

NN31545.1621

ICW nota 1621

juli 1985



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

HET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA/
ATOMAIRE EMISSIE SPECTROFOTOMETER (ICP/AES)

De meting van natrium, kalium, calcium en magnesium

W. Hamminga

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende
discussie van onderzoeksresultaten. Inde meeste gevallen zullen
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut
in aanmerking



0000 0081 9033

9 SEP. 1985

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. BESCHRIJVING VAN HET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA	1
2.1. Principe	1
2.2. Werking van het systeem	2
2.3. Het detectiesysteem	5
3. VOORDELEN VAN HET GEBRUIK VAN DE ICP/AES TEN OPZICHTE VAN AAS	6
3.1. Snelheid	6
3.2. Hogere temperatuur	6
3.3. Groot lineair werkgebied	6
3.4. Volledige atomisatie	7
4. NADELEN VAN HET GEBRUIK VAN DE ICP/AES TEN OPZICHTE VAN AAS	7
4.1. Preconcentratie bij sporenanalyse	8
4.2. Spectrale interferentie	8
4.3. Afstelling verstuiver	9
4.4. Hoge kosten en verbruik	9
5. CALIBRATIE	9
5.1. Memory effect	9
5.2. Gevolgen van het memory effect voor de ijking van de ICP/AES	10
6. HET NATRIUM, KALIUM, MAGNESIUM EN CALCIUM PROGRAMMA	12
6.1. Gebruik van het programma	12
6.2. Onderdrukken van ionisatie storingen bij natrium en kalium	13
6.3. Natrium	16
6.4. Kalium	19
6.5. Calcium	21
6.6. Magnesium	22
6.7. Ondergrens	23

	Blz.
7. VERGELIJKINGEN VAN METINGEN VIA ICP/AES MET AAS VLAMTECHNIEK BIJ GRONDWATERMONSTERS	24
8. MONSTER VOORBEHANDELING	26
8.1. Filtreren	26
8.2. Aanzuren	26
9. HANDELING, NODIG VOOR ANALYSE VAN OPLOSSINGEN OP DE ICP/AES	26
10. SAMENVATTING EN CONCLUSIE	28
LITERATUUR	30

1. INLEIDING

Op het waterkwaliteitslaboratorium worden in veel watermonsters de gehalten aan natrium, kalium, calcium en magnesium bepaald met behulp van AAS-vlamtechniek. Door de aanschaf van een inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer is het mogelijk geworden deze elementen op een snellere en vaak nauwkeuriger wijze te bepalen. De ICP/AES biedt naast deze twee ook nog enkele andere voordelen ten opzichte van de AAS-vlamtechniek en de grafietoventechniek. Natuurlijk zijn er ook nadelen verbonden aan het gebruik van de ICP/AES, maar deze wegen veelal op tegen de voordelen. Het programma voor de bepaling van natrium, kalium, magnesium en calcium is ontworpen omdat er een grote vraag is naar de bepaling van vooral deze vier elementen op het waterkwaliteitslaboratorium.

2. BESCHRIJVING VAN HET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA

2.1. Principe

Elementenanalyse met behulp van een inductief gekoppeld plasma berust op het principe van atomaire emissie. Een atoom wordt door energietoevoer in aangeslagen toestand gebracht. Bij deze hoge temperatuur (tot wel 10 000 K) worden de moleculaire bindingen verbroken en het monster geatomiseerd. Door de hoge temperatuur raakt een deel van de atomen in aangeslagen toestand. Vervolgens wordt de emissie gemeten die vrijkomt bij het terugvallen naar de grondtoestand. De uitgezonden straling bij terugval is afhankelijk van het energieverval tussen de aangeslagen en de grondtoestand. Het uitgezonden licht en de ligging van de energieniveaus is karakteristiek voor elk element. De intensiteit (I) van het geëmitteerde licht is een maat voor de concentratie (c) volgens de relatie $I = S \cdot c$ waarin S een constante is. Door het nemen

van verschillende concentraties en de bijbehorende intensiteit, ontstaat een ijklijn. S is dan de helling van deze ijklijn en wordt de gevoeligheid genoemd (VOS, 1983).

2.2. Werking van het systeem

Om een monster te kunnen meten moet het eerst naar het plasma worden gebracht. Vanuit de monsteroplossing wordt het monster met behulp van een pomp naar de verstuiverskamer gebracht. Door de onderdruk van het uitstromende draaggas wordt de vloeistof opgezogen en opgebroken tot een mist van fijn verdeelde druppeltjes oplossing, het zogenaamde aerosol. Via de meng- of verstuiverskamer komt het aerosol naar de toorts (fig. 1).

Het aerosol komt via een concentrische ring de plamatoorts binnen. Door om de aerosol een zeer hete gasstroom te leiden gaan de ionen over in vrije deeltjes die licht uitzenden.

Een koperen spoel van twee tot drie windingen levert de energie die nodig is om van het argon een plasma (= heet geïoniseerd gas) te maken. Door deze werkspoel loopt een hoog frequente wisselstroom, die in het argon inductiestromen opwekt en het zo verhit. Het plasma wordt gemaakt door eerst een hoogspanningsvonk door het argon te laten slaan.

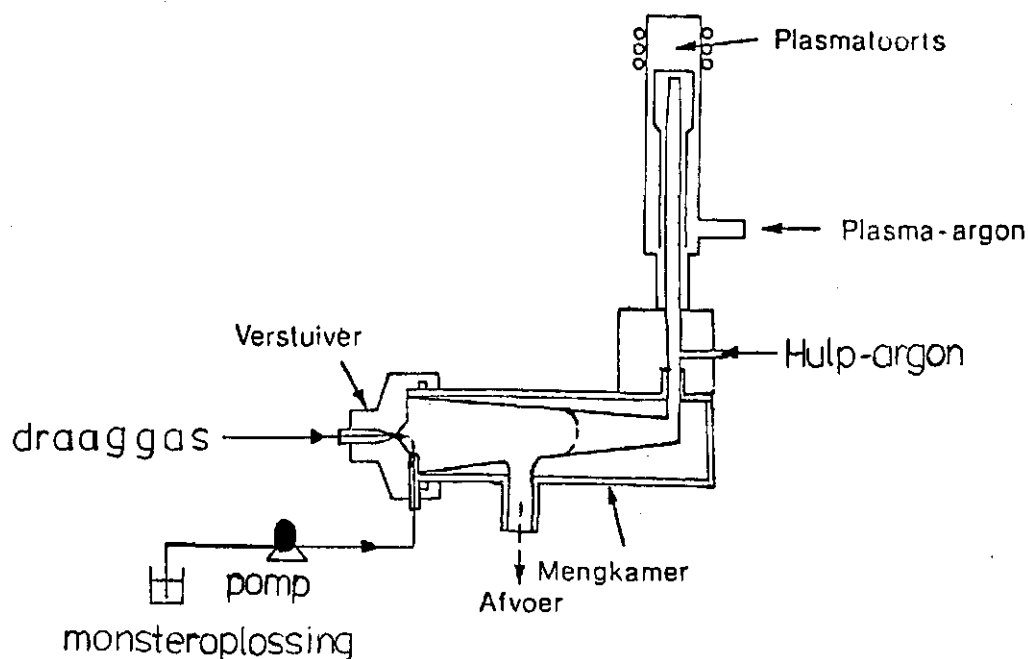


Fig. 1. Schematische voorstelling van de ICP

Er ontstaan dan ionen en elektronen, waardoor de inductiestromen kunnen gaan lopen. Het vonkje breidt zich met een grote snelheid uit tot een blauw-witte ontlading, die enigszins de vorm van een kaarsvlam heeft (fig. 2). De overmaat aan energie wordt afgevoerd door het koelwater dat door de spoel loopt en door de argon (KORNBLÜM, 1980). Voor het koelen is vrij veel argon nodig (ca. 20 l min^{-1}), hetgeen de ICP/AES duur in gebruik maakt.

In de toorts spelen zich de volgende processen af; verdamping van het oplosmiddel, smelten, koken, atomiseren, exciteren en ioniseren. De extreem hoge temperaturen in de toorts zijn samen met de relatief lange verblijftijd van groot belang voor een effectieve energie-overdracht van het geïoniseerde gas op het monster en dus voor de atomisatie, excitatie en ionisatie. De straling van de toorts wordt gedetecteerd in een snelscannende dubbele monochromator (zie fig. 3).

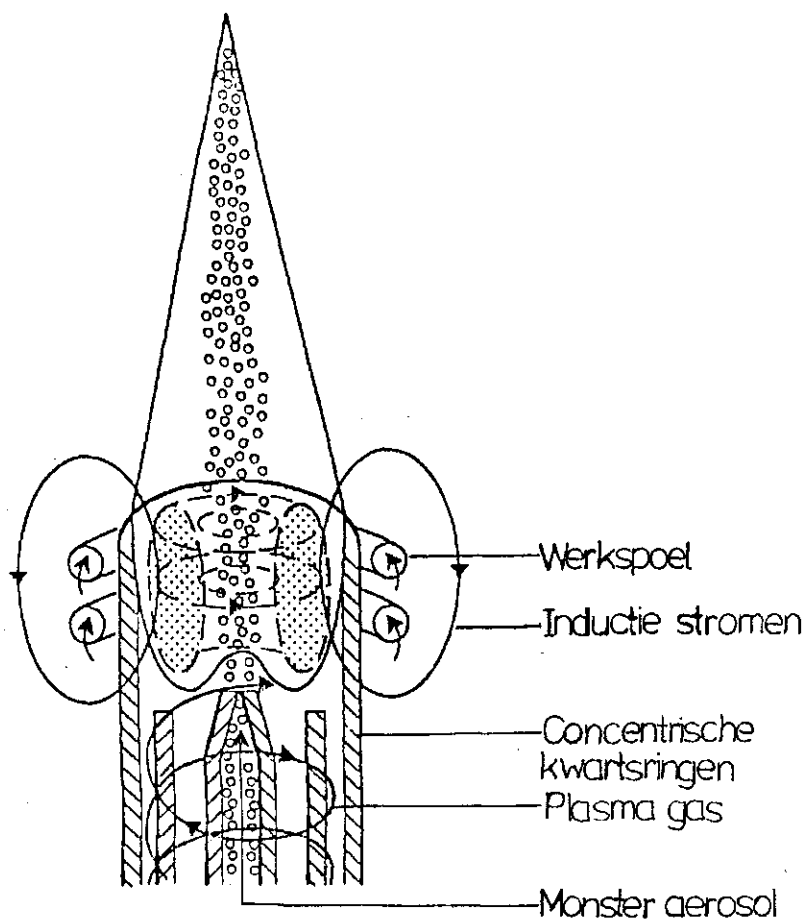


Fig. 2. Schema plasmatoorts

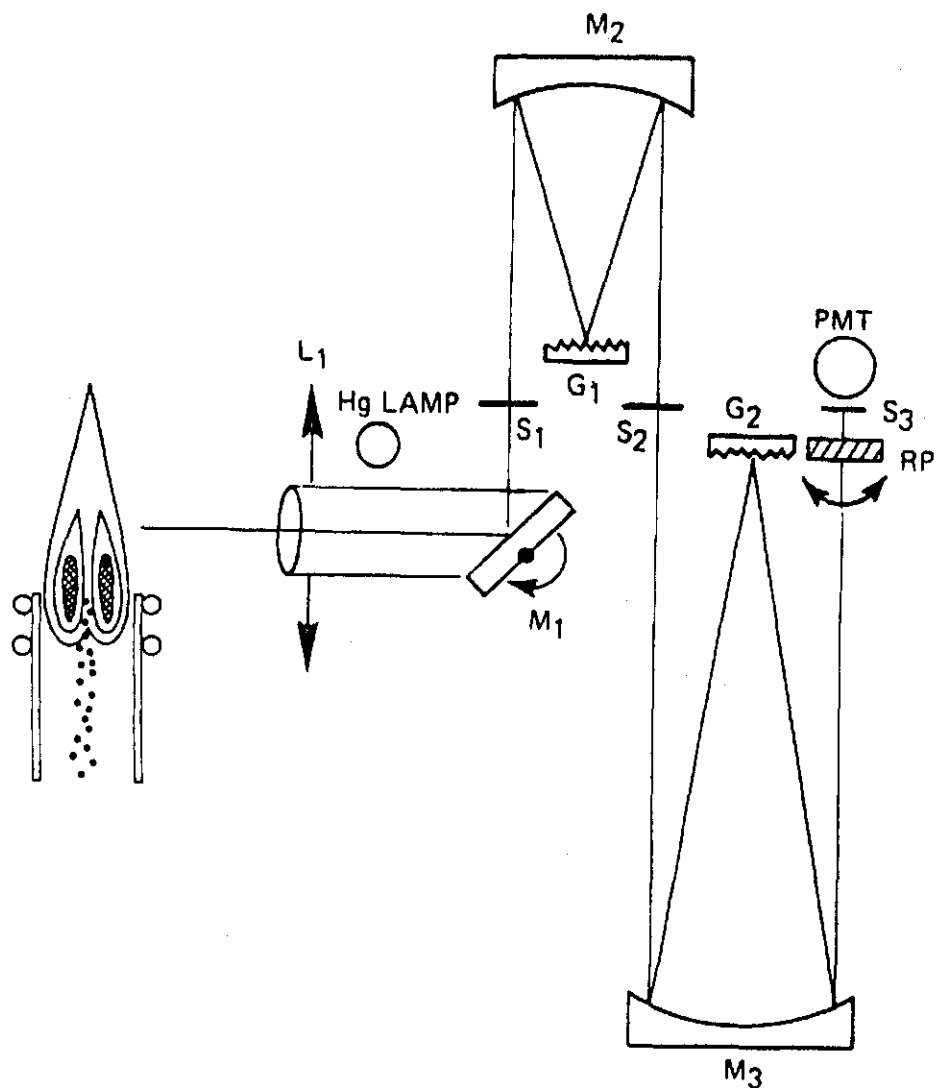


Fig. 3. Schema snelscannende dubbele monochromator (PIET, 1983)

Via een lens L_1 komt de straling op een spiegel M_1 . Met de spiegel M_1 kan de meethoogte in de plasma-toorts worden geregeld. De spiegel M_1 kaatst de straling via een spleet S_1 op een tweede spiegel M_2 . De spleet zorgt voor een selectie van de straling.

De tweede spiegel kaatst de straling op een rooster G_1 welke de straling opsplijst in verschillende golflengten. Het rooster is draaibaar en wordt in een zodanige stand gezet dat alleen de te meten golflengte spleet S_2 kan passeren. Er is hier nog storing van strooilicht aanwezig, maar door het uitgestraalde licht via een derde spiegel en een tweede rooster te kaatsen is deze strooilichtstoring zo goed als verdwenen.

Met de twee roosters is het licht goed gescheiden in golflengten. Dit is echter nog niet voldoende omdat voor een juiste meting een zeer hoog scheidend vermogen nodig is. Dit wordt bereikt met een systeem (RP = Refractory Plate) pal voor de detector (PMT), waarmee de juiste golflengte door de spleet (S3) wordt gestuurd. Dit systeem wordt gestuurd door de microcompressor en zorgt ervoor dat altijd op de top van de emissiepiek wordt gemeten.

De in fig. 3 afgebeelde kwiklamp wordt gebruikt om de monochromator te ijken.

2.3. Het detectiesysteem

Voor de analyse van verschillende elementen in één monster zijn er in principe twee detectiesystemen mogelijk, namelijk de simultane- en sequentiële detectie.

Met simultane detectie apparatuur is het mogelijk een groot aantal elementen, meestal tien, gelijktijdig te meten.

De uitgezonden lichtbundel komt na opsplitsing in verschillende golflengten, in een zogenaamde Rowland cirkel. Hierin zijn spleten aangebracht op de plaatsen waar de gewenste spectraallijnen komen en hierachter zijn fotomultiplicatoren geplaatst. Door het gelijktijdig kunnen meten van veel elementen is de hoeveelheid benodigd monster per element zeer klein (voor 50 elementen ongeveer 3 ml). Het nadeel van het simultane detectiesysteem is, dat het zeer lastig of zelfs onmogelijk is om de lijnkeuze of het aantal elementen te veranderen.

In de ICP/AES van Instrumentation Laboratory wordt gebruik gemaakt van een sequentieel detectiesysteem. Hier zorgt een door een microprocessor gestuurde stappenmotor voor de verdraaiing van de roosters (zie fig. 3). Er kan nu van spectraallijn naar spectraallijn worden gescand zonder een beperking van de lijnkeuze. De monochromator scant over de spectraallijn waarna het piek maximum van de lijn wordt opgezocht en ook een achtergrondcorrectie kan worden uitgevoerd.

De microprocessor geeft de gegevens direct weer in concentratie-eenheden, terwijl ook statistische bewerkingen worden verricht. De hoeveelheid monster wat nodig is voor een analyse is groter dan bij de simultane detectie. Afhankelijk van het aantal te meten elementen zijn hoeveelheden nodig van ca. 5 tot ca. 15 ml.

Samengevat bestaan er dus meer mogelijkheden met het sequentiële

detectiesysteem terwijl het simultane systeem sneller is en minder monster nodig heeft.

3. VOORDELEN VAN HET GEBRUIK VAN DE ICP/AES TEN OPZICHTE VAN AAS

3.1. Snelheid

Met de snelscannende dubbele monochromator in de ICP kan er bij meerdere golflengten snel na elkaar worden gemeten zodat in korte tijd een beeld wordt verkregen van de aanwezigheid en concentratie van een serie elementen in een bepaalde oplossing.

Met de AAS kan zowel met de grafietoven als met de vlamtechniek slechts één element tegelijk worden bepaald. Dit kost erg veel tijd omdat bij elke lampwisseling de apparatuur opnieuw moet worden ingesteld.

3.2. Hogere temperatuur

Voor de hoge temperatuur in de toorts kunnen ook moeilijk of slecht te atomiseren elementen toch worden bepaald. De hoge temperatuur (ca. 7000 K) kan deze elementen zeer goed atomiseren.

Er is dus een uitbreiding van de mogelijkheden om elementen optimaler te bepalen, terwijl het tevens mogelijk is om elementen te meten die niet via AAS te meten zijn. Bijvoorbeeld jodium, fosfor, zwavel en koolstof.

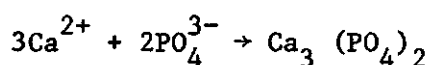
3.3. Groot lineair werkgebied

De ICP heeft een groot lineair werkgebied. Bij sommige elementen is de ijklijn lineair van 0,01 tot 1000 ppm, waardoor het vaak niet meer noodzakelijk is om te verdunnen, om in het lineaire meetgebied van de ijklijn te komen.

De oorzaak van de grote lineariteit ligt bij het ontbreken van storende zelfabsorptieverschijnselen, die bij de AAS vlamtechniek kromming van de ijklijnen veroorzaken. Doordat er een beschikking is over een groot aantal spectraallijnen met een verschil in gevoeligheid, kunnen multi-element analyses worden uitgevoerd van zowel de hoge concentraties als de sporen, in eenzelfde oplossing. Dus er hoeft maar één analyse worden gedaan voor zeer hoge en zeer lage concentraties.

3.4. Volledige atomisatie

Door de veel lagere temperatuur van de AAS vlam (2500 K) blijft een deel van alle verbindingen intact of worden gedeeltelijk verbroken. Het onvolledig verbreken van deze verbindingen kan zorgen voor een verminderde atomisatie, wat leidt tot een onderdrukking van het uitgangssignaal. Als in een monster calcium en fosfaat zit wordt er door het verdampen van het water het slecht dissocieerbare $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$ gevormd volgens:



Om dit soort matrixeffecten te voorkomen wordt bij AAS aan het monster lantaan toegevoegd. De veel hogere temperatuur in de plasma-toorts voorkomt dit probleem, door een volledige atomisatie.

4. NADELEN VAN HET GEBRUIK VAN DE ICP/AES TEN OPZICHTE VAN AAS

4.1. Preconcentratie bij sporenanalyse

Voor de analyse van sporenelementen kan het nodig zijn preconcentratie toe te passen. De detectielimieten van de ICP/AES liggen wat dat betreft relatief hoog ten opzichte van AAS-oventechniek. In plaats van preconcentratie kan de analyse dan beter worden gedaan via AAS-oventechniek, omdat het vaak maar om één of twee elementen gaat.

Het werkgebied van de ICP is ruimer dan die van de AAS-vlamtechniek en grafietooventechniek zoals is weergegeven in tabel 1.

In deze tabel zijn de concentratiegebieden weergegeven die zonder problemen kunnen worden gemeten op de op het waterkwaliteitslaboratorium aanwezige apparatuur. De detectielimieten die door de fabrikant zijn opgegeven staan niet in deze tabel vermeld, omdat deze in de praktijk niet haalbaar zijn.

Tabel 1. Werkgebieden ICP/AES, AAS-vlamtechniek en AAS-oventechniek in mg l^{-1}

Element	Werkgebied ICP/AES*	Werkgebied AAS-vlam	Werkgebied AAS-oven
Ca	0,01-1000	0,1 - 10	n.v.t.
Mg	0,01-1000	0,1 - 4	n.v.t.
Al	0,1 -1000	5 -250**	n.v.t.
Cd	0,05-1000	0,02- 2	0,002-0,020
Cr	0,03-1000	0,1 - 10	0,01 -0,100
Cu	0,01-1000	0,1 - 6	0,025-0,25
Fe	0,01-1000	0,2 - 20	0,01 -0,10
Mn	0,01-1000	0,1 - 5	0,001-0,010
Ni	0,1 -1000	0,1 - 8	0,02 -0,20
Pb	0,25-1000	0,1 - 20	0,025-0,250
Zn	0,01-1000	0,02- 1,5	0,01 -0,10
Ba	0,01-1000	0,04- 40**	0,002-0,020
P	1 -1000	n.v.t.	n.v.t.
K	2 -1000	0,02- 2	n.v.t.
Na	1 -1000	0,01- 1	n.v.t.

* Bij hogere concentraties een minder gevoelige spectraallijn nemen.
De bovengrens wordt onder andere bepaald door effectiviteit van de verstuiver

**Met lachgas/acetyleen vlam

4.2. Spectrale interferentie

Bij emissiemetingen kan er spectrale interferentie optreden. Dit houdt in dat als er een aantal elementen gemeten moeten worden in een oplossing die bijvoorbeeld een grote hoeveelheid ijzer bevat, dan kan het gebeuren dat de spectraallijn van een element dicht bij een lijn uit het erg lijnenrijke ijzerspectrum ligt. Als de spectrofotometer geen duidelijk onderscheid kan maken tussen beide lijnen, dan zal steeds op de hoogste piek worden gemeten. Dit heeft dan tot gevolg dat er steeds een te hoge concentratie wordt gemeten. Om dit nu te voorkomen zijn er twee mogelijkheden:

- verkleining van de spectrale bandbreedte waardoor de storende piek buiten het meetvenster valt of als dit nog niet het geval is:
- uitwijken naar een alternatieve golflengte wat vaak een vermindering van de gevoeligheid tot gevolg heeft.

4.3. Afstelling verstuiver

Door de lage flow in de plasmatoorts 0,33 l/min moet een andere verstuiver worden genomen dan bij de vlam AAS. De twee zeer nauwe capillairen (zie fig. 1) moeten uiterst secuur worden afgesteld. Bij de minste of geringste verschuiving van een van de capillairen wordt de gevoeligheid sterk verminderd.

4.4. Hoge kosten en verbruik

Voor de bepalingen op de ICP zijn grote hoeveelheden argon nodig wat tamelijk prijzig is. De kosten van het acetyleneegas wat de AAS vlam verbruikt liggen daarom zo'n 85% lager.

5. CALIBRATIE

Zoals al is vermeld heeft de ICP/AES een groot lineair werkgebied. Dit is weergegeven in fig. 3. De ijklijn kan worden opgeslagen in het geheugen van het apparaat. In principe kan het nauwkeurigst worden gewerkt bij een ijklijn die is opgebouwd uit zoveel mogelijk meetpunten. De programmatuur van de ICP/AES blijkt echter wat onvolkomenheden te bezitten waardoor een meerpunts calibratie niet goed mogelijk is. Het programma vraagt als eerste de hoogste standaard en vervolgens de blanco. Nu wordt de meting van de blanco beïnvloed tengevolge van het memory effect. Op dit memory effect zal eerst worden ingegaan.

5.1. Memory effect

Memory effect is de invloed van een hoog geconcentreerde oplossing op een volgende meting, door adsorptie aan de wanden van de verstuiverskamer en andere delen van het systeem. Bij een volgende te meten oplossing komt de geadsorbeerde stof vrij waardoor onjuiste concentraties van de elementen worden gemeten. Het kan zelfs voorkomen dat bij zeer hoge concentraties er na enkele metingen nog steeds geadsorbeerde stof vrijkomt. Bij natrium, kalium, calcium en magnesium is dit effect niet zo duidelijk te merken, maar bij bijvoorbeeld barium wel. Om dit memory effect op te vangen is het goed om, alvorens de volgende meting te verrichten, het systeem te reinigen met 0,3% Triton X. Alle eventueel

in het systeem geadsorbeerde stof wordt door deze spoelvroestof verwijderd.

5.2. Gevolgen van het memory effect voor de ijking van de ICP/AES

Door het memory effect wordt de blanco te hoog wat resulteert in een fout in de ijklijn (zie fig. 4).

Er is eerst gecalibreerd op de hoogste standaard. Hierna vraagt het systeem de blanco. Zonder memory effect wordt het punt 0 gevonden, met memory effect het punt 0'. Hierna worden de overige standaarden gemeten, die min of meer op de rechte tussen 0 en de hoogste standaard liggen omdat het memory effect niet meer zo sterk optreedt. Dit resulteert in een berekende ijklijn zoals enigszins overdreven is weergegeven in fig. 4. Vooral bij de lage gehalten wijkt de ijklijn af. Bij een hercalibratie van het apparaat treedt dit effect eveneens op, maar dan worden alleen de hoogste standaard en de blanco gemeten.

Indien wordt gecalibreerd op een lagere standaard en de blanco, kunnen betere resultaten worden verkregen. Als standaard moet dan niet de hoogste meetbare waarde worden genomen, maar één die overeenkomt met de te verwachten meetwaarden. Deze liggen over het algemeen op concentraties minder dan de helft van het hele meetgebied. Voor sporenanalyse liggen de standaard en de blanco dan vrij dicht bij elkaar. Het memory effect wordt op deze wijze verwaarloosbaar. Dit is te zien in tabel 2.

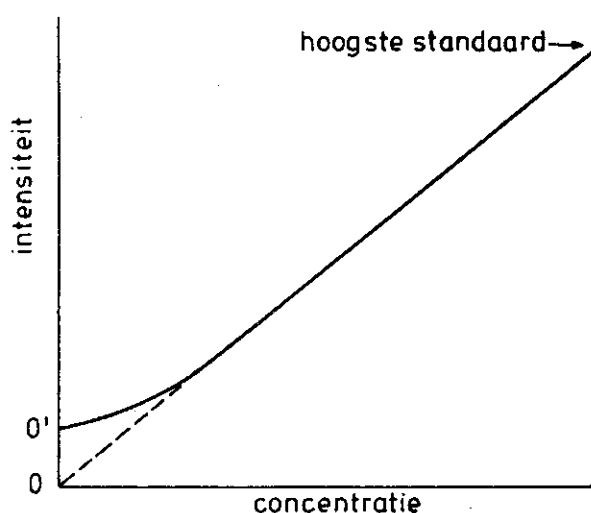


Fig. 4. Invloed van het memory effect op de vorm van de ijklijn met een meerpunscalibratie

— gemeten met 5-punts calibratie volgens IL-programma

- - - werkelijke ijklijn zonder memory effect

Tabel 2. Gegevens van een tweepuntscalibratie

Natrium (mg.l ⁻¹) gecalibreerd op 100		Kalium (mg.l ⁻¹) gecalibreerd op 5		Calcium (mg.l ⁻¹) gecalibreerd op 50		Magnesium (mg.l ⁻¹) gecalibreerd op 40	
in oplossing gemeten		in oplossing gemeten		in oplossing gemeten		in oplossing gemeten	
500	497,7	25	23,99	250	241,6	200	198,5
100	97,0	5	4,72	50	50,3	40	39,9
50	48,4	2,5	2,30	25	24,9	20	19,9
20	19,5	1	0,99	10	10,2	8	8,2
10	9,6	0,5	0,30	5	5,0	4	4,0

Na de calibratie zijn verschillende concentraties gemeten in het te verwachten meetgebied. Doordat er geen storing is van het memory effect kloppen ook de lage gehalten goed.

Uit tabel 2 volgt ook, dat het verantwoord is de ijklijn lineair door te trekken omdat ook de hoogste concentraties goed worden gemeten. Indien zeer nauwkeurig moet worden gewerkt is het aan te bevelen naast de calibratie alsnog een standaardreeks te meten en hiermee de gehalten te berekenen.

In alle gevallen is het nodig dat de calibratie wordt gecontroleerd met een tweede standaardoplossing die onafhankelijk van de eerste is gemaakt, zodat een eventuele fout in de standaard snel wordt herkend. De standaarden worden als volgt ingevoerd in het programma (zie fig. 5).

```

# EL      NM MM #D UNIT BC  SEC
1 NA 589.00 24  1 PPM  0  3.0

# B#      CONC      # B#      CONC
0 99      0.0        1  1      80.0
2          3
4          5

SENSITIVITY      BLNK-SENSIT      CH
374695           8960           A
    
```

Fig. 5. Programma met een calibratie op twee punten

In fig. 5 staat een programma voor het maken van een ijklijn voor natrium bij 589,00 nm. Er wordt gemeten op een toortshoogte van 24 mm. De concentraties na een meting worden weergegeven in ppm's met één decimaal achter de komma. De integratietijd is 3 seconden en er is geen achtergrondcorrectie ingevoerd. In het programma bestaat er de mogelijkheid tot het invoeren van vijf ijkpunten, waarvan punt 0 altijd de blanco is. Hier zijn slechts twee punten ingevoerd, een blanco en een 80 ppm oplossing. De blanco bevindt zich in de fles met de code ~~#~~ 99 de standaard in de fles met de code ~~#~~ 1.

6. HET NATRIUM, KALIUM, MAGNESIUM EN CALCIUM PROGRAMMA

6.1. Gebruik van het programma

Het gebruik van het natrium, kalium, magnesium en calcium programma (zie fig. 6) is eenvoudig en gemakkelijk zelf uit te voeren na een bedieningsinstructie voor het gebruik van de ICP/AES. Als gebruik wordt gemaakt van een monsterwisselaar, kan de analyse van de monsters geheel automatisch gebeuren. De tijdsduur voor de analyse van een monster via de ICP/AES is ruim drie minuten.

```

PLASMA 100 120588-04 1 MAY 84

P#  WP PWR NAMED
 3   0   3 NA/K/CA/MG

ML/M PDLY HG  STAT *ANAL *RDG
1.6   30  1    1     0     3

# EL      NM MM #D UNIT BC  SEC
 1 NA 589.00 24  1 PPM  0  3.0
 2 K  769.90 12  2 PPM  2 10.0
 3 MG 279.81 14  1 PPM  0  1.0
 4 CA 315.89 14  1 PPM  0  1.0

```

*_

Fig. 6. Programma voor de bepaling van natrium, kalium, magnesium en calcium

In fig. 6 staat een overzicht van de in dit programma ingevoerde gegevens. Het programma is het 3e programma op de tape en is Na/K/Ca/Mg genoemd. PWR is een maat voor de stroomsterkte waarbij wordt gewerkt (+ 600 Volt bij PWR 3); WP is write protect dat als er een 1 onder staat, het programma beschermd tegen veranderingen.

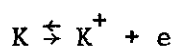
De pompsnelheid voor het opzuigen van het monster is $1,6 \text{ ml. min}^{-1}$ met een voorspoeltijd van 30 seconden.

Er wordt bij de ijking gebruik gemaakt van de kwiklamp. De gegevens worden statistisch verwerkt, met standaarddeviaties en relatieve standaarddeviaties. De intensiteiten worden drie maal gemeten en het gemiddelde hiervan wordt gegeven als uiteindelijke concentratie in het gemeten monster. De elementen worden op de ingevoerde volgorde uitgeprint en gemeten bij de er achterstaande toortshoogte en golflengte (BOUWMANS, 1980). Verder staan nog vermeld het aantal decimalen achter de komma, de eenheid, ingevoerde achtergrondcorrectie en de integratietijd.

In de rest van dit hoofdstuk wordt ingegaan op de gebruiksmogelijkheden en het onderzoek dat is verricht voor het schrijven van dit programma.

6.2. Onderdrukken van ionisatie storingen bij natrium en kalium

Natrium en kalium zijn gemakkelijk ioniseerbare atomen, waardoor een deel van de atomen in de toorts aanwezig kan zijn als ion. De ionen zenden geen licht uit bij de gekozen golflengten. De mate van ionisatie wordt bepaald door het aantal elektronen in de toorts, bijvoorbeeld:



Indien het aantal elektronen in de toorts groter wordt zal de ionisatie worden onderdrukt en zal de gemeten intensiteit groter worden. Dit is het geval als er bijvoorbeeld naast kalium ook natrium voorkomt en omgekeerd (zie fig. 7).

Evenals bij atomaire absorptie kan de ionisatie worden onderdrukt met het toevoegen van cesium. Dit ion ioniseert nog gemakkelijker dan natrium en kalium. Er vormen zich minder ionen en meer atomen, dus wordt de intensiteit van het uitgezonden licht groter (zie fig. 8).

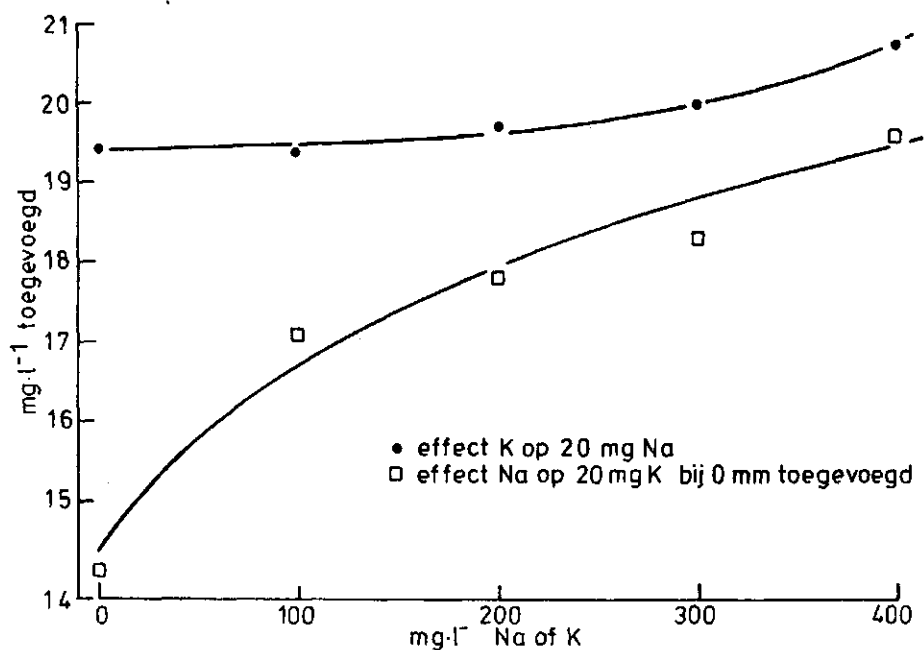


Fig. 7. Beïnvloeding van de hoeveelheid natrium op gemeten kaliumconcentraties en omgekeerd. (Na bevatte geen K en omgekeerd)

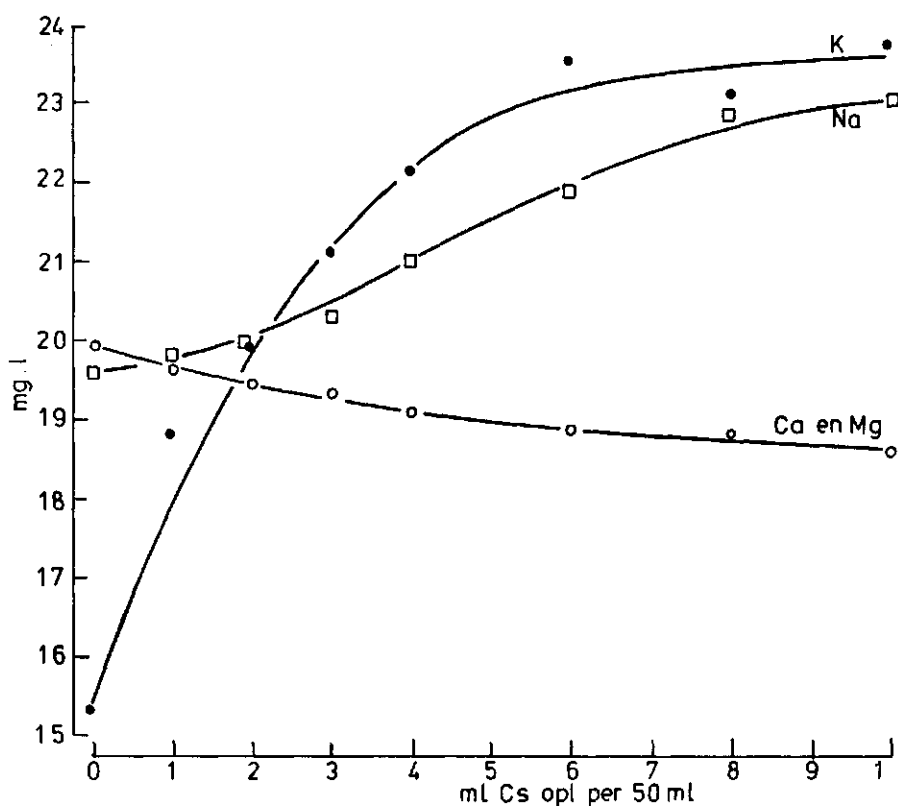


Fig. 8. Invloed van de hoeveelheid cesium ($50 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cs}$) op de gemeten waarden van natrium, kalium, calcium en magnesium
 N.b. Cs oplossing bevatte geen meetbare hoeveelheid Na, K, Ca en Mg

Op calcium en magnesium heeft toevoegen van cesium een negatief effect, wat vermoedelijk een verstuvingseffect is. Vanaf 6 ml Cs per liter wordt een stabielere signaal verkregen. Voor de verstuving is het gunstig een zo laag mogelijk Cs-gehalte te gebruiken. Uit praktische overwegingen is gekozen voor 1 ml aan 10 ml monster. De Cs-oplossing moet dan 66 g Cs per liter bevatten. Van deze toevoeging is slechts kort gebruik gemaakt omdat het door middel van een betere optimalisatie niet meer nodig blijkt te zijn.

Bij de ICP is er nog een tweede mogelijkheid om de ionisatie te onderdrukken en wel door in een elektronenrijk deel van het plasma te gaan meten.

In fig. 9 is te zien dat de intensiteiten met en zonder Cs toevoeging bij 12 mm samenvallen. Dit betekent dat bij deze meethoogte in het plasma het wel of niet toevoegen van cesium geen effect heeft en dat hier dusdanig veel elektronen aanwezig zijn in het plasma dat de ionisatie wordt onderdrukt. Het nadeel van het veranderen van een optimale toortshoogte naar een elektronenrijk gebied in het plasma is dat de gevoeligheid kleiner wordt. Vooral lage kaliumconcentraties kunnen dan niet meer worden gemeten. Natrium reageert hetzelfde en heeft een optimale toortshoogte bij 24 mm.

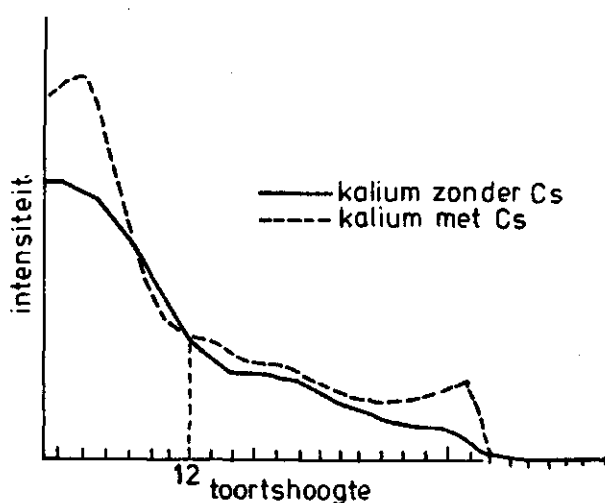


Fig. 9. Ionisatie onderdrukking bij kalium door toevoeging van cesium of door verandering van de toortshoogte naar 12 mm

6.3. Natrium

De gevoeligste spectraallijn voor natrium ligt bij 589,00 nm. Bij bijna dezelfde golflengte ligt een storende argonpiek, namelijk bij 588,86 nm. In fig. 10 is de storende invloed van deze argonpiek op de natriumpiek duidelijk te zien bij een toortshoogte van 2 mm.

Bij lage natriumconcentraties zoals in fig. 10 is het meten hiervan bijna niet mogelijk, omdat de computer altijd de hoogste piek in het meetgebied bepaald. Er is gekeken naar een andere spectraallijn waarbij er geen storende pieken meer aanwezig zijn.

In fig. 11 zijn twee spectraallijnen van natrium te zien. De linkse natriumpiek is bij 589,00 nm net als in fig. 10. De rechtse natriumpiek is bij 589,59 nm en de helft gevoeliger als de lijn bij 589,00 nm.

In eerste instantie is de minder gevoelige lijn genomen, maar de ijklijn voor natrium bij deze golflengte was niet lineair. Uiteindelijk is toch de lijn bij 589,00 nm genomen, omdat de ijklijn bij deze golflengte wel lineair is met een integratietijd van 3 seconden.

Om optimaal te kunnen meten moet dan niet gewerkt worden bij de toortshoogte, waarbij de intensiteit het hoogst is (NIJGAARD, 1982).

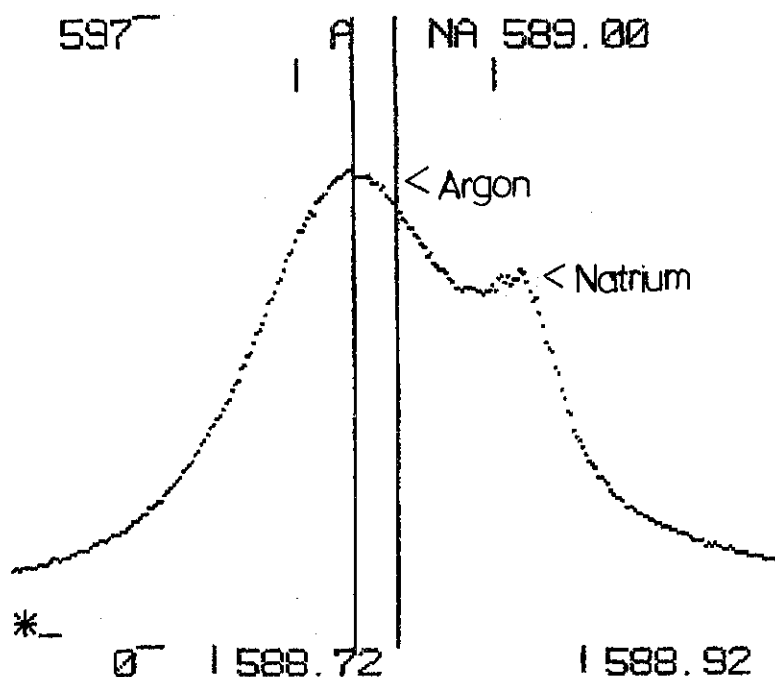


Fig. 10. Argonpiek naast spectraallijn van natrium

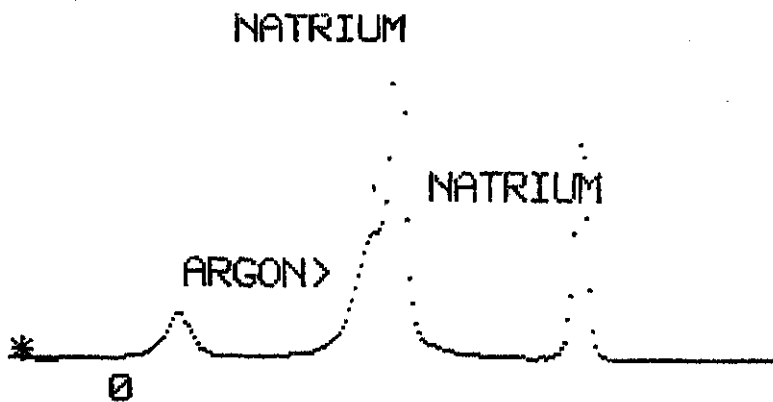


Fig. 11. Twee spectraallijnen van natrium

Hierbij is ook de intensiteit van de argon optimaal, zoals te zien is in fig. 12. De blanco is de argonintensiteit bij verschillende toortshoogten. Bij een toortshoogte van 24 mm is de signaal achtergrondverhouding veel gunstiger terwijl tevens de ionisatie wordt onderdrukt (zie par. 6.2).

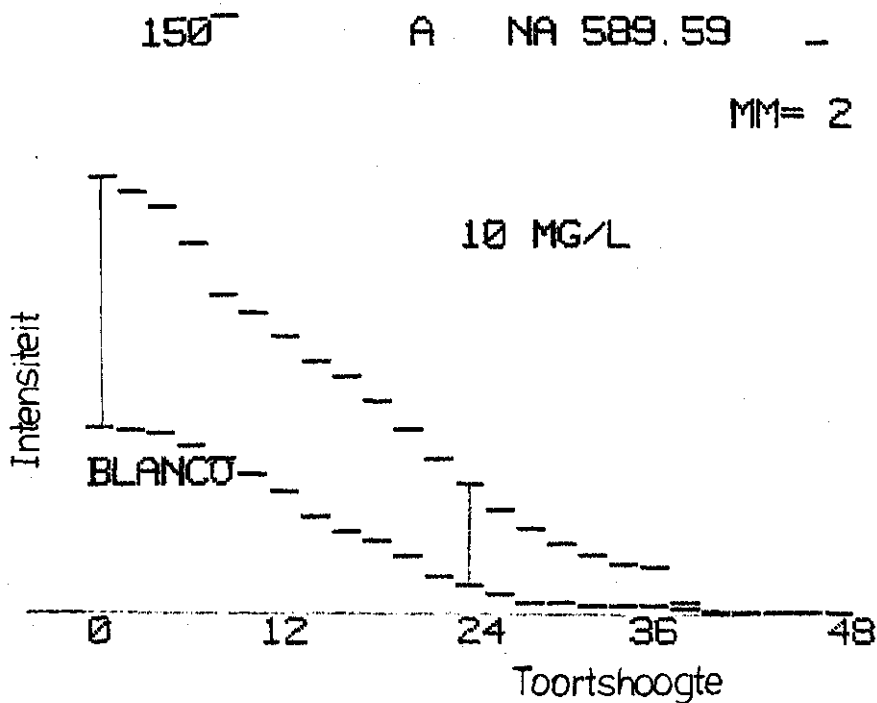


Fig. 12. Signaal achtergrondverhoudingen bij natrium

Het is niet nodig om een achtergrondcorrectie uit te voeren, maar er moet vooral bij lage concentraties kritisch worden gewerkt. Bij concentraties lager dan 1 mg.l^{-1} , zoals in fig. 13 bestaat er het risico dat de hogere argonpiek wordt gemeten. Om toch deze lage concentraties te kunnen meten kan het meetvenster worden verkleind of opgeschoven zodat de natriumpiek wordt bepaald. Bij hogere concentraties natrium heeft de argonpiek geen invloed meer (zie fig. 14).

Deze methode is bruikbaar voor natriumconcentraties van 2 tot 1000 mg.l^{-1} . Lagere gehalten moeten worden gemeten via AAS-vlamtechniek. Voor hogere gehalten zijn er andere spectraallijnen. Bij te verwachten concentraties boven 2500 mg.l^{-1} natrium moeten de monsters worden verdund in verband met verstuiwingsproblemen. Na het verdunnen moeten de concentraties van de andere elementen dan nog wel te meten zijn.

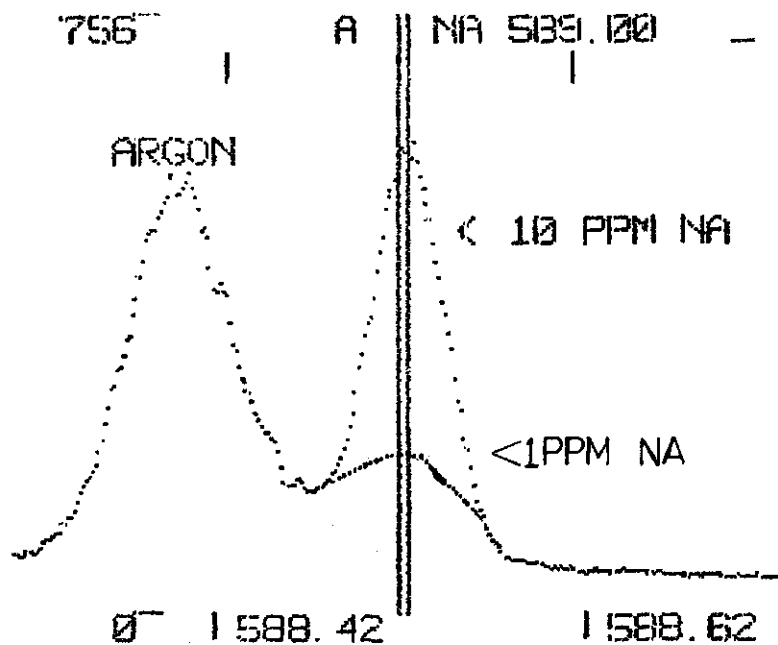


Fig. 13. Argonpiek bij 1 en 10 mg.l^{-1} natrium

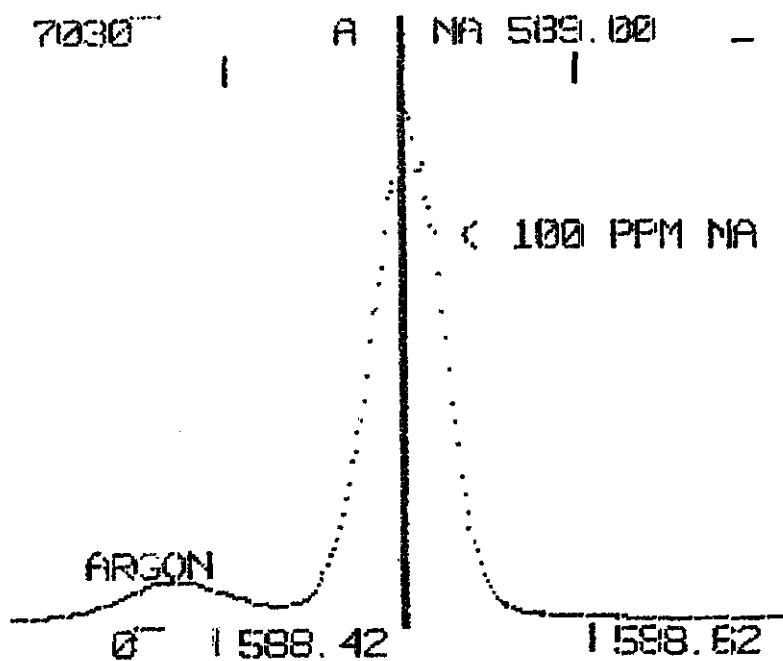


Fig. 14. Argonpiek bij 100 mg.l^{-1} natrium

6.4. Kalium

Voor kalium staan twee spectraallijnen in het programma van de ICP/AES, welke beide niet gevoelig zijn. De lijn bij $404,72 \text{ nm}$ bleek niet bruikbaar door een te gevoelige argonlijn bij die golflengte. Gemeten is in eerste instantie bij $766,49 \text{ nm}$. Deze lijn wordt echter gestoord door magnesium. Fig. 15 laat de overlap van de tweede order van de $383,23 \text{ nm}$ magnesiumlijn op de kaliumlijn bij 12 mm zien.

De kaliumconcentratie is bij deze golflengte moeilijk te meten omdat meestal lage gehalten worden bepaald. De magnesium piek is dan hoger dan de kaliumpiek waardoor de verkeerde piek wordt gemeten. Hierdoor is deze lijn alleen bruikbaar voor kaliumconcentraties groter dan 100 mg.l^{-1} . De magnesiumconcentratie mag dan natuurlijk niet hoger zijn dan 1000 mg.l^{-1} .

Een andere mogelijke lijn voor kalium is de lijn bij $769,90 \text{ nm}$ welke te zien is in fig. 16. De gevoeligheid hiervan is kleiner dan bij $766,49 \text{ nm}$.

De ijklijn is over een groot gebied lineair, maar door de lage gevoeligheid is het beter om concentraties lager dan 10 mg.l^{-1} te bepalen via AAS-vlamtechniek (zie 4.1). Bij een toortshoogte van 12 mm is het mogelijk om concentraties tussen 10 en 1000 mg.l^{-1} te meten. Bij hogere concentraties moeten verdunningen worden gemaakt.

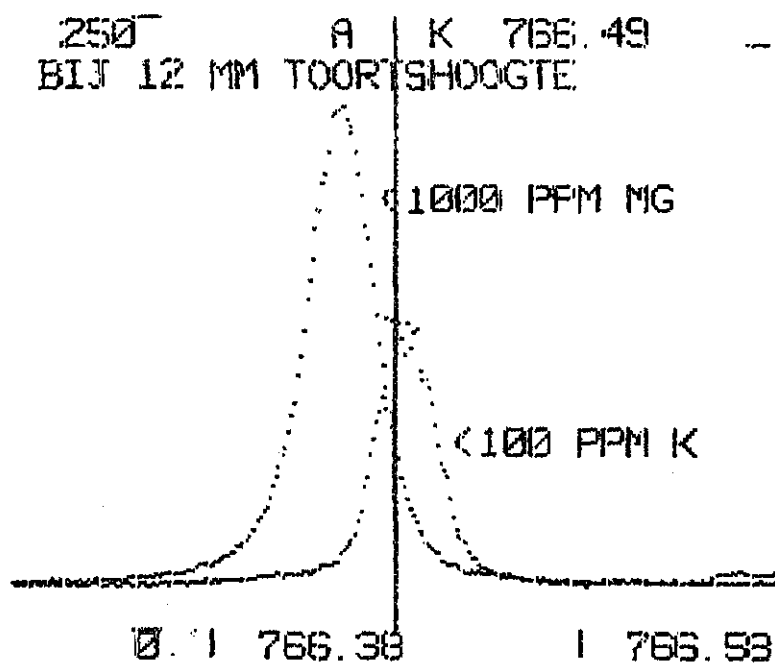


Fig. 15. Golflengte scan bij 12 mm toortshoogte en 766,49 nm

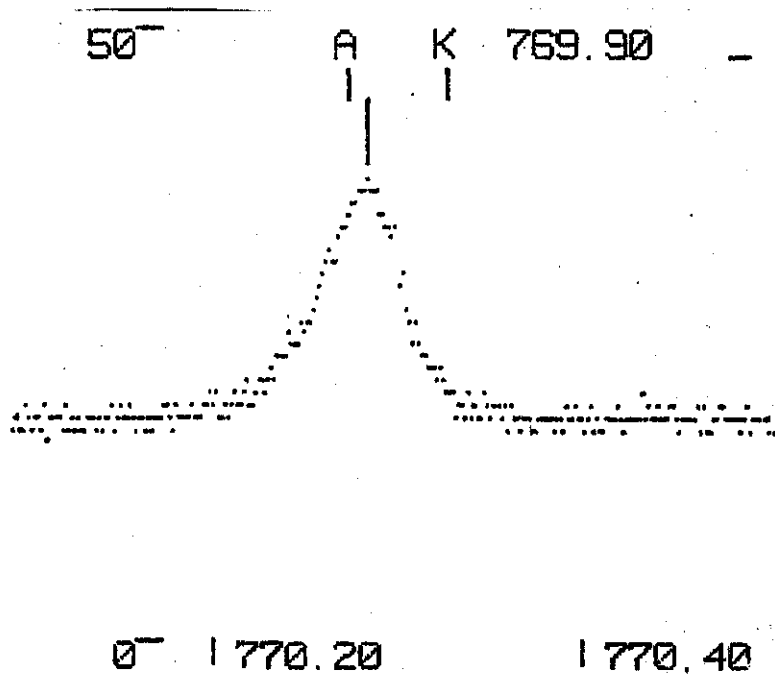


Fig. 16. Kaliumpiek bij 769,90 nm, 12 mm toortshoogte en 100 mg.l^{-1} oplossing

6.5. Calcium

Op de ICP/AES is calcium zeer gevoelig te meten. Meestal is een meettraject tussen 10 en 250 mg.l^{-1} voldoende. Bij het gebruik van de gevoeligste golflengte raakt de detector in dit meettraject overladen. Er is daarom een andere spectraallijn genomen waarbij wel de te verwachten concentraties kunnen worden gemeten. Bij 315,89 nm (zie fig. 17) kunnen concentraties worden gemeten tussen 1 en 400 mg.l^{-1} bij een toortshoogte van 14 mm. De ijklijn is in dit meetgebied rechtlijnig. Er hoeft geen achtergrondcorrectie worden toegepast en door de hoge gevoeligheid is een integratietijd van 1 seconde voldoende. Bij hogere concentraties dan 400 mg.l^{-1} kan eenvoudig overgeschakeld worden naar een minder gevoelige spectraallijn, terwijl voor concentraties lager dan 1 mg.l^{-1} nog twee gevoeliger lijnen beschikbaar zijn.

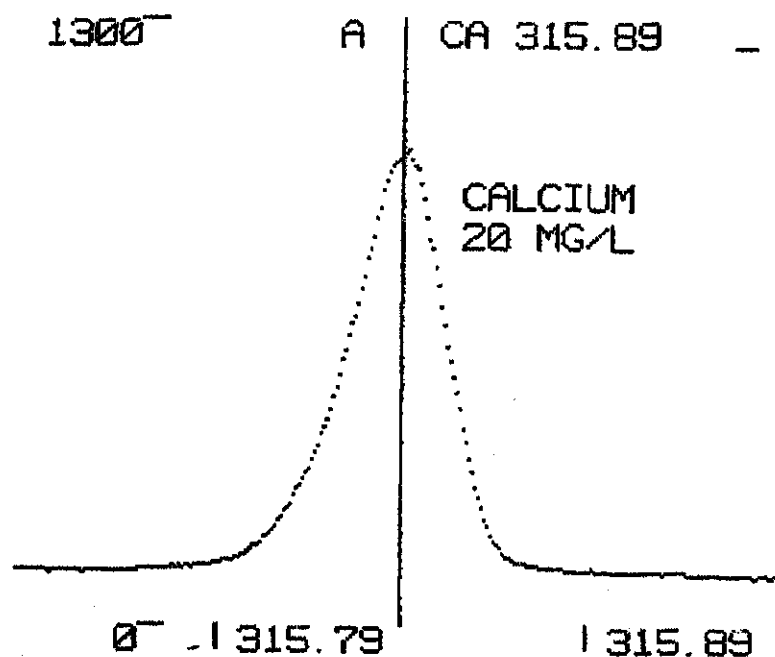


Fig. 17. Calciumpiek bij 315,89 nm

6.6. Magnesium

Evenals voor calcium bestaan er voor magnesium een aantal zeer gevoelige lijnen op de ICP/AES. Ook hier is uitgeweken naar een minder gevoelige lijn om overladen van de detector te voorkomen. De lijn van 279,81 nm is genomen omdat ook voor magnesium te te verwachten concentraties tussen 10 en 250 mg.l⁻¹ zullen liggen (zie fig. 18).

Bij deze golflengte is de ijklijn nagenoeg recht bij een toorts-hoogte van 14 mm en een integratietijd van 1 seconde. Voor hogere concentraties zijn er minder gevoelige spectraallijnen en voor lagere concentraties zijn er nog drie gevoeliger golflengten.

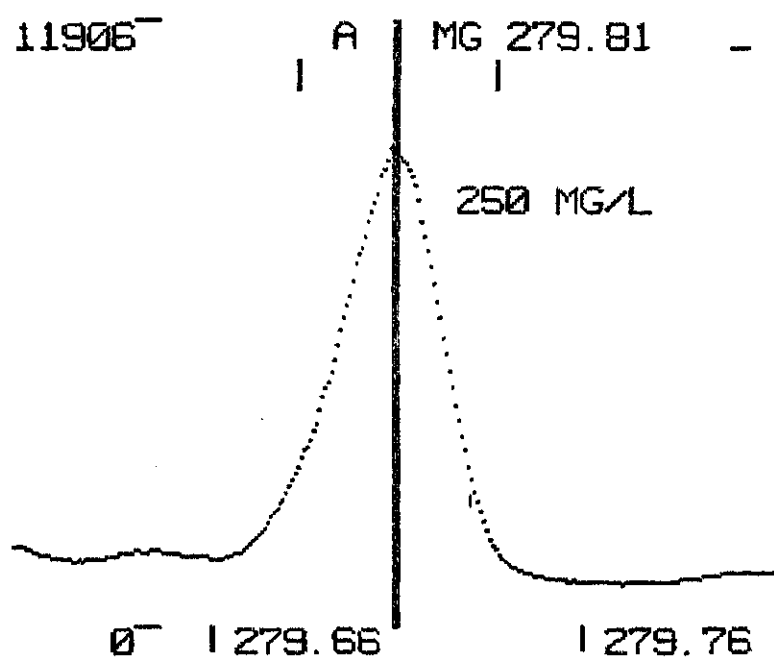


Fig. 18. Spectraallijn van magnesium bij 279,81 nm

6.7. Ondergrens

De detectielimiet van een methode is meestal gedefinieerd als de meetwaarde die groter is dan twee of vijf maal de ruis. De fout in de meting is dan echter nog erg groot.

In tabel 3 is een waarde voor de ondergrens aangehouden waarbij de fout in de meting kleiner is dan 5% en 10%. Deze ondergrens is dan ook aanzienlijk hoger dan de detectielimiet die wordt opgegeven door de fabrikant.

In de meeste gevallen zijn de concentraties in de te meten monsters hoger dan vermeld in tabel 3. Alleen bij kalium kan het voorkomen dat er concentraties worden gemeten lager dan 10 mg.l^{-1} . Het is in die gevallen nauwkeuriger om te meten via AAS-vlamtechniek om de kaliumconcentraties te bepalen, of men moet akkoord gaan met een fout in de bepalingen die groter is dan 10%.

Voor magnesium en calcium, gemeten bij respectievelijk 279,81 nm en 315,81 nm, zijn geen ondergrenzen bepaald, omdat deze veel kleiner zijn dan 1 mg.l^{-1} . De detectielimieten van beide elementen staan vermeld in tabel 1.

Zijn er in de monsters wel concentraties aanwezig van rond 1 mg.l^{-1} , dan kan worden uitgeweken naar een golflengte die gevoeliger is. Voor beide elementen bestaat dan de mogelijkheid om concentraties tot ongeveer $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ nauwkeurig te meten.

Tabel 3. Ondergrenzen en detectielimieten ICP/AES

Element	Golflengte (nm)	Toortshoogte (mm)	Ondergrens mg.l^{-1}		Detectielimiet mg.l^{-1}
			5% fout	10% fout	
Natrium	589,00	24	5	2	0,029
Kalium	769,90	12	20	10	niet bekend

7. VERGELIJKINGEN VAN METINGEN VIA ICP/AES MET AAS VLAMTECHNIEK BIJ GRONDWATERMONSTERS

De ICP/AES geeft voor calcium en magnesium iets hogere concentraties dan de AAS, terwijl voor natrium lagere concentraties zijn gemeten (fig. 19).

Bij kaliumconcentraties hoger dan 125 mg.l^{-1} geeft de ICP/AES een hogere waarde dan de AAS, naar beneden 125 mg.l^{-1} is dit andersom (fig. 19).

Het verschil in concentraties tussen beide methoden is echter meestal binnen 5% afwijking, hetgeen acceptabel is voor twee verschillende technieken met elk een onnauwkeurigheid van ca. 3% (HOEKSTRA, 1983).

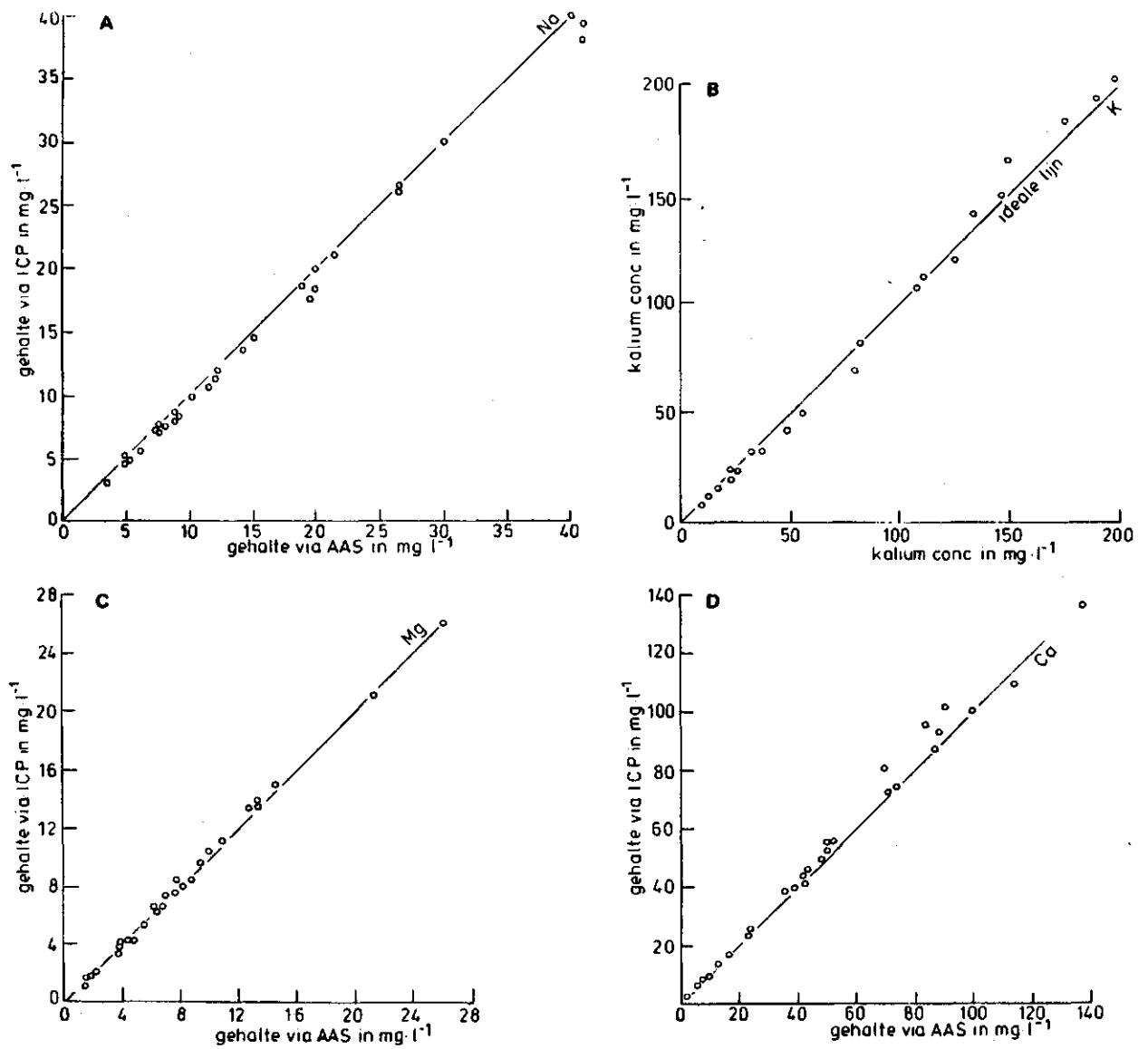


Fig. 19. Vergelijking van bepalingen via ICP/AES met AAS-vlamtechniek:
 A. Natrium; B. kalium; C. magnesium; D. calcium

8. MONSTER VOORBEHANDELING

8.1. Filtreren

Als de watermonsters vaste deeltjes bevatten dan moeten deze deeltjes eruit verwijderd worden om storingen tijdens het meten van de watermonsters te voorkomen. Een filtratie over een vouwfilter is meestal voldoende om te voorkomen dat het verstuiwingsgedeelte van de ICP/AES verstopt raakt. Bij aanwezigheid van fijne slibdeeltjes kan filtratie over 0,45 μm of 0,20 μm nodig zijn.

8.2. Aanzuren

In de eerste plaats is aanzuren een conserveringstechniek waardoor de te bepalen elementen in oplossing blijven. Het aanzuren kan gebeuren met zwavelzuur, zoutzuur of salpeterzuur. Als in eenzelfde oplossing ook zware metalen moeten worden gemeten, dan dient deze te worden aanzuurd met salpeterzuur. Voor het aanzuren worden oplossingen van $4\text{M H}_2\text{SO}_4$, 4M HCl of 4M HNO_3 gebruikt. Hiervan wordt 4 ml per liter oplossing toegevoegd. De monsters kunnen dan gedurende enkele weken bewaard worden bij 4°C (HARMSSEN, VAN DRUMPT, 1982).

Een tweede voordeel van aanzuren is de onderdrukking van het memory effect zoals beschreven in hoofdstuk 5.1. De aanwezige elementen zullen slechter in het systeem adsorberen doordat ze beter in oplossing blijven. Het materiaal dat wel in het systeem adsorbeert zal na spoelen met Triton X geheel verdwenen zijn.

9. HANDELING, NODIG VOOR ANALYSE VAN OPLOSSINGEN OP DE ICP/AES

Voordat er analyses kunnen worden gedaan op de ICP/AES is het noodzakelijk enige standaard handelingen te verrichten. Na het starten en opwarmen van de apparatuur kan het programma waarin men wil werken worden ingelezen. De programma's staan digitaal opgeslagen op mini cassettes (fig. 20).

Na het inlezen en het maken van een programmakeuze kan met de voorbereiding van de analyse worden begonnen. Met behulp van een oplossing die de te bepalen elementen bevat, wordt voor elk element de juiste golflengte vastgesteld via een piek op een beeldscherm (zie fig. 21).

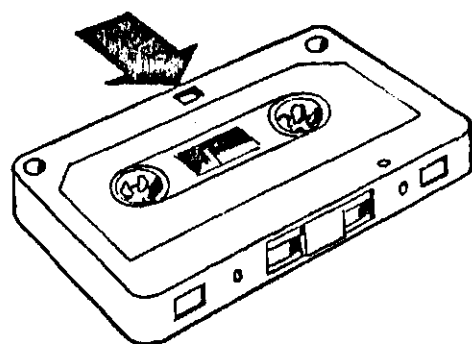


Fig. 20. Mini cassette (ware grootte)

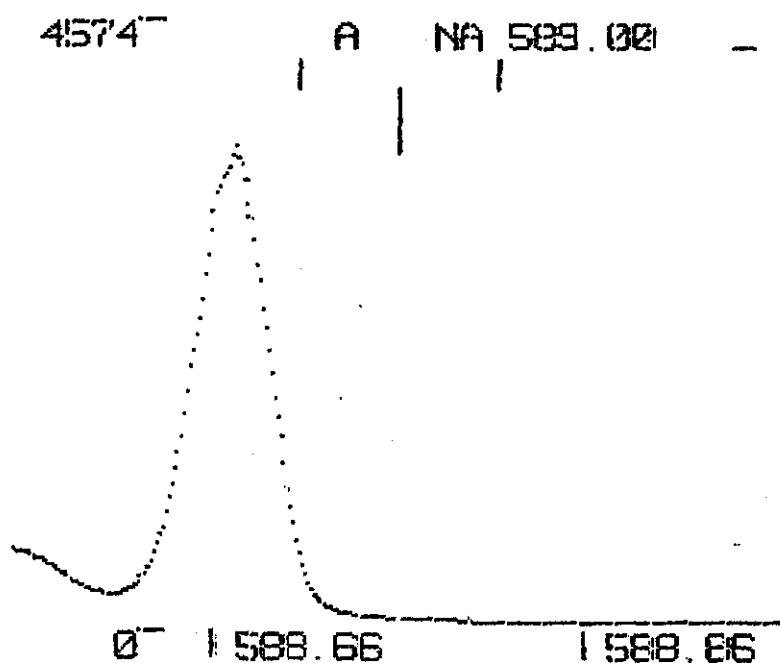


Fig. 21. TRIM bij natrium voor plaatsbepaling golflengte

Door het verticale streepje op de top van de piek te plaatsen bepaald de computer de exacte plaats van de piek en keert bij de analyse van dit element weer terug naar deze plaats (zie fig. 22).

Alvorens met de analyse van oplossingen te beginnen moet eerst nog een ijklijn worden gemaakt. Dit kan door het maken van een ijkreeks met verschillende concentraties, maar door het grote lineaire bereik is een éénpunts calibratie meestal voldoende. Hiervoor hoeven alleen een blanco standaard oplossing en een oplossing met een bekende concentratie

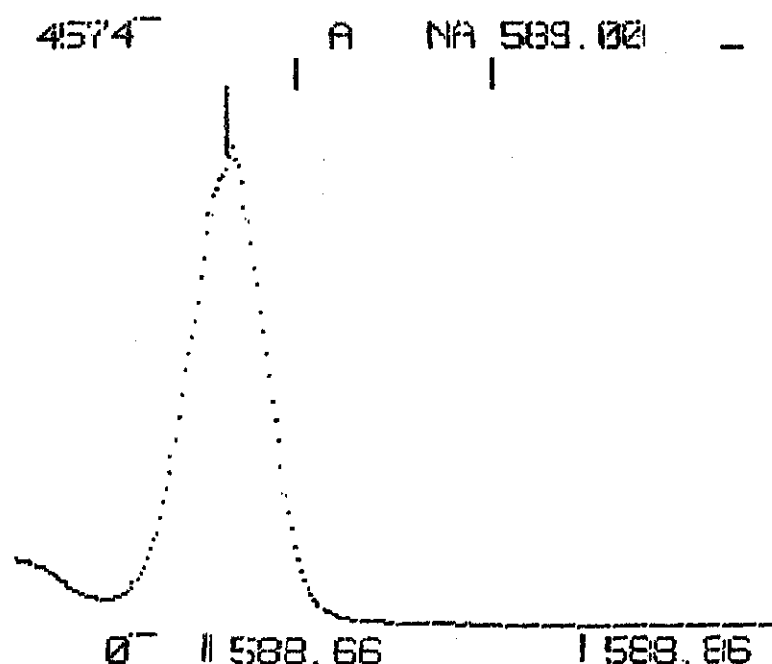


Fig. 22. Plaatsbepaling golflengte bij natrium na TRIM

van de te bepalen elementen worden gecalibreerd. De intensiteiten van de blanco en de bekende oplossing komen overeen met de concentratie van de aanwezige elementen. In het computergeheugen wordt tussen deze twee punten een rechte lijn getrokken en gebruikt als ijkcurve voor volgende analyses. Nu kunnen de te bepalen oplossingen worden gemeten. Tussen de monsters door moet regelmatig een oplossing met een bekende concentratie van elementen worden gemeten om het verloop van de ijklijn vast te stellen. Als er een afwijking wordt geconstateerd welke onaanvaardbaar is (> 3%, afhankelijk van het element) en buiten de gewenste nauwkeurigheid valt, dan kan door middel van een hercalibratie een nieuwe ijklijn worden gemaakt.

10. SAMENVATTING EN CONCLUSIE

Om op een snelle maar eenvoudige manier een groot aantal elementen in monsters te kunnen bepalen kan gebruik worden gemaakt van een ICP/AES.

In deze nota wordt het principe van de ICP/AES beschreven en welke voor- en nadelen er zijn ten opzichte van het meten van monsters via AAS-vlamtechniek.

Met de ICP/AES zijn 85 elementen te bepalen, zodat voor iedereen met watermonsters een aangepast programma kan worden geschreven, met de voor hem of haar belangrijke elementen. Het in deze nota beschreven programma voor het bepalen van natrium, kalium, magnesium en calcium is gemaakt omdat naar deze vier elementen op het laboratorium de meeste vraag is. Van deze elementen worden nadere bijzonderheden gegeven omtrent meetgolflengte en meetgebieden. Bij de analyse van natrium en kalium blijkt ionisatie te kunnen optreden die kan worden onderdrukt door in een elektronenrijk gebied van het plasma te meten. De ICP/AES is helaas voor de elementen natrium en kalium minder gevoelig dan de AAS. Voor natrium geldt dat de gehalten kleiner dan 2 mg.l^{-1} beter met de AAS kunnen worden gemeten en voor kalium ligt deze grens bij 10 mg.l^{-1} .

Calcium en magnesium zijn zeer goed te meten op de ICP/AES omdat er zich geen storingen voordoen. Voor hogere en/of lagere concentraties van deze elementen zijn er ook nog een paar meer of minder gevoelige spectraallijnen beschikbaar.

Bij vergelijking van de resultaten van een aantal monsters verkregen met de ICP/AES en de AAS bleek er een goede overeenkomst te zijn. Het belangrijkste voordeel van de ICP/AES is dat alle elementen in dezelfde oplossing kunnen worden gemeten. Het toevoegen van reagentia zoals vaak gebeurd bij de AAS is niet nodig.

De in deze nota beschreven elementen zijn slechts een gedeelte van de elementen die via de ICP/AES worden bepaald. Andere elementen zullen eveneens nog in notavorm worden beschreven.

LITERATUUR

- BOUMANS, P.W.J.M., 1980. Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Volume 1 and 2.
- HARMSSEN, J. en H. VAN DRUMPT. Conservering van watermonsters. Rapport 6 nieuwe serie 1982, ICW.
- HOEKSTRA, H., 1983. Mondelinge en schriftelijke mededelingen.
- INSTRUMENTATION LABORATORY, 1981. Operators Manual IL-plasma 100, ICP emissie spectrometer. IL, 1981.
- KORNBLUM, G.R., 1980. Een beknopte inleiding tot het inductief gekoppelde plasma. Perkin Elmer Nederland B.V., 1980.
- NIJGAARD, D.D., D.S. CHASE and D.A. LEIGHTY, 1982. Choice of observation height for determination of alkali metals by ICP emission spectrometry. Aid #165 Instrumentation Laboratory.
- PIET, M.F.C., 1983. Inductief gekoppeld plasma, ICP spectroscopie. LAB/ABC november 1983.
- VARIAN TECHTRON, 1972. Analytical methods for flame spectroscopy. Varian September 1972.
- VOS, G., 1983. Sporelement analyse met inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie (ICP/AES). Jaarverslag 1983 RID.