

- ²¹ D. EISENBERG and W. KAUFMANN, The Structure and Properties of Water, Clarendon Press, Oxford 1969.
²² R. W. MUNN and W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. 53, 3343 [1970].
²³ S. S. C. CHU, G. A. JEFFREY, and T. SAKURAI, Acta Cryst. 15, 661 [1962].

- ²⁴ In the above treatment the effect of trapping has not been considered, since charge carriers located in traps cannot easily recombine with the source.
²⁵ L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Elektrodynamik der Kontinua, Akademie-Verlag, Berlin 1971.

Die flammenspektralphotometrische Analyse des Spurenelementes Rubidium in Graniten und deren Biotiten

ANSELM ZÄNKERT und WILHELM ACKERMANN

II. Physikalisches Institut der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 27 a, 1504–1507 [1972]; eingegangen am 13. Juli 1972)

The Flamephotometric Analysis of the Trace Element Rubidium in Granites and Biotites

Rubidium determinations of granites and biotites were performed by flamephotometric measurements and controlled by isotope dilution method. For isotope geological work the flamephotometric determination is not precise enough to replace the isotope dilution technique.

Um für die Altersbestimmung von Gesteinen eine hinreichend genaue Methode zur quantitativen Analyse des Spurenelementes Rubidium zu finden, haben die Verfasser am gleichen Material Rb-Bestimmungen sowohl mit dem Flammenspektralphotometer^{1–3} als auch durch Isotopenverdünnung ausgeführt.

Das Flammenphotometer wurde für unsere Messungen in Emissionstechnik betrieben. Diese Technik wird als bekannt vorausgesetzt und hier nicht beschrieben.

3. Betrieb bei voller Verstärkung und einer Spaltbreite von 0,2 mm für Gesamtgestein und 0,13 mm für Biotit.
4. Alkalikonzentrationsbereich zwischen 0–10 mg/l und
5. Zugabe geeigneter Mengen von Caesiumchlorid-Aluminiumnitrat-Pufferlösung zur Unterdrückung der Anregungsbeeinflussung und Standardisierung der physikalischen Eigenschaften der Meßlösung⁴.

Arbeitsbedingungen

Hinsichtlich der Ermittlung günstigster Arbeitsbedingungen wurden eine Reihe Vorversuche unternommen, die sich neben der anzuwendenden Technik (Emission/Absorption) auf den Fremdeinfluß, das Aufschlußverfahren und die Alkalikonzentration erstreckten. Es ergaben sich hierbei folgende optimale Bedingungen für die Rb-Bestimmung:

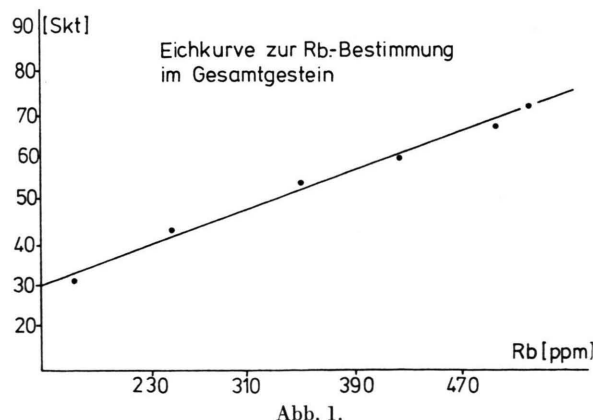
1. Messung der 780 nm-Linie in Emissionstechnik.
2. Verwendung von Acetylen-Luft-Flamme in Vorkammerzerstäubung bei einem Brenngasdruck von 0,5 atü mit Heißkammer und 3 atü Luftdruck.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. ACKERMANN, II. Physikalisches Institut der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Arndt-Straße 2.

Ausführung der Messungen

1. Aufnahme der Eichkurve

Zur Eichung des Flammenphotometers für die Rb-Bestimmungen wurden Eichkurven erstellt (Abb. 1 u. 2). Mit Hilfe einer Heißkammer (Beckman 105250 La-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

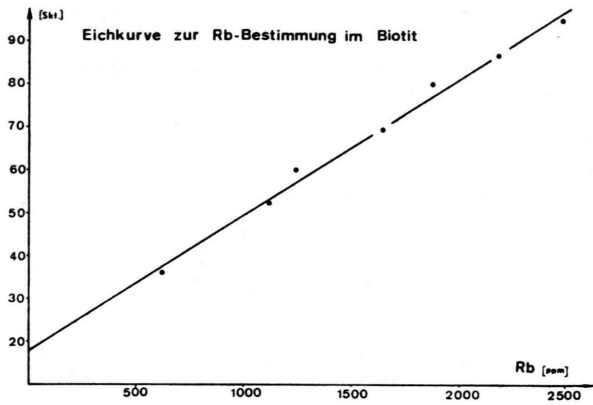


Abb. 2.

minar Flow Burner Assembly), die die Empfindlichkeit des benutzten Flammenspektrophotometers der Firma Carl Zeiss^{5, 6} noch erhöhte, wurden unter oben angeführten Bedingungen Eichkurven aus verschiedenen konzentrierten Standardlösungen zusammengesetzt, nachdem Messungen auf Grund von Eichkurven aus Rb-Salzen zu geringe Werte geliefert hatten (G-2 Granit: 100 ppm, Literaturwert 175 ppm).

Tab. 1. Eichwerte zur Rb-Bestimmung.

Im Gesamtgestein Abb. 1			Im Biotit Abb. 2		
Standard	ppm Rb	Skt.	Standard	ppm Rb	Skt.
G-2	175	31	Bern 4 B	621	36
GM	250	43	Bern 4 B	1117	53
G-2	350	54	Bern 4 B	1242	60
G-2/GM	425	60	Bern 4 B	1639	69,5
GM	500	67	Bern 4 B	1863	80
G-2	525	72	Bern 4 B	2186	87
			Bern 4 B	2484	95

Die Aufnahme der Eichkurven erfolgte in der üblichen Weise, nachdem jeweils der Flammenuntergrund bei Zerstäubung von dest. Wasser kompensiert und die Geräteempfindlichkeit bei Zerstäubung der Leitlösung etwa auf Vollausschlag eingestellt wurde. Da sich die Eichpunkte im Laufe der Registrierung verschoben, was mit der Einbrennzeit des Verstärkers, und bei der Rb-Messung zusätzlich mit dem allmählichen Verschmutzen der benötigten Heißkammer zusammenhing, war es nach jeder Messung erforderlich, mit einer Standardlösung den zuvor mit dem gleichen Standard gemessenen Wert zu überprüfen und ggf. nachzuregulieren.

2. Standards

Drei geochemische Standards standen uns zur Verfügung. Dies waren der Granit G-2 vom U.S. Geological Survey^{7, 8} sowie der Meißener Granit GM des Zentralen Geologischen Instituts in Ost-Berlin⁹ und der Biotit Standard Bern 4 B¹⁰ (Tab. 1).

Auf Grund zahlreicher Analysen in- und ausländischer Institute sind die Zusammensetzungen dieser Proben zumindest in den Hauptelementen gut bekannt und an verschiedenen Stellen veröffentlicht worden^{9, 11–14}. Zur Kontrolle der Eichgeraden, aber auch um ein Maß für die Wäge- und Pipettiergenauigkeit zu erhalten, wurden von 5 G-2-Auflösungen jeweils 3 Meßlösungen angefertigt, durchgemessen und mit Hilfe der Eichkurve ausgewertet.

Der Rb-Gehalt des Granits G-2 variiert entsprechend der Zusammenstellung durch Flanagan zwischen 160 und 185 ppm (12 Werte). Die französische Untersuchung des Centre National de la Recherche Scientifique ermittelte für den G-2-Standard 7 Rb-Werte zwischen 157 und 174 bei einem Mittelwert von 167 ppm. Für den Granit GM wird auf Grund von 11 Messungen ein Gehalt von 250 ppm „empfohlen“. – Einzig für den zur Rb/Sr-Altersbestimmung gedachten Biotit-Standard Bern 4 B existiert ein relativ genauer Rb-Wert. Für die Summe der beiden Rb-Isotope (Rb^{87} : 27,85% = 173 ppm und Rb^{85} : 72,15% = 448 ppm) ergab sich 621 ppm Rb.

3. Vorbereitungen der Proben

Das Probematerial wurde wie üblich gebrochen. Die weitere Pulverisierung bis auf 0,1 mm Korngröße erfolgte in einem Mörser. Anschließend wurde das Gestein in der Achatschale eines Vibrators analysenfein zerrieben. Pro Aufschluß wurden jeweils 100 mg in einem Platintiegel eingewogen, mit etwas dest. Wasser aufgeschlämmt und 10 ml Flußsäure und 0,5 ml Schwefelsäure zugesetzt und bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 1–2 ml konz. Salzsäure aufgenommen und durch Erwärmen auf etwa 0,5 ml eingengt. Schließlich spülte man den Tiegelinhalt mit dest. Wasser in ein 50 ml-Meßkölbchen und füllte nach Abkühlen auf Raumtemperatur bis zur Marke auf. Diese „Probeflösungen“ wurden in 100 ml-Plastikflaschen aufbewahrt.

Da die Möglichkeit bestand, daß die zum Aufschluß benutzten Säuren mit Rubidium verunreinigt waren, mußte der diesbezügliche Gehalt durch einen Blindversuch ermittelt werden. Für 50 ml Meßlösung ergaben sich Zusammensetzungen gemäß Tabelle 2.

Tab. 2.

Nr.	Anwendungsbereich	Alkaligehalt der Probe [%]	Probeflösung [ml]	Pufferlösung [ml]
1	Rb in Ges. gest.	0,0–1,0	25,0	5,0
2	u. B.	1,0–2,5	10,0	5,0

4. Meßergebnisse

Die Messung dieser Lösung erfolgte nach Einstellung der Wellenlänge am Monochromator, Überprüfung der Spaltbreite und der Betriebsdrucke für Gas und Preßluft. Von jeder Probe wurden 3 Meßlösungen angefertigt und jeweils zweimal ausgemessen. Die Alkalikonzentration konnte dann direkt der Eichkurve entnommen werden, und der Gehalt der Probelösung errechnete sich damit nach der Gleichung: $\text{mg Alkali je Liter Probelösung} = (\text{mg Alkali je l Meßlösung}) \cdot 50 / (\text{ml Probelösung je 50 ml Meßlösung})$, und der Prozentgehalt bei 100 mg Einwage nach Gew.-Proz. Alkali = $\text{mg Alkali je l Probelösung} / 20$. Der Blindwert (3 Skt.) wurde nach derselben Gleichung zum entsprechenden Alkaligehalt umgerechnet und vom Ergebnis abgezogen.

5. Fehlerbetrachtung

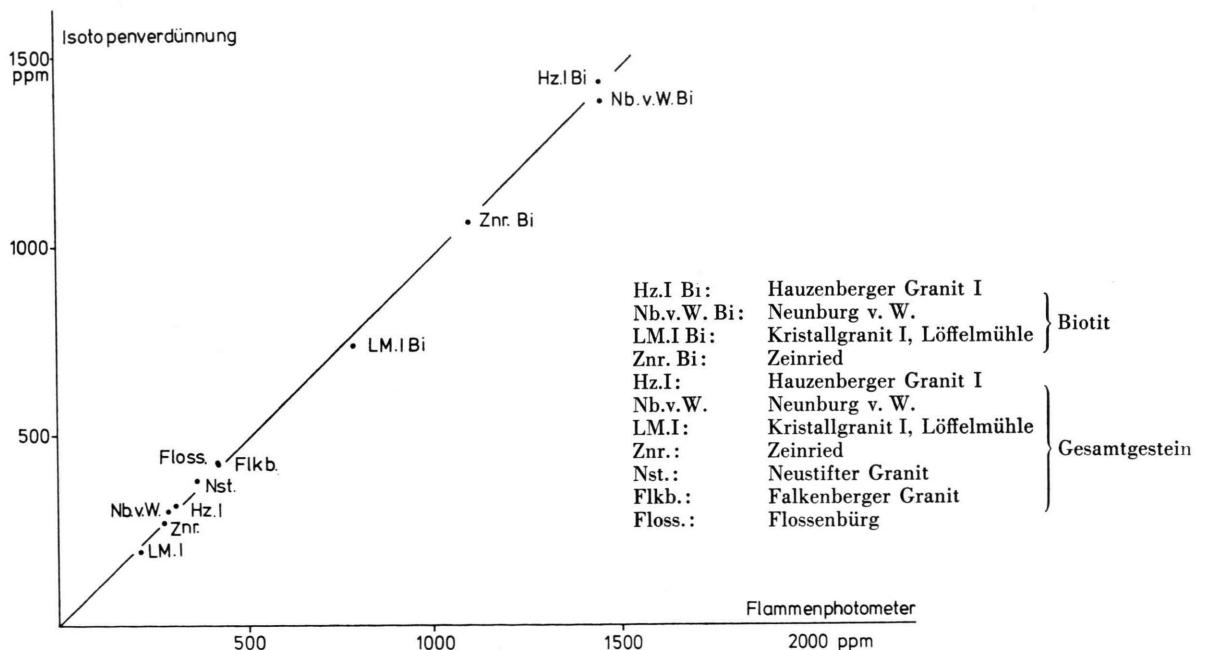
Der Hauptfehler bestand in der begrenzten Registriergenauigkeit. Diese wiederum wurde durch Ungleichmäßigkeiten beim Verbrennungsvorgang und das bei der hohen Verstärkung auftretende Röhrenrauschen verursacht. Mittelwerte konnten auf

Grund von 1/2 Minute dauernden Registrierungen auf einem Philips-Schreiber gebildet werden. Die den Nachweis des Rb erst ermöglichende Heißkammer besaß den Nachteil, daß ihre besonders feine Zerstäuberdüse leicht verschmutzte. Das gleiche galt für den Schlitzbrenner und die Wände der Glasröhre im Innern. Häufigeres Säubern der betreffenden Teile und Messung bei ständigem Vergleich mit Standardlösungen, sowie mehrfache Wiederholung ergaben jedoch Werte, die kaum mehr als 2% voneinander abwichen.

Zum Zweck der Fehlerbetrachtung der Rb-Bestimmungen durch die Isotopenverdünnungsmethode haben Verfasser Doppelbestimmungen durchgeführt (Tab. 3) und stellten fest, daß sie bei niedrigen Rb-Gehalten, wie im Gesamtgranit, höhere Fehler machen als bei hoher Rb-Konzentration im Mineral Biotit, wo die Kontamination durch das naßchemische Verfahren bedingt unterdrückt und mit geringerem Fehler gemessen werden kann.

6. Ergebnisse

Nachdem es gelungen war, Eichkurven sowohl für die Analyse von Gesamtgraniten als auch für die



daraus isolierte Biotitfraktion zu erstellen, haben Verfasser an einer Reihe von Granitgesamtproben und Biotitproben zum Zwecke der absoluten Altersdatierung nach der Rb-Sr-Methode die Rb-Konzentrationen unabhängig voneinander mit dem Flammenspektralphotometer und durch Isotopenverdünnung mit dem Massenspektrometer bestimmt (Abbildung 3).

Nach unseren Versuchsbedingungen ist es noch nicht möglich, die Rb-Bestimmungen durch Isotopenverdünnung mit dem Massenspektrometer durch Messung mit dem Flammenspektralphotometer für den Zweck der isotopengeochemischen Altersbestimmung zu ersetzen.

Tab. 3. Vergleich der Rb-Messungen mit dem Flammenspektralphotometer und der Isotopenverdünnungsmethode (Abb. 3).

		Photo- meter [ppm]	Isotopen- verd. [ppm]
Hauzenberger Granit I		312	319,6
Granit v. Neunburg v.W.		285	275,2
Kristallgranit I, Löffel- mühle	Gesamt- gestein	217	189,05 ($\pm 5\%$)
Granit nördl. Zeinried		294	305,6
Neustifter Granit		374	384,5 ($\pm 0,8\%$)
Falkenberger Granit		428	426,4
Hauzenberger Granit I		1450	1383,0
Granit v. Neunburg v.W.		1450	1436,3
Kristallgranit I, Löffel- mühle	Biotit	790	740,5 ($\pm 0,5\%$)
Zeinried		1100	1065

¹ H. E. FREYTAG, Flammenphotometrische Rubidium-Bestimmung, Z. Anal. Chem. **136**, 161 [1952].

² R. HERRMANN u. C. TH. J. ALKEMADE, Flammenphotometrie, Springer-Verlag, Berlin 1960.

³ W. SCHUHKNECHT, Die Flammenspektralanalyse, Enke-Verlag, Stuttgart 1961.

⁴ W. SCHUHKNECHT u. H. SCHINKEL, Z. Anal. Chem. **194**, 161 [1963].

⁵ C. ZEISS, Flammen-Spektralphotometer, Gebrauchsanweisung GK 50-657/FA 2-d. Flammenzusatz PMQ II, Oberkochen/Württemberg.

⁶ C. ZEISS, Analytische Methoden für Atomabsorption und Flammenemission, Kompendium, Oberkochen 1968.

⁷ L. H. AHRENS u. M. FLEISCHER, U.S. Geol. Survey Bull. **1113**, 83 [1960].

⁸ S. R. TAYLOR u. P. KOLBE, Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 477 [1964].

⁹ Zentrales Geologisches Institut Berlin/DDR, Granit ZGI-GM, Analysen bis Februar 1969, Berlin 1969.

¹⁰ E. JÄGER, E. NIGGLI u. H. BAETHGE, Schweiz. Mineral. Petr. Mitt. **44**, 465 [1964].

¹¹ Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Dosage des éléments à l'état de Traces dans les Roches et les autres Substances Minérales Naturelles, Paris 1970.

¹² F. J. FLANAGAN u. M. E. GWYN, Geochim. Acta **31**, 1211 [1967].

¹³ F. J. FLANAGAN, Geochim. Cosmochim. Acta **31**, 289 [1967].

¹⁴ F. J. FLANAGAN, Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 81 [1969].

¹⁵ JANDER-BLASIUS, Lehrbuch d. anal. u. präparativen anorg. Chemie, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1969.