

Project 505.0500

Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van diverse zware metalen en spoorelementen. Projectleider: W. van Delft

Rapport 88.68

september 1988

Optimalisatie van parameters, kalibratie
en toepassing van een interne standaard
bij multi-elementanalyses m.b.v. ICP-AES.

H. Lammers en W. van Delft

Afdeling: Anorganische Contaminanten

Goedgekeurd door: dr G. Vos

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-19110
Telex 75180 RIKIL
Telefax 08370-17717

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

sectorhoofden

afdeling Anorganische Contaminanten (7x)

projectbeheer

circulatie

bibliotheek

EXTERN:

Agralin

De Ware(n) Chemicus

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

ABSTRACT

Optimalisatie van parameters, kalibratie en toepassing van een interne standaard bij multi-elementanalyses m.b.v. ICP-AES.

Optimisation of parameters, calibration and application of an internal standard for multi element analysis by ICP-AES.

Report 88.68 September 1988

H. Lammers and W. van Delft

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT)
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands

19 tables, 10 figures, 1 annex, 14 references

Previous investigations on the application of ICP-AES have shown that analysis preferably have to be carried out using a standard addition method, in order to correct for matrix effects. However this method is very time consuming, especially in case of multi element analysis. From this point of view the method of standard addition has to be avoided when possible. The present paper deals with an investigation concerning the optimisation of measurement conditions, the application of an internal standard (scandium) and the calibration procedure. The application of an internal standard under optimized conditions resulted in a considerable improvement of the accuracy of the analysis. The application of an internal standard, however, has some draw-backs. The reliability of the correction for instance is not equal for all elements.

Matrix interferences appeared to be caused mainly by fluctuations in the nebulisation efficiency. At higher salt concentrations, the fluctuation of the nebulisation efficiency of the cross-flow nebulizer increases sharply.

Two point calibration yielded comparable analytical results with weighed linear regression analysis including 6 standards.

Keywords: inductively coupled plasma, atomic emission spectrometry, multi element analysis, viewing height, nebulizer pressure, internal standard, calibration, nebulization efficiency, boron, cadmium, calcium, copper, iron, magnesium, manganese, scandium, zinc.

{ }

()
()

INHOUD	blz
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MATERIAAL EN METHODE	9
2.1 Inleiding	9
2.2 Apparatuur	9
2.3 Optimalisatie	10
2.3.1 Read-delay	10
2.3.2 Waarnemingshoogte en verstuiverdruk	11
2.4 Kalibratie	14
2.5 Interne standaard	17
2.6 Invloed van de zoutconcentratie	18
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	20
3.1 Optimalisatie	20
3.1.1 Read-delay	20
3.1.2 Meethoogte en verstuiverdruk	21
3.2 Kalibratie	27
3.3 Interne standaard	34
3.4 Invloed van de zoutconcentratie	49
4 CONCLUSIES	53
REFERENTIES	55
BIJLAGE I Verband tussen de meethoogte en het emissiesignaal voor de elementen B, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Sc en Zn.	

()
()

()
()

SAMENVATTING

ICP-AES heeft als belangrijkste voordeel dat meerdere elementen tegelijkertijd gemeten kunnen worden. Uit voorgaand onderzoek is gebleken dat matrix-interferenties kunnen leiden tot foutieve analyseresultaten. Om voor deze matrix-effecten te corrigeren zou standaardadditie toegepast moeten worden. Deze methode is echter zeer bewerkelijk, vooral bij multi-elementanalyses. In het huidige onderzoek is nagagaan of deze matrix-effecten geëlimineerd kunnen worden door een optimale instelling van de meetcondities, eventueel in combinatie met toepassing van een interne standaard (scandium). In het onderzoek is tevens aandacht besteed aan de kalibratie en aan de invloed van de zoutconcentratie. Bij de optimalisatie van een aantal apparatuur-parameters is de invloed van meethoogte en verstuiverdruk op o.a. de gevoeligheid onderzocht. Voor de multi-elementanalyse van borium, cadmium, calcium, koper, magnesium, mangaan, ijzer en zink werd een meethoogte en verstuiverdruk van 14-16 mm resp. 18 psi gekozen. Bedacht dient te worden dat het hier om een compromis-instelling gaat en niet om een optimale instelling voor ieder individueel element.

De kalibratiemethode kan een grote invloed hebben op de berekening van de analyseresultaten. Als de standaarddeviatie van de ijkpunten niet constant is over het meetgebied mag geen ongewogen lineaire-regressie toegepast worden. De ijkpunten met de hoogste concentratie en hoogste standaarddeviatie hebben dan een grote invloed op de ligging van de ijklijn. Gewogen lineaire-regressie heeft in dat geval de voorkeur, vooral indien het lage gebied van de ijklijn gebruikt wordt. Potentiële regressie bleek met name in het onderste gedeelte van de ijkrange te resulteren in afwijkende analyseresultaten. Indien echter het concentratie-gebied wordt verdeeld in twee deelgebieden, kan in het bovenste concentratie-gebied (max. 2 decaden) potentiële regressie met succes toegepast worden. In het onderste concentratie-gebied kan dan (ongewogen) lineaire regressie worden toegepast. Toepassing van 2-puntskalibratie kan de problemen van afwijkende analyseresultaten in het lage concentratie-gebied eveneens elimineren. Het nadeel van 2-puntskalibratie is echter, dat een enkel ijkpunt geheel de helling van de ijklijn bepaalt en dat er geen controle is op de lineariteit van de ijklijn. Op foutieve kalibratie moet gecontroleerd worden met onaf-

hankelijke ijkstandaarden of referentiematerialen. Ook dient er (eenmalig) een controle uitgevoerd te worden t.a.v. de lineariteit van de ijklijn.

Met het ICP-software pakket is het niet mogelijk de diverse regressiemethoden toe te passen. De kalibratie moet dan handmatig worden uitgevoerd. Twee-puntskalibratie, die wel met het ICP-software pakket uitgevoerd kan worden, heeft daarom de voorkeur.

Reductie van analysefouten kan daarnaast via toepassing van een interne standaard worden gerealiseerd. Toepassing van een interne standaard vindt hoofdzakelijk plaats om te corrigeren voor fluctuaties in de verstuivings-efficiëntie, één van de belangrijkste matrix-effecten.

Uit het onderzoek is gebleken dat toepassing van een interne standaard leidt tot een verbetering van de betrouwbaarheid van de ICP-AES-analyses. Aan de toepassing ervan zijn echter beperkingen verbonden, die o.a. voortkomen uit een verschillend verstuivings- en/of excitatiegedrag van de verschillende elementen. Bij een experiment met oplopende zoutconcentraties kwamen deze verschillen het sterkst tot uiting voor de elementen koper en cadmium (meting bij 214 nm). Voor koper kan de toepassing van scandium als interne standaard leiden tot een onvoldoende correctie voor matrix-effecten. Voor cadmium had in dit experiment de toepassing van scandium als interne standaard in sommige gevallen zelfs een averechtse uitwerking, waarbij de analysefout werd vergroot in plaats van geëlimineerd.

De stabiliteit van de verstuiving van de cross-flow-verstuiver wordt in grote mate beïnvloed door de zoutconcentratie van de monsteroplossing. Het verdient aanbeveling om andere verstuiversystemen uit te testen op gevoeligheid en op fluctuatie in de verstuivings-efficiëntie bij hoge zoutconcentraties. In het kader van deze problematiek zou onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van minder matrixgevoelige systemen, zoals b.v. de V-groove verstuiver, gewenst zijn.

1 INLEIDING

Sinds 1983 heeft het RIKILT de beschikking over een inductief gekoppeld plasma atomaire absorptie spectrometer (ICP-AES) t.b.v. elementanalyse. Daarvoor werden de meeste analyses uitgevoerd m.b.v. vlam-atomaire absorptie spectrometrie (vlam-AAS). De atomaire emissie techniek heeft echter een aantal voordelen t.o.v. vlam-AAS, zoals een groter lineair bereik [1] en de mogelijkheid meerdere elementen tegelijk te meten.

Bij een eerder uitgevoerde vergelijking van ICP-AES (ijklijn- en standaardadditie-methode) met vlam-AAS bleek dat standaardadditie nodig was voor betrouwbare analyses m.b.v. ICP-AES. Aangezien standaardadditie, vooral bij multi-elementmetingen, een zeer bewerkelijke methode is, is nader onderzoek gestart naar de problematiek rond de toepassing van de ijklijnmethode bij de ICP-AES-analyse.

Er zijn een aantal oorzaken aan te wijzen voor de afwijkende analyse-resultaten verkregen m.b.v. ICP-AES m.b.v. de ijklijnmethode. Variatie in transport- en verstuivings-efficiëntie van de monsteroplossingen wordt in verband gebracht met variaties in samenstelling, dichtheid, vluchtigheid en viscositeit van de matrix [2-6]. Daarnaast worden in de literatuur een aantal instrumentele oorzaken genoemd. Bij de instelling van de instrumentele parameters zijn de waarnemingshoogte boven de spoel en de druk van het gas voor de verstuiving (verstuiverdruk) de belangrijkste factoren welke de intensiteit van het emissiesignaal beïnvloeden [2]. Variaties in plasma- en draaggas-flow en in de RF-power hebben hierop slechts een geringe invloed [3,6]. De invloed van de variatie van instrumentele parameters is klein t.o.v. de fluctuaties in het verstuiversysteem [6]. Een reductie van analysefouten kan dus worden verkregen door optimalisatie van de instrumentele parameters en correctie van variaties in de verstuiving t.g.v. de samenstelling van de matrix.

Vier criteria voor een goede instelling van de waarnemingshoogte en verstuiverdruk voor multi-elementanalyse zijn de achtergrond-signaal-verhouding (BEC-waarde), de verhouding tussen de emissie van de zink-ionlijn bij 206,200 nm en de calcium-atoomlijn bij 422,673 nm (Zn/Ca-ratio), de relatieve standaarddeviatie van de zink-emissie en de absolute standaarddeviatie van de achtergrond bij het zink-emissiesignaal bij 206,200 nm.

Door toepassing van een interne standaard kan worden gecorrigeerd voor variaties in de verstuiving t.g.v. de samenstelling van de matrix [2-6]. Aan de toepassing van een interne standaard is echter een aantal voorwaarden verbonden. Het element dat als interne standaard wordt toegepast mag zelf niet in de te meten oplossing voorkomen. Voorts moet dit element gelijke of zoveel mogelijk gelijke eigenschappen hebben als de te meten elementen, zodat storingsinvloeden op alle elementen identiek zijn [2,4-7]. Met name door deze laatste voorwaarde is het vinden van een geschikt element voor gebruik als interne standaard over een groot golflengtegebied moeilijk [3]. Daarnaast is de effectiviteit van een interne standaard bij gebruik van sequentiële detectieapparatuur kleiner dan bij gebruik van simultane detectieapparatuur [4].

Naast de optimalisatie van de instrumentele parameters en de toepassing van een interne standaard dient aandacht besteed te worden aan de kalibratie. Een vereiste voor de toepassing van lineaire-regressie m.b.v. de methode van de kleinste kwadraten voor de berekening van de ijklijn is dat de standaardafwijking van de diverse meetpunten over het gehele meetgebied constant is [1,8]. Dit is echter, vooral bij spectrometrische bepalingen eerder uitzondering dan regel [8]. Dit bleek ook uit de experimenten van Maessen en Balke [1]. Normale lineaire-regressie is dan niet langer toepasbaar. Maessen en Balke [1] geven als alternatief de mogelijkheid het meetgebied te verdelen in een onderste concentratiegebied voor toepassing van lineaire-regressie en een bovenste concentratiegebied, waarbij logaritmische-regressie wordt toegepast. Taylor en Schutyser [8] geven de methode van gewogen lineaire regressie als alternatief. Voorts is de 2-puntskalibratie met een blanco en een standaard [8] een mogelijkheid voor het omzeilen van de kalibratieproblemen met meer dan twee ijkpunten.

Het doel van voorliggend onderzoek is te komen tot een betrouwbare toepassing van ICP-AES m.b.v. de ijklijnmethode. Het onderzoek is hierbij verdeeld in de hierboven aangegeven deelaspecten. Ten aanzien van de optimalisatie van de instrumentele parameters is gekeken naar de volgende elementen: borium, cadmium, calcium, koper, magnesium, mangaan, scandium, ijzer en zink. De diverse kalibratiemethoden zijn vergeleken aan de hand van de ijklijnen van cadmium en mangaan.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Inleiding

Het onderzoek is verdeeld in een aantal deelonderzoeken, t.w.:

- bepaling van de minimaal benodigde tijd voor het opzuigen van de meetoplossing alvorens het emissiesignaal van de te meten elementen constant is (read delay).
- bepaling van een goede compromis-instelling van meethoogte en verstuiverdruk voor het verkrijgen van een stabiel en gevoelig emissiesignaal.
- vergelijking van een aantal kalibratiemethoden.
- vaststellen van de eventuele toepassingsmogelijkheden van een interne standaard (scandium).
- bepaling van de invloed van hoge zoutconcentraties op de gevoeligheid en de standaarddeviatie van de emissiemeting en het effect van deze zoutconcentraties op het scandium-signaal in relatie tot het signaal van de andere elementen.

In hoofdstuk 2.3 t/m 2.6 worden de opzet van deze deelonderzoeken nader omschreven.

2.2 Apparatuur

De detectie van de elementen is uitgevoerd met het sequentiële ICP/6000 systeem van Perkin-Elmer, bestaande uit een spectrometer (model 5000), een toortsunit, een RF-generator, een computer (model 7500), een printer (model PR-210) en een monsterwisselaar (model AS-50). In de toortsunit werd een demontabele toortsopstelling gebruikt met een verstuiver van het cross-flow type. De hoogspanningsgenerator heeft een frequentie van 27,12 MHz, het uitgangsvermogen werd ingesteld op 1,25 kW met een maximale reflectie van 5W. De spectrometer heeft de mogelijkheid van een variabele gain-instelling. De monsteropzuigingsnelheid werd ingesteld op 1 ml/min. De gasstroomsnelheden werden ingesteld op: 16 l/min voor het plasmagas en 0,5 l/min voor het auxiliarygas. De gasstroomsnelheid voor het verstuivergas werd ingesteld door de voordruk (verstuiverdruk) te regelen.

De golflengten van de geanalyseerde elementen zijn ingesteld aan de hand van eerder uitgevoerd onderzoek [9]. In tabel 1 zijn de elementen met bijbehorende golflengten weergegeven. In het algemeen werd aan weerskanten ($\pm 0,08$ nm) van de emissielijn de achtergrond gemeten voor correctie.

Tabel 1. Toegepaste golflengten met de achtergrondcorrectieintervallen voor de onderzochte elementen.

Element [*])		Golflengte (nm)	Achtergrondcorrectie-interval	
			negatief(nm)	positief(nm)
Borium	I	208.959		0.080 ^{**})
Cadmium	II	214.438	0.065	0.065
Cadmium	I	228.802	0.064	0.064
Calcium	II	317.933	0.080	0.080
Calcium	II	396.847	0.080	0.080
Koper	I	324.754	0.074	0.074
Magnesium	II	279.553	0.080	0.080
Mangaan	II	257.610	0.079	0.079
Scandium	II	255.237	0.079	0.079
IJzer	II	238.204	0.063	0.063
Zink	I	213.856	0.081	0.081

^{*}) I atoomlijn, II ionlijn.

^{**}) eenzijdige correctie toegepast vanwege een doublet.

2.3 Optimalisatie

2.3.1 Read-delay

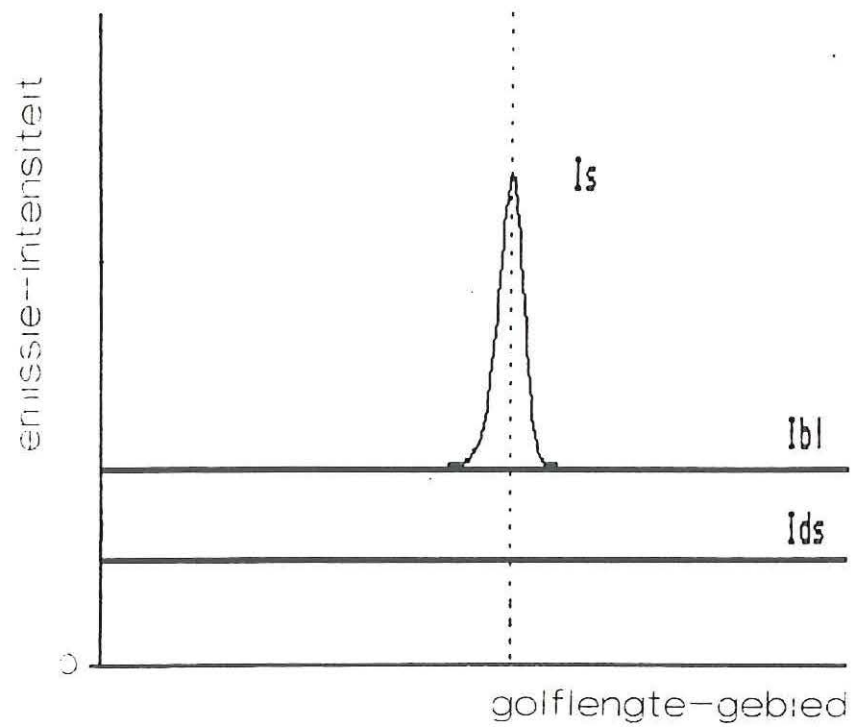
De bepaling van de minimaal benodigde read-delay ter verkrijging van een constant signaal is uitgevoerd m.b.v. Fe- (100, 50, 20 en 10 mg/l) en Cd-standaardoplossingen (1; 0,5; 0,25 en 0,05 mg/l). De continue emissiesignalen zijn geregistreerd met een recorder, die rechtstreeks aan de spectrometer was aangesloten.

Met de hoogste standaard werd de golflengte en de gain instelling van de spectrometer vastgelegd. De blanco- en standaardoplossingen werden vervolgens in volgorde van afnemende concentratie gemeten. Bij wisseling naar de volgende meetoplossing werd gebruik gemaakt van de monsterwisselaar om de werkelijke meetsituatie zo goed mogelijk te benaderen.

2.3.2 Waarnemingshoogte en verstuiverdruk

Bij de bepaling van de optimale meethoogte en verstuiverdruk zijn vier criteria in beschouwing genomen, t.w.: de gevoeligheid of de BEC-waarde, de Zn/Ca-ratio, de relatieve en/of absolute standaarddeviatie van resp. de Zn-emissie en de achtergrond bij het Zn-emissiesignaal.

De bepaling van de gevoeligheid en de BEC-waarde, in relatie tot de waarnemingshoogte en de verstuiverdruk, zijn uitgevoerd met een mengstandaardoplossing van de elementen B (10 mg/l), Cd (1 mg/l), Ca (20 mg/l), Cu (2 mg/l), Fe 10 mg/l), Mg (20 mg/l), Mn (10 mg/l), Sc (20 mg/l) en Zn (5 mg/l). Afwisselend werd de mengstandaard- en de blanco-standaardoplossing gemeten, waarna de meethoogte steeds met 1 mm werd verhoogd van 7 t/m 17 mm. Het experiment werd uitgevoerd bij twee verstuiverdrukinstellingen, nl. 18 en 22 psi. Vervolgens werd voor elk element de donkerstroom [10] gemeten, door de spiegel in de interface tussen het plasma en de monochromator uit de lichtweg te draaien. Met behulp van deze metingen werd naast de maximale emissie-intensiteit ook een BEC-waarde bepaald. De BEC-waarde is hierbij gelijk aan het quotiënt van het netto blankosignaal en het netto signaal van de standaardoplossing vermenigvuldigd met de concentratie van de standaardoplossing (zie figuur 1).



Figuur 1

Schematische opbouw van een emissiesignaal in een bepaald golflengte-gebied

I_d = intensiteit van de donkerstroom

I_{bl} = emissie-intensiteit van de blanco

I_s = emissie-intensiteit van het betreffende element.

In formule uitgedrukt:

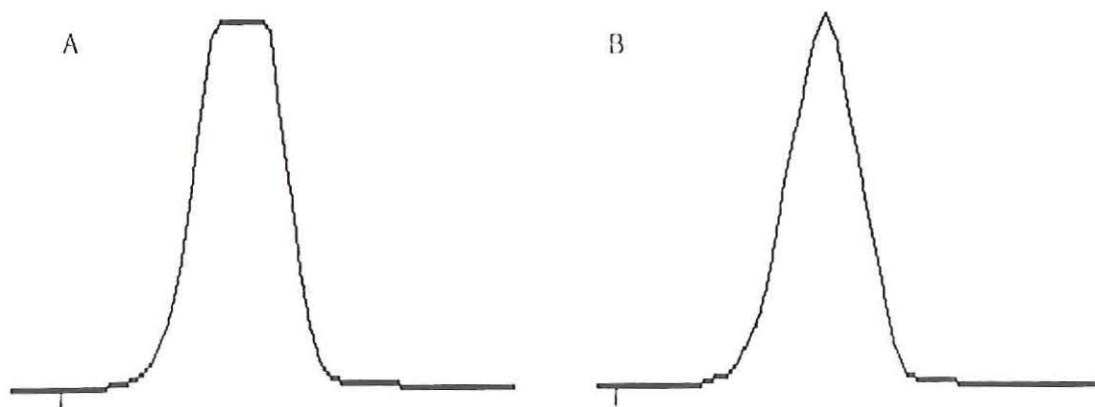
$$BEC = \frac{I_{bl} - I_{ds}}{I_s - I_{ds}} * C$$

waarin:

- BEC is de BEC-waarde van het betreffende element in mg/l;
- I_{bl} is de emissie-intensiteit van de blancostandaardoplossing, in counts;
- I_{ds} is de donkerstroom, in counts;
- I_s is de emissie-intensiteit van het betreffende element, in counts;
- C is de concentratie van het betreffende element in de mengstandaardoplossing, in mg/l.

Het Perkin-Elmer ICP/6000-systeem heeft een softwarepakket waarin de ionlijn/atoomlijn emissieverhouding bepaald kan worden met een standaardprogramma. Van een mengstandaardoplossing met 1 mg/l calcium en zink wordt bij een vaste gaininstelling de calcium en zink emissie-intensiteit gemeten bij een zink-ionlijn (206,200 nm) en een calcium-atoomlijn (422,673 nm). Het programma berekent naast de Zn/Ca-ratio tevens de relatieve en absolute standaarddeviatie van de Zn-emissie en de absolute standaard deviatie van de achtergrond bij het Zn-emissiesignaal (de laatste wordt hierbij uitgedrukt in mg/l) . De ratio-metingen werden uitgevoerd bij meethoogten tussen 7 en 17 mm en bij een verstuiverdruk van 18 resp. 22 psi.

Tijdens de metingen bleek dat de intensiteit van het zink-emissiesignaal bij de lagere meethoogten zo hoog werd dat de maximale capaciteit van de fotomultiplicatorbuis werd bereikt (250000 counts). Dit had tot gevolg dat de piekvorm van de zinkemissie, welke bij elke Zn/Ca-ratio-bepaling wordt weergegeven, een plateau vertoonde (fig 2a).



Figuur 2

Piekvorm van het zink-emissiesignaal bij een meethoogte van 9 mm, een verstuiverdruk van 18 psi en een gain van 916. Bereiken van de maximale capaciteit van de fotomultiplicatorbuis.

A: zink concentratie: 1 ppm.
zink intensiteit : 193117 counts.

B: zink concentratie: 0,5 ppm.
zink intensiteit : 136100 counts.

Om toch in het meethoogtegebied tussen 6 en 18 mm te kunnen meten is voor de Zn/Ca-ratiobepaling een mengstandaard van 0,5 mg/l Zn en 1,0 mg/l Ca gebruikt. De piekvorm van de zinkemissie bleek nu bij iedere meethoogte gelijk te zijn (fig 2b). De gemeten Zn/Ca-ratio's werden daarna met een factor 2 vermenigvuldigd en de standaarddeviatie van de achtergrond bij het zink-emissiesignaal, omdat deze automatisch in mg/l wordt uitgedrukt, door een factor 2 gedeeld.

2.4 Kalibratie

De kalibratiemethode, ingebouwd in het ICP-softwareprogramma is de ijklijnmethode, waarbij de ijklijn wordt berekend m.b.v. ongewogen lineaire regressie van max. 6 ijkpunten, die regelmatig verdeeld zijn over het meetgebied.

Met een aantal mangaanstandaardoplossingen (257,610 nm) is een experiment uitgevoerd, waarbij 6-punts-kalibratie is vergeleken met 2-punts-kalibratie in het concentratiegebied tussen 5 en 50000 µg/l. Hierbij werd de emissie-intensiteit gemeten in counts en door het softwareprogramma niet verder bewerkt. Bij de 6-punts-kalibratie is gebruik gemaakt van lineaire (gewogen en niet gewogen) en potentiële regressie. Bij de methode van gewogen lineaire regressie wordt een weegfactor toegepast die afhankelijk is van de standaarddeviatie van de gemeten emissie-intensiteit. De diverse formules die worden toegepast bij (gewogen) lineaire regressie zijn samengevat in tabel 2.

Tabel 2. Vergelijkingen voor de berekening van de helling, het intercept en de correlatiecoëfficiënt met behulp van gewogen en ongewogen lineaire regressie analyse [8].

weegfactor	lineaire regressie	
	ongewogen	gewogen
weegfactor		$w_i = [1/(S_i)_i]^2$
helling	$a = \frac{\sum (c_i I_i - cI)}{\sum c_i^2 - \sum I_i^2/n}$	$a = \frac{\sum w_i (c_i - c)(I_i - I)}{\sum w_i (c_i - c)^2}$
intercept	$b = I - ac$	$b = I - ac$
correlatie-coëfficiënt	$r = \frac{\sum c_i I_i - ncI}{[\sum (c_i^2 - nc^2) \sum (I_i^2 - nI^2)]^{1/2}}$	$r = \frac{\sum w_i (c_i - c)(I_i - I)}{[\sum w_i (c_i - c)^2 \sum w_i (I_i - I)^2]^{1/2}}$
	$c = \sum c_i / n$	$c = \sum w_i c_i / \sum w_i$
	$I = \sum I_i / n$	$I = \sum w_i I_i / \sum w_i$
	$n = \text{aantal metingen}$	$(S_i)_i = \text{standaard deviatie van } I_i \text{ bij } n \text{ metingen en}$

Het meetgebied is, analoog aan het onderzoek van Maessen en Balke [1], verdeeld in 4 gebieden t.w. het lage, het midden, het hoge en het gehele concentratiegebied. In elk gebied zijn de twee kalibratiemethoden met elkaar vergeleken. In tabel 3 zijn de kalibratiestandaarden en de meetoplossingen per concentratie-deelgebied weergegeven.

Tabel 3. Concentratie-deelgebieden ($\mu\text{g/l}$) met bijbehorende meet-(m) en kalibratie-(k) oplossingen.

Mangaan- conc.	concentratie-deelgebied ($\mu\text{g/l}$)							
	$\mu\text{g/l}$	5-500		50-5000		500-50000		0-50000
	0	k	k	k	k	k	k	k
	5	k	m	m	m			m
	10	m	m					m
	15	k	m	m	m			m
	20	m	m					m
	50	k	m	k	m	m	m	k
	100	m	m	m	m			m
	150	k	m	k	m	m	m	k
	200	m	m	m	m			m
	500	k	m	k	m	k	m	k
	1000			m	m	m	m	m
	1500			k	m	k	m	m
	2000			m	m	m	m	m
	5000			k	k	k	m	k
	10000					m	m	m
	15000					k	m	m
	20000					m	m	m
	50000					k	k	k

2.5 Interne standaard

Bij de toepassing van een interne standaard wordt een bepaalde hoeveelheid van het interne standaardelement (in dit geval scandium) aan alle oplossingen toegevoegd (zowel aan monster- en blanco- als aan standaardoplossingen). De interne standaardratio wordt bij elke meting bepaald door het quotiënt van de emissie van scandium in de eerste kalibratieoplossing en in de meetoplossing. Daar de concentratie van scandium in alle oplossingen gelijk is, mag, indien de storingsinvloeden in het plasma op de te meten elementen en scandium dezelfde zijn, de emissie-intensiteit van de elementen gecorrigeerd worden met een factor gelijk aan de interne standaard ratio.

Aan 10 ml van de meetoplossing werd 200 µl scandiumstandaardoplossing (1000 mg/l) toegevoegd. Aan standaard- en blancostandaardoplossingen werd eveneens eenzelfde hoeveelheid scandium toegevoegd. De monsters werden daarna gemeten t.o.v. de kalibratiestandaarden met toepassing van interne standaard correctie (automatische berekening door het ICP-softwareprogramma).

Aan de hand van metingen aan destruat en van plantaardige en dierlijke producten werd de effectiviteit van de correctie getest.

Monsters andijvie, prei, spinazie en winterpeen, (afkomstig van het IB-RIKILT Kempen project) zijn geanalyseerd op Cd en Zn. De gehalten werden hierbij verkregen met vlam-AAS en met ICP-AES. De ICP-AES analyse werd op vier verschillende manieren uitgevoerd, tw. de ijklijnmethode met en zonder interne standaardcorrectie en de standaard additiemethode met en zonder interne standaardcorrectie. Voorts zijn monsters aardappel, andijvie, sla (afkomstig van het Maasuitwaardenproject) en carrots shoot, oil palm leaf, tomato fruit, spinach, amaranth, caster-oil shoot, cucumber fruit en sorghem shoot, afkomstig van het "International plant sample exchange programme" (IPSEP) [11] en het referentiemonster citrus leaves (NBS 1572) geanalyseerd op Cu, Fe, Mn en Zn. De verkregen gehalten werden vergeleken met die verkregen m.b.v. vlam-AAS en ICP-AES, waarbij de ICP-AES analyse werd uitgevoerd m.b.v. de ijklijnmethode met en zonder interne standaard correctie. Van het referentiemonster citrus leaves en de monsters afkomstig van het IPSEP zijn bovendien de betreffende gehalten bekend [11].

Monsters garnalen en mosselen (afkomstig van het monitoringprogramma van de LAC) en het referentiemonster fish-homogenate MA-A-2 (IAEA) werden geanalyseerd op Cu en Zn. Alleen deze elementen waren in zodanige hoeveelheden aanwezig, dat deze direct m.b.v. vlam-AAS en ICP-AES bepaald konden worden.

De plantaardige en dierlijke produkten werden gedestruueerd d.m.v. een droge verassing bij 450°C, gevolgd door oplossen in verdund zoutzuur.

2.6 Invloed van de zoutconcentratie

Teneinde een (eventueel) verband tussen intensiteit, standaarddeviatie van de intensiteit en de zoutconcentratie van de monsteroplossingen te bestuderen, is een geconcentreerde zoutoplossing gemaakt, die gebaseerd is op zoutgehalten in gewasmonsters. De gegevens hierover zijn afkomstig van de resultaten van het "International Plant Sample Exchange Programme" (IPSEP) [11]. Daarvan zijn alleen de hoogste gehalten gekozen. In tabel 4 is de samenstelling van de geconcentreerde zoutoplossing (matrix) weergegeven.

Tabel 4. Samenstelling van de geconcentreerde zoutoplossing ^{*}).

Zout	Concentratie
CaCl ₂ ·2H ₂ O	11.76 g/l
KCl	22.60
K ₂ HPO ₄	9.40
KNO ₃	6.68
MgCl ₂ ·6H ₂ O	10.16
Na ₂ SO ₄	2.84

^{*}) De oplossing werd uiteindelijk aangezuurd tot 0.5 N HCl.

In tabel 5 is weergegeven welke verdunde zoutoplossingen gemaakt zijn voor de bepaling van de invloed van de zoutconcentratie op de emissie-intensiteit van de diverse elementen.

Tabel 5. Verdunningen van de geconcentreerde zoutoplossing (tabel 4) welke gebruikt zijn bij de bepaling van de invloed van de zoutconcentratie bij de ICP-AES analyse.

Oplossing nummer	aantal ml gec. zout- oplossing	aantal ml 0.5 N HCL
1	0.00	10.00
2	0.02	9.98
3	0.05	9.95
4	0.10	9.90
5	0.25	9.75
6	0.50	9.50
7	1.0	9.0
8	2.0	8.0
9	3.0	7.0
10	4.0	6.0
11	5.0	5.0
12	6.0	4.0
13	7.0	3.0
14	8.0	2.0
15	9.0	1.0
16	10.0	0.0

Aan iedere zoutoplossing werd respectievelijk 2 ml van een mengstandaard- of van een blankstandaardoplossing toegevoegd. Vervolgens werd, in drievoud, de emissieintensiteit (in counts) gemeten van afwisselend een standaard- en een blankstandaardoplossing. De zoutconcentratie van de standaard- en blankstandaardoplossing nam hierbij steeds toe. De standaardoplossingen bevatten steeds 20 mg/l B, Zn, Fe, Mn, Sc en Cu en 5 mg/l Cd. De apparatuur werd tijdens dit experiment ingesteld zoals is vermeld in hoofdstuk 2.2.

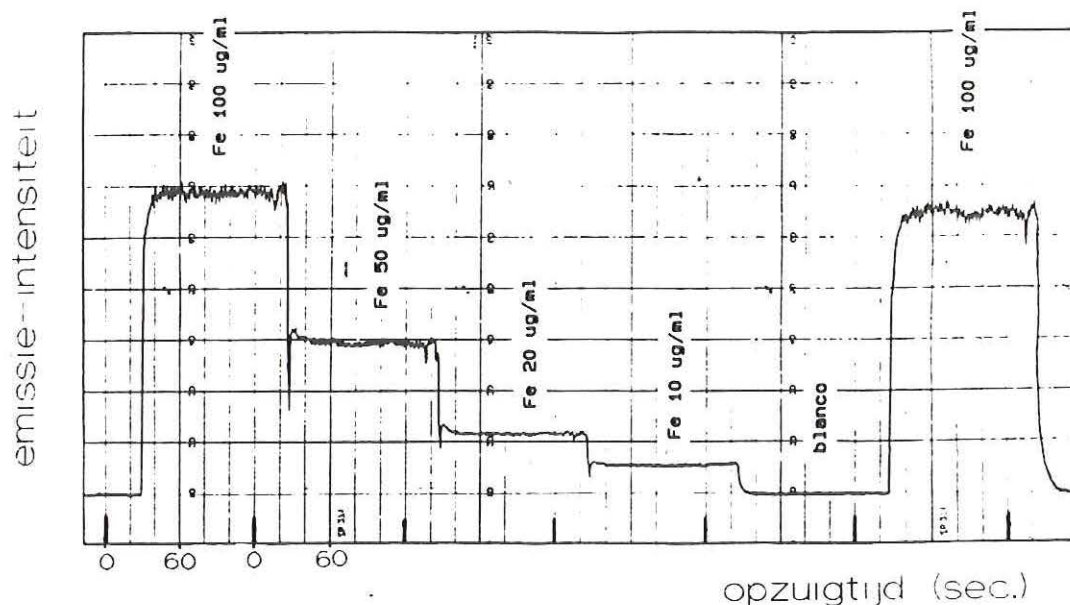
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Optimalisatie

3.1.1 Read-delay

De meetresultaten zijn weergegeven in de figuren 3 en 4. Uit de metingen blijkt dat pas na 50 seconden een konstant emissiesignaal verkregen wordt. De scherpe pieken worden veroorzaakt door lucht welke tijdens de wisseling van monsteroplossing in het verstuiversysteem komt. Tevens valt op dat het beeld voor verschillende concentraties (Fe 100 mg/l, Cd 1 mg/l) vergelijkbaar is.

In het vervolg van het onderzoek is naar aanleiding van dit experiment gebruik gemaakt van een read-delay van 60 seconden. Dit betekent dat voor het spoelen van de verstuiverkamer en voor de stabilisatie van het emissiesignaal reeds 1 ml van de meetoplossing verbruikt wordt.

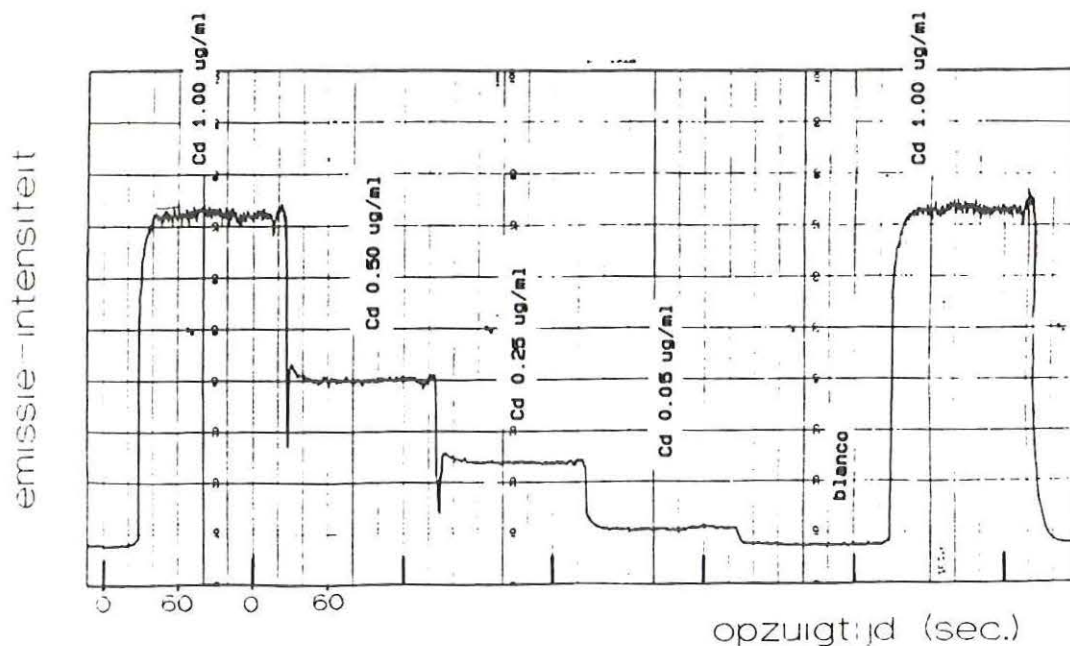


Figuur 3

IJzer, opname van het continue emissiesignaal bij meting van diverse standaardoplossingen.

Meethoogte: 12 mm, verstuiverdruk: 18 psi.

(startpunten voor opzuigen van nieuwe meetoplossing zijn aangegeven met een dikke streep, $t=0$ sec.).



Figuur 4

Cadmium, opname van het continue emissiesignaal bij meting van diverse standaardoplossingen.

Meethoogte: 12 mm, verstuiverdruk: 18 psi.

(startpunten voor opzuigen van nieuwe meetoplossing zijn aangegeven met een dikke streep, $t=0$ sec.).

3.1.2 Meethoogte en verstuiverdruk

Door Perkin-Elmer worden aan de gemeten BEC-waarden van de elementen, aan de Zn/Ca-ratio, aan de standaarddeviatie van de achtergrond bij het zink-emissiesignaal en aan de relatieve standaarddeviatie van het zink-emissiesignaal voorwaarden gesteld [12]. Aan de gevoeligheid is niet direct een criterium gesteld, omdat deze afhankelijk is van de gain-instelling. De gevoeligheid is niettemin gerelateerd aan de signaal/achtergrondverhouding [13]. De gevonden waarden van bovengenoemde parameters blijken sterk afhankelijk van de meethoogte en de verstuiverdruk.

In bijlage I is voor de elementen B, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Sc en Zn bij verschillende verstuiverdrukken het verband weergegeven tussen de meethoogte (7 t/m 17 mm) en het emissiesignaal. In deze grafieken zijn tevens de volgens hoofdstuk 2.3.2 berekende BEC-waarden uitgezet.

Voor de elementen mangaan, magnesium en calcium (396 nm) konden geen BEC-waarden berekend worden. Door de hoge concentratie van de gebruikte standaardoplossingen werd een zodanig lage gain ingesteld dat geen

onderscheid kon worden gemaakt tussen de emissie-intensiteit van de blancostandaardoplossing en de donkerstroom.

De berekende BEC-waarden verkregen bij 18 en 22 psi zijn weergegeven in de tabellen 6 en 7. In deze tabellen zijn tevens de door Perkin-Elmer opgegeven BEC-waarden opgenomen. De gemeten BEC-waarden moeten kleiner zijn dan tweemaal de BEC-waarden die door Perkin Elmer worden opgegeven [12]. De meethoogten waarbij aan dit criterium wordt voldaan zijn in de tabellen 6 en 7 aangegeven.

De gemeten BEC-waarden nemen met toenemende meethoogte eerst sterk af tot uiteindelijk een konstant niveau wordt bereikt. Bij 22 psi zijn, in het meethoogtegebied waar aan het criterium t.a.v. de BEC-waarde wordt voldaan, de BEC-waarden vergelijkbaar met die zijn bepaald bij 18 psi. De gevoeligheid is echter bij 22 psi beduidend lager dan bij 18 psi, d.w.z de gaininstelling is bij 22 psi beduidend hoger dan bij 18 psi. Voor borium wordt bij een verstuiverdruk van 18 psi over het gehele meetgebied niet aan het criterium t.a.v. de BEC-waarde voldaan. In het algemeen kan bij een verstuiverdruk van 18 psi en 22 psi een meethoogte vanaf 14 mm worden gekozen.

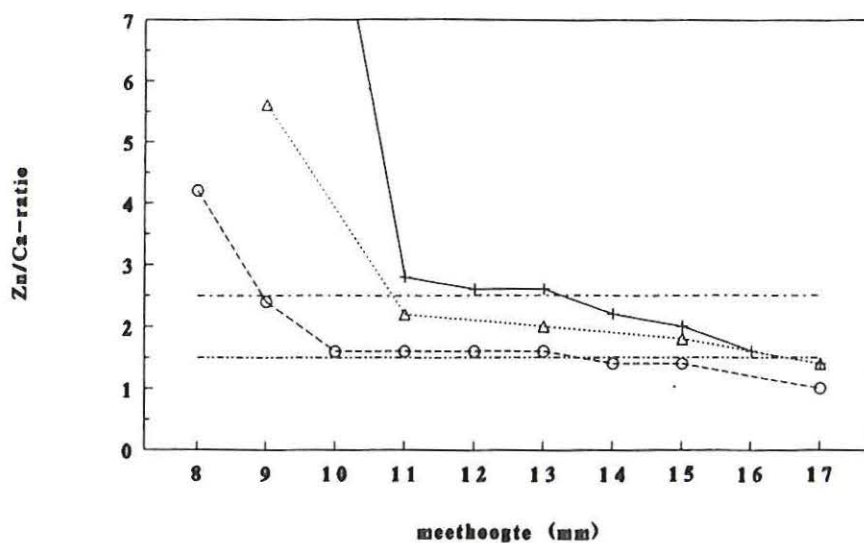
Tabel 6. Berekende BEC-waarden bij verschillende meethoogten; bij een verstuiverdruk van 18 psi. Voor berekeningswijze zie hoofdstuk 2.3.2.

Meethoogte (mm)	Borium	Cadmium 214 nm	Cadmium 228 nm	Calcium 317 nm	Koper	IJzer	Zink
7	1.09	0.31	0.53	2.21	0.99	0.77	0.19
8	0.96	0.23	0.39	1.63	0.77	0.53	0.14
9	0.86	0.18	0.30	1.22	0.62	0.39	0.11
10	0.87	0.15	0.26	1.04	0.52	0.34	0.10
11	0.81	0.13	0.21	0.88	0.44	0.27	0.09
12	0.81	0.12	0.18	0.71	0.38	0.24	0.09
13	0.79	0.12	0.16	0.68	0.33	0.23	0.09
14	0.75	0.12	0.15	0.62	0.32	0.20	0.10
15	0.76	0.13	0.14	0.54	0.29	0.18	0.09
16	0.78	0.14	0.13	0.57	0.27	0.16	0.10
17	0.76	0.16	0.13	0.49	0.25	0.14	0.10

Tabel 7. Berekende BEC-waarden bij verschillende meethoogten; bij een verstuiverdruk van 22 psi. Voor berekeningswijze zie hoofdstuk 2.3.2.

Meethoogte (mm)	Borium	Cadmium 214 nm	Cadmium 228 nm	Calcium 317 nm	Koper	IJzer	Zink
7	1.20	0.84	0.99	7.50	1.17	1.66	0.27
8	0.93	0.49	0.62	4.28	0.83	0.99	0.18
9	0.80	0.35	0.42	2.55	0.63	0.66	0.13
10	0.69	0.25	0.32	1.76	0.49	0.48	0.10
11	0.63	0.19	0.23	1.16	0.36	0.33	0.08
12	0.63	0.17	0.19	0.87	0.30	0.25	0.07
13	0.56	0.16	0.16	0.75	0.26	0.19	0.07
14	0.58	0.15	0.12	0.60	0.21	0.15	0.08
15	0.58	0.15	0.13	0.56	0.19	0.13	0.08
16	0.59	0.17	0.13	0.46	0.17	0.16	0.10
17	0.62	0.19	0.12	0.43	0.15	0.12	0.11

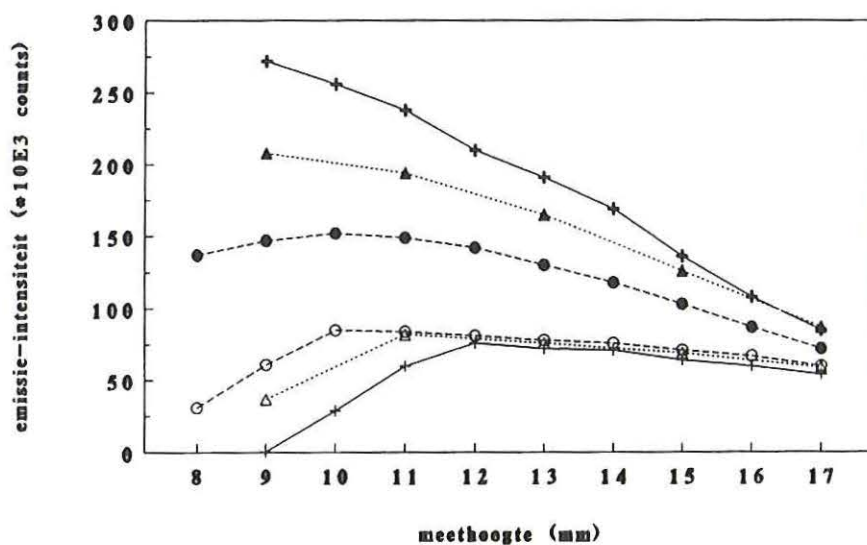
Bij een bepaalde instrumentele instelling geeft de Zn/Ca-ratio informatie over de verhouding van de emissie-intensiteit van ion- en atoomlijnen. Ionlijnen zijn intensiever bij hogere- en atoomlijnen bij lagere temperatuur [12]. Het emissiemaximum van een ionlijn zal daardoor lager in het plasma liggen dan dat van een atoomlijn. Bij multi-elementanalyse, waarbij zowel atoom- als ionlijnen worden gemeten, is de verhouding tussen beide emissie-intensiteiten van belang voor een goede compromisinstelling. De bepaling van de Zn/Ca-ratio geschiedt m.b.v. een standaardprogramma in het ICP-softwarepakket, zoals beschreven in hoofdstuk 2.3.2. De metingen werden uitgevoerd bij meethoogten tussen 7 en 17 mm en bij een verstuiverdruk van 18 en 22 psi. In figuur 5 is het verband weergegeven tussen de Zn/Ca-ratio en de meethoogte bij verschillende verstuiverdrukinstellingen. In figuur 6 is het verband tussen de afzonderlijke emissie-intensiteiten van calcium en zink tijdens de Zn/Ca-ratiobepaling en de meethoogte weergegeven bij verschillende verstuiverdrukinstellingen.



Figuur 5

Verband tussen zink-calcium-ratio en meethoogte bij verstuiverdrukinstellingen van 18 (—+—), 20 (---△---) en 22 psi (---○---).

De optimale ratio ligt tussen de minimale (-----) en de maximale (----) ratio.



Figuur 6

Verband tussen de emissie-intensiteit van zink en calcium en de meethoogte bij verschillende verstuiverdrukinstellingen. De metingen zijn afkomstig van de zink-calcium-ratio bepaling.

—+— Zn 18 psi ---△--- Zn 20 psi ---○--- Zn 22 psi —+— Ca 18 psi ---△--- Ca 20 psi ---○--- Ca 22 psi

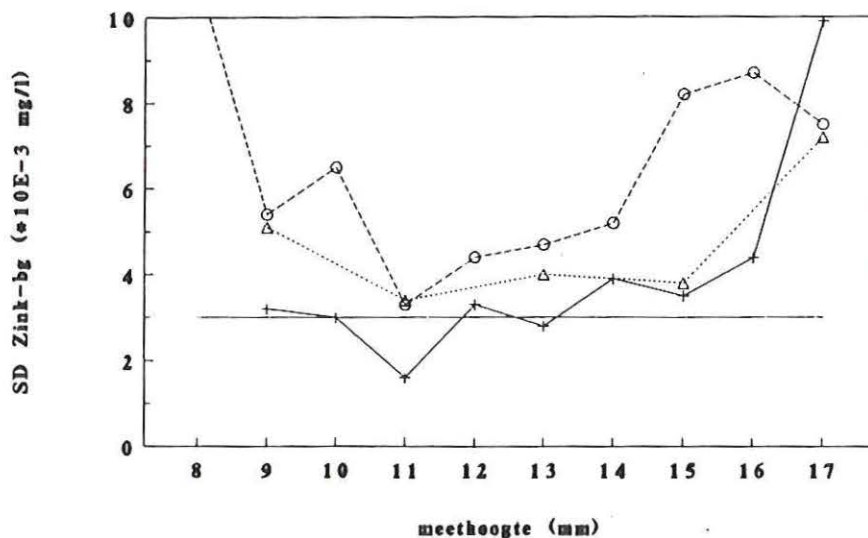
Uit figuur 5 blijkt dat, bij verhoging van de verstuiverdruk de Zn/Ca-ratio bij een bepaalde meethoogte daalt. Uit figuur 6 blijkt dat deze daling hoofdzakelijk wordt veroorzaakt door de afname in de intensiteit van het zinksignaal bij een toenemende verstuiverdruk. De zeer sterke toename van de Zn/Ca-ratio bij afnemende waarnemingshoogte wordt voornamelijk veroorzaakt door de afname van het calcium-emissiesignaal enerzijds en de toename van het zink-emissiesignaal anderzijds. De zink-ionlijn vertoont een maximum in het heetste deel van het plasma juist boven de spoel, terwijl de calcium-atoomlijn een emissiemaximum vertoont in een hoger deel van het plasma (10-12 mm boven de spoel). Aangezien het grootste deel van de emissielijnen uit ionlijnen bestaat, worden meethoogte en verstuiverdruk in het algemeen zodanig ingesteld dat de intensiteit van de ionlijn hoger is dan van de atoomlijn. Hierbij wordt gestreeft naar een Zn/Ca-ratio tussen 1,5 en 2,5 [12]. Bij een verstuiverdruk van 22 en 18 psi wordt hieraan bij een waarnemingshoogte tussen 9 en 13 mm resp. 14 en 16 mm voldaan (zie figuur 5).

In figuur 7 is het verband tussen de standaarddeviatie van de achtergrond bij het zinksignaal en de meethoogte weergegeven. De standaarddeviatie van de achtergrond bij het zinksignaal blijkt toe te nemen met een toenemende verstuiverdrukinstelling. Alleen bij een verstuiverdruk van 18 psi ligt deze standaarddeviatie, bij 10 en 11 mm, onder het door Perkin-Elmer gestelde criterium van 0,003 mg/l [12].

In figuur 8 is de relatieve standaarddeviatie van de zinkemissie uitgezet tegen de meethoogte bij een verstuiverdrukinstelling van 18 en 22 psi.

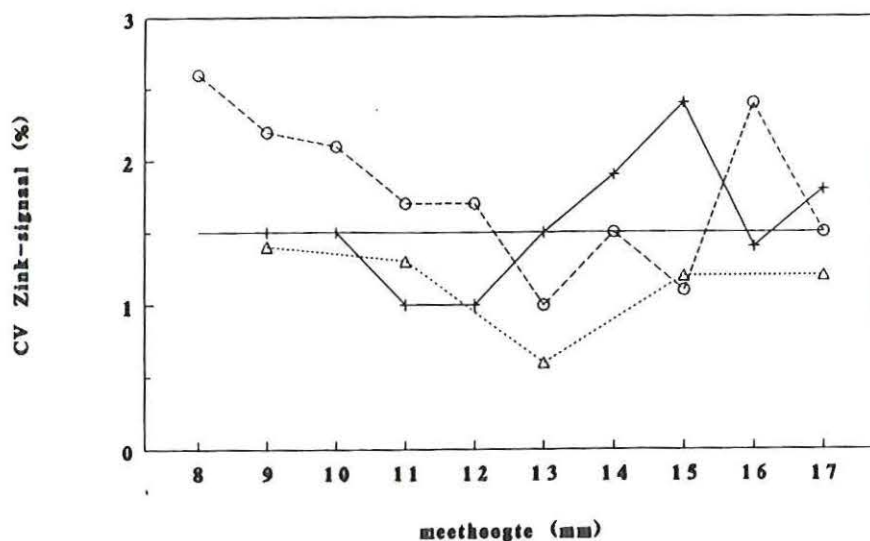
Hierin is geen trend waarneembaar op grond waarvan conclusies getrokken kunnen worden m.b.t. de vaststelling van een optimaal meethoogtegebied of een optimale verstuiverdruk. Wel kan gesteld worden dat de RSD's van de zinkemissie weinig afwijken van de als maximum gestelde 1,5% [12].

Op grond van de resultaten t.a.v. de optimale meethoogte, de BEC-waarde en de Zn/Ca-ratio kan geconcludeerd worden dat een compromisinstelling het best wordt verkregen bij een meethoogte tussen 14 en 16 mm en bij een verstuiverdruk van 18 psi.



Figuur 7

Verband tussen de standaarddeviatie van de achtergrond bij het zinkmissiesignaal en de meethoogte. Verstuiverdrukinstellingen van 18 (—+—), 20 (.....Δ.....), en 22 psi (---o---). Het door Perkin Elmer gestelde maximum is 3 µg/l (—). De metingen zijn afkomstig van de zinkcalcium-ratio bepaling.



Figuur 8

Verband tussen de variatiecoëfficiënt van het zink-emissiesignaal en de meethoogte. Verstuiverdrukinstellingen van 18 (+), 20 (x) en 22 psi (o). Het, door Perkin Elmer gestelde maximum is 1,5% (—). De metingen zijn afkomstig van de zink-calcium-ratio bepaling.

3.2 Kalibratie

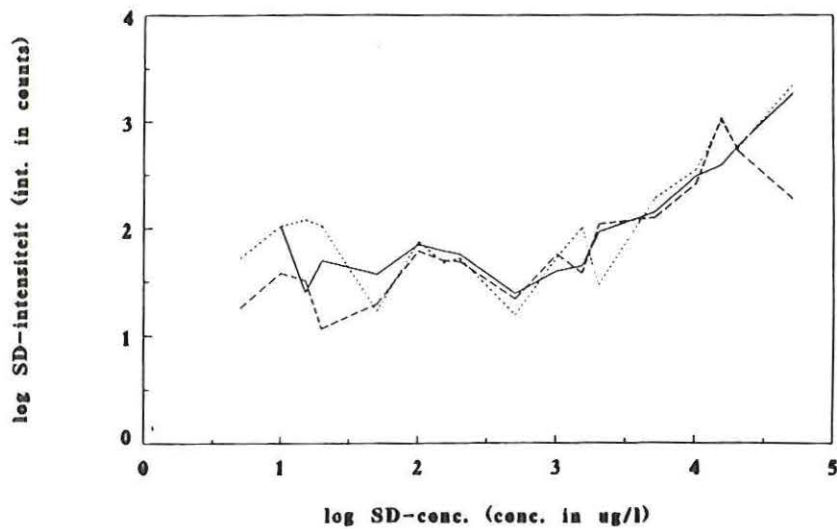
Eén van de meest genoemde voordelen van de ICP-AES-techniek is het grote lineair dynamisch bereik. Dit betekent dat kalibratielijnen voor ICP-AES lineair zijn over vier tot vijf decaden, zodat over een groot concentratiegebied kan worden gemeten zonder dat verdunning noodzakelijk is.

De kalibratiemethode, ingebouwd in het ICP-softwareprogramma is de ijklijnmethode, waarbij de ijklijn wordt berekend m.b.v. ongewogen lineaire regressie van max. 6 ijkpunten, die regelmatig verdeeld zijn over het meetgebied. Doorgaans leidt dit echter tot een grote systematische fout bij de concentratieberekening in het lage gebied, omdat kleine variaties in de meting van de hoogste standaard(en) een grote invloed hebben op de helling en de asafsnede (intercept) [1].

Voor de kalibratie mag de simpele lineaire regressie m.b.v. de kleinste kwadratenmethode slechts dan toegepast worden, indien de standaarddeviatie van de metingen in het hele kalibratiegebied konstant is

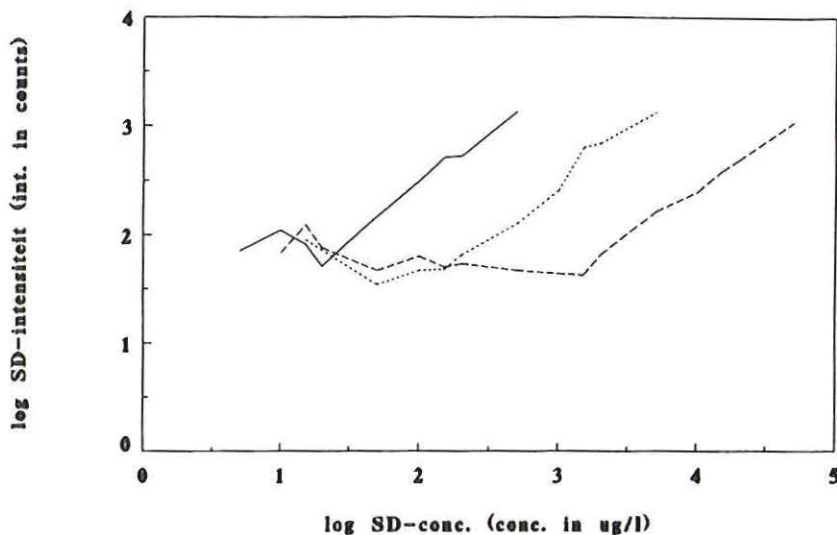
[2,8]. Uit de literatuur is bekend dat dit bij ICP-AES niet altijd het geval is [1]. De experimenten met de cadmium- en mangaanstandaardoplosingen bevestigen deze waarnemingen. Van een aantal standaardoplosingen, regelmatig verdeeld over een concentratiegebied van 5-50000 $\mu\text{g/l}$, werd de emissie-intensiteit in drievoud gemeten. Hierbij werden de cadmiumstandaarden bij twee verschillende golflengten gemeten, t.w. 214,437 nm en 228,802 nm. Omdat het Perkin-Elmer ICP/6000-systeem voorzien is van een variabele gaininstelling, d.w.z. de gain is afhankelijk van de emissieintensiteit van de hoogste kalibratiestandaard, werd het experiment herhaald met de mangaanstandaarden verdeeld over de concentratiegebieden 0-5000 en 0-500 $\mu\text{g/l}$. In de figuren 9 en 10 is het verband tussen de standaardafwijkingen van de metingen en de concentratie uitgezet. In deze figuren is gebruik gemaakt van een dubbel-logaritmische schaal, teneinde een gecomprimeerde grafiek te verkrijgen.

Uit de figuren 9 en 10 blijkt dat het verloop van de standaardafwijking dusdanig is dat bij de lagere concentraties de standaardafwijking van de emissiemetingen konstant is en dat boven een bepaalde concentratie de standaardafwijking van de emissiemetingen met oplopende concentratie toeneemt. Dit komt overeen met de resultaten verkregen door Maessen en Balke [1], met cadmiumstandaarden verdeeld over het concen-



Figuur 9

Verband tussen de standaarddeviatie van de intensiteit en de concentratie van cadmiumstandaarden bij golflengten van 214.438 (—), 226.502 (.....) en 228.802 nm (----). De metingen zijn uitgevoerd bij een meethoogte van 12 mm, een verstuiverdruk van 18 psi en een gain-instelling van 485.



Figuur 10

Verband tussen de standaarddeviatie van de intensiteit en de concentratie van mangaanstandaarden in de ijkgebieden 5-500 (—), 15-5000 (.....) en 10-50000 $\mu\text{g/l}$ (----). De gain-instellingen waren resp. 699, 523 en 380.

tratiebereik van 0-50000 µg/l, gemeten bij 226,502 nm. Uit figuur 9 blijkt eveneens dat bij de verschillende gaininstellingen het verloop van de standaardafwijkingen binnen de afzonderlijke kalibratiegebieden hetzelfde is. Het concentratiegebied waarbinnen de relatieve standaarddeviatie konstant is schuift echter steeds ca. 1 decade op. De variatie in de gevonden standaardafwijkingen verkregen in het huidige onderzoek is met name bij de cadmiummetingen groot ten opzichte van de resultaten vermeld door Maessen en Balke [1]. Deze hebben echter het experiment 16x herhaald en de gemiddelde resultaten gepresenteerd. In de figuren 9 en 10 is daarentegen de standaardafwijking van slechts 3 intensiteitsmetingen uitgezet.

Uit bovenstaande moge blijken dat lineaire regressie m.b.v. de kleinste kwadraten methode slechts over een relatief klein deel van het kalibratiegebied mag worden toegepast. Daarom dient voor ICP-AES gezocht te worden naar een alternatieve kalibratiemethode, die juiste en betrouwbare resultaten geeft.

Met behulp van de metingen aan de cadmium- en mangaanstandaardoplossingen uit het hierboven beschreven experiment werd een aantal kalibratiemethoden met elkaar vergeleken. Hiertoe werden de emissie-intensiteiten van de blankstandaardoplossing en van vijf standaardoplossingen gebruikt om kalibratielijnen te berekenen m.b.v.

- lineaire regressie, m.b.v. de kleinste kwadraten methode.
 $y=ax+b$.
- gewogen lineaire regressie (volgens hoofdstuk 2.3); $y=ax+b$.
- potentiële regressie; $y=ax^b$.
- tweepunts kalibratie, d.w.z. lineaire regressie waarbij alleen gebruik gemaakt werd van de blankstandaardoplossing en de hoogste standaardoplossing; $y=ax$.

Aan de hand van de emissie-intensiteit van de verschillende standaardoplossingen werd m.b.v. de verkregen ijklijnen de concentratie terugerekend en vergeleken met de 'werkelijke' waarde.

De berekeningen aan de cadmium- en mangaanstandaarden in de verschillende meetgebieden geven een vergelijkbaar beeld en worden hierna besproken aan de hand van de resultaten verkregen met de mangaanstandaarden over het meetgebied van 0-50000 µg/l. Deze resultaten zijn

weergegeven in tabel 8. Hierbij dient het volgende te worden opgemerkt. Aan de hand van de hoogste standaard (50000 $\mu\text{g/l}$ Mn) wordt een dusdanig lage gain ingesteld, dat de emissie-intensiteiten van de laagste standaarden een hoge variatie vertonen. Teneinde de invloed van deze variatie tengevolge van metingen rond de detectiegrens te elimineren zijn de emissie-intensiteiten van de standaardoplossingen van 5, 10, 15 en 20 $\mu\text{g/l}$ berekend m.b.v. de ijklijn verkregen met 2-puntskalibratie.

Bij toepassing van lineaire regressie m.b.v. de kleinste kwadraten methode hebben relatief geringe variaties in de emissie-intensiteit van de hoogste kalibratiestandaarden een grote invloed op de ligging van de asafsnede (intercept). Overeenkomstig de bevindingen van Maessen en Balke [1] leidt dit in het onderste concentratiegebied tot sterk afwijkende of zelfs negatieve analyseresultaten. Hierbij blijkt de verdeling van de kalibratiestandaarden over het concentratiegebied van weinig invloed.

Zoals uit tabel 8 blijkt worden met behulp van gewogen lineaire regressie ook in het lage concentratiegebied goede analyseresultaten verkregen. De bij deze methode geïntroduceerde weegfactoren dienen in principe gebaseerd te zijn op een groot aantal metingen [14]. De in tabel 8 weergegeven resultaten zijn echter verkregen met weegfactoren gebaseerd op slechts drie herhalingen. Een goede benadering van de werkelijke standaarddeviatie kan eventueel ook met een klein aantal metingen, bijvoorbeeld 3 of 4, uitgevoerd worden. Een uitgebreide beschrijving van de hierbij te volgen procedure wordt beschreven door Taylor en Schutyser [8]. Een belangrijk nadeel van de gewogen lineaire regressie-analyse is de bewerkelijkheid. Dit geldt zeker in het geval dat de berekeningen niet m.b.v. het ICP-softwarepakket kunnen worden uitgevoerd.

Analoog aan de experimenten van Maessen en Balke [1] zijn in tabel 8 de resultaten weergegeven, waarbij het concentratiegebied is verdeeld in 2 deelgebieden; in het onderste concentratiegebied is lineaire regressie en in het bovenste concentratiegebied potentiële regressie toegepast. Maessen en Balke [1] hebben in het bovenste concentratiegebied logaritmische regressie toegepast. Met logaritmische regressie

($y=a+b\ln x$) en exponentiële regressie ($y=ae^{bx}$) konden in dit onderzoek echter geen bevredigende resultaten worden verkregen. Combinatie van potentiële en lineaire regressie in resp. het hoge en het lage meetgebied levert goede resultaten op. Wordt het concentratiegebied bij toepassing van potentiële regressie niet opgesplitst, dan worden met name bij lagere concentraties te hoge analyseresultaten verkregen. Hier geldt evenals bij gewogen lineaire regressie dat de bewerkelijkheid van de methode als grootste nadeel kan worden aangemerkt.

Ten slotte is de methode van 2-puntscalibratie [8] getoetst. Uit tabel 8 blijkt dat deze methode goede resultaten oplevert over het gehele concentratiegebied. De nadelen van deze methode zijn het ontbreken van informatie omtrent de kromming van de ijklijn en de grote invloed van kleine variaties in concentratie of emissie-intensiteit van de hoogste standaard op de helling van de ijklijn.

Resumerend wordt 2-puntskalibratie als de meest geschikte methode beschouwd, daar deze eenvoudig en snel is uit te voeren (ook m.b.v. het ICP-softwarepakket) en betrouwbare resultaten oplevert. Teneinde de genoemde nadelen van de 2-puntskalibratie te ondervangen, dient de kalibratie te worden gecontroleerd met onafhankelijke standaardoplossingen en/of referentiemonsters. Daarnaast dient (eenmalig) een controle te worden uitgevoerd t.a.v de lineariteit van de ijklijn.

Tabel 8. Resultaten van 4 regressiemethoden op metingen aan mangaanstandaarden tussen 0 en 50000 ug/l.

concentratie ug/l	lineaire regressie			gewogen lineaire regressie		potentiele regressie		2-punts- kalibratie
	A	B	C	A	B	A	B	
0	-18.6 *	-19.7 *	- 1.4 *	0.9 *	0.8 *	6.4	5.8	0.0 *
5	-13.4	-14.5	3.9	6.1	6.0	11.6	10.5	5.2
10	- 8.6	- 9.7	8.8 *	10.9	10.8	16.5	15.0	10.0
15	- 3.4	- 4.4	14.1	16.1	16.0	21.7	19.8	15.3
20	1.0	0.0	18.6	20.5	20.4	26.1	23.9	19.7
50	31.2	30.1	49.2 *	50.5	50.4	56.2	52.1 *	49.8
100	81	80 *	100 *	100	100 *	106	99	100
150	128	127	148	147	147	153	144	147
200	185	184	206 *	204	204	210	198	204
500	473 *	472 *	498 *	491 *	490 *	497 *	475 *	492
1000	983	982	1016	1000	998	1006	972	1002
1500	1485 *	1484	1526	1500 *	1497	1505 *	1464	1503
2000	1994	1993 *	2043	2007	2004 *	2013	1966 *	2013
5000	5028 *	5027	5125	5032 *	5023	5035 *	4985	5047
10000	10094	10093 *	10270	10083	10065 *	10078	10081 *	10113
15000	15050 *	15049	15304	15024 *	14997	15010 *	15103	15068
20000	20108	20107	20441	20067	20031	20043	20253	20126
50000	49983 *	49982 *	50785	49852 *	49762 *	49757 *	50955 *	50000 *

* kalibratiestandaard

3.3 Interne standaard

Door toepassing van een interne standaard kan worden gecorrigeerd voor variatie in de verstuiving ten gevolge van de samenstelling van de matrix [2-6]. Hiertoe wordt een vaste hoeveelheid van het element, dat als interne standaard wordt toegepast, aan alle te meten oplossingen (monster-, blanco- en standaardoplossingen) toegevoegd. De interne standaardratio wordt bij elke meting bepaald door het quotiënt van het emissiesignaal van de interne standaard in de eerste kalibratiestandaard en in de meetoplossing. Omdat de concentratie van de interne standaard in alle oplossingen gelijk is, mag de emissie-intensiteit van de te bepalen elementen gecorrigeerd worden met een factor gelijk aan de interne standaardratio. Hoewel variaties ten gevolge van instrumentele parameters klein zijn ten opzichte van de fluctuaties in het verstuiversysteem [6] blijkt uit bovenstaande dat aan de toepassing van een interne standaard een aantal voorwaarden is verbonden. Het element dat als interne standaard wordt toegepast mag zelf niet in de te meten oplossingen voorkomen. Voorts moet dit element gelijke of zoveel mogelijk gelijke eigenschappen hebben als de te meten elementen, zodat storingsinvloeden op alle elementen identiek zijn [2,4-7]. Met name door deze laatste voorwaarde is het vinden van een geschikt element voor gebruik als interne standaard over een groot golflengtegebied moeilijk [3]. Daarnaast is de effectiviteit van een interne standaard bij gebruik van sequentiële detectieapparatuur, zoals in dit onderzoek is toegepast, kleiner dan bij gebruik van simultane detectie-apparatuur [4].

In dit onderzoek is gekozen voor het element scandium als interne standaard. Gekozen werd voor de ionlijn bij 255.237 nm. Aan alle oplossingen werd scandium tot een concentratie van 20 mg/l toegevoegd, een concentratie die hoog genoeg is om de invloed van eventueel in de monsters aanwezig scandium te elimineren. Aan de hand van de analyse van plantaardige (en dierlijke) produkten op cadmium, koper, mangaan, ijzer en zink werd de effectiviteit van de correctie d.m.v scandium als interne standaard getest, door de verkregen gehalten te vergelijken met die verkregen met vlam-AAS. Hiertoe werd m.b.v. de t-toets dubbelzijdig op relatieve afwijkingen getoetst. De analyses werden hierbij zoveel mogelijk in hetzelfde destruaat uitgevoerd. De analyse-resultaten zijn per element samengevat in de tabellen 9 t/m 17.

De resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op cadmium m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS zijn samengevat in de tabellen 9 en 10. De ICP-AES analyse werd op vier verschillende manieren uitgevoerd, tw. de ijklijnmethode m.b.v. 2-puntscalibratie en de standaard additiemethode, beide met en zonder toevoeging van een interne standaard. Bovendien werd de ICP-AES analyse bij twee golflengten uitgevoerd nl. de atoomlijn bij 228.802 nm (tabel 9) en de ionlijn bij 214.438 nm (tabel 10).

Met behulp van de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden significant ($P < 0.01$) lagere gehalten verkregen dan m.b.v. de standaard additiemethoden en met vlam-AAS. De verschillen bedragen zowel bij 228.802 nm als bij 214.438 nm gemiddeld ca. 30 %. Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden significant ($P < 0.01$) hogere gehalten verkregen. De verkregen gehalten zijn echter nog significant ($P < 0.01$) lager dan de gehalten verkregen m.b.v. de standaard additiemethoden en met vlam-AAS. De verschillen met deze methoden bedragen gemiddeld 10% bij 228.802 nm en 7% bij 214.438 nm. Bij toepassing van de standaard additiemethode heeft correctie m.b.v. een interne standaard geen effect. In beide gevallen worden vergelijkbare ($P > 0.10$) gehalten gevonden, welke op hun beurt overeen komen met de gehalten verkregen m.b.v. vlam-AAS ($P > 0.10$).

Tabel 9. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op cadmium m.b.v. ICP-AES (golflengte 228.802 nm) en vlam-AAS. De resultaten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type gewas	ICP -AES				vlam- AAS
	ijklijnmethode		std. add. methode		
	-int.std.	+int.std.	-int.std.	+int.std.	
Andijvie	0.69	0.87	1.15	0.90	1.04
Andijvie	1.74	2.24	1.95	2.22	2.28
Andijvie	1.01	1.31	1.50	1.39	1.31
Andijvie	1.04	1.37	1.51	1.28	1.29
Andijvie	0.54	0.82	1.06	1.15	0.89
Prei	0.95	1.09	1.38	1.27	1.33
Prei	0.71	0.80	0.88	0.98	1.02
Prei	1.13	1.28	1.57	1.30	1.65
Prei	0.93	1.12	1.24	1.27	1.35
Prei	1.59	1.95	2.06	1.94	1.99
Spinazie	1.49	2.06	2.12	2.26	2.26
Spinazie	1.53	2.20	1.94	2.28	2.15
Spinazie	1.46	1.79	1.97	2.13	2.03
Spinazie	1.13	1.70	1.59	1.61	1.63
Spinazie	1.39	1.84	1.80	2.02	1.94
Winterpeen	1.16	1.43	1.42	1.62	1.59
Winterpeen	0.31	0.43	0.58	0.67	0.53
Winterpeen	0.90	1.02	1.27	1.13	1.16
Winterpeen	0.72	0.81	1.07	1.06	0.87
Winterpeen	0.65	0.78	0.94	0.96	0.85

Tabel 10. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op cadmium m.b.v. ICP-AES (golflengte 214.438 nm) en vlam-AAS. De resultaten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

	ICP -AES				
Type	ijklijnmethode		std. add. methode		vlam-
gewas	-int.std.	+int.std.	-int.std.	+int.std.	AAS
Andijvie	0.69	0.94	1.03	1.05	1.04
Andijvie	1.66	2.20	2.00	2.09	2.28
Andijvie	1.02	1.29	1.49	1.48	1.31
Andijvie	1.01	1.33	1.49	1.54	1.29
Andijvie	0.60	0.90	1.07	1.00	0.89
Prei	0.94	1.14	1.27	1.14	1.33
Prei	0.68	0.81	0.92	0.88	1.02
Prei	1.10	1.36	1.43	1.54	1.65
Prei	0.93	1.16	1.20	1.43	1.35
Prei	1.57	1.95	2.02	1.83	1.99
Spinazie	1.46	2.09	2.27	1.91	2.26
Spinazie	1.54	2.27	1.98	2.31	2.15
Spinazie	1.42	1.97	2.20	2.17	2.03
Spinazie	1.20	1.75	1.62	1.59	1.63
Spinazie	1.33	1.81	1.87	2.04	1.94
Winterpeen	1.15	1.45	1.52	1.50	1.59
Winterpeen	0.33	0.43	0.55	0.62	0.53
Winterpeen	0.89	1.08	1.21	1.17	1.16
Winterpeen	0.68	0.85	0.96	1.07	0.87
Winterpeen	0.64	0.84	1.01	0.86	0.85

De resultaten van de analyse van plantaardig en dierlijk materiaal op koper m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS zijn samengevat in de tabellen 11 en 12.

Tabel 11. Resultaten van de analyse van dierlijk materiaal op koper m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS.
De gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS
	-int. std.	+int. std.	
Aal	0.85	0.87	0.96
Aal	1.05	0.95	1.17
Garnalen	43.8	46.8	50.9
Garnalen	32.5	34.4	37.4
Haring	2.36	2.12	2.56
Kabeljouw	0.87	0.92	1.02
Mosselen	5.5	5.7	6.6
Snoekbaars	0.77	0.72	0.82
Snoekbaars	0.52	0.57	0.62
Tong	0.63	0.63	0.78
MA-A-2 (*)	4.1	3.3	4.0

(*) IAEA fisch flesh: gecertificeerd gehalte
 4.0 ± 0.1 ug/g ds.

Met behulp van de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden voor dierlijk materiaal (tabel 11) significant ($P < 0.01$) lagere gehalten gevonden dan m.b.v. vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 11 %. Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden in sommige gevallen hogere (max. 10%) en in andere gevallen lagere (max. 20%) gehalten verkregen. Gemiddeld bedraagt het verschil t.o.v. de gehalten verkregen met vlam-AAS 13%, hetgeen zelfs een verslechtering inhoud t.o.v. de ijklijnmethode zonder interne standaard-

Tabel 12. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op koper m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS. De gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS	IPSEP 1987		
	-int. std.	+int std.		m	mad	code
Carrots shoot	4.8	5.0	5.8	7	1.0	807
Oilpalm leaf	4.3	4.9	4.6	8	1.0	661
Tomato fruit	8.5	9.2	9.3	9	1.0	752
Wheat grain	4.4	4.4	4.8	5	1.0	557
Spinach	9.0	10.1	10.8	12	1.0	757
Amaranth	5.3	6.4	6.4	7	1.0	812
Caster-oil shoot	3.6	4.2	4.3	5	1.0	816
Cucumberfruit	4.9	5.2	6.8	7	1.0	817
Sorghem shoot	3.8	4.4	5.6	6	1.0	813
Citrus leaves(*)	11.8	15.0	14.9			
Sla	8.4	9.0	10.6			
Sla	6.3	6.6	7.6			
Sla	6.7	6.7	7.9			
Sla	8.6	9.2	10.2			
Sla	8.5	8.6	10.4			
Sla	11.5	12.3	14.1			
Sla	9.1	9.9	11.2			
Sla	6.9	7.1	8.3			
Sla	7.0	7.2	8.3			
Sla	7.6	9.0	8.7			
Sla	7.4	8.5	8.8			
Sla	5.7	6.3	6.8			
Sla	5.6	7.0	7.1			
Sla	5.9	6.8	7.2			
Sla	6.4	7.4	7.5			
Sla	9.5	10.3	10.9			
Sla	7.6	8.1	8.3			
Sla	7.9	8.9	9.3			
Aardappel	6.3	6.6	8.0			
Andijvie	8.5	8.8	9.4			

(*) NBS 1572: gecertificeerd gehalte 16.5 ± 1.0 mg/kg ds.

correctie. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de onverdunde destruat-
aten van de monsters garnalen, mosselen, kabeljauw en haring door een
zeer hoog zoutgehalte problemen veroorzaakten bij de verstuiving in
het plasma. De tips van de cross-flow verstuiver raakten hierbij ver-
stopt. Dit probleem kon worden verholpen door de ICP-AES meting uit te
voeren met 5 keer verdunde destruataten.

M.b.v. de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden voor
plantaardig materiaal (tabel 12) significant ($P < 0.01$) lagere gehalten
verkregen dan met vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 17%.
Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden in het
algemeen hogere gehalten verkregen. Gemiddeld zijn de gehalten verkre-
gen met interne standaardcorrectie echter nog 9% lager dan de resulta-
ten verkregen m.b.v. vlam-AAS, een significant verschil ($P < 0.01$).

Na tien onafhankelijke analyses van het referentiemateriaal citrus
leaves (NBS 1572) m.b.v. ICP-AES met de ijklijnmethode en interne
standaardcorrectie wordt een gehalte gevonden van 15.1 ± 0.5 mg/kg ds.
De variatiecoëfficiënt (3.3%) van de methode is dus, ondanks de sa-
mengestelde meting, goed. De detectiegrens van de methode is 26 $\mu\text{g/l}$,
hetgeen overeenkomt met een gehalte van 0.3 $\mu\text{g/ds}$.

Vergelijking van de kopergehalten in plantaardig materiaal verkregen
m.b.v. vlam-AAS en de resultaten van het "International Plant Sample
Exchange Programme" en het referentie materiaal citrus leaves (NBS
1572) laat zien dat de vlam-resultaten in een aantal gevallen aan de
lage kant zijn (zie tabel 12). De oorzaak hiervan moet vermoedelijk
worden gezocht in de toepassing van de droge verassingstechniek. In
het kader van dit onderzoek wordt hier niet verder op ingegaan.

De resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op mangaan
m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS zijn samengevat in tabel 13.

Met behulp van ICP-AES via de ijklijnmethode zonder interne
standaardcorrectie worden significant ($P < 0.01$) lagere gehalten
gevonden dan m.b.v. vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 10%.
Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden in het
algemeen hogere gehalten verkregen. T.o.v. de gehalten verkregen
m.b.v. vlam-AAS bedraagt het verschil gemiddeld 2%. Het verschil is
volgens de t-toets op relatieve afwijkingen significant ($0.02 > P > 0.01$),
analytisch gezien is dit verschil echter acceptabel.

Tabel 13. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op
mangaan m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS.

De gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS	IPSEP 1987		
	-int. std.	+int std.		m	mad	code
Carrots shoot	43	47	51	50	5.0	807
Oilpalm leaf	298	322	333	311	16.0	661
Tomato fruit	26	27	27	26	2.0	752
Wheat grain	66	69	68	63	4.0	557
Spinach	79	87	88	88	4.0	757
Amaranth	60	67	69	74	6.0	812
Caster-oil shoot	98	107	110	104	4.0	816
Cucumber fruit	22	25	26	25	2.0	817
Sorghem	27	30	32	30	2.0	813
Citrus leaves(*)	20	22	22			
Sla	158	171	170			
Sla	32	35	33			
Sla	62	64	67			
Sla	97	104	106			
Sla	82	89	90			
Sla	33	36	36			
Sla	22	24	24			
Sla	31	35	36			
Sla	47	57	59			
Aardappel	5	5	5			

(*) NBS 1573 gecertificeerd gehalte 23 ± 2 mg/kg ds.

Na tien onafhankelijke analyses van het referentiemateriaal citrus leaves (NBS 1572) m.b.v. ICP-AES met de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt een gehalte gevonden van 21.9 ± 0.4 mg/kg ds verkregen. De variatiecoëfficiënt (0.7%) van de methode is voor mangaan, ondanks de samengestelde meting, goed. De detectiegrens van de methode is 1 µg/l, hetgeen overeenkomt met een gehalte van 0.01 µg/ds.

Uit de resultaten voor de plantaardige materialen, afkomstig van het IPSEP 1987 en het referentie materiaal citrus leaves (NBS 1572), blijkt dat m.b.v. de droge verassingsprocedure en meting m.b.v. vlam-AAS of ICP-AES, waarbij de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt toegepast, goede resultaten worden verkregen.

De resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op ijzer m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS zijn samengevat in tabel 14.

Met behulp van de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden significant ($P < 0.01$) lagere gehalten gevonden dan m.b.v. vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 8%. Na correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden iets hogere gehalten verkregen dan met vlam-AAS. Het verschil bedraagt gemiddeld 2%. Hoewel de t-toets op relatieve afwijkingen een significant ($0.02 > P > 0.01$) verschil oplevert, is dit verschil analytisch acceptabel.

Na tien onafhankelijke analyses van het referentiemateriaal citrus leaves (NBS 1572) m.b.v. ICP-AES met de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt een gehalte gevonden van 84.7 ± 7.1 mg/kg ds. Hoewel het analyseresultaat wordt verkregen uit een samengestelde meting, is de variatiecoëfficiënt (8.3%) van de methode voor ijzer bevredigend. De detectiegrens van de methode is 26 µg/l, hetgeen overeenkomt met een gehalte van 0.3 µg/ds.

Uit de resultaten voor de plantaardige materialen, afkomstig van het IPSEP 1987 en het referentie materiaal citrus leaves (NBS 1572), blijkt dat m.b.v. de droge verassingsprocedure en meting m.b.v. vlam-AAS of ICP-AES, waarbij de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt toegepast, goede resultaten worden verkregen.

Tabel 14. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op ijzer
m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS.

De gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS	IPSEP 1987		
	-int. std.	+int std.		m	mad	code
Oilpalm leaf	107	107	112	104	9.0	661
Tomato fruit	59	65	61	65	5.0	752
Wheat grain	46	48	45	47	3.0	557
Spinach	963	1069	1070	1080	69.0	757
Amaranth	123	136	134	140	9.5	812
Caster-oil shoot	290	318	308	323	26.0	816
Cucumber fruit	47	52	51	54	7.0	817
Sorghem shoot	181	205	197	158	24.0	813
Citrus leaves(*)	77	86	83			
S1a	181	196	190			
S1a	168	181	176			
S1a	338	383	391			
S1a	378	426	424			
S1a	280	319	311			
S1a	195	217	219			
S1a	122	132	134			
S1a	239	264	260			
S1a	184	232	232			
Aardappel	22	24	23			

(*) NBS 1572; gecertificeerd gehalte 90 ± 10 mg/kg ds.

De resultaten van de analyse van dierlijk en plantaardig materiaal op zink zijn samengevat in de tabellen 15 t/m 17.

Tabel 15 Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op zink m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS.

De resultaten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

	ICP -AES				
Type	ijklijnmethode		std. add. methode		vlam-
gewas	-int.std.	+int.std.	-int.std.	+int.std.	AAS
Andijvie	220	278	298	255	267
Andijvie	230	288	271	279	272
Andijvie	253	311	347	295	301
Andijvie	374	428	456	448	436
Andijvie	342	399	405	402	395
Prei	65	72	72	68	69
Prei	68	75	78	74	73
Prei	95	106	98	107	99
Prei	71	80	77	85	77
Prei	122	135	142	134	129
Spinazie	310	390	348	375	375
Spinazie	275	364	340	360	343
Spinazie	411	492	515	512	476
Spinazie	391	468	462	474	458
Spinazie	373	486	440	463	449
Winterpeen	59	71	69	70	66
Winterpeen	42	48	50	50	47
Winterpeen	54	58	60	61	58
Winterpeen	69	76	77	78	71
Winterpeen	52	57	66	54	55

Tabel 16. Resultaten van de analyse van plantaardig materiaal op zink
m.b.v. ICP-AES en vlam-AAS. De gehalten zijn uitgedrukt in
mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS	IPSEP 1987		
	-int.std.	+int.std.		m	mad	code
Carrots shoot	22	25	25	25	2.0	807
Oilpalm leave	21	24	23	24	2.0	661
Tomato fruit	63	68	67	62	3.0	752
Wheat grain	46	48	45	45	2.0	557
Spinach	132	154	148	143	5.0	757
Amaranth	279	310	311	299	11.0	812
Custer-oil shoot	94	107	101	98	3.0	816
Cucumber fruit	43	48	46	46	3.0	817
Sorghem shoot	89	91	91	84	6.0	813
Citrus leaves(*)	26	34	29			
Andijvie	220	278	267			
Andijvie	230	288	272			
Andijvie	253	311	301			
Andijvie	374	428	436			
Andijvie	342	399	395			
Prei	65	72	69			
Prei	68	75	73			
Prei	95	106	99			
Prei	71	80	77			
Prei	122	135	129			
Spinazie	310	390	375			
Spinazie	275	364	343			
Spinazie	411	492	476			
Spinazie	391	468	458			
Spinazie	373	486	449			
Winterpeen	59	71	66			
Winterpeen	42	48	47			
Winterpeen	54	58	58			
Winterpeen	69	76	71			
Winterpeen	52	57	55			

Tabel 16 (vervolg)

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS	IPSEP 1987		
	-int.std.	+int.std.		m	mad	code
S1a	120	126	121			
S1a	74	82	74			
S1a	128	136	130			
S1a	103	111	109			
S1a	148	160	152			
S1a	96	104	98			
S1a	117	128	122			
S1a	67	78	77			
S1a	76	95	91			
S1a	74	89	77			
S1a	64	76	68			
S1a	82	99	90			
S1a	57	68	62			
S1a	69	77	71			
S1a	60	70	65			
S1a	90	102	95			
S1a	104	118	107			
S1a	109	125	116			
Aardappel	19	21	20			
Andijvie	74	84	76			

(*) NBS 1572 gecertificeerd gehalte 29 ± 2 mg/kg ds.

Tabel 17. Resultaten van de analyse van dierlijk materiaal op zink m.b.v. ICP-AES (golflengte 214.856 nm) en vlam-AAS. De gehalten zijn uitgedrukt in mg/kg ds.

Type monster	ICP-AES		vlam- AAS
	-int. std.	+int. std.	
Aal	40	40	40
Aal	62	58	59
Garnalen	63	70	71
Garnalen	80	84	86
Haring	13	13	14
Kabeljouw	15	15	15
Mosselen	62	60	65
Snoekbaars	17	16	17
Snoekbaars	16	16	16
Tong	18	19	19
MA-A-2 (*)	33	29	30

(*) IAEA fish flesh gecertificeerd gehalte 33 ± 1 mg/kg ds.

De ICP-AES analyse van de monsters andijvie, prei, spinazie en winterpeen zijn op 4 verschillende manieren uitgevoerd, tw. de ijklijn methode en de standaard additiemethode, beide met en zonder toevoeging van een interne standaard (tabel 15). M.b.v. de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden significant ($P < 0.01$) lagere gehalten verkregen dan m.b.v. de standaard additiemethoden en m.b.v. vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 14%. Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden significant ($P < 0.01$) hogere gehalten verkregen. De verhoging bedraagt gemiddeld 15% t.o.v. de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie (zie ook tabel 2). De verkregen gehalten met interne standaardcorrectie komen overeen met die verkregen

m.b.v. standaard additiemethoden ($P > 0.10$). Bij toepassing van de standaard additiemethode heeft correctie m.b.v. een interne standaard geen effect. M.b.v. de ijklijnmethode met interne standaardcorrectie en de standaard additiemethoden worden significant ($P < 0.01$) hogere gehalten gevonden dan m.b.v. vlam-AAS. De verschillen bedragen gemiddeld 4%, hetgeen analytisch acceptabel is.

Na tien onafhankelijke analyses van het referentiemateriaal citrus leaves (NBS 1572) m.b.v. ICP-AES met de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt een gehalte van 28.7 ± 0.7 mg/kg ds verkregen. Hoewel het analyseresultaat wordt verkregen uit een samengestelde meting is de variatiecoëfficiënt (2.6%) van de methode voor zink goed. De detectiegrens van de methode is $4 \mu\text{g/l}$, hetgeen overeenkomt met een gehalte van $0.04 \mu\text{g/ds}$.

Uit de resultaten voor de plantaardige materialen, afkomstig van het IPSEP 1987 en het referentie materiaal citrus leaves (NBS 1572).

blijkt dat m.b.v. de droge verassingsprocedure en meting m.b.v. vlam-AAS of ICP-AES, waarbij de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie wordt toegepast, goede resultaten worden verkregen. In een aantal gevallen zijn de gevonden gehalten aan de hoge kant.

M.b.v. de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie worden voor dierlijk materiaal (tabel 17) significant ($P < 0.01$) lagere gehalten gevonden dan m.b.v. vlam-AAS. Het verschil bedraagt gemiddeld slechts 2 %. Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden in sommige gevallen hogere (max. 10%) en in andere gevallen lagere (max. 20%) gehalten verkregen. Gemiddeld bedraagt het verschil t.o.v. de gehalten verkregen met vlam-AAS 3%, hetgeen vergelijkbaar is met de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie. Zoals bij de bespreking van de analyseresultaten van koper werd opgemerkt, veroorzaakten de onverdunde destruatn van een aantal monsters problemen bij de verstuiving in het plasma. Dit probleem kon worden verholpen door de ICP-AES meting uit te voeren met 5 keer verdunde destruatn.

Resumerend kan worden gesteld dat voor de analyse van plantaardig materiaal op de elementen cadmium, mangaan, ijzer en zink toepassing van interne standaardcorrectie een verbetering oplevert. Voor de elementen cadmium en koper liggen de verkregen gehalten m.b.v. ICP-AES met

de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie systematisch (ca 10%) lager dan de gehalten verkregen m.b.v. de standaard additiemethode of m.b.v. vlam-AAS. Voor deze elementen zijn de storingsinvloeden in de verstuiver en/of plasma blijkaar anders dan voor het element scandium, waardoor geen volledige correctie wordt verkregen. Bij de bespreking van het onderzoek naar de invloed van de zoutconcentratie van de matrix op de emissiesignalen van de diverse elementen wordt hier nader op ingegaan. Voor de elementen mangaan, ijzer en zink komen de gehalten verkregen m.b.v. ICP-AES met de ijklijnmethode en interne standaardcorrectie overeen met die verkregen m.b.v. de standaard additiemethode en/of m.b.v. vlam-AAS.

Bij toepassing van interne standaardcorrectie blijft, ondanks de samengestelde meting, de herhaalbaarheid van de methode bevredigend. De detectiegrenzen zijn in het algemeen vergelijkbaar met die verkregen zonder interne standaardcorrectie [9].

Ten aanzien van de analyse van dierlijk materiaal is het onderzoek te beperkt. Door correctie m.b.v. scandium als interne standaard worden in sommige gevallen hogere (max. 10%) en in andere gevallen lagere (max. 20%) gehalten verkregen. Bovendien gaven een aantal destruatens van de monsters problemen bij de verstuiving in het plasma, zodat deze alleen na verdunnen gemeten konden worden.

3.4 Invloed van de zoutconcentratie

De invloed van de variatie van instrumentele parameters is klein t.o.v. de fluctuaties in het verstuiversysteem [6]. Variatie in transport- en verstuivingsefficiëntie wordt in verband gebracht met de samenstelling, dichtheid, vluchtigheid en viscositeit van de matrix [2-6]. Correctie voor fluctuaties in de verstuivingsefficiëntie m.b.v. een interne standaard zal alleen betrouwbare resultaten opleveren, indien deze fluctuaties een vergelijkbare invloed hebben op de emissieintensiteit van de interne standaard en van de te meten elementen. Teneinde een (eventueel) verband tussen de emissieintensiteit en/of de standaarddeviatie van de emissieintensiteit en de zoutconcentratie van de monsteroplossing te bestuderen, is de emissieintensiteit gemeten van een aantal standaardoplossingen met toenemende zoutconcentratie. Deze standaardoplossingen werden samengesteld zoals in hoofdstuk 2.6 is aangegeven.

De resultaten van dit experiment zijn voor de elementen cadmium (meting bij 214 en 228 nm), mangaan, koper, scandium, ijzer en zink samengevat in de tabellen 18 en 19. In tabel 18 zijn de gemiddelde emissie-intensiteiten (uitgedrukt in counts) met de hierbij behorende standaardafwijking verkregen bij de verschillende zoutconcentraties gegeven. In tabel 19 zijn de gemiddelde emissie-intensiteiten gegeven t.o.v. de emissie-intensiteit van de standaardoplossing die geen zout bevat. Tevens is hier een kolom opgenomen met de resultaten verkregen na toepassing van interne standaardcorrectie met scandium.

Uit de resultaten blijkt dat de invloed van de zoutconcentratie op de emissie-intensiteit van de elementen scandium, cadmium (meting bij 228 nm), mangaan, ijzer en zink vergelijkbaar is. Verschillen treden op voor de elementen cadmium (meting bij 214 nm) en koper. Voor koper neemt de gemiddelde emissie-intensiteit met toenemende zoutconcentratie geleidelijk af, terwijl voor scandium eerst een geringe toename en vervolgens een geleidelijke afname van de gemiddelde emissie-intensiteit wordt waargenomen. Bij 214 nm neemt de gemiddelde emissie-intensiteit van cadmium met toenemende zoutconcentratie steeds toe. Deze verschillen leiden er uiteindelijk toe dat na interne standaardcorrectie met scandium voor koper te lage en voor cadmium (meting bij 214 nm) te hoge analyseresultaten worden verkregen. Ten aanzien van koper komt dit overeen met de waarnemingen bij analyse van plantaardig materiaal. Ten aanzien van cadmium lijkt dit echter in tegenspraak met de waarnemingen bij de analyse van plantaardig materiaal, waarbij na correctie met scandium als interne standaard te lage analyseresultaten worden verkregen t.o.v. vlam-AAS (hoofdstuk 3.3).

Tabel 18: Gemiddelde emissie-intensiteiten [x-x(bl)], uitgedrukt in counts, met de hierbij behorende standaardafwijkingen [sd], verkregen bij de meting van de verschillende zoutoplossingen van tabel 5, voor de elementen cadmium, koper, mangaan, scandium, ijzer en zink.

ml zout- oplossing toegevoegd	ZINK 213 nm		CADMIUM 214 nm		CADMIUM 228 nm		IJZER 238 nm		SCANDIUM 255 nm		MANGAAN 257 nm		KOPER 324 nm	
	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd	x-x(bl)	sd
0.00	133055	146	151858	2767	144163	1862	148704	1409	125543	661	132230	718	120558	1319
0.02	135508	2504	150372	3401	145057	1617	150948	1292	125331	853	132370	2090	122515	1096
0.05	136349	356	151435	2946	146110	791	150432	3779	126911	931	135052	1878	124905	1141
0.10	137724	1276	153024	3989	145835	1886	151724	2654	129043	1184	136035	4136	121687	384
0.25	136011	4217	150080	2496	143931	940	148995	2334	128661	1620	134771	1371	121116	2359
0.50	138259	2405	160230	3141	145988	419	153876	1487	127843	4172	138371	2641	119867	654
1.00	137229	5923	164219	7536	149471	3193	155426	8846	130442	2025	135610	1146	102214	5544
2.00	135114	5449	166136	7837	145726	5740	152880	7112	129893	5041	138628	2578	103131	3349
3.00	131557	2123	165080	5944	148573	1612	156219	4707	130066	2539	135630	2401	101650	2987
4.00	131698	811	166279	7195	145435	3927	148953	7468	131075	1103	134862	2961	99825	4649
5.00	132851	8526	165831	9616	141520	7008	149413	14781	130205	2745	133369	4328	92823	6623
6.00	124607	5108	167585	2141	141510	2475	143908	1545	121150	4565	126707	4328	88243	7793
7.00	124212	396	174496	4301	137532	3723	126949	5196	118992	9068	121638	3733	75870	12556
8.00	122339	14425	178742	6525	109573	9061	127459	6337	114655	2225	110428	11240	68067	16322
9.00	89166	35594	167225	30911	99478	45785	90550	40933	96360	10886	106289	6877	58313	9630
10.00	81587	26006	151011	50501	96844	31554	109213	33528	94326	22069	85037	25423	62449	13973

Tabel 19: Gemiddelde emissie-intensiteiten, relatief t.o.v. de emissie-intensiteit van de standaardoplossing die geen zout bevat, zonder [(Ii/Io)] en met [(Ii/Io)c] correctie m.b.v. scandium als interne standaard, voor de elementen cadmium, koper, mangaan, scandium, ijzer en zink.

ml zout- oplossing toegevoegd	ZINK 213 nm		CADMIUM 214 nm		CADMIUM 228 nm		IJZER 238 nm		SCANDIUM 255 nm		MANGAAN 257 nm		KOPER 324 nm	
	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c	Ii/Io	(Ii/Io)c
0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.02	1.02	1.02	0.99	0.99	1.01	1.01	1.02	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.02
0.05	1.02	1.01	1.00	0.99	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.02	1.01	1.04	1.02
0.10	1.04	1.01	1.01	0.98	1.01	0.98	1.02	0.99	1.03	1.00	1.03	1.00	1.01	0.98
0.25	1.02	1.00	0.99	0.96	1.00	0.97	1.00	0.98	1.02	1.00	1.02	0.99	1.00	0.98
0.50	1.04	1.02	1.06	1.04	1.01	0.99	1.03	1.02	1.02	1.00	1.05	1.03	0.99	0.98
1.00	1.03	0.99	1.08	1.04	1.04	1.00	1.05	1.01	1.04	1.00	1.03	0.99	0.85	0.82
2.00	1.02	0.98	1.09	1.06	1.01	0.98	1.03	0.99	1.03	1.00	1.05	1.01	0.86	0.83
3.00	0.99	0.95	1.09	1.05	1.03	0.99	1.05	1.01	1.04	1.00	1.03	0.99	0.84	0.81
4.00	0.99	0.95	1.09	1.05	1.01	0.97	1.00	0.96	1.04	1.00	1.02	0.98	0.83	0.79
5.00	1.00	0.96	1.09	1.05	0.98	0.95	1.00	0.97	1.04	1.00	1.01	0.97	0.77	0.74
6.00	0.94	0.97	1.10	1.14	0.98	1.02	0.97	1.00	0.97	1.00	0.96	0.99	0.73	0.76
7.00	0.93	0.98	1.15	1.21	0.95	1.01	0.85	0.90	0.95	1.00	0.92	0.97	0.63	0.66
8.00	0.92	1.01	1.18	1.29	0.76	0.83	0.86	0.94	0.91	1.00	0.84	0.91	0.56	0.62
9.00	0.67	0.87	1.10	1.43	0.69	0.90	0.61	0.79	0.77	1.00	0.80	1.05	0.48	0.63
10.00	0.61	0.82	0.99	1.32	0.67	0.89	0.73	0.98	0.75	1.00	0.64	0.86	0.52	0.69

Opvallend hierbij is, dat de gemiddelde emissie-intensiteit voor de elementen cadmium (meting bij 228 nm), mangaan, scandium, ijzer en zink slechts weinig wordt beïnvloed door de zoutconcentratie van de monsteroplossing. Pas bij zeer hoge zoutconcentraties wordt een duidelijke afname van het emissiesignaal waargenomen. Bij de analyse van plantaardig materiaal worden m.b.v. de ijklijnmethode zonder interne standaardcorrectie in alle gevallen lagere (10-30%) gehalten verkregen t.o.v. vlam-AAS (zie hoofdstuk 3.3). Dit systematisch verschil kan blijkbaar niet alleen verklaard worden door de zoutconcentratie van de matrix.

Uit de gegevens van tabel 18 blijkt dat bij toenemende zoutconcentratie de spreiding in de emissiemeting sterk toeneemt. De cross-flow verstuiver blijkt derhalve zeer gevoelig voor het zoutgehalte van de meetoplossing.

4 CONCLUSIES

Om "memory effecten" te voorkomen dient de "read delay" ingesteld te worden op 60 s. Dit betekent dat voor het spoelen van de verstuiverkamer en voor de stabilisatie van de verstuiving in het plasma reeds 1 ml van de meetoplossing verbruikt wordt.

Op grond van de resultaten t.a.v. de optimale meethoogte, de BEC-waarde en de Zn/Ca-ratio kan geconcludeerd worden dat een compromisinstelling voor de multi-elementanalyse van borium, cadmium, calcium, koper, magnesium, mangaan, ijzer en zink het best verkregen wordt bij een meethoogte tussen 14 en 16 mm en bij een verstuiverdruk van 18 psi.

Van de onderzochte kalibratiemethoden wordt de 2-puntskalibratie als de meest geschikte methode beschouwd. Deze methode is snel en eenvoudig uit te voeren (ook m.b.v. het ICP-softwarepakket) en levert betrouwbare resultaten op. Teneinde de genoemde nadelen van de 2-puntskalibratie te ondervangen, dient de kalibratie te worden gecontroleerd met onafhankelijke standaardoplossingen en/of referentiemonsters.

Daarnaast dient (eenmalig) een controle te worden uitgevoerd t.a.v. de lineariteit van de ijklijn.

Reductie van analysefouten kan via toepassing van een interne standaard worden gerealiseerd. Toepassing van een interne standaard vindt

hoofdzakelijk plaats om te corrigeren voor fluctuaties in de verstuivings-efficiëntie, één van de belangrijkste matrix-effecten. Uit het onderzoek is gebleken dat toepassing van een interne standaard leidt tot een verbetering van de betrouwbaarheid van de ICP-AES-analyses. Aan de toepassing ervan zijn echter beperkingen verbonden, die o.a. voortkomen uit een verschillende verstuivings- en/of excitatiegedrag van de verschillende elementen. Bij een experiment met oplopende zoutconcentraties kwamen deze verschillen het sterkst tot uiting voor de elementen koper en cadmium (meting bij 214 nm). Voor koper kan de toepassing van scandium als interne standaard leiden tot een onvoldoende correctie voor matrix-effecten. Voor cadmium had in dit experiment de toepassing van scandium als interne standaard in sommige gevallen zelfs een averechtse uitwerking, waarbij de analysefout werd vergroot in plaats van geëlimineerd.

De stabiliteit van de verstuiving van de cross-flow-verstuiver wordt in grote mate beïnvloed door de zoutconcentratie van de monsteroplossing. Het verdient aanbeveling om andere verstuiversystemen uit te testen op gevoeligheid en op fluctuatie in de verstuivings-efficiëntie bij hoge zoutconcentraties. In het kader van deze problematiek zou onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van minder matrixgevoelige systemen, zoals b.v. de V-groove verstuiver, gewenst zijn.

REFERENTIES

1. Maessen, F.J.M.J. en Balke, J.,
Spectrochim. Acta, 37B (1982), 37-44.
2. Sedcole, J.R., Lee, J. en Prichard, M.W.,
Spectrochim. Acta, 41B (1986), 227-235.
3. Ramsey, M.H. en Thompson, M.,
Analyst, 110 (1985), 519-530.
4. Delijska, A. en Vouchkov, M.,
Fres. Z. Anal. Chem., 321 (1985), 448-452.
5. Hardman, D. en Verbeek, A.A.,
S. Afr. J. Chem., 38 (1985), 145-148.
6. Moore, G.L.,
Chem. S.A., mei 1986, 115-117.
7. Wünsch, G en Volkmer, M.,
Fres. Z. Anal. Chem., 322 (1985), 1-10.
8. Taylor, P.D.P. en Schutyser, P.,
Spectrochim. Acta, 41B (1986), 1055-1061.
9. Keukens, H.J.,
Basisgegevens welke nodig zijn als aanzet voor toepassing van
ICP-AES bij de analyse van monsters van landbouwkundige oorsprong
op diverse elementen.,
Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwprodukten,
RIKILT-rapport 85.9 (1985).
10. Boumans, P.W.J.M., McKenna, R.J. en Bosveld, M.,
Spectrochim. Acta, 36B (1981), 1031-1058.
11. Houba, V.J.G., Koot, Ch. en Uitenbogaard, J.,
International Plant Sample Exchange Programme.,
Landbouw Universiteit Wageningen,
LUW-rapport 1987.
12. Wallace G.F. en Barret, P.,
Analytical Methods Development for ICP-Emission Spectroscopy.,
The Perkin-Elmer Corporation Norwalk, CT 1981.

13. Boer, J.L.M. de,
On Sample Preparation of Biological Material and Subsequent Trace
Element Analysis by Inductively Coupled Argon Plasma-Atomic
Emission Spectrometry.,
Dissertatie 1984.
14. Klockenkämper, R en Bubart, H.,
Spectrochim. Acta, 38B (1983), 181.

BIJLAGE I:

Verband tussen de meethoogte en het emissiesignaal voor de
elementen B, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Sc en Zn.

8

()
()

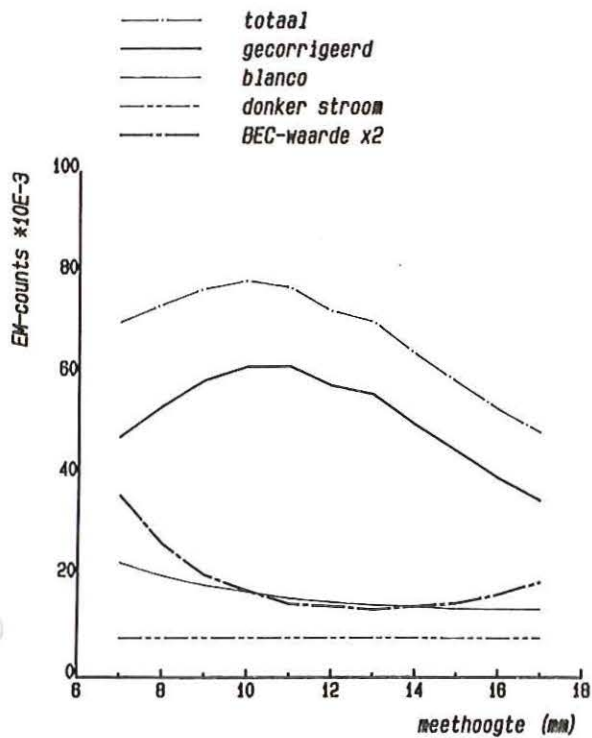


fig.5: Cadmium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi (214nm).

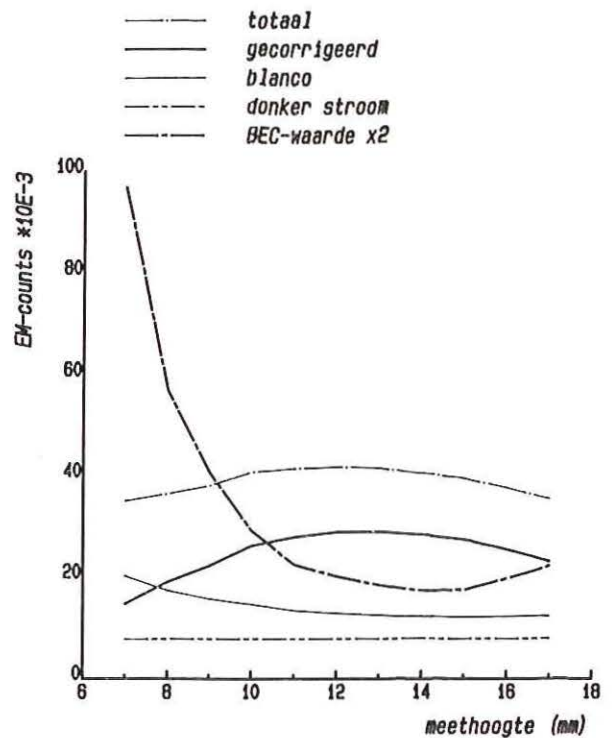


fig.6: Cadmium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi (214nm).

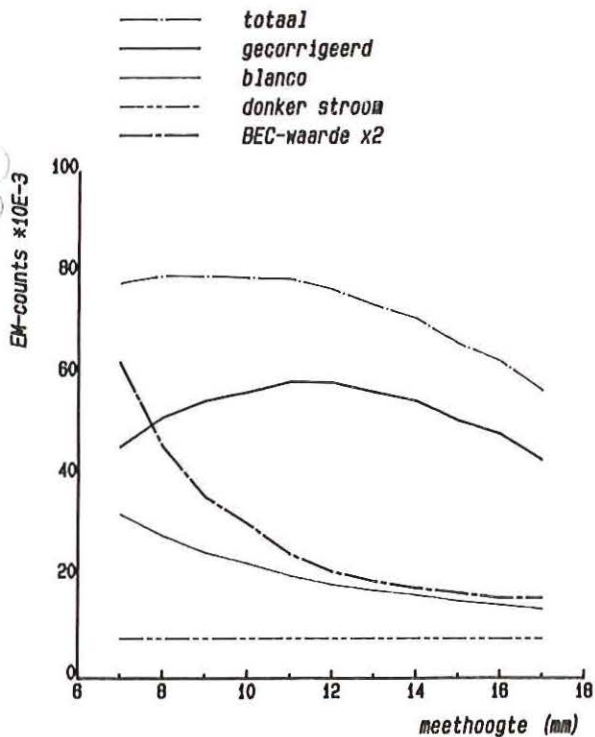


fig.7: Cadmium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi (228nm).

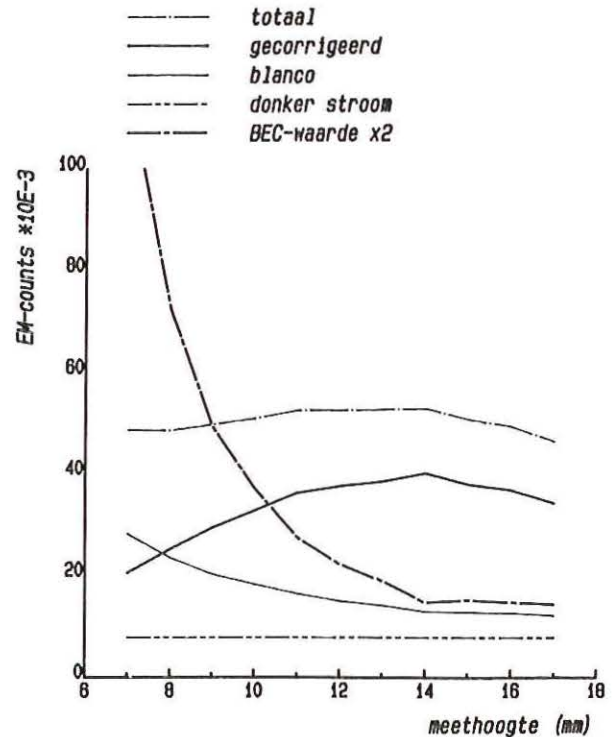


fig.8: Cadmium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi (228nm).

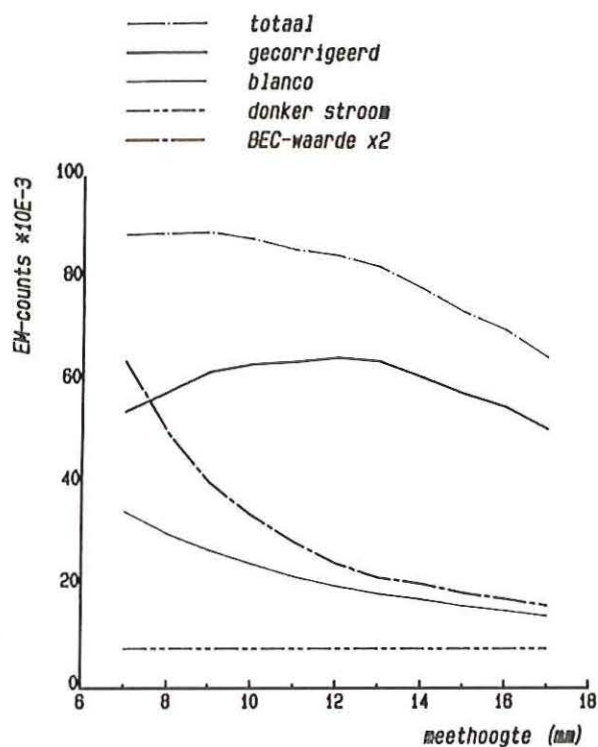


fig.13: Koper, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi.

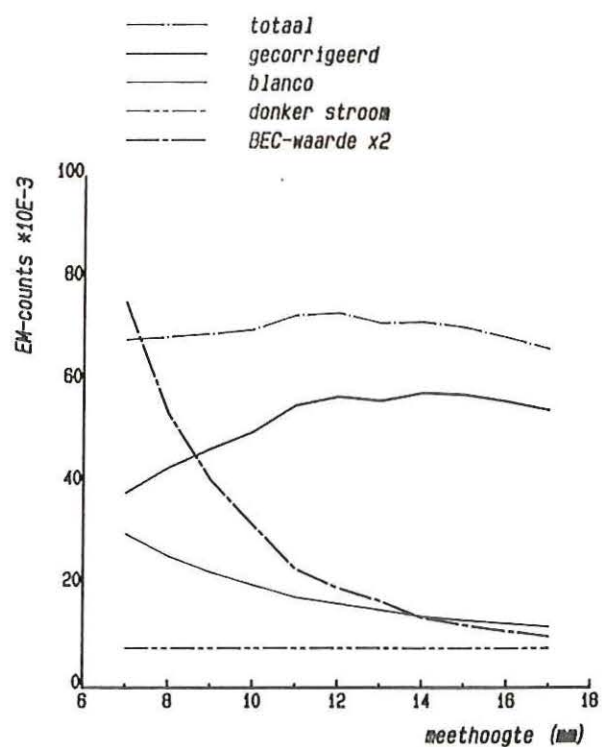


fig.14: Koper, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi.

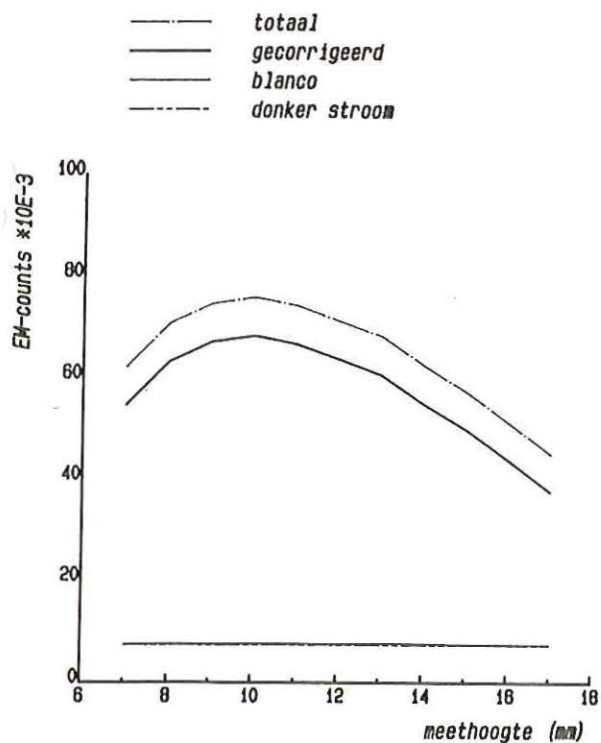


fig.15: Magnesium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi.

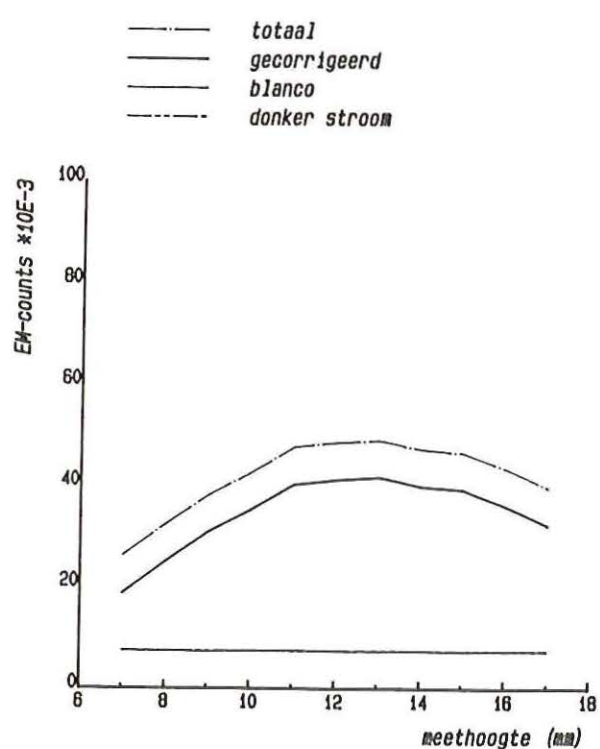


fig.16: Magnesium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi.

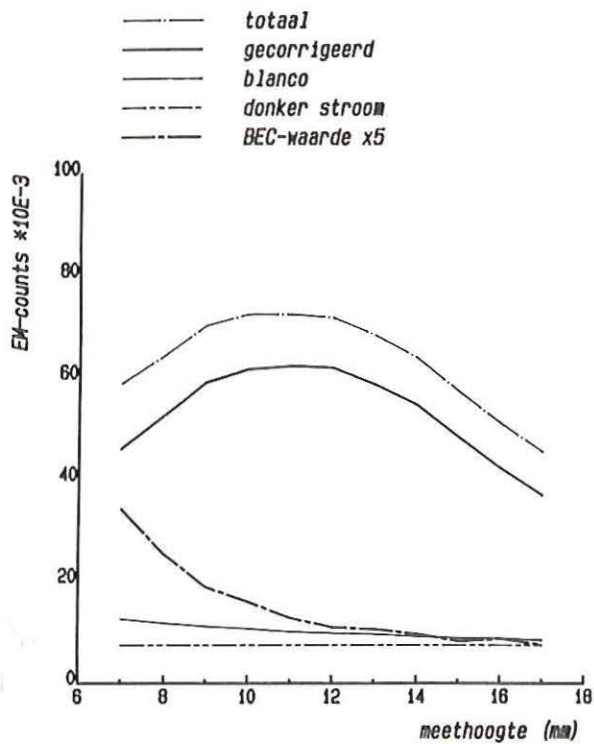


fig.17: Calcium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi (317nm).

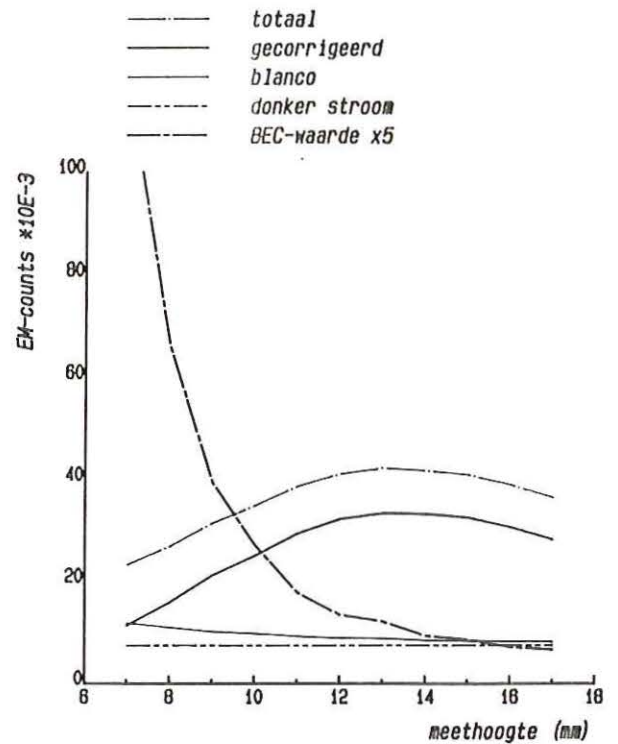


fig.18: Calcium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi (317nm).

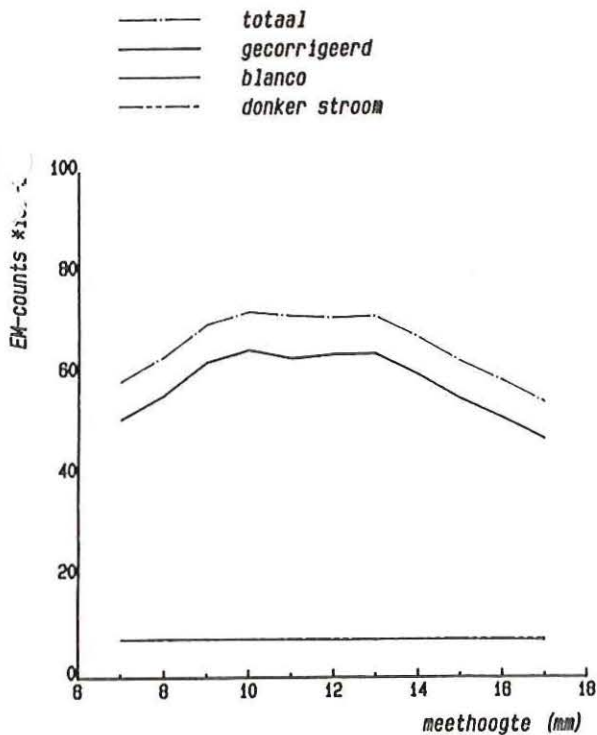


fig.19: Calcium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 18psi (396nm).

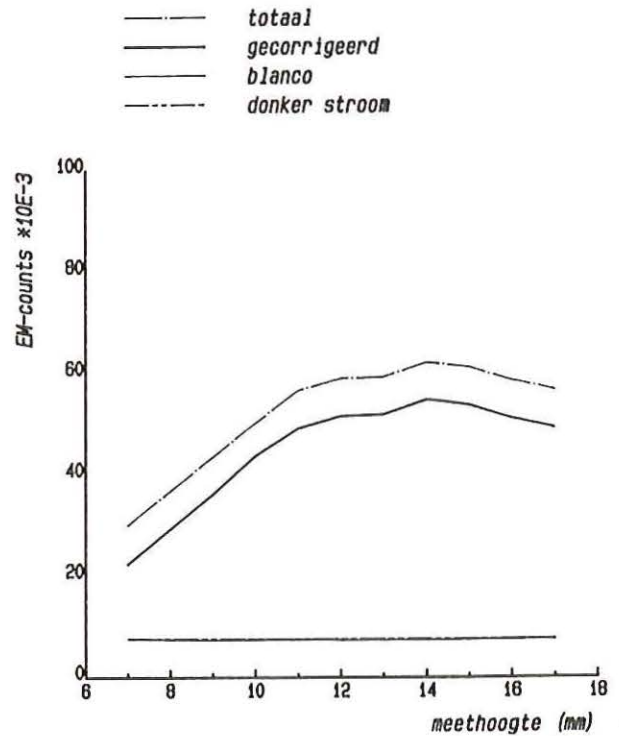


fig.20: Calcium, verband tussen meethoogte en emissiesignaal bij 22psi (396nm).