

Zur korrekten Verwendung von Platin in RFA-Labors

David. F. Lupton, Jürgen Merker und Friedhold Schölz

W. C. Heraeus GmbH & Co. KG

Heraeusstraße 12 – 14

63450 Hanau

Präsentation zum

5. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz- und Funkenemissionsspektrometrie

Dortmund

9. – 10. März 1998

Die Verwendung von Tiegeln und Schalen aus Platin und dessen Legierungen zum Aufschluss von Proben hat eine außergewöhnliche Bedeutung für die Röntgenfluoreszenzanalyse erlangt. Deren breite Anwendung ist auf ihre nahezu perfekte Oxidationsbeständigkeit und ihre ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber korrosiven Angriffen durch Metalloxid-Schmelzen sowie den RFA-Auflösungsmitteln zurückzuführen. Zur Gewährleistung dieser Betriebssicherheit müssen jedoch einige grundlegende Regeln beachtet werden. Eine Anzahl von „Platin-Giften“, die sich gewöhnlich in Proben angereichert haben, können die Zerstörung nach einigen Probenaufschlusszyklen bewirken. Diese „Gifte“, die Ursachen für deren korrosive Wirkungen sowie Techniken für die Minimierung oder Beseitigung ihres Einflusses werden herausgearbeitet.

EINLEITUNG

Die moderne chemische Analyse wäre ohne die Vielfalt der zur Verfügung stehenden Platinapparate und Laborgeräte (Bild 1) undenkbar. Die auf der linken Seite gezeigten Erzeugnisse sind speziell für RFA-Laboratorien entwickelt worden. Platin wird verwendet, da es aufgrund seines inerten Verhaltens die Proben für normale analytische Anwendungen nicht verunreinigt und sogar über sehr lange Erwärmungszyklen bei Temperaturen über 1000°C an Luft keinen signifikanten Gewichtsverlust zeigt. Die gesamten Vorzüge der Platinverwendung können jedoch nur dann ausgeschöpft werden, wenn eine Anzahl einfacher, grundlegender Vorsichtsmaßnahmen in der Laborpraxis beachtet werden. Das Hauptrisiko ist die „Korrosion“ von Platin, die bereits vor ca. 20 Jahren von Menzel [1] detailliert beschrieben wurde. Es ist das Ziel dieses Artikels, die wichtigsten Vorsichtsmaßnahmen zusammenzufassen und eine Anzahl von Fallbeispielen, resultierend aus ungenügender Beachtung in der Praxis, herauszuarbeiten. Für eine detaillierte Behandlung dieses Schwerpunktes im Zusammenhang mit der Röntgenfluoreszenzanalyse wird der Leser auf das Buch von Bennett und Oliver [2] verwiesen.

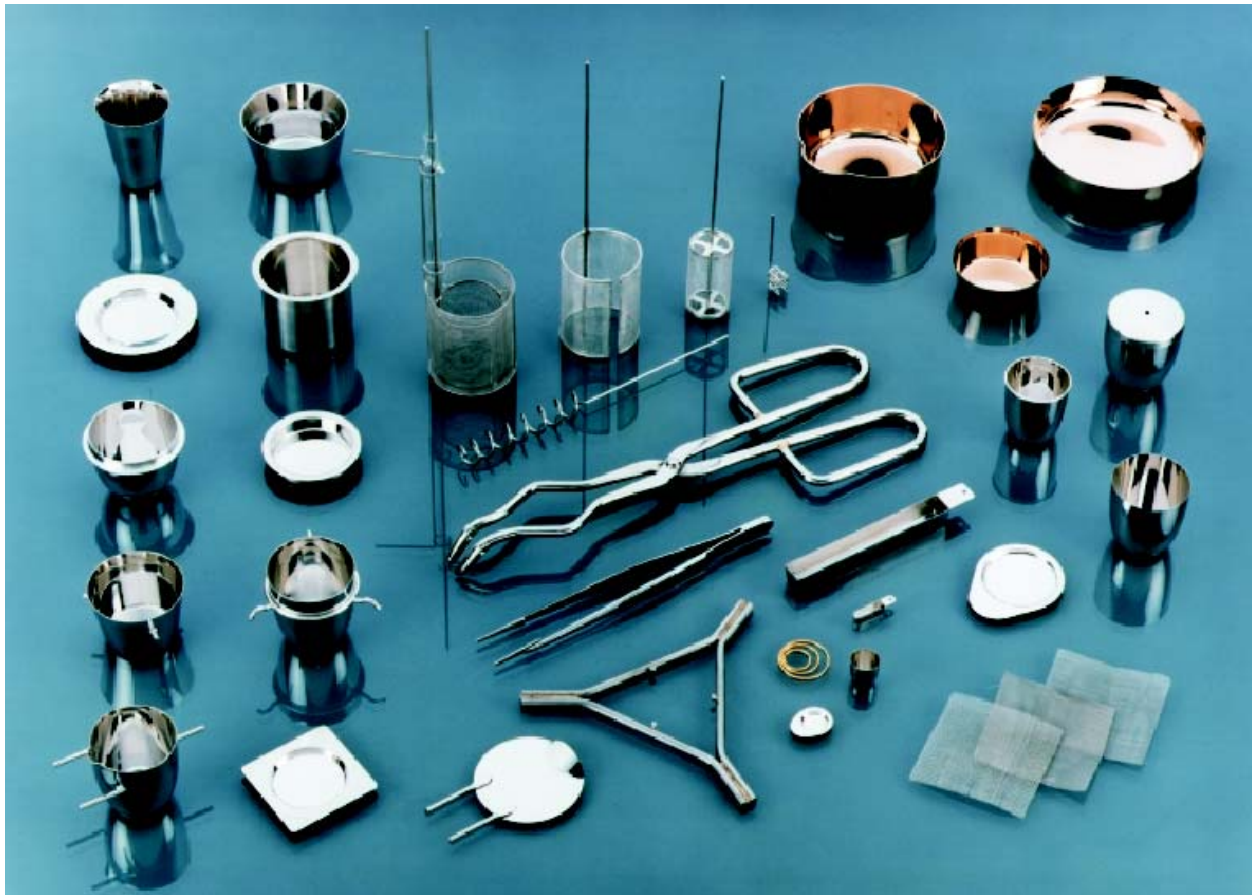


Bild 1 Laborgeräte aus Platin

„PLATIN-GIFTE“ UND ANDERE SCHÄDLICHE ELEMENTE

Die Erscheinung, die gewöhnlich als „Platinkorrosion“ bezeichnet wird, ist nicht Korrosion im herkömmlichen Sinne von wässriger Korrosion, Rosten usw. Es ist normalerweise die durch eine Reaktion von Platin mit einem anderen Element entstandene Verbindung mit einem niedrigeren Schmelzpunkt und die daraus folgende Bildung eines Eutektikums mit einem noch niedrigeren Schmelzpunkt zwischen der Verbindung und Platin. Diese Wirkung wird am besten bei der gut bekannten Reaktion von Arsen mit Platin deutlich. Bild 2 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Pt-As (alle Zustandsdiagramme wurden [3] entnommen).

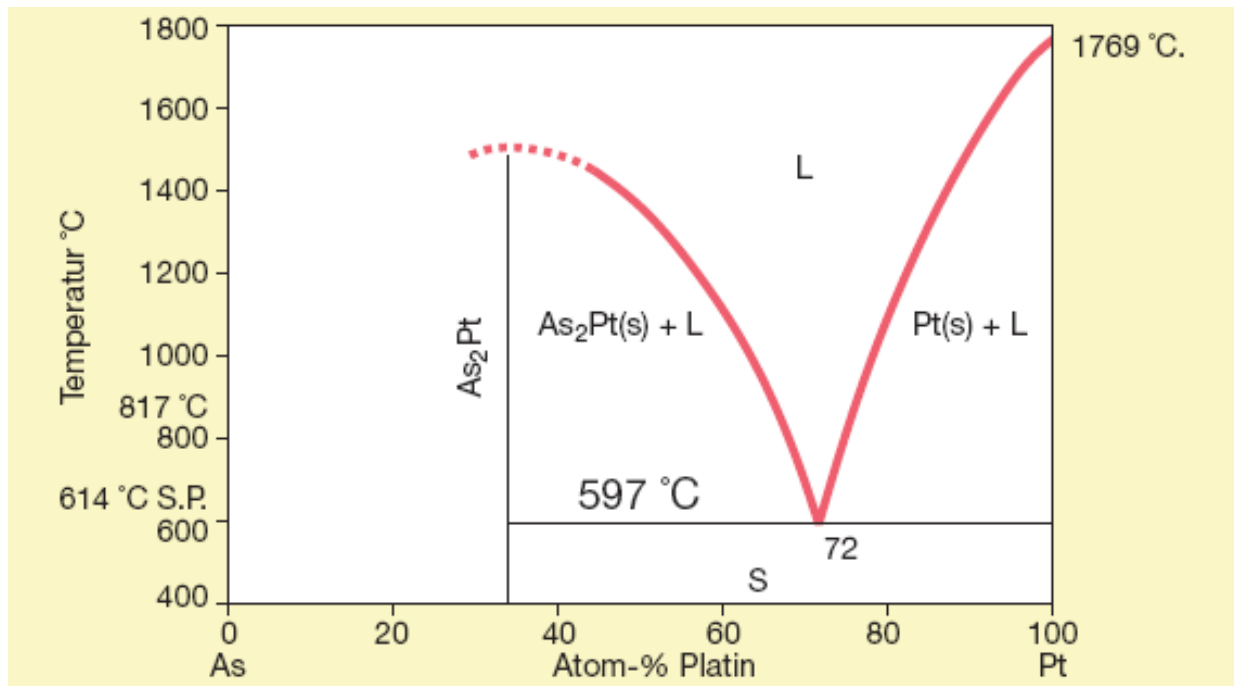


Bild 2 Zustandsdiagramm des Systems Pt-As.

Platin (Schmelztemperatur 1769°C) reagiert mit Arsen unter Bildung der Verbindung As₂Pt (Schmelzpunkt 1500°C). Diese Verbindung kann dann eine eutektische Zusammensetzung mit einem Platingehalt von 72 at.% Pt bilden, welche bei nur 597°C schmilzt.

Reaktionen dieser Art finden stets an den reaktivsten Bereichen des Platins, im allgemeinen an den Korngrenzen des Metalls, statt. So kann die Anwesenheit selbst von geringen Mengen Arsen in einer Probe zu lokalem Angriff der Korngrenzen und somit zur Zerstörung des Platins bei Temperaturen von weniger als 600°C führen. Arsen ist so ein besonders spektakuläres Beispiel für ein „Platin-Gift“. Andere Beispiele von „Giften“ sind Phosphor, Bor, Wismut, Silizium, Schwefel und eine Anzahl von Schwermetallen, z. B. Blei, Zink, Zinn, Antimon. Selbst wenn diese Elemente nur in geringen Konzentrationen vorhanden sind, können diese allmählich in die Korngrenzen des Platins diffundieren, wo sie zur Verringerung der Hochtemperaturfestigkeit führen, wie von Fischer [4] für Platin gezeigt wurde, welches Phosphatglasschmelzen ausgesetzt worden war.

Aber auch eine Anzahl von Elementen, die keine niedrighschmelzenden Verbindungen und Eutektika mit Platin bilden, können eine schädliche Wirkung auf die Beständigkeit der Geräte

haben. Metallische Elemente wie Silber, Kupfer und Nickel bilden Legierungen mit Platin, die sowohl den Schmelzpunkt als auch die Beständigkeit gegenüber Oxidation und Korrosion verringern. Weiterhin kann Kohlenstoff zur strukturellen Zerstörung von Platin bei erhöhten Temperaturen führen.

In [5] wird am Beispiel von Eisen und Kupfer darauf hingewiesen, dass vom Tiegel aus vorangegangenen Schmelzen aufgenommene Verunreinigungen möglicherweise zu einem späteren Zeitpunkt in andere Schmelzen abgegeben werden können („Memory Effect“). Die „Gifte“ und anderen oben erwähnten schädlichen Elemente sind nur in ihrem elementaren Zustand für Platin schädlich. Deren Oxide sind normalerweise harmlos. Von grundlegender Bedeutung für den Probenaufschluss in Platingeräten ist es deshalb, sicherzustellen, dass die Umgebung deutlich oxidierend ist, um der Dissoziation eines der schädlichen Oxide vorzubeugen. Obwohl es normalerweise üblich ist, Probenaufschlüsse durch Erhitzung an Luft durchzuführen, gibt es Situationen, die zusätzliche Vorkehrungen erfordern. Diese sollen in den folgenden Fallbeispielen herausgearbeitet werden.

FALLBEISPIELE

Siliziumkarbid

Eine häufige Ursache für die Zerstörung von Tiegeln während des Probenaufschlusses in einem Ofen ist die Verunreinigung der Oberfläche mit Siliziumkarbid, sowohl von den Heizelementen als auch von den Auflageplatten. Bild 3a (oben links) zeigt Rissbildung im Boden eines PtAu5-Tiegels, der für den Aufschluss von Zement-Proben verwendet wurde. Die Aufnahme zeigt die innere Oberfläche des Tiegels - die Außenseite war mit einer großen Anzahl von Grübchen sowie Rückständen der Probe und des Lithiumtetraborat-Aufschlussmittels belegt. Die Bilder 3b bis 3d zeigen einen Teil des Risses bei höherer Vergrößerung und die lokale Verteilung von Silizium und Kohlenstoff.

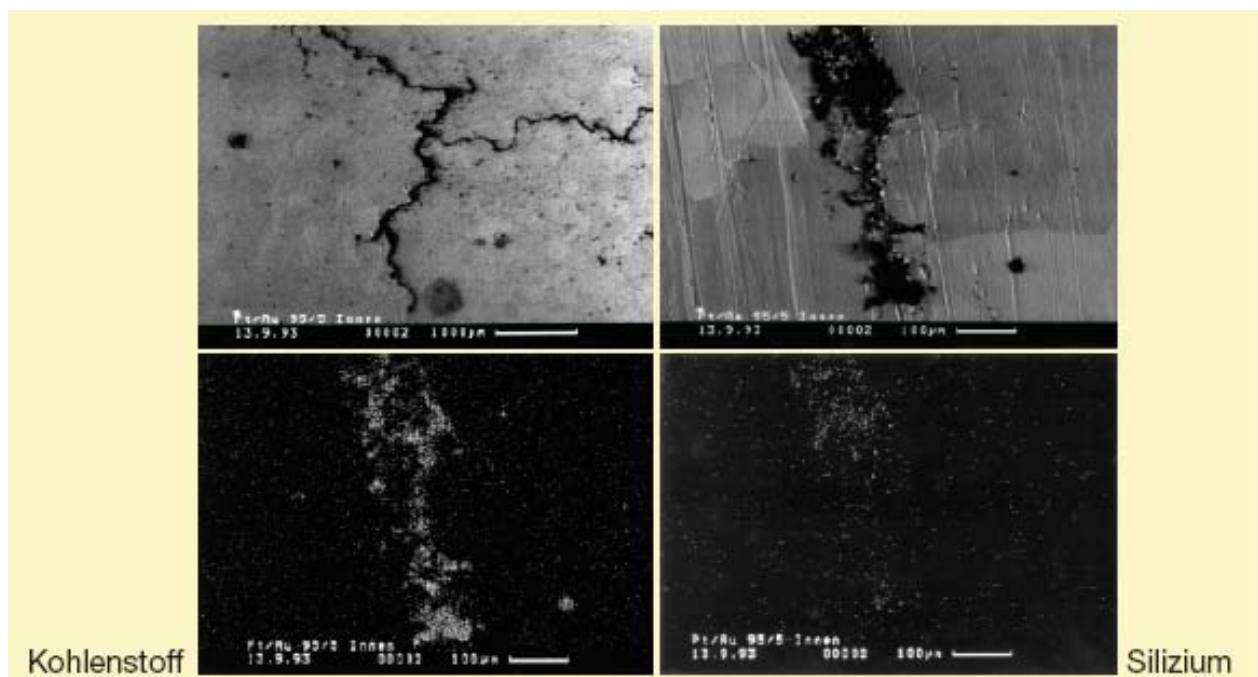


Bild 3 Riss in einem PtAu5-Tiegel nach Zementaufschlüssen mit C- und Si-Anreicherungen.

Die Anwesenheit von Silizium ist nicht überraschend, da es in hohen Konzentrationen in einer Vielzahl von Proben zu finden ist, normalerweise in Form von SiO_2 . Dennoch ist die Anwesenheit von Kohlenstoff ein klarer Hinweis darauf, dass die Zerstörung durch unoxidiertes Silizium von einer Siliziumkarbid-Platte, auf welcher der Tiegel gestanden hatte, hervorgerufen wurde.

Bild 4 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Pt-Si mit drei niedrigschmelzenden Eutektika. Es ist zu erkennen, dass der Kontakt zwischen Platin und unoxidiertem Silizium ein Aufschmelzen bei Temperaturen von weit weniger als 1000°C bewirken kann. Wir weisen streng darauf hin, dass Platin-Tiegel niemals auf SiC-Unterlagen abgestellt werden dürfen. Aluminiumoxid oder Quarzglas sind zu bevorzugen.

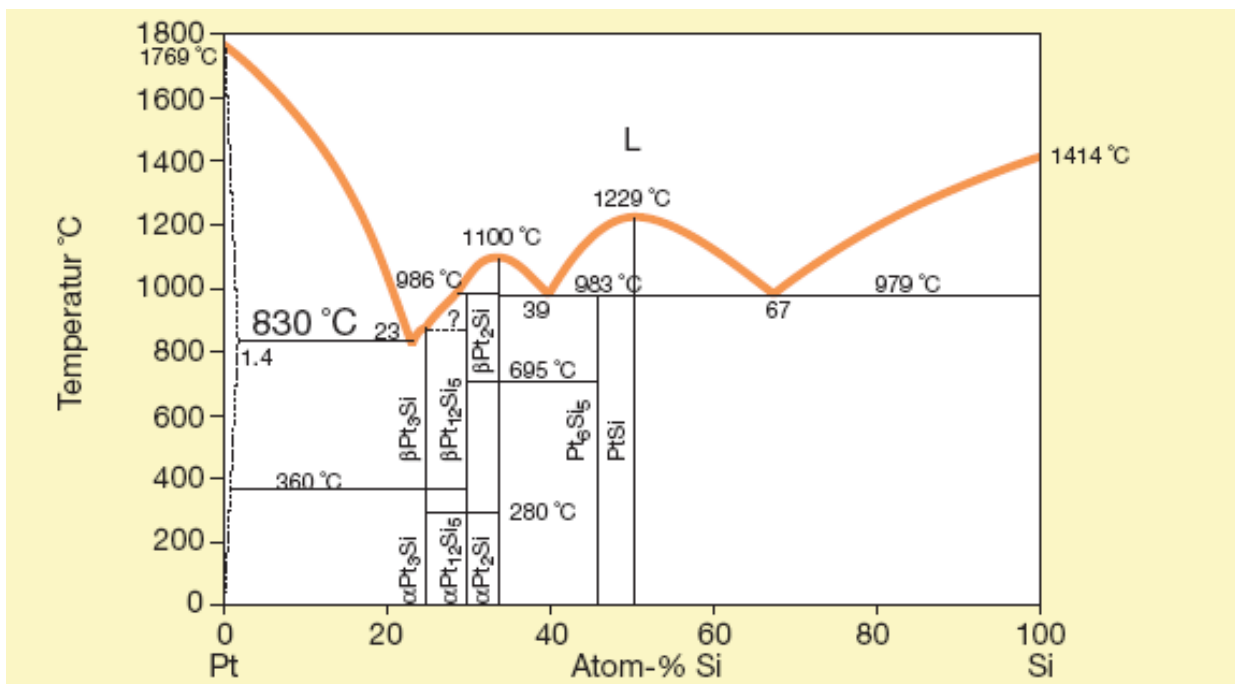


Bild 4 Zustandsdiagramm des Systems Pt-Si

Eine weitere Gefahr sind Abplatzungen von SiC-Heizelementen. Kleine SiC-Partikel, die entweder an der Seite des Tiegels anhaften oder sich auf den Boden des Ofens angesammelt haben, können zu der gleichen Wirkung führen. Natürlich wäre es günstig, den Gebrauch von Öfen mit SiC-Heizelementen zu vermeiden. Da aber solche Öfen leicht verfügbar und relativ preiswert sind, werden sie in analytischen Labors häufig verwendet. Es ist wichtig, sicherzustellen, dass Platin-Tiegel in ausreichendem Abstand von den Heizelementen positioniert werden und die Unterlage nach jedem Aufschlusszyklus von Karbid-Partikeln gereinigt wird.

Ein anderes Beispiel von Korrosion, die durch SiC hervorgerufen wurde, zeigt Bild 5, obgleich es in diesem Fall nicht eindeutig feststeht, ob das SiC vom Ofen kam oder zufällig, aufgrund unzureichender Reinigung nach der Behandlung mit Schleifmitteln, an die Außenseite des Tiegels übertragen wurde. Die äußere Oberfläche des Tiegelbodens (Bild 5a, oben links) zeigt zahlreiche Grübchen, die bei höherer Vergrößerung (Bild 5b, oben rechts) als lokal aufgeschmolzene Bereiche erkennbar sind. Deutliche Konzentrationen sowohl von Silizium als auch von Kohlenstoff wurden in diesen Grübchen gefunden. Die endgültige Ursache für die

Zerstörung dieses Tiegels war ein Aufreißen, wie Bild 5c, unten links, zeigt. Es waren auch Risse festzustellen, die von der Innenseite des Tiegels ausgingen und deutliche Spuren von Kohlenstoffverunreinigungen zeigten (Bild 5d, unten rechts). Es scheint, dass Kohlenstoff durch die Dissoziation von SiC an der äußeren Oberfläche freigesetzt wurde und dann durch die gesamte Dicke des Bodens entlang der Korngrenzen in die PtAu5-Legierung diffundierte. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die Zerstörung durch die Anwesenheit von Kohlenstoff selbst an den Korngrenzen verursacht wurde oder durch Reduktion von „Platin-Giften“ in der Probe.

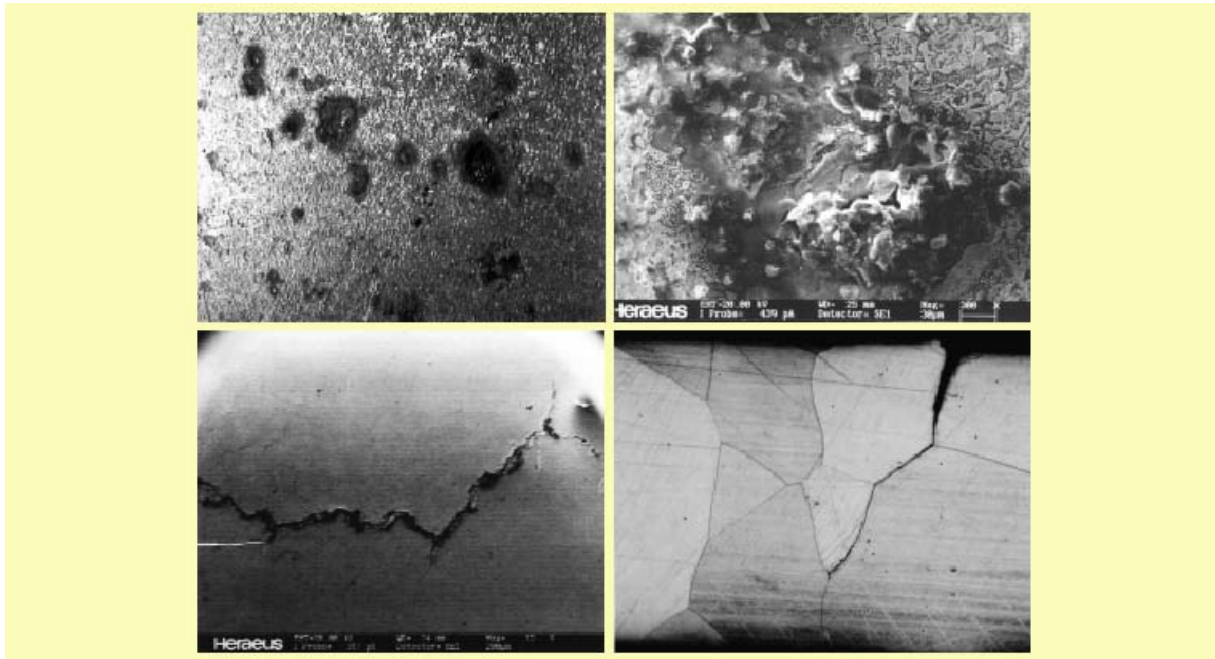


Bild 5 Risse in einem PtAu5-Tiegel (SiC-Verunreinigungen an äußerer Oberfläche).

Bild 6 zeigt einen außergewöhnlich dramatischen Fall von lokaler Aufschmelzung, der durch SiC während des Probenaufschlusses in einem Zementwerk verursacht wurde. In diesem Fall wurde der Tiegel in einer Induktionsspule erwärmt. Spuren von SiC waren am Rand des Tiegels vorhanden. Als dieser Teil des Tiegels dem Schmelzpunkt des Pt-Pt₃Si-Eutektikums ausgesetzt war (830°C), begann das Platin zu schmelzen. Ein großer Tropfen des geschmolzenen Pt-Si-Eutektikums, der noch Partikel von unreaktiertem SiC enthielt, lief an der Innenseite des Tiegels herunter und setzte das Aufschmelzen des Platins während des Absinkens fort. Als der geschmolzene Tropfen die Oberfläche des Aufschlusses erreichte, lief er etwas auseinander und das SiC griff einen größeren Bereich der inneren Oberfläche des Tiegels an (Bild 6, rechts). Dennoch war der Silizium-Gehalt des Platins ausreichend, um den Schmelzprozess fortzusetzen, bis der Boden des Tiegels erreicht war. Die metallographische Untersuchung des Bodens zeigte SiC-Partikel im wiedererstarteten Platin.



Bild 6 Lokale Aufschmelzung eines Pt-Tiegels.

Kohlenstoff

Neben seinem Einfluss bei der Reduktion von Oxiden der „Platin-Gifte“ kann Kohlenstoff selbst besonders schädlich auf die strukturelle Integrität von Platin wirken. Bild 7 zeigt einen Platin-Draht, der Kohlenstoff bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt war. Der in die Korngrenzen diffundierte Kohlenstoff führt zur Trennung der Korngrenzen und zu Porosität. Die Mechanismen dieses Prozesses sind noch nicht völlig verstanden, aber die Wirkung ist ebenso an Platin-Katalysatoren beobachtet worden, die kohlenwasserstoffhaltigen Atmosphären ausgesetzt waren.

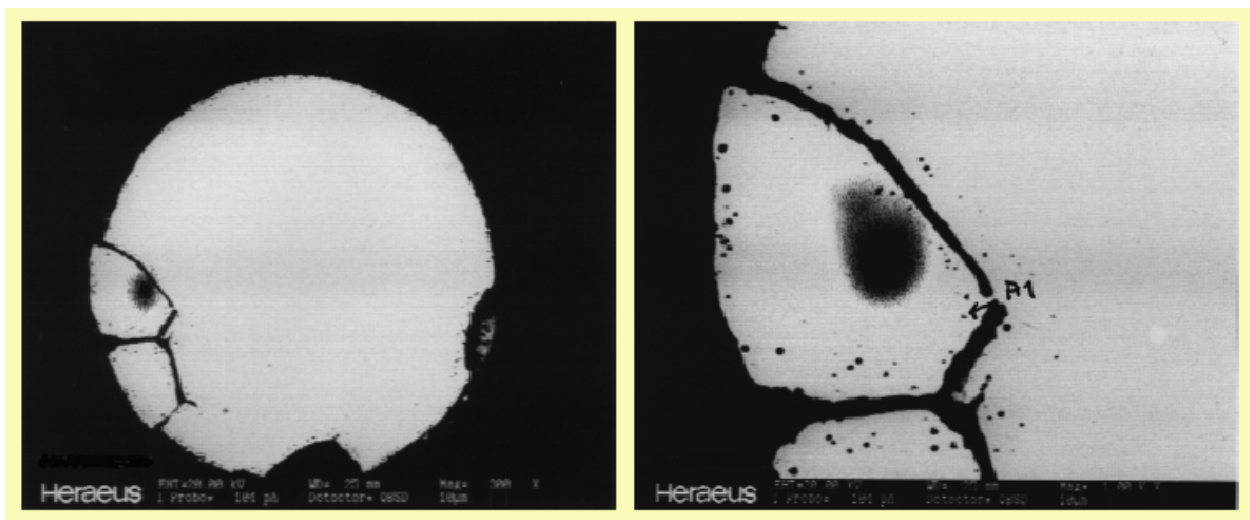


Bild 7 Zerstörung von Platin entlang der Korngrenzen verursacht durch Kohlenstoffverunreinigungen.

Es ist sehr wichtig, dass Platin-Tiegel und andere Geräte nicht in Kontakt mit Kohlenstoff kommen, zum Beispiel beim Abstellen auf eine Graphit-Platte. Jeglicher Kontakt mit kohlenstoffhaltigen Materialien sollte weitestgehend vermieden werden oder, wenn der Kontakt nicht völlig zu verhindern ist, z. B. während der Veraschung von organischen Werkstoffen, sollte das Platin bis zur kompletten Verbrennung des Kohlenstoffes keinen unnötig hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Phosphor

Phosphor ist eines der klassischen Platin-“Gifte“ mit einer der niedrigsten eutektischen Temperaturen (588°C, Bild 8). Günstigerweise ist Phosphor in den meisten Proben eher in Form von Phosphaten vorhanden, als in seinem elementaren Zustand. Phosphate bewirken gewöhnlich keine katastrophale Korrosion, aber sie führen zu einer erhöhten Oberflächenaufrauung und mechanischer Versprödung. Bild 9 zeigt die Bildung von sprödem Platinphosphid an der Korngrenze von Platin, welches einer Phosphatglasschmelze ausgesetzt war [6]. Diese korrosiven Wirkungen können in Tiegeln für den RFA-Probenaufschluss dadurch vermindert werden, indem man stark oxidierende Bedingungen während des Schmelzzyklusses sicherstellt, die Schmelztemperatur so niedrig wie möglich hält und die Probe mit dem Aufschlussmittel vermischt, um die phosphorhaltige Probe zu verdünnen, bevor sie mit dem Platin in Kontakt kommt.

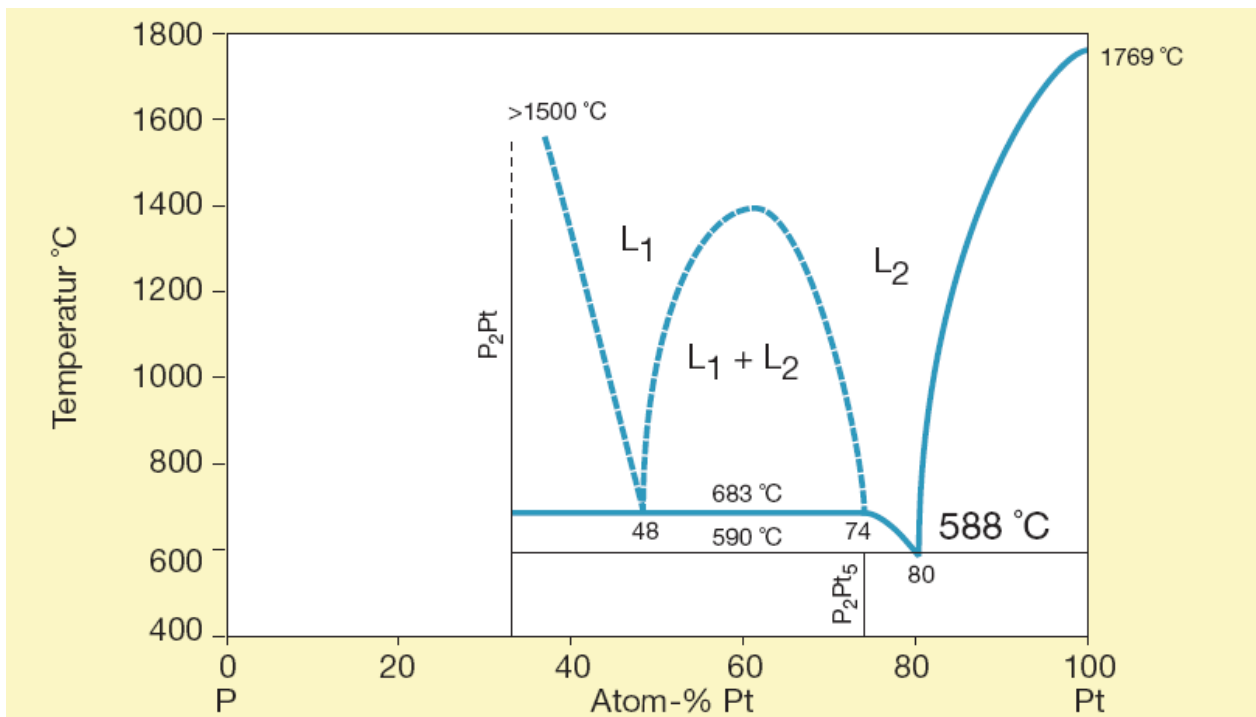


Bild 8 Zustandsdiagramm des Systems Pt-P.

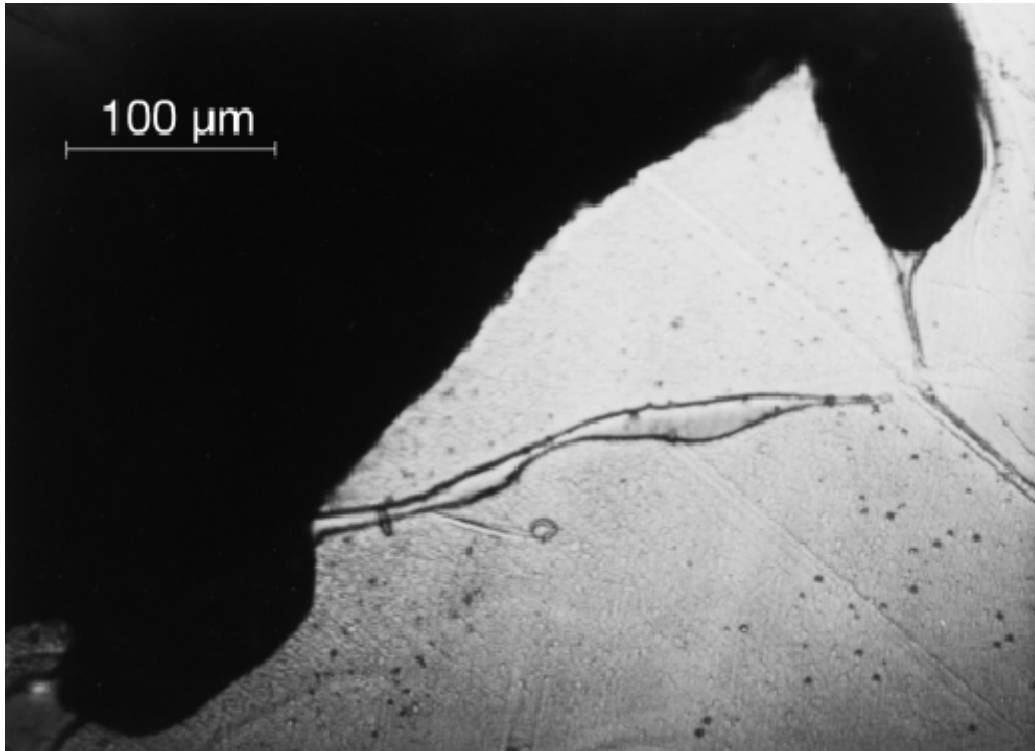


Bild 9 Spröde, niedrigschmelzende Pt-P-Phase an der Korngrenze nach Einwirkung von phosphathaltiger Glasschmelze [4].

Die Veraschung von Getreide oder anderen phosphorhaltigen Nahrungsmitteln wird am besten in AuPt10-Schalen durchgeführt, da diese nicht zur Phosphor-Korrosion neigen. Diese Legierung hat jedoch eine geringere mechanische Festigkeit und einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die Platin-Basislegierungen und es wird empfohlen, sie nicht über 900°C zu erwärmen.

Schwefel

Während Schwefel in Form von Sulfaten relativ harmlos ist, können Sulfide zu deutlicher Versprödung der Platin-Tiegel führen. Bild 10 zeigt Aufnahmen von drei Tiegelböden. Die Tiegel 1 und 2 waren für den Aufschluss von RFA-Proben aus Hochofenschlacken, die 1 – 2 % Schwefel enthielten, mit Lithiumtetraborat-Aufschlussmittel verwendet worden. Nach 27 Proben war der erste Tiegel (Nr. 1) noch intakt, er zeigte allerdings eine unnormale Aufrauung der inneren Oberfläche. Jedoch nach 50 Zyklen fiel der Tiegel durch Sprödbbruch über den gesamten Tiegelboden aus (Nr. 2). Gleiche Tiegel, die für Proben mit geringeren Schwefelgehalt, z. B. Zement (Nr. 3) oder Stahlschlacken verwendet werden, erreichen gewöhnlich viele hundert Zyklen.

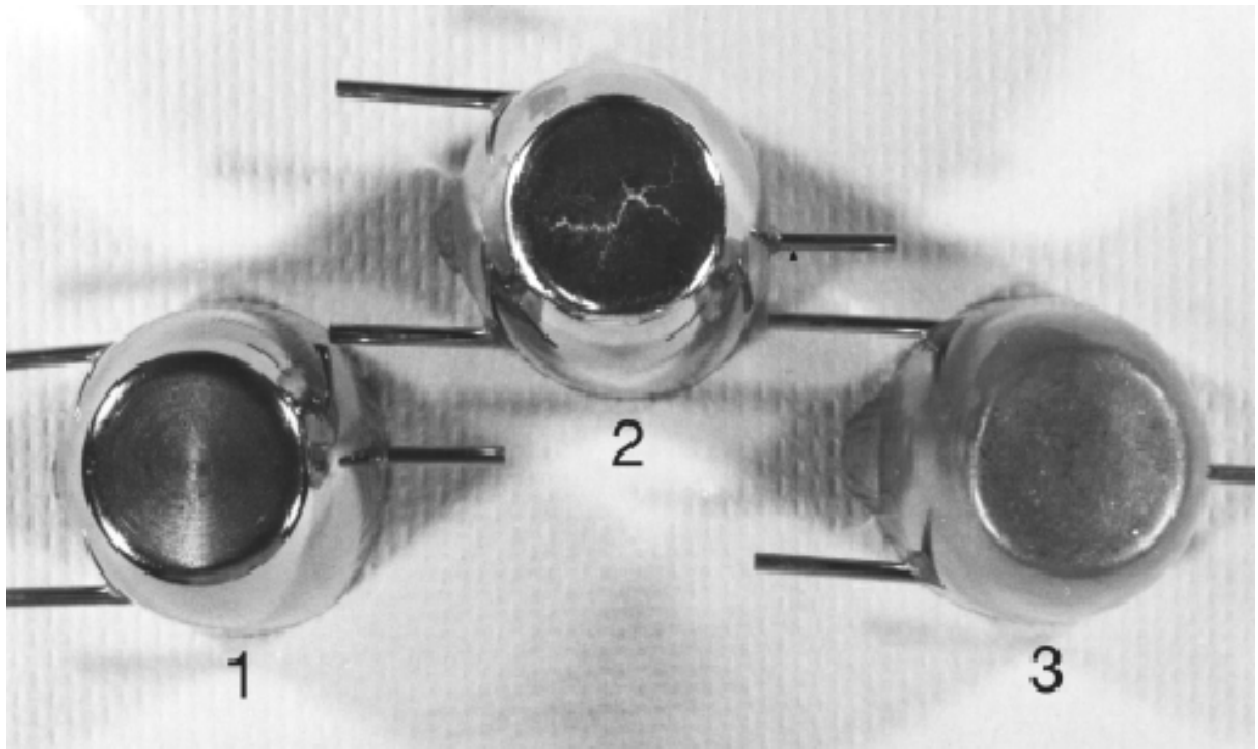


Bild 10 Risse in PtAu5-Tiegeln nach Probenaufschluss
(Hochfenschlacke mit 1 – 2 % Schwefel)

- 1) 27 Schlacke-Proben – keine Rissbildung
- 2) 50 Schlacke-Proben – starke Rissbildung
- 3) 650 Zement-Proben (ohne Schwefel) – keine Rissbildung.

Bild 11 zeigt die lokale Aufschmelzung eines Platin-Tiegels, der unabsichtlich mit Schwefel verunreinigt wurde, obwohl dieses Element nicht in der Probe erwartet worden war. Das Aufschmelzen wurde durch die Entstehung eines Pt-S-Eutektikums mit einem Schmelzpunkt von 1240°C (Bild 12, links) verursacht. Da diese Temperatur bedeutend höher liegt als der Schmelzpunkt der oben beschriebenen Eutektika, ist es, im Vergleich zu anderen „Platin-Giften“,

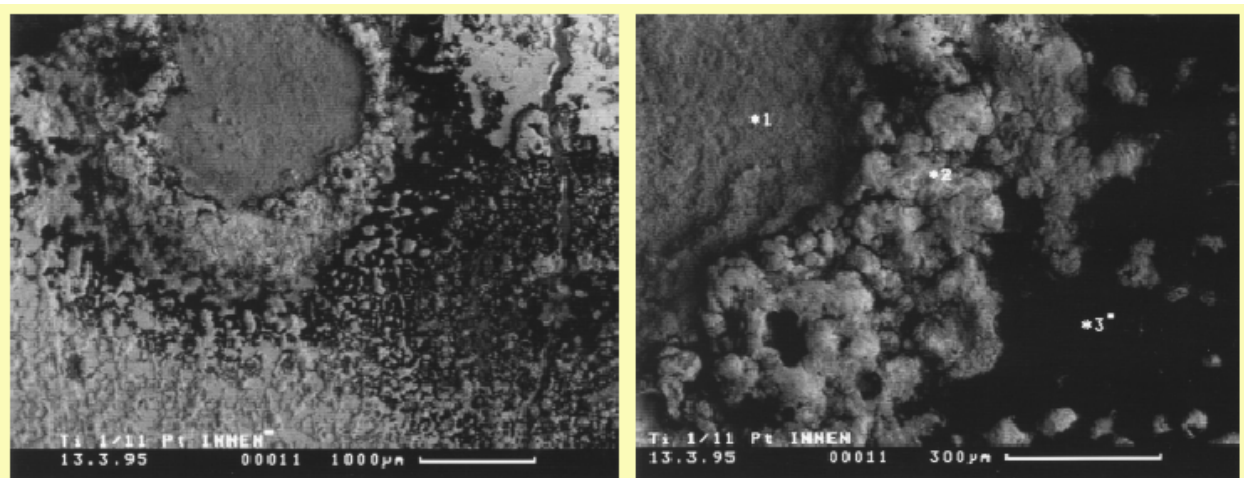


Bild 11 Lokale Aufschmelzung eines Pt-Tiegels durch zufällige Schwefel-Verunreinigung.

leichter, katastrophales Korrosionsversagen durch Schwefel zu vermeiden. Wir empfehlen die Verwendung separater Tiegel für den Aufschluss von Proben, die möglicherweise Schwefel enthalten. Dadurch wird das Risiko der Zerstörung von Tiegeln reduziert, die sonst für sehr viele Probenaufschlüsse nutzbar sind.

Rhodiumhaltige Platinlegierungen sind besonders anfällig gegenüber korrosivem Angriff durch Schwefel, da das Rh-S-Eutektikum bereits bei nur 925°C schmilzt (Bild 12, rechts).

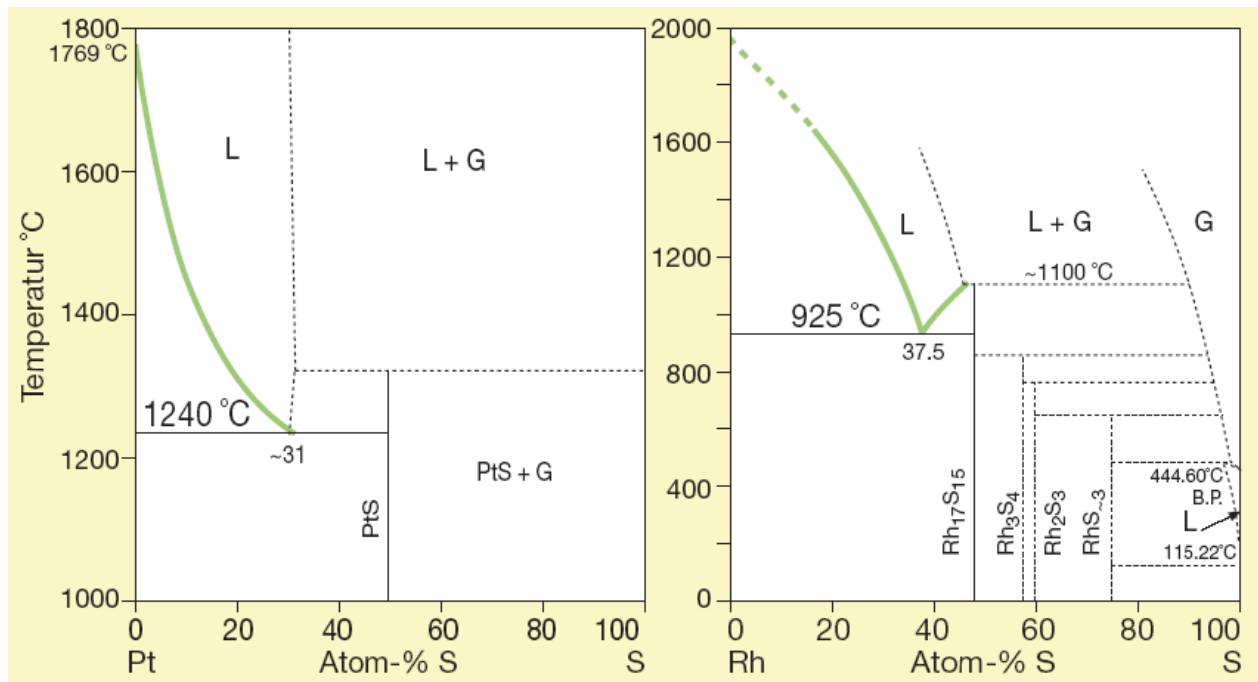


Bild 12 Vergleich der Eutektika in den Systemen Pt-S und Rh-S.

Wismut

Auch Wismut gehört zu den Elementen, die mit Platin niedrigschmelzende Eutektika bilden. Wie der Querschliff durch eine Pt-Tiegelwand (Bild 13) zeigt, hat elementares Wismut mit Platin ein niedrigschmelzendes Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 730°C gebildet (Bild 14), welches zur Zerstörung des Tiegels geführt hat. Um dies zu verhindern, ist deshalb beim Schmelzen von wismutoxidhaltigen Substanzen auf stark oxidierende Verhältnisse zu achten, da Wismutoxide eine relativ geringe thermodynamische Stabilität aufweisen.



Bild 13 Querschliff durch eine Pt-Tiegelwand nach Einwirkung einer hoch wismuthaltigen Schmelze.

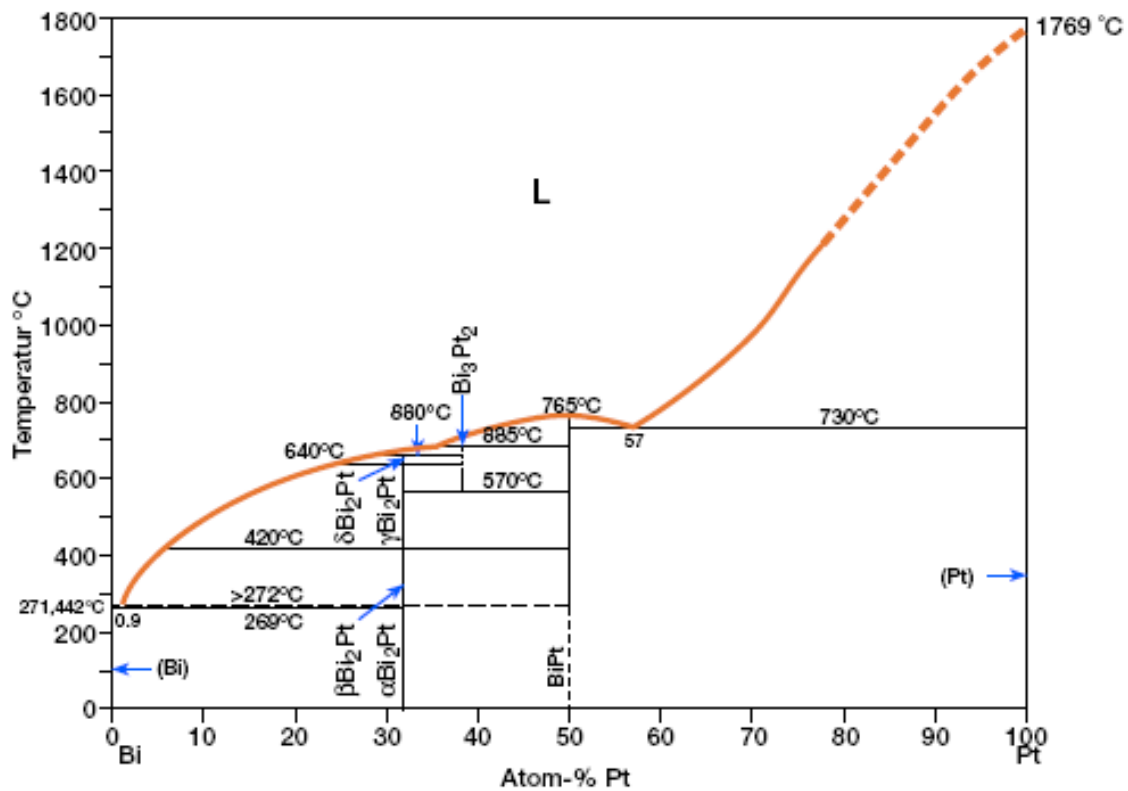


Bild 14 Zustandsdiagramm des Systems Pt-Bi.

Kupfer

Kupfer ist kein „Platin-Gift“ im üblichen Sinne. Dennoch haben Kupferoxide nur eine geringe thermodynamische Stabilität, so dass man große Vorsicht walten lassen muss, um sicherzustellen, dass in den Proben vorhandenes Kupfer während der Aufschlussbehandlung vollständig oxidiert. Bild 15 zeigt die Wirkung von unzureichender Kupferoxidation. Der Probenaufschluss wurde bei einer sehr hohen Temperatur durchgeführt, wie an der groben Kornstruktur im Tiegelboden, mit Korngrenzen über dessen gesamte Dicke, zu erkennen ist (Bild 15a, links). Einige der Korngrenzen hatten sich so getrennt, dass es zunächst wie ein Sprödbruch erschien (Bild 15b, Mitte). Jedoch zeigte eine höhere Vergrößerung die Anwesenheit einer kupferreichen Schicht an den Korngrenzen, die während des Aufschlusses geschmolzen war (Bild 15c, rechts).

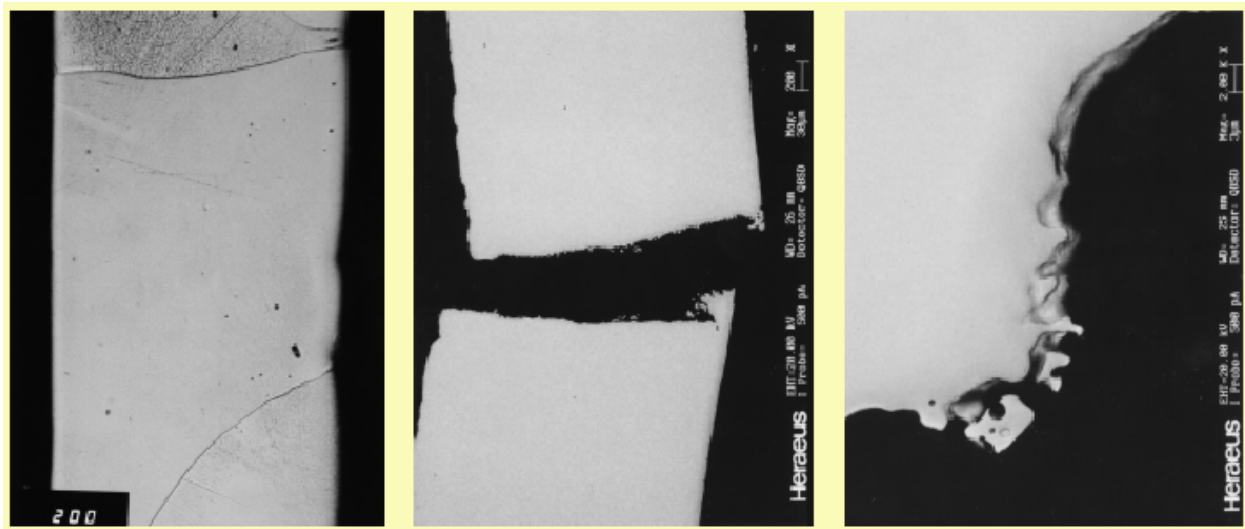


Bild 15 Kornwachstum und lokale Aufschmelzung eines PtAu5-Tiegels nach dem Aufschluss von Kupferoxidproben mit Kohlenstoffverunreinigungen.

UNVORSICHTIGE HANDHABUNG

Eine der häufigsten Ursachen für den vorzeitigen Ausfall von Platintiegeln ist unvorsichtige Handhabung. Bild 16 zeigt Lochfraß und Rissbildung an einem PtAu5-Tiegel, der für den Aufschluss von Ton-Proben verwendet wurde. Die Proben enthielten keine signifikanten Mengen an „Platin-Giften“ und der Probenaufschluss wurde unter geeigneten oxidierenden Bedingungen bei mäßigen Temperaturen (ungefähr 1100°C) durchgeführt. In diesem Fall war die Zerstörung auf die Berührung des Tiegels mit bloßen Händen, das Abstellen des Tiegels auf verunreinigte Oberflächen und die unzureichende Reinigung zwischen den Aufschlusszyklen zurückzuführen. Innerhalb einer relativ geringen Anzahl von Zyklen wurde die äußere Oberfläche mit sehr vielen fest haftenden Lithiumtetraborat-Tröpfchen bedeckt, die als Ausgangspunkt für Lochfraß und nachfolgende Risse dienten. Tiegel und Schalen sollten nur mittels Zangen mit Platinschuhen angefasst werden. Außerdem sollte die Praxis des Ausheizens von Platin im Bunsenbrenner zu Reinigungszwecken vermieden werden. Obwohl Platin auf diese Art und Weise sauber zu werden scheint, diffundieren die Verunreinigungen von der Oberfläche in das Platin, wo sie ernsthafte Schäden bewirken.

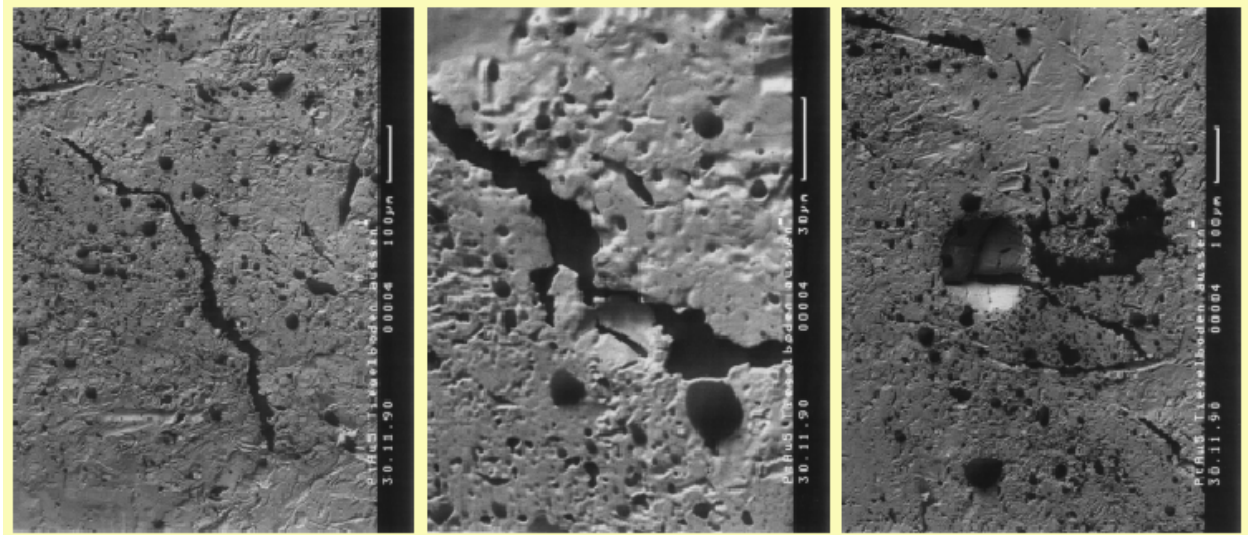


Bild 16 Zerstörung eines PtAu5-Tiegels durch unsachgemäße Handhabung.

OXIDATIONSBEDINGUNGEN

Wie die vorangegangenen Fallbeispiele zeigen, ist die wichtigste Maßnahme, um eine lange Lebensdauer von Platin-Geräten zu erreichen, abgesehen von „ordentlicher Handhabung“, deutlich oxidierende Bedingungen sowohl außerhalb als auch innerhalb der Tiegel und Schalen zu gewährleisten.

Für die Außenseite des Tiegels reicht es gewöhnlich aus, das Platin vor dem Kontakt mit unverbranntem Gas in Brennerflammen zu schützen und die Verunreinigung mit Siliziumkarbid oder Kohlenstoff zu vermeiden.

Die Innenseite des Tiegels ist schwieriger zu schützen, besonders wenn Proben aufzuschließen sind, die sowohl „Gifte“ als auch Kohlenstoff enthalten. Beispiele sind Ferro-Legierungen (insbesondere Eisen-Silizium), Carbide (insbesondere siliziumkarbidhaltige Schleifmittel), Aktivkohle, verbrauchte Katalysatoren aus Ö raffinerien. Eine Anzahl verschiedener Verfahren wurden entwickelt, welche den Aufschluss von RFA-Proben dieser Materialien in Platintiegeln ermöglichen [7,8]. Rutherford [7] beschreibt ein Verfahren für die Oxidation und den Aufschluss von Ferro-Legierungen im Ofen, wobei zunächst eine Schutzwand von Lithiumtetraborat an der Innenseite der Tiegeloberfläche gebildet wird. Die fein gemahlene Probe wird zuerst durch Behandlung unter strömender Luft und dann unter Zugabe von Lithiumkarbonat bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Lithiumtetraborat-Wand oxidiert. Anschließend wird der Tiegel in einen Ofen bei 1200°C gegeben, um den Aufschlussprozess zu vervollständigen.

Petin et al. [8] beschreiben ein elegantes Verfahren für die Durchführung einer kombinierten Oxidations- / Aufschlussbehandlung. Bild 17 zeigt das Prinzip dieser Technik.

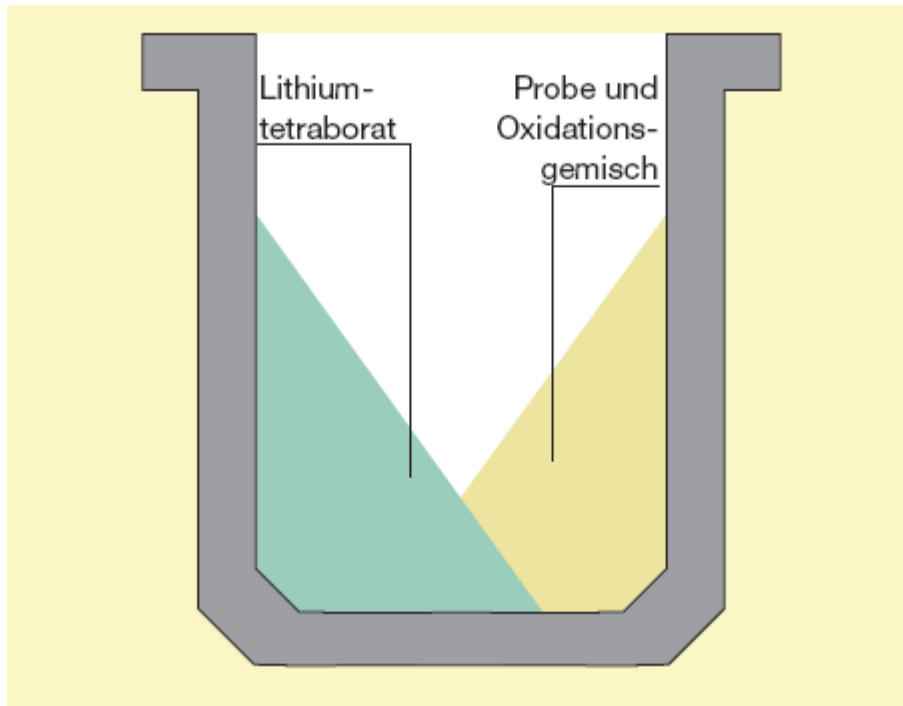


Bild 17 Chargierung eines Tiegels für den Aufschluss von Proben aus Ferro-Legierungen nach Petin et al. [8].

Ein niedrigschmelzendes Oxidationsgemisch der Zusammensetzung: 1,25 g Nitratgemisch (60 % NaNO_3 + 20 % KNO_3 + 20 % $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) + 2 g Na_2CO_3 + 1,5 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wurde präpariert. Die Probe (250 mg) wird mit diesem Oxidationsgemisch gemischt und dann auf das in dem Tiegel befindliche Lithiumtetraborat gegeben. Das Oxidationsgemisch ist so zusammengesetzt, dass zu Beginn des Aufschlusses die Bestandteile der Probe in einer Schicht von Salzschnmelze eingekapselt werden, bevor sich die Nitrats zersetzen. Dadurch wird das Platin vor dem Kontakt mit der Probe geschützt. Die Nitrats sind so ausgewählt, dass sie sich über einen breiten Temperaturbereich zersetzen, beginnend mit NaNO_3 bei 380°C und fortgesetzt bis $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bei $> 1100^\circ\text{C}$, um sicherzustellen, dass sich das Oxidationsmittel nicht völlig zersetzt, bevor die Probe oxidiert und im Lithiumtetraborat gelöst ist.

Obwohl solche Techniken, wie oben beschrieben, nur für stark reduzierende Proben erforderlich sind, zeigen diese deutlich, dass Platin-Tiegel mit entsprechender Vorsicht zuverlässig für den Aufschluss einer sehr breiten Vielfalt von RFA-Proben genutzt werden können.

DIE HAUPTVORSICHTSMASSNAHMEN

Die Hauptvorsichtsmaßnahmen, die zu beachten sind, wenn Platin-Geräte in Analyse-Labors verwendet werden, sind:

- Vermeidung reduzierender Gasflammen
- Tiegel niemals auf SiC-Unterlagen abstellen
- auf Distanz zwischen Tiegeln und SiC-Heizelementen achten
- Gewährleistung stark oxidierender Bedingungen für kohlenstoffhaltige Proben (Ferro-Legierungen, Karbide, usw.)
- Tiegel niemals mit bloßer Hand berühren
- Pt-beschichtete Zangen verwenden
- mechanische Beschädigungen von Tiegeln vermeiden
- Tiegel niemals zu Reinigungszwecken ausheizen
- Verwendung separater Tiegel für Proben, die bekannte gefährliche Verunreinigungen enthalten (S, P, Pb usw.)

AUSWAHL DER GEEIGNETSTEN PLATIN-LEGIERUNG

Es ist eine Reihe von Platin-Legierungen für die verschiedenen Anwendungen in Analyse-Labors verfügbar. Die Hauptpunkte, die bei der Legierungsauswahl zu berücksichtigen sind, sind hier zusammengefasst:

- chemisch reines Platin für einfache Routine-Aufschlüsse
- PtAu5 für geringere Benetzung
- PtAu5-DPH für hohe Temperaturen und bei Anwesenheit von unvermeidbaren Verunreinigungen
- AuPt10 wenn Phosphor nicht zu vermeiden ist, aber die Einsatztemperatur ist bis ungefähr 900°C begrenzt
- bei Anwesenheit von Schwefel niemals Rh-haltige Legierungen verwenden.

Literatur

1. D. Menzel „Zur Korrosion von Platingeräten“, *Praktische Metallographie*, **13** (1976) S. 211-220.
2. H. Bennett und G. Oliver „XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials“, Wiley, Chichester, 1992.
3. T. B. Massalski (ed.) „Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition“, ASM International, Ohio, 1990.
4. B. Fischer „Reduction of Platinum Corrosion in Molten Glass“, *Platinum Metals Rev.*, **36** (1992) S. 14-25.
5. K. Norrish und G. M. Thompson „XRS Analysis of Sulphides by Fusion Methods“, *X-Ray Spectrometry*, **19** (1990) S. 67–71.
6. B. Fischer, Fachhochschule Jena, persönliche Mitteilung.
7. R. T. Rutherford „Ferro-Alloy Analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry“, *X-Ray Spectrometry*, **24** (1995) S. 109-114.
8. J. Petin, A. Wagner and F. Bentz „Combination of Oxidation and Melt Treatment for a Rapid Preparation of Metallic and Other Oxidising Samples for X-ray Fluorescence Analysis“, *Steel Research*, **56** (1985) S. 215-218.