

Entwicklung eines automatisierten Spuren–Matrix-Trennverfahrens für die Bestimmung von Spurenmetallen in hochreinem Titan und Titandioxid

P. Kühn–Stoffers, H. Czichos und G. Wunsch

Hannover, Lehrgebiet Analytische Chemie der Universität

Eingegangen am 4. Dezember 1995 bzw. 19. März 1996

Development of an Automated Trace–Matrix Separation Technique for the Determination of Trace Metals in Pure Titanium and Titaniumdioxide

Abstract. The determination of metal traces in pure titanium with ICP–AES or ICP–MS requires an effective trace–matrix separation technique to eliminate interferences. After digestion in HF and HNO₃ the traces can be separated from the matrix using a cation exchanger column. A computer controlled pumping system is used for the automatic control of the procedure of preconcentration, elution and determination.

The method requires a minimum of chemical manipulation and reduces the risk of contamination by using only subboiled acids. Recovery rates of more than 90% and high precision are obtained for 16 analytes. For most of the elements detection limits in the range of 1 to 10 ng/g titanium can be achieved.

Der analytischen Bestimmung in komplexen Matrices ist oft ein aufwendiges "clean-up" vorgeschaltet. Gelingt es, dieses vollständig zu automatisieren, so führt das einerseits zu einer enormen Reduzierung des Zeit- und Personalaufwandes, andererseits wird in der Regel die Güte des Verfahrens durch eine höhere Präzision gesteigert.

Für die Analytik von Verunreinigungen in Reinstmetallen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die in Abhängigkeit von der konkreten analytischen Fragestellung einsetzbar sind. Für Übersichtsanalysen ist es vorteilhaft, die Probe zu lösen, da die Probe dadurch homogenisiert und die Standardisierung des Verfahrens erleichtert wird. Wählt man als Endbestimmungsmethoden die routinetaugliche ICP–AES oder ICP–MS, so ist eine vorherige Abtrennung der Matrix zur Vermeidung von Störungen unumgänglich.

In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl sogenannter Spuren–Matrix-Trennverfahren (SMT-Verfahren) mit dem Ziel entwickelt, Spurenverunreinigungen aus Metallmatrices anzureichern [1–10]. Idealerweise erhält man dabei wäßrige Lösungen, die nur noch die nachzuweisenden Analyten und keine Metallmatrix mehr enthalten. Während die ersten entwickelten Verfahren noch im Batch-Betrieb arbeiteten, werden in neueren Methoden Säulen für die SMT eingesetzt. Diese ermöglichen effizientere Anreicherungen und bieten den Vorteil einer leichteren Automatisierbarkeit.

Zur Bestimmung von Metallspuren in Titan sind verschiedene SMT-Verfahren entwickelt worden [9–12]. In der Regel wurden chelatisierende Austauscher oder Ionenaustauscher zur Abtrennung der Metallspuren eingesetzt. Allen Verfahren gemein ist ein relativ hoher Zeit- und Personalaufwand während der Probenvorbereitung. Aufbauend auf diese Methoden wird im folgenden ein vollständig automatisiertes Verfahren für die Bestimmung metallischer Spurenverunreinigungen in Titan und Titandioxid vorgestellt.

Prinzip der Methode

Vor der eigentlichen SMT wird das Titan bzw. das Titandioxid mit Flußsäure aufgeschlossen. Hierbei geht das Titan bevorzugt als anionischer TiF_6^{2-} -Komplex in Lösung. Ein großer Teil der Spurenverunreinigungen liegt dagegen kationisch in der Aufschlußlösung vor. Gibt man diese Lösung auf eine kationische Austauschersäule, so sollten die Spuren zurückgehalten werden, während die anionischen Titankomplexe die Säule passieren sollten. Nach der Trennung werden die Analytspuren mit möglichst wenig HNO₃ ($c = 3,5 \text{ mol/L}$) eluiert und analysiert. Die einzelnen Analyten werden dabei untereinander nicht aufgetrennt.

Für die SMT wurde ein von der Firma Knapp Logistik Automation GmbH ursprünglich für die automatische Anreicherung von Spurenelementen entwickeltes

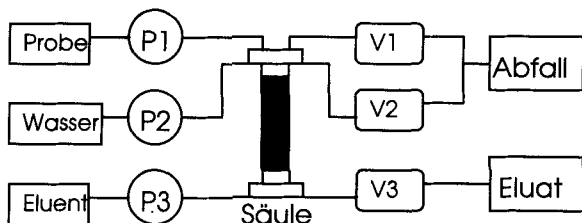


Abb. 1 Aufbau des für die Spuren-Matrix-Trennung verwendeten TraceCons. P1, P2 Schlauchpumpe, Flußrate 2,5 mL/min. P3 Schlauchpumpe, Flußrate 0,9 mL/min. 1–3 Quetschventile

Gerät ("TraceCon") eingesetzt [13, 14]. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Das Gerät besteht aus einer Trennsäule sowie drei einfachen Schlauchpumpen und drei Quetschventilen, die über einen Computer angesteuert werden. Die Flußraten können bei konstanter Drehzahl für den Pumpenkopf durch Verwendung verschiedener Schlauchdurchmesser variiert werden. Probe- und Reagentien volumina werden dann bei gewählter Flußrate zeitgesteuert dosiert. Die Flußrichtung der einzelnen Reagentien wird durch Öffnen und Schließen der entsprechenden Quetschventile gesteuert.

Für die Zusammenarbeit des TraceCons mit einem Spektrometer sind grundsätzlich zwei verschiedene Meßmodi möglich. Die Eluate einer Probenserie können getrennt, z.B. mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen und später mit einem Spektrometer analysiert werden (Off-line-Modus), oder sie werden direkt in das Zerstäubersystem eines Spektrometers eluiert (On-line-Modus). Während im zweiten Fall die Analyse nur mit einem simultanen ICP-AES oder dem quasi-simultanen ICP-MS erfolgen kann, ist im ersten Fall auch der Einsatz eines sequentiellen Spektrometers möglich. Ein Nachteil der On-line-Methode liegt in der schlechteren Auslastung des verwendeten Spektrometers. Dieses bleibt während des gesamten Meßzyklus, der aus Regeneration der Säule, Anreicherung, Spülschritten und Elution besteht, an das TraceCon gekoppelt und führt zu weit höheren Kosten pro gemessener Probe. Andererseits gewährleistet die On-line-Kopplung durch das geschlossene System einen kontaminationsarmen Verfahrensablauf und führt zu besseren Nachweisgrenzen, weil die Analyten konzentriert in geringeren Elutionsvolumina zur Endbestimmung gelangen. Zudem ist der Informationsgehalt der On-line-Messung größer, da die erhaltenen Elutionsprofile Aufschluß über das Verhalten der Analyten am Austauscher zulassen.

Auswertung

Die quantitative Auswertung der On-line-Messung kann über die Höhe oder die Fläche der erhaltenen Elutions-

profile erfolgen. Für wäßrige Standardlösungen werden für beide Methoden lineare Kalibriergeraden erhalten. Bei matrixhaltigen Aufschlußlösungen führt eine Kalibrierung über die Peakhöhe jedoch zu falschen Ergebnissen. In Abb. 2 sind hierzu die Elutionsprofile für Nickel bei Anreicherung aus verschiedenen konzentrierten Aufschlußlösungen dargestellt. Es ist ersichtlich, daß es mit steigender Matrixkonzentration in der anzureichernden Lösung nicht nur zu einer Verschiebung, sondern gleichzeitig auch zu einer Abnahme der Höhe der Peakmaxima kommt. Dies ist auf unerwünschte chromatographische Effekte während der Anreicherung zurückzuführen. Die kationischen Analyten sollten vorteilhafterweise in einer schmalen Zone am Kopf der Säule zurückgehalten werden. Durch die in der Aufschlußlösung vorhandenen Protonen und Matrixionen werden sie jedoch bereits während der Anreicherung teilweise vom Säulenkopf wieder eluiert und somit über die Säule verteilt. Bei der nachfolgenden Elution, die in der umgekehrten Richtung erfolgt, gibt es daher keinen scharfen Startpunkt. Kationen, die infolge einer geringeren Affinität zum Austauscherharz während der Anreicherung in Richtung Säulenmitte gewandert sind, werden deutlich später eluiert als Kationen, die auf dem Säulenkopf zurückgehalten wurden. Dieses führt zu den beobachteten verbreiterten Elutionsprofilen. Während die Höhe der Profile deutlich abnimmt, bleibt deren Fläche konstant und kann zur Kalibrierung herangezogen werden. Zur Vermeidung von Fehlern infolge frühzeitigen Substanzdurchbruchs sollte die Matrixkonzentration in den Aufschlußlösungen jedoch 10 g/L nicht überschreiten.

Parameteroptimierung

Austauschermenge

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde der Kationenaustauscher AG50W-X8 verwendet. Die Wahl der geeigneten Austauschermenge ist von entscheiden-

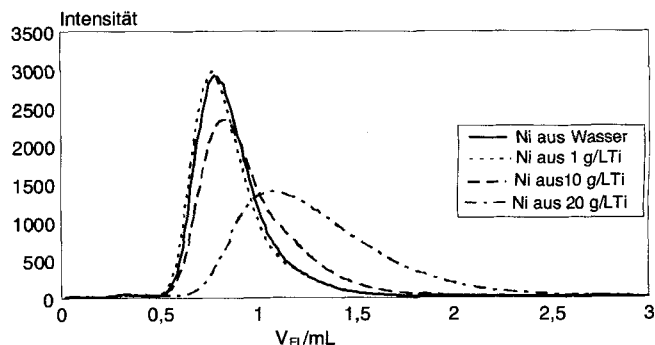


Abb. 2 Abhängigkeit der Elutionsprofile von der Matrixkonzentration: Profile von 40 µg Nickel angereichert aus 20 mL eines wäßrigen Standards bzw. aus je 20 mL Aufschlußlösung mit 1 g/l, 10 g/l und 20 g/l Titan

der Bedeutung für die SMT. Wird zu wenig Austauscher verwendet, so besteht die Gefahr von Analytverlusten infolge Durchbruchs während der Anreicherung. Andererseits wird auch stets eine geringe Menge Titan auf dem Austauscher zurückgehalten, so daß bei steigender Austauschermenge auch die verschleppte Menge Titan zunimmt. Dieser Anteil der Matrix gelangt bei der nachfolgenden Elution mit in die Analysenlösung und verschlechtert die Effizienz der SMT. Es sollte daher mit der kleinstmöglichen Austauschermenge gearbeitet werden, die den Analyten sicher abzutrennen gestattet. In Vorversuchen wurde für die allgemein eingesetzte Menge von 200 mg Titan bzw. Titandioxid eine Austauschermenge von 200 mg als ausreichend ermittelt. Bei einem Säulendurchmesser von 0,5 cm entspricht dies einer Austauscherbetthöhe von ca. 3 cm.

Korngröße des Austauschers

Neben der eingesetzten Austauschermenge spielt dessen Korngröße eine wesentliche Rolle. Feinkörnige Austauscher weisen eine größere Oberfläche auf als grobkörnige, rufen andererseits aber auch höhere Staudrücke im System hervor. Dies kann dazu führen, daß die Förderleistungen der Schlauchpumpen abnehmen oder die Quetschventile nicht mehr richtig schließen. Solche Effekte werden bei Verwendung von mehr als 400 mg AG50W-X8 der Korngröße 200 bis 400 mesh beobachtet. Verwendet man den gleichen Austauscher mit der Korngröße 50–100 mesh, treten diese Staudruckprobleme zwar nicht mehr auf, allerdings verschlechtert sich die Charakteristik der erhaltenen Elutionsprofile. In Abb. 3 sind die Elutionsprofile für Nickel bei Anreicherung auf den beiden Austauschermaterialien dargestellt. Die Elution vom feinkörnigen Austauscher führt zu deutlich schmalen Profilen mit einem geringeren Tailing. Dieses kann im wesentlichen auf die Vorgänge bei der Anreicherung zurückgeführt werden. Während die Analyten beim feinkörnigen Austauscher in erster Linie am Säulenkopf zurückgehalten werden,

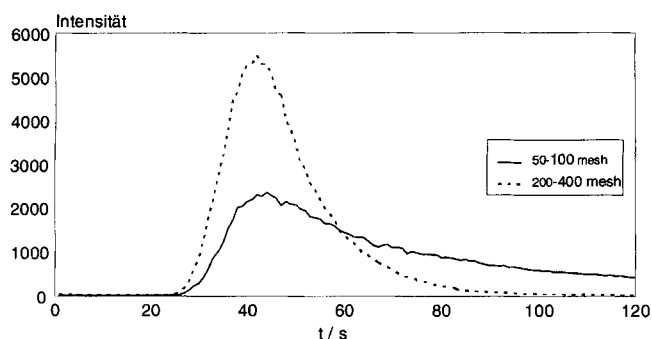


Abb. 3 Abhängigkeit der Elutionsprofile von der Korngröße des Austauscherharzes: Profile von jeweils 40 µg Nickel bei Anreicherung aus 20 ml eines wäßrigen Standards auf jeweils 200 mg Austauscherharz verschiedener Korngröße

verteilen sie sich beim grobkörnigen Austauscher über einen größeren Bereich der Säule. Bei der Elution in umgekehrter Richtung führt dies zu den beobachteten Profilen. Bei Analyten mit geringer Affinität zum Austauscher kann es ferner zum Substanzdurchbruch kommen [15]. Diese verzögerte Elution führt in beiden Meßmodi zu einer Abnahme der Empfindlichkeit, da zum einen das Elutionsvolumen zunimmt (Off-line-Messung) und sich zum anderen das Signal-Untergrund-Verhältnis verschlechtert (On-line-Messung). Bei Verwendung von 200 mg Austauscher sind noch keine Staudruckprobleme zu beobachten, so daß für die Untersuchungen daher der Austauscher der Korngröße 200 bis 400 mesh eingesetzt wurde.

Elutionsrichtung

Die Elution der Kationen kann in der gleichen Richtung erfolgen, in der auch angereichert wird, oder in der Gegenrichtung. In Abb. 4 sind die Elutionskurven für diese beiden Fälle dargestellt. Die Elution in entgegengesetzter Richtung liefert schärfere Profile, was darauf zurückzuführen ist, daß die Kationen in erster Linie am Kopf der Austauschersäule retardiert werden. Bei der "Rückwärts-Elution" können sie einfach vom Säulenkopf heruntergespült werden, während sie in der anderen Richtung erst den gesamten Säulenkörper durchlaufen müssen. Da sich hierbei die Austauschgleichgewichte immer wieder neu einstellen, kommt es zu einer verzögerten Elution und damit zu einer Vergrößerung des Elutionsvolumens.

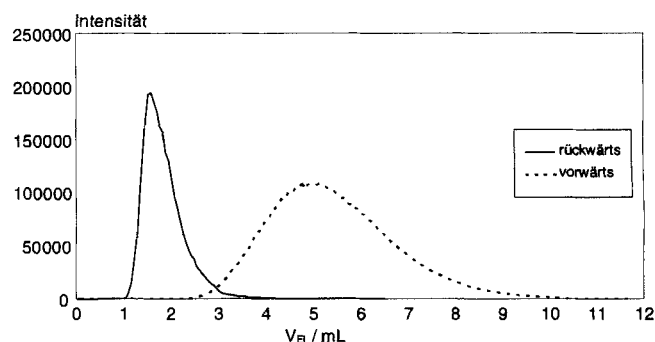


Abb. 4 Abhängigkeit der Elutionsprofile von der Elutionsrichtung: Profile für die Elution von 40 µg Mangan von 200 mg Austauscher in Anreicherungsrichtung (vorwärts) und entgegen der Anreicherungsrichtung (rückwärts)

Elutionsgeschwindigkeit

Zur Ermittlung der optimalen Elutionsgeschwindigkeit wurden Flußraten zwischen 0,9 und 2,5 mL/min getestet. In Abb. 5 sind die Ergebnisse einer On-line-Messung für das Element Nickel dargestellt. Erwartungsgemäß nehmen Peakbreite und Elutionsdauer mit sinkender Elutionsgeschwindigkeit zu. Die Peakhöhe da-

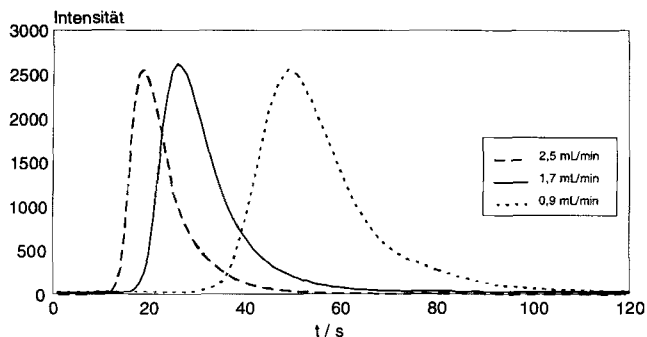


Abb. 5 Einfluß der Flußrate des Eluenten (3,5 mol/L Salpetersäure) auf die Form des Elutionsprofils bei der On-line-Messung von 10 µg Nickel (angereichert aus 20 mL eines wäßrigen Standards mit $c = 1$ mg/L)

gegen bleibt bei der On-line-Messung fast unverändert. Wertet man die Elutionspeaks über die Fläche aus, so folgt daraus, daß die Empfindlichkeit mit sinkender Elutionsrate steigt (vgl. Abb. 6). Dieses ist in erster Linie eine direkte Folge der steigenden Zerstäubereffizienz des ICP mit sinkender Flußrate [16]. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, steht einer Zunahme der benötigten Elutionsdauer von 1 auf 2 Minuten ein Empfindlichkeitsgewinn um den Faktor 2,5 gegenüber.

Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Flußsäure-Aufschluß sollte das Titan komplett als anionischer Fluorokomplex in der Aufschlußlösung vorliegen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß stets ein geringer Anteil des Titans auf dem Kationenaustauscher zurückgehalten wird. Zwei Effekte sind dafür verantwortlich. Zum einen kann es auf der Austauscheroberfläche neben rein elektrostatischen Wechselwirkungen auch zu Adsorptionen kommen, zum anderen liegen in der Aufschlußlösung stets Komplexgleichgewichte vor, so daß ein geringer Anteil des Titans als neutrale oder sogar kationische Spezies auftritt. Eine wesentliche Kenngröße für ein SMT-Verfahren

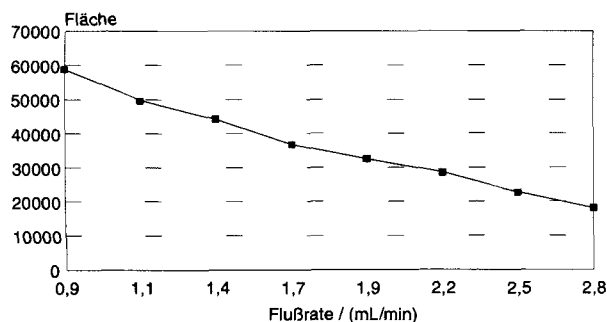


Abb. 6 Einfluß der Flußrate des Eluenten (3,5 mol/L Salpetersäure) auf die Flächengröße der erhaltenen Profile am Beispiel Nickel. Es wurden 20 mL eines wäßrigen Standards mit $c = 1$ mg/L auf 200 mg Austauscher angereichert.

Tab. 1 Einfluß der Flußrate auf Elutionsdauer, -volumina und integrierte Peakflächen am Beispiel der Elution von Nickel (Anreicherung von 20 mL eines Standards mit $c = 1$ mg/L auf 200 mg AG50W-X8, Elution mit 3,5 mol/L HNO_3)

Flußrate (mL/min)	Elutionsdauer (s)	Elutionsvolumina (mL)		Peakfläche
		off-line	on-line	
2,5	60	2,5	2,3	22 712
1,7	80	2,3	2,0	36 714
0,9	120	1,8	1,5	58 720

ren ist daher der Abreicherungsfaktor für die Matrix. Bei der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Methode wird eine Lösung mit 10 g/L Titan auf die Säule gegeben. Das nach der Auftrennung erhaltene Eluat weist dagegen nur noch eine Titan-Konzentration von ca. 20 mg/L auf. Das bedeutet, daß Abreicherungs-faktoren von ca. 500 erhalten werden.

Zur Ermittlung von Wiederfindungsraten wurden 12 mit wenigen µL eines Multielement-Standards (1000 mg/L) dotierte Titanproben aufgeschossen und der SMT unterzogen. Die Hälfte der Proben wurde off-line und die andere Hälfte on-line vermessen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse als Mittelwerte aus jeweils 6 Messungen und die dazugehörigen Standardabweichungen angegeben. Für einige der aufgeführten Elemente stand kein simultanes Spektrometer zur Verfügung. Sie konnten nur mit einem sequentiellen Spektrometer analysiert werden. Da hiermit eine Multielement-on-line-Messung unmöglich ist, sind für diese Elemente nur off-line-Messungen durchgeführt worden. 16 der untersuchten Metalle weisen sehr gute Wiederfindungsraten zwischen 90 und 100% bei gleichzeitig hoher Präzision der Ergebnisse auf. Die Gründe für die verminderte Wiederfindung der restlichen untersuchten Metalle sind unterschiedlich. Die Alkalimetallkationen weisen z.B. eine relativ geringe Affinität zur Austauscheroberfläche auf und werden bei Anreicherung aus den säurehaltigen Aufschlußlösungen nicht mehr vollständig zurückgehalten. Aluminium, Eisen, Zinn, Chrom und Uran bilden ebenfalls mit Fluorid anionische Fluorokomplexe und werden nicht oder nur unvollständig auf dem Austauscher zurückgehalten [7]. Die Ursachen für die verminderte Wiederfindung für Silber und Thorium konnten noch nicht abschließend geklärt werden.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen wurden 18 Aufschlüsse ohne Dotierung durchgeführt und in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. 6 Proben wurden off-line mit der ICP-AES, 6 on-line mit der ICP-AES und weitere 6 on-line mit der ICP-MS gemessen. Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß die Nachweisgrenzen beim Übergang vom Off-line- zum On-line-Verfahren deutlich gesenkt werden konnten. Für eine Vielzahl von Analyten konnten sie um den Faktor 10 verbessert werden

Tab. 2 Wiederfindungsraten (WR) und rel. Standardabweichungen (SA, n=6) für die untersuchten Analyten

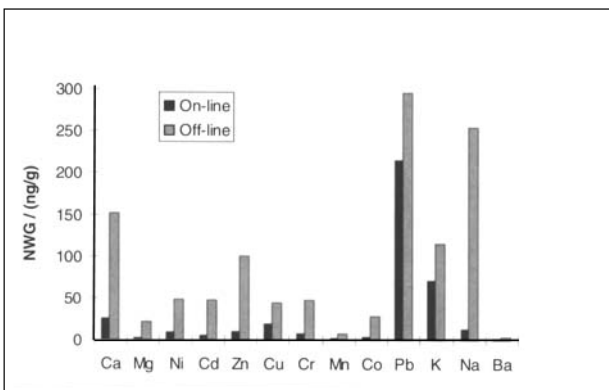
	WR (%)		SA (%)	
	off-line ICP-AES	on-line ICP-AES	off-line ICP-AES	on-line ICP-AES
Aluminium	2	n.b.	55	n.b.
Barium	100	98	2,2	1,5
Blei	105	97	3,1	4,2
Cadmium	100	97	1,1	4,1
Calcium	98	99	1,4	3,8
Cer ^{a)}	97	n.b.	3,2	n.b.
Chrom	42	35	22	25
Cobalt	100	94	1,5	3,5
Eisen	40	18	34	23
Gallium ^{a)}	101	n.b.	2,8	n.b.
Kalium	44	37	20	18
Kupfer	97	95	1,6	3,6
Lanthan ^{a)}	93	n.b.	3,3	n.b.
Magnesium	100	98	1,6	2,7
Mangan	100	98	0,9	2,5
Natrium	23	25	26	30
Nickel	101	98	0,7	3,9
Silber	55	42	27	24
Strontium ^{a)}	102	n.b.	1,9	n.b.
Thallium ^{a)}	96	n.b.	3,5	n.b.
Thorium ^{a)}	65	n.b.	23	n.b.
Uran ^{a)}	45	n.b.	14	n.b.
Yttrium ^{a)}	96	n.b.	3,4	n.b.
Zink	100	96	1,1	2,8
Zinn	2	n.b.	46	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

^{a)} Messung nur mit sequentielltem ICP-AES, keine Multielement-on-line-Messung möglich

(vgl. Abb. 7). Wählt man als Endbestimmungsmethode die ICP-MS, ist für eine Vielzahl von Elementen eine weitere Senkung der Nachweisgrenzen möglich.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß mit dem vorgestellten Verfahren eine Bestimmung von metallischen Spurenverunreinigungen in Titan und Titandioxid unter Routinebedingungen möglich ist. Nach dem Auf-

**Abb. 7** Vergleich der Nachweisgrenzen für die Off-line-ICP-AES und On-line-ICP-AES**Tab. 3** Nachweisgrenzen (3s) für das automatisierte SMT-Verfahren in ng/g Titan für die mit dem vorhandenen Simultangärät erfassbaren und zu mehr als 90% wiedergefundenen Analyten

	Off-line-ICP-AES	On-line-ICP-AES	On-line-ICP-MS
Barium	3,9	1,5	1,7
Blei	296	216	4,1
Cadmium	47	5,7	1,3
Calcium	151	26	n.b.
Cobalt	28	3,6	1,9
Kupfer	44	19	1,2
Magnesium	21	2,3	4,3
Mangan	7,2	3,1	0,26
Nickel	49	8,9	7,2
Zink	101	10	1,4

n.b.: nicht bestimmt

schluß der Probe läuft die SMT vollautomatisch von der Probenanreicherung bis zur Endbestimmung ab. Die Titanmatrix kann hierbei zu mehr als 99% mit Hilfe von Kationenaustauschern abgereichert werden, gleichzeitig ist eine Anreicherung der Analyten auf der Austauschersäule möglich. Es werden nur geringe Mengen preisgünstiger und leicht zu reinigender Chemikalien verwendet, der Austauscher kann vollständig regeneriert werden und ist für eine Vielzahl von SMT-Zyklen einsetzbar. Das Verfahren zeichnet sich durch sehr gute Wiederfindungsraten und Reproduzierbarkeiten sowie durch Nachweisgrenzen im unteren ng/g-Bereich aus. In Anlehnung an bereits bestehende SMT-Methoden für Metalle [17] sollte das Verfahren auf die Matrices Zirconium und Hafnium und deren Oxide übertragbar sein.

Die Publikation beruht auf Teilen der Dissertation von P. Kühn-Stoffers und der Diplomarbeit von H. Czichos. Wir danken der DFG für ihre finanzielle Unterstützung und der Firma Knapp Logistik Automation GmbH für die Leihgabe des TraceCons.

Beschreibung der Versuche

Materialien

Titan: Johnson Matthey GmbH, 99,99 % Lot: C24F12. – Titandioxid: Merck Darmstadt, 99%, Best.Nr.: 7361601. – HF, HNO₃ durch Oberflächendestillation gereinigt – Kationenaustauscher: Bio-Rad Laboratories, AG50W-X8 Analytical Grade, 200–400 mesh und AG50W-X8 Analytical Grade 50–100 mesh. – Säulenkörper: Einmalspritzen aus Polypropylen/Polystyrol, Länge 5 cm, Durchmesser 0,5 cm

Geräte

Druckaufschluß-System DAB II, Berghof Maassen GmbH Labortechnik, Eningen. – TraceCon, Knapp Logistik Automation GmbH, Graz. – Simultanes ICP-AES Spectroflame P, Spectro Analytical Instruments GmbH, Kleve. – 1,2 kW Lei-

stung, Plasmagas: 12 L/min, Hilfsgas: 0,8 L/min, Zerstäubergas: 1 L/min, Software für transiente Signale, Integrationszeit: 1000 ms. – Sequentielles ICP-AES JY 38 Plus, Jobin Yvon Instruments S.A., 1,2 kW Leistung, Plasmagas: 13 L/min, Hilfsgas: 0,3 L/min, Zerstäubergas: 0,4 L/min. – ICP-MS Fisons Plasma Quad PQ II+, 1,35 kW Leistung, Plasmagas: 12 L/min, Hilfsgas: 0,7 L/min, Zerstäubergas: 1,1 L/min, Peak-Jump-Modus, 75 Massen von 7 bis 238 amu, 0,025 s Meßzeit pro Masse

Aufschluß von Titan

200 mg Titan werden in ein Teflon-Aufschlußgefäß gegeben und mit 4 mL Wasser versetzt. 1 mL 50%ige Flußsäure wird in Schritten von je 0,2 mL hinzupipettiert, wobei vor jeder erneuten HF-Zugabe das Abklingen der heftigen Wärmeentwicklung abzuwarten ist. Anschließend werden zur vollständigen Oxidation des Titans 0,1 mL 65%ige Salpetersäure hinzugefügt. Die Aufschlußlösung wird in einem Meßkolben mit Wasser auf 20 mL aufgefüllt.

Aufschluß von Titandioxid

In einem Aufschlußbehälter (Volumen 25 mL) aus Teflon werden 200 mg Titandioxid vorgelegt und mit 600 µl 50%iger Flußsäure versetzt. Das Probengefäß wird in einen Druckaufschlußbehälter überführt. In einem Heizblock wird das Aufschlußgefäß auf 180 °C erwärmt und ca. 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtzeitbedarf eines Aufschlusses einschließlich der Abkühlphase liegt bei ca. 2 Stunden.

Durchführung der SMT

Neuer Kationenaustauscher wird zunächst ca. 10 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Dann werden ca. 200 mg in den Säulenkörper gefüllt, dieser wird an beiden Enden mit etwas Glaswolle abgedichtet. Nach dem Einbau in das TraceCon wird die Säule durch wiederholtes Spülen mit Salpetersäure ($c = 3,5 \text{ mol/L}$) und Reinstwasser gereinigt. Anschließend werden die Flußraten der drei Schlauchpumpen kalibriert. Einen typischen Steuerungsablauf für die nachfolgende SMT zeigt Tabelle 4. Nach dem Spülen des Probenzufuhrschlauches erfolgt die Anreicherung der Probe mit einer Flußrate von 2,5 mL/min. Die Anreicherungsvolumina sind dabei frei wählbar, sollten jedoch 40 mL nicht überschreiten, da sonst die Gefahr von Verlusten aufgrund von Substanzdurchbruch besteht. Bei den hier vorgestellten Versuchen wurden in der Regel 20 mL angereichert. Nach der Anreicherung wird die Säule zur Entfernung von Matrixresten mit 4 mL Wasser gespült. Nach dem Spülen des Eluentenzufuhrschlauches und des Säulenkopfes wird mit möglichst wenig Salpetersäure ($c = 3,5 \text{ mol/L}$) eluiert. Bei der Messung im On-line-Modus wird der Säulenausgang dabei direkt an das Zerstäubersystem des Spektrometers angeschlossen. Anschließend wird die Säule durch Spülen mit 5 mL Salpetersäure ($c = 3,5 \text{ mol/L}$) und 3 mL Wasser regeneriert und ist danach direkt für die nächste SMT einsetzbar. In Verbindung mit einem Probenwechsler ist eine überwachungsfreie Bearbeitung einer großen Probenanzahl möglich.

Tab. 4 Die einzelnen Arbeitsschritte bei der Spuren-Matrix-Trennung

Schritt	Pumpe	Ventil	V/mL	t/s	Vorgang
1	P2	V2	2.0	42	Spülen des Säulenkopfes mit H ₂ O
2	P1	V2	2.0	42	Spülen der Probenzufuhr mit Probe
3	P1	V3	20.0	421	Anreicherung der Probe
4	P2	V3	4.0	84	Spülen der Säule mit H ₂ O
5	P3	V3	0.5	43	Spülen der Eluentenzufuhr
6	P2	V1	3.0	63	Spülen des Säulenkopfes mit H ₂ O
7	P3	V1	4.0	343	Elution
8	P3	V2	5.0	429	Regenerierung der Säule
9	P2	V2	1.0	21	Spülen des Säulenkopfes mit H ₂ O
10	P2	V3	3.0	63	Spülen der Säule mit H ₂ O

Literatur

- [1] W. Blödorn, R. Krismer, H.M. Ortner, J. Stummeyer, P. Wilhartitz, G. Wünsch, *Microchim. Acta* [Wien] **1989**, III, 423
- [2] Z. Horvath, A. Lasztity, R.M. Barnes, *Spectrochim. Acta Rev.* **14** (1991) 45
- [3] J. Stummeyer, G. Wünsch, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 203
- [4] J. Stummeyer, S. Kittel, G. Wünsch, *Anal. Chim. Acta* **258** (1992) 329
- [5] W. Blödorn, J. Luck, *Fresenius J. Anal. Chem.* **343** (1992) 705
- [6] A. Seubert, G. Wünsch, *Anal. Chim. Acta* **256** (1992) 331
- [7] R. Christians, Dissertation, Universität Hannover 1993
- [8] M. Opitz, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [9] K. Beckmann, G. Wünsch, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 469
- [10] F. Jarchow, Diplomarbeit, Universität Hannover 1992
- [11] B. Beer, K.G. Heumann, *Anal. Chem.* **65** (1993) 3199
- [12] B. Beer, K.G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 284
- [13] N. Prakash, G. Csanady, M.R.A. Michaelis, G. Knapp *Mikrochim. Acta* [Wien] **1989**, III, 257
- [14] P. Schramel, Li-Quiang Xu, G. Knapp, M. Michaelis, *Mikrochim. Acta* **106** (1992) 191
- [15] H. Czichos, Diplomarbeit, Universität Hannover 1995
- [16] H. Wildner, G. Wünsch, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 542
- [17] F. Scheifler, Diplomarbeit, Universität Hannover 1993

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Wünsch
 Lehrgebiet Analytische Chemie
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Callinstr. 9
 D-30167 Hannover, Germany