Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 44 (1964)

Heft: 1

Artikel: Eine verbesserte Methode der massenspektrometrischen Bestimmung von Rubidium

Autor: Jäger, E. / Baethge, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-34336

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Eine verbesserte Methode der massenspektrometrischen Bestimmung von Rubidium

Von *E. Jäger* *) und *H. Baethge* (Bern)

Abstract

Under carefully controlled conditions of filament pretreatment, loading, and mass spectrometer operating procedure the emission of Rb ions can be observed to occur in two phases. The isotope ratios measured close to the intensity minimum between emissions I and II are more accurate than those measured at other stages of sample evaporation.

Problemstellung

Die radiometrische Altersbestimmung von Mineralien und Gesteinen nach der Rb-Sr-Methode verlangt eine möglichst grosse Genauigkeit in der Bestimmung von Rubidium in Anwesenheit von Kalium. Wohl die beste Bestimmung liefert die in der Altersbestimmung allgemein verwendete Methode der Isotopenverdünnung, bei der das Rb der Probe mit bekannter Menge eines künstlich angereicherten Rb-Isotops gemischt wird. Rb ist massenspektrometrisch scheinbar leichter zu bestimmen als Sr; trotzdem stellt man fest, daß die Übereinstimmung der Sr-Messungen von verschiedenen Laboratorien an Standardpräparaten (siehe MIT Report 1962, S. 151, Messungen am Glimmer B-3203) mindestens so gut ist wie die der Rb-Bestimmungen.

Bei unseren Rb-Sr-Altersbestimmungen machten wir ähnliche Erfahrungen: Die Bestimmung von Sr scheint zuverlässiger zu sein als die von Rb. Wiederholte Rb-Messungen an derselben Probe zeigten Streuungen in einem Bereich bis zu 5%. Wir konnten zeigen, daß diese Streuungen nicht durch Inhomogenität der Proben oder durch Fehler in der chemischen Aufarbeitung verursacht werden, sondern durch die Unsicherheit der massenspektrometrischen Bestimmung.

---

*) Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern.

Das registrierte Isotopenverhältnis bleibt nämlich während der massenspektrometrischen Messung nicht konstant. Das leichtere Isotop — Rb^{85} — dampft bevorzugt ab, das schwerere Isotop wird im Lauf der Messung angereichert. So ist das gemessene Isotopenverhältnis 85/87 am Beginn einer Messung zu hoch, durchschreitet den richtigen Wert und ist am Ende der Messung zu nieder. Dieser Fraktionierungseffekt tritt auch bei Sr auf. Da Sr aber vier stabile Isotope besitzt, kann man zwei Vergleichsisotope beifügen und erhält dadurch eine weitere Messgrösse, mit deren Hilfe man eine Korrektur für die Fraktionierung anbringen kann. Da wir von Rb nur ein stabiles und ein langlebiges Isotop kennen, kann man nur ein Isotopenverhältnis bestimmen und damit natürlich keine Korrektur für die Fraktionierung machen.

Eberhardt, Delviche und Geiss (1964) studierten den Fraktionierungseffekt an Li, K und Rb; sie fanden, daß bei reinen Proben und bei konstanter Verdampfungstemperatur die Fraktionierung in ihrem zeitlichen Verlauf einer Rayleigh-Destillation entspricht, abgesehen von einer stärkeren Fraktionierung am Beginn der Emission. Diese Autoren zeigten ferner, daß bei der von uns verwendeten Einbandtechnik die Fraktionierung größer ist als bei einer Zweiband- oder Dreibandquelle (siehe auch Shields, Garner, Hedge und Goldich, 1963). Eberhardt, Delviche und Geiss fanden eine maximale Anreicherung von 5% im Verhältnis 85/87, wir fanden in extremen Fällen ebenfalls Fraktionierungseffekte von 4—5%. Da auch noch andere Faktoren, wie das Material des Probenträgers (Eberhardt, Delviche und Geiss) und seine Vorbereitung das gemessene Isotopenverhältnis beeinflussen, ist eine genaue Bestimmung nur dann möglich, wenn man die Messungen unter möglichst konstanten Bedingungen durchführt.

Natürliche Proben liefern uns Rb-Gehalte von 10 bis 1000 ppm als Spurenelement neben den verschiedensten Hauptelementen. Eine Separation oder Anreicherung von Rubidium, wie sie Shields, Garner, Hedge und Goldich mit Erfolg ausführten, erhöht jedoch die Gefahr der Verunreinigung bei Rb-armen Proben.

Wir stellten uns die Aufgabe, trotz verschiedenstem Chemismus der Proben, was natürlich auch verschiedene Ladebedingungen auf dem Probenträger bedeutet, einen Hinweis auf den Grad der Abfraktionierung von Rb während der Messung zu finden. Wir hofften, in Kalium einen Indikator für Rubidium zu finden. Es stellte sich aber bei Messungen an Mischungen von gewöhnlichen K und Rb heraus, daß K bereits unter den richtigen Wert des Isotopenverhältnisses 39/41 abfraktioniert sein kann, während Rb noch zu hohe Werte 85/87 liefert. Wir können daher

kein anderes Element zur Korrektur der Fraktionierung heranziehen, sondern müssen eine typische Eigenschaft in der Emission von Rb selber suchen.

Resultat

Es gelingt nun tatsächlich, bei genauer Einhaltung der Messbedingungen, im zeitlichen Verlauf der Rb-Emission einen Anhaltspunkt über den Grad der Abfraktionierung zu erhalten. Rb emittiert nämlich in 2 Stufen: Bei niederer Temperatur erhalten wir eine I. Emission, die beim weiteren Aufheizen stark abfällt; bei noch höherer Temperatur beginnt die Emission von Rb plötzlich zu wachsen zu einer meist stärkeren II. Emission. Die I. Emission liefert zu hohe Werte von Rb 85/87, die II. zu niedere. Sowohl die Isotopenverhältnisse der I. als auch der II. Emission sind von Messung zu Messung stark verschieden, nicht reproduzierbar. Die Werte im Übergangsbereich zwischen fallender und steigender Emission sind reproduzierbar. Wie Tabelle 1 zeigt, finden wir im Übergangsbereich zwischen I. und II. Emission Isotopenverhältnisse 85/87 von 2,593 und 2,597. Die besten Messungen der Isotopenverhältnisse von Rb stammen von A. O. Nier (1950) und Shields und Mitarbeitern. Nier findet für das Verhältnis 85/87 2,591, Shields et al. geben 2,599. Unsere Werte im Übergangsbereich zwischen I. und II. Emission liegen zwischen diesen beiden Werten. Wir erheben jedoch keinen Anspruch auf absolute Aussagen, die Methode erlaubt nur die Angabe von Relativwerten.

Mit Hilfe dieser Methode konnten wir die Reproduzierbarkeit der Messungen um einen Faktor 10 verbessern von der Grössenordnung einiger Prozente auf wenige Promille. Wir glauben jedoch nicht, daß man

Tabelle 1. *Rb-Isotopenverhältnisse 85/87 am Rb des Standard Biotit Brione 4B und einem Kalifeldspat*

Messung Nr.	I. Emission	Übergang I—II	II. Emission
245	2,606	2,597	2,567
246	2,613—2,595	—	—
248	2,621—2,607	—	—
247	—	2,593	2,586
253	—	—	2,583—2,584
Kalifeldspat	—	2,597	2,572

Die Messungen Nr. 245—253 wurden aus demselben Becherglas geladen; wir bemühten uns nur, durch Variieren der geladenen Probenmenge einmal beide Emissionen und daneben Messungen mit nur I. oder II. Emission zu erhalten.

dieselbe Messtechnik auf verschiedenen Typen von Massenspektrometern, vor allem auf verschiedenen Ionenquellen, gleich anwenden kann. Wir finden allerdings dieselbe zweistufige Emission bei reinstem Rubidiumsulfat und bei extrem Rb-armen Proben.

Beschreibung der Messtechnik

Massenspektrometer Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4, als Einbandquelle betrieben.

Probenträger: Tantalbänder $0{,}035 \times 0{,}76 \times 9{,}5$ mm.

Es werden für jede Messung neue Bänder verwendet. Diese werden in Flussäure gewaschen, in dreifach dest. Wasser gespült, im U-Rot getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Probenband mit 30%iger Schwefelsäure geätzt, dann an der Luft so stark geglüht, bis sich Tantaloxyd bildet. Anschliessend wird das Band im Vakuum auf 3,5 Amp. eine halbe Stunde lang aufgeheizt. Durch das Ätzen der Bänder mit Schwefelsäure entsteht eine rauhe Tantaloberfläche.

Die Probe wird vor der Messung nicht auf Rb angereichert; sie enthält ausser der Kieselsäure noch sämtliche Elemente eines Minerals. Die zu ladende Probenmenge richtet sich nach der Konzentration von Rb in der Probe. Um K- und Rb-Perchlorat in Lösung zu bringen, wird die eingedampfte Probe, die in wenig 9%iger Schwefelsäure aufgenommen wurde, auf 80°C erwärmt. Speziell bei Gehalten unter 200 ppm Rb ist das Erwärmen nötig, um möglichst die Konzentration an Rb in der Lösung zu erhöhen. Andererseits kann auch zuviel Rb geladen werden. Die optimale Menge Rb auf dem Band liegt zwischen $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Mikrogramm.

Während einer Messung, die ungefähr 90 Minuten dauert, wird das Probenband auf 1,8 Amp. aufgeheizt. Dabei beobachten wir bei ca. 1,2 Amp. die I., bei ungefähr 1,7 Amp. die II. Emission. Die Intensität des emittierten Rb erreicht durch das Aufheizen einen bestimmten Wert, sinkt dann bei weiterem Aufheizen auf $^1/_{10}$ der Intensität und fängt bei noch höherer Temperatur wieder an zu wachsen. Die II. Emission ist meist stärker als die erste; das Ende der II. Emission wird jedoch nicht abgewartet. Um beide Emissionen und den Übergangsbereich in ausreichender Intensität zu erhalten, braucht es eine richtige Ladung. Hat man zuviel Rb auf dem Band, so wäre die I. Emission erst bei ganz hohen Intensitäten, die wir vermeiden wollen, zu erschöpfen. Lädt man zu wenig, so ist die I. Emission und der Übergangsbereich für eine Messung zu schwach.

Der Übergang von Emission I auf II verlangt eine andere Einstellung der Ionenoptik.

Wir können für diese zweistufige Rb-Emission keine Erklärung geben. Wir können nur aussagen, dass sie durch Vorgänge auf dem Probenband selber bedingt wird. Nimmt man nämlich die dem Band am nächsten benachbarten Teile aus der Ionenquelle, so bleiben trotzdem die charakteristischen Emissionen I und II erhalten.

Wir danken Herrn J. Lüthi für die chemische Vorbereitung der Proben. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanzierte diese Arbeit.

Literatur

EBERHARDT, A., DELVICHE, R. and GEISS, J. (1964): Isotopic effects in single filament thermal ion sources. Zeitschr. f. Naturforschung, in Druck.

NIER, A. O. (1950): A redetermination of the relative abundances of the isotopes neon, krypton, rubidium, xenon, and mercury. Phys. Rev. 79, 450.

SHIELDS, W. R., GARNER, E. L., HEDGE C. E. and GOLDICH, S. S. (1963): Survey of Rb^{85}/Rb^{87} Ratios in Minerals. Journ. of Geophys. Research, 68, 2331.