

Projectnr. 505.0500*

Ontwikkeling methoden van onderzoek voor het aantonen en bepalen van diverse zware metalen en spoorelementen.

Rapport 94.13

mei 1994

ELEMENTANALYSE IN PLANTAARDIG MATERIAAL MET BEHULP VAN ICP-AES EN GFAAS NA
MICROGOLFOVEN-ONTSLUITING

H.Heskamp, ing. H.J. Horstman en ir. L.G.M.Th. Tuinstra

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-75400
Telefax 08370-17717

Copyright 1994, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

auteur(s)

projectleider

programmameiders

public relations + secretariaat (2x)

bibliotheek (4x)

leesplanken (2x)

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Milieu, Kwaliteit en Voeding

Directie Wetenschap en Technologie

ABSTRACT

Elementanalyse in plantaardig materiaal met behulp van ICP-AES en GFAAS na microgolfoven-ontsluiting

ICP-AES and GFAAS analysis of vegetable matter after microwave-aided dissolution (in Dutch)

Report 94.13

May 1994

H. Heskamp, ing. H.J.Horstman, ir. L.G.M.Th. Tuinstra

DLO-State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)

PO Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands

19 pages, tables.

A multi-element analysis procedure for the determination of metals in vegetable matter was developed for ICP-AES and GFAAS. Dissolution of samples was achieved using a wet-ashing procedure (HNO_3) with microwave induced heating.

Using the ICP-AES each analyse was evaluated at two different emission-lines, as a build-in check on spectral interferences resulting from the matrix. The results of recovery-experiments and analysis of Standard Reference Material were satisfying. Validation of the procedure was done by participation in the bimonthly International Plant-analytical Exchange Programme. Comparison of results showed good inter laboratory agreement for most analyses.

Keywords: ICP-AES, GFAAS, metals, vegetable matter, multi-element

INHOUD	<u>blz</u>
1 INLEIDING	1
2 MATERIAAL EN METHODE	2
2.1 Materiaal	2
2.1.1 Apparatuur	2
2.1.2 Chemicaliën	2
2.1.3 Reagentia	3
2.2 Methode	3
2.2.1 Ontsluitingsprocedure	3
2.2.2 Meetmethoden grafietoven	4
2.2.3 Meetmethode ICP-AES	9
3 RESULTAAT EN DISCUSSIE	11
3.1 Bepaling detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen	11
3.2 Resultaten grafietoven-metingen	17
3.3 Resultaten ICP-AES-metingen	17
4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN VOOR TOEKOMSTIG ONDERZOEK	18
LITERATUUR	19

1 INLEIDING

In het kader van de ontwikkeling van meetmethoden voor metalen en spoorelementen in biologische matrices is de inzetbaarheid van de ICP-AES en GFAAS (Inductief Gekoppeld Plasma-Atomaire Emissie Spectrometer respectievelijk Grafietoven Atomaire Absorptie Spectrometer) voor de bepaling van metalen en spoorelementen in plantaardig materiaal onderzocht.

Er is gekozen voor het ontwikkelen van een multi-element methode voor ICP-AES vanwege de voordelen die deze techniek biedt ten opzichte van de conventionele vlam-AAS, zoals een groter lineair bereik, de mogelijkheid van geautomatiseerde meting en data-verwerking en de mogelijkheid om een aantal verschillende elementen in één analysegang in een extract te bepalen. Bij een voldoende monsteraanbod kan een en ander tot aanmerkelijke tijdsbesparing leiden. Ook kunnen elementen als P en Mo, die niet of slechts zeer moeizaam gemeten kunnen worden met de vlam-AAS, met ICP-AES wel worden bepaald.

Voor routinematig gebruik is een methode ontwikkeld voor het bepalen van Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P, Zn, Pb, Ni, Co en Cd. In plantaardig materiaal liggen echter de gehalten Pb, Ni, Co en Cd op dermate lage niveaus (ppb-bereik) dat de gevoeligheid van ICP-AES (en vlam-AAS) onvoldoende is. Daarom is voor de bepaling van deze elementen uitgeweken naar de Grafietoven-AAS.

Bij het ontwikkelen van een multi-element-methode voor ICP-AES dient voor wat betreft de instrumentele parameters gezocht te worden naar een voor de diverse elementen aanvaardbaar compromis. De vier criteria voor optimale meetomstandigheden voor multi-elementanalyse zijn:

- 1) de achtergrond/signaal-verhouding (BEC-waarde) voor de diverse elementen;
 - 2) de verhouding tussen de emissie van de Zink-emissielijn bij 206,200 nm en de Calcium-atoomlijn bij 422,673 nm, de zogenaamde Zink/Calcium-ratio;
 - 3) de relatieve standaarddeviatie van de Zink-emissie bij 206,200 nm;
 - 4) de absolute standaarddeviatie van de achtergrond bij het zink-emissiesignaal bij 206,200 nm.
- (Lit.5.2)

Het eerste criterium is bepalend voor de detectielimiet van het element bij de betreffende emissielijn. De volgende drie criteria zijn indicaties voor het functioneren van het monsterintroductiesysteem in samenhang met de uitlijning van het optisch gedeelte van de ICP-AES.

In de ICP-AES software is een aantal testprocedures aanwezig met behulp waarvan op eenvoudige wijze kan worden vastgesteld of het systeem aan de gestelde criteria voldoet.

Omdat van de meeste matrices de samenstelling niet bekend is, wordt ter controle op spectrale interferenties elk element bij twee verschillende golflengtes gemeten. Dit zorgt ervoor dat geen foutieve resultaten veroorzaakt door piekoverlap ontstaan zonder dat vooraf elke matrix uitvoerig gecontroleerd moet worden.

De noodzaak voor het gebruik van een interne standaard om voor fluctuaties in de verstuiver-unit te corrigeren is ondervangen door een V-grooveverstuiver te installeren. Dit type verstuiver is minder gevoelig voor variaties in zout- en zuurgehalte van de meetoplossingen dan de conventionele cross-flow-nebulizer.

Bij bepalingen met de Grafietoven-AAS is gebruik gemaakt van aanwezige methoden die oorspronkelijk voor analyses in destruaten van dierlijk materiaal (organen, vlees, vis) zijn ontwikkeld. Daar waar dit nodig bleek, zijn enkele verbeteringen in de methodes aangebracht.

Teneinde de ontwikkelde methodes voor ICP-AES en GFAAS te valideren zijn monsters onderzocht uit het International Plant-analytical Exchange programma (IPE). Dit is een tweemaandelijks ringonderzoek voor diverse elementen in plantaardig materiaal.

2 MATERIAAL EN METHODE

2.1 Materiaal

2.1.1 Apparatuur

2.1.1.1 Grafietoven Atomaire Absorptie Spectrometer, PE 3030 met Zeeman achtergrondcorrectie systeem

2.1.1.2 Inductief Gekoppeld Plasma Atomaire Emissie Spectrometer, PE 6000 systeem

2.1.1.3 Microgolfoven MDS-81 D, 600 W vermogen, CEM-company

2.1.1.4 PTFE-ontsluitingsvaten, met ontluchtingssysteem, CEM-company

2.1.1.5 Capping Station, voor PTFE-vaten (2.1.1.4), CEM-company

2.1.2 Chemicaliën

2.1.2.1 Salpeterzuur 65%, 1,40 g/ml, supra pur, Merck nr. 441.1000

2.1.2.2 Gedemineraliseerd water, minimale specifieke weerstand 10 MΩ cm

2.1.2.3 Standaard Elementoplossing: Aluminium 1000 ppm, BDH nr. 14031

2.1.2.4 Standaard Elementoplossing: Boor 5000 ppm, BDH nr. 9923

2.1.2.5 Standaard Elementoplossing: Calcium 1000 ppm, BDH nr. 14136

2.1.2.6 Standaard Elementoplossing: Koper 1000 ppm, BDH nr. 14139

2.1.2.7 Standaard Elementoplossing: Cadmium 1000 ppm, BDH nr. 14135

2.1.2.8 Standaard Elementoplossing: Cobalt 1000 ppm, BDH nr. 14138

2.1.2.9 Standaard Elementoplossing: IJzer 1000 ppm, BDH nr. 14140

2.1.2.10 Standaard Elementoplossing: Mangaan 1000 ppm, BDH nr. 14144

- 2.1.2.11 Standaard Elementoplossing: Magnesium 1000 ppm, BDH nr. 14143
- 2.1.2.12 Standaard Elementoplossing: Molybdeen 1000 ppm, BDH nr. 14050
- 2.1.2.13 Standaard Elementoplossing: Lood 1000 ppm, BDH nr. 14036
- 2.1.2.14 Standaard Elementoplossing: Nikkel 1000 ppm, BDH nr. 14147
- 2.1.2.15 Standaard Elementoplossing: Zink 1000 ppm, BDH nr. 14150
- 2.1.2.16 Fosforzuur H_3PO_4 85% supra pur., Merck art. 825
- 2.1.2.17 Ammonium-diwaterstoffosfaat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, Merck art. 1126
- 2.1.2.18 Magnesium nitraat-hexahydraat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Merck art. 5885
- 2.1.2.19 Ammonium-pyrrolidine-1-dithiocarbamaat (APDC) Merck art. 7495
- 2.1.2.20 Methyl-isobutylketon (MIBK) Merck art. 6146

2.1.3 Reagentia

2.1.3.1 Salpeterzuur 0,65%

Breng circa 400 ml demiwater in een 1000 ml maatkolf, voeg 10 ml salpeterzuur (2.1.2.1) toe. Vul aan met demiwater tot de maatstreep en homogeniseer.

2.1.3.2 Matrixmodificier (voor GFAAS bepalingen van Pb en Cd)

Los 10,00 g ammonium-diwaterstoffosfaat (2.1.2.18) + 0,70 g magnesiumnitraat-hexahydraat (2.1.2.18) op in demiwater. Spoel deze oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 500 ml. Vul aan met water tot de maatstreep en homogeniseer. Schud deze oplossing 3 maal uit met 50 ml porties MIBK (2.1.2.20) na een mespuntje APDC (2.1.2.19) in de maatkolf te hebben opgelost.

Verwerp telkens de organische laag.

De oplossing is minimaal 1 jaar houdbaar.

2.2. Methode

2.2.1 Ontsluitingsprocedure

De ontsluiting van het gedroogde plantaardige materiaal is als volgt uitgevoerd:

- weeg ca. 0,5 g monstermateriaal nauwkeurig af in een PTFE-ontsluitingsvat (2.1.1.4).
- voeg toe 5 ml salpeterzuur (2.1.2.1) en 5 ml demiwater (2.1.2.2).
- sluit het vat met behulp van het Capping Station (2.1.2.5).
- plaats, inclusief blanco's en referenties, in totaal twaalf gevulde vaten in de microgolfoven.
- programmeer de microgolfoven voor 10 min 50% vermogen gevolgd door 40 min 100% vermogen.
- start de microgolfoven.
- laat na beëindigen van het microgolfoven-programma de vaten afkoelen en ontvlucht ze.

- open met behulp van het Capping Station (2.1.1.5) de vaten.
- spoel de destruaten over in een 50 ml maatkolf en vul aan tot de maatstreep met demiwater.

2.2.2 Meetmethoden Grafietoven

Gezien de lage gehalten, in het algemeen op ppb-niveau, van Pb, Cd, Ni en Co in plantaardig materiaal is meting van deze elementen met de ICP-AES weinig zinvol. De gehalten van deze elementen in de meetoplossing liggen rond of onder de detectiegrens van de ICP-AES, die voor de meeste elementen $\pm 10 \mu\text{g/l}$ bedraagt. Daarom zijn deze elementen bepaald met behulp van de grafietoven. Een meetmethode voor de grafietoven PE 3030 met Zeeman-achtergrondcorrectiesysteem bestaat uit een drietal "pagina's". Dit zijn de "programming mode instrument", de "programming mode HGA 600" en de "programming mode autosampler".

Onder "programming mode instrument" zijn de instrumentele parameters als golflengte, wijze van signaalverwerking en calibratie, wijze van uitvoer van gegevens naar beeldscherm en/of printer en dergelijke vastgelegd.

Onder "programming mode HGA 600" is het stapsgewijs temperatuursprogramma voor het grafietoventje vastgelegd.

De "programming mode autosampler" bevat alle gegevens met betrekking tot de Autosampler.

De eerste twee pagina's bevatten alle relevante analyse-parameters en zijn voor de verschillende elementen hieronder weergegeven.

2.2.2.1 Instrumentele parameters voor de Lood-bepaling

PROGRAMMING MODE INSTRUMENT

USER METH # 06 - PB

ELEMENT: PB

WAVELENGTH (NM): 283.3

SLIT (NM): 0.7

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 850 ATOMIZE TEMP: 1800 CHARACT. MASS (PG) 12.0

1. TECHNIQUE: ZEEMAN	13. ROLLOVER (ABS): 1.500
2. LAMP CURRENT (MA): 0	14. BG SCALE: 1.0
3. SIGNAL PROCESSING: PEAK AREA	15. S1: 20.00
4. CALIBRATION: AUTO SELECT	16. S2: 10.00
5. TIME (SECONDS): 4.0	17. S3: -
6. READ DELAY: (SECONDS): 0.0	18. S4: -
7. SCREEN FORMAT: 1.0 GRAPHICS	19. S5: -
8. PRINTER: MAIN SUPPL PEAK	20. S6: -
9. RECORDER SIGNAL: 0.2 CONT ABS	21. S7: -
10. RECORDER EXP: 1000	22. S8: -
11. STATISTICS: SINGLE READING	23. RSLP: -
12. NOMINAL WEIGHT 1.0	

PROGRAMMING MODE HGA 600

USER METH # 06 - PB

ELEMENT: PB

WAVELENGTH (NM): 283.3

SLIT (NM): 0.7

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 850 ATOMIZE TEMP: 1800

CHARACT. MASS (PG) 12.0

Step Number	Furnace Temperature	Time		Internal Gasflow	Read	Recorder
		Ramp	Hold			
1*	100	1	60	300	-	-
2*	130	20	30	300	-	-
3	750	30	60	300A	-	-
4	750	1	2	0	-	-
5	1450	0	4	0	*	*
6	2650	1	4	300A	-	-
7	20	1	10	300	-	-
8	----	1	--	300	-	-
9	----	1	--	300	-	-

2.2.2.2 Instrumentele parameters voor de Cadmium-bepaling

PROGRAMMING MODE INSTRUMENT

USER METH # 03 - CD

ELEMENT: CD

WAVELENGTH (NM): 228.8

SLIT (NM): 0.7

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 900 ATOMIZE TEMP: 1600

CHARACT. MASS (PG) 0.35

1. TECHNIQUE: ZEEMAN	13. ROLLOVER (ABS): 1.200
2. LAMP CURRENT (MA): 0	14. BG SCALE: 1.0
3. SIGNAL PROCESSING: PEAK AREA	15. S1: 4.000
4. CALIBRATION: AUTO SELECT	16. S2: 3.000
5. TIME (SECONDS): 5.0	17. S3: 2.000
6. READ DELAY: (SECONDS): 0.0	18. S4: 1.000
7. SCREEN FORMAT: 1.0 GRAPHICS	19. S5: 0.200
8. PRINTER: MAIN SUPPL PEAK	20. S6: ---
9. RECORDER SIGNAL: 0.2 CONT ABS	21. S7: ---
10. RECORDER EXP: 1000	22. S8: ---
11. STATISTICS: SINGLE READING	23. RSLP: ---
12. NOMINAL WEIGHT 1.0	

PROGRAMMING MODE HGA 600

USER METH # 03 - CD

ELEMENT: CD

WAVELENGTH (NM): 228.8

SLIT (NM): 0.7

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 900

ATOMIZE TEMP: 1600

CHARACT. MASS (PG) 0.35

Step Number	Furnace Temperature	Time		Internal Gasflow	Read	Recorder
		Ramp	Hold			
1	100	1	60	300	-	-
2	130	20	30	300	-	-
3	750	30	30	300A	-	-
4	750	1	2	0	-	-
5	1250	0	5	0	*	*
6	2650	1	5	300A	-	-
7	20	1	10	300	-	-
8	----	1	--	300	-	-
9	----	1	--	300	-	-

2.2.2.3 Instrumentele parameters voor de Nikkel-bepaling

PROGRAMMING MODE INSTRUMENT

USER METH # 13 - NI

ELEMENT: NI

WAVELENGTH (NM): 232.0

PROGRAMMING MODE AUTOSAMPLER

USER METH # 03 - CD

SOLUTIONS	LOCATION	VOLUME	BLANK VOLUME
BLANK	39		20
STANDARD 1	34	20	--
STANDARD 2	35	20	--
STANDARD 3	36	20	--
STANDARD 4	37	20	--
STANDARD 5	38	20	--
STANDARD 6	--	20	--
STANDARD 7	--	20	--
STANDARD 8	--	20	--
RESLOPE	--	20	--
MATRIX MODIFIER 1	40	10	--
MATRIX MODIFIER 2	00	10	--
SAMPLE 01 TO 33 WITH MODIFIER 1 + -		20	--
SAMPLE -- TO -- WITH MODIFIER - + -		20	--
RECAL LOCATIONS: -- : -- : -- : -- : --			NUMBER OF INJECTIONS: 01
LOCATION 00 TO 40			

SLIT (NM): 0.2

PYRO COATED TUBE OFF THE WALL - MAX POWER HEATING - GAS STOP -

PRETREAT TEMP: 1000 ATOMIZE TEMP: 2300 CHARACT. MASS (PG) ----

1. TECHNIQUE: ZEEMAN	13. ROLLOVER (ABS): 1.000
2. LAMP CURRENT (MA): 25	14. BG SCALE: 1.0
3. SIGNAL PROCESSING: PEAK AREA	15. S1: 20.00
4. CALIBRATION: LINEAR	16. S2: 15.00
5. TIME (SECONDS): 5.0	17. S3: 10.00
6. READ DELAY: (SECONDS): 0.0	18. S4: 5.00
7. SCREEN FORMAT: 1.0 GRAPHICS	19. S5: ---
8. PRINTER: MAIN SUPPL PEAK	20. S6: ---
9. RECORDER SIGNAL: 0.2 CONT ABS	21. S7: ---
10. RECORDER EXP: 1000	22. S8: ---
11. STATISTICS: SINGLE READING	23. RSLP: ---
12. NOMINAL WEIGHT 1.0	

PROGRAMMING MODE HGA 600

USER METH # 13 - NI

ELEMENT: NI

WAVELENGTH (NM): 232.0

SLIT (NM): 0.2

PYRO COATED TUBE OFF THE WALL - MAX POWER HEATING - GAS STOP

PRETREAT TEMP: 1000 ATOMIZE TEMP: 2300 CHARACT. MASS (PG) ----

Step Number	Furnace Temperature	Time		Internal Gasflow	Read	Recorder
		Ramp	Hold			
1*	110	5	25	300	-	-
2	1000	10	20	300	-	-
3	20	10	2	300A	-	-
4	2400	0	5	0A	-	-
5	2700	3	5	300A	*	*
6	20	1	1	300A	-	-
7	----	1	--	300	-	-
8	----	1	--	300	-	-
9	----	1	--	300	-	-

2.2.2.4 Instrumentele parameters voor de COBALT-bepaling

PROGRAMMING MODE INSTRUMENT

USER METH # 18 - CO

ELEMENT: CO

WAVELENGTH (NM): 242.5

SLIT (NM): 0.2

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 1400

ATOMIZE TEMP: 2500

CHARACT. MASS (PG) 7.0

1. TECHNIQUE: ZEEMAN	13. ROLLOVER (ABS): 1.000
2. LAMP CURRENT (MA): 25	14. BG SCALE: 5.0
3. SIGNAL PROCESSING: 0.02 PK HEIGHT	15. S1: 8.000
4. CALIBRATION: METHOD OF ADDITION	16. S2: 4.000
5. TIME (SECONDS): 5.0	17. S3: ---
6. READ DELAY: (SECONDS): 0.0	18. S4: ---
7. SCREEN FORMAT: 0.5 GRAPHICS	19. S5: ---
8. PRINTER: MAIN SUPPL PEAK	20. S6: ---
9. RECORDER SIGNAL: 0.2 CONT ABS	21. S7: ---
10. RECORDER EXP: 1000	22. S8: ---
11. STATISTICS: SINGLE READING	23. RSLP:---
12. NOMINAL WEIGHT 1.0	

PROGRAMMING MODE HGA 600

USER METH # 18 - CO

ELEMENT: CO

WAVELENGTH (NM): 242.5

SLIT (NM): 0.2

PYRO COATED TUBE WITH PLATFORM - MAX POWER HEATING - GAS STOP - MATRIX MOD.

PRETREAT TEMP: 1400

ATOMIZE TEMP: 2500

CHARACT. MASS (PG) 7.0

Step Number	Furnace Temperature	Time		Internal Gasflow	Read	Recorder
		Ramp	Hold			
1*	110	10	45	300	-	-
2*	1200	20	20	300	-	-
3	20	5	5	300A	-	-
4	2200	0	5	0A	*	*
5	2650	1	3	300A	-	-
6	20	1	1	300	-	-
7	----	1	--	300	-	-
8	----	1	--	300	-	-
9	----	1	--	300	-	-

2.2.3 Meetmethode ICP-AES

Zoals reeds aangegeven in de inleiding worden bij de meetmethode voor de ICP-AES alle elementen bij twee verschillende golflengtes gemeten. Deze golflengtes zijn geselecteerd met behulp van literatuurgegevens (zie lit. 5.1 en 5.3) waarbij rekening is gehouden met gevoeligheid, lineair bereik, mogelijke spectrale interferenties en de BEC-waarde (achtergrond/signaal-verhouding).

Een multi-element methode voor de ICP-AES bestaat uit een aantal "element-files". In deze elementfiles zijn alle voor de meting noodzakelijke gegevens vastgelegd zoals golflengte, waarde van de calibratiestandaarden, eenheid van de calibratiestandaard, intervallen voor de achtergrondcorrectie en eventueel de gain-instelling. Deze gegevens worden onder de element-filename opgeslagen in de PE 7000 computer.

Wordt een meting uitgevoerd dan worden een aantal van deze elementfiles in een z.g. method file gebundeld. Deze method file bevat tevens informatie over het aantal te meten replica's, de meettijd en de stabilisatietijd en de wijze waarop de meetdata moeten worden opgeslagen en/of uitgevoerd. Een dergelijke method file kan eveneens in de computer worden opgeslagen en naar believen aangeroepen. In een dergelijke method file zijn dus alle voor de meting noodzakelijke gegevens, met uitzondering van een aantal instrumentele parameters, aanwezig. De instrumentele parameters die ontbreken zijn die, welke niet softwarematig ingesteld kunnen worden; verstuiverdruk, gasflow, kijkhoogte in het plasma, monsteropzuigsnelheid en de instellingen van de autosampler.

In onderstaande tabel zijn de instrumentele parameters weergegeven en alle in de method file aanwezige gegevens.

Tabel 1: Instrumentele parameters voor de ICP-AES methode

Instrumentele Parameters:	
waarnemingshoogte: 15 mm type verstuiver: V-grove verstuiver druk: 48 PSI	auxillay-flow: 0,6 L Argon/min plasma-flow: 12 L Argon/min nebulizer-flow: 0,6 L Argon/min

Methode-file:					
methanol-name: IPE		replicates: 3		read Welay: 60 sec	
print format: all data		ID-name:		data-name:	
remarks: matrix 6,5% salpeterzuur					
element-files: Al ₁ , Al ₂ , B ₁ , B ₂ , Ca ₁ , Ca ₂ , Cu ₁ , Cu ₂ , Fe ₁ , Fe ₂ , Mg ₁ , Mg ₂ , Mn ₁ , Mn ₂ , Mo ₁ , Mo ₂ , P ₁ , P ₂ , Zn ₁ , Zn ₂					
Element-file's (meetijd in alle gevallen 1,0 sec.)					
Naam	Golflengte (nm)	Achtergrondcorrectie interval		Standaard	Eenheid
		links (nm)	rechts (nm)		
Al ₁	308,215	-0,137	+0,064	50,000	mg/l
Al ₂	396,152	-0,086	+0,041	50,000	mg/l
B ₁	208,959	-	+0,064	2,0000	mg/l
B ₂	249,678	-	+0,063	2,0000	mg/l
Ca ₁	315,887	-0,075	+0,060	100,00	mg/l
Ca ₂	422,673	-0,078	+0,065	100,00	mg/l
Cu ₁	324,754	-0,089	+0,059	0,5000	mg/l
Cu ₂	327,396	-0,059	+0,059	0,5000	mg/l
Fe ₁	259,940	-0,053	+0,062	25,000	mg/l
Fe ₂	238,204	-0,073	+0,063	25,000	mg/l
Mg ₁	279,079	-0,062	+0,046	100,00	mg/l
Mg ₂	202,582	-	+0,098	100,00	mg/l
Mn ₁	257,610	-0,053	+0,073	2,000	mg/l
Mn ₂	293,306	-0,061	+0,061	2,000	mg/l
Mo ₁	202,030	-0,081	+0,081	2,500	mg/l
Mo ₂	204,598	-0,098	+0,081	2,500	mg/l
P ₁	213,618	-0,114	+0,065	100,00	mg/l
P ₂	214,914	-0,097	+0,065	100,00	mg/l
Zn ₁	206,191	-0,065	+0,065	1,000	mg/l
Zn ₂	213,856	-0,081	+0,065	1,000	mg/l

De in de tabel aangegeven waarde voor de standaard wordt gebruikt om de gain-instelling van de apparatuur te regelen. Voor de berekeningen wordt een ijklijn bestaande uit zes standaarden, inclusief blanco's, opgenomen voorafgaande aan de monsterreeks. Ter controle op stabiliteit worden om de circa 10 à 15 monsters een blanco en hoogste standaard gemeten. De standaarden voor de ijkreeks zijn 100, 75, 50, 25, 10 en 0% van de in de elementfiles aangegeven waarde voor de standaard. De meetresultaten worden in de datastation opgeslagen om uiteindelijk via een Lotus 1.2.3 macro te worden verwerkt.

De gekozen waarde voor de in de tabel aangegeven standaard is in principe bepaald door het lineair bereik en/of door de in de meetoplossingen te verwachten concentraties. Deze waarde kan waar nodig aangepast worden. De noodzaak tot hercalibratie kan zich voordien indien de meetwaarde bijvoorbeeld minder dan 1 procent van de hoogste standaard bedraagt. Hierbij dient wel de detectielimiet in acht te worden genomen; indien standaarden slechts een factor tien hoger zijn dan de detectielimiet heeft herijking met lagere standaarden weinig zin.

3 RESULTAAT EN DISCUSSIE

3.1 Bepaling van de detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen

Teneinde de beperkingen van de ICP-AES methode aan te kunnen geven zijn voor de verschillende elementen en golflengtes bij verschillende gaininstellingen de detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen bepaald. Een blanco-destructie volgens de procedure zoals beschreven onder 2.1.1 (5 ml salpeterzuur + 5 ml demiwater in een ontsluitingsvat, 10 min bij 50% vermogen gevolgd door 40 min bij 100% vermogen ontsluiten, destruaat aanvullen tot 50 ml met demiwater) werd in twintigvoud uitgevoerd. Vier mengstandaarden werden gemaakt met daarin de in tabel 2 aangegeven elementen Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, P en Zn. De concentraties voor de elementen in de vier mengstandaarden bedroegen resp. 100, 10, 1 en 0,1 mg/l. vervolgens werden de blanco destructies gemeten waarbij telkens een van de vier mengstandaarden werd gebruikt om de gaininstelling (in feite de versterkingsfactor van de fotomultiplier) te regelen voor de diverse golflengtes. De resultaten, het gemiddelde en de hieruit berekende detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen zijn in onderstaande tabel weergegeven. De detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen zijn opgegeven in mg/l afhankelijk van de voorbehandeling van het monster komt hier nog een factor overheen voor de berekening in mg/kg. Bij het hanteren van de onder punt 2.1.1 beschreven ontsluitingsprocedure is dit een factor 100.

Voor de metingen met calibratiestandaard 0,100 mg/l zijn voor de element-file Ca geen detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen opgegeven. Het meetsignaal is te gering en de spreiding tussen de metingen is zo groot dat calibratie van de apparatuur niet mogelijk is. In feite komt de waarde van de calibratiestandaard ongeveer overeen met de detectiegrens bij deze golflengte (315,887 nm).

Deze betrekkelijk ongevoelige lijn is gekozen vanwege het grote lineaire bereik; in het algemeen is Calcium in hoge concentraties in plantaardig materiaal aanwezig.

De in tabel 2 opgegeven detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen zijn berekend conform RSV F007. Hierin zijn ze als volgt gedefinieerd:

Detectiegrens: $\text{blanco} + 3 \cdot \sigma$

Bepaalbaarheidsgrens: $\text{blanco} + 6 \cdot \sigma$

waarin blanco = de gemiddelde uitslag van de analyse van een serie van twintig blanco-monsters.

σ = de standaardafwijking van deze serie

Tabel 2 Detectie en bepaalbaarheidsgrenzen voor calibratiestandaard 0,100 mg/L.

Calibratiestandaard 0,100 mg/l										
Element- file	Al1	Al2	B1	B2	Ca1	Ca2	Cu1	Cu2	Fe1	Fe2
Golflengte (nm)	308,215	396,152	208,959	249,678	315,887	422,673	324,754	327,396	259,94	238,204
X-gen sign	0,0068 0,0096	0,001 0,0061	0,008 0,0095	0,0132 0,0098	0 0	0,0114 0,0078	0,0018 0,0008	0,0007 0,0003	0,0168 0,0054	0,0189 0,0057
det. grens dep. grens	0,0356 0,0644	0,0194 0,0377	0,0293 0,0578	0,0426 0,072	0 0	0,0348 0,0582	0,0042 0,0066	0,0016 0,0025	0,033 0,0492	0,036 0,0531
Element- file	Mg1	Mg2	Mn1	Mn2	Mo1	Mo2	P1	P2	Zn1	Zn2
Golflengte (nm)	279,079	202,582	257,61	293,306	202,03	204,598	213,618	214,914	206,191	213,856
X-gen sign.	0,0045 0,014	-0,0003 0,0017	0,0005 0,0003	0,0006 0,0002	0,0042 0,0026	0,0083 0,0031	0,0051 0,0014	0,0137 0,0167	0,0019 0,002	0,0006 0,0002
det.grens dep.grens	0,0465 0,0885	0,0048 0,0099	0,0014 0,0023	0,0012 0,0018	0,012 0,0198	0,0176 0,0269	0,0093 0,0135	0,0638 0,0135	0,0079 0,1139	0,0012 0,0018

Tabel 2 (vervolg) Detectie en bepaalbaarheidsgrenzen voor calibratiestandaard 1,00 mg/L.

Calibratiestandaard 1 mg/l										
Element- file	Al1	Al2	B1	B2	Ca1	Ca2	Cu1	Cu2	Fe1	Fe2
Golflengte (nm)	308,215	396,152	208,959	249,678	315,887	422,673	324,754	327,396	259,94	238,204
X-gen sign	-0,0111 0,0369	0,0019 0,0072	0,0263 0,0116	0,019 0,0087	-0,0039 0,0314	0,0216 0,0123	0,0021 0,0008	0,0021 0,0124	0,0174 0,0126	0,0224 0,0070
det. grens dep. grens	0,0996 0,2103	0,0235 0,0451	0,0611 0,0959	0,0451 0,0712	0,0903 0,1845	0,0585 0,0954	0,0045 0,0069	0,0093 0,0165	0,0552 0,0714	0,0434 0,0644
Element- file	Mg1	Mg2	Mn1	Mn2	Mo1	Mo2	P1	P2	Zn1	Zn2
Golflengte (nm)	279,079	202,582	257,61	293,306	202,03	204,598	213,618	214,914	206,191	213,856
X-gen sign.	0,0035 0,0191	-0,013 0,0061	0,0019 0,0006	0,0024 0,0025	0,0051 0,0032	0,0154 0,0225	0,0078 0,0174	0,0122 0,0889	0,0073 0,0038	0,0036 0,0046
det.grens dep.grens	0,0608 0,1181	0,0053 0,0236	0,0037 0,0055	0,0099 0,0174	0,0147 0,0243	0,0829 0,1504	0,06 0,1122	0,2789 0,5456	0,0187 0,0301	0,0174 0,0312

Tabel 2 (vervolg) Detectie en bepaalbaarheidsgrenzen voor calibratiestandaard 10,00 mg/L.

Calibratiestandaard 10 mg/l										
Element- file	Al1	Al2	B1	B2	Ca1	Ca2	Cu1	Cu2	Fe1	Fe2
Golflengte (nm)	308,215	396,152	208,959	249,678	315,887	422,673	324,754	327,396	259,94	238,204
X-gen sign	0,0159 0,0158	0,0044 0,0076	0,1102 0,0299	0,0941 0,0294	-0,00195 0,0321	0,0256 0,0328	-0,0004 0,0018	-0,0046 0,0018	0,0178 0,0064	0,0148 0,0059
det. grens dep. grens	0,0633 0,1107	0,0272 0,05	0,1999 0,2896	0,1823 0,2705	0,09435 0,19065	0,124 0,2224	0,0005 0,0104	0,0056 0,0158	0,037 0,0562	0,0325 0,0502
Element- file	Mg1	Mg2	Mn1	Mn2	Mo1	Mo2	P1	P2	Zn1	Zn2
Golflengte (nm)	279,079	202,582	257,61	293,306	202,03	204,598	213,618	214,914	206,191	213,856
X-gen sign.	0,0219 0,0157	-0,0026 0,0044	0,0007 0,0025	0,0026 0,0042	0,0024 0,0033	0,0012 0,0042	0,0217 0,0169	0,0729 0,0404	0,033 0,0027	-0,0007 0,0028
det.grens dep.grens	0,0069 0,1161	0,0106 0,0238	0,0082 0,0157	0,0152 0,0278	0,0123 0,0222	0,0138 0,0264	0,0724 0,1231	0,1941 0,3153	0,0411 0,0492	0,0077 0,0161

Tabel 2 (vervolg) Detectie en bepaalbaarheidsgrenzen voor calibratiestandaard 100,0 mg/L.

Calibratiestandaard 100 mg/l										
Element- file	Al1	Al2	B1	B2	Ca1	Ca2	Cu1	Cu2	Fe1	Fe2
Golflengte (nm)	308,215	396,152	208,959	249,678	315,887	422,673	324,754	327,396	259,94	238,204
X-gen sign	0,0395 0,0237	0,0165 0,0703	0,925 0,2768	0,7195 0,3314	0,04 0,0319	0,018 0,0237	0,0685 0,0192	0,0195 0,0256	0,0385 0,0237	0,0225 0,0245
det. grens dep. grens	0,1106 0,1817	0,2274 0,4383	1,7554 2,5858	1,7137 2,7079	0,1357 0,2314	0,0891 0,1602	0,1261 0,1837	0,0963 0,1731	0,1096 0,1807	0,096 0,1695
Element- file	Mg1	Mg2	Mn1	Mn2	Mo1	Mo2	P1	P2	Zn1	Zn2
Golflengte (nm)	279,079	202,582	257,61	293,306	202,03	204,598	213,618	214,914	206,191	213,856
X-gen sign.	0,048 0,0396	0,1565 0,0579	0,034 0,0239	0,0319 0,0277	0,077 0,0255	0,039 0,0253	0,0855 0,0338	0,052 0,0546	0,0419 0,0318	0,055 0,0237
det.grens dep.grens	0,1668 0,2856	0,3302 0,5039	0,1057 0,1774	0,115 0,1981	0,1535 0,023	0,1149 0,1908	0,1869 0,2883	0,2158 0,3796	0,1373 0,2327	0,1261 0,1972

De detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen zijn opgegeven in mg/l afhankelijk van de voorbehandeling van het monster komt hier nog een factor overheen voor de berekening in mg/kg. Bij het hanteren van de onder punt 2.1.1 beschreven ontsluitingsprocedure is dit een factor 100.

Voor de metingen met calibratiestandaard 0,100 mg/l zijn voor de element-file Ca geen detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen opgegeven. Het meetsignaal is te gering en de spreiding tussen de metingen is zo groot dat calibratie van de apparatuur niet mogelijk is. In feite komt de waarde van de calibratiestandaard ongeveer overeen met de detectiegrens bij deze golflengte (315,887 nm).

Deze betrekkelijk ongevoelige lijn is gekozen vanwege het grote lineaire bereik; in het algemeen is Calcium in hoge concentraties in plantaardig materiaal aanwezig.

De in tabel 2 opgegeven detectie- en bepaalbaarheidsgrenzen zijn berekend conform RSV F007. Hierin zijn ze als volgt gedefinieerd:

Detectiegrens: $\text{blanco} + 3 * \sigma$

Bepaalbaarheidsgrens: $\text{blanco} + 6 * \sigma$

waarin blanco = de gemiddelde uitslag van de analyse van een serie van twintig blanco-monsters.

σ = de standaardafwijking van deze serie

Uit de resultaten blijkt dat de gevonden detectiegrenzen in het algemeen wat hoger liggen dan de door de fabrikant opgegeven waarden. Dergelijke verschillen zijn te verklaren uit het feit dat de literatuur-waarden zijn verkregen onder per element geoptimaliseerde meetomstandigheden, terwijl voor de hier beschreven multi-elementmethode een compromis tussen de per element verschillende optimale omstandigheden is gekozen.

Uit de resultaten blijkt dat de hoogte van de calibratiestandaard (dus feitelijk de gaininstelling) mede bepalend is voor de detectielimiet. Hoe hoger de calibratiestandaard hoe hoger de detectielimiet. Voor de praktijk betekent dit dat monsters met een meetwaarde in de buurt van de detectielimiet na hercalibratie van de apparatuur met een lagere calibratiestandaard moeten worden overgemeten. Voor de meeste elementen geldt hierbij een grens van circa 1 mg/l. Verdere verlaging van de calibratiestandaard blijkt geen lagere detectielimiet op te leveren.

De oorzaak hiervan is dat fluctuaties in het monsterinleidingsstelsel en in het achtergrondsignaal ten opzichte van de elektronische ruis een significante bijdrage gaan leveren aan het totale signaal. Voor de elementfile's Cu₁, Cu₂, Mo₁, Mo₂, P₁, P₂, Zn₁ en Zn₂ kan waar nodig ook nog een lagere calibratiestandaard worden toegepast.

Alle detectielimieten zijn gemeten in mengstandaarden in 6,5% salpeterzuur. Bij verschillende matrices (met name bij zeer hoge zoutconcentraties) kan de waarde van de detectielimiet verschillen van de gerapporteerde detectiegrenzen waarbij variaties binnen een factor 2 zeker mogelijk zijn. Derhalve kunnen de gemeten waarden hooguit als indicatieve richtwaarden dienen. Gezien het aantal verschillende matrices (met onbekende samenstelling) en het aantal mogelijke elementen is het

bepalen van een detectielimiet per element per matrix niet mogelijk, zodat met hantering van indicatieve waarden zal moeten worden volstaan.

3.2. Resultaten Grafietoven-metingen

Uit de resultaten blijkt in het algemeen een goede overeenkomst tussen de gemeten waarden en de IPE-resultaten (lit. 5.4). Ook de resultaten van recovery-experimenten en de analyses van het referentiemateriaal NBS 1572 zijn goed. Gezien echter de grote spreiding in de resultaten, zowel van het RIKILT als van het IPE en het referentiemateriaal, kan omtrent de juistheid van de gevonden waarden geen uitspraak worden gedaan. Als reden is hiervoor aan te wijzen dat in de meeste gevallen de gemeten waarden op of rond de detectiegrens van de bepaling liggen. Dit is met name voor Cobalt en Nikkel het geval, in mindere mate voor Lood en Cadmium.

3.3 Resultaten ICP-AES metingen

De elementen Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P en Zn zijn gemeten volgens de onder paragraaf 2.2.3 beschreven methode. De resultaten zijn weergegeven in de figuren 5 t/m 13. De door het RIKILT gevonden gehalten zijn uitgezet tegen de mediaan van de IPE-resultaten.

In de figuren 14 resp. 15 zijn de resultaten van de recovery-experimenten en de analyses van het standaardreferentiemateriaal NBS 1572 Citrus Leaves, dat bij elke analyseserie als controlemonster werd meegenomen, weergegeven. Voor de onderzochte monsters bleek het Molybdeengehalte onder de detectielimiet te liggen. Door het ontbreken van de benodigde apparatuur (geen Molybdeenlamp aanwezig) kon niet naar de gevoeliger grafietoventechniek worden uitgeweken. Daarom zijn voor Molybdeen geen resultaten verkregen.

Waarschijnlijk is in het verleden besloten af te zien van aanschaf van een molybdeen-lamp vanwege de grote problemen (sterke piektailing, carbide vorming) die meting van Molybdeen met de grafietoven geeft. Gezien de molybdeengehalten in het doorsnee monsteraanbod (vnl. meststoffen) voor dit element kon met de ICP-AES worden volstaan.

Voor het element Borium is in figuur 16 geen waarde opgegeven aangezien het gehalte Boor in het standaardreferentiemonster niet bekend is. Een alternatief referentiemateriaal was niet beschikbaar. Uit vergelijking van de RIKILT-waarden voor de verschillende elementen blijkt een goede overeenkomst. In het algemeen valt de gemeten waarde binnen de door het IPE opgegeven betrouwbaarheidsinterval. Wel worden door het RIKILT voor de elementen Fe, Mn, Mg, P en Zn systematisch wat hogere gehalten gevonden. De oorzaak hiervoor is nog onduidelijk. Analyses van het standaardreferentiemateriaal en de recovery-experimenten geven goede resultaten te zien. Alleen voor het element Aluminium wordt een te laag gehalte gevonden voor het referentiemateriaal. Voor dit element is de spreiding in de resultaten ook voor de IPE-gegevens tamelijk groot. Dit wordt enerzijds veroorzaakt

doordat veel resultaten in de orde van grootte van de detectielimiet voor dit element liggen, anderzijds is er sprake van een moeilijk te compenseren achtergrondsignaal als gevolg van O- en OH-emissiebanden in de nabijheid van de meest gevoelige Aluminium-emissielijnen.

Een verbetering in deze situatie is mogelijk met het installeren van een z.g. Purge Extension (is aanwezig). Met behulp hiervan kunnen plasma en lichtweg gespoeld worden met Argon waardoor de optredende storingen in belangrijke mate onderdrukt kunnen worden.

Een tweede probleem bleek zich voor te doen bij de bepaling van IJzer. Gezien de detectielimiet, ca. 0,05 mg/l zou meting van concentraties tussen 1 en 0,5 ppm weinig problemen moeten opleveren.

Bij een aantal metingen bleek zich echter een significante mate van basislijndrift voor te doen, terwijl dit bij tegelijkertijd gemeten andere elementen niet optrad. Dit wil zeggen dat de oorzaak niet bij fluctuaties in het monsterintroductiesysteem moet worden gezocht. Uit lit. 5.1 blijkt dat gestructureerde achtergrond kan optreden bij de betreffende emissielijnen. Dit houdt in dat het achtergrondsignaal bij deze emissielijnen niet constant is over de gemeten bandbreedte, een effect waarvoor moeilijk gecorrigeerd kan worden.

Bij meting van ijzer op lage niveaus moet daarom aan controle op stabiliteit van het achtergrondsignaal veel aandacht worden besteed. In de praktijk betekent dit dat extra blanco's en/of controlemonsters op laag niveau in de meetreeks moeten worden opgenomen.

4 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN VOOR TOEKOMSTIG ONDERZOEK

Uit het onderzoek met de grafietoven blijkt dat de door het RIKILT gehanteerde analysemethoden gehalten opleveren in goede overeenstemming met andere laboratoria. Met name voor de elementen Cobalt en Nikkel blijken de aanwezige gehalten in biologisch materiaal dusdanig laag te zijn dat voor een betrouwbare gehaldebepaling de grafietoventechniek nog te ongevoelig is. Gaat men uit van de norm-stelling, voor zover aanwezig, is echter de gevoeligheid voldoende voor de meeste metalen. Ontstaat de vraag naar gevoeliger analysemethoden dan dient primair naar de monstervoorbehandeling te worden gekeken. Met name pre-concentratietechnieken kunnen punt van onderzoek worden. Aan de gevoeligheid van de grafietoven-techniek kan weinig meer verbeterd worden. Onderzoek in deze richting lijkt niet zinvol.

De ICP-AES is geschikt gebleken voor de routine-matige bepaling van een aantal elementen. Bij voldoende monsteraanbod kan in vergelijking met de vlam-AAS aanzienlijke winst in tijd en efficiëntie worden geboekt. Deze winst is te danken aan voordelen zoals een groter lineair bereik, de mogelijkheid tot geautomatiseerde meting en dataverwerking en de mogelijkheid om diverse elementen in een analysegang te bepalen. Omdat gezien de functie van het RIKILT vaak ook zogenaamde "probleemonsters" worden aangeboden kan het gebruik van een multi-elementbepaling ook in die gevallen waarin slechts een element gevraagd is voordelen bieden. De met weinig moeite verkregen extra informatie kan verhelderend werken.

Vergelijking van de resultaten verkregen met de ontwikkelde multi-element methode met de mediaan-resultaten van het IPE-onderzoek geven een goede overeenstemming in gevonden gehalten te zien. Ook de analyses van het standaardreferentiemateriaal en de recovery-experimenten zijn bevredigend. Gezien monsteraanbod en het soort monsters dat wordt aangeboden zal verder toepassingsgericht onderzoek zich met name richten op meststoffen, vlees en groente en evt. grond/slib. Inventarisatie van aanbod en normstelling op dit gebied zal moeten worden uitgevoerd om een duidelijk beeld te krijgen van de te ontwikkelen methoden. Het uiteindelijke doel is het ontwikkelen van een multi-elementmethode geschikt voor routine onderzoek aan een verscheidenheid van meststoffen. Het inzetten van de ICP-AES als detectiesysteem bij scheidingsmethoden voor de karakterisering van meststoffen ligt in het verlengde hiervan.

5 LITERATUUR

(5.1) Wallace, G.F. and P. Barnett

Analytical Methods Development for Inductively Coupled Plasma Spectrometry

The Perkin-Elmer Corporation Norwalk, CT 1981

(5.2) Lammers, H.V. en W. van Delft

Optimalisatie van parameters, kalibratie en toepassing van een interne standaard bij multi-elementanalyses met behulp van ICP-AES

RIKILT-rapport 88.68, september 1988

(5.3) Bestimmung von 33 Elementen mit ICP-OES

Deutsche Industrie Norm DIN 38406 Teil 22

März 1988

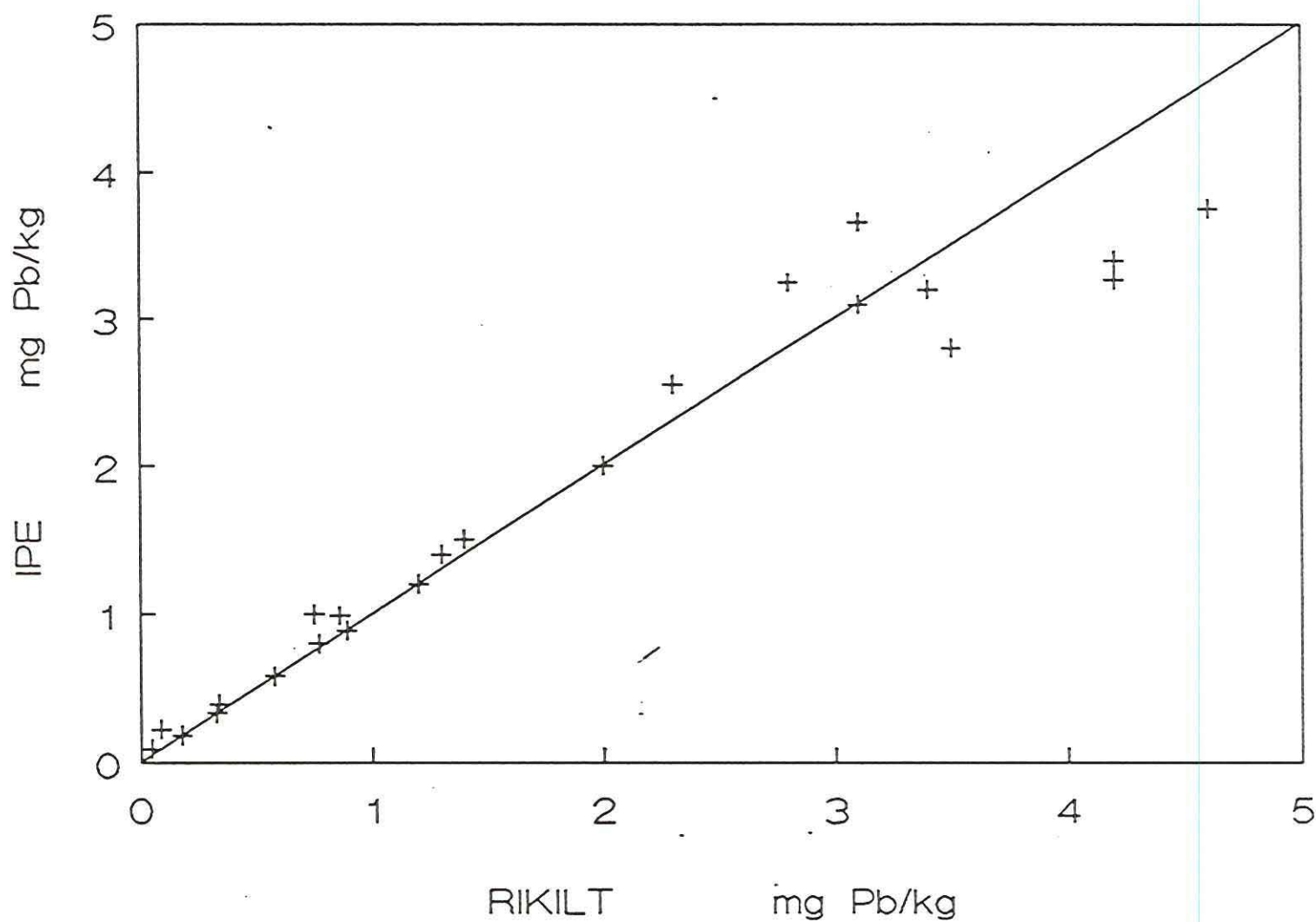
(5.4) International Plant-analytical Exchange

Bimonthly reports: 91-4 July-August 1991; 91-5 September-Oktober 1991; 91-6 November-December 1991; 92-1 January-Februari 1992

Dept. of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University

ELEMENT LOOD

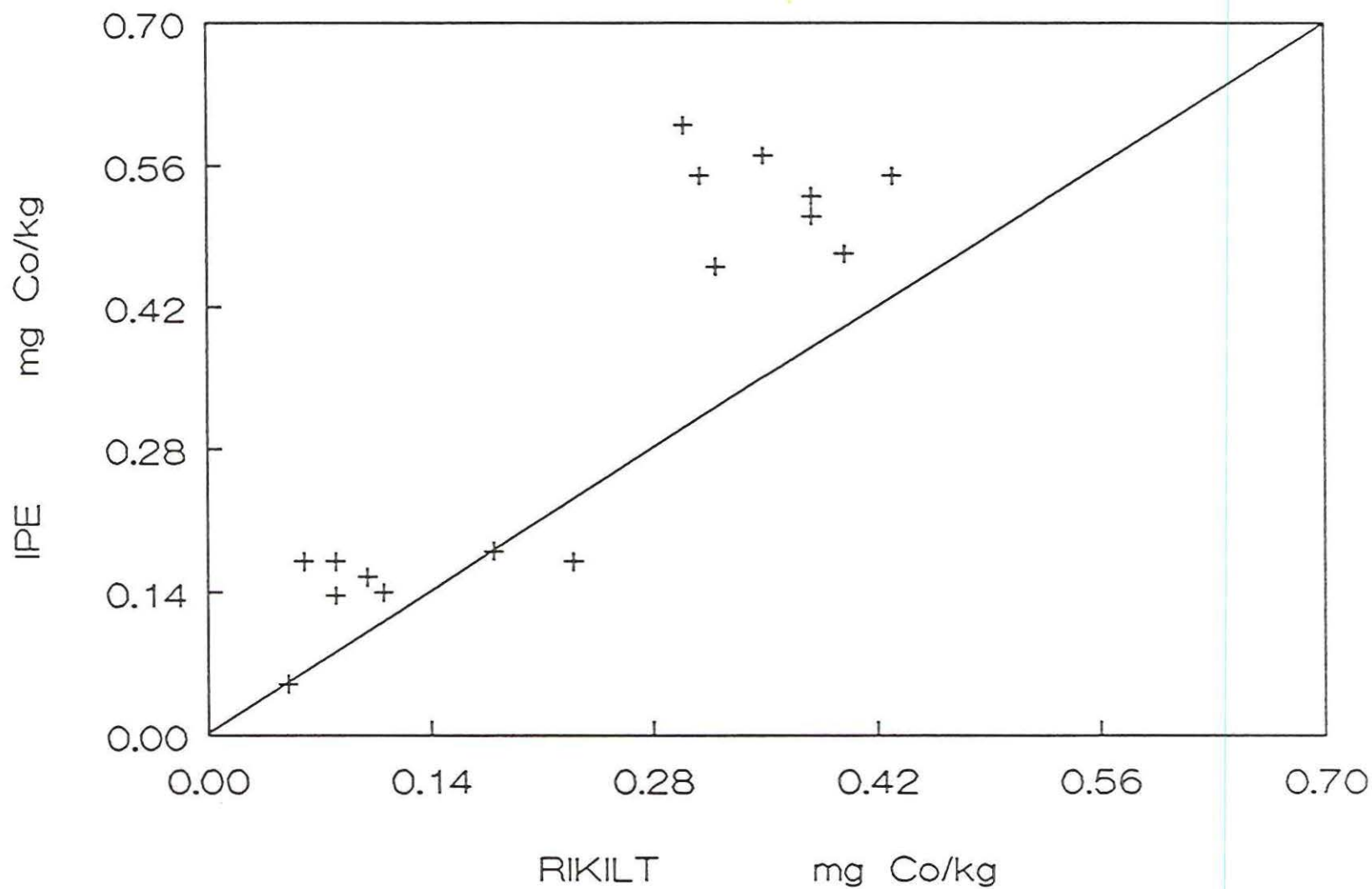
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 1.

ELEMENT COBALT

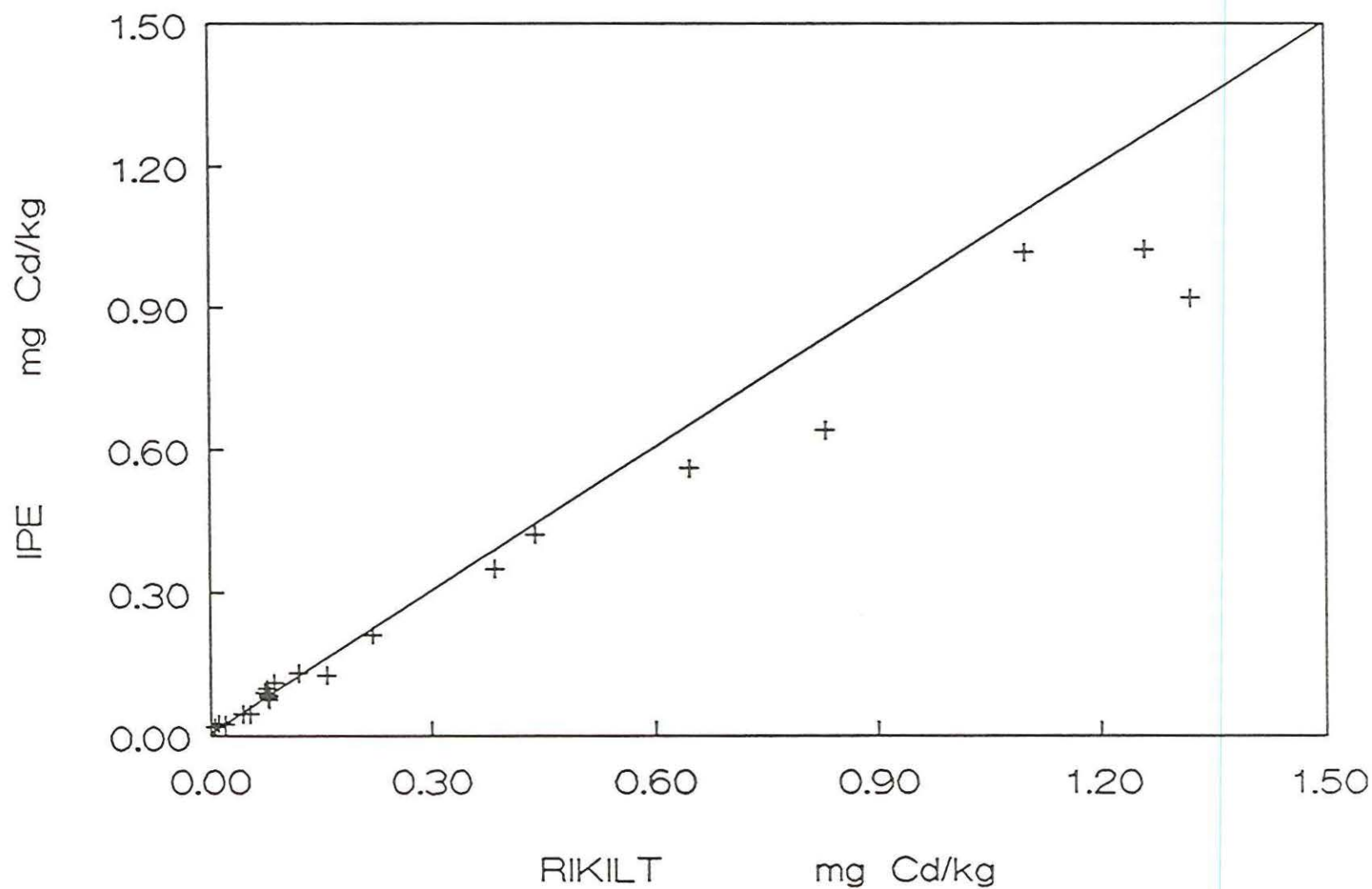
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 2.

ELEMENT CADMIUM

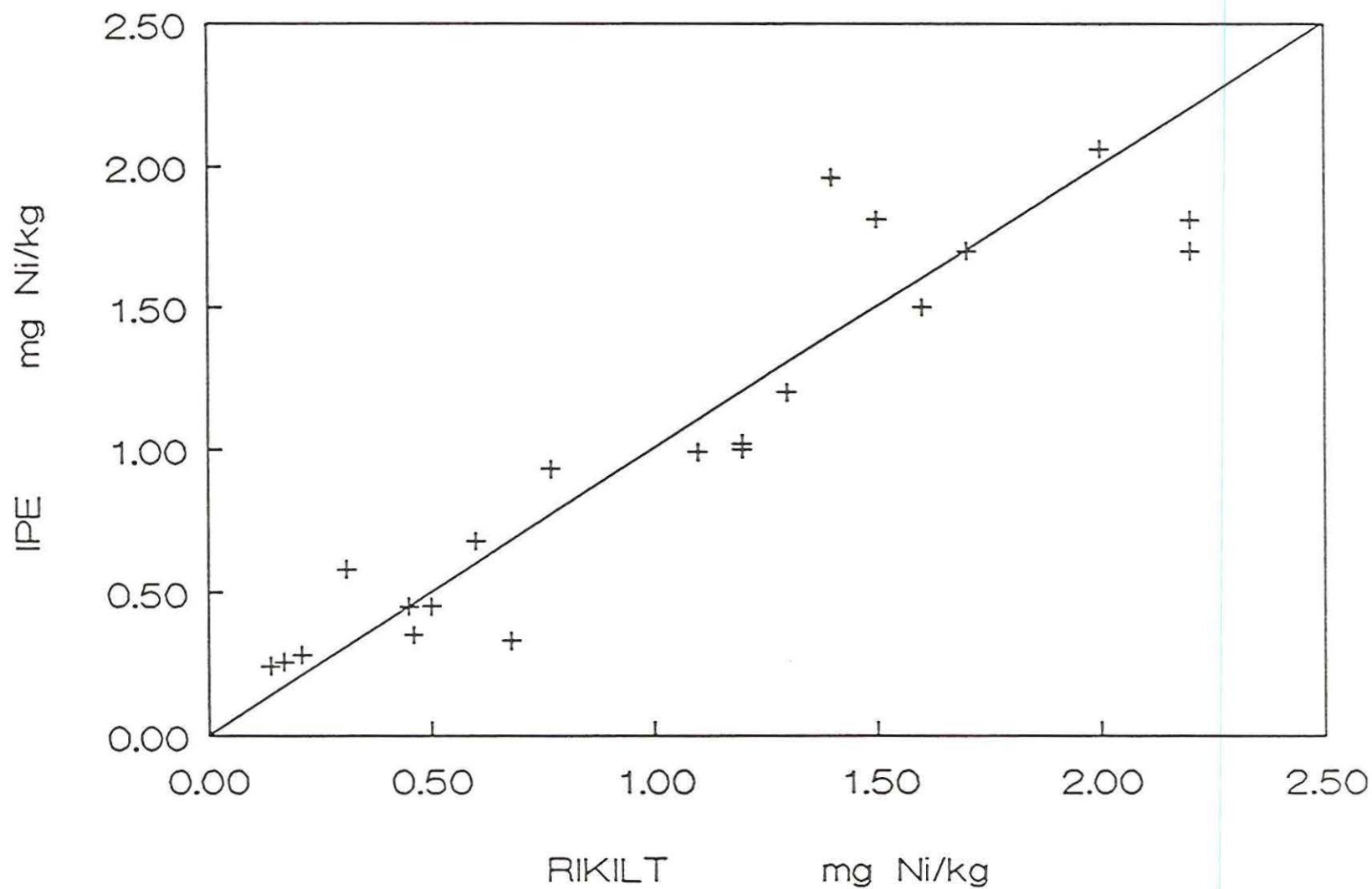
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 3.

ELEMENT NIKKEL

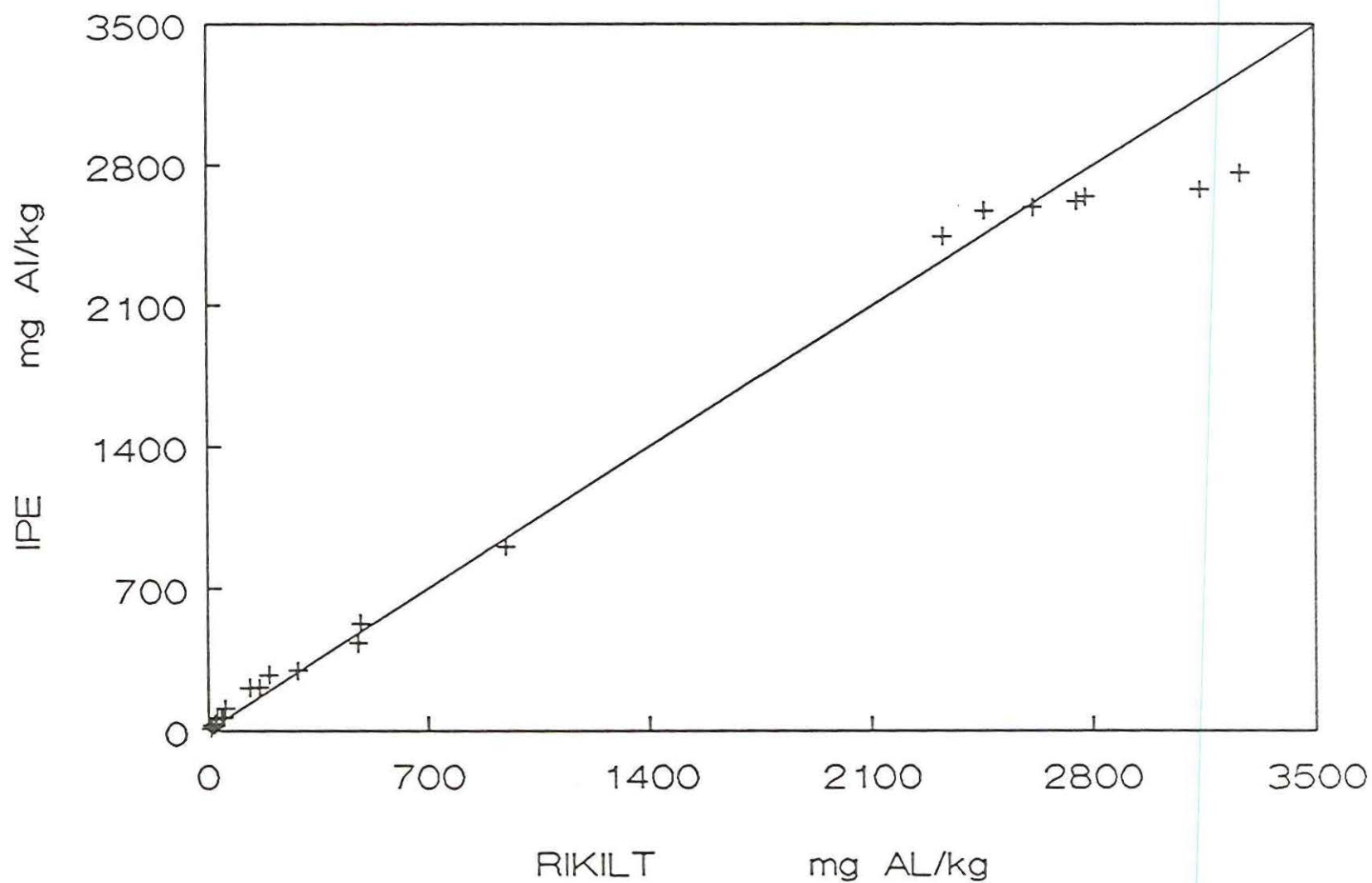
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 4.

ELEMENT ALUMINIUM

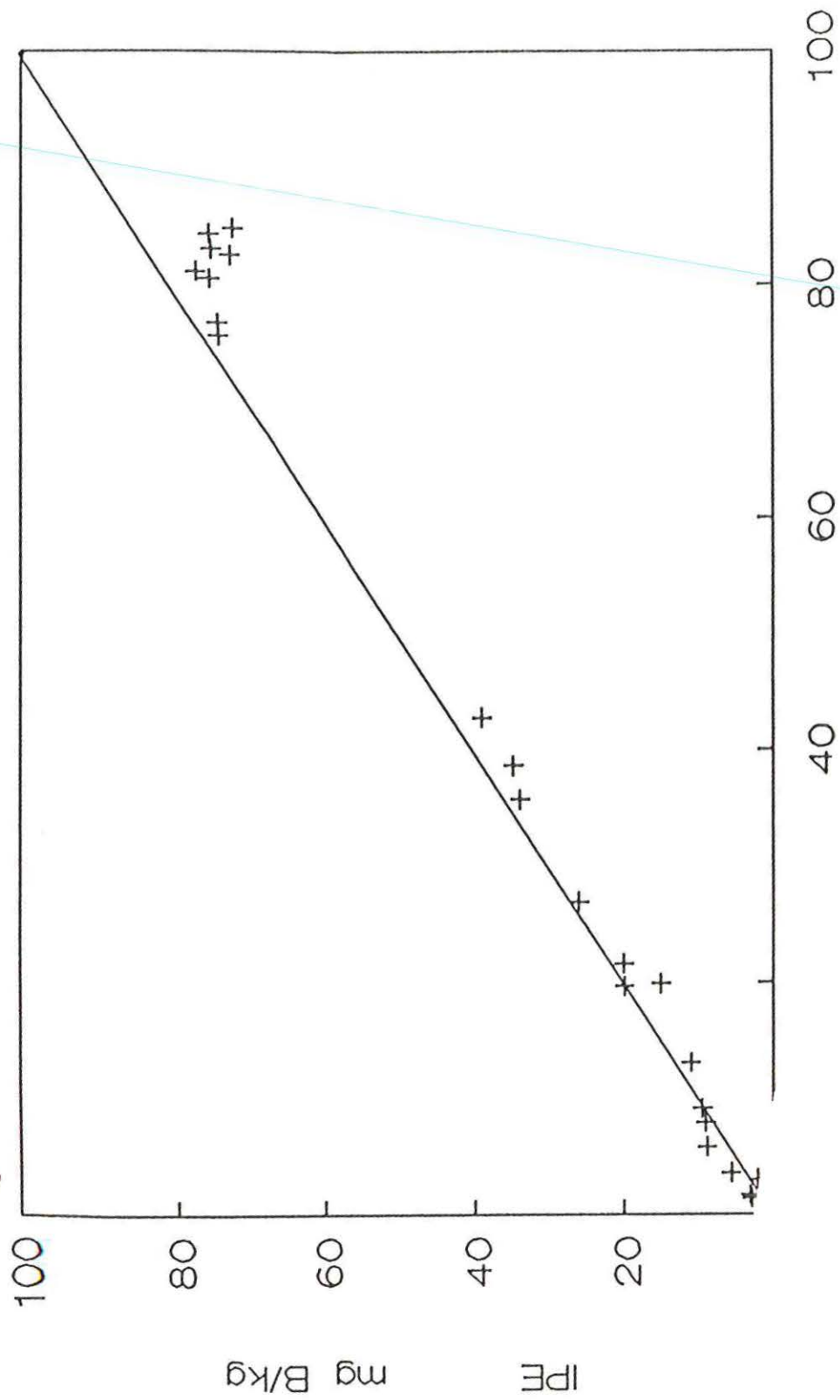
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 5.

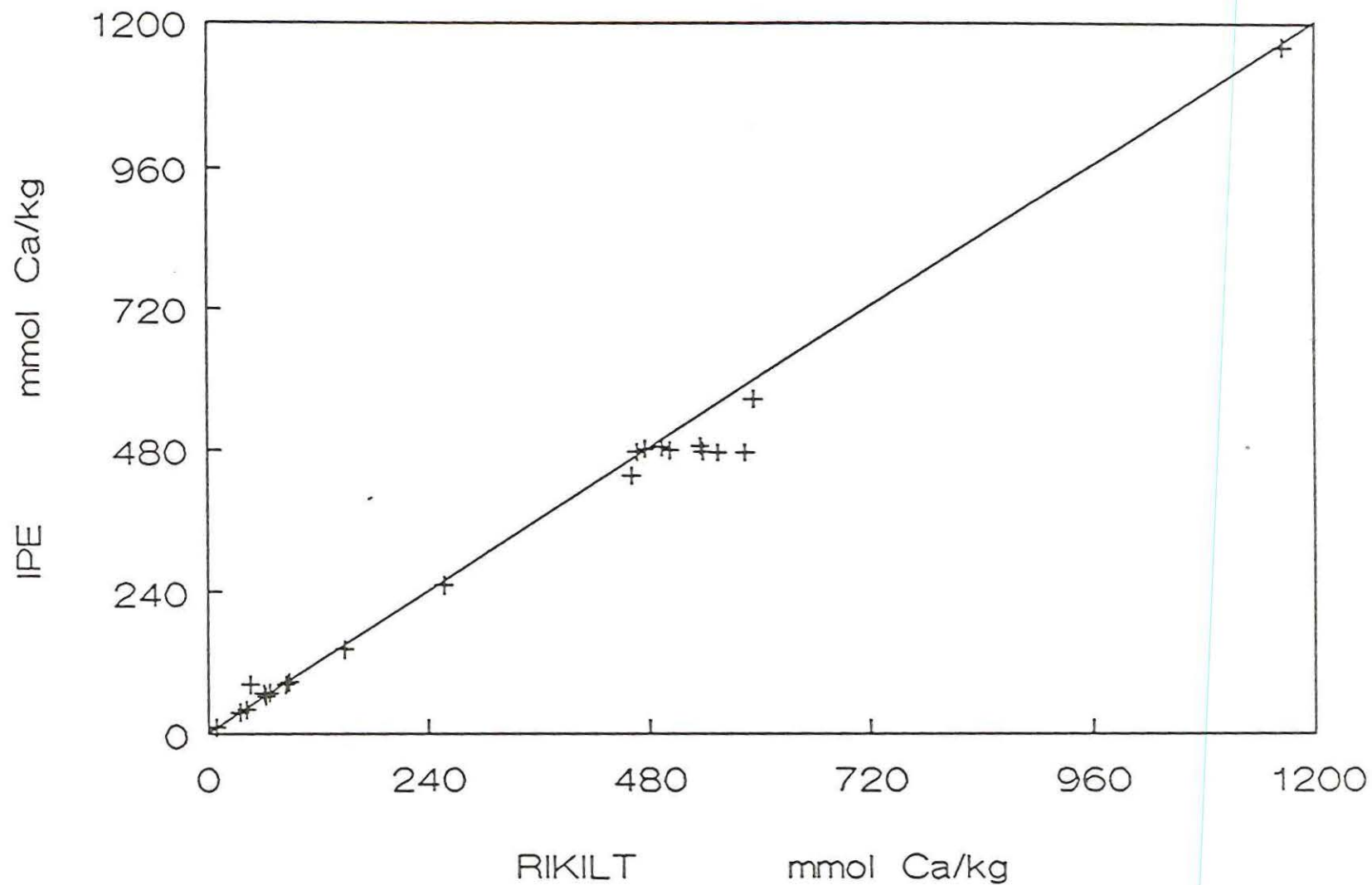
ELEMENT BOOR

resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



ELEMENT CALCIUM

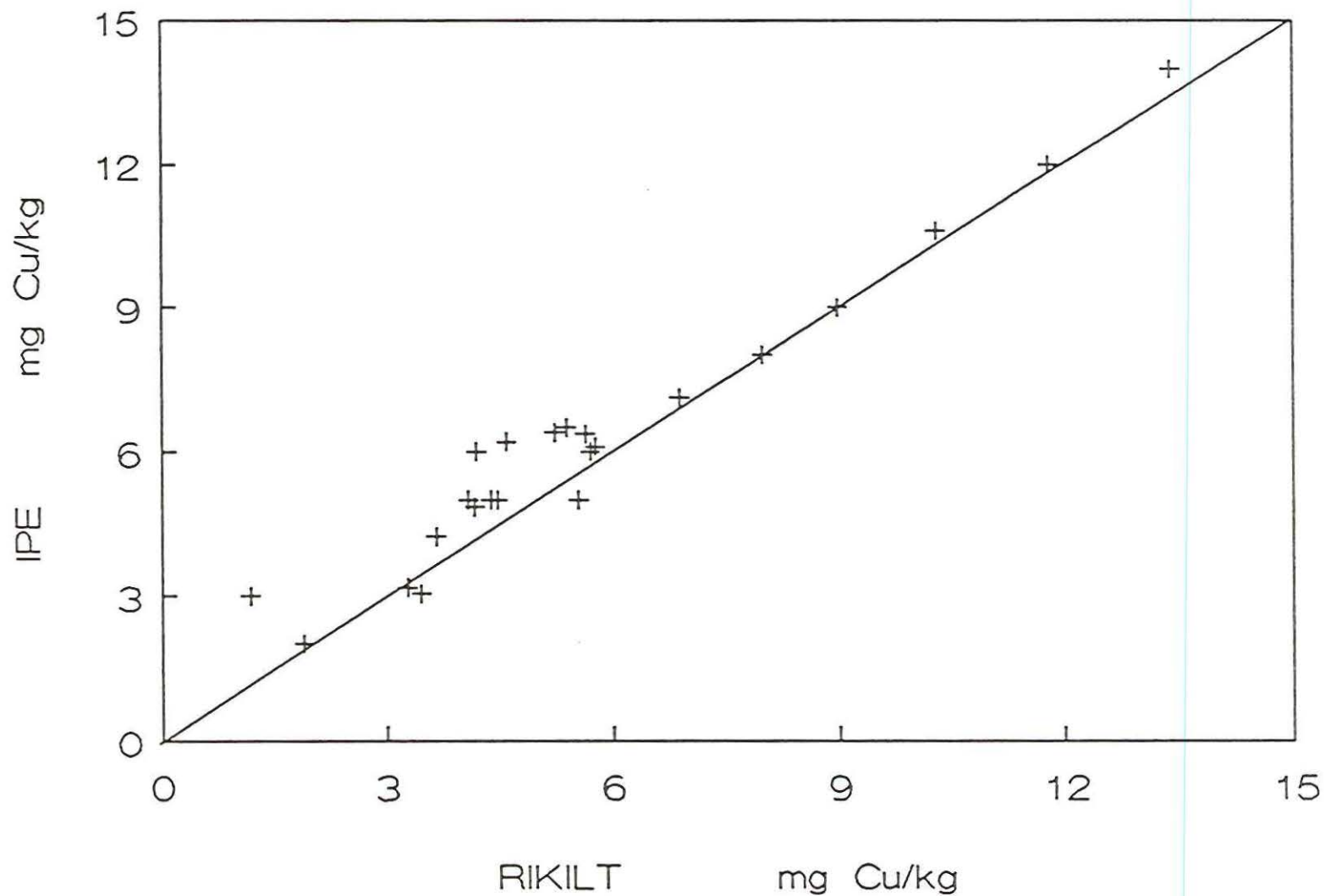
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 7.

ELEMENT KOPER

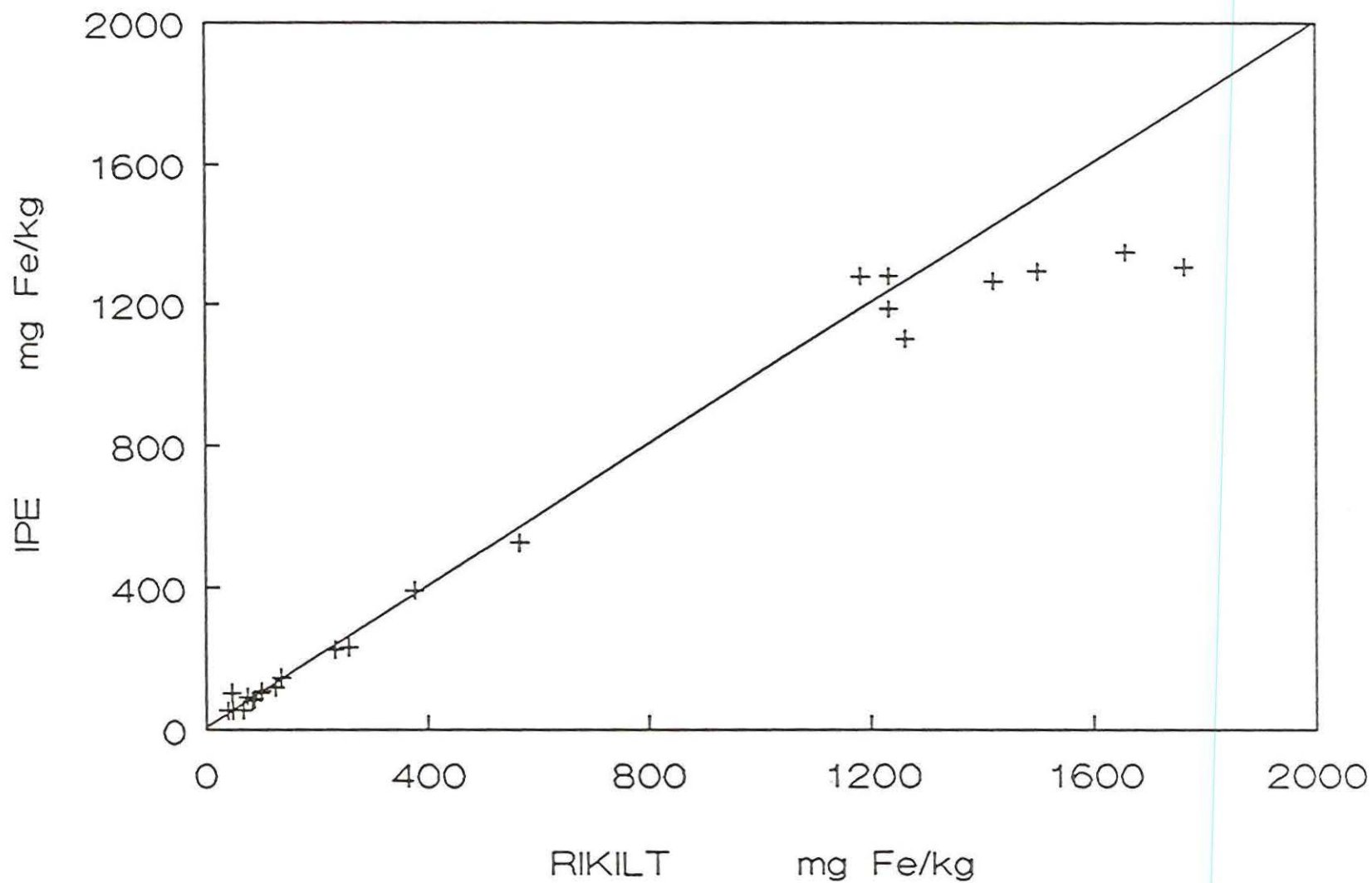
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 8.

ELEMENT IJZER

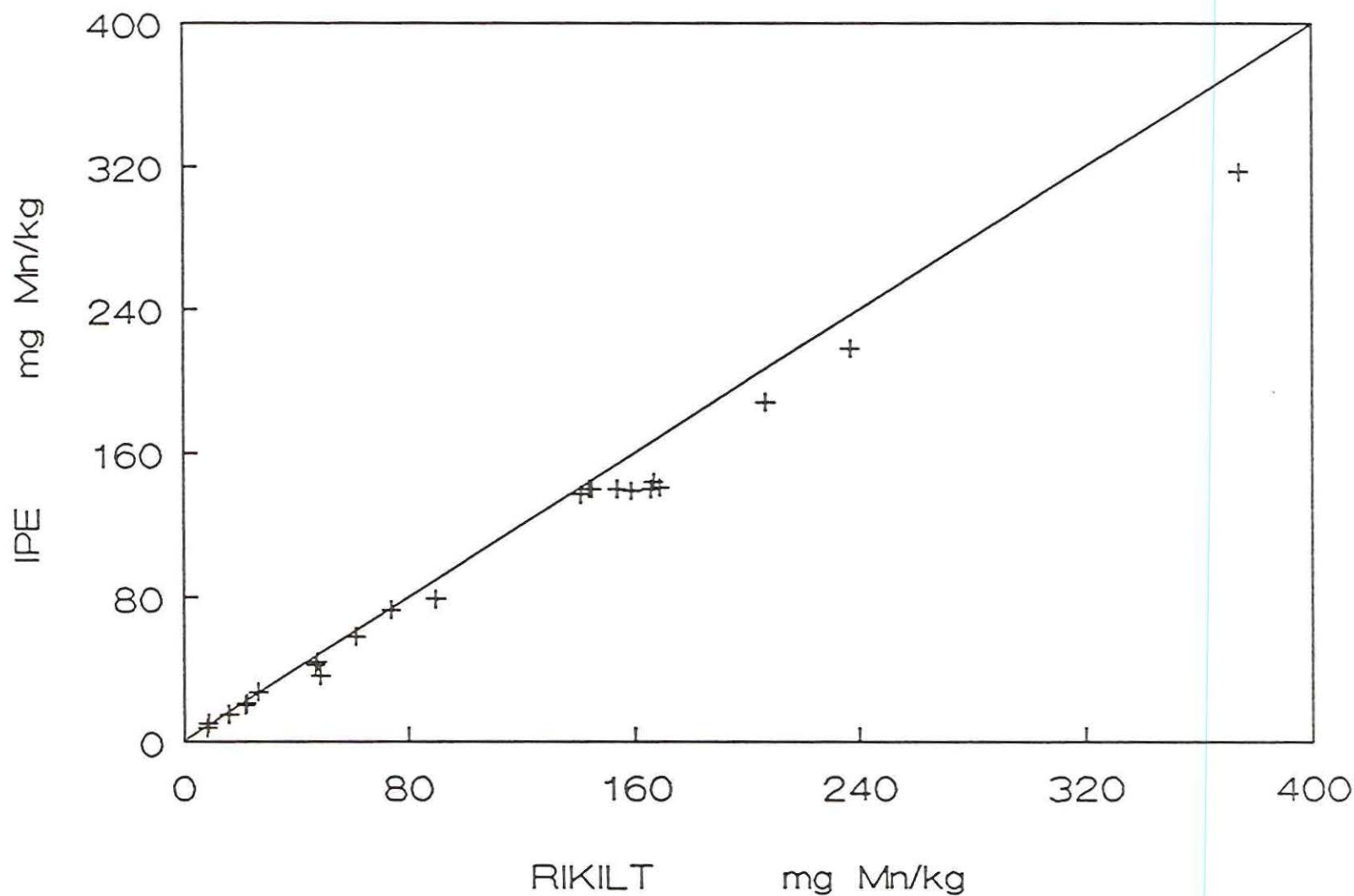
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 9.

ELEMENT MANGAAN

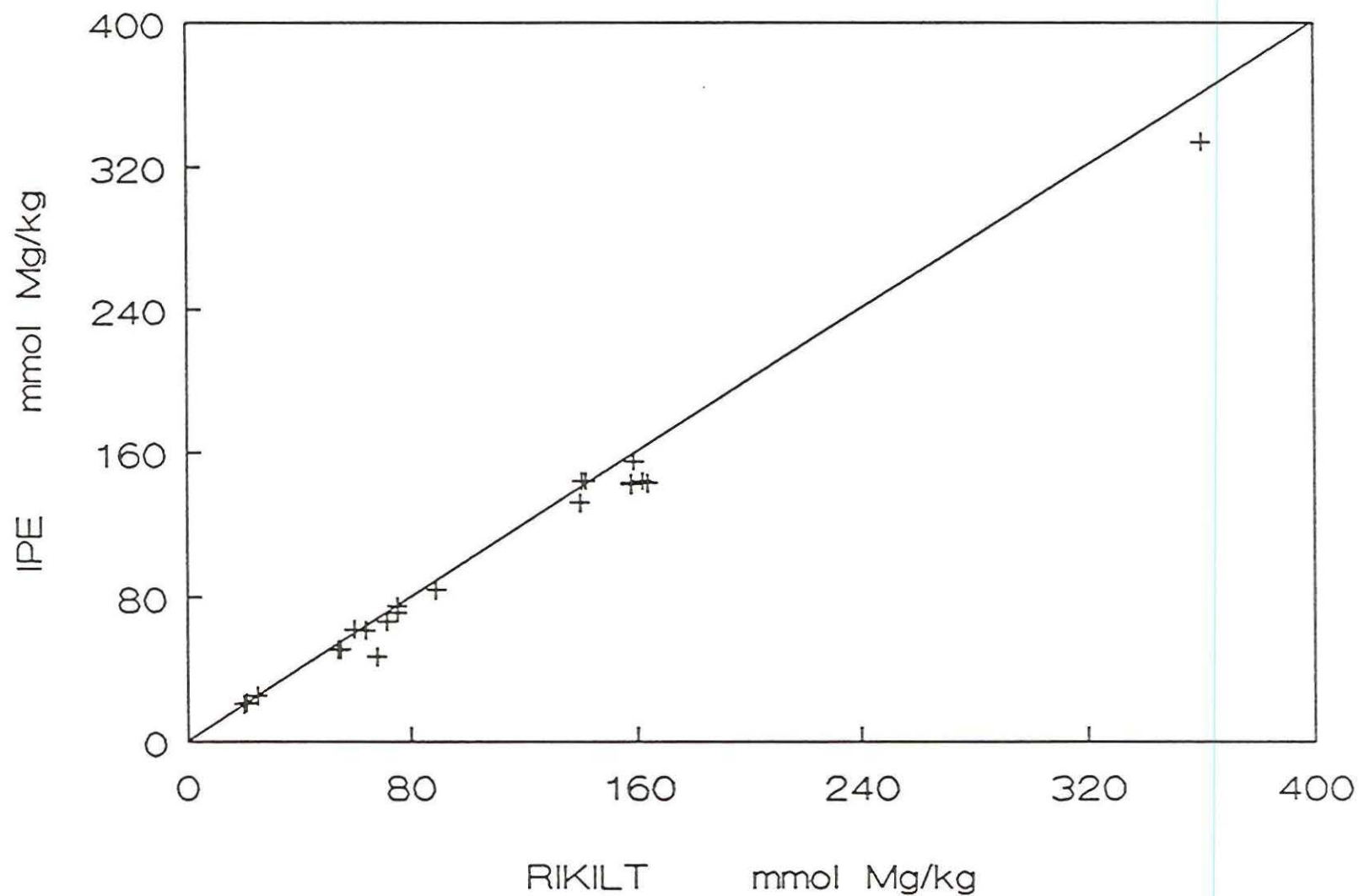
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 10.

ELEMENT MAGNESIUM

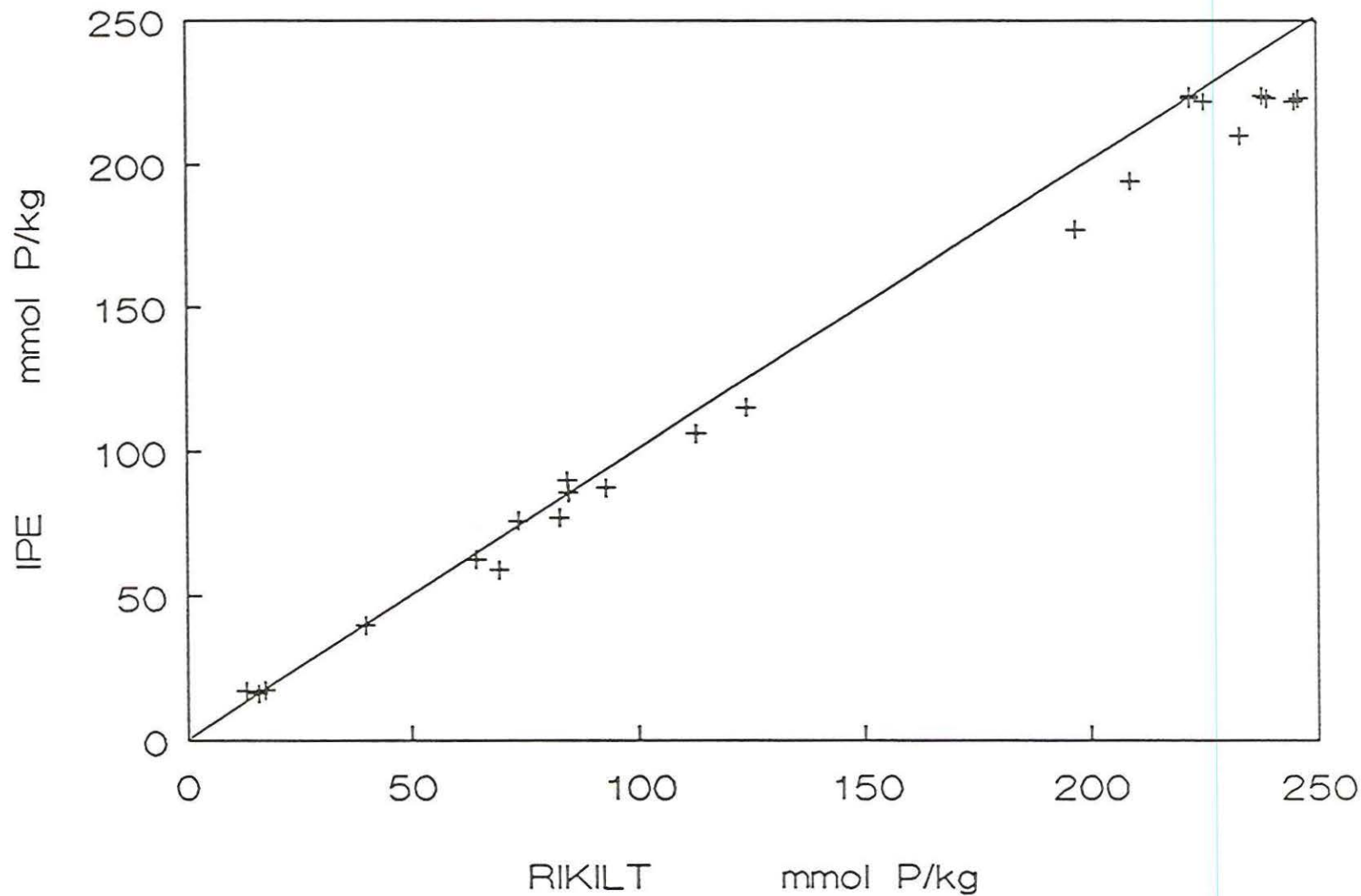
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 11.

ELEMENT FOSFOR

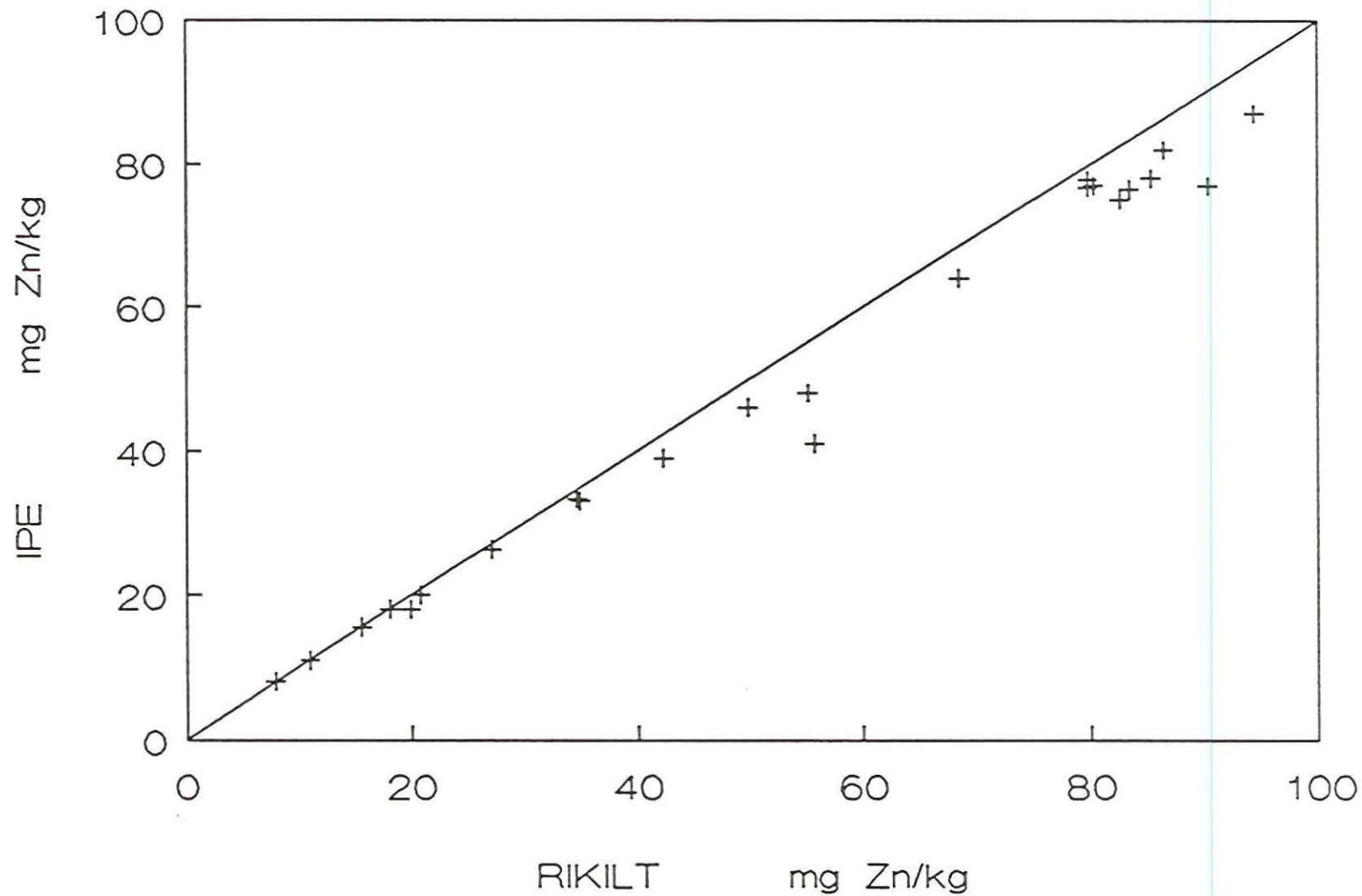
resultaten RIKILT versus IPE-mediaan



Figuur 12.

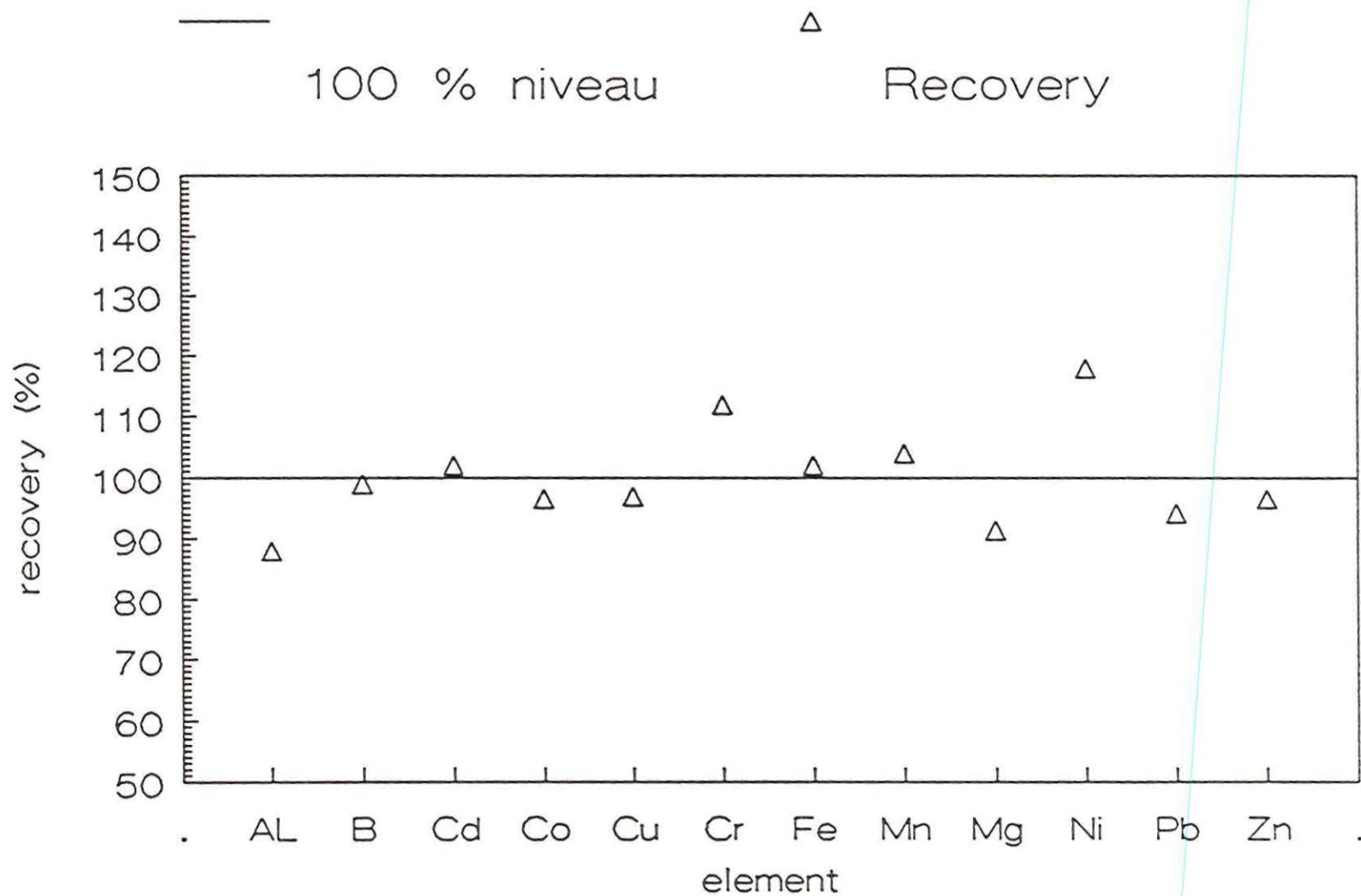
ELEMENT ZINK

resultaten RIKILT versus IPE-mediaan

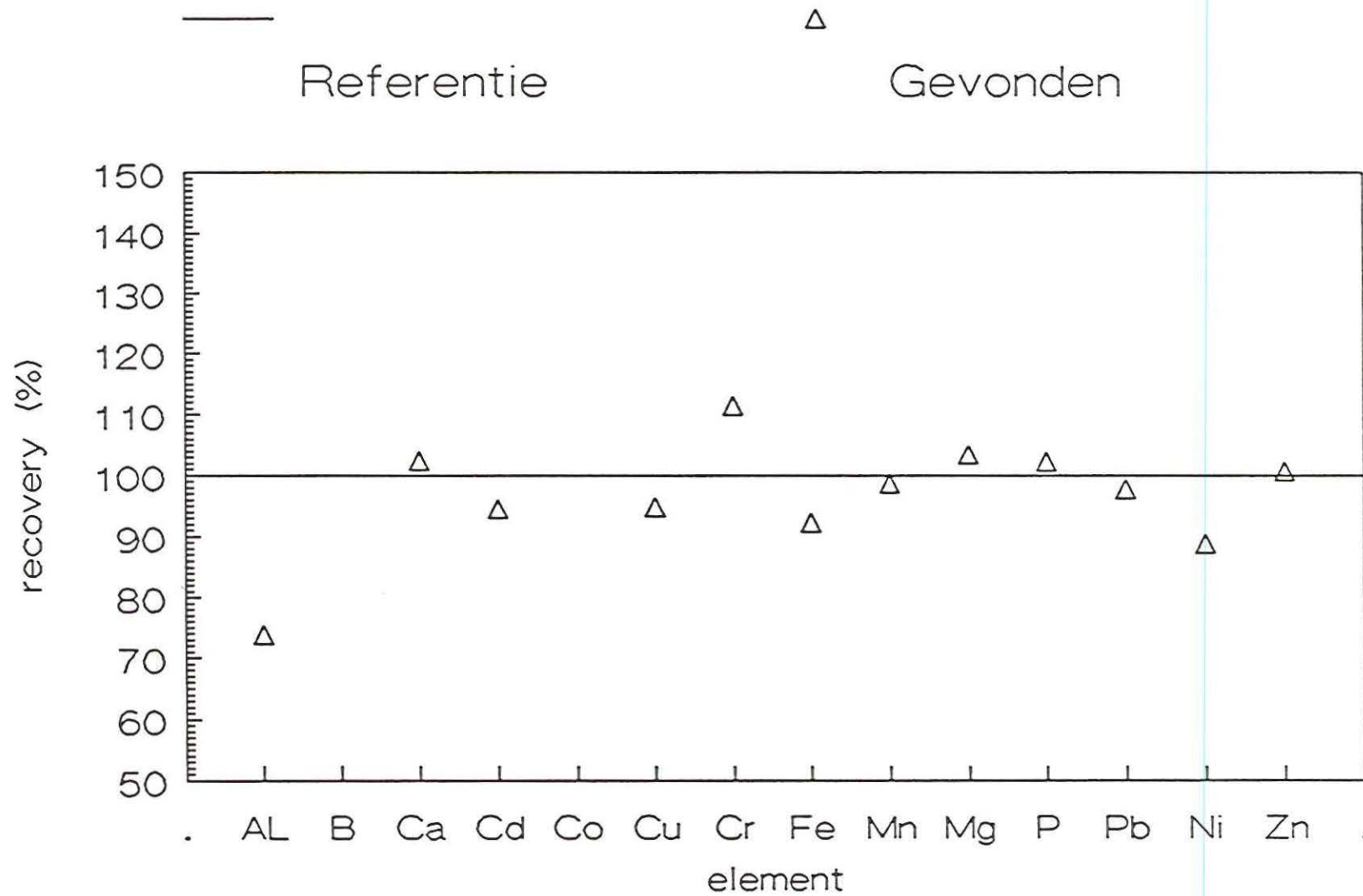


Figuur 13.

Recovery-experimenten



Referentie materiaal NBS 1572



Figuur 15.

