

## Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Tantalpentoxid mit ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) und ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) nach multielementfähigen Spuren-Matrix-Trennungen

M. Opitz und G. Wunsch

Hannover, Fachbereich Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie

Eingegangen am 26. Februar bzw. 16. Juli 1996

### Determination of Trace Impurities in Tantalum Pentoxide by ICP-AES and ICP-MS after Trace-Matrix-Separation

**Abstract.** A trace-matrix separation procedure based on anion exchange is presented. 500 mg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are dissolved in hydrofluoric acid in a Teflon bomb. Ta is retained on the resin column in the form of different fluoro complexes. Most analytes pass the column as cations. Others, like Ti, Zr, Hf, V, Nb also form fluoro complexes. Based on a thorough investigation of the complex equilibria two selective elution procedures using 1M HCl or 0.5M HNO<sub>3</sub> + 0.5M HF are developed. Both methods require a minimum of equipment

and reagents, thus drastically reducing the risk of contaminations. The separation procedures are suitable for on-line coupling with both ICP spectrometric techniques.

More than 30 analytes can be determined including Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, and W. Taking an aliquot of 100 mg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> detection limits are less than 1 µg for ICP-AES or 10 ng for ICP-MS for most elements. For example, 1.3 ng of Nb can be detected in 100 mg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by ICP-MS after separation from the matrix.

Tantal und Tantalpentoxid werden in höchster Reinheit für hochbrechende Spezialgläser, Lichtleiterkabel sowie Bauteile der Mikroelektronik verwendet [1, 2]. Es müssen Spurengehalte bis <0,1 µg/g kontrolliert werden [2, 3]. Feststoff-Verfahren wie GDMS, SIMS oder auch Laserablations-ICP-MS [4] sind durch den geringen Materialabtrag in Gefahr, falsche Durchschnittswerte zu liefern. Abgesehen davon benötigt jede hochinstrumentelle Methode eine unabhängige Kontrolle durch ein Schritt für Schritt überprüfbares Verfahren, welches eine hinreichend große Probemenge verarbeiten kann. Die Kombination aus naßchemischem Aufschluß, Abtrennung der Matrix und Endbestimmung durch ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) oder ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) hat sich hierfür vielfach bewährt [5–9]. Der Löseschritt für hochgeglühte Oxide wie Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist nicht problemlos [4], die Endbestimmung mit ICP-AES oder ICP-MS setzt voraus, daß vor der Analyse ein Großteil der Matrix von den Analyten abgetrennt wird (Spuren-Matrix-Trennung, SMT), da sonst das sehr linienreiche Emissionsspektrum von Ta die Analyse stört oder die große, in das Massenspektrometer eingetragene Stoffmenge von Ta, zu vielfältigen Störungen oder einen Totalausfall des Gerätes füh-

ren kann [10]. Die Leistungsfähigkeit einer SMT wird vor allem durch die Zahl der erfaßten Analyten (Multielementfähigkeit) und die erzielten auf den Feststoff bezogenen Nachweisgrenzen charakterisiert [11]. Daneben sind aber auch der apparative Aufwand und die Robustheit des Verfahrens Kriterien, die unter praktischen Gesichtspunkten zu berücksichtigen sind [12]. Die vorliegende Arbeit erreicht durch SMT mit Ionenaustauschern eine gegenüber dem bisherigen Stand sehr stark erweiterte Analytliste. Insbesondere werden auch die anderen Refraktärmetalle (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W, U, Th) von der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Matrix abgetrennt, was allgemein mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist.

#### Anforderungen des Endbestimmungsgerätes an die Spuren-Matrix-Trennung

##### ICP-AES

Die ICP-Atomemissionsspektrometrie ist weit verbreitet und leistungsfähig. Für die Spurenanalyse in Matrix-belasteten Proben findet sie ihre wichtigste Grenze in spektralen Störungen durch Linien der Matrix. Dies ist besonders der Fall, wenn die Matrix zu den schwe-

ren Elementen des Periodensystems gehört, da diese im ICP viele tausend Spektrallinien emittieren können. In der hier beschriebenen SMT für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist eine Ta-Restkonzentration in der Probenlösung von <10 µg/mL, besser <1 µg/mL anzustreben.

### ICP-MS

Anders als bei optischen Methoden gelangt bei allen massenspektrometrischen Techniken die Probe unmittelbar ins Meßsystem, darf also nicht zu Korrosion und Ablagerungen führen. Der restliche Matrixgehalt in der Probelösung sollte 1 µg/mL nicht übersteigen. Als wichtige Störung sind weiterhin Molekülionen (Clusterionen) zu nennen, insbesondere Lösungsmittel- und Argonspezies sind bekannt. Die gebildeten Ionen stören insbesondere den unteren Massenbereich bis ca. 80 amu und erschweren damit die Bestimmung der Isotope der ersten Reihe der Übergangsmetalle. Bei vorgegebener Analytliste muß für die SMT die Auswahl von Reagenzien demnach gezielt erfolgen, weil gebildete Molekülionen die Detektion verschiedener Analyten drastisch verschlechtern können. Tab. 1 gibt dazu einen kurzen Überblick. Für die Entwicklung einer SMT bereiten HNO<sub>3</sub> und HF in dieser Hinsicht nur sehr geringe Probleme. Salpetersäure trägt lediglich Stickstoff als zusätzliches Element in das Plasma ein, wodurch kaum Störungen verursacht werden. Flußsäure zeigt keine nennenswerte Bildungstendenz von Molekülionen. Ursache ist wohl das relativ hohe Ionisierungspotential des Fluors (17,4 eV) gegenüber dem von z.B. Chlor (13,0 eV).

**Tab. 1** Wichtige Störungen in der Endbestimmung mit ICP-MS aufgrund der Bildung von Molekülionen.

Reagenz	Gebildetes Molekülion	Gestörtes Analytisotop <sup>a)</sup>
S-haltig	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>48</sup> Ti <sup>+</sup> (73,8%)
C-haltig	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>+</sup>	<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup> (83,8%)
	<sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C <sup>+</sup>	<sup>53</sup> Cr <sup>+</sup> (9,5%)
Cl-haltig	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>51</sup> V <sup>+</sup> (99,7%)
	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>	<sup>75</sup> As <sup>+</sup> (100%)

<sup>a)</sup> natürliche Häufigkeit des Isotops in Klammern angegeben

### Naßchemische Spuren-Matrix-Trennungen für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### Löseschritt

Voraussetzung für die Durchführung einer naßchemischen SMT ist die gelöste Probe, was für hochgeglühte Oxide wie Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einigen Aufwand bedeuten kann. Der Aufschluß des Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gelingt ohne Kontaminationsprobleme im Druckaufschlußbehälter (heizbarer, druckaufnehmender Metallkörper mit Teflon-Probenbehälter)

unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen. Die dort genannte Variante A muß für Dotierungsversuche (Verfahrensentwicklung) genutzt werden. Bei der Berechnung der theoretisch minimalen HF-Konzentration in der erhaltenen Lösung wird davon ausgegangen, daß die Matrix nach dem Aufschluß ausschließlich als TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> vorliegt. Die theoretisch maximale HF-Konzentration ergibt sich aus der reinen Verdünnung der HF durch Wasser. Die aufgearbeiteten Lösungen werden aliquotiert (1/5), um die in der nachfolgenden SMT benötigten Ionenaustauschervolumina gering halten zu können.

#### Allgemeines zu naßchemischen Spuren-Matrix-Trennungen

Naßchemische Spuren-Matrix-Trennungen können in verschiedensten Verfahren durchgeführt werden. Wichtigste Varianten dürften Extraktionsverfahren sowie die Verwendung von Ionenaustauschern im Säulenverfahren sein. Letzteren wurde hier der Vorzug gegeben, vor allem aufgrund der wohlbekannteren kontaminationsarmen Arbeitstechniken und dem erwarteten Automatisierungspotential [13, 14].

#### Naßchemische SMT für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Grundlage eines Kationenaustausches

Ziel ist es, nach Aufgabe der aufgearbeiteten und aliquotierten Aufschlußlösung auf die Ionenaustauschersäule die Analyten kationisch auf dem Kationenaustauscher zu fixieren, während die Matrix den Austauscher als Fluorokomplex ungehindert passiert. Durch diese Vorgehensweise ist prinzipiell auch eine Anreicherung von Analyten möglich. Die hier beschriebene Technik basiert auf einem wohlbekanntem Verfahren für Ta [5, 15, 16], welches hinsichtlich der Analytliste geringfügig verbessert werden konnte.

Zur Durchführung wird ein PE-Säulenkörper (Ø<sub>innen</sub> = 8,6 mm) mit 1,0 g (trocken) AG 50 W-X8 (Fa. Bio Rad) gefüllt, mit 50 mL HNO<sub>3</sub> (3,5M) konditioniert und mit 30 mL H<sub>2</sub>O neutral gewaschen. Zur SMT wird der Aufschlußlösung ein Aliquot entnommen (entspricht 100 mg Matrix) und auf den Ionenaustauscher gegeben. Durch Anlegen eines geringen Unterdrucks wird eine Flußrate von ca. 2,0 mL/Min. eingestellt. Der Austauscher wird zur Entfernung Restmatrix enthaltender Porenflüssigkeit mit 10 mL Wasser gespült, anschließend werden die Analyten mit 20 mL HNO<sub>3</sub> (3,5 M) eluiert.

Es zeigt sich, daß die in der Probenaufgabelösung vorhandenen Protonen nicht eluierend auf wichtige kationische Analyten (z.B. Fe, Co, Ni) wirken. Jedoch weisen verschiedene Analyten eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Fluorokomplexbildung auf. Der flußsauren Lösung muß daher vor der Probenaufgabe ein Hilfsreagenz (Borsäure) zugesetzt werden, um

**Tab. 2** Aufschlußvarianten für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Druckaufschlußsystem "Berkhof DAB II"

	Variante A in ca. 80 % aller Ansätze erfolgreich	Variante B reproduzierbar	Variante C in ca. 70 % aller Ansätze erfolgreich
Volumen PTFE-Einsatz	25 mL	25 mL	25 mL
Masse Matrix	500 mg	1 000 mg	1 200 mg
Volumen HF	1,5 mL (48 %/28M) oberflächendestilliert	1,5 mL (48%/28M) oberflächendestilliert	1,5 mL (48%/28M) oberflächendestilliert
Volumen Wasser (bzw. Dotierung)	≤ 1,5 mL	0,0 mL	0,0 mL
Zeit inkl. Aufheizung und Abkühlung	1 100 Min.	800 Min.	1 200 Min.
Temperatur (außen, Fuß)	200 °C	200 °C	200 °C
Verhältnis HF : Ta	18,6 : 1	9,9 : 1	8,3 : 1
Aufarbeitung der Lösung: Volumen Wasser	5 × 1,5 mL	5 × 1,5 mL	5 × 1,5 mL
max. HF-Konzentration	4,7M	4,7M	4,7M
min. HF-Konzentration	2,9M	1,2M	0,4M
Verhältnis HF : Ta	18,6 : 1	9,9 : 1	8,3 : 1

die freie Fluoridkonzentration zu senken. Wegen der in der Aufschlußlösung vorhandenen Flußsäure sind allerdings erhebliche Mengen an Borsäure notwendig, um wichtige Analyten erfassen zu können, wie Tab. 3 zeigt. Die auf dem Austauscher fixierten Analyten können anschließend mit Salpetersäure (3,5M) eluiert und mit ICP-AES oder ICP-MS bestimmt werden. Die Analytliste ist umfangreich, umfaßt jedoch nur wenige refraktäre Analyten. Zudem ist das Verfahren nur bedingt routinetauglich für die Endbestimmung mit ICP-MS, da die Meßlösung ca. 10 ppm Ta enthält. Die SMT wird hinsichtlich der Multielementfähigkeit und ICP-MS-Tauglichkeit von der nachfolgend vorgestellten SMT auf Anionenaustauscherbasis weit übertroffen.

#### *Naßchemische SMT für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Grundlage eines Anionenaustausches*

Ziel ist es, nach Aufgabe der aufgearbeiteten und aliquotierten Aufschlußlösung auf die Ionenaustauschersäule die Matrix auf dem Anionenaustauscher zu fixieren, während ein Teil der Analyten den Austauscher kationisch ungehindert passiert. Anschließend müssen solche Analyten selektiv eluiert werden, die aufgrund ihrer Tendenz zur Bildung von Fluorokomplexen neben dem Matrixelement auf dem Austauscher gebunden worden sind (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo,

W, U, Th). Diese Vorgehensweise eröffnet die Möglichkeit, auch chemisch dem Matrixelement sehr ähnliche Analyten abzutrennen (Refraktärmetall-Spuren in Refraktärmetall-Matrix). Es sind verschiedene grundsätzliche Möglichkeiten zur Durchführung (Elutionsmodelle) denkbar, von denen an anderer Stelle zu berichten sein wird. Im folgenden werden zwei verschiedene SMT vorgestellt, deren Analytlisten sich ergänzen und die aufgrund der gezielten Auswahl von Reagenzien (Elutionsmittel) eine Bestimmung der Analyten auch mit ICP-MS ermöglichen.

#### **SMT für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Anionenaustauscherbasis: HCl-Verfahren**

##### *Theoretischer Ansatz und Verfahrensweise*

Wichtige als Analyten betrachtete Elemente mit Tendenz zur Fluorokomplexbildung (z.B. Ti) bilden auch Chlorokomplexe. Ferner ist bekannt, daß Tantal sehr stabile Fluorokomplexe bildet [17–19]. Es liegt daher nahe, die bei der Probenaufgabe (flußsaures Medium) neben der Matrix als Fluorokomplexe auf dem Austauscher fixierten Analyten mit Salzsäure zu eluieren. Salzsäure hat den praktischen Vorteil, durch Oberflächendestillation leicht gereinigt werden zu können, was Vor-

**Tab. 3** Zulässige HF- und benötigte Borsäurekonzentration für die quantitative Erfassung verschiedener Analyten im SMT-Verfahren mit Kationenaustauscher.

Analyt	zulässige [HF] <sub>max</sub> für SMT	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -Konzentration	benötigtes H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -Volumen (c = 0,65M)
Cr	0,2 M	0,6 M	ca. 40 mL
V	0,1 M	0,6 M	ca. 80 mL

Ti, Zr, Hf, Nb, Mo, W, Th werden auch bei [HF] = 0,1M nicht erfaßt

**Tab. 4** Verfahrensnachweisgrenzen (Schnellschätzung nach DIN 32645 in Leerwertmethode,  $3\sigma$ ,  $n = 8$ ) für multielementfähige SMTs auf Anionenaustauscherbasis (AG 1-X8) in ng/100 mg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Element	HCl-Verfahren		HF/HNO <sub>3</sub> -Verfahren	
	Endbestimmung mit ICP-AES	Endbestimmung mit ICP-MS	Endbestimmung mit ICP-AES	Endbestimmung mit ICP-MS
Lithium	48 020	b)	40 890	b)
Natrium	770	b)	1 040	b)
Kalium	3 570	b)	5 130	b)
Beryllium	10	b)	20	b)
Magnesium	20	b)	a)	a)
Calcium	360	b)	a)	a)
Strontium	20	3,2	a)	a)
Barium	60	3,6	a)	a)
Scandium	80	1,4	a)	a)
Yttrium	170	0,4	a)	a)
Lanthan	550	1,5	a)	a)
Cer	2 340	3,1	a)	a)
Thorium	2 330	0,8	a)	a)
Uran	700	0,8	810	0,5
Titan	190	37	180	34
Zirkonium	a)	a)	430	6,1
Hafnium	a)	a)	1 100	3,1
Vanadium	360	73	390	28
Niob	a)	a)	3 160	1,3
Chrom	300	75	330	67
Molybdän	a)	a)	390	2,1
Wolfram	a)	a)	2 600	3,6
Mangan	70	6,4	100	6,6
Eisen	290	200	290	65
Cobalt	110	1,4	90	3,1
Nickel	1 290	37	1 340	34
Kupfer	140	7,3	180	3,0
Zink	90	14	110	6,2
Cadmium	a)	a)	410	1,3
Bor	a)	a)	120	b)
Aluminium	1 450	b)	1 640	b)
Gallium	2 630	1,5	2 500	1,3
Indium	3 060	2,4	3 920	1,2
Thallium	2 350	0,8	1 830	0,3
Germanium	2 410	7,4	2 410	2,8
Zinn	a)	a)	4 740	280
Blei	2 020	3,7	a)	a)
Phosphor	a)	a)	2 530	b)
Arsen	2 290	640	2 870	520
Antimon	1 820	3,7	1 690	1,2
Bismut	a)	a)	1 620	1,5
Selen	4 160	790	3 570	130

a) in SMT nicht quantitativ abtrennbar

b) mit Endbestimmungsmethode ICP-MS nicht bestimmt

aussetzung für eine kontaminationsfreie SMT ist. Sie hat den Nachteil, bei einer Endbestimmung mit ICP-MS die <sup>51</sup>V<sup>+</sup>-Detektion durch Bildung von <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>-Clusterionen zu erschweren. Nach Untersuchung verschiedenster Parameter (Säulendimensionierung, Ionenaustauschermenge, HCl-Konzentration, Flußrate, benö-

tigtes H<sub>2</sub>O-Elutionsvolumen, Volumenaufgabemenge) ergibt sich folgende Durchführungstechnik:

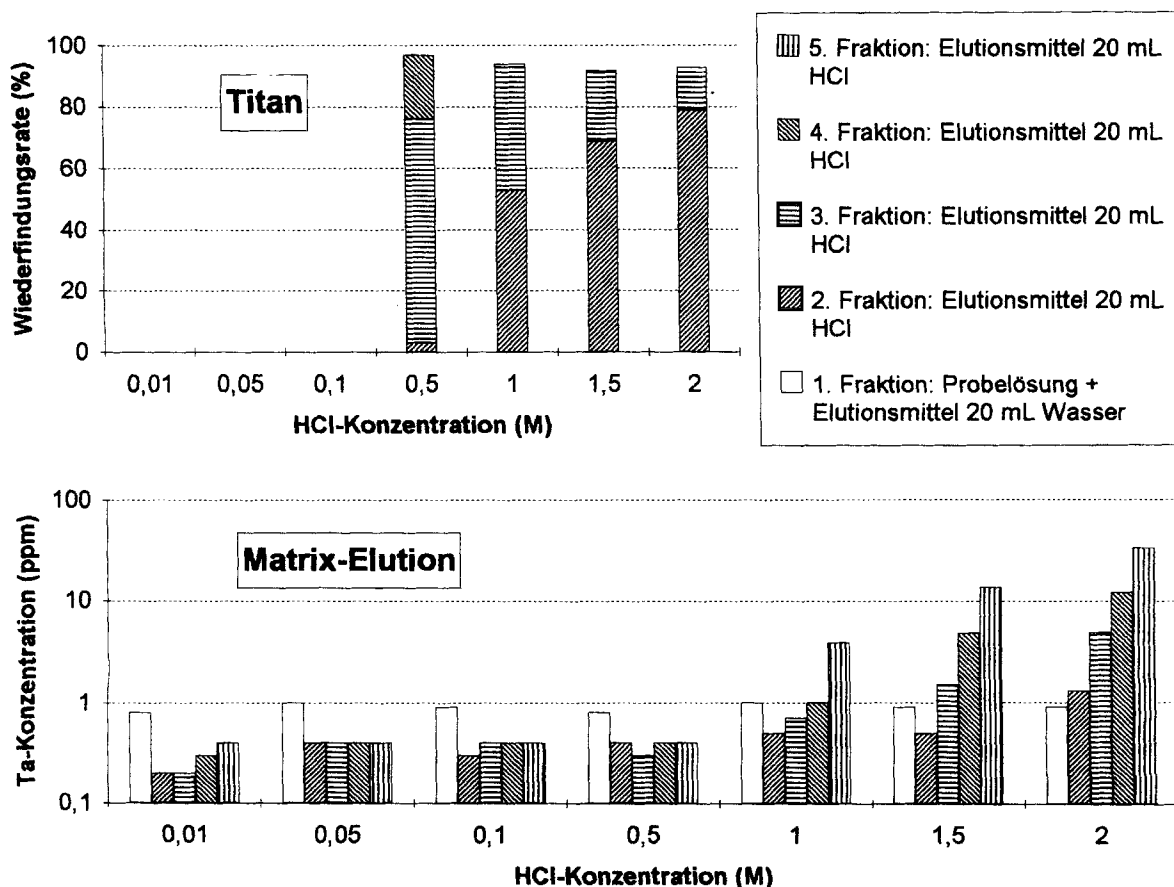
Es wird ein PE-Säulenkörper ( $\varnothing_{\text{innen}} = 8,6$  mm) mit 0,8 g (trocken) AG 1-X8 (Fa. Bio Rad) gefüllt (Packungshöhe ca. 30 mm), mit 25 mL HCl (1 M) konditioniert und mit 50 mL H<sub>2</sub>O neutral gewaschen. Zur SMT wird der

Aufschlußlösung ein Aliquot entnommen (entsprechend 100 mg Matrix) und auf den Ionenaustauscher gegeben. Anschließend werden 7,5 mL Wasser und 40 mL HCl (1M) als Elutionsmittel aufgegeben. Die Flußrate für die Probenaufgabe und die Elution beträgt 1,2 mL/Min. ohne Anlegen von Über- oder Unterdruck. Der Zeitbedarf für die SMT beträgt damit ca. 40 Min. Es wird eine Fraktion ( $V \approx 50$  mL) erhalten, nach Wägung erfolgt die Konzentrationsbestimmung der Analyten mit ICP-AES oder ICP-MS. Eine On-Line-Kopplung von Analytelution und Detektion ist prinzipiell möglich. Insgesamt können mit dieser Verfahrensweise mindestens 32 Elemente von der  $Ta_2O_5$ -Matrix abgetrennt werden. Als abtrennbar gelten Analyten, die bei Ermittlung der Wiederfindungsfunktion Werte von über 90% aufweisen. Insbesondere gelingt es, die vollständige erste Übergangsmetallreihe in einem Arbeitsgang zu erfassen. Die erreichbaren Verfahrensnachweisgrenzen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Probenlösung enthält eine Restkonzentration an Tantal von deutlich unter 1 ppm, dies entspricht einer Matrixabreicherung von über 99,9%. Nicht abtrennbare untersuchte Elemente bilden entwe-

der stark gebundene Fluorokomplexe (B, Zr, Hf, Nb, Mo, W) oder Chlorokomplexe (Cd, Sn, Bi) und werden nicht eluiert oder durch das Elutionsmittel am Austauscher fixiert.

#### *Einfluß ausgewählter Parameter auf das Elutionsverhalten von Matrix und Analyten*

Eine Verringerung der Ionenaustauschermenge zeigt, daß sich die in Form von Fluorokomplexen am Austauscher fixierte Matrix nur sehr langsam durch die Ionenaustauschersäule bewegt: Selbst eine Verringerung auf nur 0,25 g Ionenaustauscher (Ionenaustauschkapazität : Stoffmenge Ta = 1,8 :1) führt zunächst nur zu einem geringen Anstieg der Matrixkonzentration in der Probenlösung. Lediglich die von der Endbestimmungsmethode ICP-MS verlangte Matrixabreicherung erfordert die Verwendung von 0,8 g Ionenaustauscher. Eine Variation der verwendeten HCl-Konzentration zeigt, daß für eine zügige Elution von Titan als am langsamsten eluierender Analyt bei gleichzeitig guter Matrixabreicherung eine 1M HCl am besten geeignet ist (Abb. 1).

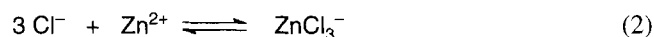
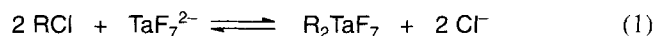


**Abb. 1** Elutionsverhalten von Titan (Analyt) und Tantal (Matrix) in SMT mit Anionenaustauscher AG1-X8 gegenüber Salzsäure als Elutionsmittel.

*Elutionsverhalten ausgewählter Analyten*

In Abb. 2 sind exemplarisch einige Elutionsprofile wiedergegeben. Das Elutionsprofil des Titans zeigt deutlich, daß dieser Zielanalyt das Gesamtelutionsvolumen der SMT limitiert. Aufgrund noch zu erläuternder langsamer Umkomplexierungsvorgänge ergibt sich eine breite Elutionsbande, die erst nach HCl-Zugabe beginnt. Ti wird im Probenaufgabeschritt also quantitativ als Fluorokomplex gebunden. Das Elutionsprofil des Vanadiums zeigt, daß sich ein Teil dieses Zielanalyten bereits im Effluat befindet, dementsprechend in der Probenaufgabelösung kationisch vorliegt. Die anionischen Komplexe des V werden sehr schnell durch die zugegebene HCl eluiert. Das Elutionsprofil des Mangans zeigt exemplarisch, daß in der Aufgabelösung kationisch vorliegende Elemente erwartungsgemäß bereits im Effluat erhalten werden. Die Elutionsprofile für die Zielanalyten Co, Ni, Cr, Cu und Fe nehmen denselben qualitativen Verlauf. Das Elutionsprofil des Zinks belegt, daß dieser Zielanalyt ausschließlich im H<sub>2</sub>O-Spülschritt eluiert wird. Zink findet sich nur in geringen Mengen im Effluat, weil es während der Probenaufgabe als Chlorokomplex gebunden wird (Gleichgewicht 2). Das Chlorid stammt aus der Konditionierung des Ionenaustauschers mit HCl und wird bei der gezielten Fixierung

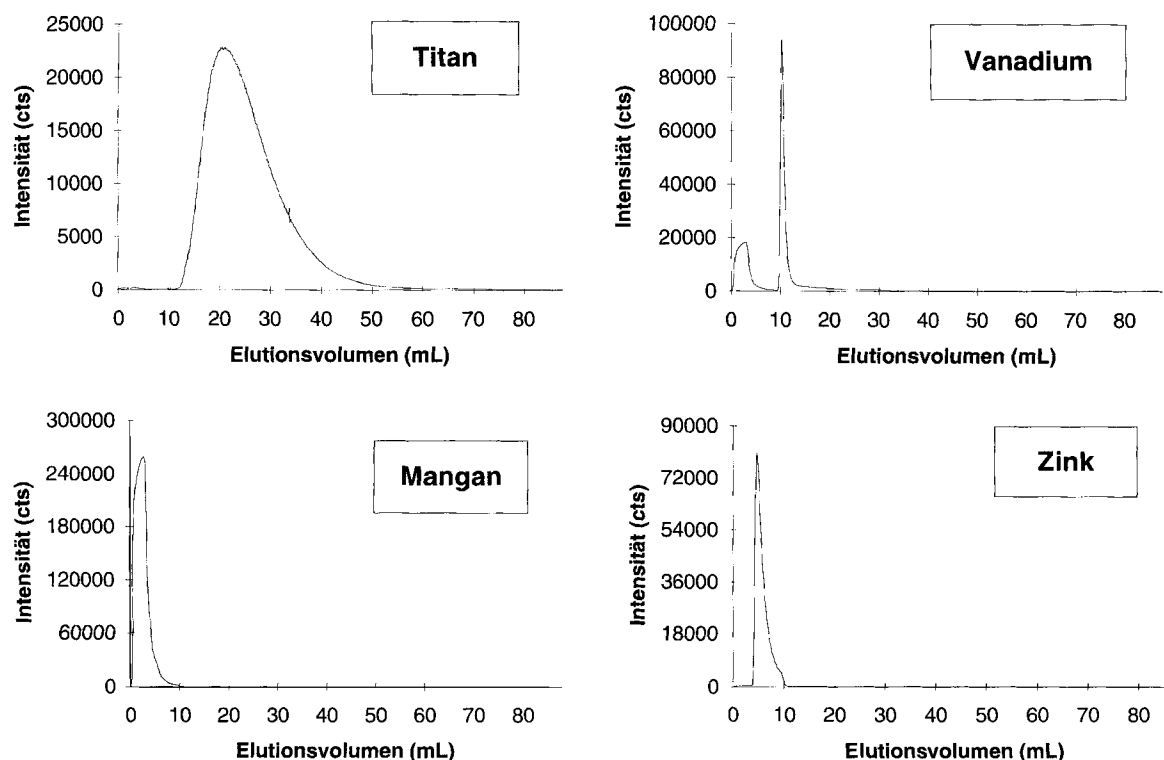
der Ta-Matrix freigesetzt (Gleichgewicht 1). Erst die Zugabe von Wasser verschiebt das Gleichgewicht 2 wieder nach links, womit Zn eluiert wird. Die gezielte HCl-Elution weiterer Analyten darf daher erst einsetzen, wenn Zink quantitativ mit Wasser eluiert ist. Experimente führen zur benötigten Menge von 7,5 mL H<sub>2</sub>O.



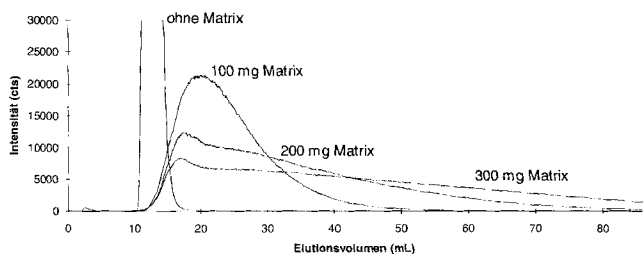
(R für Austauschermatrix)

*Matrixeinfluß auf die Analytelution*

Ein experimenteller Befund überraschte zunächst: Während andere Analyten bei sonst gleichen experimentellen SMT-Bedingungen auch aus 500 mg Matrix quantitativ abgetrennt werden können, sinkt die Wiederfindung des Titans mit steigender Matrixmenge stark ab. Die Matrixabreicherung verschlechtert sich dagegen kaum. Ursache ist ein Matrixeinfluß während der Elution, der sich mit entsprechenden On-line-Messungen verdeutlichen (Abb. 3) und mit Hilfe bekannter Gleichgewichte auch des Tantals wie folgt qualitativ erklären

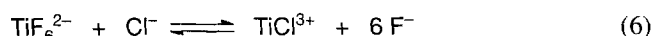
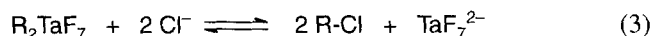


**Abb. 2** Elutionsprofile einiger Analyten in SMT (HCl-Verfahren) mit Anionenaustauscher AG1-X8. Nähere Angaben: Siehe Text.



**Abb. 3** Elutionsverhalten des Ti gegenüber HCl (1M) als Elutionsmittel in SMT mit Anionenaustauscher AG1-X8 in Abhängigkeit von der eingesetzten Matrixmenge ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Ti-Signal "ohne Matrix" zur besseren Übersichtlichkeit nicht vollständig dargestellt (erreicht ca. 146000 cts).

läßt: Für Ta als gesichert gilt die Existenz von z.B.  $\text{TaOF}_5^{2-}$  und  $\text{TaOF}_6^{3-}$  (bei niedrigen HF-Konzentrationen),  $\text{TaF}_6^-$  und  $\text{TaF}_7^{2-}$  (bei mittleren HF-Konzentrationen) und  $\text{TaF}_8^{3-}$  (bei hohen HF-Konzentrationen) [18]. Alle genannten Spezies stehen miteinander im Gleichgewicht, wobei allerdings nähere Angaben zu den Existenzbereichen der Komplexe in der Literatur nicht zu finden sind. Der Austauscher liegt damit nach Probenaufgabe nicht in der "Chlorid-Form" vor, in die er zunächst überführt worden war, sondern tatsächlich in "TaF<sub>x</sub>-Form" oder "Pseudo-Fluorid-Form". Es überrascht daher nicht, daß die Matrixbelastung Einfluß auf das Elutionsverhalten haben kann, was vereinfacht an den Gleichgewichten 3 bis 6 verdeutlicht wird:



Ta wird zunächst als Fluorotantalat am Austauscher gebunden, kann mit  $\text{Cl}^-$  (Elutionsmittel) aber auch gemischte Chloro-Fluorokomplexe ( $\text{TaCl}_x\text{F}_y^{5-x-y}$ ) und Chlorokomplexe (z.B.  $\text{TaCl}_6^-$ ) bilden [18], welche ebenfalls am Austauscher gebunden werden (Gleichgewichte 3 und 4). Insgesamt wirken die primär gebildeten Fluorotantalate demnach als latente Fluoridquelle während der Elution der Analyten. Titan soll entsprechend den Gleichgewichten 5 und 6 von HCl eluiert werden. Das latent freigesetzte Fluorid verzögert die Elution des Titans jedoch erheblich, indem sich die Gleichgewichte aufgrund der hohen relativen Stabilität von Fluorotitanaten gegenüber Chlorotitanaten nach links verschieben.

Schon diese nur auf jeweils eine Spezies beschränkte genauere Betrachtung des Elutionssystems macht deutlich, daß eine quantitative Beschreibung der Vorgänge in diesem System aufgrund der Vielzahl der beteiligten Gleichgewichte sehr schwierig ist. Zudem erkennt man, daß die Verteilungskoeffizienten der isolier-

ten Fluoro- und Chlorokomplexe des Ti und des Ta das System nicht genau beschreiben können.

Die für die Titanelution maßgeblichen Gleichgewichte weisen eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit auf: Eine Erwärmung des Ionenaustauschers und des Elutionsmittels auf 50 °C (ursprünglich 20 °C) verringert das benötigte Elutionsvolumen von 50 auf 35 mL, wie entsprechende On-line-Messungen zeigen. Andere Analyten zeigen diese Temperaturabhängigkeit im Elutionsverhalten nicht, während die Matrix nach Temperaturerhöhung nur unwesentlich stärker eluiert wird als unter Normalbedingungen.

### SMT für $\text{Ta}_2\text{O}_5$ auf Anionenaustauscherbasis: HF/ $\text{HNO}_3$ -Verfahren

#### Theoretischer Ansatz und Verfahrensweise

$\text{HNO}_3$  und HF sind als Reagenzien in einer SMT sehr gut geeignet, weil sie durch Oberflächendestillation relativ leicht zu reinigen sind und in der ICP-MS nur vergleichsweise geringe Probleme bereiten. Die alleinige Verwendung von HF als Elutionsmittel ergibt wie erwartet keine Verbesserung gegenüber dem HCl-Verfahren, da insbesondere die refraktären Analyten durch ihre Fluorokomplexbildungstendenz am Austauscher gebunden und nicht eluiert werden. Entsprechend den relativen Selektivitäten gegenüber dem verwendeten Ionenaustauscher AG1-X8 wirkt  $\text{HNO}_3$  stärker eluierend als HCl auf Analyt- und Matrixkomplexe. Im Experiment kann jedoch keine  $\text{HNO}_3$ -Konzentration gefunden werden, bei der die Elution der Analyten quantitativ erfolgt und die Matrixelution gering genug ist, um eine Endbestimmung mit ICP-MS vornehmen zu können.

Demgegenüber sind HF/ $\text{HNO}_3$ -Gemische für die Elution gut geeignet: Neben die eluierende Wirkung der  $\text{HNO}_3$  tritt dann die komplexierende Wirkung der HF, womit die meisten refraktären Analyten von der  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Matrix abgetrennt werden können. Nach Untersuchung verschiedenster Parameter (s.o.) ergibt sich folgende Durchführungstechnik:

Es wird ein PE-Säulenkörper ( $\varnothing_{\text{innen}} = 8,6 \text{ mm}$ ) mit 0,5 g (trocken) AG 1-X8 (Fa. Bio Rad) gefüllt (Packungshöhe ca. 20 mm), mit 25 mL HCl (1M) konditioniert und mit 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  neutral gewaschen. Zur SMT wird der Aufschlußlösung ein Aliquot entnommen (entsprechend 100 mg Matrix) und auf den Ionenaustauscher aufgegeben. Anschließend werden 7,5 mL Wasser und 40 mL HF/ $\text{HNO}_3$ -Gemisch (0,5M/0,5M) als Elutionsmittel aufgegeben. Die Flußrate für die Probenaufgabe und die Elution beträgt ca. 1,7 mL/Min. ohne Anlegen von Über- oder Unterdruck. Der Zeitbedarf für die SMT beträgt damit ca. 30 Min. Es wird eine Fraktion ( $V \approx 50 \text{ mL}$ ) erhalten, nach Wägung erfolgt die Konzentrationsbestimmung der Analyten mit ICP-AES oder

ICP-MS. Eine On-Line-Kopplung von Analytelution und Detektion ist möglich.

Insgesamt können mit dieser Verfahrensweise mindestens 32 Elemente von der  $Ta_2O_5$ -Matrix abgetrennt werden. Insbesondere gelingt es, fast alle refraktären Analyten (auch Nb) in nur einem Arbeitsgang zu erfassen. Die erreichbaren Verfahrensnachweisgrenzen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Probenlösung enthält eine Restkonzentration an Tantal von deutlich unter 1 ppm, dies entspricht einer Matrixabreicherung von über 99,9%. Die nicht eluierbaren untersuchten Elemente (Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Th, Pb) bilden alle mehr oder weniger schwerlösliche Fluoride und können aufgrund der Anwesenheit von Fluorid nicht aus dem Ionenaustauscher ausgetragen werden.

#### Einfluß der Zusammensetzung des HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisches auf Analyt- und Matrixelution

Mit Ausnahme des Thoriums werden alle refraktären Analyten vollständig eluiert, wenn im Gemisch wenigstens 0,5M HF und 0,5M HNO<sub>3</sub> enthalten sind. Exemplarisch ist in Abb. 4 das Elutionsverhalten des Mo dargestellt.

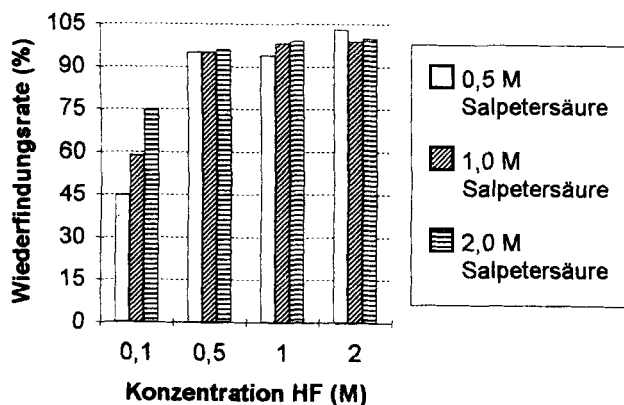
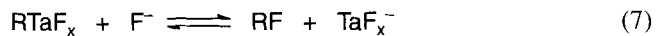


Abb. 4 Elutionsverhalten des Molybdäns (andere refraktäre Analyten sehr ähnlich) in SMT mit Anionenaustauscher AG1-X8 gegenüber HF/HNO<sub>3</sub>-Gemischen als Elutionsmittel. Volumen der Meßlösung: ca. 50 mL.

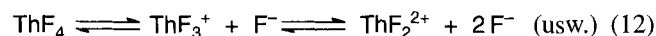
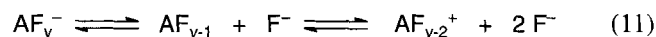
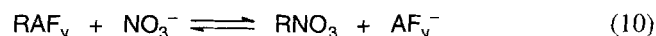
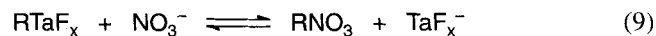
gestellt. Die anderen refraktären Analyten (Ausnahme: Th) verhalten sich ähnlich. Die Elutionsvorgänge mit diesem Gemisch lassen sich phänomenologisch folgendermaßen skizzieren: Es wird davon ausgegangen, daß die betrachteten refraktären Metalle (Analyten wie Matrix) Fluorokomplexe bilden. Nach der Probenaufgabe (flußsaure Lösung) sind diese am Anionenaustauscher gebunden. Eine Elution mit HF gelingt nicht, da F<sup>-</sup> entsprechend den Gleichgewichten 7 und 8 allein nur wenig eluierend auf die gebundenen Fluorotantalate wirkt.



(R für Austauschermatrix, A für Analyt)

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wirkt unabhängig von der Gegenwart freien Fluorids auf die sehr stabilen Fluorotantalate nicht oder wenig eluierend (Gleichgewicht 9). Dagegen werden die weniger stabilen Fluorokomplexe der refraktären Analyten von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> verdrängt (Gleichgewicht 10). Diese dissoziieren schrittweise, wobei zunächst ungeladene Spezies entstehen können (Gleichgewicht 11), die nicht aus dem Austauscher ausgetragen werden und zur nicht-quantitativen Wiederfindung des Analyten führen können. Bei weiterer Dissoziation können auch positive Spezies entstehen, die leicht eluiert werden (Gleichgewicht 11). Die Dissoziationsvorgänge verlaufen nur schleppend, so daß die meisten refraktären Analyten von HNO<sub>3</sub> auch in Abwesenheit von F<sup>-</sup> nicht vollständig eluiert werden.

Th wird von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> als Elutionsmittel quantitativ erfaßt, sofern kein freies Fluorid vorhanden ist. Das schwerlösliche Thoriumfluorid (welches nicht aus dem Austauscher ausgetragen wird) dissoziiert nach (Gleichgewicht 12); die entstehenden kationischen Th-Verbindungen passieren den Anionenaustauscher ungehindert.



In Anwesenheit von freiem Fluorid neben NO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Elutionsmittel wird die gleichionige Verdrängung der Matrix- und Analyt-Fluorokomplexe (Gleichgewichte 9 und 10) nicht beeinflusst, wohl aber die Dissoziation nach Gleichgewicht 11 zum Analyt-Fluorokomplex nach links verschoben. Dieser konkurriert dann mit NO<sub>3</sub><sup>-</sup> um freie Austauscherplätze. Dabei wird das entsprechende Gleichgewicht 10 kaum verschoben, da Konzentration und Stoffmenge der Analyt-Fluorokomplexe gering gegenüber dem Nitrat als Elutionsmittel sind. Daher verbleiben die Analyt-Fluorokomplexe in der Lösung und werden eluiert. Außerdem verschiebt freies Fluorid im Elutionsmittel die Gleichgewichte 12 nach links, wodurch Th als schwerlösliches ThF<sub>4</sub> nicht mehr aus dem Austauscher ausgetragen werden kann.

#### Vergleich der vorgestellten Verfahrensweisen

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der beiden Spuren-Matrix-Trennungen auf Anionenaustauscherba-



sis. Wesentliche Unterschiede liegen in den Analytlisten: Im HF/HNO<sub>3</sub>-Verfahren werden mehr refraktäre Analyten (Ausnahme: Th) als im HCl-Verfahren erfaßt. Im HCl-Verfahren ist dagegen auch eine Reihe von Analyten abtrennbar, die schwerlösliche Fluoride bilden. Insgesamt können jeweils mindestens 32 Elemente nach der SMT bestimmt werden. Da sich die Analytlisten teilweise überschneiden, werden von den beiden Verfahren insgesamt mindestens 42 Elemente erfaßt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Lanthanoiden darf zudem vermutet werden, daß im HCl-Verfahren neben La und Ce auch die anderen Lanthanoiden abtrennbar sind. Als quantitativ abtrennbar gelten dabei Analyten, deren Wiederfindungsrate > 90% beträgt. Die auf die Matrix bezogenen Verfahrensnachweisgrenzen unter den unten genannten Meßbedingungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Der Zeitaufwand des HF/HNO<sub>3</sub>-Verfahrens ist aufgrund der höheren Flußrate (ca. 1,7 mL/Min.) mit ca. 30 Min. etwas geringer als der des HCl-Verfahrens (ca. 40 Min. bei einer Flußrate von ca. 1,2 mL/Min.). Zeitlich limitierend für die Gesamtverfahren ist jedoch der Druckaufschluß der Matrix.

Ferner sollten die Verfahren hinsichtlich der Ergebnisse mit den angewendeten Endbestimmungsmethoden verglichen werden. Die ICP-AES liefert in beiden vorgestellten SMT-Verfahren auf Anionenaustauscherbasis vergleichbare Verfahrensnachweisgrenzen im unteren bis untersten ppm-Bereich (unter 3 000 ng/100 mg Matrix). Da in der ICP-AES auch höhere Restmatrixkonzentrationen in der Meßlösung akzeptiert werden können, sind diese Werte weiter optimierbar durch Verwendung stärker eluierend wirkender Säuren. Für die ICP-MS stellen die erhaltenen Säure- und Matrixkonzentrationen in den Meßlösungen unter Routinebedingungen dagegen zum Teil Maximalbelastungen für das Gerät dar, so daß höhere Säurekonzentrationen nicht eingesetzt werden sollten. Insgesamt ergeben sich mit ICP-MS in beiden vorgestellten SMT-Verfahren Nachweisgrenzen im mittleren bis unteren ppb-Bereich (unter 10 ng/100 mg Matrix). Diese sind um 2 bis 3 Zehnerpotenzen niedriger als die mit der ICP-AES erzielten. Die erheblich besseren Werte für die ICP-MS gegenüber der ICP-AES gelten allerdings nicht für einige der im Rahmen dieser Untersuchungen wichtigen Analyten und refraktären Analyten: Für Ti, V, Cr, Fe und Ni werden mit ICP-MS nur Verbesserungen um etwa den Faktor 10 gegenüber der ICP-AES beobachtet. Auf die Ursachen sei kurz eingegangen, wobei jeweils die Isotope angegeben sind, mit denen die besten Ergebnisse erzielt werden:

Die Bestimmung des Fe ist ein prinzipielles Problem der ICP-MS, da das Hauptisotop (<sup>56</sup>Fe) durch <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>-Clusterionen gestört ist. Das Problem tritt in beiden hier vorgestellten Verfahren gleichermaßen auf. Die Bestim-

mung des <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> ist ebenfalls prinzipiell erschwert, da der Untergrund durch <sup>36</sup>Ar<sup>16</sup>O<sup>+</sup>- und <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C<sup>+</sup>-Clusterionen angehoben ist. Diese Untergrundanhebung wird in beiden Verfahren in etwa gleichem Umfang beobachtet. Die Bestimmung des <sup>58</sup>Ni ist durch Untergrundanhebung (Ni aus Gerätebauteilen, z.B. Ni-Konen) erschwert, sie tritt in beiden vorgestellten Verfahren in gleicher Größenordnung auf. Die Verfahrensnachweisgrenzen des Ti sind mit ICP-MS für beide Verfahren relativ schlecht (ca. 35 ng/100 mg Matrix) im Vergleich zur ICP-AES (ca. 180 ng/100 mg Matrix). Verantwortlich gemacht wird dafür ein Restschwefelgehalt der in der SMT verwendeten oberflächendestillierten Säuren. Dieser bildet im Plasma <sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>+</sup>-Clusterionen (<sup>32</sup>S und <sup>16</sup>O sind jeweils Hauptisotope mit über 90% Anteil), die den Untergrund für das Hauptisotop des Titans (<sup>48</sup>Ti, 93%) erheblich anheben. Die Bestimmung des <sup>51</sup>V ist durch Bildung von <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O<sup>+</sup>-Clusterionen erheblich erschwert. Chlorid wird insbesondere durch die vorgeschlagenen SMT-Verfahren in das Plasma eingebracht. Werden niedrige Nachweisgrenzen verlangt, sollte das HF/HNO<sub>3</sub>-Verfahren verwendet werden. In diesem Fall gerät deutlich weniger Chlorid in die Meßlösung, da in diesem Verfahren Cl<sup>-</sup> nur als Konditionierungsmittel für den Anionenaustauscher verwendet wird. Die Verfahrensnachweisgrenze ist wenigstens um den Faktor zwei besser als für das HCl-Verfahren.

Ferner ist die Bestimmung aller Elemente mit niedrigen Massen (bis etwa 40 amu) aufgrund verschiedenster Clusterionenbildung mit dem ICP-MS erheblich erschwert, so daß diese Massenbereiche hier nicht gemessen wurden.

## Zusammenfassung und Ausblick

Derzeit sind verschiedene multielementfähige Spuren-Matrix-Trennungen für Refraktärmetalle und deren Verbindungen bekannt. Die jüngsten Entwicklungen basieren auf Kationenaustauschverfahren. Dabei enthalten die Aufschlußlösungen die Matrix als Fluoro- oder Fluoro-Oxo-Komplexe, wodurch kationische Spuren abgetrennt und angereichert werden können. Auf diesem Wege sind zwar über 20 Analyten bestimmbar, dem Matrixelement chemisch ähnliche Elemente werden aber nicht erfaßt, da diese in der Aufschlußlösung ebenfalls anionisch vorliegen. Daher wurden hier neue Prinzipien für naßchemische SMT untersucht und Verfahren auf Anionenaustauscherbasis entwickelt, die bei höchster Multielementfähigkeit (n > 30) erstmals auch eine Abtrennung von refraktären Spurenverunreinigungen von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ermöglichen. Die Verfahren zeichnen sich durch einfachsten apparativen Aufwand aus, beschränken sich auf die Verwendung der leicht hochrein erhältlichen Reagenzien HCl, HNO<sub>3</sub>, HF und H<sub>2</sub>O, er-

möglichen eine Endbestimmung mit z.B. ICP-AES und ICP-MS unter Routinebedingungen und sind leicht kalibrierbar. Um geringe Säulendimensionierungen, Zeit- und Reagenzienbedarf sicherstellen zu können, wird die zu untersuchende Probe nach dem auch als Homogenisierungsschritt aufzufassenden Aufschluß (500 mg) aliquotiert (100 mg) und anschließend dem Ionenaustausch im Säulenverfahren unterzogen. Da die Entwicklung der SMT die Anforderungen der ICP-MS hinsichtlich niedriger Matrix- und Säurebelastungen berücksichtigt, führt deren hohe apparative Empfindlichkeit zu Verfahrensnachweisgrenzen im mittleren bis unteren ppb-Bereich (bezogen auf die Matrix). Exemplarisch für die Leistungsfähigkeit der Verfahren ist die Verfahrensnachweisgrenze von 1,3 ng Nb/100 mg in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu nennen (entspricht 13 ppb), die hier unter Multielementbedingungen erreicht wird.

Die vorgestellten Verfahren bieten ein hohes Automatisierungspotential aufgrund der angewendeten Säulentechnik. Durchgeführte On-Line-Messungen zur Aufklärung des Elutionsverhaltens von Analyten weisen darauf hin, daß die direkte Kopplung von SMT und Detektion möglich ist. Dies sollte zu einer weiteren Absenkung der Verfahrensnachweisgrenzen für einzelne refraktäre Analyten führen, da diese innerhalb verschiedener Bereiche des bisherigen Elutionsvolumens (ca. 50 mL) eluiert werden.

Insgesamt zeigt sich, daß naßchemische Spuren-Matrix-Trennungen bei gezielter Nutzung wohl bekannter Komplexierungsvorgänge auch bei schwierigen Trennungsproblemen wie refraktären Analyten in refraktären Matrices zu Multielementverfahren führen können. Die Verfahren geben daher zu der Hoffnung Anlaß, auch für andere refraktäre Matrices ähnlich leistungsfähige SMTs entwickeln zu können.

Die Publikation beruht auf Teilen der Dissertation von M. Opitz [9]. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

### Endbestimmungsgeräte

Simultanes ICP-AES-Gerät: Spectroflame P (Spectro Analytical Instruments, Kleve); Brenner nach Fassel, Plasmaparameter: Leistung 1260 W, äußeres Gas 12 L/Min., mittleres Gas 0,65 L/Min., inneres Gas 0,85 L/Min.; Zerstäuberkammer nach Scott, Cross-flow-Zerstäuber, Probenaufnahmerate (über peristaltische Pumpe) 2,0 mL/Min.

Sequentielles ICP-AES-Gerät: JY 38+ (Jobin Yvon Instruments); Brenner nach Fassel, Plasmaparameter: Leistung 1200 W, äußeres Gas 12 L/Min., mittleres Gas 0,8 L/Min., inneres Gas 0,35 L/Min., Coatergas 0,3 L/Min.; Zerstäuberkammer nach Scott, V-Spalt-Zerstäuber, Probenaufnahmerate (über peristaltische Pumpe) 1,3 mL/Min.

ICP-MS-Gerät: Fisons PlasmaQuad II+ (Fisons Instruments); Brenner nach Fassel, Plasmaparameter: Leistung 1350 W, äußeres Gas 15 L/Min., mittleres Gas 0,7 L/Min., inneres Gas 1,0 L/Min.; Zerstäuberkammer nach Scott, V-Spalt-Zerstäuber, Probenaufnahmerate (über peristaltische Pumpe) 0,8 mL/Min.; Interface: Sampler- und Skimmerblende aus Reinstnickel, Samplingtiefe Torch-Sampler 10 mm, Abstandsring Sampler-Skimmer 3 mm, Sampleröffnung (Ø) 3 mm, Skimmeröffnung (Ø) 0,75 mm; Meßparameter: Scan-Modus, Massenbereich 5–250 amu, 2048 Kanäle, 100 Scans, Verweilzeit 320 µs, Interner Standard (<sup>103</sup>Rh).

### Apparaturen

SMT-Apparatur: Kunststoffsäule mit Ø<sub>innen</sub> = 8,6 mm. On-line-Kopplung an simultanes ICP-AES-Gerät über Anschluß des Kunststoffschlauches der peristaltischen Pumpe an Säulenausgang. Geschlossene Apparatur zur Vermeidung von Kontaminationen bei off-line-Arbeitsweise in Eigenbau.

Druckaufschlußgerät: DAB II (Fa. Berkhof) mit PTFE-Einsatz (25 mL).

### Materialien und Reagenzien

Anionenaustauscher AG1-X8 (Fa. Bio Rad), Korngröße 200–400 mesh.

Kationenaustauscher AG50W-X8 (Fa. Bio Rad), Korngröße 200–400 mesh.

Säuren (HF, HCl und HNO<sub>3</sub>) durch Oberflächendestillation gereinigt.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulver (Fa. H.C. Starck, Chargen-Nr. 930910 und unbekannt).

### Bestimmung der Wiederfindungsfunktionen

0,5 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Dotierung mit 500 bzw. 1000 µg je Element, Aliquotierung (1/5) und Aufarbeitung des Aufschlusses, Durchführung von vier unabhängigen SMT je Konzentrationsstufe.

### Bestimmung der Nachweisgrenzen (Schnellschätzung nach DIN 32645, Leerwertmethode)

ICP-AES: Für Bestimmung der Untergrundwerte Durchführung von 8 SMT ohne Matrix. Zur Ermittlung der Empfindlichkeit des Gerätes für HCl-Verfahren Kalibration mit Analyt-Maximalkonzentration von 4 ppm in Lösung aus 1 mL HF (48%), 40 mL HCl (1M) und 50 ng Ta (aus Standardlösung) in 50 mL. Zur Ermittlung der Empfindlichkeit des Gerätes für HF/HNO<sub>3</sub>-Verfahren Kalibration mit Analyt-Maximalkonzentration von 4 ppm in Lösung aus 1 mL HF (48%), 40 mL HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch (je 0,5M) und 50 ng Ta (aus Standardlösung) in 50 mL.

ICP-MS: Identisch mit der Durchführung für ICP-AES bei Analyt-Maximalkonzentrationen von 10 ppb.

## Literatur

- [1] J. Lange, Rohstoffe in der Glasindustrie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1993
- [2] H. M. Ortner, W. Blödorn, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, V. Krivan, A. Virag, P. Wilhartitz, G. Wünsch, Kontakte (Darmstadt) 3 (1988) 38

- [3] W. Vogel, *Glaschemie*. Springer-Verlag, Berlin 1992, 249
- [4] S. T. G. Anderson, R. V. D. Robert, H. N. Farrer, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 1195
- [5] R. Christians, Dissertation, Universität Hannover 1993
- [6] V. Krivan, R. Hausbeck, P. Wilhartitz, R. Krismer, H. M. Ortner, *Fresenius J. Anal. Chem.* **341** (1991) 550
- [7] J. Stummeyer, S. Kittel, G. Wünsch, *Anal. Chim. Acta* **258** (1992) 329
- [8] G. Wünsch, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **254** (1991) 45
- [9] M. Opitz, Dissertation, Universität Hannover 1995
- [10] T. Schnatzke, Dissertation, Universität Hannover 1992
- [11] W. Blödorn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41** (1993) 1252
- [12] G. Wünsch, *J. Prakt. Chem.* **336** (1994) 319
- [13] W. Blödorn, J. Luck, *Fresenius J. Anal. Chem.* **343** (1992) 705
- [14] G. Tölg, *Anal. Chim. Acta* **283** (1993) 3
- [15] T. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982) 1824
- [16] T. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 802
- [17] J. I. Kim, H. Lagally, H.-J. Born, *Anal. Chim. Acta* **64** (1973) 29
- [18] J. Korkisch, *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, Vol. IV. CRC Press, Boca Raton 1989, S. 257
- [19] E. Högfeldt, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part A: Inorganic Ligands*. In: IUPAC Chemical Data Series No. 21. Pergamon Press, Oxford 1982, S. 191, 206

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. Gerold Wünsch  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstr. 9  
D-30167 Hannover