

Project 505.0500

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

Projectleider: ir L.G.M.Th. Tuinstra

Rapport 91.13

Maart 1991

Detectie van verschillende metalen met
grafietoven atoom absorptie spectrometrie
en Zeeman achtergrond correctie

ing. Th.C. Wolters

Afdeling: Anorganische contaminanten

Goedgekeurd door: ir L.G.M.Th. Tuinstra

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-75400

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

Copyright 1991, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.

Overname van de inhoud is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

sectorhoofden

afdelingshoofden

afdeling Anorganische Contaminanten (5x)

programmabeheer en informatievoorziening (2x)

circulatie

bibliotheek

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Wetenschap en Technologie

Directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden

DLO-Staring Centrum

Agralin

ABSTRACT

Detectie van verschillende metalen met grafietoven atoom absorptie spectrometrie en Zeeman achtergrond correctie

Detection of several metals using graphite furnace atomic absorption spectroscopy and Zeeman background correction

Report 91.13 Maart 1991

Th.C. Wolters

State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT)
PO Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands

11 figures, 1 table, 15 references

Low metal concentrations can be determined by graphite furnace AAS. Proper optimization is required to reduce interferences. Experiments were carried out using GFAAS with Stabilized Temperature Platform Furnace and Zeeman Background correction. Optimization of pretreatment and atomization temperatures of Aluminium, Cadmium, Chromium, Cobalt, Copper, Lead and Nickel were carried out using standard solutions. Experiments were carried out to determine reproduceability at different volumes of injection and at multiple injections.

Analysis of Aluminium, Cadmium, Copper and Lead can be carried out on a graphite tube with platform. Analysis of Chromium, Cobalt and Nickel are better carried out off-wall. For the elements Aluminium, Chromium and Cobalt, 50 μg of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ is suitable as matrix modifier. For Cadmium, Copper and Lead, 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ is suitable as matrix modifier. Nickel can be analysed without matrix modifier.

Results showed a relative standard deviation smaller than 1% at injection volumes from 20 to 50 μl . To increase sensitivity of the system multiply injections can be used, relative error, however, increased up to 2 % using 5 fold repeated injection.

Keywords: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy, trace metal detection, analytical method.

()

()

INHOUD	<u>b1z</u>
ABSTRACT	1
1 INLEIDING	5
2 MATERIALEN EN METHODEN	10
2.1 Apparatuur	10
2.2 Chemicaliën	10
2.3 Optimalisatie verassingstemperatuur	10
2.4 Optimalisatie atomisatietemperatuur	11
2.5 Vergelijking optimum piekoppervlak v.s. piekhoogte	11
2.6 Effect van injectievolume	11
2.7 Effect van meervoudige injecties	12
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	13
3.1 Optimalisatie verassings- en atomisatietemperatuur	13
3.1.1 Optimalisatie van aluminium	13
3.1.2 Optimalisatie van cadmium	14
3.1.3 Optimalisatie van chroom	16
3.1.4 Optimalisatie van cobalt	17
3.1.5 Optimalisatie van koper	18
3.1.6 Optimalisatie van lood	19
3.1.7 Optimalisatie van nikkel	20
3.2 Effect van injectie volume	21
3.3 Effect van meervoudige injecties	22
4 CONCLUSIES	24
REFERENTIES	25

()

()

1 INLEIDING

Reeds bij lage concentraties vormen verschillende metalen een potentiële bedreiging voor het milieu en de kwaliteit van voedingsmiddelen. Dit betekent dat gevoelige analyse methoden nodig zijn voor de bepaling van kritische concentraties. De maximaal toelaatbare concentraties van verschillende metalen in voedingsmiddelen liggen op het niveau van $\mu\text{g/kg}$.

Voor veel elementen wordt door het RIKILT de vlam atomaire absorptie methode toegepast. Een betrouwbare methode echter niet geschikt voor zeer lage concentraties (Horstman et. al. 1988).

Voor de bepaling van cadmium en lood wordt door het RIKILT de differentiële puls heroplossings voltametrische (DPASV) methode toegepast. Een gevoelige en meestal betrouwbare methode. De toegepaste voltametrische methode is niet geschikt voor de bepaling van lage cadmium niveau's in aanwezigheid van hoge lood concentraties.

Een alternatief voor de bepaling van verschillende elementen bij zeer lage concentraties is de grafietoven atomaire absorptie spectrometrie (GFAAS). De grafietoventechniek is gevoelig voor zowel chemische, spectrale als fysische storingen.

Chemische storingen kunnen worden veroorzaakt door de reactie van het te bepalen element met de hete grafietovenwand, waarbij carbides worden gevormd. Door toepassing van een pyrolytisch gecoat buisje of een buisje te coaten met een carbide-vormer (b.v. molybdeen, zirkonium, lanthaan, tantaal) kunnen deze storingen voorkomen worden. (Pyrolytisch) gecoate buisjes zijn tevens beter bestand tegen zuren.

Spectrale storingen worden veelal veroorzaakt door moleculaire absorptie en/of verstrooiing van de straling van de elementlamp.

Tot ca 0,7 atomaire absorptie eenheden kan voor deze effecten worden gecorrigeerd m.b.v. een continue stralingsbron (deuterium-achtergrond correctie). Met deuterium-achtergrond correctie wordt de achtergrond gemiddeld over de gehele bandbreedte. Het systeem voldoet voor niet-specifieke absorptie wanneer deze constant is binnen de bandbreedte van de monochromator. Bij een gestructureerd achtergrondsignaal wordt foutief gecorrigeerd. Achtergrondcorrectie m.b.v. het Zeemanachtergrond-correctiesysteem verdient dan de voorkeur.

Bij de Zeeman-techniek is de grafietoven in een pulserend magneetveld geplaatst. Wanneer dit veld uitgeschakeld is, wordt een signaal inclusief achtergrond gemeten. Met ingeschakeld magneetveld absorberen atomen uitsluitend straling, waarvan de polarisatierichting loodrecht staat of evenwijdig loopt met de richting van het magneetveld. Met behulp van een polarisator wordt het atoom absorptie signaal uitgefilterd en de achtergrond gemeten.

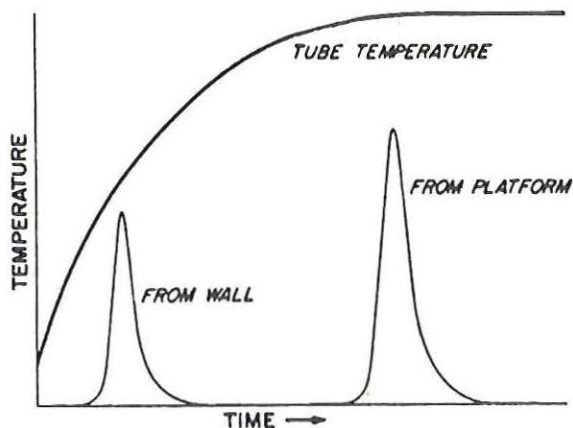
Zowel de totale absorptie (atoom absorptie + achtergrond) als het achtergrond signaal worden bij dezelfde golflengte gemeten, waardoor het mogelijk is te corrigeren voor een gestructureerde achtergrond. Met het Zeeman-systeem kan tot ca 2,0 atomaire absorptie eenheden gecorrigeerd worden. Het systeem kan dus ca 3 maal zoveel achtergrondsignaal corrigeren als de deuterium-achtergrond correctie.

Fysische storingen neigen de vorm van het absorptie signaal te veranderen. Afhankelijk van de samenstelling van de meetoplossing wordt tijdens de atomisatiestap het te bepalen element op verschillende tijdstippen, dus bij verschillende temperaturen, geatomiseerd. Als gevolg hiervan bestaat het absorptiesignaal uit meerdere pieken.

De meting met grafietoven atomaire absorptie spectrometrie kan op verschillende manieren uitgevoerd worden. Parameters die de meting beïnvloeden zijn bijvoorbeeld het soort grafietbuisje, atomisatie vanaf de wand of vanaf een platform, de matrix van de meetoplossing, toepassing van matrixmodificatie etc.

In het oorspronkelijk ontwerp van de grafietbuis van L'vov (1961) wordt een elektrisch verhitte buis gebruikt, waarin het monster wordt geatomiseerd vanaf een onafhankelijk verhitte electrode, nadat de oven een constante temperatuur heeft bereikt. Dergelijke ontwerpen bleken veel minder gevoelig voor fysische storingen dan het commercieel beter toepasbare Massmann ontwerp, waarbij het monster direct op de wand van het buisje geïnjecteerd wordt voor het verwarmen van het buisje. Echter op deze manier kunnen de temperatuur van het buisje en die van de gassen in de damp fase (verdampte monster in inert gas) niet onafhankelijk gecontroleerd worden.

In 1978 stelde L'vov voor het monster te injecteren op een platform dat in een Massmann grafietoven is geplaatst. Het platform wordt hoofdzakelijk verhit door stralingswarmte van het grafietbuisje (zie figuur 1).



Figuur 1: Atomisatie van de wand en van een platform

Verdamping en atomisatie vinden dan plaats vanaf het relatief koelere platform naar de hetere gasfase (verdampte monster + inert gas). Moleculaire deeltjes dissociëren daardoor gemakkelijker en recombinaatiereacties worden voorkomen. De atomen komen in de gasfase, waar de temperatuursomstandigheden vrijwel isotherm zijn. Dit leidt tot een meer éénduidig atomisatie gedrag.

Om tot atomisatie onder min of meer isotherme condities te komen is het van belang dat de temperatuur van het grafietbuisje zo snel mogelijk constant is. Dit wordt meestal nagestreeft door het toepassen van "maximum power heating" bij de overgang van de verassings naar de atomisatiestap. Daarnaast wordt gestreefd naar een zo klein mogelijk verschil tussen verassings- en atomisatietemperatuur.

De omvang van fysische storingen kan gereduceerd c.q. geëlimineerd worden door gebruik te maken van matrix modificatie. Fysische storingen kunnen zich uiten in de vorm van vervluchtigen van het te bepalen element als moleculair deeltje voordat de atomisatie temperatuur bereikt wordt.

Matrix modificatie werd door Ediger et al. (1974) geïntroduceerd. Zij pasten ammoniumnitraat toe bij de bepaling van onder meer lood in zeewater.

Het te analyseren element wordt omgezet in een eenduidige verbinding. Wordt een stabiele verbinding gevormd dan kan bij hogere temperaturen worden verast, waardoor matrixinterferenties gereduceerd worden. Wanneer sprake is van de vorming van een vluchtige verbinding, dan kan een lagere atomisatie temperatuur worden toegepast, storende verbindingen met een hogere dissociatietemperatuur komen dan op een later tijdstip in de lichtweg dan het te analyseren element. Matrix modificatie kan zowel bij off-wall als bij platform-atomisatie worden toegepast. Het principe van matrix modificatie is voor beide atomisatiemethoden analoog. De effectiviteit kan echter verschillen. Een veel toegepaste matrix modifier is ammoniumdiwaterstoffosfaat. Toevoeging leidt tot omzetting van cadmium, koper en lood in een éénduidige, stabiele verbinding. Daarnaast worden storende zouten (m.n. chlorides) omgezet in vluchtige verbindingen (Hinderberger et al. 1981, Schindler 1983, Schmidt en Dietl 1979).

Manning en Slavin (1983) pasten ammoniumdiwaterstoffosfaat toe bij de bepaling van cadmium in rivierwater met behulp van platform atomisatie en deuterium-achtergrond correctie. Toevoegen van 10 μg magnesiumnitraat, maakte het mogelijk om een hogere verassingstemperatuur toe te passen (1000 $^{\circ}\text{C}$ tegen 800 $^{\circ}\text{C}$). Grotere hoeveelheden van dit zout geven aanleiding tot extra achtergrond.

Slavin (1984) beveelt deze combinatie eveneens aan. Desaulniers et al. (1985) gebruikten ook ammoniumdiwaterstoffosfaat in combinatie met magnesiumnitraat voor de bepaling van cadmium in vismonsters. Volgens Narres et al. (1985) werkt het in melk aanwezige fosfaat als matrix modifier bij grafietoven AAS-analyses.

Voor de bepaling van o.a. aluminium, chroom en cobalt gebruiken Slavin et al. (1983) 50 μg magnesiumnitraat als matrix modifier. Slavin et al. (1982) gebruiken ook 50 μg magnesiumnitraat voor de bepaling van aluminium. Manning en Slavin (1983) gebruiken dezelfde matrix modifier voor cobalt.

Nikkel is zo weinig vluchtig dat dit element bepaald kan worden zonder gebruik te maken van matrix modifiers.

Een van de nadelen van de GFAAS is een vrij beperkt meetbereik van de grafietoven. Het verschil tussen laagste en hoogste meetbare waarde is slecht één decade. Dit heeft als consequentie dat een analyse precies binnen dit meetgebied moet vallen. Extrapoleren buiten dit meetbereik is onbetrouwbaar.

De gevoeligheid van de GFAAS kan beïnvloed worden door de hoeveelheid te injecteren monsterextract. In een grafietbuisje met platform kan theoretisch 5 tot 100 μ l geïnjecteerd worden. Het is van belang de herhaalbaarheid van het injectiesysteem bij verschillende injectie volumina vast te stellen. Een andere optie is de mogelijkheid om meer keer te injecteren en tussentijds het monster te drogen. Het is van belang om ook bij meervoudige injectie vast te stellen wat de herhaalbaarheid van het injectiesysteem is.

Doel van het onderzoek is om vast te stellen wat de optimale verasings- en atomisatietemperaturen van aluminium, cadmium, chroom, cobalt, koper, lood en nikkel. Daarnaast is de herhaalbaarheid vastgesteld van het injectiesysteem bij verschillende injectievolumina en bij meervoudige injecties.

2 MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Apparatuur

De experimenten zijn uitgevoerd met een Perkin Elmer Zeeman/3030 grafietoven atoom absorptie spectrometer, uitgerust met een HGA 600 grafietoven besturingseenheid. Als extern gas is stikstof gebruikt. Als intern gas is tijdens de droogstappen stikstof gebruikt. Tijdens de verassings- en nagloeistappen is argon gas gebruikt. Tijdens de atomisatiestap is de interne gasstroom stopgezet.

De analyses zijn uitgevoerd in pyrocoated grafietbuisjes uitgerust met een platform voor alle onderzochte elementen (aluminium, cadmium, chroom, cobalt, koper, lood en nikkel). Indien nodig zijn de analyses vervolgens uitgevoerd in pyrocoated grafietbuisjes zonder platform, de z.g. "off-wall" methode (chroom, cobalt en nikkel).

2.2 Chemicaliën

De toegepaste chemicaliën zijn van suprapur-kwaliteit, behalve ammoniumdiwaterstoffosfaat (Merck, pro analyse). Standaard oplossingen zijn verdund met 0,13 % salpeterzuur.

De analyses van de elementen aluminium, chroom en cobalt zijn uitgevoerd met 50 µg magnesiumnitraat als matrix modifier. De analyses van cadmium, koper en lood zijn uitgevoerd met een mengsel van 200 µg ammoniumdiwaterstoffosfaat en 10 µg magnesiumnitraat als matrix modifier. De analyse van nikkel is uitgevoerd zonder matrix modifier.

2.3 Optimalisatie verassingstemperatuur

Om de verassingstemperatuur te optimaliseren zijn analyses uitgevoerd met een standaardoplossing. De atomisatietemperatuur is ingesteld op de waarde die door de fabrikant van de GFAAS geadviseerd wordt. Analyses zijn uitgevoerd met verassingstemperaturen beginnende bij ca. 500 °C onder de geadviseerde waarde met een minimum van 500 °C. Na elke analyse is de verassingstemperatuur met 100 °C verhoogd. Bij elke analyse is de response bepaald op basis van piekoppervlak en piekhoogte. Met het verhogen van de verassingstemperatuur is doorgegaan totdat de response duidelijk afgenomen was.

De response is uitgezet tegen de verassingstemperatuur. De optimale verassingstemperatuur is vastgesteld als de temperatuur juist voordat de responsecurve gaat afbuigen naar lagere waarden.

2.4 Optimalisatie van de atomisatietemperatuur

Om de atomisatietemperatuur te optimaliseren zijn analyses uitgevoerd met standaardoplossing. De verassingstemperatuur is ingesteld op de waarde die gevonden is als optimale (2.3). Analyses zijn uitgevoerd met atomisatietemperaturen beginnende ruim boven de geadviseerde atomisatie temperatuur. Na elke analyse is de atomisatietemperatuur met 100 °C verlaagd. Na elke analyse is de response bepaald op basis van piekoppervlak en van -hoogte. Met het verlagen van de atomisatietemperatuur is doorgedaan totdat vrijwel geen response meer verkregen werd. De response is uitgezet tegen de atomisatietemperatuur. De optimale atomisatietemperatuur is vastgesteld als de temperatuur waarbij de maximale response op basis van piekoppervlak verkregen wordt.

2.5 Vergelijking optimum piekoppervlak v.s. piekhoogte

Bij optimalisatie van de atomisatietemperatuur van cadmium ontstaat een curve waarbij het optimum op basis van piek oppervlak niet in overeenstemming te brengen is met het optimum op basis van piekhoogte. Het is van belang om te weten wat de invloed is van de keuze van een van beide atomisatietemperaturen op het gedrag van een ijklijn. Mogelijk vertoont een van beide curven een sterkere kromming bij hogere concentraties. Daarom zijn voor cadmium ijklijnen gemaakt met een atomisatietemperatuur die overeenkomt met optimum op basis van piekoppervlak en een atomisatietemperatuur die overeenkomt met optimum op basis van piekhoogte.

2.6 Effect van injectievolumen

Het automatische injectiesysteem van de GFAAS biedt de mogelijkheid om het injectievolumen in te stellen van 5 tot 99 μ l. Om een zo betrouwbaar mogelijke analyse te verkrijgen is het van belang te weten wat de relatieve fout is van een analyse bij verschillende injectievolumina.

Om zo goed mogelijke resultaten te krijgen is de droogtijd gecontroleerd. Met de gevonden droogtijd is vervolgens een standaardoplossing lood 10 maal geanalyseerd uit eenzelfde monstervaatje. De concentratie van de standaard is zo gekozen dat een respons van 0,2 tot 0,7 A.s verwacht kan worden.

De response is bepaald op basis van piekhoogte en piekoppervlak. Met beide rekenwijzen is de relatieve standaarddeviatie bepaald als maat voor de herhaalbaarheid.

2.7 Effect van meervoudige injecties

Een andere optie van het automatische injectiesysteem van de GFAAS is het toepassen van een meervoudige injectie. Daarbij kunnen dan de droog, en eventueel verassingsstap, na elke injectie uitgevoerd worden. Deze optie kan nuttig zijn voor zeer lage concentraties.

De meervoudige injectie kan ingesteld worden van 1 tot 99 injecties. Het is van belang te weten wat het effect is van de meervoudige injectie op de herhaalbaarheid van de analyse. Daarom is een aantal analyses uitgevoerd met een standaardoplossing lood van geschikte concentratie. De concentratie van de standaard is zo gekozen dat een response van 0,2 tot 0,7 A.s verwacht kon worden. De response is bepaald op basis van piekhoogte en piekoppervlak. Met beide rekenwijzen is de relatieve standaarddeviatie bepaald, als maat voor de herhaalbaarheid.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Optimalisatie verassings- en atomisatietemperatuur

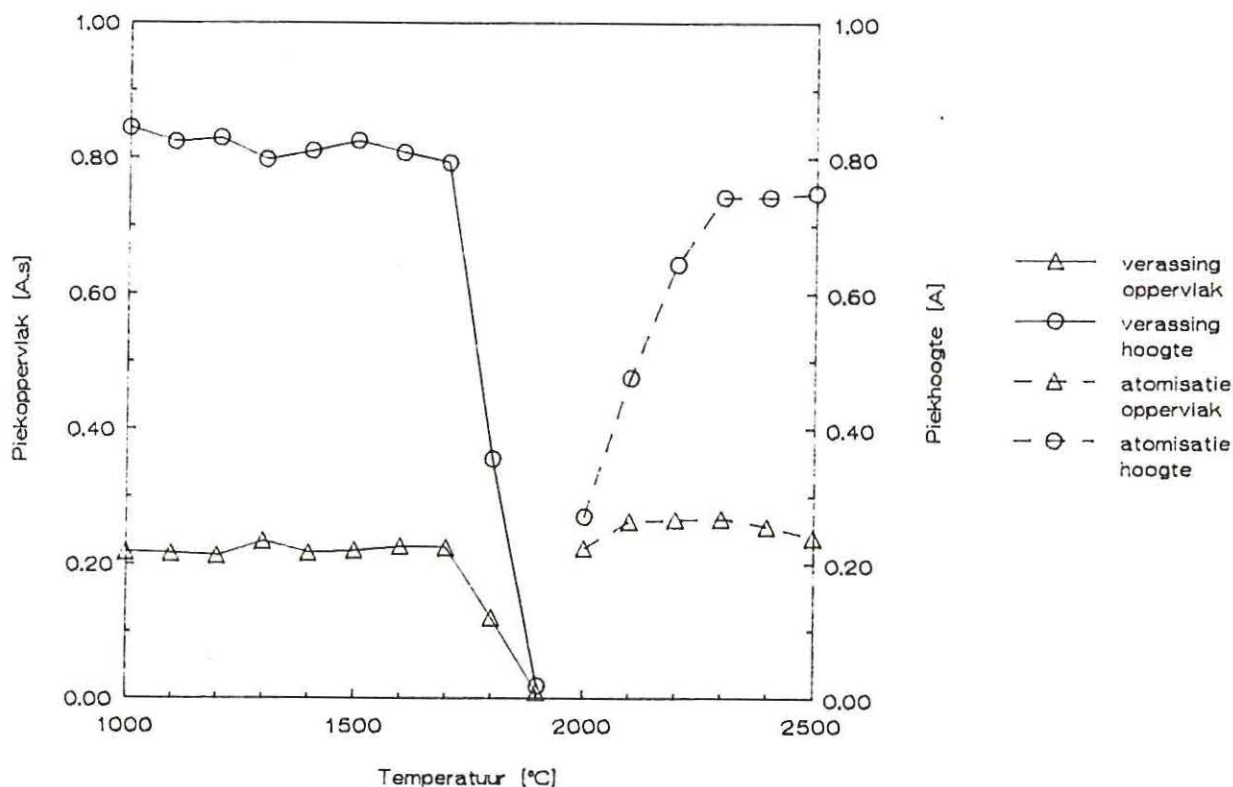
3.1.1 Optimalisatie van aluminium

De verassings- en atomisatiecurven van aluminium zijn weergegeven in figuur 2.

De curven zijn verkregen met 50 μg magnesiumnitraat als matrix modifier en in een pyrocoated grafiëtbuisje met platform.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur zonder verliezen 1700 °C bedraagt. Een veilige verassingstemperatuur kan gekozen worden op 1600 °C.

De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak is 2100 tot 2300 °C. De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekhoogte is minimaal 2300 °C. Beide berekeningsmethoden combinerend levert een optimale atomisatietemperatuur van 2300 °C.



Figuur 2: Verassings- en atomisatiecurven van aluminium met 50 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier uitgevoerd op een platform.

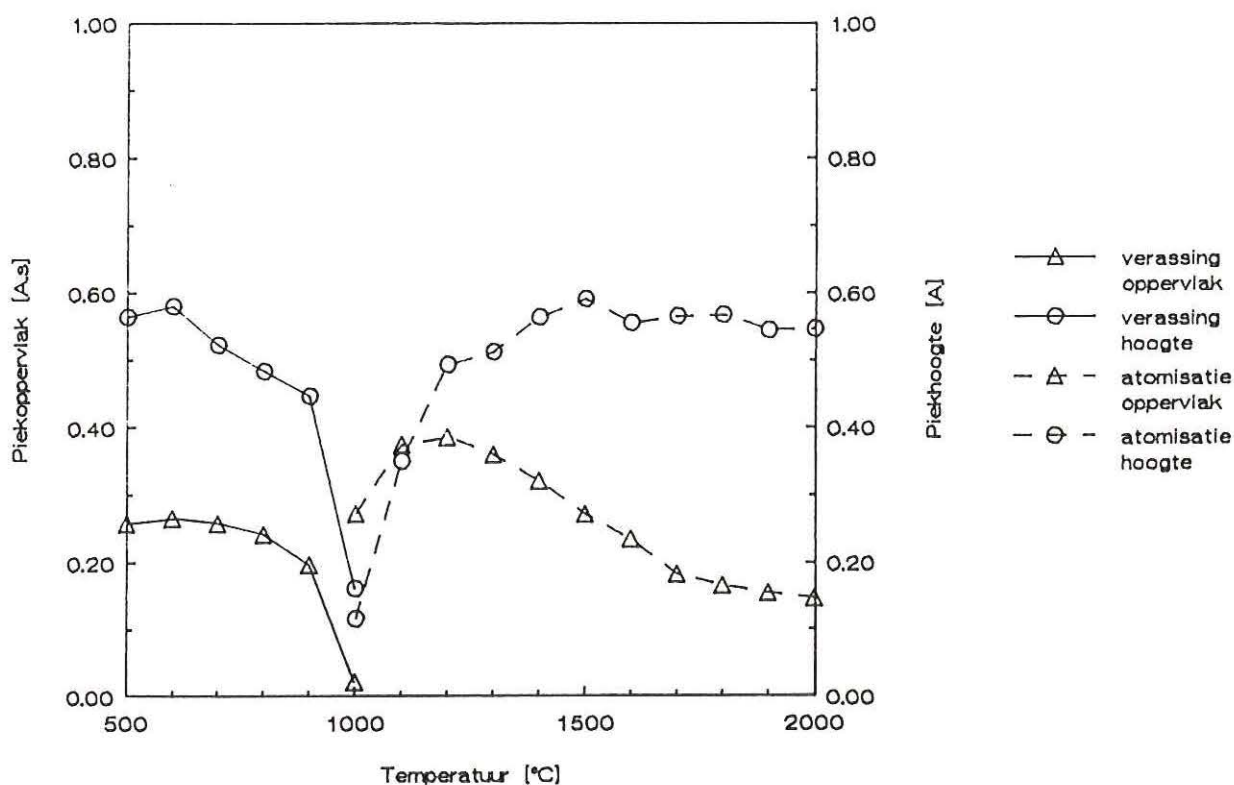
3.1.2 Optimalisatie van cadmium

De verassings- en atomisatiecurven van cadmium zijn weergegeven in figuur 3.

De curven zijn verkregen met 200 μg ammoniumdiwaterstoffosfaat en 10 μg magnesiumnitraat als matrix modifier. De analyses zijn uitgevoerd in een pyrocoated grafiëtbuisje met platform.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur op basis van piekoppervlak, zonder al te grote verliezen, 900 $^{\circ}\text{C}$ bedraagt. Gekozen is voor een verassingstemperatuur van 800 $^{\circ}\text{C}$.

De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak is 1200 $^{\circ}\text{C}$, terwijl de optimale atomisatietemperatuur op basis van piekhoogte 1500 $^{\circ}\text{C}$ bedraagt. Het is niet mogelijk een atomisatietemperatuur zo te kiezen dat voor zowel piekoppervlak als piekhoogte optimale woorden verkregen worden.

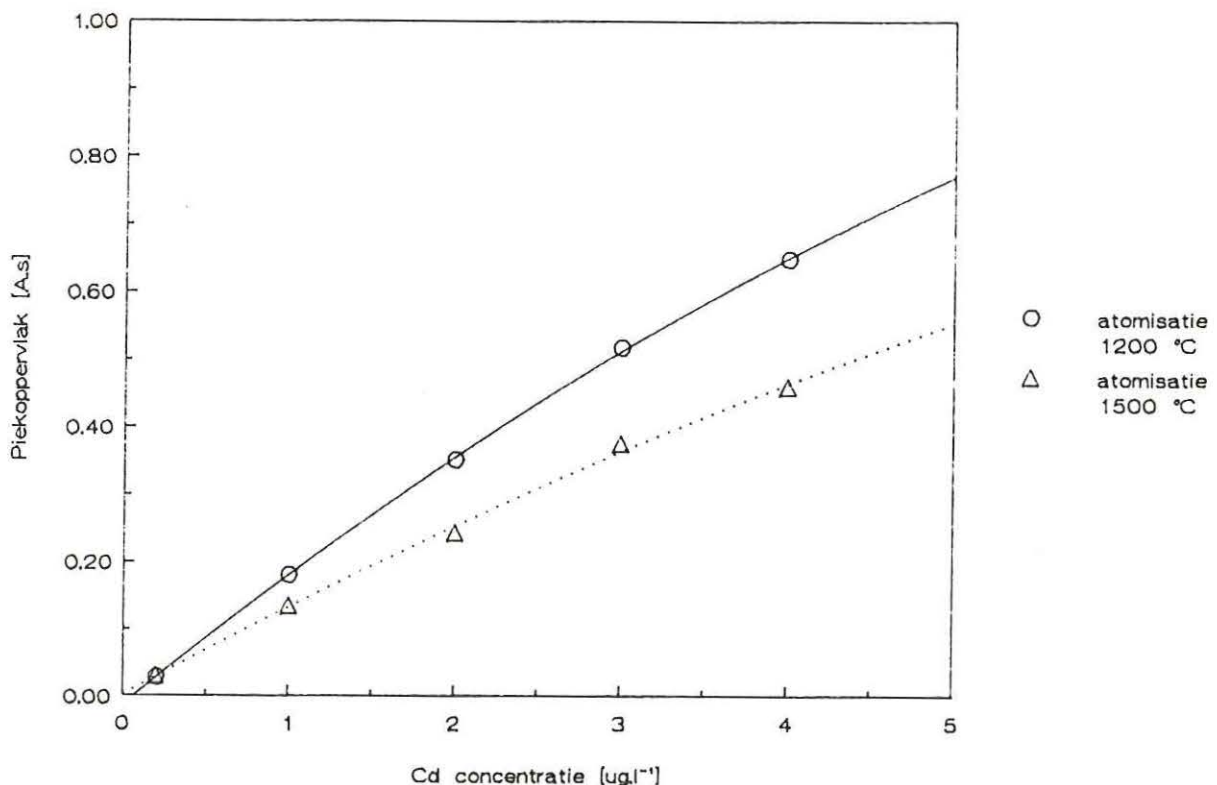


Figuur 3: Verassings- en atomisatiecurven van cadmium met 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ en 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier uitgevoerd op een platform.

Om te controleren of het gedrag van een ijklijn beïnvloed wordt door de keuze van de atomisatietemperatuur zijn ijklijnen opgenomen met 1200 en 1500 °C als atomisatietemperatuur.

Ijklijnen van cadmium bepaald bij een atomisatietemperatuur 1200 respectievelijk 1500 °C zijn weergegeven in figuur 4.

Uit de figuur blijkt dat een atomisatie bij 1200 °C een duidelijk grotere response geeft op basis van piekoppervlak dan atomisatie bij 1500 °C. Uit de figuur blijkt tevens dat het verband tussen concentratie en piekoppervlak niet lineair is. De relatie tussen concentratie en piekoppervlak verloopt volgens een 2 coëfficiënt polygoon ($y = a + bx + cx^2$). Uit berekeningen voor beide ijklijnen blijkt de correlatie voor de ijklijn opgenomen bij 1200 °C beter te zijn ($r = 0,9998$) dan de correlatie voor de ijklijn opgenomen bij 1500 °C ($r = 0,9992$).



Figuur 4: Ijklijnen van cadmium opgenomen bij verschillende atomisatie temperaturen.

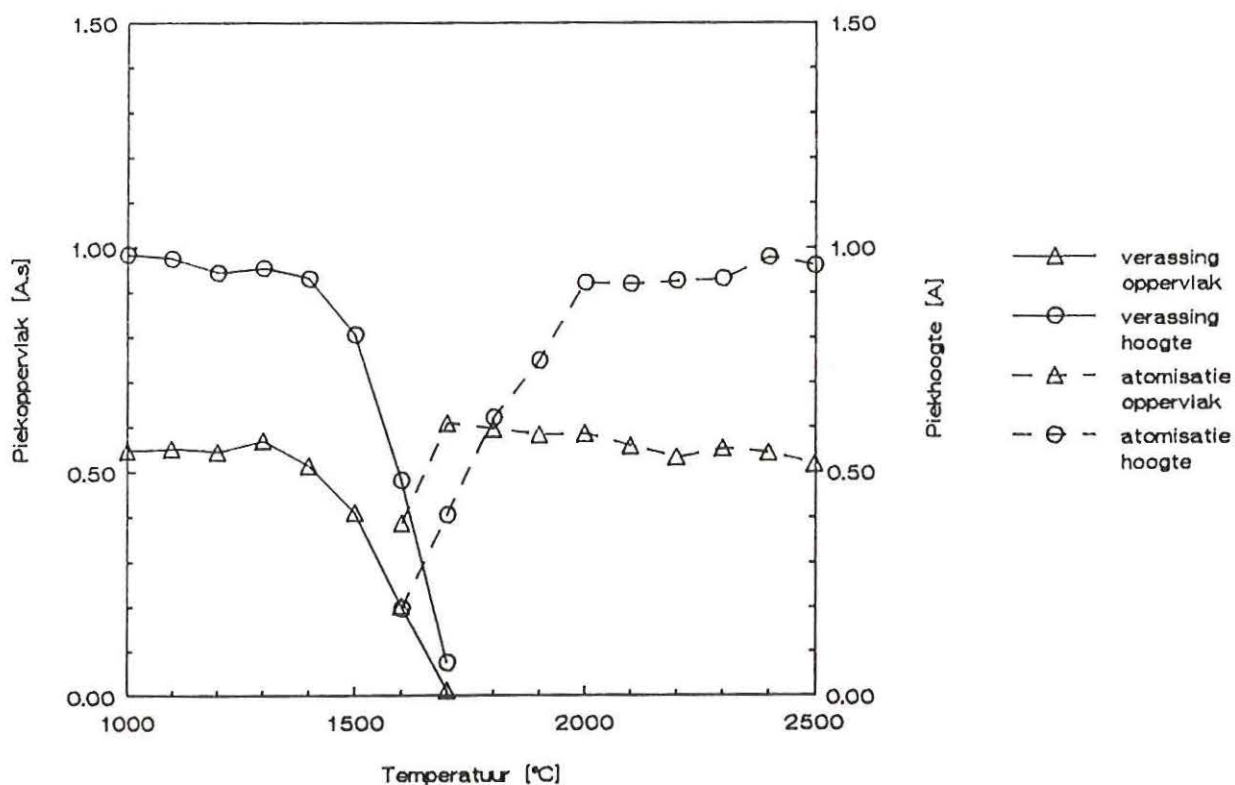
3.1.3 Optimalisatie van chroom

Uit de eerste experimenten bleek dat de analyse van chroom in een grafietbuisje met platform geen bevredigende resultaten leverde, daarom zijn de experimenten voortgezet in een grafietbuisje zonder platform (off-wall methode). De analyses zijn uitgevoerd met 50 μg magnesiumnitraat als matrixmodificier.

De verassings- en atomisatiecurven van chroom zijn weergegeven in figuur 5.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur op basis van piekoppervlak 1300 °C bedraagt. De optimale verassingstemperatuur is gekozen op 1200 °C.

De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak is 1700 tot 2000 °C. Op basis van piekhoogte is dit 2000 tot 2500 °C. Gekozen is voor een atomisatietemperatuur van 2000 °C.



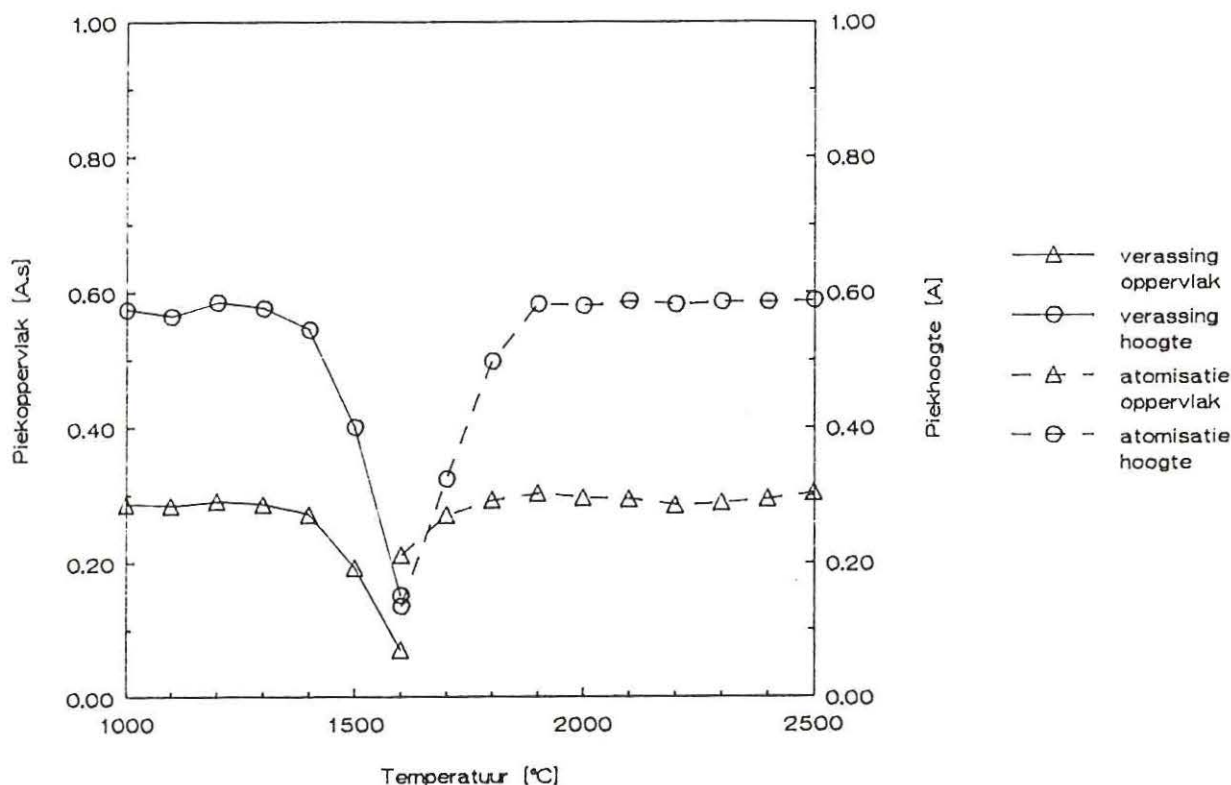
Figuur 5: Verassings- en atomisatiecurven van chroom met 50 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier, uitgevoerd met off-wall methode.

3.1.4 Optimalisatie van cobalt

Uit de eerste experimenten bleek de analyse van cobalt in een grafietbuisje met platform geen bevredigende resultaten op te leveren. De experimenten zijn voortgezet in een grafietbuisje zonder platform (off-wall methode).

De verassings- en atomisatiecurven van cobalt zijn weergegeven in figuur 6. De curven zijn verkregen met 50 μg magnesiumnitraat als matrixmodificier.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur op basis van zowel piekoppervlak als piekhoogte 1400 $^{\circ}\text{C}$ bedraagt. Als verassingstemperatuur is 1300 $^{\circ}\text{C}$ gekozen. Verder blijkt dat zowel op basis van piekoppervlak als piekhoogte een atomisatietemperatuur vanaf 1900 $^{\circ}\text{C}$ goede response waarden levert. Gekozen is voor een atomisatietemperatuur van 2000 $^{\circ}\text{C}$.



Figuur 6: Verassings- en atomisatiecurven van cobalt met 50 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier, uitgevoerd met off-wall methode.

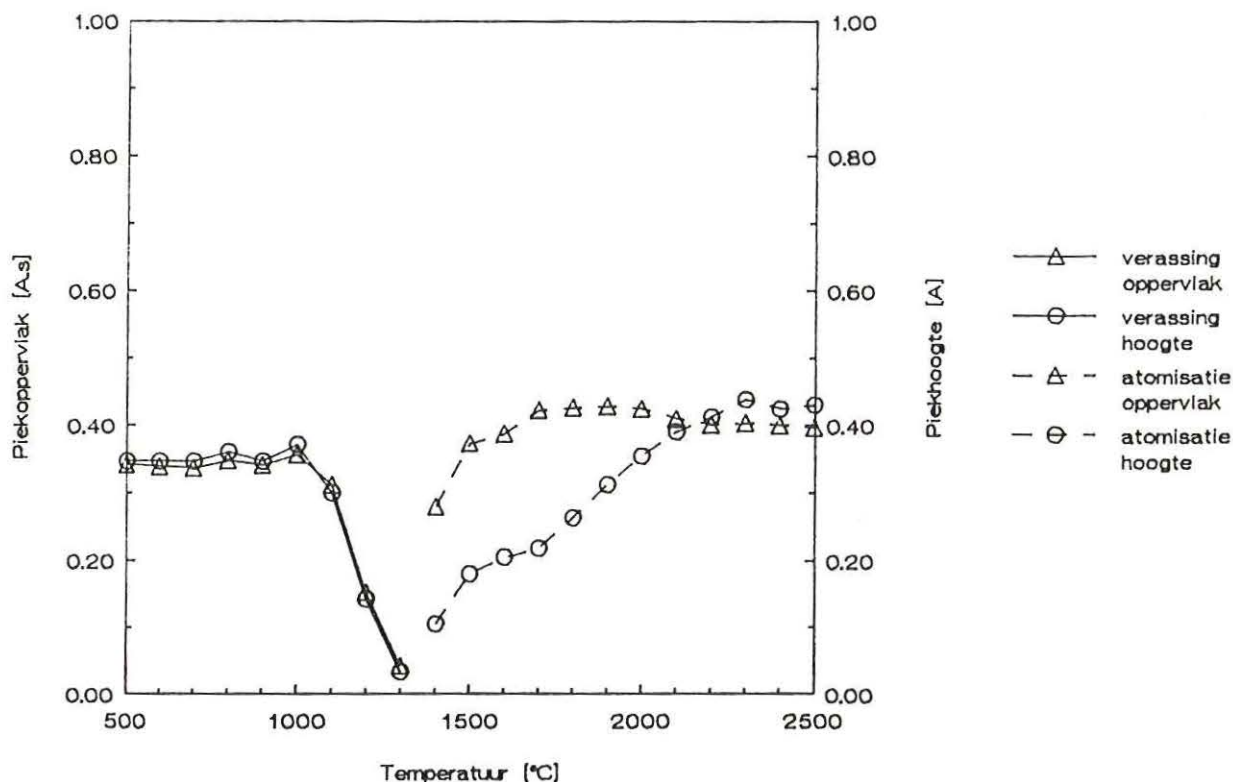
3.1.5 Optimalisatie van koper

De verassings- en atomisatiecurven van koper zijn weergegeven in figuur 7. De curven zijn verkregen met 200 μg ammoniumdiwaterstoffosfaat en 10 μg magnesiumnitraat als matrix modifier.

De analyses zijn uitgevoerd in een pyrocoated grafiëtbuisje met platform.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur op basis van zowel piekoppervlak als piekhoogte 1000 $^{\circ}\text{C}$ bedraagt. Gekozen is voor een verassingstemperatuur van 900 $^{\circ}\text{C}$.

De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak is 1700 tot 2000 $^{\circ}\text{C}$. De optimale atomisatie temperatuur op basis van piekhoogte is minimaal 2300 $^{\circ}\text{C}$. Bij een atomisatie boven 2000 $^{\circ}\text{C}$ treedt er in de response op basis van piekoppervlak nauwelijks reductie op. Gekozen is voor een atomisatietemperatuur van 2300 $^{\circ}\text{C}$.

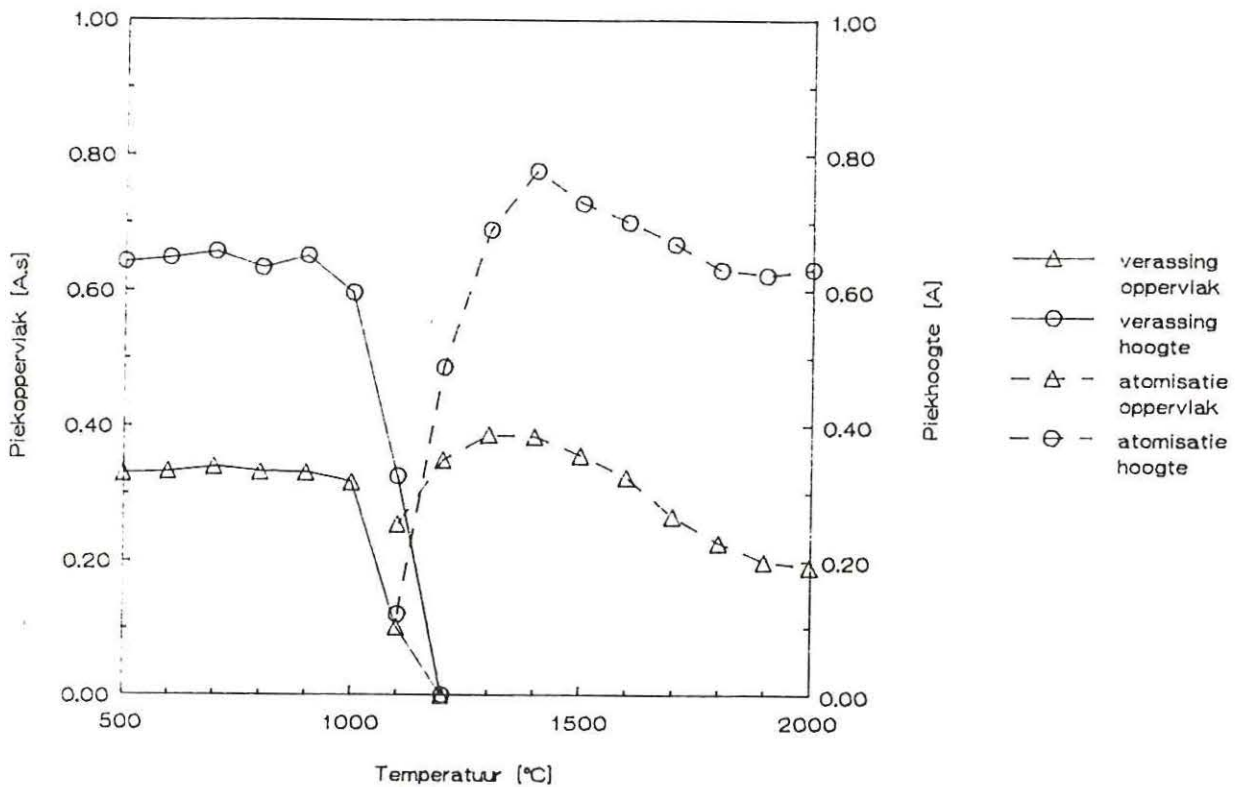


Figuur 7: Verassings- en atomisatie curven van koper met 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ en 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier, uitgevoerd op een platform.

3.1.6 Optimalisatie van lood

De verassings- en atomisatie curven van lood zijn weergegeven in figuur 8. De curven zijn verkregen met $200 \mu\text{g}$ magnesiumnitraat als matrix modifier. De analyses zijn uitgevoerd in een pyrocoated grafietbuisje met platform.

Uit de figuur kan worden afgeleid dat de maximale verassingstemperatuur op basis van zowel piekoppervlak als piekhoogte 1000°C bedraagt. Gekozen is voor een verassingstemperatuur van 900°C . De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak 1300 tot 1400°C bedraagt. De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekhoogte is 1400°C . Gekozen is voor een atomisatietemperatuur van 1400°C .



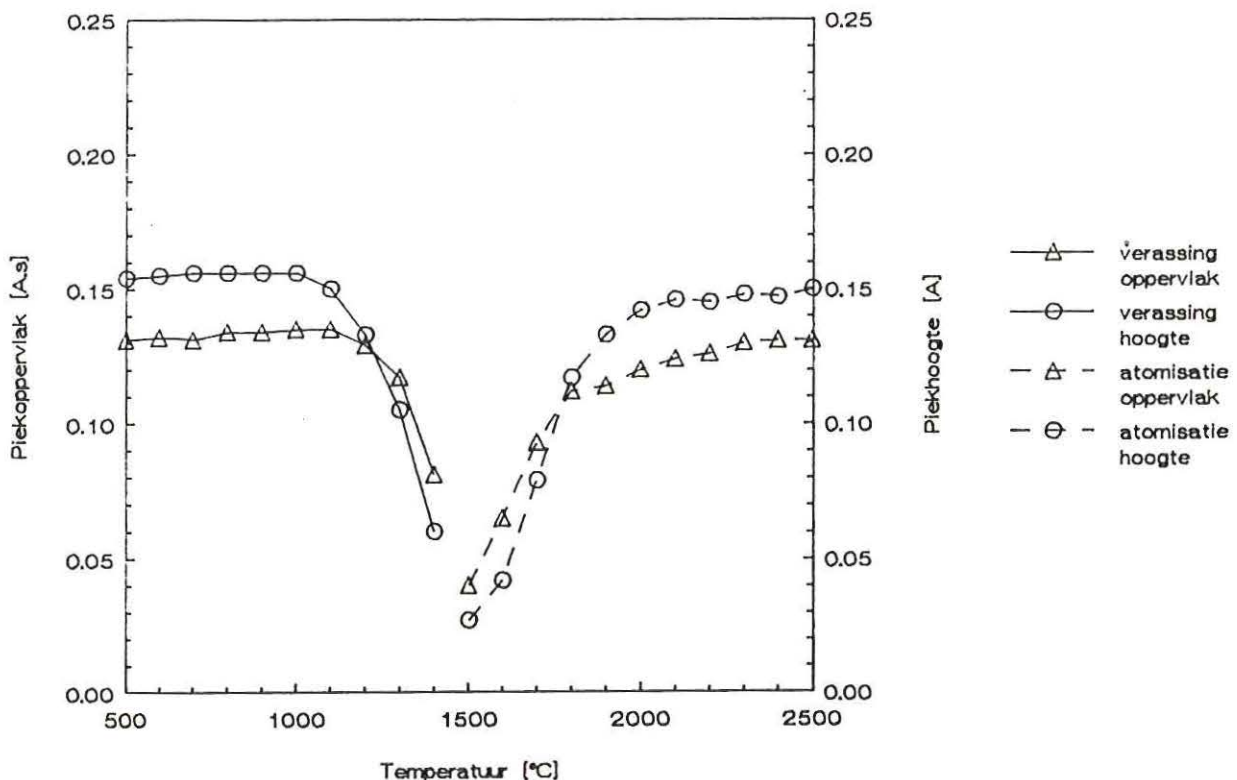
Figuur 8: Verassings- en atomisatiecurven van lood met $200 \mu\text{g}$ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ en $10 \mu\text{g}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als modifier uitgevoerd op een platform.

3.1.7 Optimalisatie van nikkel

Uit de eerste experimenten bleek dat de analyse van nikkel in een grafietbuisje met platform geen bevredigende resultaten leverde, daarom zijn de experimenten voortgezet in een grafietbuisje zonder platform (off-wall methode). De analyses zijn uitgevoerd zonder matrixmodificator. De verassings- en atomisatiecurven van chroom zijn weergegeven in figuur 9.

Uit de figuur blijkt dat de maximale verassingstemperatuur op basis van piekoppervlak 1100 °C bedraagt. Gekozen is voor een verassingstemperatuur van 900 °C.

De optimale atomisatietemperatuur op basis van piekoppervlak is minimaal 2300 °C, terwijl de optimale atomisatietemperatuur op basis van piekhoogte minimaal 2100 °C bedraagt. Gekozen is voor een atomisatietemperatuur van 2300 °C.



Figuur 9: Verassings- en atomisatiecurven van nikkel zonder modifier en uitgevoerd met off-wall methode.

3.2 Effect van injectievolumen

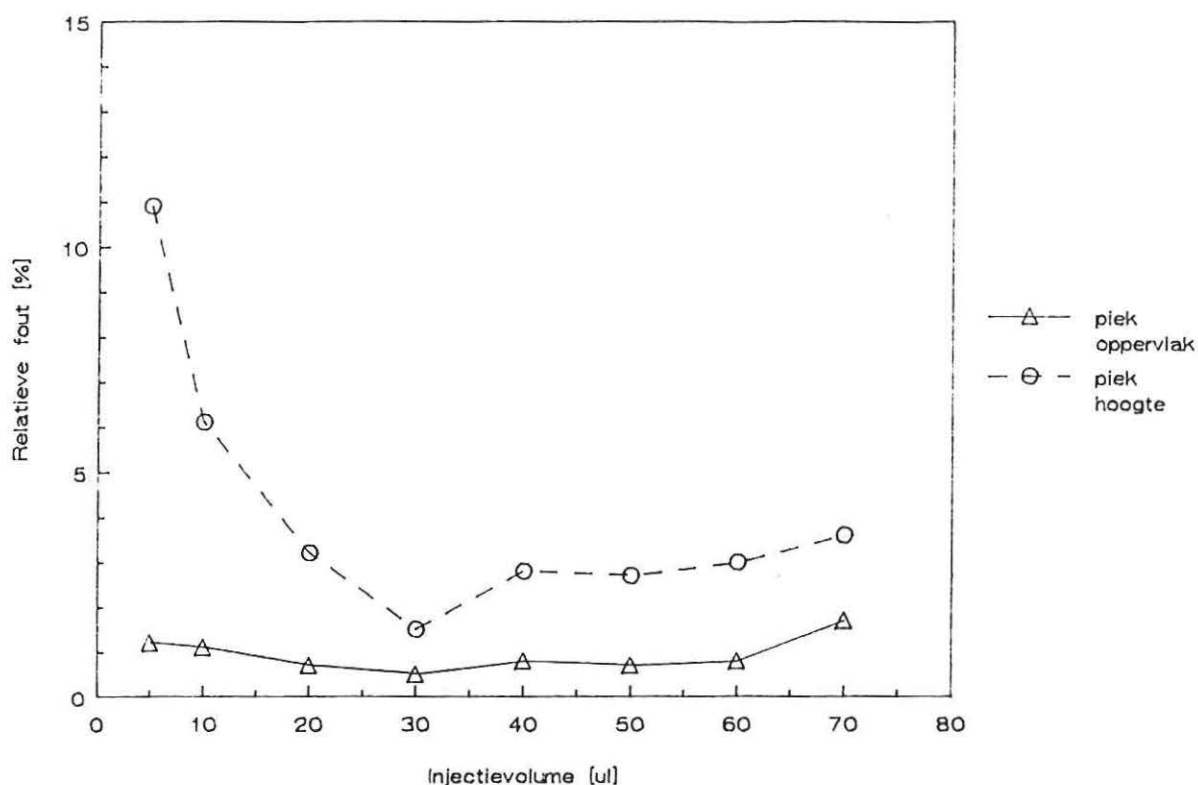
De resultaten van de bepaling van de benodigde droogtijden bij 100 °C van een standaardoplossing lood zijn gegeven in tabel 1. De droogtijd is visueel bepaald als de tijd nodig om het platform droog te krijgen.

Tabel 1: Droogtijd voor een standaardoplossing lood bij verschillende injectievolumina.

Volume (μ l)	Droogtijd (s)	Volume (μ l)	Droogtijd (s)
5	30	40	60
10	35	50	65
20	45	60	75
30	50	70	80

De resultaten van de bepaling van de herhaalbaarheden van analyses uitgevoerd met verschillende injectievolumina zijn weergegeven in figuur 10. De analyses zijn uitgevoerd met standaardoplossingen lood. Uit de figuur blijkt dat berekeningen op basis van piekoppervlak een betere herhaalbaarheid opleveren dan berekeningen op basis van piekhoogte. De beste herhaalbaarheid (kleinste relatieve standaarddeviatie) wordt bereikt bij een injectievolumen van 30 μ l.

In het gebied van 20 tot 50 μ l is de relatieve standaarddeviatie op basis van piekoppervlak kleiner dan 1 %. Bij injectievolumina groter dan 50 μ l wordt geen eenduidige piek meer verkregen. De gevonden waarden, op basis van piekoppervlak, komen overeen met de waarden gegeven in de gebruiksaanwijzing van het instrument.



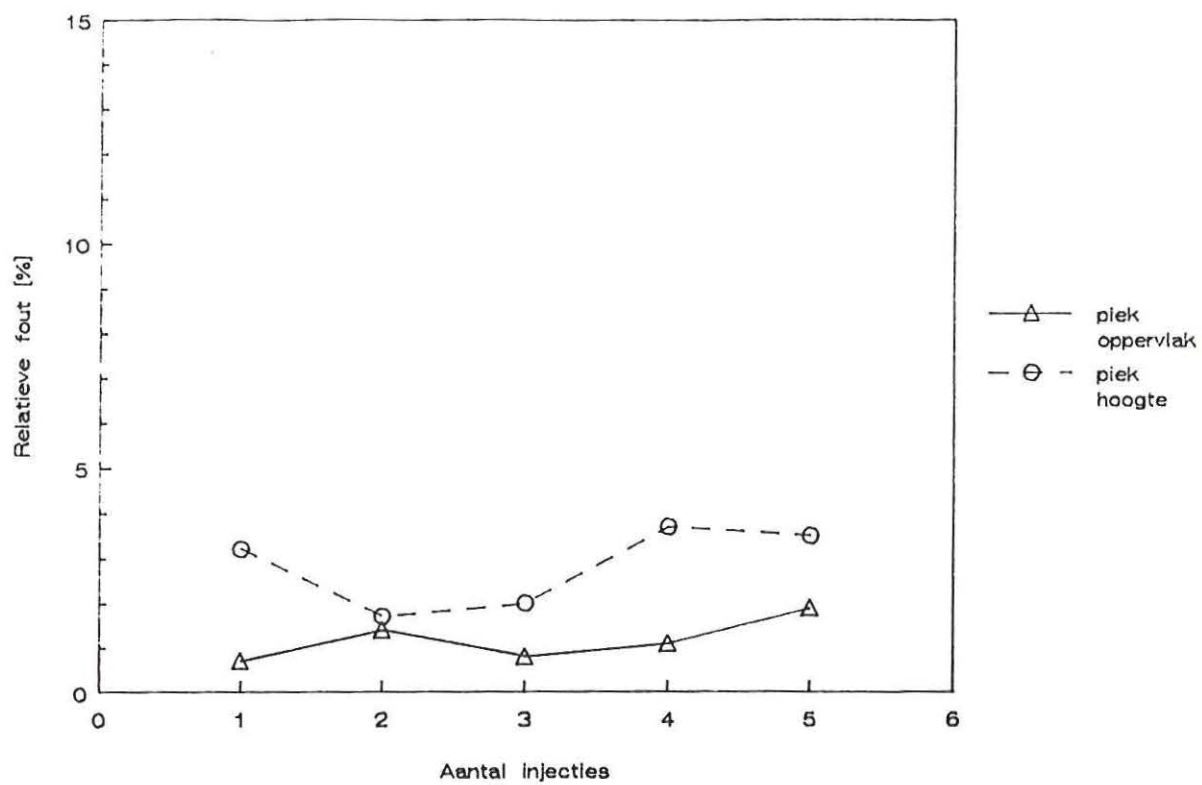
Figuur 10: Relatieve standaarddeviatie van analyses met standaard oplossing lood bij verschillende injectievolumina.

3.3 Effect van meervoudige injecties

De resultaten van de bepaling van de relatieve standaarddeviatie van meervoudige injecties van 20 μ l met een standaardoplossing lood zijn weergegeven in figuur 11.

Uit de figuur blijkt dat bij het toepassen van meervoudige injecties de relatieve standaarddeviatie toeneemt met het aantal injecties. Deze toename is niet groot. Ook bij een 5-voudige injectie blijft de relatieve standaarddeviatie binnen de 2 %.

Uit deze resultaten blijkt dat, indien de vereiste gevoeligheid dit toelaat, een enkelvoudige injectie de voorkeur geniet. Echter wanneer een grotere gevoeligheid vereist is, dan is het toepassen van meervoudige injecties een goed alternatief.



Figuur 11: Relatieve standaarddeviatie van meervoudige injecties van 20 μ l met een standaardoplossing lood.

4 CONCLUSIES

Uit het onderzoek kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- De analyses van aluminium, cadmium, koper en lood kunnen uitgevoerd worden in een grafietbuisje met platform;
- De analyses van chroom, cobalt en nikkel kunnen uitgevoerd worden in een grafietbuisje zonder platform (off-wall methode);
- Voor de elementen aluminium, chroom en cobalt is $50 \mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ geschikt als matrixmodifier;
- Voor de elementen cadmium, koper en lood kan $200 \mu\text{g (NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 10 \mu\text{g Mg (NO}_3)_2$ gebruikt worden als matrixmodifier;
- Voor de analyse van nikkel is geen matrixmodifier nodig;
- Een ijklijn opgenomen voor cadmium bij een atomisatietemperatuur van 1200°C geeft een grotere response op basis van piekoppervlak dan een ijklijn opgenomen bij een atomisatietemperatuur van 1500°C . De relatie tussen cadmiumconcentratie en piekoppervlak is niet lineair maar verloopt volgens een 2 coëfficiënt polygoon. De correlatie tussen de punten van een ijklijn opgenomen met een atomisatietemperatuur van 1200°C is beter dan de correlatie bij 1500°C (0,9998 v.s. 0,9992);
- Het injectievolumen dient bij voorkeur tussen 20 en $50 \mu\text{l}$ te liggen, de relatieve standaarddeviatie is dan kleiner dan 1 %. Bij injectievolumina vanaf $50 \mu\text{l}$ wordt de afstelling van het injectiesysteem zeer kritisch;
- Om een grotere gevoeligheid te bereiken kan bijvoorbeeld een 5 voudige injectie toegepast worden. Bij een 5 voudige injectie neemt de relatieve standaarddeviatie toe tot ca 2 %.

REFERENTIES

Desaulniers, J.A.H.; Sturgeon, R.E.; Berman, S.S.
Atomic Absorption Determination of Trace Metals in Marin Sediments and
Biological Tissues Using a Stabilized Temperature Platform Furnace.
Atomic Spectroscopy 6 (5), 1985, P 125-127.

Ediger, R.D.; Peterson, G.E.; Kerber, J.D.
Application of the Graphite Furnace to Saline Water Analysis.
Atomic Absorption Newsletter 13 (3), 1974, P 61-64.

Hinderberger, E.J.; Kaiser, M.L.; Koityohann, S.R.
Furnace Atomic Absorption Analysis of Biological Samples Using the
L'vov Platform and Matrix Modification.
Atomic Spectroscopy 2 (1), 1981, P 1-7.

Horstman, H.J.; Delft W. van; Beek, H. van; Baars, A.J.; Vos, G.;
Werdmuller, G.A.
De bepaling van cadmium in plantaardige en dierlijke producten met be-
hulp van grafietoven atomaire absorptie spectrometrie.
RIKILT rapport 88.59, PO Box 230, 6700 AE Wageningen, the Netherlands,
1988.

L'vov, B.V.
The Analytical use of AA spectra
Spectrochim. Acta 17, 1961, P 761-770

L'vov, B.V.
Electrothermal Atomization - the Way Toward Absolute Methods of AAS.
Spectrochim. Acta 33 B, 1978, P 153-193

Manning, D.C.; Slavin, W.
The Determination of Trace Elements in Natural Waters
Using the Stabilized Temperature Platform Furnace.
Applied Spectroscopy 37 (1), 1983, P 1-11.

Massmann, H.

The Comparison of AA and AF in the Graphite Cuvette.
Spectrochim Acta 23 B, 1968, P 215-226.

Narres, H-D.; Mohl, C.; Stoeppler, M.

Metal Analysis in Difficult Materials with Platform Furnace.
Zeeman-Atomic Absorption Spectroscopy.
Z. Lebensmittel Unters. Forsch. 181, 1985, P 111-116.

Schindler, E.

Verbundverfahren zur Bestimmung von Blei, Cadmium und Kupfer im Getreide und Mehl.
Deutsche Lebensmittel-Rundschau 79 (10), 1983, P 334-337.

Schmidt, W.; Dietl, F.

Bestimmung von Cadmium in Boden - und Sedimentaufschlüssen und extrakten mit der flammenlosen Atomabsorption in Zirkoniumbeschichteten Graphitrohren.
Fresenius Z. Anal. Chemie 295, 1979, P 110-115.

Slavin, W.; Carnrick, G.R.; Manning, D.C.

$Mg(NO_3)_2$ as a Matrix Modifier in the Stabilized Temperature Platform Furnace.
Anal. Chem. 54, 1982, P 621-624

Slavin, W.; Carnrick, G.R.; Manning, D.C.; Pruszkowska, E.

Recent Experience with the Stabilized Temperature Platform Furnace and Zeeman Background Correction.
Atomic Spectroscopy 4, 1983, P 69-86.

Slavin, W.

Graphite Furnace AAS; A Source Book.
The Perkin Elmer Corporation, Ridgefield, 1984.

Slavin, W.; Carnrick, G.R.

Interferences in Graphite Furnace AAS Continuum Background Correction; A Survey
Atomic Spectroscopy 7 (1), 1986, P 9-13.