

NN31545.1704

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

ICW nota 1704^I

april 1986



nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

HET GEBRUIK VAN EEN INTERNE STANDAARD BIJ METING VAN
ZWARE METALEN

P. Teunissen



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

1 JUL 1986

ISN-2434894

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. DE INTERNE STANDAARD	1
2.1. Theorie	1
2.2. De keuze van het element voor interne standaard	2
2.3. Verloop van de ICP met en zonder het gebruik van interne standaard	4
2.4. De storende werking van lood op de interne standaard	9
3. CONCLUSIE	10
LITERATUUR	10

1. INLEIDING

Omdat zware metalen toxische eigenschappen hebben, is het van belang iets over hun gehalten in bepaalde produkten te weten. Het waterkwaliteitslaboratorium bepaald Pb, Cd, Cu, Ni, Zn en Cr in onder andere grond- en compostmonsters. Hiervan worden de laatste vier met behulp van de ICP/AES geanalyseerd. Zie voor principe, specificaties en de werking van de ICP, HAMMINGA, W., 1985).

Om te kunnen meten wordt het monster eerst gedestruueerd met een Fleischmannzuurdestructie.

Door het dichtslibben van de verstuiver en de tootrs van de ICP door uitkristalliserende zouten, vermindert het gemeten signaal.

Door uitkristalliserende zouten, vermindert het gemeten signaal. Dit verloop veroorzaakt een fout in de resultaten. Hiervoor bestaan twee correctiemogelijkheden: de resultaten naderhand corrigeren, of het gebruik van een interne standaard; het apparaat corrigeert de metingen dan zelf voor het verstuiwingseffect.

2. DE INTERNE STANDAARD

2.1. Theorie

Het principe van het gebruik van een interne standaard is zeer eenvoudig. Aan het monster wordt een stof toegevoegd met een bekende concentratie. Na meting worden alle onbekende concentraties aan de bekende gerelateerd.

Het verstuiwingseffect geldt niet alleen voor de te meten elementen, maar ook voor de interne standaard. Bij het vergelijken met de interne standaard valt het verstuiwingseffect dan ook weg, zowel bij de te meten monsters, als bij de standaard oplossing.

Omdat met de ICP alleen elementen kunnen worden gemeten, zal de interne standaard een element moeten zijn.

Bij het gebruik van een interne standaard zijn een aantal voorwaarden

waaraan voldaan moet worden:

- het element komt niet in het monster voor, anders klopt de concentratie toegevoegde interne standaard niet;
- het element heeft geen interactie met stoffen in het monster (geen neerslagvorming);
- het element moet zowel goed meetbare ion- als atoomlijnen hebben (hier wordt op teruggekomen in hfdst. 2.3);
- voor de te meten elementen en interne standaard moet worden gemeten bij dezelfde toortshoogte.

2.2. De keuze van het element voor interne standaard

Hamminga heeft geëxperimenteerd met Zirkoon (Zr) als interne standaard. Dit element heeft echter alleen ionlijnen. Wat er gebeurt als een element met een atoomlijn wordt gecorrigeerd door een interne standaard met een ionlijn, staat in hoofdstuk 2.3. Na oriënterend zoekwerk in BOUWMANS, P.W.J.M., 1980 en WEAST, R.C., 1967, werd Molybdeen als bruikbaar bevonden. Het element bezit zowel ion- als atoomlijnen. In het laboratorium is ammoniumheptamolybdaat aanwezig. Deze stof komt in oplossing voor als het negatief geladen ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Dit heeft het voordeel dat er geen neerslagreacties met andere negatieve ionen optreden. Om na te gaan of molybdaat met positieve ionen kan precipiteren, is aan een aantal metaaloplossingen molybdaat toegevoegd. Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Al en Si gaven geen neerslag met molybdaat. Aan het eind van het onderzoek bleek er toch een positief ion te zijn, dat storingen kan veroorzaken (zie hfdst. 2.4). Bij het ontwikkelen van een ICP programma voor Mo, zijn 15 Mo-lijnen getest op bruikbaarheid, waarbij gelet is op:

- geen invloed van elementen in het monster op de Mo-lijn;
- geen interferentie van Fe op de Mo-lijn, omdat de Fe-concentratie in de destrukaten vrij hoog kan zijn;
- stabiele basislijn;
- een hoge gevoeligheid (veel counts/sec).

Er zijn uiteindelijk 2 lijnen overgebleven. Een atoomlijn en een ionlijn (zie fig. 1 en 2).

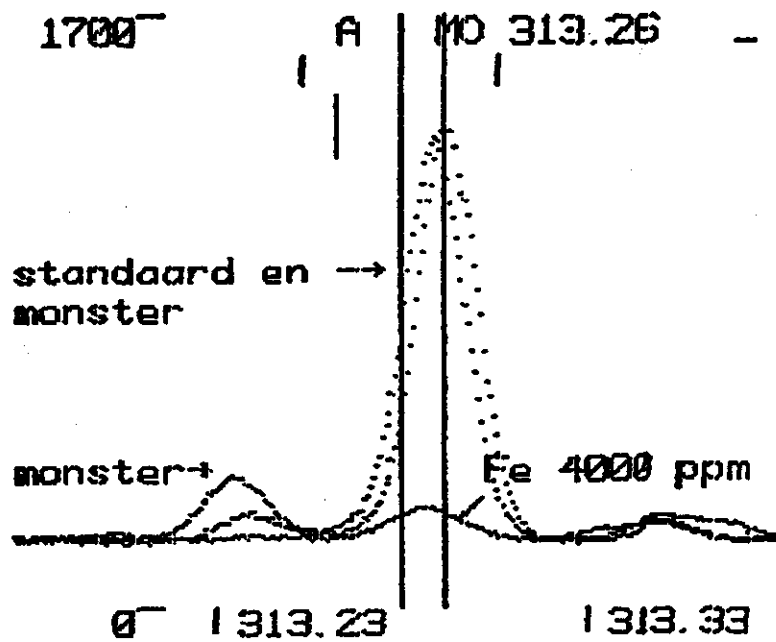


Fig. 1. 'Atoomlijn van Molybdeen bij 313 nm'

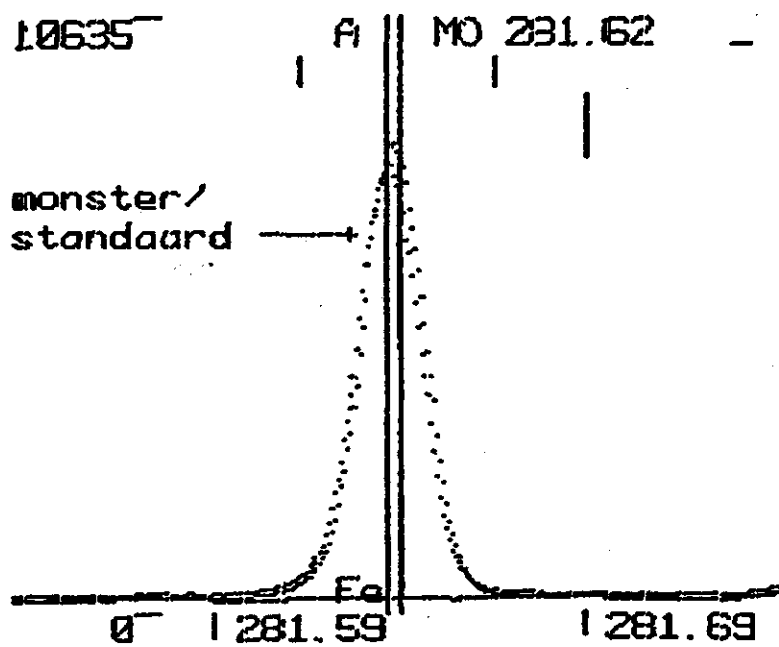


Fig. 2. 'Ionlijn van Molybdeen bij 281 nm'

Na meting bleek dat in 20 monsters een hoeveelheid Mo zit, variërend van 0,00 tot 0,35 mg/kg met een gemiddelde concentratie van 0,1365 en een standaarddeviatie van 0,1347 mg/kg. Dit gemiddelde gehalte geeft bij gebruik van een interne standaardconcentratie van 50 mg/kg een fout van 0,3%.

Deze fout is ruimschoots aanvaardbaar. Bij een concentratie van 50 mg/kg is de piek goed en nauwkeurig te meten. De Mo-lijnen zijn twee maal ingevoerd in het programma. Deze extra lijnen dienen als controle op Mo in het monster. De waarden, gemeten bij deze lijnen, worden door de interne standaard niet gecorrigeerd. Omdat door het verloop de gemeten concentratie altijd geleidelijk minder wordt, kan als dit gehalte plotseling meer dan 50 mg/kg geeft, worden gesteld dat er al wat Mo in het monster aanwezig was. De interne standaard corrigeert dan niet goed. In tabel 1 is het programma weergegeven.

Tabel 1. 'ICP-programma voor de analyse van zware metalen'

PLASMA 100 120588-04 15 JAN 86

PR WP PWR NAMED
5 0 3 ZWARE METALEN

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

#	EL	NM	MM	#D	UNIT	BC	SEC
1	CU	324.75	12	1	PPM	2	2.0
2	NI	231.60	12	2	PPM	3	3.0
3	ZN	213.06	12	0	PPM	2	2.0
4	CR	267.71	12	1	PPM	2	2.0
5	MO	313.26	12	2	PPM	1	1.0
6	MO	281.62	12	2	PPM	2	1.0
7	MO	313.26	12	2	PPM	1	1.0
8	MO	281.62	12	2	PPM	2	1.0

2.3. Verloop van de ICP met en zonder het gebruik van interne standaard

Gedurende een periode zijn standaarden gemeten waarbij bekend was dat de verstuurver en toorts bezig waren dicht te slibben. De gemeten intensiteiten zijn als fractie van de beginintensiteit procentueel uitgezet tegen de tijd in fig. 3 tot en met 6. Dit is gebeurd met en zonder interne standaard. De fout veroorzaakt door het verloop (tot 25% van de beginintensiteit), is gereduceerd tot 5%. Deze 5% schommelt rond de beginwaarde. Zoals in hoofdstuk 2.1 al is vermeld, moet de

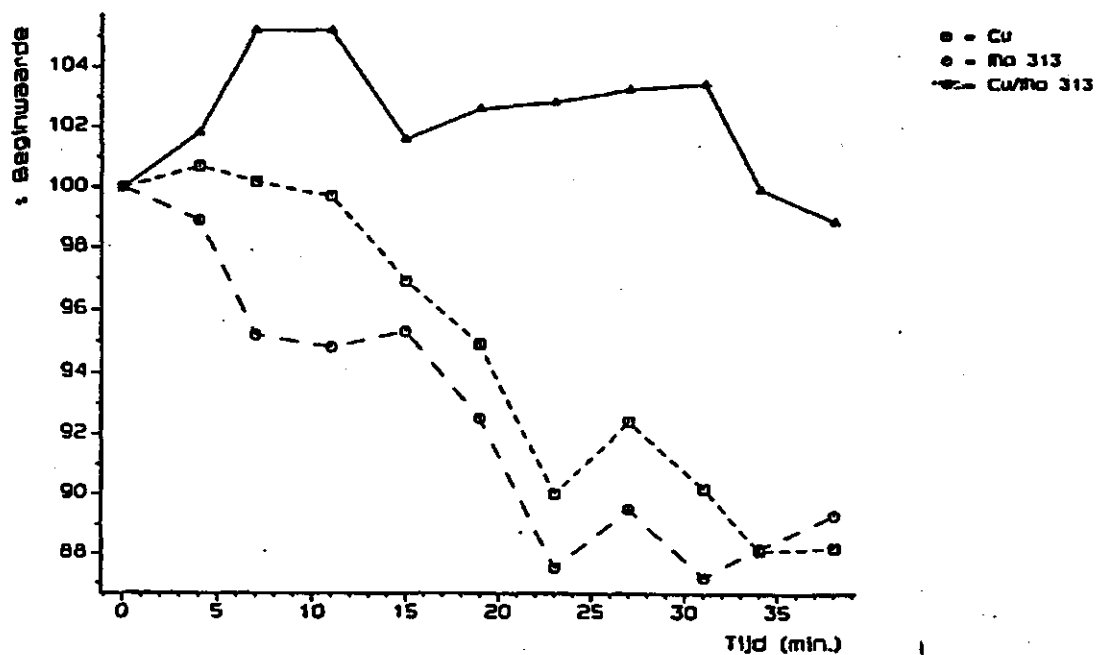


Fig. 3. 'Grafiek van verloop intensiteit van Cu en Mo, en de gecorrigeerde waarde'

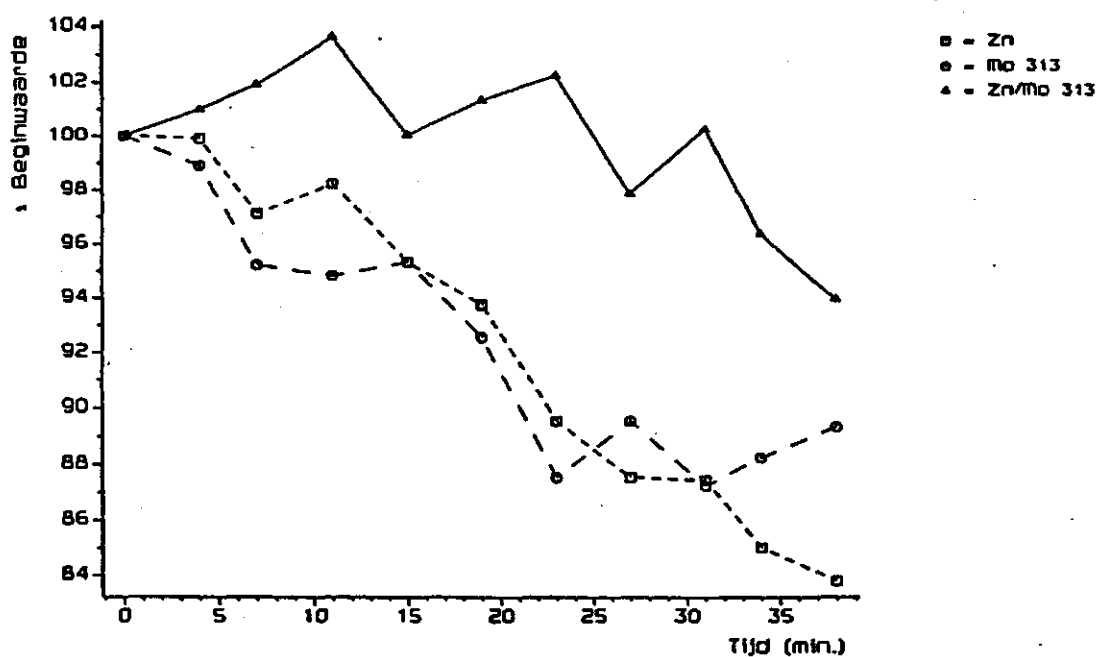


Fig. 4. 'Grafiek van verloop intensiteit van Zn en Mo, en de gecorrigeerde waarde'

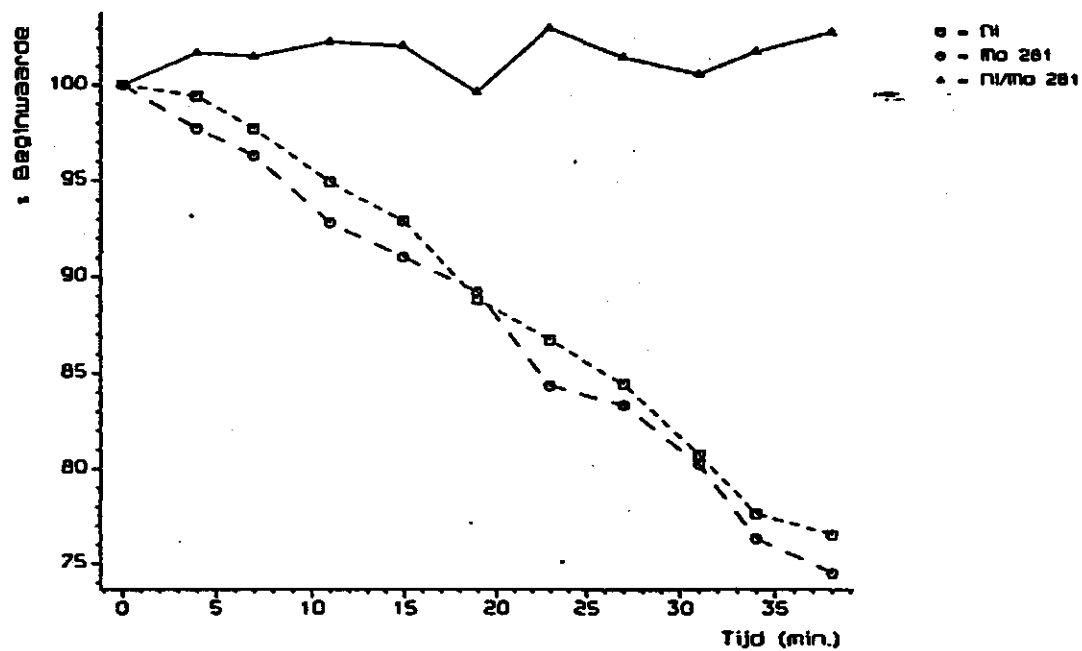


Fig. 5. 'Grafiek van verloop intensiteit van Ni en Mo, en de gecorrigeerde waarde'

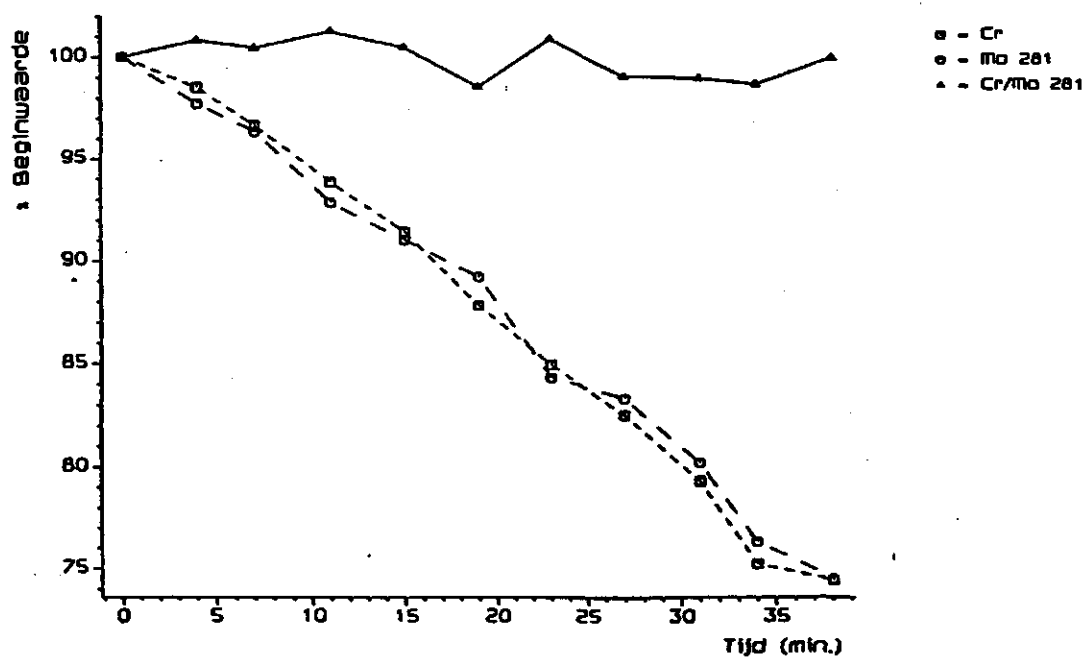


Fig. 6. 'Grafiek van verloop intensiteit van Cr en Mo, en de gecorrigeerde waarde'

interne standaard zowel goed meetbare ion- als atoomlijnen hebben, omdat met het programma elementen worden gemeten bij atoomlijnen maar ook bij ionlijnen. Het is noodzakelijk dat een element, gemeten bij een atoomlijn wordt gecorrigeerd door de atoomlijn van de interne standaard, en ditzelfde geldt voor ionlijnen. Dit komt doordat atomen en ionen in de toorts verschillend reageren (THOMPSON, M., 1983). Een ion heeft meer energie nodig om in aangeslagen toestand te raken dan een atoom. Een ion zendt het meeste licht uit in dat deel van het plasma, waar de temperatuur het hoogst is. Een atoom daarentegen behoeft minder energie en zal zijn intensiteitsoptimum in een relatief koel gedeelte van de toorts vertonen. Wat er gebeurt indien een atoomlijn wordt gecorrigeerd met behulp van een ionlijn, is weergegeven in fig. 7 en 8.

Het effect van de interne standaard correctie blijft hetzelfde als tussen de standaarden door monsters worden gemeten. Dit is te zien in fig. 9. Er is over een langere periode gemeten. In de praktijk kan het verloop worden verminderd door tussendoor met Triton X te spoelen. Dit is niet gebeurd om het verstuiwingseffect versterkt waar te nemen.

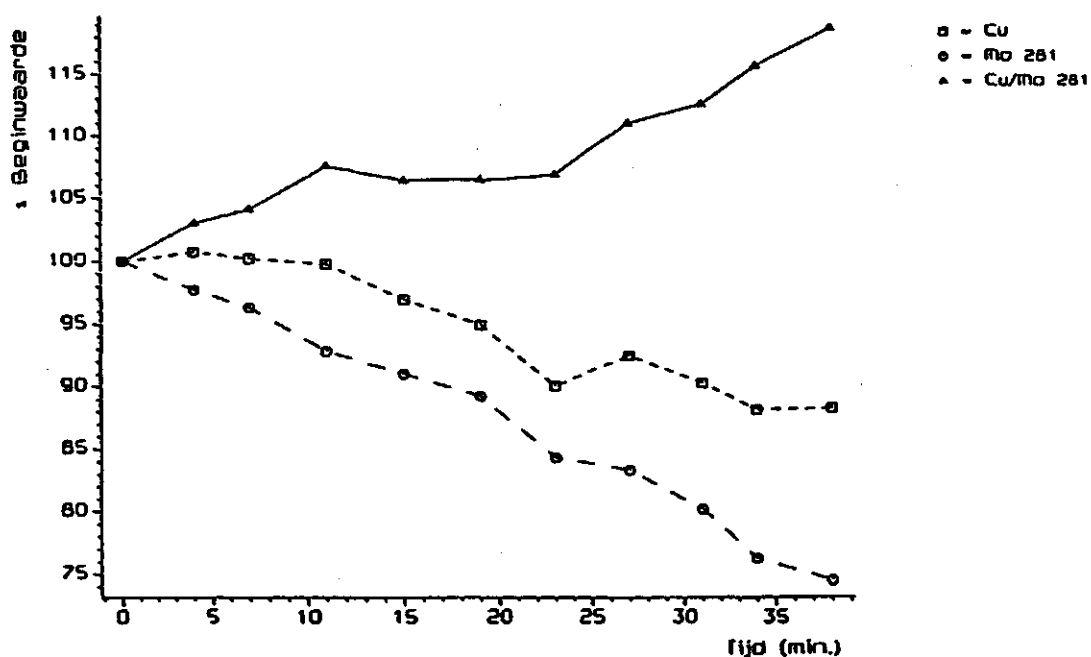


Fig. 7. 'Grafiek van verkeerd gecorrigeerde Cu intensiteit'

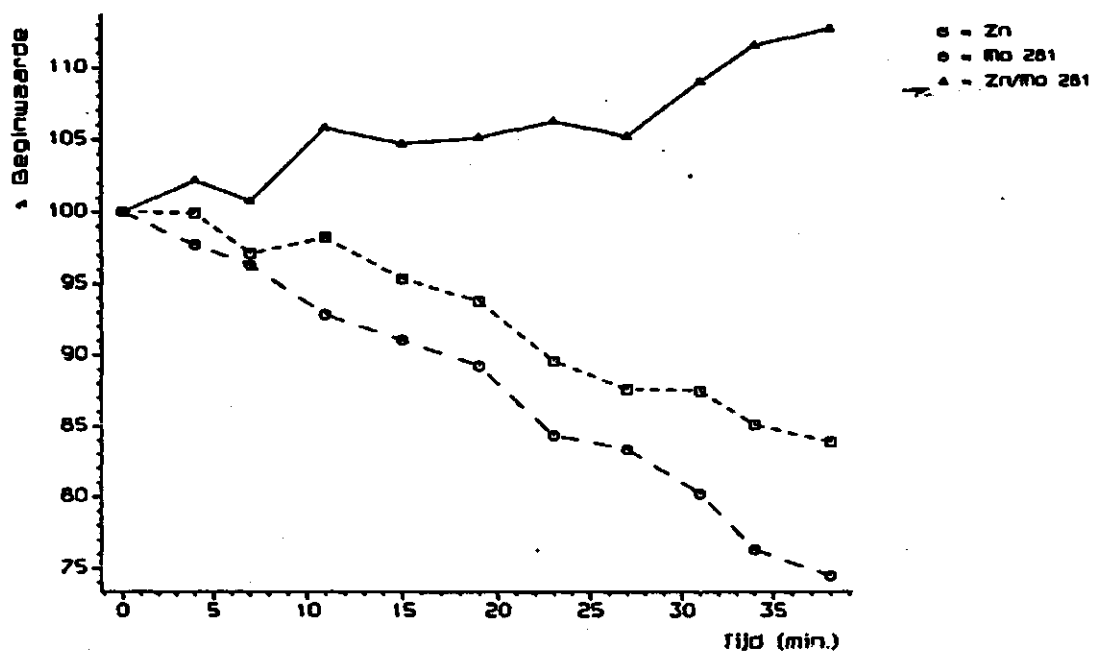


Fig. 8. 'Grafiek van verkeerd gecorrigeerd Zn intensiteit'

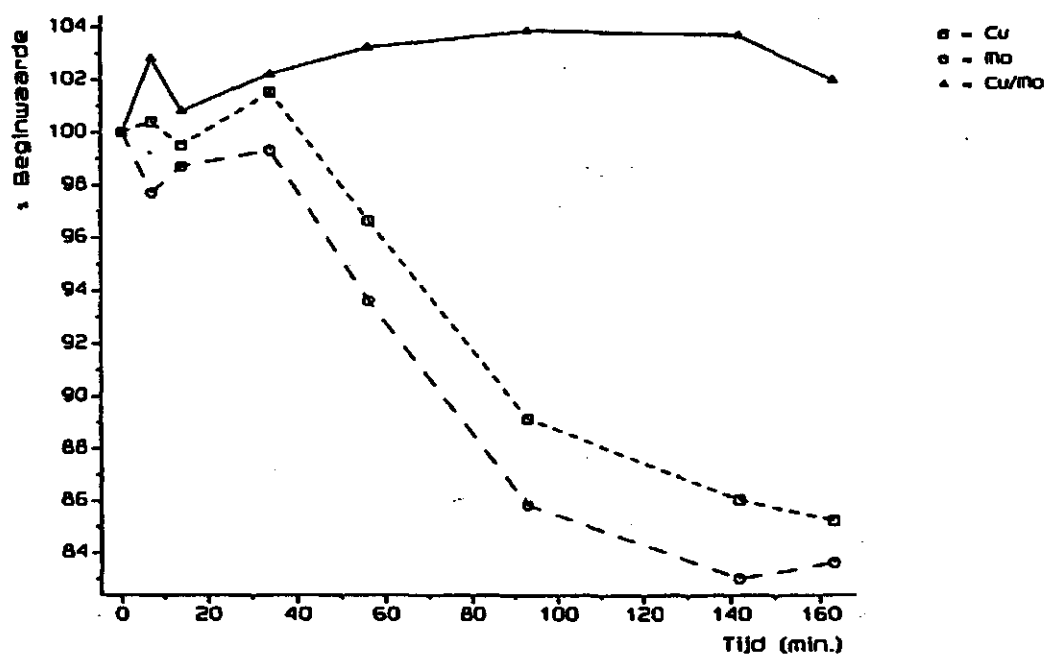


Fig. 9. 'Grafiek van intensiteit Cu, Mo en gecorrigeerde waarde over een langere periode'

2.4. De storende werking van lood op de interne standaard

Om de analysemethode te testen, is een gecertificeerd monster gedestruëerd en geanalyseerd met behulp van de interne standaard. Bij de meting was het verloop zo sterk dat de intensiteit zelfs terugliep tijdens het meten in een oplossing (tabel 2). De gemeten Mo-concentraties waren dan ook niet betrouwbaar; de interne standaard heeft hierbij niet goed gecorrigeerd.

Nader onderzoek wees uit dat het monster veel lood bevatte en dat hoge loodconcentraties met heptamolybdaat direct een neerslag geeft. Omdat het effect van lood niet eerder onderzocht is (zie hfdst. 2.2), kwam deze storing niet eerder aan het licht. De destructies waar eerder mee gewerkt was, waren afkomstig van compostmonsters. De loodconcentraties hierin, zijn zo laag dat er geen neerslag ontstond. Hierdoor zijn bij compostmonsters de resultaten met Mo als interne standaard betrouwbaar.

Tabel 2. 'Het extreem sterke verloop tijdens 1 meting'

Element	Golflengte	Intensiteit	mg.l ⁻¹
Zn	213,86 A	1 003 935	1061
Ni	231,60 A	33 885	90,42
Ni	231,60 A	32 144	85,71
Ni	231,60 A	37 291	99,64
Cr	267,71 A	95 863	130,0
Cr	267,71 A	94 028	127,5
Cr	267,71 A	92 393	125,3
Mo	281,62 A	427 691	49,08
Mo	281,62 A	432 774	49,67
Mo	281,62 A	437 010	50,16
Mo	281,62 A	371 219	42,19
Mo	281,62 A	369 470	41,99
Mo	281,62 A	421 857	47,97
Mo	313,26 A	47 423	30,57
Mo	313,26 A	44 090	28,42
Mo	313,26 A	46 281	29,83
Mo	313,26 A	48 692	30,82
Mo	313,26 A	49 078	31,07
Mo	313,26 A	45 495	28,79
Cu	324,75 A	94 743	151,0
Cu	324,75 A	92 899	148,0
Cu	324,75 A	90 826	144,7

3. CONCLUSIE

Het werken met een interne standaard, bij zwavelzuurdestructies, als correctiemethode voor het verloop van de ICP, gaat makkelijk en kost niet veel tijd in tegenstelling tot correctie acteraf. Molybdeen voldoet als interne standaard bij zwavelzuurdestructies van compost-monsters. Dit element bezit zowel atoom- als ionlijnen wat belangrijk blijkt te zijn.

Helaas is geconstateerd dat er monsters bestaan die interactie vertonen met molybdeen (monsters met een hoog loodgehalte). Daar deze interactie niet voorspelbaar is, is het aan te raden nader onderzoek te doen naar een element dat meer geschikt is als interne standaard.

LITERATUUR

- BOUWMANS, P.W.J.M., 1980. Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Volumes 1 and 2.
- HAMMINGA, W., 1985. Het inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer (ICP/AES). De meting van natrium, kalium, calcium en magnesium. ICW nota 1621, Wageningen.
- THOMPSON, M. and J.N. WALSH. A handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Blz. 34. Uitg. Blackie USA, Chapman & Hall, New York.
- WEAST, ROBERT C., 1967. Handbook of Chemistry and Physics. 48 th edition. Uitg. The Chemical Rubber Co.