Reference

1. Rao, A. L. J., Puri, B. K.: Z. Anal. Chem. **246**, 322 (1969); **247**, 18–20 (1969); **248**, 33–34 (1969).

Dr. A. L. J. Rao
Department of Chemistry
Punjabi University
Patiala, India

Röntgenspektrometrische Bestimmung von Schwefel in silicatischen Proben

X-Ray Spectrochemical Determination of Sulphur in Silicate Material

P. RICHTER

Mineralogisches Institut der Universität Würzburg

Eingegangen am 3. November 1971

Die Röntgenspektrometrie wird in zunehmendem Maße in der Silicatanalyse eingesetzt, da sie es ermöglicht, bei relativ geringem Aufwand eine nahezu komplette Analyse im Haupt- und Spurenelementbereich zu liefern. Eine routinemäßige S-Bestimmung ist dabei besonders wünschenswert, da mit anderen Methoden bei teils erheblichem Aufwand mit den bekannten Schwierigkeiten zu rechnen ist, was dazu geführt hat, daß in vielen Fällen eine S-Bestimmung überhaupt unterblieb. So ist für die internationalen Referenz-(gesteins-) Proben die Angabe eines „empfohlenen Mittelwerts“ mangels S-Daten bis heute nicht möglich [4]. Damit ist unsere Kenntnis über die S-Verteilung in wichtigen Gesteinstypen insgesamt lückenhaft. Zuzüglich verlangen einige Fe(II)-Bestimmungsmethoden eine Korrektur über den (Sulfid-) Schwefelgehalt [6] (in den meisten Gesteinen tritt S ausschließlich in Form von Metallsulfiden auf).

Röntgenspektrometrisch ermittelte S-Gehalte liegen vereinzelt vor, sind jedoch auf Grund der externen Eichung im allgemeinen auf einen engen chemischen Streubereich beschränkt [2] oder erfordern bei einer rechnerischen Matrixkorrektur die Kenntnis der Pauschalzusammensetzung der Probe [5].

Ein universell anwendbares Verfahren fehlt. Es lag nahe, die Vorteile eines inneren Standards zu nutzen [1]. Dabei zeigte sich, daß ein Bezug von $S_{K\alpha} = 5,373 \text{ \AA}$ auf $Nb_{L\alpha} = 5,725 \text{ \AA}$ für praktisch alle anfallenden Silicatproben gut geeignet ist. Lediglich bei Gehalten über 25% CaO muß mit zusätzlichen Korrekturen gerechnet werden, da $Nb_{L\alpha}$ stärker absorbiert wird als $S_{K\alpha}$.

Tabelle 1

Referenzprobe		Literaturwerte ‰-S	S/Nb ‰-S
Granit-USGS ^a	G-2	0,02 ₈	0,025
Granit-CRNS	GR	0,0160/0,0225	0,026
Granit-CRNS	GA	0,0098/0,0270	0,016
Granit-CRNS	GH	0,0096	0,011
Granit-QMC	I-1	0,006/0,0054	0,007
Granodiorit-USGS	GSP-1	0,06 ₁	0,052
Tonalit-GST	T-1	0,01	0,014
Andesit-USGS	AGV-1	0,01 ₇	0,013
Syenit-CAAS	SY-1	0,04	0,023
Diabas-USGS	W-1	0,0213	0,022
Dolerit-QMC	I-3	0,02/0,03	0,053
Basalt-USGS	BCR-1	0,03 ₈	0,057
Basalt-CRNS	BR	0,0425/0,050	0,043
Peridotit-USGS	PCC-1	0,01 ₁	0,014
Dunit-USGS	DTS-1	0,00	0,005
Tonschiefer-QMC	M-2	0,016	0,028
Kalksilicat-QMC	M-3	0,013	0,010
Bas. Schlacke-BCS	174/2	0,11	0,110
Bas. Schlacke-BCS	248/1	0,45 ₈	0,457
Bas. Schlacke-BCS	249/1	0,30 ₆	0,289

^a Detaillierte Angaben über die einzelnen Proben siehe in [3].

Die so ermittelten S-Gehalte sind in der Tabelle 1 für die wichtigsten internationalen Gesteins-Referenzproben sowie Schlacken-S-Standards zusammengestellt und Literaturdaten gegenübergestellt.

Mit einem Bezug auf $Nb_{L\alpha}$ ist eine gleichzeitige Bestimmung von $Cl_{K\alpha} = 4,728 \text{ \AA}$ prinzipiell möglich.

Präparation. Die Analysenprobe wird bei einer durchschnittlichen Korngröße $\leq 40 \mu\text{m}$ mit 10% einer Eichmischung, die aus Li_2CO_3 und 2% Nb_2O_5 besteht, vermischt und tablettiert.

Eichung. Erfolgte über Mischungen von NBS-feldspar Nr. 70a mit CAAS sulphide ore 1a (= 12,1% S).

Meßbedingungen. Philips Universal-Vakuumspektrometer PW 1540, Cr-Röhre, PE-Analysatorkristall, Impulshöhenanalysator, Durchflußzähler mit 3 μm Fensterfolie.

Für Tabletten mit 32 mm $\varnothing$ und 3 min Meßzeit wurde eine Nachweisempfindlichkeit von 0,005% S ermittelt.

Literatur

1. Adler, I., Axelrod, J. M.: Spectrochim. Acta **7**, 91 (1955).
2. Fabbri, B. P., Moore, W. J.: Appl. Spectrosc. **24**, 426 (1970).
3. Flanagan, F. J.: Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 121 (1970).
4. Fleischer, M.: Geochim. Cosmochim. Acta **33**, 65 (1969).
5. Leake, B. E.: Chem. Geol. **5**, 7 (1970).
6. Peters, A.: N. Jb. Miner. Mh. **119** (1968).

Dr. P. Richter
Mineralog. Institut der Universität
D-8700 Würzburg, Landwehr
Deutschland