

NN31545.1768

ICW nota 1768

maart 1987



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

HET GEBRUIK VAN EEN INTERNE STANDAARD BIJ METING VAN ZWARE
METALEN (vervolg op nota 1704)

M.J. Hoogendam

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. In de 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



17 AUG. 1987

JSN 263030 *

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. HET GEBRUIK VAN EEN INTERNE-STANDAARD I/S	1
2.1. De keuze van een interne-standaard	2
2.2. Kosten van een interne-standaard	3
3. WERKWIJZE	4
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	5
4.1. Beryllium	5
4.2. Indium	9
4.3. Palladium	15
5. CONCLUSIE	18
LITERATUUR	19

1. INLEIDING

Op het waterkwaliteitslaboratorium komt de bepaling van zware metalen in grond- en compostmonsters vaak voor en moeten deze metingen snel en nauwkeurig kunnen worden uitgevoerd.

De inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer (ICP/AES) is een apparaat wat het beste functioneert met waterige oplossingen. De destruatanten van de grond- en compostmonsters zijn niet waterig, waardoor er een verloop van de intensiteiten kan optreden bij de bepaling van elementen hieruit. De resultaten moeten na afloop hiervoor gecorrigeerd worden, wat overbodig zou zijn bij het gebruik van een interne-standaard (I/S). HAMMINGA (1985) heeft als eerste geëxperimenteerd met zirkoon als I/S. Het onderzoek is hierna overgenomen door TEUNISSEN (1986), die molybdeen voor dit doel onderzocht.

Beide elementen waren niet geschikt als interne-standaard, maar uit hun onderzoek bleek niet dat een eventueel ander element ook niet zou voldoen. Dit onderzoek sluit aan op dat van HAMMINGA (1985) en TEUNISSEN (1986).

Meting kan gebeuren door de monsters te destrueren en vervolgens de metalen in het destruaat te meten met behulp van de inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer (ICP/AES). Hoe dit apparaat werkt en kan worden gebruikt wordt beschreven door HAMMINGA (1985).

2. HET GEBRUIK VAN EEN INTERNE-STANDAARD I/S

Een interne-standaard is een element dat in een bekende concentratie aan een monsteroplossing wordt toegevoegd als referentie element. De gemeten concentratie wordt met de bekende concentratie van de I/S vergeleken en die verhouding wordt gebruikt om de gemeten concentratie van de te meten elementen te corrigeren.

Ofwel in formule:

$$\text{uiteindelijke conc.} = \text{gemeten conc.} * \frac{\text{werkelijke conc. I/S}}{\text{gemeten conc. I/S}}$$

De viscositeit van een oplossing heeft effect op de snelheid waarmee de oplossing bij de verstuiver komt en op de prestatie van de verstuiver. Hoe groter de viscositeit des te lager het vermogen om aërosol te vormen. Viscositeitsverschillen kunnen worden veroorzaakt door zuur concentraties en verschillen in de hoeveelheden opgeloste stof. Door deze aspecten vermindert de nauwkeurigheid van de ICP. Het verloop bij compost- en gronddestruaten is veel groter dan bij waterige oplossingen, omdat ze meer zuren en zouten bevatten.

Om het viscositeitseffect te onderdrukken zou een interne-standaard gebruikt moeten worden. De software van de ICP zal dan alle element intensiteiten omrekenen zoals in bovenstaande formule staat beschreven. Het viscositeitseffect wordt geëlimineerd, doordat het zowel bij het te meten element als bij de interne-standaard voorkomt.

Het is niet eenvoudig om voor deze bepaling een geschikte interne-standaard te vinden. Voordat een element hiervoor in aanmerking kan komen moet hij eerst aan de volgende voorwaarden voldoen:

- niet in grond- en compostmonsters voorkomen;
- geen neerslag vormen;
- zowel ion- als atoomlijn hebben;
- voor de te meten elementen en de I/S moet worden gemeten bij dezelfde toortshoogte;
- golflengten hebben die binnen ± 50 nm liggen ten opzichte van de lijn die gecorrigeerd moet worden.

2.1. De keuze van een interne-standaard

Als een element aan al de voorwaarden genoemd in hoofdstuk 2 voldoet kan er verder mee worden geëxperimenteerd. Omdat niet bekend is wat er allemaal in het monster aanwezig is, kan niet alleen theoretisch worden nagegaan of er geen neerslag ontstaat. Dus wordt als eerste gekeken of de I/S geen neerslag vormt met de in het monster aanwezige stoffen. Hierbij wordt ook de invloed bekeken van de I/S op 1000 ppm (mg/ml) oplossingen van de volgende elementen: Cu, Ni, Cr, Zn, Al, Si, Fe en Pb.

Als dit geen probleem geeft, kan er verder worden geëxperimenteerd met de ICP. Eerst worden alle mogelijke lijnen van het element (BOUMANS, 1980) bekeken, waarna er zowel één goede ion- als atoomlijn moet overblijven. Voor die keuze wordt gekeken naar:

- geen storingen van andere lijnen door de lijn van de I/S;
- goede basislijn;
- juiste gevoeligheid;
- of er gemeten kan worden bij de juiste toortshoogte.

Hiervoor is geëxperimenteerd met zirkoon (HAMMINGA, 1985) en molybdeen (TEUNISSEN, 1986).

In dit onderzoek zijn de volgende elementen getest op bruikbaarheid:

- beryllium;
- indium;
- palladium.

2.2. Kosten van een interne-standaard

Voor het kiezen van een element als I/S wordt eerst gekeken of aan alle eisen die hieraan gesteld worden, wordt voldaan. Degene die aan die eisen voldoen, zijn niet altijd de meest voorkomende elementen, en vaak ook niet de goedkoopste. Als 10 gram van een stof f 100,- kost lijkt dat erg veel, maar de volgende berekening toont aan dat dit erg meevalt vergeleken bij de overige kosten per monster.

Als voorbeeld dient InCl_3 .

10 gram InCl_3 kost f 71,50.

Er wordt gewerkt met 100 ppm (mg/ml) In per monster.

Één monster is 50 ml 5 mg In per monster

molmassa In = 114,82

molmassa InCl_3 = 221,19

$$\frac{5}{114,82} * 221,19 = 9,63 \text{ mg } \text{InCl}_3/\text{monster}$$

$$\frac{9,63}{10.000} * f 71,50 * 100 = 7 \text{ cent/monster}$$

overig gebruik:

H_2SO_4 — 2½ liter kost f 64,50

nodig 5 ml = 13 cent/monster

HNO_3 — 2½ liter kost f 48,75

nodig 15 ml = 29 cent/monster

3. WERKWIJZE

- Nagaan of het element aan alle eigenschappen voldoet die vooraf te bepalen waren.
- Een programma maken waarin alle lijnen van het element staat die in BOUMANS (1980) beschreven zijn.
- Via het commando *TRIM alle golflengten zo bijstellen dat de optimale intensiteiten worden gemeten.
- Bij voorkeur moet worden gemeten bij dezelfde toortshoogte als de zware metalen, of dit kan is te zien bij een TPROFILE.
- Invloed bekijken van de te bepalen elementen Cu, Ni, Cr en Zn op de lijnen.
- Omdat ijzer nogal in grote mate voorkomt in de monsters en storend kan werken, werd ook hiervan de invloed bekeken.
- Indien mogelijk met achtergrondcorrecties eventuele storingen verhelpen.
- Van alle beschikbare spectraallijnen moeten er twee overblijven, één atoom- en één ionlijn.
- De golflengten voor Cu, Ni, Cr en Zn staan vast in het bestaande programma (fig. 1).
- Beide lijnen werden in duplo overgebracht naar dit programma.
 - 1 lijn als interne-standaard
 - 1 lijn om het verloop van de concentratie van het element te zien.
- Een standaardoplossing met I/S werd een aantal malen geanalyseerd en het verloop werd bekeken met en zonder I/S.
- Ditzelfde werd gedaan met compost- en gecertificeerde monsters.
- De resultaten werden bekeken en er werd geconcludeerd of het element wel of niet voldeed als interne-standaard.

PLASMA 100 120588-04 6 MAY 86

P# WP PWR NAMED
1 0 3 VAN DESTRUKTIES

ML/M POLY HG STAT *ANAL *ROG
1.5 30 1 1 5 3

#	EL	NM	MM	#D	UNIT	BC	SEC
1	CU	324.75	12	1	PPM	1	2.0
2	NI	231.60	12	2	PPM	3	3.0
3	ZN	213.86	12	0	PPM	2	2.0
4	CR	267.71	12	1	PPM	1	2.0

Fig. 1. Het programma van de zware metalen

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

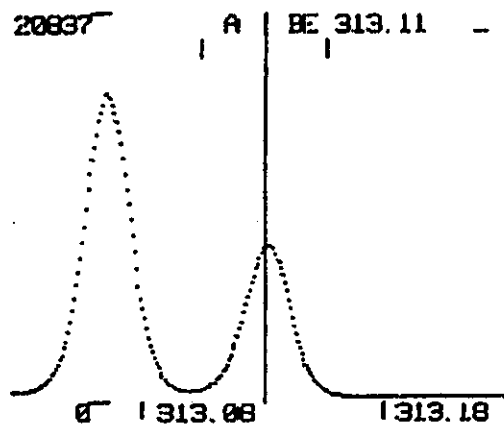
In dit hoofdstuk worden de resultaten van alle drie de geteste elementen gegeven. De verlopen van de intensiteiten die hier beschreven zijn, zijn veel groter dan gewoonlijk het geval is. Bij het meten van de zware metalen zonder het gebruik van een interne-standaard wordt na elk monster gespoeld met een zeepoplossing, om de verstuiver schoon te houden. Omdat het bij dit onderzoek juist gaat om het verloop te corrigeren met een interne-standaard, is het spoelen achterwege gelaten. Het verloop dat bij deze werkwijze binnen een halfuur ontstaat, komt gewoonlijk pas na één dag meten voor.

4.1. Beryllium

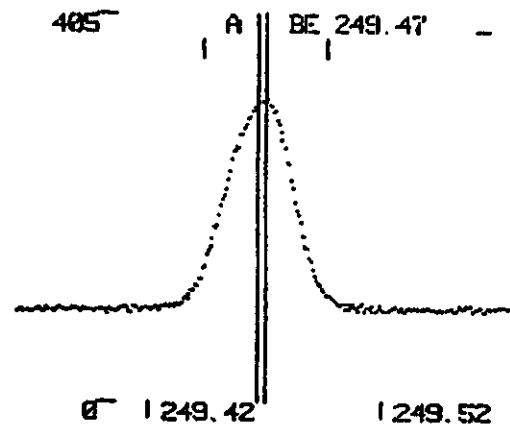
Van alle beschikbare lijnen voor Be die beschreven staan in BOUWMANS (1980) zijn er twee overgebleven.

ionlijn - 313.11 nm (fig. 2)

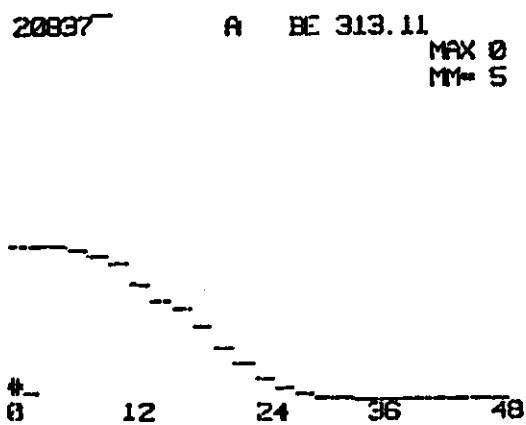
atoomlijn - 249.47 nm (fig. 3)



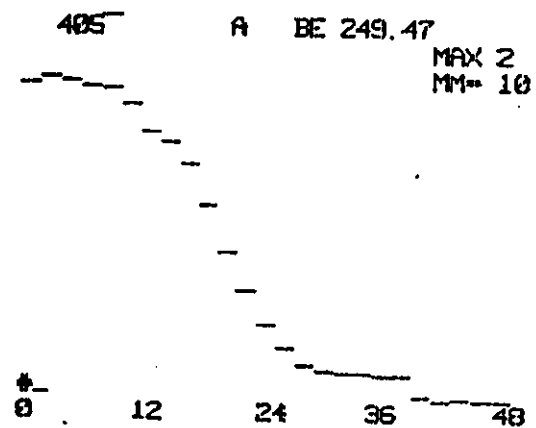
2a



3a



2b



3b

Fig. 2. 2a. Plaatje behorende bij
het commando RESTPEAK
2b. Plaatje behorende bij
het commando TPROFILE

Fig. 3. 3a. Plaatje behorende bij
het commando RESTPEAK
3b. Plaatje behorende bij
het commando TPROFILE

In beide figuren staan de plaatjes behorende bij de commando's RESTPEAK en TPROFILE.

Door de grote gevoeligheid van de ionlijn is de maximale concentratie in de meetoplossing 2 mg/l. Bij het doormeten van tien compost-monsters bleek beryllium niet in compost voor te komen.

De intensiteiten van Cu en Zn worden gemeten met behulp van een atoomlijn, zij worden dan ook gecorrigeerd ten opzichte van de atoomlijn van Be. Ni en Cr daarentegen worden gecorrigeerd met behulp van de ionlijn van Be.

Bij de standaardoplossing is Be als I/S toegevoegd en de verkregen oplossing is zes maal geanalyseerd. De resultaten zijn ongecorrigeerd en gecorrigeerd weergegeven in tabel 1. Hierbij zijn de gemiddelde waarden en de relatieve standaardafwijking (RSD) gegeven.

De werkelijke waarden voor Cu, Ni, Cr en Zn zijn respectievelijk 300, 50, 50 en 500 ppm.

Tabel 1. Standaardoplossing met Be als interne-standaard

Cu		Ni		Zn		Cr		Be ion- lijn	Be atoom- lijn
ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.		
311	280	56,3	51,8	548	492	53,6	49,4	2,17	2,22
322	297	54,6	51,5	535	494	53,4	50,1	2,14	2,16
316	293	55,3	53,4	529	492	51,9	50,0	2,05	2,15
312	287	54,0	51,9	525	482	53,0	50,9	2,08	2,18
316	290	55,3	52,6	534	492	53,0	50,3	2,11	2,17
313	288	55,6	53,1	532	489	52,5	50,2	2,07	2,18
315	289	55,1	52,3	533	490	52,9	50,2	2,10	2,17*
1,27	1,66	1,45	1,66	1,47	0,88	1,17	0,97	1,96	1,11**

* gemiddelde waarde

** relatieve standaardafwijking

In tabel 2 zijn de concentraties van de zware metalen in een destructie van een compostmonster gegeven. De resultaten zijn ongecorrigeerd en gecorrigeerd gegeven.

Tabel 2. Compostmonster met Be als interne-standaard

Cu		Ni		Zn		Cr		Be ion- lijn	Be atoom- lijn
ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.		
132	128	25,9	25,3	643	623	54,8	53,6	2,04	2,06
142	117	28,1	24,1	637	528	65,8	56,7	2,32	2,41
122	98	30,8	26,6	845	680	62,2	53,8	2,31	2,49
154	133	29,8	23,8	749	651	65,2	52,1	2,50	2,30
136	109	34,5	29,3	835	676	72,9	61,9	2,32	2,44
143	133	30,2	24,1	822	764	61,7	49,5	2,49	2,15
138	119	29,8	25,5	755	653	63,7	54,6	2,33	2,31*
7,88	11,91	9,62	8,31	12,63	11,87	9,32	7,84	7,16	7,44**

* gemiddelde waarde

** relatieve standaardafwijking

Be corrigeert bij de standaardoplossing goed. Dit wordt bevestigd door de gemiddelde waarden, die veel dichter de werkelijke waarden naderen. De I/S corrigeert echter bij gedestruëerde monsteroplossingen niet goed. De grote verschillen tussen de metingen die vermoedelijk worden veroorzaakt door een verstuivingseffet verdwijnen vooral bij de elementen gecorrigeerd met de atoomlijn niet na correctie met I/S. Bij de ionlijn neemt de spreiding wel af maar verdwijnt niet helemaal. Verder is er een groot verschil in concentratie Be bij de ion- en atoomlijn. Dit verschil komt niet terug in de ion- en atoomlijn van de zware metalen. De resultaten zijn niet betrouwbaar, wat waarschijnlijk te wijten is aan een instabiele atoomlijn. De verschillen tussen de ion- en atoomlijn kunnen zelfs nog groter zijn dan in tabel 2 staat weergegeven. In één geval is zelfs een verschil van 13% gevonden.

4.2. Indium

Voor indium zijn er eveneens twee bruikbare spectraallijnen overgebleven. Als ionlijn - 230,61 nm - en als atoomlijn - 303,94 nm -. In figuur 4 is hiervan het programma en de plaatsjes behorende bij de commando's TRIM en TPROFILE te zien. De invloeden van Cu, Ni, Zn, Cr en Fe op de lijnen van indium zijn te zien in figuur 5. Uit deze figuren blijkt dat de atoom- en ionlijn niet worden gestoord door Cu, Ni, Cr en Zn dat Fe enigszins stoort, maar dat de intensiteit veroorzaakt door Fe te verwaarlozen is ten opzichte van de intensiteit van indium.

Uit een aantal metingen van compostdestruaten bleek dat hierin geen indium aanwezig is.

In tabel 3 zijn de gecorrigeerde en ongecorrigeerde resultaten van de standaardoplossing met indium als I/S gegeven. De waarden van de zware metalen zijn geprogrammeerd als 300, 50, 500 en 50 ppm respectievelijk voor de metalen Cu, Ni, Zn en Cr.

Tabel 3. Standaardoplossing met In als interne-standaard

Cu		Ni		Zn		Cr		In	In
ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	ion- lijn	atoom- lijn
278	297	47,3	49,4	474	507	47,6	49,6	47,83	46,68
271	294	48,0	50,5	479	520	46,8	49,2	47,56	46,07
266	294	47,0	49,9	475	525	45,8	48,5	47,16	45,17
260	294	45,5	48,4	470	530	45,3	48,2	46,99	44,30
260	289	45,5	49,6	453	502	45,6	49,5	45,91	44,72
264	296	45,6	48,7	463	518	45,2	48,2	46,83	44,72
264	296	45,0	48,7	475	532	45,0	48,7	46,20	44,71
266	294	46,3	49,3	469	519	45,9	48,4	46,92	45,19*
2,35	0,96	2,48	1,52	1,91	2,17	2,08	1,21	1,46	1,92**

* gemiddelde waarde

** relatieve standaardafwijking

PLASMA '20 120508-04 1 APR 86

P# WF PWR NAMED
5 0 3 INDIUM

ML/M POLY HG STAT #ANAL #RDG
1.5 30 1 1 0 3

#	EL	NM	MM	#D	UNIT	BC	SEC
1	IN	230.61	12	2	PPM	1	1.0
2	IN	303.94	12	2	PPM	1	1.0

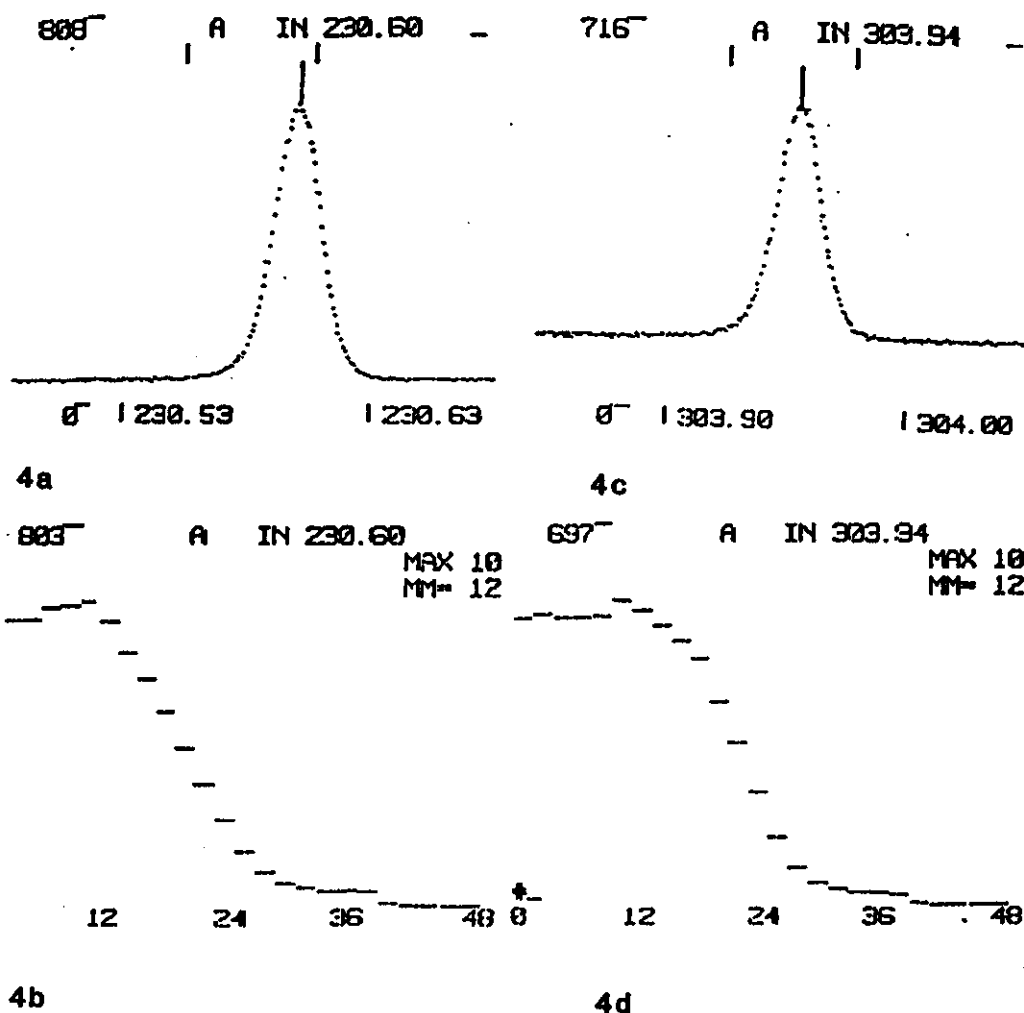


Fig. 4. Het programma van de ion- en atoomlijn van indium en de plaatjes behorende bij de commando's TRIM (4a, 4c) en TPROFILE (4b, 4d)

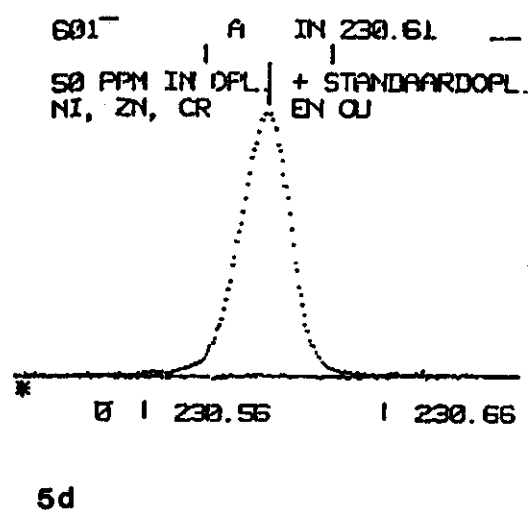
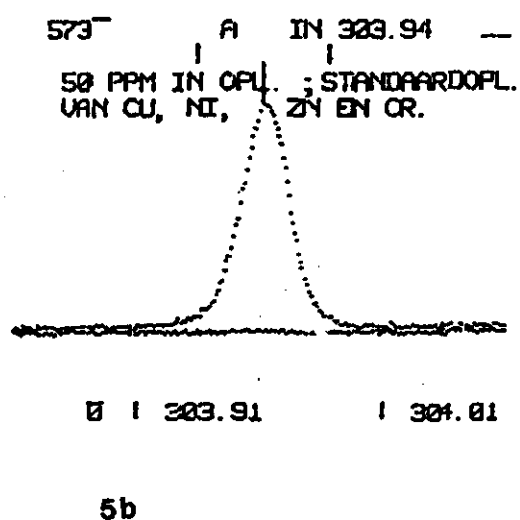
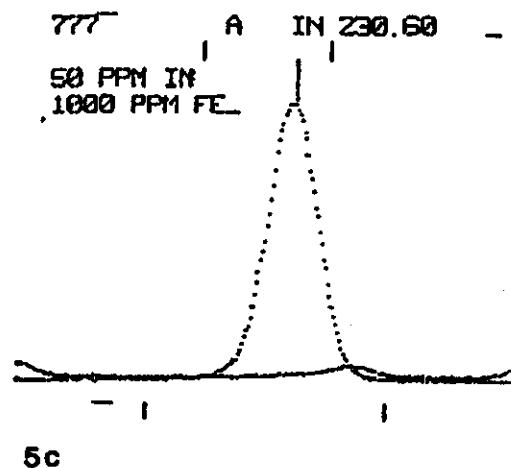
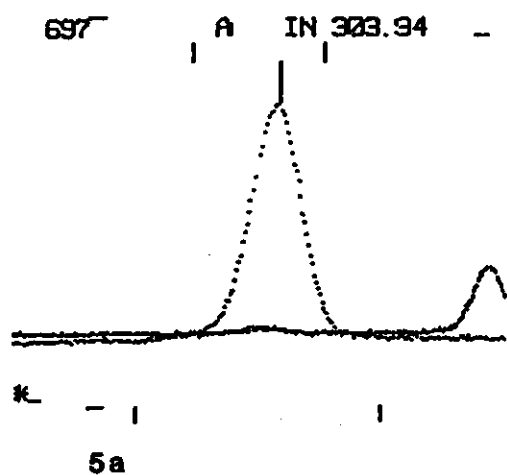


Fig. 5a. Invloed van Fe op de atoomlijn van In

5b. Invloed van Cu, Ni, Cr en Zn op de atoomlijn van In

5c. Invloed van Fe op de ionlijn van In

5d. Invloed van Cu, Ni, Cr en Zn op de ionlijn van In

Aan het destruaat van het gecertificeerde monster 072 is In als interne-standaard toegevoegd. Het verloop, van de intensiteiten van de zware metalen, is relatief ten opzichte van het eerst gemeten monster weergegeven (fig. 6 t/m fig. 9). Het resultaat van de eerste analyse is gesteld op 100%.

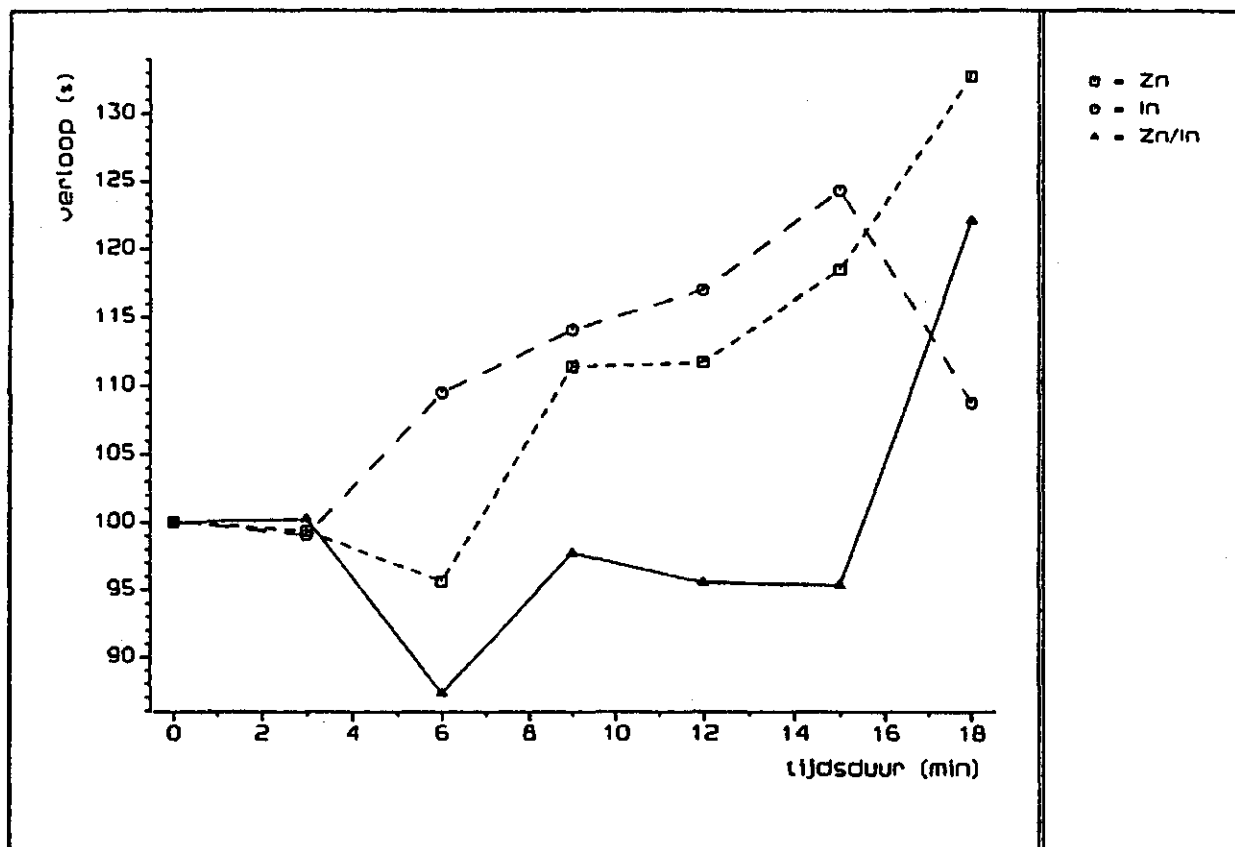


Fig. 6. Zink gecorrigeerd ten opzichte van atoomlijn van indium

Bij de standaardoplossing corrigeert indium (zie tabel 3) goed. Ook hier loopt de gecorrigeerde waarde terug naar de gecallibreerde waarde.

Aan de hand van de figuren 6 tot en met 9 is te zien dat de correctie bij de monsters niet regelmatig verloopt, waardoor dit komt is niet bekend. Vermoedelijke heeft indium interacties met componenten in het monster.

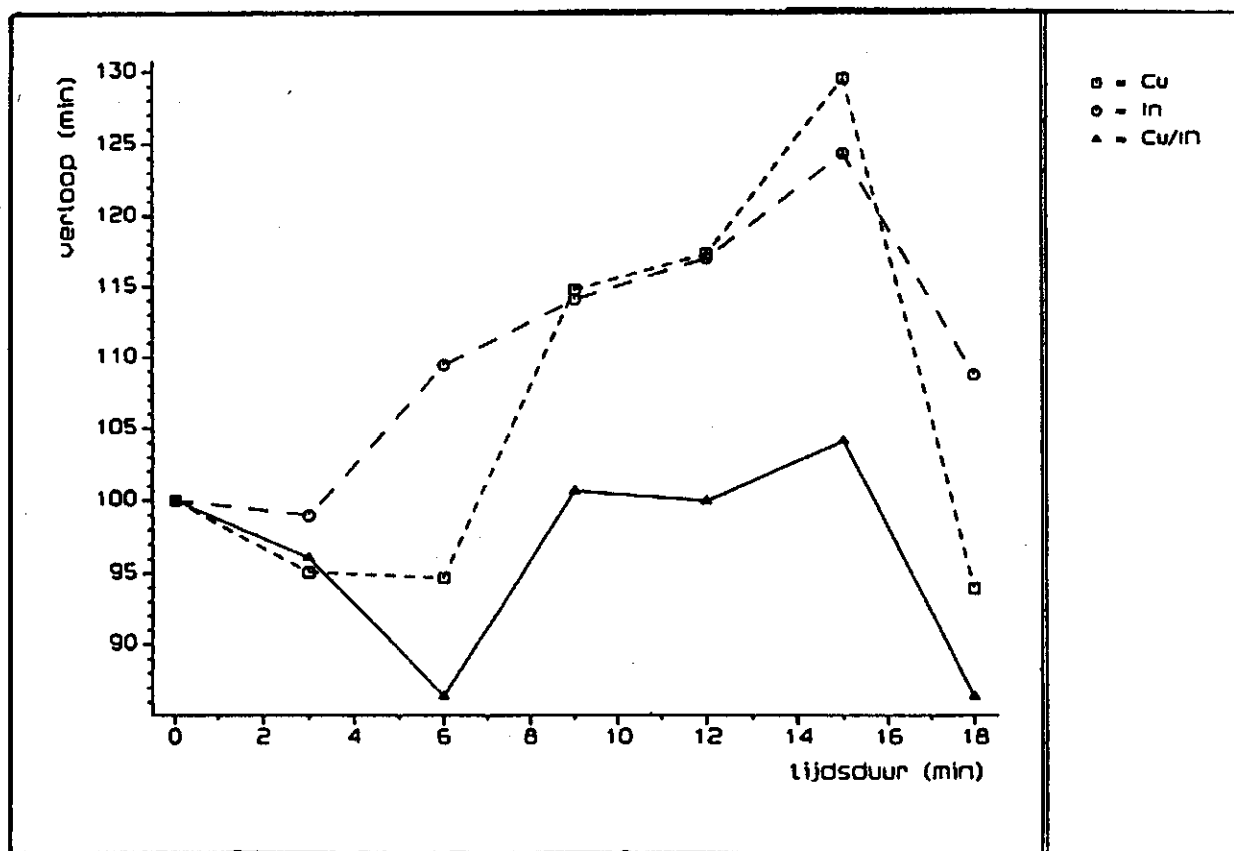


Fig. 7. Koper gecorrigeerd ten opzichte van atoomlijn van indium

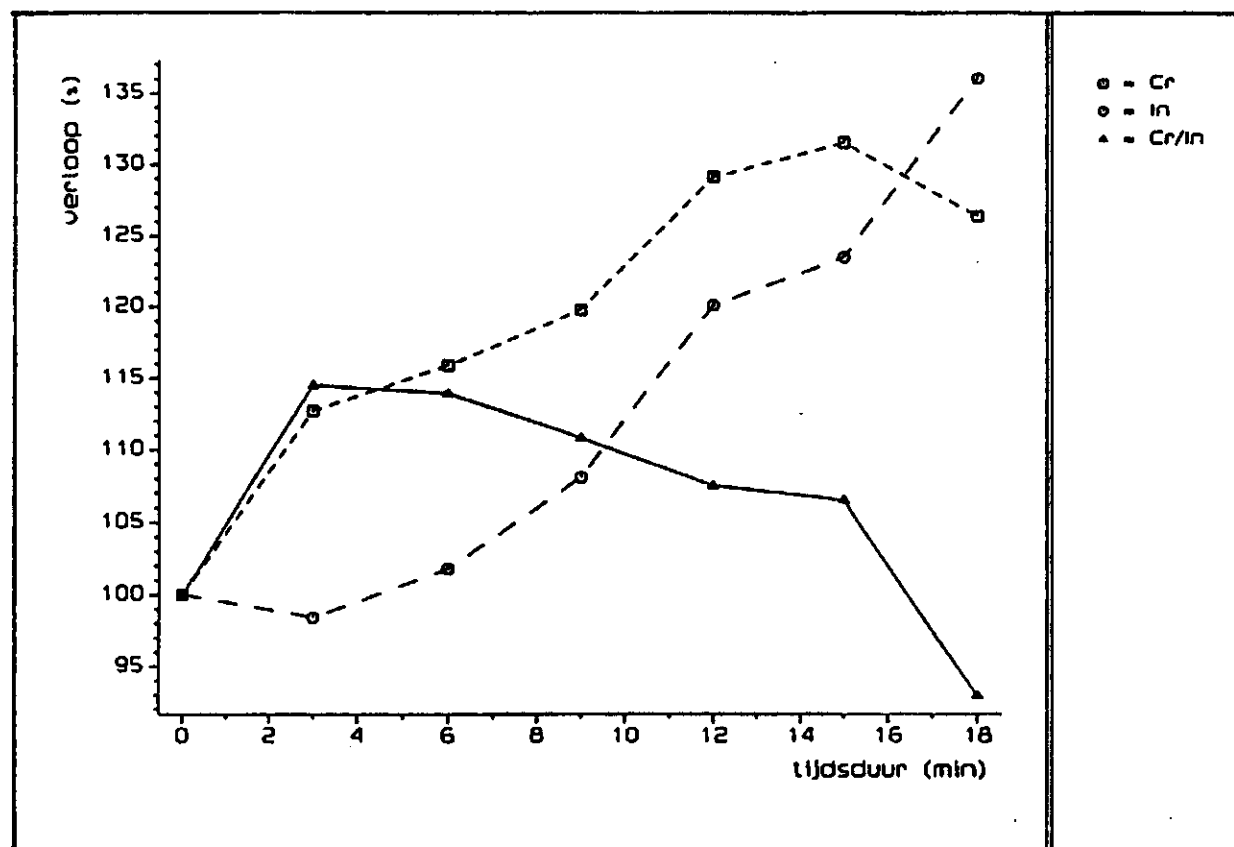


Fig. 8. Chroom gecorrigeerd ten opzichte van de ionlijn van indium

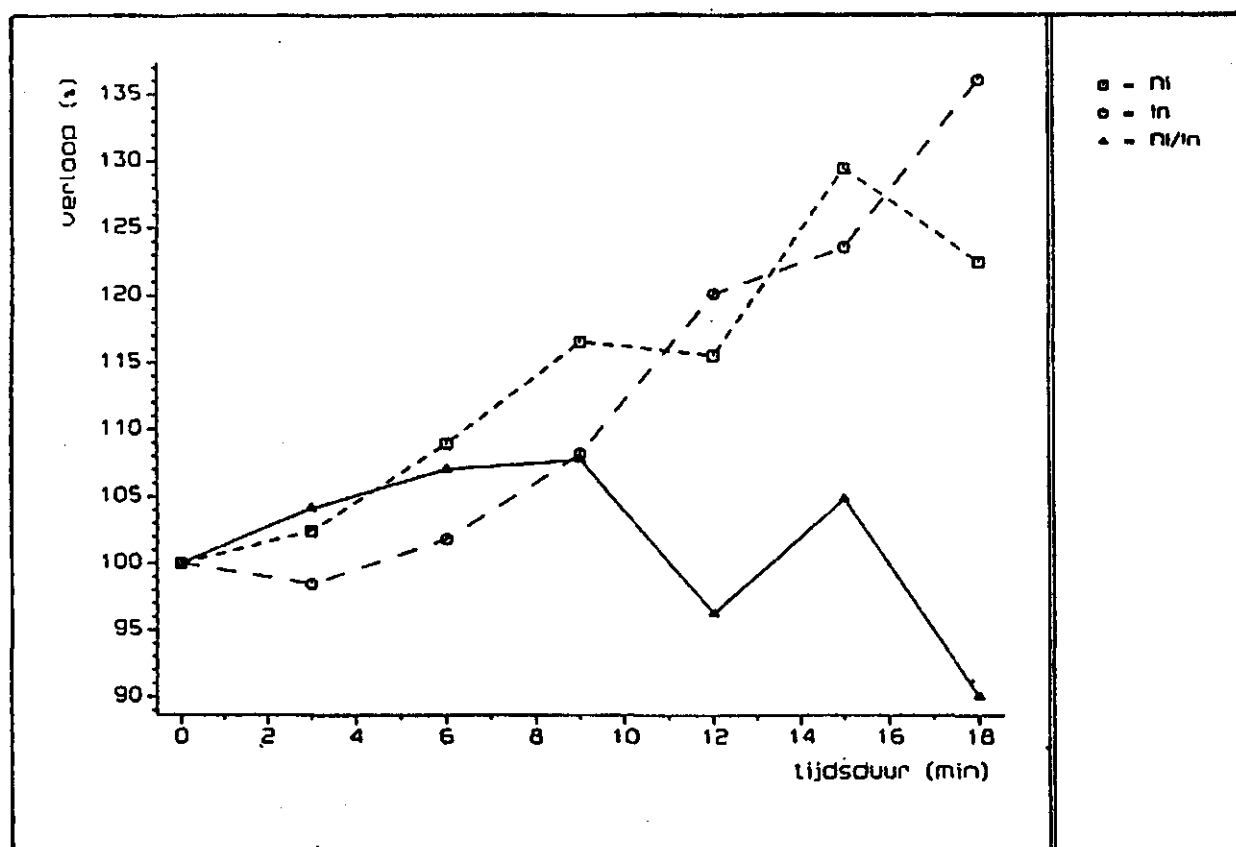


Fig. 9. Nikkel gecorrigeerd ten opzichte van de ionlijn van indium

Van het gecorrigeerde monster zijn de gehalten bekend. In tabel 4 zijn deze gehalten samen met de gemeten gehalten weergegeven. Bij deze meting is tussentijds wel gespoeld met Triton, opdat verloop, de meting niet zou beïnvloeden.

Tabel 4. Concentraties van het gecertificeerde monster 072

element	gegeven conc. (ppm)		gemeten conc. (ppm)
Ni	99,5	C 5,5	100,3
Zn	1272	C 30	1271
Cr	208	C 20	196
Cu	236,5	C 8,2	228,1

4.3. Palladium

Na het testen van de 18 spectraallijnen, die in BOUMANS (1980) voor palladium beschreven staan, bleek dat alleen de atoomlijn 340,46 nm geschikt is. De andere lijnen zijn te ongevoelig of er zijn spectrale storingen die niet gecorrigeerd kunnen worden met achtergrondcorrecties. Uit de resultaten van TEUNNISSEN (1986) bleek dat een element zowel een geschikte ion- als atoomlijn moet hebben om geschikt te zijn voor het gebruik als interne-standaard. Toch is er verder geëxperimenteerd. Er bestaat een mogelijkheid wanneer deze atoomlijn geschikt is, er samen met de ionlijn van Be, een geschikte interne-standaard ontstaat.

In tabel 5 staan de gecorrigeerde en ongecorrigeerde resultaten van een maal 5 geanalyseerde standaardoplossing.

Tabel 5. Standaardoplossing met Pd als interne-standaard

Zn		Ni		Cu		Cr		Pd
ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	ongec.	gec.	atoomlijn
473	497	48,1	50,5	294	309	47,0	49,4	47,50
496	521	47,4	49,9	293	308	46,7	49,1	47,52
480	502	47,2	49,7	281	296	46,2	48,6	47,47
487	515	47,2	50,0	286	302	45,9	48,5	47,24
482	509	47,3	50,0	288	305	46,8	49,4	47,31
483	509	47,4	50,0	288	304	46,5	49,0	47,41*
1,77	1,80	0,71	0,62	1,84	1,74	0,97	0,87	0,26**

* gemiddelde waarde

**relatieve standaardafwijking

Van een gedestruëerd monster is het verloop relatief ten opzichte van de eerste analyse weergegeven. Het resultaat van de eerste analyse is gesteld op 100%. De grafieken hiervan zijn weergegeven in figuur 10 tot en met 13.

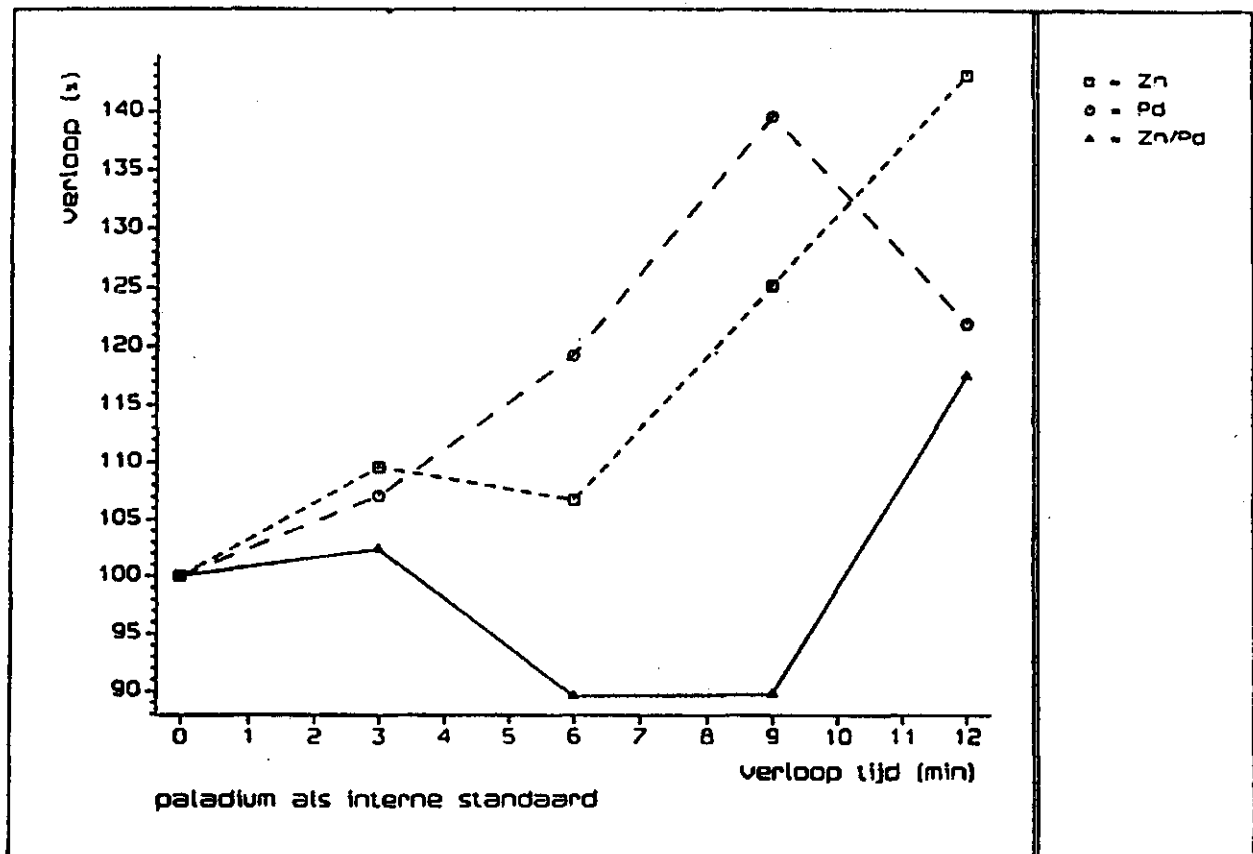


Fig. 10. Zink gecorrigeerd ten opzichte van de atoomlijn van palladium

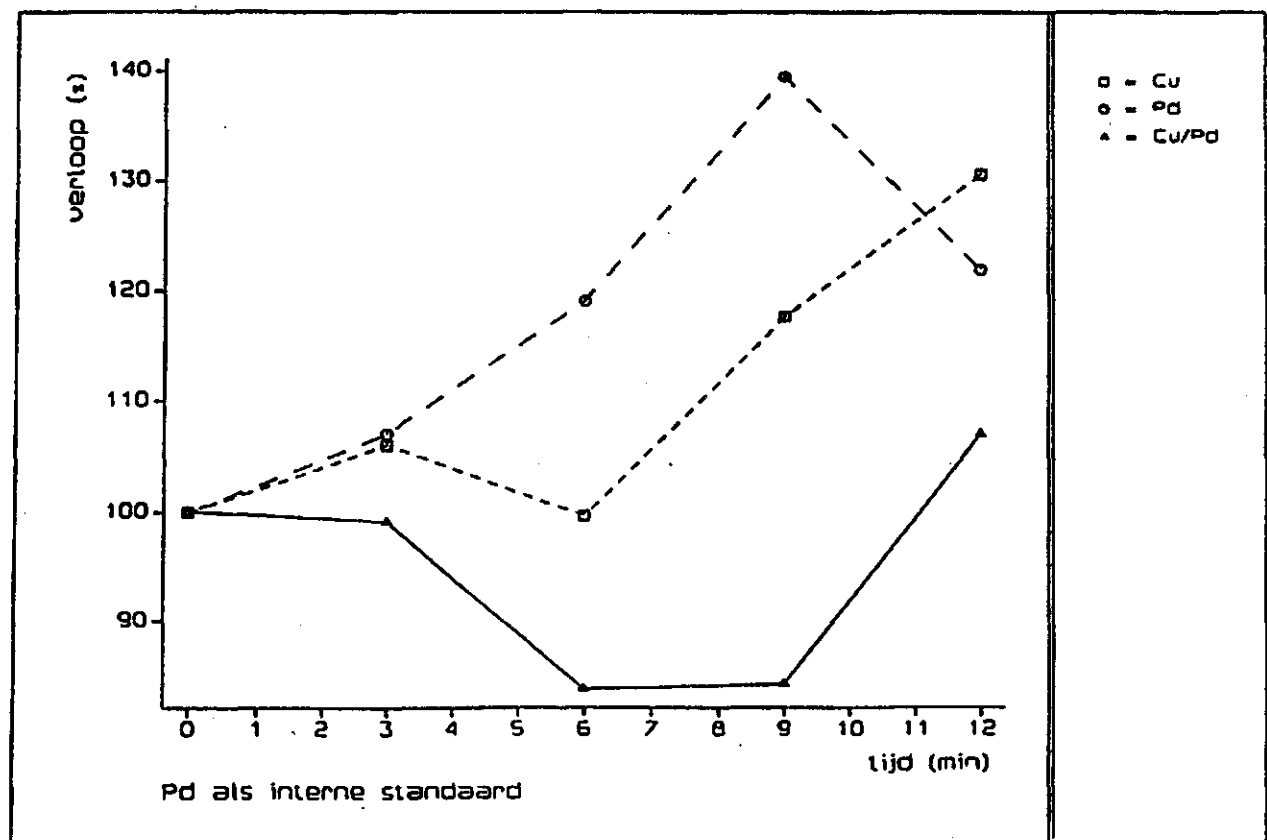


Fig. 11. Koper gecorrigeerd ten opzichte van de atoomlijn van palladium

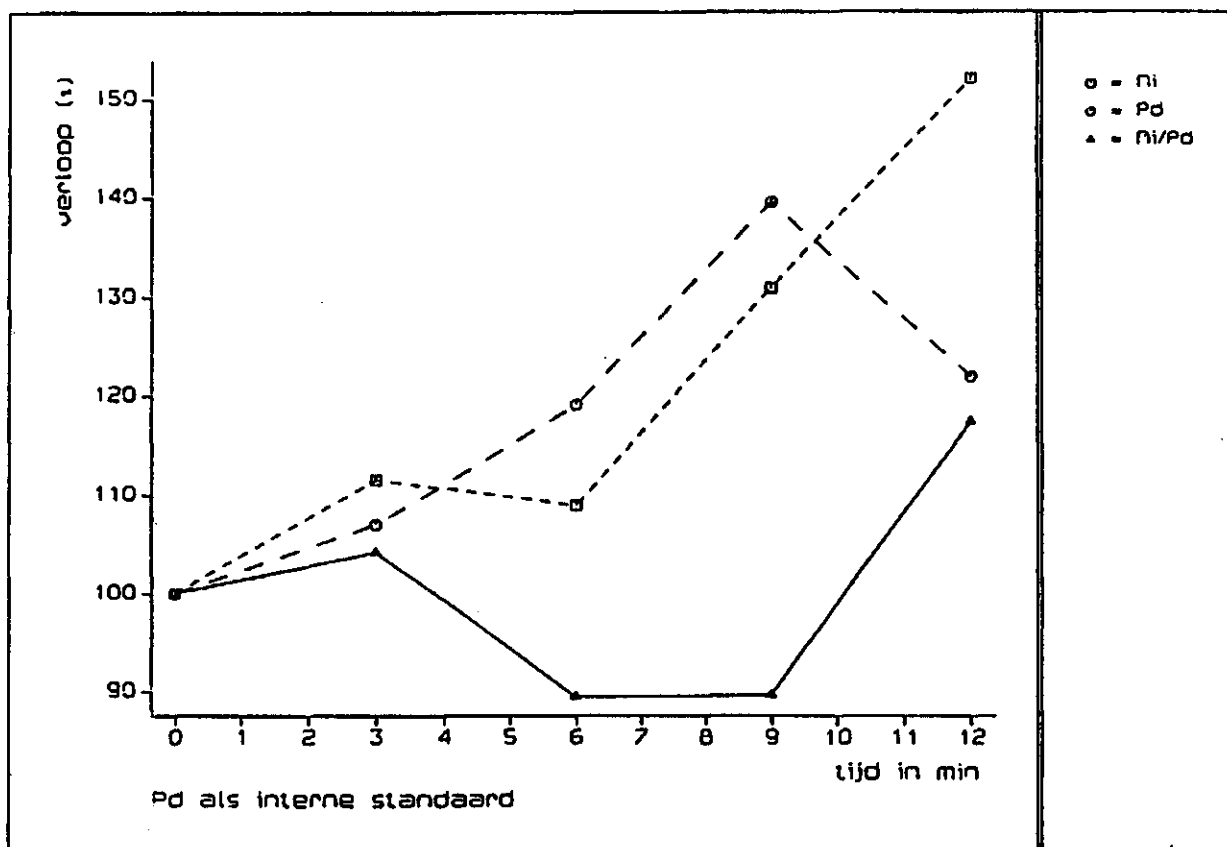


Fig. 12. Nikkel gecorrigeerd ten opzichte van de atoomlijn van palladium

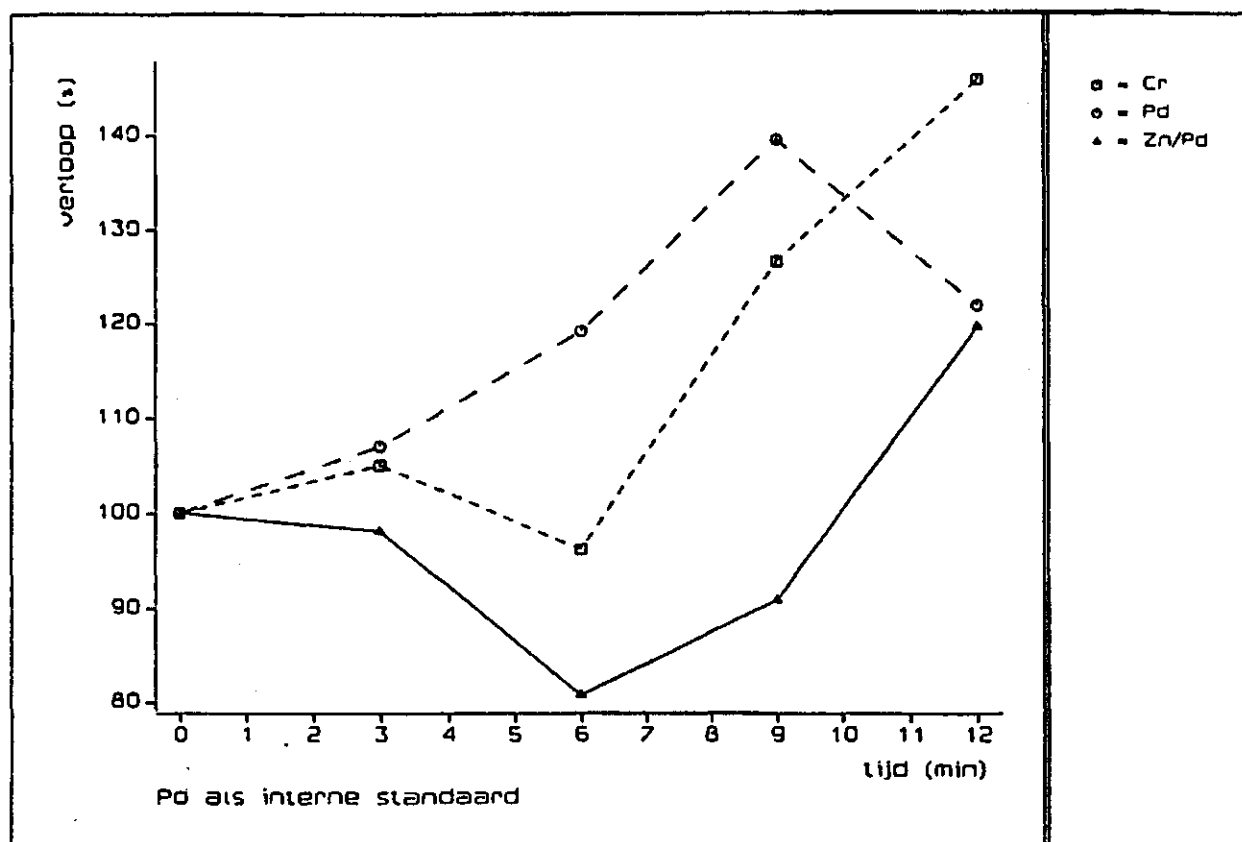


Fig. 13. Chroom gecorrigeerd ten opzichte van de atoomlijn van palladium

Ook dit derde element corrigeert bij de standaardoplossing goed. Maar bij de gedestrueerde monsters corrigeert de I/S niet goed. Dit is te zien aan het onregelmatige verloop van de gecorrigeerde lijn in de grafieken 10 tot en met 13. Dat het bij de ionlijnen (Ni en Cr) niet goed zou gaan, was te verwachten zoals beweerd door TEUNISSEN (1986), die had onderzocht dat een element zowel een atoom- als ionlijn moet hebben om geschikt te zijn als I/S. Maar dat beide atoomlijnen ook niet goed gecorrigeerd worden toont aan dat palladium niet geschikt is. Bovendien heeft palladium nog twee andere nadelen. Palladium is aanwezig op het laboratorium als palladiumacetaat, dit lost zeer slecht op. Het tweede nadeel is dat na het toevoegen van de I/S, in de vorm van palladiumacetaatoplossing, aan het monster een zichtbare troebeling ontstaat. Wat dit is, is niet bekend. Hierdoor kunnen wel de concentraties in oplossing veranderen.

5. CONCLUSIE

Uit de resultaten van de elementen; beryllium, indium en palladium blijkt dat het principe van de interne-standaard werkt bij de standaardoplossingen. Dit is te zien aan de gecorrigeerde waarden die de gecallibreerde waarden veel dichter benaderen dan de ongecorrigeerde waarden.

Zodra er echter gewerkt wordt met monsteroplossingen gaan de elementen zich anders gedragen. Of er interacties plaats vinden tussen de elementen en de bestanddelen van de monsteroplossingen en zo ja welke, is niet bekend.

Met de kennis van TEUNISSEN (1986) en HAMMINGA (1985), dit onderzoek en met de ICP waarmee we nu werken, kan worden gesteld dat het principe van de interne-standaard voor de bepaling van zware metalen in grond- en compostmonsters niet geschikt is.

Zolang er geen nieuwe informatie of ontwikkelingen op dit gebied zijn heeft het geen zin met het onderzoek naar een geschikte interne-standaard verder te gaan.

LITERATUUR

- BOUWMANS, P.W.J.M., 1980. Line Coincidence Tables for Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Volume 1 and 2. Pergamon Press, Oxford.
- HAMMINGA, W., 1985. Het inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer. De meting van natrium, kalium, calcium en magnesium. Nota ICW 1621, Wageningen.
- 1986. Persoonlijke mededeling.
- TEUNISSEN, P., 1986. Het gebruik van een interne-standaard bij een inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer. Nota ICW 1704, Wageningen.
- THOMPSON, M. en J.N. WALSH, 1983. A handbook of inductief coupled plasma spectrometry. Blackie, Glasgow and London.

