfers betrug dieser Wert etwa ±9%. Im metallischen Kupfer liegt die Molybdänkonzentration selbstverständlich um mindestens eine Größenordnung niedriger als in den Kupferschlacken. Dieser Faktor beeinflußt in bedeutendem Maße auch die Werte der relativen Präzision der Konzentrationsbestimmungen.

Im Falle der Kupferschlacken ist die Anwendung von 5 mg ml^{-1} $AlCl_3$ in der analysierenden Endlösung optimal. Für die Analyse müssen jedoch Modell-Lösungen verwendet werden, bei welchen die Cu-Konzentration größenordnungsmäßig mit der Cu-Konzentration in den analysierten Proben übereinstimmt. Beim Kupferstein ist dagegen die Eliminierung des Matrixeffektes für beide Beigaben optimal, zweckmäßiger ist jedoch der Einsatz von NH_4Cl. Für die Analyse können in diesem Fall bereits alle drei Bezugslösungen verwendet werden.

Literatur

1. David, D. J., *Analyst 86*, 730 (1961).
2. Mostyn, R. A. und Cunningham, A. F., *Anal. Chem. 38*, 121 (1966).
3. Begak, O. Y., *Zh. Anal. Khim. 30*, 619 (1975).
4. Amos, M. D. und Willis, J. B., *Spectrochim. Acta 22*, 1325 (1966).
5. Dilli, S., Gawne, K. M. und Ocago, G. W., *Anal. Chim. Acta 69*, 287 (1974).
6. Welz, B., *Atomabsorptions-Spektroskopie.* Verlag Chemie, Weinheim 1972.
7. Pollock, E. N., *At. Absorption Newslett. 9*, 47 (1970).
8. Barnett, W. B., *Anal. Chem. 44*, 695 (1972).
9. Purushottam, A., Naidu, P. P., und Lal, S. S., *Talanta 19*, 1193 (1970).
10. Hwang, J. Y. und Feldman, F. J., *Appl. Spectrosc. 24*, 371 (1970).
11. Juliano, P. O. und Harrison, W. W., *Anal. Chem. 42*, 85 (1970).
12. Kirkbright, G. F., Smith, A. M. und West, T. S., *Analyst 91*, 700 (1966).
13. Matherny, M. und Reitznerová, E., *Chem. Zvesti 34*, 364 (1980).
14. *Pure Appl. Chem. 45*, 99 (1976).

Übersetzt von H. Seidl