

Trennung von Rubidium und Strontium aus Kalisalzen an Ionenaustauscherharz

F.-P. Oesterle

Laboratorium für Geochronologie der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1555–1558 [1977]; eingegangen am 12. September 1977)

Separation of Rubidium and Strontium from Potash Salts by Ion Exchange

Using the Rb-Sr method for age determinations, Rb as well as Sr have to be separated from the sample solutions in order to receive adequate mass spectrometric recordings.

Minerals of potash salts normally have very high potassium contents and low Rb/K and Sr/Ca ratios. Standard ion exchange procedures used in Rb-Sr chronometry cannot provide sufficient resolution of the eluated elements.

By experiments with ion exchange columns procedures were found to separate Rb and Sr from minerals with unusually high potassium or calcium concentrations.

Einführung

Eine wesentliche Methode der isotopischen Altersdatierung ist die Rb-Sr-Altersbestimmung. Sie beruht auf dem radioaktiven Zerfall des ^{87}Rb in das ^{87}Sr . Isotopenverhältnisse und Konzentrationen der beiden Elemente werden normalerweise massenspektrometrisch bestimmt. Für massenspektrometrische Messungen müssen die beiden Elemente Rb und Sr aus dem Untersuchungsmaterial abgetrennt werden. Die quantitative Trennung des Sr vom Rb ist notwendig, weil eine Überlagerung des ^{87}Sr durch das leicht ionisierbare ^{87}Rb bei der massenspektrometrischen Bestimmung vermieden werden muß. Enthält die Analysensubstanz neben Rb bzw. Sr auch andere Kationen wie K oder Ca, so wird die Intensität der Ionenströme erniedrigt und ihre Stabilität verschlechtert. Die Messung von Rb wird durch K, jene von Sr durch Ca negativ beeinflusst.

Aufgabenstellung

Die Abtrennung von Spurenelementen aus Analysensubstanzen durch Ionenaustausch ist ein in der Geochemie übliches Verfahren (Cornish¹). Die bei der Datierung kristalliner Gesteine für die Trennung von Rb und Sr eingesetzten Verfahren konnten nicht auf Kalisalzmineralien angewendet werden. Die eingeführten Verfahren wurden für Gesteine mit K/Rb-Verhältnissen bis zu 300 (Granit) eingerichtet. Wegen der hohen K-Konzentrationen in den Mineralien und wegen der extremen K/Rb-Verhältnisse (bis zu 20 000 in Sylvinit) ist die K-Rb-Trennung an Kalisalzen mit diesem Verfahren unbefriedigend.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F.-P. Oesterle, Laboratorium für Geochronologie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234, D-6900 Heidelberg.

Es mußten daher Experimente zur Abtrennung von Rb aus Kalisalzen durchgeführt werden. Daneben war es nötig, die Bedingungen zu finden, unter welchen Sr sowohl bei großen Aufgabemengen (bis zu 1 g Langbeinit mit geringen Sr-Konzentrationen) als auch bei hohen Ca/Sr-Verhältnissen (um 200 in Anhydrit) abgetrennt werden kann. Durch diese Versuche sollten Standardverfahren entwickelt werden. Diese Verfahren mußten gute K-Rb-, Ca-Sr- und Rb-Sr-Trennungen bringen. Außerdem wurde verlangt, daß diese Verfahren Rb und Sr kontaminationsfrei abtrennen.

Säulentrennung

Die Trennung von Rb und Sr für isotopische Datierungen mit Kationen-Austauschersäulen wurde erstmals von Aldrich et al.² beschrieben. Diese Arbeit, zusammen mit der Darstellung der theoretischen Zusammenhänge bei Samuelson³ und den bei Dorfner⁴ wiedergegebenen Arbeitstechniken, bestimmte die im folgenden beschriebenen Trennversuche.

Die Trennversuche wurden mit dem Kationenaustausch-Harz Dowex 50 WX 8 (200–400 mesh, Genion H, p.A.) durchgeführt. Das neue Harz wurde ca. 12mal in 6 N HCl aufgerührt und nach dem Sedimentieren jedesmal abdekantiert. Nach dem Füllen der Glassäule (Abb. 1) wurde auf deren oberes Ende ein Glaskolben (K) gesteckt. Durch Abpumpen dieses Kolbens kann von unten Säure durch die Glassäule (S) gesaugt werden. Dabei wird das Harz in den Kolben gedrückt. Das Hochsaugen wird mit HCl derjenigen Normalität durchgeführt, mit der im ersten Schritt eluiert wird. Befindet sich das gesamte Harz im Kolben, wird der Unterdruck beseitigt, das



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.

Harz sedimentiert. Kurz vor Trockenlaufen der Säule wird je nach Harzmenge mit 100 bis 200 ml HCl nachgespült.

Das Hochziehen des Harzes und die zusätzliche Aufgabe von HCl nach der Sedimentation bringt das Austausch-Harz in Säure der Normalität, mit der im ersten Schritt eluiert werden soll. Außerdem entsteht bei der Sedimentation des Harzes jedesmal derselbe blasenfreie „Harzkörper“. Die Versuchsbedingungen waren reproduzierbar.

Nach dem Einsickern der in HCl gelösten Probe wurde mit HCl eluiert. Eine Zugabe-Vorrichtung (ZV) erlaubt, die Höhe des Säurespiegels im Kolben (Abb. 1 oberster Teil) und damit die Fließgeschwindigkeit der Säure im Harz gleichbleibend einzustellen.

Das Eluat wurde in Fraktionen aufgefangen und die Konzentrationsverteilung der verschiedenen Elemente in diesen festgestellt.

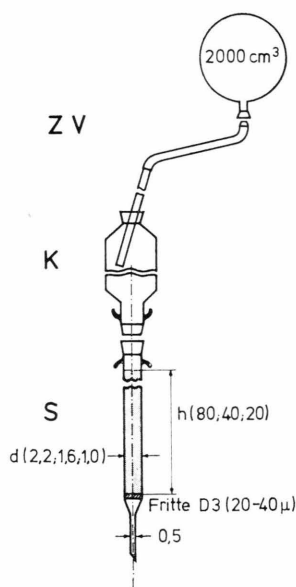


Abb. 1. Ionenaustauschersäule mit Zugabe-Vorrichtung für Elutionsmittel.

Trennversuche

Der Fluß der Säure betrug bei den Versuchen für die 0,5 N HCl 0,5 und für die 2,5 N HCl 0,7 ml/min. Variiert wurden:

- Aufgabenmenge,
- Volumen des Austausch-Harzes und
- Normalität des Elutionsmittels.

Im Eluat wurde lediglich die Verteilung der Elemente K, Rb und Sr bestimmt. Das Eluat wurde

qualitativ auf die genannten Elemente mit einem Flammenphotometer der Firma Zeiss untersucht (Flammensatz FA2, Monocromator M4 QIII, Anzeigergerät PM QII. Brenngas: Wasserstoff-Luft-Gemisch. Meßlinien: K = 766,5; Rb = 794,8; Sr = 460,7; Ca = 622 [nm]). An den Fraktionen mit den Hauptmengen an Sr wurden zusätzlich Ca-Bestimmungen durchgeführt. Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse wurden auf der Ordinate die Intensitätswerte in willkürlich gewählten Maßstäben angegeben. Auf der Abszisse wurde die Folge der Fraktionen aufgetragen, eine dem Elutionsvolumen entsprechende Größe. Den Darstellungen ist also die Verteilung der Elemente in den Fraktionen und die Güte der Trennung (Auflösung, Schärfe der Vorder- und Hinterfront der Banden) zu entnehmen.

Den Salzproben (KCl, K/Rb \approx 10 000) wurden geringe Rb- und Sr-Mengen zugemischt, wodurch diese Elemente besser nachgewiesen werden konnten. Drei Säulentypen mit unterschiedlichen Harzvolumen wurden verwendet: Große Säule ($d = 2,2$ cm; $h = 80$ cm), Mittlere Säule (1,6; 40) und Kleine Säule (1,0; 20). Die Harzhöhen (h) wurden in 0,5 N HCl gemessen (Abbildung 1).

Nachdem erste Versuche gezeigt hatten, daß die im LfG üblichen Trennbedingungen – Kleine Säule; 2,5 N HCl – nicht die gewünschten Erfolge bringen, sollte zunächst an großen Harzmengen (Große Säule) und relativ großer Aufgabe (2 g) das Trennvermögen des Harzes geprüft werden. Mit den Erkenntnissen aus diesen Experimenten sollten danach, mit für Rb-Sr-Datierungen ausreichenden Probenmengen, Standard-Verfahren gefunden werden. An die Trenntechnik wurden folgende Bedingungen gestellt: Möglichst geringe Harz- und Säuremengen und Verteilung von Rb und Sr auf kleine Elutionsvolumina.

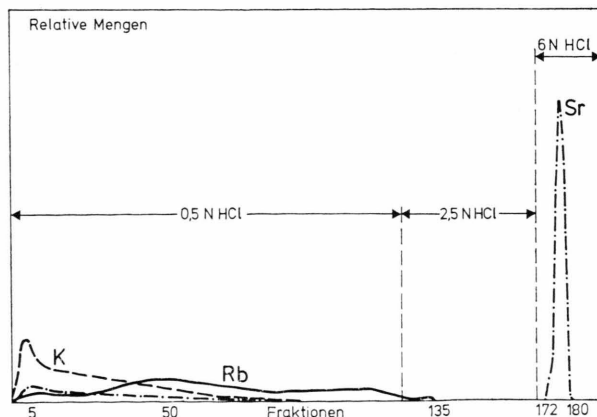


Abb. 2. Trennung mit Großer Säule. Aufgabe 2 g KCl; Vorlauf 1 460 ml; Fraktionen 1–47 à 15 ml, 48–180 à 17 ml.

Wie Abb. 2 zeigt, war die K/Rb-Trennung mit der Großen Säule und 0,5 N HCl für eine Aufgabe von 2 g Sylvin unbefriedigend. Rb war in einem zu großen Elutionsvolumen verteilt und außerdem nicht frei von K. Die Sr-Faktionen waren zwar frei von Ca, doch wäre die Sr-Abtrennung zu zeitaufwendig und die Menge an Eluat unnötig groß.

Um das Volumen des Eluats mit Rb zu verkleinern, wurde die Harzmenge verkleinert. Daher mußte auch die Aufgabemenge verkleinert werden. Die Normalität des Elutionsmittels blieb 0,5 N. Wie Abb. 3 zeigt, wurde die K-Rb-Trennung mit der Mittleren Säule gegenüber dem vorangegangenen Versuch deutlich verbessert. Diesmal war das Rb in ca. 330 ml gegenüber früher in 2 l enthalten. Auch enthielten die Rb-Faktionen nur unbedeutende K-Mengen. Wegen der erfolgreichen Sr-Trennung im vorangegangenen Versuch wurde auf eine genauere Untersuchung der Ca-freien Sr-Faktionen verzichtet.

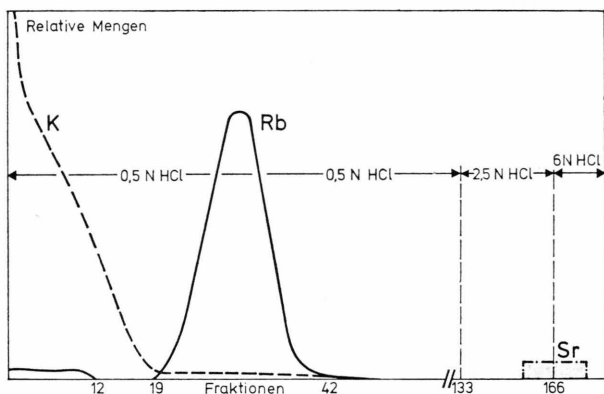


Abb. 3. Trennung mit Mittlerer Säule. Aufgabe 100 mg KCl; Vorlauf 900 ml; Fraktionen à 15 ml.

Das Volumen der eluierten Rb-Faktionen von 330 ml war wegen der Gefahr von Kontamination noch zu groß und mußte noch weiter verkleinert werden. Eine Erhöhung der Normalität des Elutionsmittels auf 1 N verkleinerte bei sonst gleichen Bedingungen zwar das Volumen des Eluats mit Rb, die Auflösung der K-Rb-Trennung wurde aber schlechter. Wie Abb. 4 zeigt, konnte mit der Kleinen Säule die gewünschte Volumenverkleinerung erreicht werden durch Begrenzung der Aufgabemenge und Eluieren mit 0,5 N HCl. Der größte Teil des Rb der Aufgabe ist in 90 ml Eluat enthalten. Diese Bedingungen sind aber geeignet, die notwendigen Rb-Mengen von ca. 1 µg aus Kalisalzen abzutrennen. Das Rb ist frei von K. Die Abtrennung des Sr auf diese Weise wäre zu zeitaufwendig, auch enthielten Aufgabemengen von nur 50 mg zu wenig Sr.

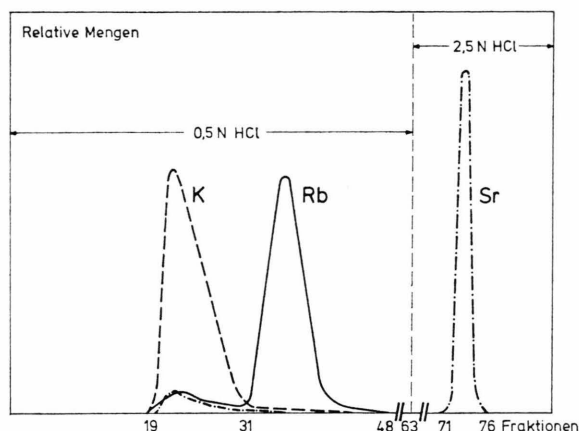


Abb. 4. Trennung mit Kleiner Säule. Aufgabe 50 mg KCl; Vorlauf 120 ml; Fraktionen 1–63 à 15 ml, 64–80 à 16,5 ml.

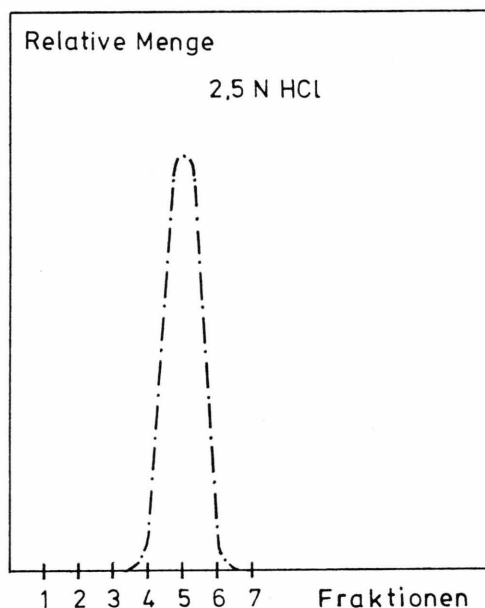


Abb. 5. Trennung von Sr aus 1 g KCl. Vorlauf 270 ml; Fraktionen à 10 ml.

Um die zu massenspektrometrischen Bestimmungen notwendigen Sr-Mengen von 1–2 µg zu erhalten, muß bei einigen Mineralien mit Aufgaben von 1 g gearbeitet werden. Wie Abb. 5 zeigt, kann mit der Mittleren Säule und 2,5 N HCl Sr Ca-frei in ca. 30 ml Eluat abgetrennt werden. Die Eignung dieses Verfahrens zeigt sich daran, daß selbst aus Mineralien mit Ca/Sr-Verhältnissen von 50000 und Sr-Gehalten von 10 ppm (CaF₂) Sr frei von Ca ab-

getrennt werden kann. Für die Arbeiten mit Anhydriten aus Salzlagerstätten ergaben sich bei deren Sr-Gehalten um 0,2% keine Probleme.

Selbst bei erfolgreichen K-Rb-Trennungen wurden geringe Rb-Intensitäten in K-Fraktionen festgestellt (Abb. 3 und 4). Die Verteilung der Rb-Konzentrationen entspricht dabei in den K-Fraktionen der des K. Wie v. Drach⁵ mit quantitativen massenspektrometrischen Messungen nachwies, enthält die Rb-Fraktion aber das gesamte Rb. Die flammenphotometrisch bestimmten „Rb-Intensitäten“ in den K-Fraktionen müssen daher rühren, daß auf die Rb-Linie Intensitäten durch andere Elemente, wahrscheinlich K, erzeugt werden.

Standardverfahren

Die Rb-Trennung erfolgt mit der Kleinen Säule, eluiert wird mit 0,5 N HCl. Die Aufgabe beträgt max. 200 mg Salz. Das Rb wird nach einem Vorlauf von 630 ml in 60 ml Eluat abgenommen. Die Sr-Trennung wird mit der Mittleren Säule durchgeführt, eluiert wird mit 2,5 N HCl. Aufgabemengen bis zu 1 g sind möglich. Nach 300 ml Vorlauf wird das Sr in 30 ml Eluat abgenommen.

Die Eignung der Verfahren zum Einsatz für isotopische Rb-Sr-Untersuchungen wurde an einer großen Zahl von Proben und mit der Bestimmung von

Blindaufschlüssen kontrolliert. Massenspektrometrische Blind-Konzentrationsbestimmungen ergaben als Gesamtaufschlußwert für Sr 8 ng und für Rb 5 ng (Oesterle⁶).

Schluß

Wie die Trennversuche zeigen, können Rb und Sr mit Ionenaustausch-Harz aus Kalisalzmineralien abgetrennt werden. Die zur massenspektrometrischen Untersuchung erforderliche Reinheit der beiden Elemente ist gesichert. Auch können die für die Messungen benötigten Mengen an Rb und Sr selbst aus Mineralien mit sehr kleinen Rb- bzw. Sr-Mengen, wie Oesterle und Lippolt⁷ mit Datierungen von Halit und Langbeinit zeigten, ausreichend kontaminationsarm abgetrennt werden. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung gegeben, um Rb-Sr-Untersuchungen an Salzmineralien für Altersbestimmungen und für isotopengeochemische Betrachtungen durchzuführen.

Dank

Der Autor dankt Herrn Prof. Lippolt für die Möglichkeit, die Arbeiten im LfG durchzuführen; vor allem gilt der Dank der kritischen Durchsicht des Manuskripts.

¹ F. W. Cornish, in: A. A. Smales and L. R. Wager, Interscience Publishers Inc., New York 1960.

² L. T. Aldrich, J. B. Doak, and G. L. Davis, Amer. J. Sci. **251**, 377 [1953].

³ O. Samuelson, John Wiley and Sons, New York 1963.

⁴ K. Dorfner, Akademie-Verlag, Berlin 1963.

⁵ V. v. Drach, Diplomarbeit, Laboratorium für Geochronologie, Universität Heidelberg 1973.

⁶ F.-P. Oesterle, Dissertation, Fak. für Geowissenschaften der Universität Heidelberg 1974.

⁷ F.-P. Oesterle u. H. J. Lippolt, Kali und Steinsalz **11**, 391 [1975].