

## Kurze Mitteilungen

### Über die Verwendung von Graphittiegeln zur Probenpräparation in der Röntgenfluoreszenzanalyse

On the Use of Graphite Crucibles for Sample Preparation in X-Ray Fluorescence Analysis

H.-M. LÜSCHOW und H. P. SCHÄFER

Analytisches Laboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M.

Eingegangen am 6. März 1970

Bei der Ausführung von Boratschmelzaufschlüssen in Platin-, Platingold- oder Graphittiegeln zur Präparation pulverförmiger Proben für die Röntgenspektalanalyse wird vielfach die Technik angewandt, die Schmelze in eine Form, wie z. B. einen Metallring, zu gießen. (Vgl. die in [1] gegebene Literaturübersicht.) Um ein Zerspringen der Tablette bzw. eine Blasenbildung zu vermeiden, muß hierbei mit besonderer Sorgfalt verfahren werden. Manche Autoren schlagen daher ein Wiederaufmahlen der erstarrten Schmelze und das anschließende Pressen des Pulvers vor.

Vorteilhafter als diese Arbeitsweise ist es, Graphittiegel nicht nur für den Schmelzaufschluß zu verwenden, sondern die Schmelze auch darin zu einer in das Röntgenspektrometer einsetzbaren Tablette erkalten zu lassen. Um ein Festhaften der erstarrten Schmelze an der Tiegelwand zu vermeiden, müssen Schmelzzusammensetzung und Graphitqualität aufeinander abgestimmt sein. Dabei kommt es auf den Kieselsäuregehalt der Proben besonders an. Ein hoher Kieselsäuregehalt setzt die von der Probenzusammensetzung abhängige Neigung der Schmelze, am Tiegel zu haften, herab; außerdem verhindert er, daß die

Schmelze auskristallisiert. Ein Zerspringen der Tabletten infolge beim Abkühlen aufgetretener Spannungen haben wir nicht beobachtet.

Zwei *Anwendungsbeispiele* sollen die Arbeitstechnik erläutern. Im ersten Fall handelt es sich um ein *silicatreiches Scheeliterz*, für das reines  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  als Schmelzmittel verwendet werden kann; beim zweiten um ein *eisenreiches, kieselsäurearmes Zinnerz*. Hier wurde zur Verbesserung der Eigenschaften der Schmelze  $\text{SiO}_2$  und  $\text{LiOH}$  zugesetzt. Bewährt haben sich Graphittiegel der Qualität EK 50 der Fa. Ringsdorf. (Die nach unseren Angaben angefertigten Tiegel mit vom Tiegelboden nach oben konisch zunehmendem Innendurchmesser werden inzwischen von Ringsdorf als Standardartikel Kat.-Nr. 21.52.104 vertrieben.) Es ist zu empfehlen, die Tiegel vor der ersten Verwendung einmal auszuglühen. Arbeitet man in Luft, so können die Tiegel bei der hier angegebenen Schmelztemperatur und Zeit ca. 30 mal benutzt werden, bevor der Abbrand zu stark geworden ist.

Die Schmelztabletten aus Natrium- oder Lithiumtetraborat lösen sich wesentlich leichter aus den Graphittiegeln als aus Platingold-Tiegeln.

#### 1. Beispiel: Scheeliterz (ca. 40% $\text{SiO}_2$ )

1000 mg der unter  $60 \mu$  aufgemahlene Probe werden mit 10 g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  vermischt und bei  $1050^\circ\text{C}$  20 min im Muffelofen geschmolzen. Nach 10 und nach 15 min wird der Tiegel zum Umschwenken aus dem Ofen genommen. Die im Graphittiegel erkalte Schmelztablette wird an der Unterseite mit SiC-Pulver, Körnung 180, angeschliffen.

#### 2. Beispiel: Eisenreiches Zinnerz (ca. 40% Fe)

500 mg der unter  $60 \mu$  aufgemahlene Probe werden mit 9 g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und 1 g einer im Gewichtsverhältnis 1:1 vor-

Tabelle. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

							Standard- abweichung
	1. Scheeliterz mit 8,0% $\text{WO}_3$						
$I_W \frac{\text{Imp.}}{\text{min}} \cdot 10^{-2}$	6985	6977	6984	6983	6957	7010	$\pm 17$
% $\text{WO}_3$	8,0 <sub>0</sub>	7,9 <sub>0</sub>	8,0 <sub>0</sub>	8,0 <sub>0</sub>	7,9 <sub>7</sub>	8,0 <sub>3</sub>	$\pm 0,02$
	2. Eisenreiches Zinnerz mit 27,5% Sn						
$I_{\text{Sn}} \frac{\text{Imp.}}{\text{min}} \cdot 10^{-2}$	14176	14108	14201	14235	14197	14193	$\pm 42$
$I_{\text{Sn}}/I_{\text{In}}$	1,365	1,356	1,367	1,369	1,364	1,363	$\pm 0,005$
% Sn	27,5 <sub>2</sub>	27,3 <sub>4</sub>	27,5 <sub>8</sub>	27,6 <sub>0</sub>	27,5 <sub>0</sub>	27,4 <sub>8</sub>	$\pm 0,09$

gefertigten Mischung von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{LiOH}$  sowie mit 100 mg  $\text{In}_2\text{O}_3$  als innerem Standard für Sn vermischt. Sonst weiter wie bei 1.

Die Messungen wurden mit einem Philips-Universalvakuum-spektrometer PW 1540 mit Goldanodenröhre ausgeführt, wobei die Bedingungen zur Messung der  $\text{WL}\alpha$ -,  $\text{SnK}\alpha$ - und  $\text{InK}\alpha$ -Intensitäten den üblichen entsprachen.

Die Tabelle gibt die bei mehrfach durchgeführten Schmelzaufschlüssen derselben Erze erhaltenen Er-

gebnisse wieder, womit die gute Eignung der vorgeschlagenen Arbeitsweise belegt sei.

#### Literatur

1. Müller, R. O.: Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz, S. 186. München: R. Oldenbourg 1967.

Dr. H.-M. Lüscho  
Analyt. Lab. der Metallgesellschaft A.G.  
D-6000 Frankfurt am Main, Reuterweg 14

## Referate

### I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

#### Flammenemissionsphotometrie. Neue Betrachtung einer alten Methode

E. E. Pickett und S. R. Koirtyohann. In einem Übersichtsartikel werden neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Flammenemissionsspektroskopie und der Atomfluoreszenzanalyse besprochen und es wird ein Vergleich mit der Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt. — 39 Literaturangaben.

Anal. Chem. 41, 28A—42A (1969). Agric. Building, Univ. of Mo., Columbia, Mo. (USA). B. Seifert

#### Herstellung einer vorgemischten, mit Sauerstoff angereicherten Luft/Acetylen-Flamme für die Flammenemissionsphotometrie

J. F. Chapman und L. S. Dale. Es wird eine einfache und billige veränderte Ausführung des „Unicam“-Brenner- und Zerstäubersystems beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, der Flamme  $\text{O}_2$  zuzumischen. Bei Verwendung dieser Flamme werden die Nachweisgrenzen für *Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mo, Ni, Pb, Sr* und *V* um die Faktoren 4 bis 120 verbessert. Die Störung durch  $\text{PO}_4^{3-}$  bei der Ca- und Mg-Bestimmung wird völlig, die durch Al bei der Ca-Bestimmung teilweise verhindert. Es können sowohl wäßrige als auch wäßrig-alkoholische Lösungen verwendet werden.

Analyst 94, 563—568 (1969). Austr. Atomic Energy Comm., Lucas Heights, N. S. W. (Australien). B. Seifert

#### Untersuchung über die Herstellung einer getrennten Luft/Acetylen-Flamme für die thermische Emissionsspektroskopie

R. S. Hobbs, G. F. Kirkbright und T. S. West. In Fortführung von Arbeiten über die getrennte Luft/ $\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme [Talanta 14, 1011 (1967); 15, 997 (1968)] werden die bei Verwendung einer normalen Luft/ $\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme erhaltenen Emissionsspektren von *Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sn, Sr, Tl* und *V* mit denjenigen verglichen, die beim Verdampfen der Elemente in der Zone zwischen den durch  $\text{N}_2$  getrennten Primär- bzw. Sekundärzonen einer Luft/ $\text{C}_2\text{H}_2$ -Flamme entstehen. Durch ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis konnte die Empfindlichkeit im allgemeinen verbessert werden. Die mit der herkömmlichen

Flamme nicht erfaßbaren Elemente Mo und V können noch in Mengen von 2 bzw. 19 ppm bei 379,8 bzw. 318,5 nm nachgewiesen werden. Es wurde außerdem festgestellt, daß die Verwendung der getrennten Flamme günstig ist, wenn störende Einflüsse durch Molekülemissionen zu befürchten sind.

Analyst 94, 554—562 (1969). Chem. Dept., Imp. Coll., London (England). B. Seifert

#### Anwendung einer intermittierenden Versprühtechnik zur Unterdrückung des Untergrundes bei Flammenemissionsspektren

K. Rüdiger, B. Gutsche, H. Kirchhof und R. Herrmann. Die Ansaugcapillare eines Zerstäubers ohne Vorkammer ist über einen biegsamen Plastikschlauch mit einer zweiten Capillare verbunden, welche in die Probelösung eintaucht. Durch einen Antrieb, bestehend aus 50 Hz-Synchronmotor, Exzentrzscheibe und Pleuel, kann diese Capillare in der Probelösung auf- und abbewegt werden. Die Schwingungsfrequenz ist so gewählt, daß die Geschwindigkeit der Aufwärtsbewegung größer ist als die Ansauggeschwindigkeit der Lösung. Daher wird während dieser Halperiode keine Flüssigkeit angesaugt und zerstäubt. Die Analysenlinie erscheint demzufolge als pulsierendes Signal über der annähernd konstanten Emission des Flammenuntergrundes und wird mit einem 50 Hz-Synchronverstärker isoliert. Am Beispiel der in Gebieten starker OH-Banden liegenden Linien Ni 341,48—352,45 nm, Mg 285,3 nm und Bi 306,77 nm wird gezeigt, daß mit dieser Arbeitsweise die OH-Banden des Flammenuntergrundes völlig unterdrückt werden. Es verbleibt nur ein größeres Rauschen als in den übrigen Teilen des Spektrums. — Gegenüber der herkömmlichen Arbeitsweise mit kontinuierlicher Zerstäubung und Schwingblende wird die Linienintensität um den Faktor 1,5 verringert. Die Nachweisgrenze beträgt für beide Techniken etwa 2 ppm Mg.

Analyst 94, 204—208 (1969). Univ.-Hautklinik, Gießen. G. Wünsch

#### Verbesserung der flammenspektrometrischen Analyse durch Verwendung einzelner Tröpfchen der Probelösung

G. M. Hieftje und H. V. Malmstadt. In Fortsetzung einer früheren Arbeit [Anal. Chem. 40, 1860 (1968)], in der eine Vorrichtung zur Herstellung gleichartiger einzelner Tröpfchen auf einer definierten Flugbahn in einer reproduzier-