

Bulk- en puntanalyse van materialen uit de beeldvormende industrie via ICP-massaspectrometrie

Lieve Balcaen

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde

Promotor: Prof. Dr. F. Vanhaecke

Co-promotor: Prof. Dr. L. Moens

Academiejaar 2004-2005

Bulk- en puntanalyse van materialen uit de beeldvormende industrie via ICP-massaspectrometrie

Lieve Balcaen

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde

Promotor: Prof. Dr. F. Vanhaecke

Co-promotor: Prof. Dr. L. Moens

Academiejaar 2004-2005

Het moet ergens in de laatste jaren van het middelbaar onderwijs geweest zijn dat mijn leerkrachten chemie (Mw. Van Hautte en Mw. De Vleeschouwer) me wegwijst maakten in de wondere wereld van atomen, moleculen en reacties. Zij wisten mijn enthousiasme voor het vak te winnen en zonder veel twijfelen ging ik dan ook scheikunde studeren. Toen mij na het voltooien van de tweede licentie de kans geboden werd om een doctoraatsonderzoek te starten (met dank aan het Bijzonder Onderzoeksfonds van de UGent en het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek-Vlaanderen), greep ik deze kans met beide handen.

Nu, vier jaar later, is het einde in zicht! Wat eens begon als een korte projectbeschrijving (vol vraagtekens), is nu uitgegroeid tot een iets dikker proefschrift (met hopelijk veel duidelijke antwoorden). Er tussenin lag een weg vol bergen en dalen... U weet wel, zo een weg die je niet alleen kan gaan omdat je nu en dan iemand nodig hebt die je een duwtje in de rug geeft en je uit het dal naar boven helpt, of net andersom, iemand die je met beide voeten op de grond houdt, als je op het topje van de berg zit en je een beetje overmoedig wordt. En ja, zelfs op de vlakke stukken van de weg, is het zoveel leuker om niet alleen te blijven staan, maar samen met anderen een eindje in de juiste richting te kunnen wandelen. Bij het voltooien van dit proefschrift vind ik het dan ook passend een woordje van dank te richten aan iedereen die een eindje mee wandelde op mijn (doctoraats)weg!

In de eerste plaats wil ik mijn promotor, Prof. Dr. Frank Vanhaecke, bedanken voor het aanbieden van een interessant onderzoeksthema, voor de vele (wetenschappelijke) discussies, het grenzeloos vertrouwen in mijn werk, voor de kritische verbeteringen en voor de voortdurende opvang en stimulans als alles wat moeizamer vooruit ging. We zijn vaak samen de weg kwijtgeraakt (zowel letterlijk als figuurlijk), maar we hebben hem ook steeds samen teruggevonden. Frank, ik zal de geschiedenis ingaan als je eerste doctoraatsstudente, maar ik ben ervan overtuigd dat nog vele anderen mijn voorbeeld zullen volgen en dat zij het wellicht allemaal met me eens zullen zijn: een betere promotor kan je je nauwelijks dromen!

Graag ook een woordje van dank aan mijn co-promotor, Prof. Dr. Luc Moens, voor het opbouwen en in stand houden van de onderzoeksgroep, voor de vele goede raad en voor het begrip in moeilijke dagen.

Bedankt, Prof. Dr. Karel Strijckmans en Em. Prof. Dr. Richard Dams, voor het vakkundige bestuur van de vakgroep en voor het ter beschikking stellen van de infrastructuur.

I would also like to thank Prof. Dr. Martin Resano for his good ideas, the interest in my work, for all the fruitful discussions (and of course for telling everybody that I am a "crazy woman").

Jens Lenaerts, Christian Catry en Ingrid Geuens (Agfa-Gevaert) dank ik voor het bezorgen van de nodige stalen en de bijhorende uitleg. Zonder hen zou dit doctoraat nooit tot stand gekomen zijn in zijn huidige vorm.

Verder wens ik ook alle ATP'ers van onze vakgroep van harte te bedanken voor de hulp bij allerlei administratieve en technische problemen. Een bijzondere vermelding hierbij voor Chantal (voor alle administratie, maar ook voor de leuke babbels en de vele gezamenlijke loopsessies), Lucien (voor de vele liters gas die hij in de loop der jaren liet aanvoeren en voor alle praktische hulp) en tot slot Roger (voor het delen van zijn levenslust, zijn enthousiasme, en zijn levenswijsheid, maar natuurlijk ook voor de ontelbare EHBO-interventies bij Amedeo, Elisabeth en de andere naamlozen, steeds met toewijding, met grote precisie, én met de glimlach...).

Verder wil ik ook mijn thesisstudenten bedanken voor de leuke samenwerking. Isabel, Valerie, Isolde, Annelies en Dieter, ik hoop dat jullie mij niet teveel verwenst hebben als ik jullie nog maar eens een meting opnieuw liet uitvoeren, of als ik een beetje té kritisch was bij het verbeteren van de scripties.

Tot slot... mijn welgemeende dank aan alle professoren, collega's doctorandi, studenten en buitenlandse gasten voor de boeiende gesprekken en het delen van ervaringen allerhande. Dankzij hen werd het labo niet enkel een "werk"-, maar ook een "leef"-omgeving. Een extra "dank je wel" aan mijn teamgenoten, met wie ik zowel op het werk als daarbuiten zeer mooie momenten beleefd heb.

Naast al deze mensen die daadwerkelijk hebben bijgedragen tot het welslagen van mijn doctoraat, is er nog een categorie die ik zeker niet

mag vergeten, namelijk een aantal mensen uit mijn "persoonlijke entourage".

Ik denk hierbij in de eerste plaats aan mijn ouders, die mij waarden bijbrachten en me leerden dat inzet de belangrijkste factor is om je doel te bereiken. Zij hebben zich zelf elke dag opnieuw ingezet om mij te laten studeren en mij een mooie toekomst te geven. Op alle cruciale momenten stonden (en staan) zij klaar... Papa en moeke, dankzij jullie voortdurende steun en interesse, heb ik dit doel kunnen bereiken. Ik ben ervan overtuigd dat dit doctoraat ook voor jullie een speciale betekenis heeft! Bedankt voor alles!

Ook mijn familie en vrienden wil ik bedanken omdat ze zorgden voor de nodige afleiding, voor amusement, maar ook voor een luisterend oor als ik er nood aan had.

Peggy, Joost en Veerle, 'tante' Mady, Hilda en Pierre, Frank en Katia, Isabel, Chantal, Bart en Veerle, Hans, Greet, Christy en alle Draaikoeklotgenoten... jullie kregen het hard te verduren eind 2001 en nog lang daarna, maar toch bleven jullie me steunen en helpen om de draad van het leven en het werk weer op te nemen. Alleen zou ik het nooit gekund hebben.

Jos en Christine, ik herinner me nog zeer goed de dag dat ik jullie voor het eerst ontmoette. Toen reeds voelde ik jullie interesse in mijn persoon en mijn werk, en ik wist dat ik er snel écht bij zou horen... Het voelt goed te weten dat ik nu ook steeds bij jullie terecht kan! Bedankt om me een tweede thuis te bezorgen...

Graag ook een bijzonder woordje van dank aan Thomas voor alle mooie momenten samen. Thomas, ik weet hoe fier je zou geweest zijn als jij rond deze tijd ook jouw doctoraat had kunnen verdedigen, maar het was je blijkbaar niet gegund. Ik hoop dat je - van waar je nu ook bent - samen met mij kan delen in de vreugde van dit moment. Bedankt voor de mooie tijd die we samen hadden... Weet dat ik die nooit meer vergeet!

Tot slot... een hele dikke "merci" voor Jan!

Jan, jij bracht opnieuw kleur in mijn leven na een donkere periode, en liet me opnieuw geloven in de toekomst. Bedankt voor je waardering, je vertrouwen, je steun en je geduld. Elke keer als ik het even niet meer zag

zitten, maakte jij me duidelijk dat je in me geloofde en kon je me steeds stimuleren om toch door te gaan. Het was goed te weten dat ik na een (soms lange) werkdag bij jou echt "thuis" kon komen en mezelf mocht zijn. Bedankt voor de vele mooie momenten die we samen reeds hebben meegemaakt. Ik ben ervan overtuigd dat we samen nog een mooie toekomst tegemoet gaan...

Inhoudsopgave

HOOFDSTUK 1: INLEIDING EN DOELSTELLINGEN	1
1.1. INLEIDING.....	3
1.2. DOELSTELLINGEN.....	5
HOOFDSTUK 2: ANALYSETECHNIEKEN EN INSTRUMENTATIE	7
2.1. INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA MASSASPECTROMETRIE (ICPMS).....	9
2.1.1. <i>Algemeen principe</i>	10
2.1.2. <i>Monsterinfectiesystemen</i>	12
2.1.2.1. Inleiding.....	12
2.1.2.2. Pneumatische verstuiving.....	13
2.1.2.2.1 Meinhard concentrische verstuiver.....	13
2.1.2.2.2. Aridus: Microconcentrische verstuiver met membraandesolvatatiesysteem.....	14
2.1.2.3. Elektrothermische vervluchtiging.....	15
2.1.2.4. Laser ablatie.....	17
2.1.3. <i>Massaspectrometers</i>	20
2.1.3.1. De quadropoolfilter.....	21
2.1.3.2. De sector-veld massaspectrometer.....	21
2.1.4. <i>De dynamische reactiecel (DRC)</i>	23
2.1.4.1. Inleiding en historiek.....	23
2.1.4.2. Opbouw van de dynamische reactiecel.....	26
2.1.4.3. Ion-molecule reacties.....	28
2.1.4.3.1. Thermodynamica.....	29
2.1.4.3.2. Kinetiek.....	29
2.1.4.3.3. Verschillende types ion-molecule reacties.....	30
2.1.4.4. Niet-reactieve botsingen.....	31
2.1.4.5. Controle van de sequentiële, secundaire chemie: DBT (dynamic bandpass tuning)....	33
2.1.4.6. Axial Field Technology (AFT).....	36
2.2. OPPERVLAKTE-ANALYSETECHNIEKEN.....	38
2.2.1. <i>Rasterelektronenmicroscopie (scanning electron microscopy – SEM)</i>	38
2.2.2. <i>Profilometrie</i>	41
REFERENTIES.....	43
HOOFDSTUK3: BEPALING VAN (ULTRA)SPOREN FE IN AGNO₃-OPLOSSINGEN	45
3.1. INLEIDING.....	47
3.2. FE-ISOTOPENANALYSE.....	49
3.2.1. <i>Inleiding</i>	49
3.2.2. <i>Experimenteel</i>	51

3.2.2.1. Instrumentele instellingen en meetparameters.....	51
3.2.2.2. Reagentia.....	53
3.2.3. <i>Het bestrijden van spectrale overlap</i>	54
3.2.3.1. Gebruik van een hogere massaresolutie met behulp van sector-veld ICPMS (SF-ICPMS).....	54
3.2.3.2. Cool plasma condities.....	57
3.2.3.2.1. Inleiding.....	57
3.2.3.2.2. Gebruik van cool plasma voor de bepaling van Fe.....	58
3.2.3.3. Aërosoldesolvatie.....	60
3.2.3.3.1. Inleiding.....	60
3.2.3.3.2. Optimalisatie en evaluatie van het Aridus monsterintroductiesysteem.....	61
3.2.3.3.3. Gebruik van aërosoldesolvatie voor de bepaling van Fe.....	62
3.2.3.4. Chemische resolutie in een dynamische reactiecel (DRC).....	63
3.2.3.4.1. Keuze van een geschikt reactiegas.....	63
3.2.3.4.2. Invloed van de q-parameter op de signaal-tot-achtergrondverhouding.....	67
3.2.4. <i>Precisie van isotopenverhoudingen</i>	68
3.2.4.1. Inleiding.....	68
3.2.4.2. Sector-veld ICPMS.....	69
3.2.4.3. Dynamische reactiecel ICPMS.....	69
3.2.5. <i>Accuratesse van isotopenverhoudingen</i>	72
3.2.5.1. Inleiding.....	72
3.2.5.2. Blancocorrectie.....	72
3.2.5.3. Dode tijd van het detectiesysteem.....	73
3.2.5.4. Massadiscriminatie.....	74
3.2.5.4.1. Inleiding.....	74
3.2.5.4.2. Correctie voor massadiscriminatie.....	75
3.2.5.4.3. Invloed van matrixeffecten op de massadiscriminatie.....	76
3.2.5.4.4. Invloed van instrumentele parameters op de massadiscriminatie bij gebruik van DRC-ICPMS.....	77
3.2.6. <i>Validatie van de vooropgestelde methodes</i>	78
3.2.6.1. Inleiding.....	78
3.2.6.2. Fe isotopische analyse van menselijk serum door middel van sector-veld ICPMS.....	78
3.2.6.3. Fe isotopische analyse van menselijk serum door middel van DRC-ICPMS.....	80
3.3. BEPALING VAN FE IN AgNO_3 -OPLOSSINGEN.....	82
3.3.1. <i>Inleiding</i>	82
3.3.2. <i>Isotopendilutie (ID)</i>	82
3.3.3. <i>Experimenteel</i>	83

3.3.3.1. Instrumentele instellingen	83
3.3.3.2. Stalen en reagentia	84
3.3.3.3. Monstervoorbereiding	85
3.3.3.4. Contaminatie	85
3.3.4. <i>Validatie van de methode</i>	87
3.3.5. <i>Detectielimieten</i>	88
3.3.6. <i>Analyse van AgNO₃-oplossingen</i>	89
<i>REFERENTIES</i>	91
HOOFDSTUK 4: MULTI-ELEMENT ANALYSE VAN THERMOGRAFISCH MATERIAAL	
D.M.V. SOLID SAMPLING - ETV-ICPMS.....	95
4.1. INLEIDING	97
4.2. EXPERIMENTEEL	99
4.2.1. <i>Instrumentele instellingen en meetparameters</i>	99
4.2.2. <i>Stalen en reagentia</i>	100
4.2.3. <i>Analyseprocedure bij gebruik van solid sampling - ETV-ICPMS</i>	100
4.2.4. <i>Analyseprocedure bij gebruik van pneumatische verstuiving (PN)-ICPMS en GF-AAS</i> ..	100
4.3. OPTIMALISATIE VAN DE WERKINGSCONDITIES.....	101
4.3.1. <i>Inleiding</i>	101
4.3.2. <i>Optimalisatie van de verassingstemperatuur</i>	102
4.3.3. <i>Gebruik en werkingsmechanisme van een chemische modifier</i>	104
4.3.3.1. <i>Invloed van chemische modifiers op de verassing van de matrix</i>	104
4.3.3.2. <i>Invloed van HF op de vervluchtiging van de analietelementen</i>	107
4.3.3.3. <i>Selectie van een geschikte modifier voor de bepaling van Sb</i>	110
4.3.4. <i>Keuze van een geschikte monstermassa</i>	116
4.4. KWANTITATIEVE ANALYSE VAN THERMOGRAFISCH MATERIAAL	117
REFERENTIES	121
HOOFDSTUK 5: DIEPTEPROFILERINGSANALYSE D.M.V. LA-ICP-(DRC)-MS.....	123
5.1. INLEIDING	125
5.2. VERGELIJKING VAN VERSCHILLENDE COMMERCIEEL BESCHIKBARE	
LASERSYSTEMEN.....	126
5.2.1. <i>Inleiding</i>	126
5.2.2. <i>Experimenteel</i>	127
5.2.2.1. <i>Instrumentatie</i>	127
5.2.2.2. <i>Beschrijving van de stalen</i>	127
5.2.3. <i>Studie van de diepteresolutie</i>	127

5.2.4. Studie van de laterale resolutie.....	130
5.2.5. Ablatie van fotografische film en diamant.....	131
5.2.6. Fractionatie.....	134
5.2.7. Besluit.....	136
5.3. DIEPTEPROFILERING VAN THERMOGRAFISCHE MATERIALEN.....	138
5.3.1. Inleiding.....	138
5.3.2. Experimenteel.....	138
5.3.3. Resultaten en bespreking.....	139
5.4. DIEPTEPROFILERING VAN PRINTPLATEN.....	145
5.4.1. Inleiding.....	145
5.4.2. Experimenteel.....	147
5.4.2.1. Instrumentatie.....	147
5.4.2.2. Beschrijving van de stalen.....	147
5.4.3. Studie van de Cu-verdeling in printplaten.....	149
5.4.4. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde aluminiumsubstraten en van S, K en Zr in ZAT-behandelde aluminiumsubstraten.....	154
5.4.4.1. Inleiding.....	154
5.4.4.2. Optimalisatie van de laserenergie.....	154
5.4.4.3. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde stalen en van S, K en Zr in ZAT-behandelde stalen in vented mode.....	155
5.4.4.4. Optreden van spectrale interferenties bij de bepaling van P, S en K onder standaardomstandigheden.....	156
5.4.4.5. Gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel voor het bestrijden van spectrale interferenties bij de bepaling van P, S en K.....	158
5.4.4.5.1. Gebruik van NH ₃ als reactiegas in de DRC.....	159
5.4.4.5.2. Gebruik van O ₂ als reactiegas in de DRC.....	163
5.4.4.5.3. Besluit.....	167
5.4.4.6. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde stalen en van S, K en Zr in ZAT-behandelde stalen met behulp van ICP-DRC-MS.....	168
5.5. DIEPTEPROFILERING VAN CsBr FOSFORSCHERMEN.....	170
5.5.1. Inleiding.....	170
5.5.2. Experimenteel.....	172
5.5.2.1. Instrumentatie.....	172
5.5.2.2. Beschrijving van de stalen.....	173
5.5.3. Optimalisatie van de laserenergie.....	173
5.5.4. Studie van de verdeling van Eu over het CsBr fosforschermer.....	175
5.5.4.1. Diepteprofilering: doorboren van de laag op een vast punt.....	175

5.5.4.2. Lijnscaan over de rand van het materiaal.....	177
5.5.4.3. Vergelijking van beide profileringsmethodes.....	179
REFERENTIES	182
SAMENVATTING EN BESLUIT.....	185
SUMMARY AND CONCLUSIONS	193

Afkortingen

AAS	Atoom Absorptie Spectrometrie
AES	Auger Elektronen Spectroscopie
AFT	Axial Field Technology
CID	Collision Induced Dissociation (botsingsgeïnduceerde dissociatie)
CMC	Ceramic Multilayer Capacitor (meerlagige keramische condensator)
DBT	Dynamic Bandpass Tuning
DRC	Dynamische ReactieCel
ETV	ElektroThermische Vervluchtiging
GD	Glow Discharge
GF	Graphite Furnace (grafietoven)
ICPAES	Inductief Gekoppeld Plasma Atoom Emissie Spectroscopie
ICPMS	Inductief Gekoppeld Plasma MassaSpectrometrie
ID	IsotopenDilutie
LA	Laser Ablatie
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LOD	Limit Of Detection (Detectielimiet)
MFC	Mass Flow Controller
Nd:YAG	Neodymium: Yttrium Aluminium Garnet
OES	Optische Emissie Spectroscopie
PET	PolyEthyleenTereftalaat
PFA	PerFluoroAlkoxy
PN	Pneumatic Nebulisation (pneumatische verstuiving)
PTFE	PolyTetraFluoroEthyleen
PVPA	PolyVinyl Phosphonic Acid (polyvinylfosfonzuur)
RSD	Relatieve StandaardDeviatie
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmicroscopie)
SF	Sector Field (sector-veld)
SIMS	Secundaire Ionen MassaSpectrometrie
TIMS	Thermische Ionen MassaSpectrometrie
TOF	Time-Of-Flight
ZAT	Zirconium Anodic Treatment

Inleiding en doelstellingen

1.1. INLEIDING

Beeldvormende materialen zijn niet meer weg te denken uit onze huidige maatschappij. Naast de door iedereen gekende fotografische films, werd de laatste jaren immers een groot gamma aan analoge en digitale producten ontwikkeld voor het maken, bewerken of weergeven van beelden in tal van sectoren (fotografie, gezondheidszorg, print- en drukwerk, ...).

Vooraleer een nieuw product kan gelanceerd worden op de markt, moet echter heel wat voorafgaand onderzoek uitgevoerd worden naar het werkingsprincipe ervan en naar de factoren die de performantie van de materialen mogelijk kunnen beïnvloeden. Ook materialen die reeds commercieel beschikbaar zijn, moeten op regelmatige basis aan strenge analyses onderworpen worden om de kwaliteit ervan op lange termijn te kunnen garanderen, of zelfs te verbeteren. Het spreekt voor zich dat voor het uitvoeren van deze kwaliteitscontroles op grote schaal analytische apparatuur voorhanden moet zijn waarmee op een snelle en eenvoudige manier de gewenste informatie kan bekomen worden.

In dit werk werden de mogelijkheden van inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS) in deze context geëvalueerd. De belangrijkste voordelen van deze techniek zijn de extreem lage detectielimieten, de hoge analysesnelheid, het uitgesproken multi-elementkarakter, het groot lineair dynamisch bereik, de overzichtelijke spectra en de mogelijkheid om informatie te verwerven over de isotopische samenstelling van de gemeten elementen. Bovendien kunnen op een eenvoudige manier alternatieve monsterintroductiesystemen aangewend worden, wat belangrijk is wanneer men een grote verscheidenheid aan materialen (met vaak een zeer complexe chemische samenstelling) wenst te bestuderen.

Voor bulkanalyse van vloeibare monsters of van vaste monsters die voorafgaandelijk in oplossing werden gebracht, kan de ICPMS apparatuur in de standaardconfiguratie (uitgerust met een pneumatische verstuiver en een verstuiverkamer) gebruikt worden. Hierbij dient de nodige aandacht besteed te worden aan het vermijden van contaminatie en het bestrijden van spectrale interferenties, toe te schrijven aan moleculaire ionen afkomstig van de matrix, van het solvent, het plasmagas of de lucht.

Voor bulkanalyse van meer complexe vaste materialen die moeilijk kunnen opgelost worden, is het aangewezen alternatieve monsterintroductiesystemen aan te wenden die rechtstreekse analyse van de vaste monsters toelaten. In

deze context werden de mogelijkheden geëvalueerd van elektrothermische vervluchtiging (ETV)-ICPMS. Hierbij wordt het vast monster aangebracht op een filament of in een buisje, vervaardigd uit grafiet of een metaal. Elektrische opwarming van het filament of buisje zorgt voor de vervluchtiging van de te bepalen analietelementen, die met een argon-dragergasstroom naar het plasma worden geleid. Naast een zeer beperkt monsterverbruik en een hoge transportefficiëntie, biedt deze techniek het belangrijke voordeel dat de vervluchtiging van de matrix en deze van de analietelementen van elkaar kan gescheiden worden, waardoor spectrale en niet-spectrale interferenties tot een minimum herleid worden. Bovendien is geen monstervoorbereiding vereist, waardoor het risico op contaminatie gereduceerd wordt, en de analysesnelheid toeneemt.

Voor veel beeldvormende materialen is het niet enkel van belang accurate kwantitatieve resultaten te bekomen voor de bulksamenstelling, maar is het vooral noodzakelijk een idee te hebben omtrent de verdeling van de analietelementen over het materiaal. Veel van deze materialen zijn immers opgebouwd uit verschillende lagen en de aanwezigheid van specifieke analietelementen in een welbepaalde laag kan een grote invloed uitoefenen op de karakteristieken van het materiaal. Voor deze toepassingen is het dan ook belangrijk over een techniek te beschikken met een goede (laterale- en) diepteresolutie. Laser ablatie beantwoordt aan deze verwachting. Met een energierijke laserstraal, die gefocuseerd wordt op een deel van het monster, wordt materiaal van het oppervlak verwijderd en met een argon-dragergasstroom naar het plasma geleid, waar atomisatie en ionisatie plaatsvinden. Met moderne laser ablatie apparatuur is het mogelijk kraters met een zeer kleine diameter te produceren (4 tot 120 μm), en diepteprofileringsanalyses op sub- μm -schaal door te voeren.

Welk monsterintroductiesysteem uiteindelijk gekozen wordt voor een bepaalde toepassing hangt bijgevolg af van de aard van het monster en van de beoogde resultaten.

Naast de vele voordelen kent ICPMS natuurlijk ook nadelen, namelijk het optreden van spectrale en niet-spectrale interferenties. De laatste jaren werden echter verschillende types ICP-massaspectrometers ontwikkeld die toelaten dit probleem op efficiënte wijze aan te pakken. Zo kunnen bijvoorbeeld veel spectrale interferenties vermeden worden door het gebruik van een hogere massa-resolutie bij sector-veld ICPMS, of door gebruik van ion-molecule chemie

in een dynamische reactiecel (DRC). Vermits vele beeldvormende materialen een zware en/of complexe matrix bevatten en vaak "moeilijke" elementen dienen bepaald te worden die onderhevig zijn aan spectrale interferenties, is het bijgevolg noodzakelijk voor elke individuele toepassing een weloverwogen keuze te maken in verband met het aan te wenden type massaspectrometer.

1.2. DOELSTELLINGEN

De belangrijkste doelstelling van dit werk was de evaluatie van de mogelijkheden van ICPMS voor de analyse van beeldvormende materialen. Hierbij diende telkens een weloverwogen keuze gemaakt te worden van het aan te wenden type ICP-massaspectrometer en monsterinroductiesysteem.

In het eerste deel van het onderzoek werd een geschikte methode gezocht voor de bepaling van Fe in AgNO₃-oplossingen, die als grondstof gebruikt worden bij de productie van traditionele fotografische films. Er werd immers vastgesteld dat variërende Fe concentraties aanleiding geven tot variaties in de gevoeligheid van de fotografische materialen. De uitdaging van dit onderzoek bestond erin een methode te vinden die zowel in staat was om af te rekenen met de spectrale interferenties die de bepaling van Fe hinderen, als met de zware Ag-matrix die bij introductie in het ICP aanleiding zou geven tot signaalonderdrukking en onomkeerbare geheugeneffecten.

Een tweede luik van het onderzoek behelsde de analyse van thermografische materialen door middel van solid sampling – ETV-ICPMS. Vermits het gekend is dat de aanwezigheid van bepaalde analielementen en variaties in de concentratie ervan aanleiding kunnen geven tot verschillen in gevoeligheid, is het immers noodzakelijk de concentratie van deze targetelementen op te volgen tijdens het productieproces. Wegens de complexe samenstelling van dit materiaal werd de voorkeur gegeven aan een analysemethode die toeliet rechtstreeks de vaste monsters te analyseren. Voor het verkrijgen van betrouwbare analyseresultaten diende een geschikt temperatuurprogramma gevonden te worden waardoor de analielementen en de matrix afzonderlijk vervluchtigd worden, en bijgevolg matrix-geïnduceerde spectrale en niet-spectrale interferenties vermeden konden worden.

Dit werk werd afgesloten met een onderzoek naar de mogelijkheden van LA-ICPMS voor het uitvoeren van diepteprofileringsanalyses. Hiertoe werd voor materialen met uiteenlopende karakteristieken - namelijk thermografisch materiaal, printplaten en CsBr fosforschermen - de verdeling van een aantal componenten over de verschillende lagen nagegaan. De invloed van een bepaald analietelement op de eigenschappen van het materiaal, is immers vaak afhankelijk van de laag waarin het zich bevindt. Waar nodig, werd tevens gebruik gemaakt van chemische resolutie in een dynamische reactiecel voor het verhinderen van spectrale interferenties.

Analysetechnieken en
instrumentatie

2.1. INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA MASSA-SPECTROMETRIE (ICPMS)

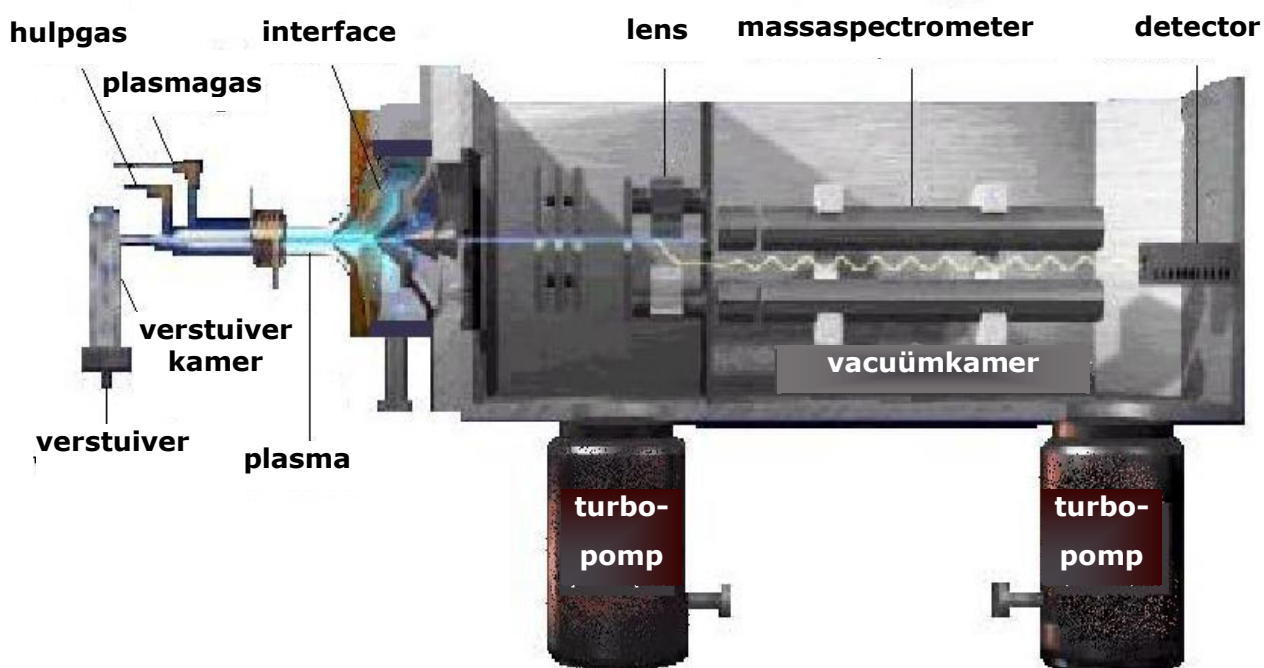
Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) is een krachtige massaspectrometrische techniek voor de bepaling van sporen - ($< 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) en ultrasporenelementen ($< 10^{-8} \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) in materialen van uiteenlopende aard. Sinds zijn commerciële introductie in 1983 kende de techniek een steeds toenemend succes en is intussen algemeen verspreid in de analytische wereld. Dit is mede te danken aan de vele voordelen van ICPMS ten opzichte van andere analytische technieken, zoals bijvoorbeeld atoomabsorptiespectrometrie (AAS) of inductief gekoppeld plasma atoomemissiespectrometrie (ICPAES), nl.:

- Extreem lage detectielimieten (in de orde van $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ en $\text{sub-ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
- Hoge analysesnelheid
- Een uitgesproken multi-elementkarakter
- Een groot lineair dynamisch bereik
- Overzichtelijke spectra
- De mogelijkheid om informatie te verwerven over de isotopische samenstelling van de gemeten elementen

Hoewel een ICPMS instrument standaard is uitgerust met een pneumatische verstuiver en een verstuiverkamer, is het vrij eenvoudig om alternatieve monsterinroductiesystemen aan te wenden. Dit zorgt voor een flinke uitbreiding van het toepassingsgebied van ICPMS, waardoor deze techniek tegenwoordig in heel veel onderzoeksomgevingen wordt ingezet, zowel in academische als in industriële omgevingen.

Door de grote verscheidenheid aan analytische problemen die in dit werk aan bod komen, werd ervoor geopteerd verschillende ICPMS instrumenten te gebruiken. Deze kunnen ingedeeld worden in twee groepen op basis van het type massaspectrometer, nl. enerzijds de instrumenten uitgerust met een quadropoolfilter: de Perkin Elmer Sciex Elan 5000 ICPMS en de Perkin Elmer Sciex Elan DRCP*lus* ICPMS en anderzijds een toestel uitgerust met een sectorveld massaspectrometer: de Finnigan MAT Element. Ondanks het feit dat elk type ICPMS instrument zijn eigen karakteristieke opbouw en werking heeft, waardoor het moeilijk is een algemene bespreking te geven, kan toch een

basisschema vooropgesteld worden (figuur 2.1) aan de hand waarvan het werkingsprincipe van ICPMS kan worden toegelicht. Het is geenszins de bedoeling van dit werk om een gedetailleerde uiteenzetting te geven over de opbouw van alle aangewende toestellen. Hiervoor kan verwezen worden naar de literatuur [Turner, 1998; O'Connor, 1999]. Veeleer is het de bedoeling een korte beschrijving te geven van het algemene principe van ICPMS en de nodige aandacht te vestigen op een aantal recente ontwikkelingen binnen de ICPMS - wereld, zoals het gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel als oplossing voor het optreden van spectrale interferenties.



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van een ICPMS instrument, uitgerust met een quadrupool massaspectrometer

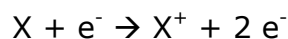
2.1.1. Algemeen principe

[Evans, 1995; Vanhaecke, 2000]

De eerste stap bestaat erin een representatief gedeelte van het te onderzoeken monster via een geschikt monsterinleidingsysteem in een inductief gekoppeld plasma te brengen. Gezien de grote variatie in de aard van de analytische problemen die in dit werk bestudeerd werden, werden verscheidene monsterinleidingsystemen aangewend. Deze worden meer gedetailleerd behandeld in paragraaf 2.1.2. Via de toorts komt het monster vervolgens in het plasma terecht, waar het achtereenvolgens gedesolvateerd (enkel bij de

introdactie van oplossingen), geatomiseerd en geïoniseerd wordt. Een plasma is een gasmengsel van moleculen, atomen, ionen en elektronen bij hoge temperatuur, dat gegenereerd wordt aan het uiteinde van een toorts, bestaande uit 3 concentrische buizen waardoor argongas stroomt. Door middel van een Tesla-ontlading bij het opstarten van het plasma, wordt een gedeelte van het argongas geïoniseerd en de aanwezigheid van de hierbij vrijgekomen elektronen maakt het mogelijk om het plasma te voorzien van energie door middel van het aanleggen van een hoogfrequente wisselstroom doorheen een inductiespoel die zich rond de toorts bevindt. Er wordt algemeen aangenomen dat de atomen die gevormd worden in het ICP geïoniseerd en geëxciteerd kunnen worden via verschillende mechanismen. De wellicht meest belangrijke zijn:

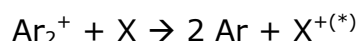
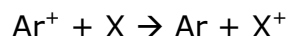
- *Thermische ionisatie/excitatie* – veroorzaakt door botsingen tussen atomen, ionen en elektronen



- *Penning ionisatie/excitatie* – veroorzaakt door botsingen tussen atomen in de grondtoestand en metastabiele argon species



- *Ionisatie/excitatie door ladingsoverdracht* – veroorzaakt door ladingsoverdracht tussen ionen en atomen



De op deze manier geproduceerde ionen dienen vervolgens uit het plasma geëxtraheerd en op een efficiënte manier naar de massaspectrometer geleid te worden. Vermits het ICP bij atmosferische druk werkt en in de massaspectrometer een hoog vacuüm vereist is, moet hierbij een drukverschil van meerdere grootteordes overbrugd worden. Daartoe bevindt zich een interface tussen het plasma en de massaspectrometer. Deze bestaat uit twee coaxiaal geplaatste, watergekoelde kegels met een kleine centrale opening, de sampling cone en de skimmer. Beide kegels vormen de overgang naar een volgend en beter vacuümniveau. Het plasmagas stroomt de expansiekamer (ruimte tussen de sampling cone en de skimmer) binnen en expandeert ten gevolge van het drukverschil. Het centrale gedeelte van de bundel verlaat de

expansiekamer door de opening in de skimmer. Door een goede plaatsing van de skimmer ten opzichte van de sampling cone wordt een hoge transmissie-efficiëntie verkregen. Vervolgens zorgt een lens (of een lenzensysteem) ervoor dat enkel de aanwezige positieve ionen uit de bundel geëxtraheerd worden en geïntroduceerd worden in de massaspectrometer. Voor een korte bespreking van de verschillende types massaspectrometers, wordt verwezen naar paragraaf 2.1.3. Tot slot worden de ionen die een stabiele baan doorheen de massaspectrometer beschrijven, gedetecteerd met behulp van een elektronenvermenigvuldiger. Tussen de uiteinden van deze elektronenvermenigvuldiger wordt een potentiaalverschil aangelegd. Wanneer een ion op de detector invalt, worden één of meer elektronen uit het detectormateriaal losgeslagen en onder invloed van het aangelegde spanningsverschil naar het andere uiteinde versneld. Bij botsing van de elektronen met de wand van de detector, of met een discrete dynode treden secundaire emissies op, waardoor het aantal elektronen exponentieel toeneemt en aanleiding geeft tot elektrische pulsen. Deze signalen worden gecollecteerd door middel van een interne computer en doorgestuurd naar een tweede, externe computer waar verdere dataverwerking kan gebeuren.

2.1.2. Monsterintroductiesystemen

2.1.2.1. Inleiding

In zijn standaardconfiguratie is ICPMS vooral geschikt voor de analyse van vloeibare of in oplossing gebrachte monsters. Daarbij wordt gebruik gemaakt van een pneumatische verstuiver waarmee een monsteraërosol wordt gevormd en een verstuiverkamer, waardoor enkel de kleinste druppeltjes efficiënt naar het plasma worden getransporteerd. Vermits hierbij echter zowel de analietelementen als de matrix en het solvent in het plasma terechtkomen, verhoogt de kans op het voorkomen van spectrale en niet-spectrale interferenties. Voor de spectrale interferenties kan een onderscheid gemaakt worden tussen:

- Ionen afkomstig van het plasmagas (bv. Ar^+ , Ar_2^+ , maar ook moleculaire ionen samengesteld uit Ar en één of meerdere solvent- en/of matrixcomponenten, bv. ArO^+ , ArOH^+ , ArN^+ , ArM^+)
- Solvent- en/of matrixgebaseerde moleculaire ionen (bv. MO^+ , MOH^+)

- Dubbel geladen ionen (voor elementen met een redelijk lage tweede ionisatiepotentiaal kunnen ook dubbel geladen ionen voorkomen)

Men spreekt van niet-spectrale interferenties of matrixeffecten wanneer de signalen van de analietelementen worden beïnvloed (verhoogd of verlaagd) door de matrix.

Hoewel de oorzaak van al deze verschijnselen nog steeds niet volledig gekend is, werd in de loop der jaren intensief onderzoek verricht naar mogelijkheden om deze effecten te vermijden of ervoor te corrigeren. Eén van de vele mogelijkheden hiertoe is het gebruik van alternatieve monsterinroductiesystemen. Voorbeelden hiervan zijn de Aridus (microconcentrische verstuiver, gecombineerd met een aërosoldesolvatatiesysteem), elektrothermische vervluchtiging (ETV) en laser ablatie (LA). Het voordeel van ETV en LA is dat deze technieken ook de mogelijkheid bieden om rechtstreeks vaste materialen te analyseren. Gezien het grote aanbod aan monsterinroductiesystemen en de eenvoud om deze te koppelen aan een ICP- massaspectrometer, kan in functie van het analytisch probleem weloverwogen gekozen worden welke techniek aangewend wordt. Deze keuze wordt mede bepaald door de aggregatietoestand van het materiaal (vast of vloeibaar), de vereiste analysesnelheid, de samenstelling van de matrix, de beschikbare monsterhoeveelheid, de aard van de analyse (bulk- of puntanalyse) en de analietconcentratie.

2.1.2.2. Pneumatische verstuiving

2.1.2.2.1 Meinhard concentrische verstuiver

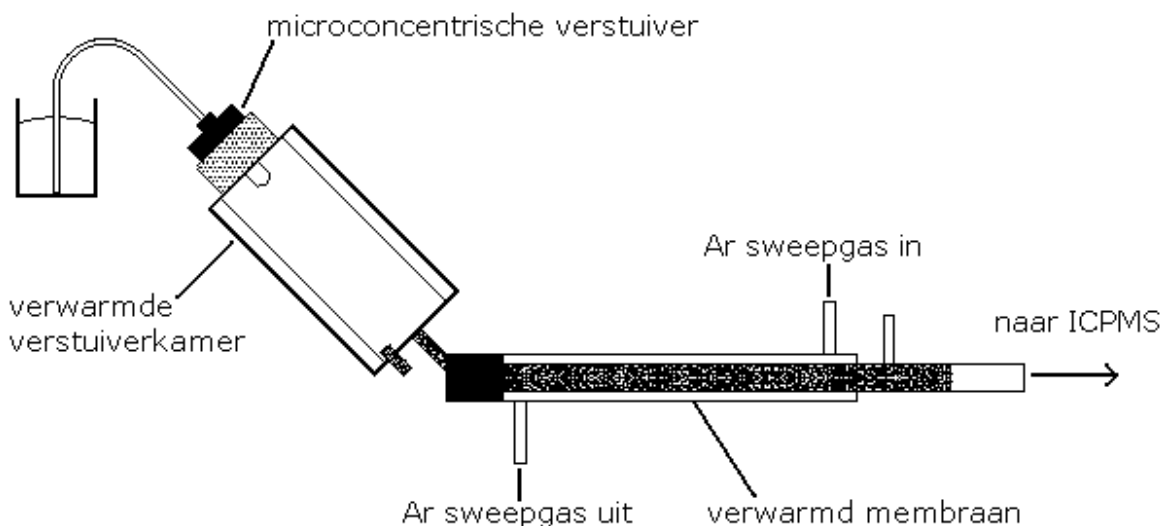
Eén van de meest frequent gebruikte verstuivers is de Meinhard concentrische verstuiver. Deze bestaat uit twee co-axiaal geplaatste capillairen, vervaardigd uit glas of kwarts. Door het middelste capillair stroomt de monsteroplossing en door het buitenste het argon dragergas. Door de vernauwing op het einde van het gascapillair wordt de argongasstroom versneld, zodat een onderdruk in het vloeistofcapillair ontstaat (Venturi effect). Aan het einde van de verstuiver interageert het dragergas met de vloeistof, waardoor deze omgezet wordt in een aërosol. Hoewel in theorie een vrije aanzuiging van de oplossing mogelijk is, wordt in de praktijk toch doorgaans een peristaltische pomp gebruikt om het

gewenste monsterdebiet te kunnen instellen en tevens een betere stabiliteit te verkrijgen op lange termijn. Om een stabiele en efficiënte plasmawerking toe te laten is het van belang dat dit primaire aërosol verder gemodificeerd wordt. Daartoe wordt na de verstuiver een verstuiverkamer geplaatst, die als doel heeft de grootste druppels uit het aërosol te verwijderen en enkel de kleinere druppels naar het plasma over te brengen. Het grote nadeel van deze opstelling is echter de lage transportefficiëntie. Door het modificatieproces gaat immers het grootste deel van de verstoven oplossing verloren en bereikt slechts 1-2% het plasma. Tevens worden de analietelementen en de matrix gelijktijdig in het ICP geïntroduceerd, wat aanleiding kan geven tot spectrale en niet-spectrale interferenties. Ondanks deze nadelen, wordt de Meinhard verstuiver toch nog heel vaak aangewend. Dit is hoofdzakelijk te wijten aan zijn instrumentele eenvoud, relatief lage kostprijs en goede stabiliteit.

2.1.2.2.2. Aridus: Microconcentrische verstuiver met membraandesolvatatiesysteem

Hoewel een traditionele concentrische verstuiver voor heel wat analytische toepassingen voldoende mogelijkheden biedt, is het in bepaalde gevallen toch nodig over te schakelen op meer gesofisticeerde introductiesystemen. Eén van de mogelijkheden is het gebruik van een microconcentrische verstuiver, eventueel gecombineerd met een desolvatatiesysteem. Op deze wijze kan het monsterverbruik sterk gereduceerd worden (monsterverbruik $\sim 70 \mu\text{L min}^{-1}$ in vergelijking met $\sim 1 \text{ mL min}^{-1}$ voor een traditionele concentrische verstuiver), terwijl de gevoeligheid gelijk blijft of zelfs toeneemt. Het in dit werk gebruikte Aridus monsterintroductiesysteem is opgebouwd uit een microconcentrische verstuiver, gecombineerd met een verwarmde verstuiverkamer, beide vervaardigd uit PTFE (figuur 2.2). Door het verwarmen van de verstuiverkamer (tot $\pm 70 \text{ }^\circ\text{C}$) kunnen ook oorspronkelijk grotere vloeistofdruppels naar het ICPMS instrument worden getransporteerd, waardoor de transportefficiëntie (en dus ook de gevoeligheid) toeneemt. Dit impliceert natuurlijk wel dat grotere hoeveelheden van het solvent geïntroduceerd worden in het plasma, wat kan leiden tot plasma-instabiliteit en een minder efficiënte ionisatie van de analietelementen. Om dit probleem te vermijden wordt het aërosol dat de verstuiverkamer verlaat langsheen een verwarmd ($\pm 160 \text{ }^\circ\text{C}$) microporeus membraan geleid, waar de solventdampen doorheen dringen en afgevoerd

worden door een verwarmde Ar-gasstroom. Solventgebaseerde interferenties (bv. oxide- en hydroxide-ionen) worden op deze manier sterk gereduceerd (bv. de CeO^+/Ce^+ - verhouding wordt gereduceerd van $\pm 2,5\%$ tot $< 0,05\%$).

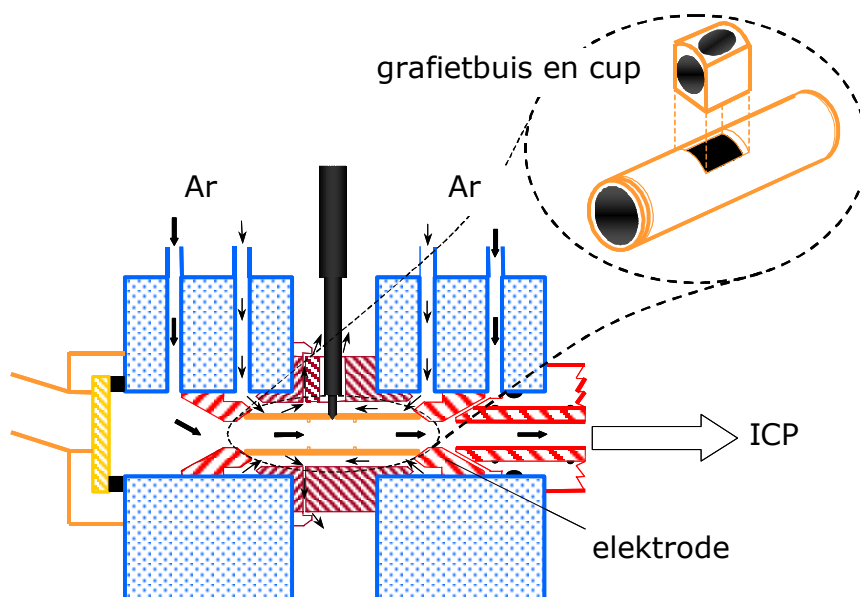


Figuur 2.2: Schematische voorstelling van het Aridus monsterinleidingsysteem

De belangrijkste nadelen van dit inleidingsysteem zijn: het verlies van vluchtige elementen (bv. S, B) in het desolvatatiesysteem, een verhoogde kans op geheugeneffecten en verstopping van de verstuiver of het membraan door vaste deeltjes die in de monsteroplossingen aanwezig zijn.

2.1.2.3. Elektrothermische vervluchtiging

Elektrothermische vervluchtiging (ETV) werd oorspronkelijk ontwikkeld als monsterinleidingsysteem voor atoomabsorptiespectrometrie (AAS), maar vond dankzij de talrijke voordelen uitbreiding naar andere analysetechnieken zoals ICPAES en ICPMS. Bij elektrothermische vervluchtiging (ETV) wordt het monster aangebracht in een buisje, vervaardigd uit grafiet. Elektrische opwarming van het buisje zorgt voor de vervluchtiging van de te bepalen analytelementen, die met een argon-dragergasstroom naar het plasma worden geleid (figuur 2.3).



Figuur 2.3: Schematische voorstelling van de Perkin Elmer HGA-600MS oven en de daarbijhorende gasstromen tijdens de vervluchtiging [Verstraete, 2003]

Een belangrijk voordeel van deze techniek is dat naast vloeibare monsters of waterige oplossingen ook vaste materialen direct kunnen geanalyseerd worden. Hierdoor kunnen tijdrovende monstervoorbereidingsprocedures vermeden worden, wat de kans op analietverliezen en contaminatie reduceert. Door het gasvormig karakter van het monster dat vrijgesteld wordt uit de grafietoven neemt tevens de transportefficiëntie toe (20-80%), wat de gevoeligheid van de techniek zeker ten goede komt. Tot slot dient nog opgemerkt te worden dat door gebruik van ETV als monsterinroductietechniek het probleem van spectrale en/of niet-spectrale interferenties gedeeltelijk kan vermeden worden. Door het aanwenden van een geschikt temperatuurprogramma – eventueel in combinatie met een modifier – kunnen de matrix en de analietelementen immers op een verschillend ogenblik vervluchtigd worden, wat de kans op matrixgeïnduceerde interferenties sterk reduceert.

Naast de vele voordelen van ETV als monsterinroductiesysteem, zijn er natuurlijk ook een aantal belangrijke nadelen. Door de discontinue introductie van het monster ontstaan transiënte signalen waardoor het multi-elementkarakter van ICPMS niet ten volle benut kan worden. Tevens is de precisie van de metingen (5-20 % RSD voor vaste stoffen) beduidend minder goed dan deze verkregen met pneumatische verstuuving (1-2% RSD). Dit is deels te wijten aan variaties in de vervluchtigings- en transportefficiëntie, maar ook de inhomogeniteit op het niveau van de kleine monsters die in de

grafietoven worden gebracht levert een belangrijke bijdrage tot de onzekerheid op de resultaten.

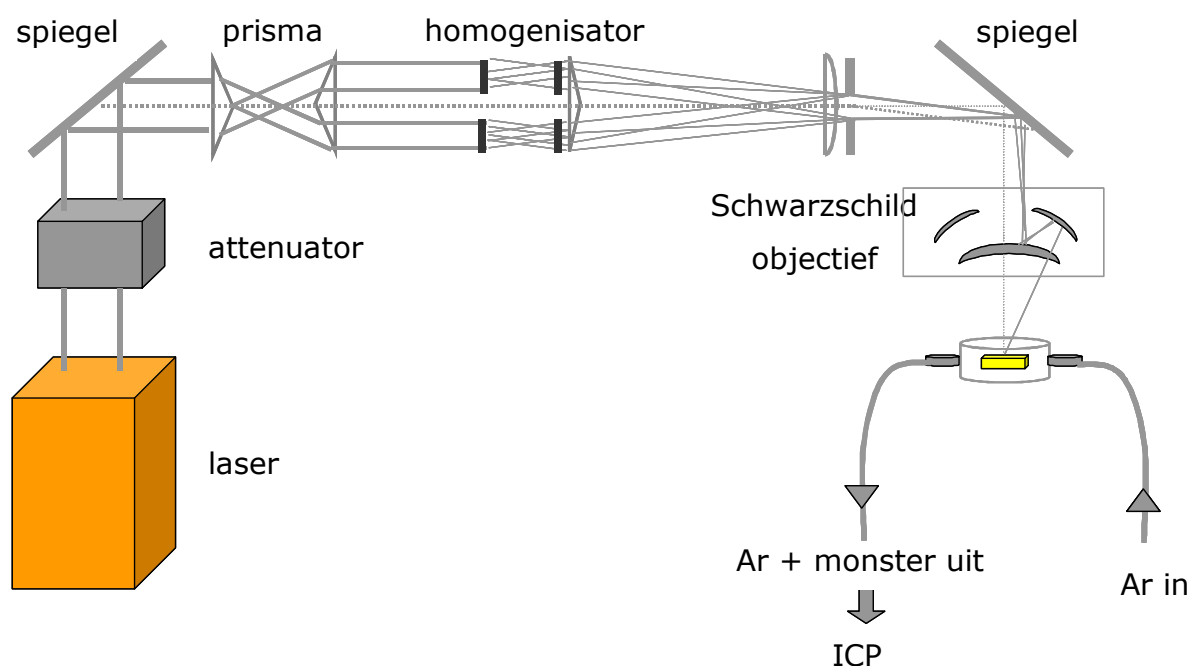
In dit werk werd gebruik gemaakt van de Perkin Elmer HGA-600MS oven (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Voor een meer gedetailleerde bespreking van de techniek en de gebruikte instrumentatie wordt verwezen naar de literatuur [Carey, 1992; Verstraete, 2003].

2.1.2.4. Laser ablatie

[Günther, 1997; MicroLas, 2001]

Net als ETV kan ook laser ablatie (LA) aangewend worden voor de directe analyse van vaste materialen. Hierbij wordt een hoogenergetische laserbundel gefocusseerd op het monsteroppervlak, waardoor een beperkt gedeelte van het vaste materiaal geableerd wordt en via een argon (of helium)-dragergasstroom naar het plasma wordt geleid. Sinds de introductie van de techniek door Gray in 1985 [Gray, 1985] werden reeds heel wat verschillende lasertypes aangewend voor koppeling met ICPMS, met name robijnlasers (694 nm), Nd:YAG lasers (1064 nm, 532 nm, 266 nm, 213 nm) en later ook excimeer lasers (308 nm-XeCl, 248 nm-KrF, 193 nm-ArF en recent ook 157 nm-F₂). De golflengte van de laser heeft immers een zeer belangrijke invloed op de ablatie. In het algemeen kan gesteld worden dat met afnemende golflengte (= toenemende frequentie) de fotonenergie toeneemt ($E=h\nu$) waardoor de ionisatie en het breken van bindingen in het materiaal efficiënter verloopt. Bij de ablatie kunnen zowel thermische als niet-thermische mechanismen optreden, ook afhankelijk van de golflengte van de laser. Bij thermische processen absorberen elektronen de laserenergie waardoor deze energie naar het atomaire rooster wordt doorgegeven en het materiaal smelt en vervluchtigt. Omdat verschillende elementen ook verschillende vervluchtigingstemperaturen hebben, induceren deze thermische processen sterke fractionatie. Als de fotonenergie echter hoger is dan de bindingsenergie tussen naburige atomen in het vaste materiaal, dan kan de laserstraling direct bindingen in het atomaire rooster breken en een gedeelte van het materiaal ableren zonder dat de traditionele thermische effecten plaatsvinden. Een tweede proces dat sterk afhankelijk is van de golflengte van de laser, is de afscherming van het monsteroppervlak door de plasmawolk die ontstaat bij het begin van de ablatie. De laserenergie kan immers sterk geabsorbeerd of gereflecteerd worden door dit plasma. Deze

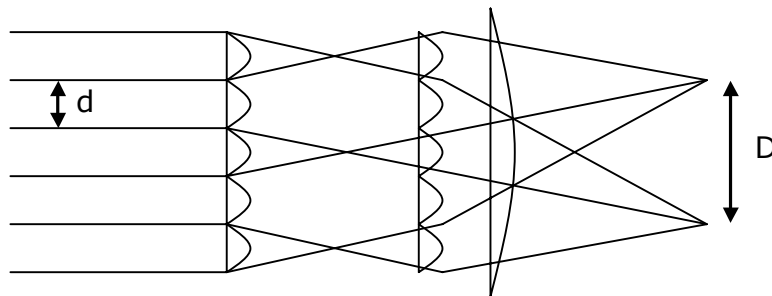
plasma-absorptie neemt typisch af met afnemende golflengte (of toenemende energie) omdat hoogenergetische fotonen efficiënt kunnen penetreren in het plasma en aldus direct bindingen kunnen breken in het materiaal. Een combinatie van beide vermelde processen zorgt ervoor dat hoogenergetische straling aanleiding geeft tot een efficiënte ablatie en minder uitgesproken fractionatie-effecten [Russo, 2002].



Figuur 2.4: Schematische voorstelling van de Geolas 200M 193 nm ArF excimeer laser ablatie unit

In dit werk werd gebruik gemaakt van een GeoLas 200M 193 nm ArF excimeer-gebaseerde laser ablatie unit (MicroLas, Duitsland) (figuur 2.4). Het hart van deze opstelling is een Compex 102 excimeer lasersysteem (Lambda Physik, Duitsland). De actieve componenten in deze excimeer laser zijn een halogeen (F) en een edelgas (Ar). Onder normale omstandigheden reageren deze componenten niet met elkaar. Door een elektrische ontlading treedt echter ionisatie en excitatie op en combineren beide componenten met vorming van een geëxciteerd dimeer dat bij relaxatie automatisch uiteenvalt. Het geëxciteerde dimeer is kortlevend (10-20 ns), wat betekent dat het systeem snel zijn energie vrijstelt. Door het grote energieverval tussen het geëxciteerde dimeer en de atomaire toestand van Ar en F, wordt met deze unit een golflengte verkregen in het UV-gebied, bij 193 nm. De energie van de bundel kan gevarieerd worden via de aangelegde spanning en bedraagt

maximaal 200 mJ. Voor toepassingen waarvoor slechts een lage energie vereist is, kan door middel van een attenuator de optische transmissie gevarieerd worden en gekozen worden welke fractie van de energie wordt doorgelaten. Voor het verkrijgen van mooie kraters met vlakke bodem en loodrechte wanden is een homogene laserbundel vereist. Vermits de laserbundel die de excimeer laser unit verlaat een Gaussiaans energieprofiel vertoont, wordt deze eerst gehomogeniseerd door middel van een set cilindrische lenzen die de laserbundel verdeelt in verschillende segmenten (met breedte d) en deze segmenten nadien laat overlappen in het integratievlak (met breedte D) (figuur 2.5).



Figuur 2.5: Schematische voorstelling van de werking van een homogenisator

Hoe meer segmenten overlappen, hoe beter de homogeniteit van de bundel wordt. Zoals verder zal blijken in hoofdstuk 5 bij de vergelijking van verschillende LA-systemen, is de aanwezigheid van dergelijke homogenisator van zeer groot belang, voornamelijk wanneer de laser wordt aangewend voor het uitvoeren van diepteprofileringsexperimenten. Door middel van een lens wordt het licht dat de homogenisator verlaat, gecollimeerd zodanig dat een bundel ontstaat van $0,5 \times 0,5$ cm. Deze bundel valt in op een verschuifbaar masker met ronde openingen van een verschillende diameter (tussen $100 \mu\text{m}$ en 3 mm) en door de openingen wordt als het ware een centraal deel uit de bundel 'geknipt'. Gezien de afmetingen van de bundel, wordt zelfs bij gebruik van de opening met de grootste diameter, slechts het centrale deel van de bundel gebruikt. De energiedichtheid op het monsteroppervlak is steeds gelijk en is onafhankelijk van de vorm en de diameter van de opening. De UV-straal die de opening verlaat wordt vervolgens via een spiegel gereflecteerd op het Schwarzschild objectief, dat op zijn beurt het beeld van de opening overbrengt op het monsteroppervlak. Vermits deze spiegel UV-licht reflecteert, maar zichtbaar licht wel doorlaat, is het mogelijk om tijdens de ablatie continu het monsteroppervlak visueel waar te nemen door het Schwarzschild objectief en

een TV-camera. Hierbij dient nog opgemerkt te worden dat door de werking van het Schwarzschild objectief de diameter van de kraters op het oppervlak 25x kleiner is dan deze van de openingen in het verschuifbare masker, waardoor de werkelijk bekomen kraters een diameter hebben variërend tussen 4 en 120 μm .

Tot slot dient natuurlijk ook de nodige aandacht besteed te worden aan de opbouw van de ablatiekamer. Voor combinatie met ICPMS, dient het geableerde materiaal meegevoerd te worden met een Ar (of eventueel He) dragergasstroom. Dit gas stroomt via een eerste opening binnen in een afgesloten monsterkamer, voert het aërosol mee en verlaat de kamer via een tweede uitgang. De kamer is aan de bovenzijde afgesloten door een flinterdun (0,4 mm dik) venster bestaande uit fused silica en behandeld met een speciale coating die reflectie van de invallende UV-straling minimaliseert. Om een accurate positionering van de monsters ten opzichte van de laserbundel mogelijk te maken, en tevens gebruik te kunnen maken van welbepaalde automatische procedures voor het scannen over een monsteroppervlak, is het laser ablatiesysteem dat werd aangewend in dit werk uitgerust met een beweegbare monstertafel die – volledig computer gestuurd – kan bewegen in drie richtingen (X, Y en Z).

2.1.3. Massaspectrometers

Een massaspectrometer wordt aangewend voor het scheiden van de ionen die het plasma verlaten op basis van hun verhouding van massa-tot-lading (m/z). Hoewel alle massaspectrometers deze gemeenschappelijke basisfunctie hebben, zijn er toch verscheidene types beschikbaar. Op basis hiervan kunnen ICPMS apparaten ingedeeld worden in verscheidene groepen, namelijk deze die uitgerust zijn met een quadrupoolfilter ($\pm 90\%$ van de toestellen), een sectorveld massaspectrometer ($\leq 10\%$ van de toestellen) of een time-of-flight (TOF) massaspectrometer (slechts enkele toestellen). Het laatste type zal hier niet verder behandeld worden omdat het niet werd aangewend voor de analyses die aan bod komen in dit werk.

2.1.3.1. De quadrupoolfilter

De quadrupoolmassaspectrometer is opgebouwd uit vier parallelle elektrisch geleidende staven. De diametraal tegenover elkaar liggende staven zijn elektrisch verbonden en op elk paar wordt een spanning aangelegd, even groot doch tegengesteld in teken en bestaande uit een gelijkspannings- en een wisselspanningsgedeelte. Hierdoor ontstaat een oscillerend elektrisch veld in de ruimte tussen de staven, waardoor slechts ionen met een welbepaalde verhouding van massa-tot-lading worden doorgelaten. Door een al dan niet continue variatie van de aangelegde spanning kan ofwel gescand worden over een geselecteerd massagebied ('massa scanning') ofwel wordt enkel het signaal van vooraf ingestelde nucliden gedetecteerd ('peak hopping'). Meer gedetailleerde informatie omtrent de werking van de quadrupoolfilter kan gevonden worden in de literatuur [Turner, 1998; Vanhaecke, 2000]. De voordelen van de quadrupoolmassaspectrometer zijn de robuustheid, de beperkte afmetingen, het behoud van de resolutie bij spreiding op de energie van de binnenkomende ionen, de hoge scansnelheid en de relatief lage kostprijs. Het belangrijkste nadeel is echter de beperkte resolutie (piekbreedte is ongeveer 0,7 tot 1 massa-eenheid).

De in dit werk aangewende quadrupool-gebaseerde ICP-massaspectrometers zijn de Perkin Elmer Sciex Elan 5000 ICPMS en een nieuwere versie hiervan, de Perkin Elmer Sciex Elan 6100 ICPMS, uitgerust met een dynamische reactiecel.

2.1.3.2. De sector-veld massaspectrometer

De in dit werk aangewende sector-veld ICP-massaspectrometer, nl. de Finnigan MAT Element bevat een dubbelfocuserende massaspectrometer van geïnverteerde Nier-Johnson geometrie. Hierbij worden de ionen die het plasma verlaten versneld en via een ingangsspleet in de magnetische sector binnengeleid. Onder invloed van het daar aanwezige magneetveld beschrijven de ionen een eenparig cirkelvormige beweging met een straal die afhankelijk is van de verhouding van massa-tot-lading van het ion. Voor een bepaalde magnetische veldsterkte zullen dan ook enkel ionen met een welbepaalde verhouding van massa-tot-lading zich een stabiele weg kunnen banen doorheen de magnetische sector en door de uitgangsspleet de sector verlaten. Dit geldt echter alleen maar indien de beschouwde ionen allemaal dezelfde kinetische

energie bezitten. In werkelijkheid zit er echter altijd een zekere spreiding op deze energie waardoor de bereikbare resolutie op nadelige wijze beïnvloed wordt omdat ionen met eenzelfde kinetische energie maar een verschillende massa toch kunnen samenvallen. Om dit probleem te vermijden wordt gebruik gemaakt van een elektrostatische sector. Ionen die doorheen deze sector bewegen, ondervinden een elektrostatische kracht en beschrijven een cirkelvormige baan met een straal die afhankelijk is van de kinetische energie van de binnentredende ionen. Ionen met een verschillende kinetische energie zullen dus verschillende trajecten doorheen de elektrostatische sector beschrijven en afhankelijk van de aangebrachte potentiaal al dan niet de uitgangsspleet bereiken. Combinatie van een magnetische en elektrostatische sector geeft aanleiding tot een hoge resolutie, maar de transmissie-efficiëntie is gering doordat een groot deel van de ionenbundel geëlimineerd wordt. In de praktijk wordt daarom gebruik gemaakt van dubbelfocusering. Bij deze opstelling wordt de dispersie die optreedt in de magnetische sector gecompenseerd door deze optredend in de elektrostatische sector, zodat uiteindelijk een hoge resolutie bekomen wordt met een minimaal intensiteitsverlies. Zowel richtings- als energiefocusering treedt op. Voor meer gedetailleerde informatie omtrent het werkingsprincipe van sector-veld massaspectrometrie en de eigenschappen van de Finnigan MAT Element wordt verwezen naar de literatuur [Turner, 1998; Riondato, 2000].

Het belangrijkste voordeel van deze dubbelfocuserende sector-veld massaspectrometers is hun uitstekende massa-resolutie in vergelijking met quadrupoolfilters. Terwijl de meeste quadrupoolmassaspectrometers een resolutie van ± 300 vertonen, is het bij de Finnigan MAT Element mogelijk om metingen uit te voeren bij drie verschillende resolutie-instellingen, nl. 300, 3000 en 7500 (volgens de 10% valley-definitie) [De Wannemacker, 2001]. De resolutie-instelling is afhankelijk van de breedte van de ingangs- en uitgangsspleet. Een nadeel van dit systeem is de inverse relatie tussen de resolutie-instelling en de transmissie-efficiëntie. Het gebruik van nauwere spleten (hogere resolutie) impliceert immers een verlaagde transmissie, waardoor de gevoeligheid met een factor 10 tot 20 daalt bij overgang van lage (300) naar medium (3000) resolutie of bij overgang van medium naar hoge (7500) resolutie. Verdere nadelen zijn de kostprijs van de instrumentatie en het gegeven dat zelfs de maximale resolutie-instelling niet volstaat om alle spectrale interferenties te voorkomen [Moens, 2001]. In dit laatste geval

dienen geschikte alternatieven gezocht te worden om de interferenties te vermijden of er accuraat voor te corrigeren, bv. gebruik van “cool” plasma condities, of het gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel.

2.1.4. De dynamische reactiecel (DRC)

[Baranov, 1999; Bandura, 2001; Tanner, 1999, a; Tanner, 2002]

Zoals reeds aangehaald werd in paragraaf 2.1.2.1., is een belangrijk nadeel van ICPMS het optreden van spectrale en niet-spectrale interferenties. Hoewel met behulp van sector-veld ICPMS reeds heel adequaat kan afgerekend worden met de meeste van deze interferenties, is de verspreiding van dit type instrumentatie nog steeds veel beperkter dan deze van quadrupoolapparatuur. Dit is voornamelijk te wijten aan de hoge kostprijs van sector-veld apparaten. Als goedkoper alternatief voor het bestrijden van spectrale interferenties kan een quadrupool-ICPMS apparaat uitgerust worden met een dynamische reactiecel. Wegens het vernieuwende karakter van deze techniek en de recente introductie ervan, zal de DRC in deze paragraaf uitgebreid besproken worden.

2.1.4.1. Inleiding en historie

De reductie van spectrale interferenties met behulp van de DRC-technologie, is gebaseerd op de verschillen in reactiviteit van respectievelijk de analielementen en de interfererende ionen met een welbepaald gas. Men spreekt van ion-molecule chemie of ook van “chemische resolutie” in een reactiecel (ook vaak botsingscel genoemd).

Het gebruik van botsings- en reactiecellen wordt reeds gedurende verschillende tientallen jaren beschreven in de literatuur. Omdat beide termen (botsingscel en reactiecel) vandaag de dag vaak door elkaar gebruikt worden, zou men kunnen veronderstellen dat de werking van beide ook gelijkaardig is. Nochtans is er een duidelijk en belangrijk onderscheid tussen het werkingsprincipe en de efficiëntie van beide types cellen voor het verwijderen van polyatomische ionen bij ICPMS. De verwarring in de terminologie vloeit echter voort uit de historische ontwikkeling van de botsings-/reactiecellen en een kort overzicht van deze historie is dan ook noodzakelijk om een inzicht te krijgen in deze problematiek.

Oorspronkelijk ging de interesse voornamelijk uit naar de mogelijkheden om door middel van botsingen dissociatie van polyatomische ionen te bekomen en werd dit proces - botsingsgeïnduceerde dissociatie (collision induced dissociation of CID) – overwegend toegepast in de organische massaspectrometrie [Busch, 1988]. Hierbij werd een botsingscel geplaatst tussen twee quadrupoolmassaspectrometers. Ionen afkomstig van de ionenbron werden in eerste instantie gefilterd op basis van hun massa in de eerste quadrupool (Q1). De doorgelaten ionen werden vervolgens de botsingscel (Q2) binnengeleid waar ze werden gefragmenteerd door middel van botsingen met een botsingsgas. De hierbij ontstane fragmenten werden tot slot geanalyseerd in een tweede massaspectrometer (Q3). Dergelijke opstellingen worden ook wel tandem massaspectrometers genoemd.

In 1989 beschreef Douglas [Douglas, 1989] de eerste toepassing waarbij dergelijke tandem massaspectrometrie gecombineerd werd met een ICP ionenbron om op die manier interfererende polyatomische ionen te fragmenteren via CID. Al gauw werd echter duidelijk dat niet enkel de polyatomische ionen reactie vertoonden, maar dat ook de atomaire ionen zelf konden wegreageren. Dit werd toegeschreven aan ladingsoverdracht tussen deze ionen en het aangewende botsingsgas. Heel voorzichtig werd geconcludeerd dat, naast het gebruik van CID, eventueel ook ion-molecule chemie een mogelijke manier zou zijn om het probleem van spectrale interferenties aan te pakken.

Korte tijd later beschreven Rowan en Houk [Rowan, 1989] een systeem waarbij slechts twee quadrupolen werden gebruikt in combinatie met een ICP ionenbron. Hierbij werd de eerste massaspectrometer (Q1) weggelaten en de botsingscel rechtstreeks aan het ICP gekoppeld. De resultaten van dit werk wezen op zeer specifieke en efficiënte onderdrukking van verschillende interfererende ionen met behoud van een hoge signaalintensiteit voor de atomaire analietionen. Een belangrijke vaststelling was echter dat in de botsingscel nieuwe ionen kunnen ontstaan door reactie van aanwezige ionen met het botsingsgas. Verder toonden Rowan en Houk ook aan dat een onderscheid kon gemaakt worden tussen de ionen die gevormd worden in het plasma en deze die ontstaan door reacties in de cel, op basis van hun kinetische energie, althans wanneer gewerkt wordt bij lage gasdruk. Onder deze omstandigheden treden immers weinig botsingen op, waardoor de ionen geëxtraheerd uit het plasma weinig energie verliezen. Door het aanbrenge

van een potentiaalbarrière aan het uiteinde van de botsingscel kan zo een onderscheid gemaakt worden tussen de energierijke plasma-ionen en de minder energetische, in de cel gevormde productionen. Men spreekt van operatie van de cel onder niet-thermische omstandigheden. Een nadeel hierbij is dat door het beperkte aantal botsingen ook de reactie-efficiëntie afneemt, waardoor het gebruik van kinetische energie discriminatie de mogelijkheden van de botsingscel voor het verwijderen van interfererende ionen beperkt.

Ondanks het feit dat Rowan en Houk duidelijk stelden dat de onderdrukking van de interferenties niet zozeer te wijten was aan botsingsgeïnduceerde fragmentatie, maar veeleer aan ion-molecule chemie, bleef gedurende lange tijd (tot op vandaag) toch de term "botsingscel" bestaan en bleven vele onderzoekers ervan overtuigd dat fragmentatie aan de basis lag van de afname in de hoeveelheid polyatomische ionen.

Slechts recent kwam hierin verandering, onder andere door het werk van Eiden et al. [Eiden, 1997], Turner et al. [Turner, 1997] en Baranov en Tanner [Baranov, 1999]. Baranov en Tanner beschreven het gebruik van een quadrupoolcel, waarin kon gewerkt worden met reactieve gassen onder relatief hoge gasdrukken. In tegenstelling tot bij de traditionele botsingscellen, treden onder deze omstandigheden veel botsingen op, waardoor de ionen energie verliezen en nagenoeg alle ionen (zowel de oorspronkelijk aanwezige als de nieuwe, in de cel gevormde) een gelijke energie verkrijgen. Hierdoor wordt het mogelijk onder thermische omstandigheden te werken. Gezien het feit dat de reactie-efficiëntie exponentieel toeneemt met het aantal botsingen, wordt een reactiecel gekarakteriseerd door een zeer hoge reactie-efficiëntie. Hoewel dit zeer voordelig is voor het verwijderen van ongewenste interfererende ionen, dient natuurlijk opgemerkt te worden dat ook de kans op het ontstaan van nieuwgevormde ionen in de cel (sequentiële chemie) duidelijk toeneemt. Door het werken onder thermische omstandigheden is het niet mogelijk op basis van de kinetische energie een onderscheid te maken tussen de oorspronkelijk aanwezige ionen en deze die ontstaan zijn door reacties in de cel. Het gebruik van een quadrupool reactiecel – in tegenstelling tot een hexapool of een octapool – laat echter toe de sequentiële chemie onder controle te houden door middel van een aangepaste keuze van een aantal parameters (amplitude en frequentie van de op de staven aangelegde spanning, vervat in de Mathieu parameters a en q). Deze a en q -parameters kunnen afzonderlijk ingesteld worden voor elk analietelement. Op deze manier gedraagt de reactiecel zich als

een regelbare, dynamische bandpass, waarvan de instellingen weloverwogen kunnen gekozen worden in functie van de gewenste ion-molecule chemie.

Ondanks het feit dat de termen "botsingscel" en "reactiecel" vaak door elkaar gebruikt worden, blijkt uit deze tekst dat er toch een groot onderscheid is in het werkingsprincipe van beide. In essentie wordt in een botsingscel immers endotherme fragmentatie beoogd, terwijl in een reactiecel voornamelijk exotherme ion-molecule reacties optreden. Daartoe wordt in een botsingscel gewerkt bij hoge ionenergie en lage gasdruk, terwijl een hoge gasdruk en lage ionenergie kenmerkend zijn voor de reactiecel. Een bijkomend onderscheid – inherent aan deze reactieomstandigheden – is de energiedistributie van de ionen. Als de energiedistributie van de analietionen en de ionen geproduceerd in de reactiecel van elkaar onderscheiden kan worden aan het uiteinde van de cel, dan kan de cel een botsingscel genoemd worden. Kunnen deze twee types ionen niet onderscheiden worden op basis van hun kinetische energie, dan spreekt men van een reactiecel. Vermits het in dit werk gebruikte Perkin Elmer Sciex DRCplus Elan 6100 ICPMS instrument is uitgerust met een dynamische reactiecel, zal de verdere discussie dan ook beperkt worden tot de beschrijving van de opbouw en de analytische karakteristieken van deze DRC.

2.1.4.2. Opbouw van de dynamische reactiecel

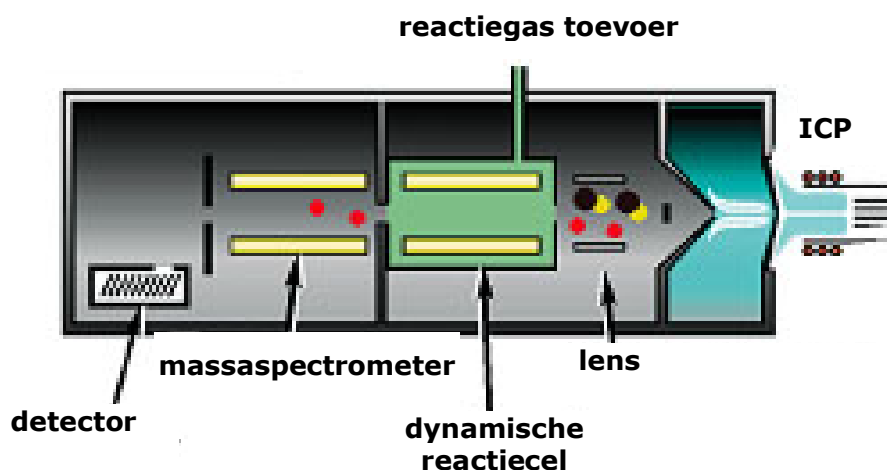
De dynamische reactiecel bestaat uit een afgesloten quadropoleenheid met staven van 12,5 cm lengte en 9,5 mm diameter en bevindt zich als een interface tussen het lenzensysteem en de massaspectrometer (figuur 2.6). Zeer zuivere reactiegassen worden via een gasleiding in de DRC gebracht, waarbij het debiet nauwkeurig gecontroleerd wordt door middel van 2 mass flow controllers (MFC). Deze mass flow controllers zijn gekalibreerd voor gebruik met Ar-gas. In de DRC kan echter een grote verscheidenheid aan gassen aangewend worden. Vermits de kalibratie van de MFC afhankelijk is van de thermische eigenschappen van het gas dat erdoor stroomt, dienen dan ook correctiefactoren gebruikt te worden wanneer geen Ar, maar wel een ander reactiegas in de cel wordt geleid. Op basis van de verhouding van de molaire specifieke warmtes van resp. Ar en het reactiegas dat voor een bepaalde toepassing wordt aangewend, kan immers het verschil berekend worden tussen de uitlezing van de MFC en het werkelijke gasdebiet. In tabel 2.1 wordt een overzicht gegeven van deze correctiefactoren voor de meest frequent gebruikte

reactiegassen. Het werkelijke gasdebiet wordt berekend door vermenigvuldigen van de uitlezing op de MFC met de geschikte correctiefactor uit de tabel.

Tabel 2.1: Correctiefactoren voor het berekenen van het werkelijke gasdebiet voor de meest frequent gebruikte reactiegassen uitgaande van de waarde afgelezen op de MFC.

Reactiegas	Correctiefactor
Koolstofmonoxide – CO	0,71
Stikstof – N ₂	0,72
Ammoniak – NH ₃	0,56
Zuurstof – O ₂	0,70

De ionenbundel die de interface verlaat, treedt via de extractielens binnen in de reactiecel via een kleine opening en wordt via een tweede opening aan het einde van de DRC naar de massaspectrometer geleid. Het reactiegas kan de cel verlaten via beide openingen.



Figuur 2.6: Schematische voorstelling van een ICPMS instrument uitgerust met een dynamische reactiecel

Hoewel het optreden van spectrale interferenties bij ICPMS een zeer vaak voorkomend probleem is, en de DRC-technologie in veel van de gevallen uitkomst kan bieden, dienen toch ook vaak "eenvoudigere" analyses uitgevoerd te worden waarbij geen spectrale interferenties optreden en het gebruik van de DRC-technologie overbodig is. Om dit mogelijk te maken kan de apparatuur

ook in “standaard of vented mode” gebruikt worden. Hierbij wordt geen gas toegevoegd en wordt de reactiecel geopend en blootgesteld aan het hoge vacuüm dat in de omringende kamer heerst.

2.1.4.3. Ion-molecule reacties

De werking van de dynamische reactiecel is gebaseerd op het principe van chemische resolutie. Door een verschillende reactiviteit van de analietionen en de interfererende ionen ten opzichte van het reactiegas, kunnen vele spectrale interferenties op een elegante wijze vermeden worden. Om het specifieke karakter van deze ion-molecule reacties te kunnen verzekeren en controleren, is het van het grootste belang dat in een gecontroleerde, thermische omgeving gewerkt wordt. Zoals reeds vermeld werd in de inleiding, kan deze bekomen worden door te werken bij lage ionenergie en relatief hoge gasdruk (1,3-2,7 Pa). Voor een elastische, niet-reactieve botsing van een ion met massa m_1 en kinetische energie E_1 met een neutrale molecule met massa m_2 en kinetische energie $E_2 (=0)$, worden de energieën na botsing (resp. E_1' en E_2') immers gegeven door:

$$E_1' = E_1 \left[\frac{m_1^2 + m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} \right]$$

$$E_2' = E_1 - E_1'$$

De energie die het ion verliest bij doorgang door de reactiecel is dus afhankelijk van verschillende factoren, nl. het aantal optredende botsingen, de verhouding van de massa van het ion tot deze van de neutrale gasmoleculen en de ionenergie aan de ingang van de cel. Hoe hoger deze initiële energie, hoe meer botsingen nodig zijn voor het bereiken van thermische omstandigheden. Bij een bepaalde gasdruk zal een hogere ionenergie aan de ingang van de DRC ook resulteren in een reductie van het aantal botsingen, omdat het ion reeds een langere weg heeft afgelegd in de cel vooraleer de energie voldoende gereduceerd is. Globaal kan aangenomen worden dat - onder thermische omstandigheden - enkel reacties optreden die thermodynamisch gunstig zijn en een voldoende hoge reactiesnelheid vertonen. Omdat de reactie-energie en de reactiesnelheid in wezen niet gecorreleerd zijn, worden beide deelaspecten in volgende paragrafen afzonderlijk behandeld.

2.1.4.3.1. *Thermodynamica*

Reacties kunnen als spontaan beschouwd worden wanneer de ermee gepaard gaande verandering in Gibbs energie ΔG_r negatief is, of $\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r < 0$. Vaak wordt de thermochemie van de optredende reacties echter ook correct beschreven door middel van de reactie-enthalpie ΔH_r . Voor veel DRC reacties (behalve sommige condensatie- en vooral associatiereacties) treedt immers enkel een ladingsoverdracht op of is het aantal reactieproducten gelijk aan het aantal reagentia, waardoor de entropieterm verwaarloosbaar wordt.

Aan de hand van beschikbare thermodynamische gegevens kan aldus voor veel reacties nagegaan worden of ze al dan niet zullen doorgaan in de reactiecel. De reactie-enthalpie kan hierbij berekend worden aan de hand van de vormingsenthalpieën (ΔH_f) van de reagentia en de reactieproducten, zoals wordt weergegeven in onderstaande vergelijking voor de reactie $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$

$$\Delta H_r = \Delta H_f (C^+) + \Delta H_f (D) - \Delta H_f (A^+) - \Delta H_f (B)$$

Als $\Delta H_r < 0$, is de reactie exotherm en kan ze doorgaan in de DRC onder thermische omstandigheden, terwijl een reactie met $\Delta H_r > 0$ endotherm is en enkel kan doorgaan wanneer extra energie wordt toegevoegd aan het proces (niet-thermische omstandigheden). Vermits op de quadrupoolstaven van de reactiecel een rf-spanning wordt aangebracht, bestaat de mogelijkheid dat de rf-energie bijdraagt tot de reactie-energie, waardoor endotherme reacties toch zouden kunnen doorgaan. Door Baranov en Tanner [Baranov, 1999] werd nagegaan hoe de bijdrage van deze rf-energie tot een minimum kan beperkt worden. Hun conclusie was dat bij voorkeur gewerkt wordt bij een lage rf amplitude, een hoge rf frequentie en een grote hoeveelheid botsingen per rf cyclus. Positionering van het massavenster gebeurt dan ook door middel van variatie van de frequentie bij een constante amplitude, dit in tegenstelling met de normale werking van een quadrupoolmassaspectrometer waar de rf-frequentie constant gehouden wordt en de rf-amplitude wordt gevarieerd voor massaselectie.

2.1.4.3.2. *Kinetiek*

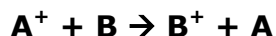
Hoewel de reactie-enthalpie en de reactiesnelheid in wezen niet gecorreleerd zijn, kan toch gesteld worden dat wanneer – onder thermische condities – een

exotherme reactie optreedt waarbij kleine deeltjes worden uitgewisseld, deze reactie gewoonlijk zeer efficiënt en snel doorgaat. Dit is hoofdzakelijk toe te schrijven aan het feit dat de activeringsenergie voor deze reacties zeer klein is. Ionen zijn immers geladen en kunnen interageren met het dipoolmoment van een polaire molecule of een dipool induceren in een niet-polaire molecule. Meestal zijn deze ion-dipool interacties voldoende sterk om de activeringsenergie van exotherme reacties te overwinnen. De waarschijnlijkheid van eenvoudige ion-molecule reacties waarbij kleine deeltjes (elektronen, waterstofatomen en protonen) worden uitgewisseld, is dan ook vooral afhankelijk van de exothermiciteit van de beschouwde reactie. Voor een reactie waarbij een elektron wordt uitgewisseld, kan deze bijvoorbeeld onderzocht worden aan de hand van de ionisatiepotentialen van de reagerende, resp. de gevormde neutrale moleculen. Als voorbeeld kan hierbij de spectrale interferentie van $^{40}\text{Ar}^+$ op $^{40}\text{Ca}^+$ beschouwd worden. De ionisatiepotentiaal van Ar (15,76 eV) is groter dan deze van NH_3 (10,16 eV), welke op zijn beurt groter is dan die van Ca (6,11 eV). De ionisatiepotentiaal van NH_3 bevindt zich dus tussen deze van Ar en Ca, waardoor – thermodynamisch gezien – ladingsoverdracht naar NH_3 mogelijk is voor Ar^+ , maar niet voor Ca^+ . Proefondervindelijk werd inderdaad aangetoond dat de reactie van Ar^+ met NH_3 -gas doorgaat met een snelheid van $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Anicich, 1993], terwijl de snelheid van de reactie van Ca^+ met NH_3 minder dan $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bedraagt. Wanneer de reactiecel gevuld wordt met NH_3 als reactiegas, zal bij doorgang van de ionenbundel preferentieel Ar^+ wegreageren, terwijl het Ca^+ zo goed als onveranderd achterblijft. Door deze chemische resolutie blijkt het mogelijk het interfererende signaal van Ar^+ op $m/z=40$ te onderdrukken met negen grootte-orde.

2.1.4.3.3. Verschillende types ion-molecule reacties

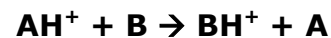
Hoewel het meest voorkomende en belangrijkste type reacties gepaard gaat met ladingsoverdracht, is het toepassingsgebied van de ion-molecule chemie veel breder en een grote verscheidenheid aan reactiemechanismes kan aangewend worden om optredende interferenties te onderdrukken. Het kan dan ook nuttig zijn deze mechanismes eens van naderbij te bekijken.

- **Ladingsoverdracht:**

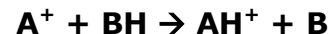


- **Overdracht van H^+ , H of H^- :**

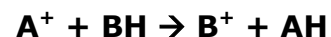
Proton transfer:



Transfer van een waterstofatoom:

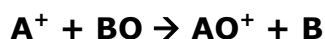


Transfer van een hydride-ion:



- **Condensatiereacties:**

Onder condensatiereacties verstaat men de reacties waarbij andere atomen dan H-atomen worden overgedragen. Oxidatiereacties zijn hierbij veelbelovend wegens hun grote selectiviteit en snelheid.



- **Associatie- of clusteringreacties:**



Sommige reactiegassen (bv. NH_3) kunnen volgens dit reactiemechanisme gemakkelijk adducten vormen met aanwezige analietionen. Meestal zijn deze clusterionen ongewenst en compliceren ze het gebruik van de reactiecel technologie in combinatie met ICPMS.

2.1.4.4. Niet-reactieve botsingen

De essentie van het gebruik van de dynamische reactiecel technologie in combinatie met ICPMS ligt vanzelfsprekend verrat in de mogelijkheid om via selectieve ion-molecule reacties spectrale interferenties te onderdrukken. Naast de botsingen die werkelijk aanleiding geven tot reactie, treden echter ook vele botsingen op tussen de ionen en de neutrale gasmoleculen die geen reactie tot gevolg hebben. Deze niet-reactieve botsingen liggen aan de basis van verscheidene randfenomenen (zowel gewenste als ongewenste) die optreden in de reactiecel, o.a. thermalisatie, botsingsfocussing en verstrooiing.

Onder normale omstandigheden bezitten de ionen die de cel worden binnengeleid een relatief grote axiale kinetische energie. Een fractie van deze energie van het ion wordt doorgegeven aan de neutrale gasmoleculen bij botsing, waardoor de ionenergie afgezwakt wordt. Hierbij wordt in eerste

instantie overwegend axiale energie omgezet in radiale, waardoor de ionen de neiging vertonen van de centrale as weg te bewegen (radiale beweging in plaats van axiale). Door de rf-spanning aanwezig op de staven van de reactiecel wordt deze radiale beweging echter gecorrigeerd en worden de ionen terug in de richting van de centrale as gestuurd. De omzetting van axiale naar radiale energie wordt voortgezet tot het ogenblik dat beide modes evenwicht bereiken en beide vrijheidsgraden samen relaxeren. De axiale energie wordt hierbij sterk gereduceerd tot wanneer thermische omstandigheden bereikt worden, terwijl de radiale energiecomponent - gezien de voortdurende excitatie door het rf-veld - nooit volledig relaxeert. Men spreekt van een pseudo-evenwichtstoestand, waarbij de resterende energie een functie is van de werkingsparameters (a en q - zie paragraaf 2.1.4.5.) en het aantal botsingen per rf-cyclus (afhankelijk van de spanning en de rf-frequentie). Ten gevolge van deze energiedemping en thermalisatie bewegen de ionen naar de centrale as toe waardoor de transmissie-efficiëntie zichtbaar toeneemt. Dit principe wordt botsingsfocussing genoemd en kan aanleiding geven tot een toename in de ionenintensiteiten met een factor 2 tot 5.

Om deze winst in gevoeligheid te bekomen, dient wel een geschikt niet-reactief botsingsgas geselecteerd te worden. Dit houdt in dat de massa van het botsingsgas vergelijkbaar, maar wel lager moet zijn dan deze van het analietion om verliezen door verstrooiing te vermijden. Voor niet-reactieve botsingen kan immers vastgesteld worden dat de ionintensiteiten toch kunnen afnemen, niet door reactie, maar wel door verstrooiing. De botsingsfrequentie (mede bepaald door de druk in de reactiecel) en de massa van het botsingsgas blijken hierbij van cruciaal belang.

Naast de toename in transmissie-efficiëntie (botsingsfocussing) biedt thermalisatie van de ionen in de reactiecel door botsing ook nog andere voordelen, o.a. in het kader van isotopische analyse met behulp van ICPMS. Voor de meeste toepassingen van isotopische analyse is immers een zeer hoge precisie vereist. Vermits voor traditionele ICPMS-apparatuur de verschillende isotopen sequentieel gemeten worden en er instabiliteiten kunnen optreden in ionenvorming, - transmissie en -detectie, kunnen deze precisies echter meestal niet of nauwelijks bereikt worden. Thermalisatie van de ionen in een reactiecel kan dan uitkomst bieden. Bandura et al. [Bandura, 2000] bestudeerden dit verschijnsel door het simuleren van fluctuaties in een continue ionenbundel door middel van het aanleggen van een gepulseerde spanning op de extractielens.

Hierbij werd duidelijk dat de individuele ionenpakketten ($\pm 200 \mu\text{s}$ in vented mode) breder werden (verschillende milliseconden) wanneer een botsingsgas in de cel werd gebracht. Er wordt aangenomen dat deze verbreding ook optreedt voor een continue (niet-gepuleerde) ionenbundel. Op deze wijze kan de invloed van fluctuaties in de ionenbundel op de precisie van isotopenverhoudingen gereduceerd worden. In de afwezigheid van een botsingsgas is de tijd die de ionen nodig hebben om van de lens naar de detector te bewegen immers van de orde van $100 \mu\text{s}$. Tijdens de meettijd van één isotoop (bv. 1 ms) worden de andere isotopen van dat element die geproduceerd werden onder exact dezelfde plasma-omstandigheden bijgevolg niet geregistreerd door de massaspectrometer. De ionenpopulatie die bemonsterd wordt voor een volgend isotoop is geproduceerd op een ander tijdstip en de gemeten isotopenverhouding is bijgevolg onderhevig aan fluctuaties in de ionenbundel. Uitgaande van de resultaten van de experimenten met gemoduleerde ionenbundels kan echter aangenomen worden dat dergelijke fluctuaties die van de orde zijn van een paar milliseconden of minder, gedempt worden door het gebruik van een botsingsgas en dat de bemonsterde ionen herverdeeld worden in de tijd. Deze herverdeling van de ionen verbetert de correlatie tussen ionenpopulaties die sequentieel gedetecteerd worden door de massaspectrometer en verhoogt de precisie van isotopenverhoudingsmetingen.

2.1.4.5. Controle van de sequentiële, secundaire chemie: DBT (dynamic bandpass tuning)

[Tanner, 1999, b]

Om het probleem van spectrale interferenties in ICPMS op een efficiënte manier te kunnen aanpakken met behulp van chemische resolutie, moet de reactiecel gekarakteriseerd worden door een zeer hoge reactie-efficiëntie. Algemeen kan aangenomen worden dat een ion ongeveer 20 reactieve botsingen dient te ondergaan om de gewenste reactie-efficiënties (grootte-orde van 10^{10}) te bereiken. Onder deze omstandigheden is er echter ook een grote kans op het ontstaan van nieuwgevormde ionen in de cel (sequentiële chemie) en de m/z van deze nieuwgevormde ionen kan samenvallen met deze van te bepalen analietelementen. Zelfs wanneer een schijnbaar niet-reactief gas in de cel wordt geleid is er een kans op reactie. Meestal zijn in de cel immers reactieve

componenten aanwezig zoals bijvoorbeeld onzuiverheden in het botsings-/reactiegas of in het plasmagas dat de cel binnenstroomt (bv. H, O, N).

Het voorkomen van deze secundaire reactieproducten in het massaspectrum kan gecontroleerd worden op verschillende manieren. Twee ervan, namelijk kinetische energiediscriminatie en het gebruik van een bandpass, domineren de huidige generatie botsings-, respectievelijk reactiecellen. Bij de in dit werk gebruikte instrumentatie werd gebruik gemaakt van een bandpass voor de controle van de sequentiële chemie. De verdere bespreking zal dan ook beperkt blijven tot dit type.

De vorming van nieuwe isobare interferenties in de cel vereist vrijwel altijd de aanwezigheid van primaire reactieve ionen of intermediaire productionen met een massa die sterk verschillend is van deze van het analietion. Indien de mogelijkheid bestaat deze intermediaire ionen uit de reactiecel te verwijderen, wordt de kans op de vorming van nieuwe interferenties sterk gereduceerd en kan de sequentiële chemie veel beter gecontroleerd worden. Om dit doel te bereiken kan gebruik gemaakt worden van de karakteristieken van de quadrupool, namelijk de aanwezigheid van een goed gedefinieerd stabiliteitsgebied. Dit kan beschreven worden aan de hand van twee parameters, de Mathieu parameters, a en q :

$$a = \frac{4 e V_{dc}}{m \omega^2 r^2}$$

$$q = \frac{2 e V_{rf}}{m \omega^2 r^2}$$

met e = de lading van een elektron

V_{dc} = de amplitude van de gelijkspanningscomponent

m = de massa van het ion

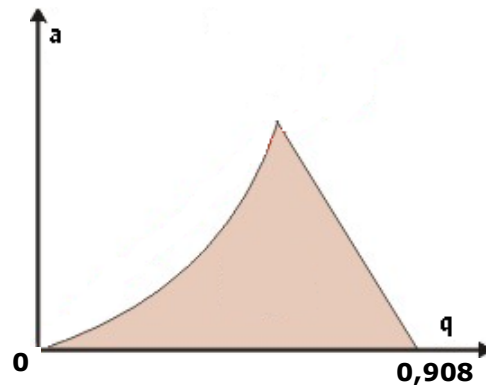
ω = de rf-hoekfrequentie

r = de straal van de quadrupoolcel

V_{rf} = de amplitude van de wisselspanningscomponent

Uit figuur 2.7 kan opgemaakt worden dat – in het vaak voorkomende geval waar enkel een wisselspanning wordt aangelegd op de staven van de quadrupool ($a=0$) – er een lage massa grens wordt gedefinieerd voor de ionen in de cel. Ionen met een massa waarvoor $q > 0,908$ beschrijven immers geen

stabiele baan doorheen de quadrupoolcel en worden verwijderd. Deze lage massa grens kan gevarieerd worden door aanpassen van de rf-frequentie.



Figuur 2.7: Stabiliteitsdiagram voor een quadrupool eenheid

In bijzondere gevallen kan het ook nuttig zijn gebruik te maken van de a-parameter. Door het aanleggen van een gelijkspanning naast de reeds aanwezige wisselspanning kan op die manier ook een hoge massa grens worden ingesteld. Door een geschikte keuze van de a- en de q-parameter kan zo weloverwogen gekozen worden welke ionen een stabiele baan doorheen de cel beschrijven en welke weggefilterd worden. Dit principe wordt verduidelijkt aan de hand van onderstaand voorbeeld voor de bepaling van vanadium.

De bepaling van V in een chloor-bevattende matrix wordt gehinderd door de spectrale overlap van $^{51}\text{V}^+$ en $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. De $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ - interferentie kan verwijderd worden door gebruik van NH_3 als reactiegas, maar onder deze omstandigheden kunnen ook nieuwe interferenties ontstaan bij $m/z = 51$ (bv. Cl-NH_x^+ species). Indien echter een voldoende hoge q-parameter wordt gekozen ($q > 0,70$), dan wordt de lage massa grens zodanig ingesteld dat Cl^+ verwijderd wordt uit de reactiecel, de storende secundaire reacties onderdrukt worden en spectaculaire verbeteringen waarneembaar zijn in de detectielimieten.

$$\text{Voor } q=0,70 \text{ bij } m=51 \text{ (V}^+\text{): } \quad q = \frac{2eV_{\text{rf}}}{m\omega^2 r^2} = 0,70 \Rightarrow \frac{2eV_{\text{rf}}}{\omega^2 r^2} = 0,70 \times 51 = 35,7$$

De ionen die onder deze omstandigheden een stabiele baan doorheen de massaspectrometer beschrijven, zijn deze waarvoor de corresponderende q -waarde kleiner is dan 0,908 (zie figuur 2.7), namelijk

$$q = \frac{2 e V_{rf}}{m \omega^2 r^2} < 0,908 \Rightarrow m > \frac{2 e V_{rf}}{0,908 \omega^2 r^2} = \frac{35,7}{0,908} = 39,3$$

Enkel de ionen met een massa groter dan 39,3 beschrijven een stabiele baan doorheen de reactiecel. $^{35}\text{Cl}^+$ wordt dus verwijderd, waardoor de vorming van Cl-NH_x^+ species kan verhinderd worden.

Om ook voor multi-elementanalyses ten volle gebruik te kunnen maken van de mogelijkheden van deze bandpass controle over de secundaire chemie in de reactiecel, is het tevens mogelijk de rf-frequentie aan te passen in functie van de massa van het ion dat op dat ogenblik gemeten wordt door de massaspectrometer. Op deze manier wordt een dynamische bandpass verkregen en kan men spreken van "dynamic bandpass tuning (DBT)".

2.1.4.6. Axial Field Technology (AFT)

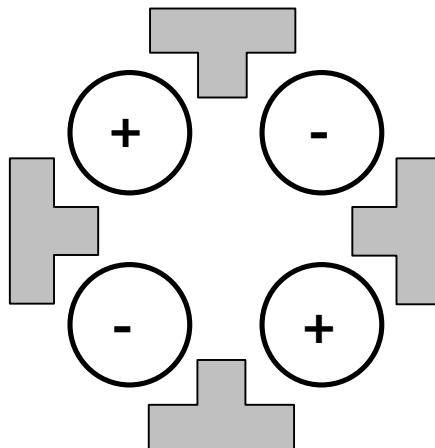
[Bandura, 2002]

In paragraaf 2.1.4.4. werd reeds aangehaald dat de thermalisatie van de ionen door botsingen in de reactiecel aanleiding geeft tot een verbreding van de ionenpakketten en een langere verblijftijd van de ionen in de cel. Hoewel dit voordelig is voor de precisie van de metingen bij de studie van isotopenverhoudingen, zijn er ook nadelen verbonden aan deze langere verblijftijden. Zo stelden Hattendorf en Günther [Hattendorf, 2000] vast dat een hoge settling time (± 500 ms) vereist is om ionsignalen een steady-state niveau te laten bereiken wanneer een grote m/z -sprong wordt gemaakt. Dit is te wijten aan een combinatie van de langere verblijftijd van de ionen in de cel enerzijds en het gebruik van de "dynamic bandpass tuning" anderzijds.

Bij wijze van voorbeeld wordt aangenomen dat in één analyse zowel $^{24}\text{Mg}^+$ als $^{238}\text{U}^+$ dienen bepaald te worden. Voor de bepaling van $^{238}\text{U}^+$ wordt de q -parameter ingesteld op een waarde van 0,5. Dit komt overeen met een lage massa grens van 131 ($q=0,908$ voor $m=131$) en $^{24}\text{Mg}^+$ wordt dus verwijderd uit de cel op het ogenblik dat $^{238}\text{U}^+$ gemeten wordt. In een volgende scan wordt $^{24}\text{Mg}^+$ terug doorgelaten, maar door de langere verblijftijden van de ionen in de

cel duurt het een tijd vooraleer deze ionen de massaspectrometer bereiken, wat een nadelige invloed heeft op de signaalintensiteit bij gebruik van lage dwell times en/of settling times. Een toename in de dwell/settling times gaat echter onvermijdelijk gepaard met een toename van de totale meettijd en een lagere sample throughput.

Een efficiënte manier om dit probleem te vermijden is het aanleggen van een axiaal veld in de cel waardoor de ionen naar de celuitgang gestuwd worden. Bij de in dit werk aangewende Elan DRCPlus werd dit verwezenlijkt door gebruik te maken van de "Axial Field Technology". Het axiaal veld ontstaat hierbij door het aanleggen van een potentiaal (200 V) op elektrodes die tussen de staven van de quadrupool worden geplaatst (figuur 2.8). Het aangelegde veld zorgt ervoor dat de ionen als het ware "samengedruwd" worden in de richting van de celuitgang, met een nauwere distributie van de transitijd van de ionen tot gevolg.



Figuur 2.8: Dwarsdoorsnede van de DRC-quadrupool (4 witte staven), uitgerust met de Axial Field Technology (grijze elektrodes).

2.2. OPPERVLAKTE-ANALYSETECHNIEKEN

In het laatste gedeelte van dit werk werd laser ablatie ICPMS ingezet voor de diepteprofilering van gelaagde materialen. Zoals verder in de tekst zal beschreven worden (hoofdstuk 5), is het voor het verkrijgen van accurate diepteprofielen belangrijk dat perfecte kraters bekomen worden (vlakke bodem, loodrechte wanden). Om de krater vorm te kunnen bestuderen werd in dit werk gebruik gemaakt van 2 oppervlakte-analysetechnieken, namelijk rasterlektronenmicroscopie (SEM) en profilometrie. Profilometrie biedt bovendien het extra voordeel dat ook de diepte van de gevormde kraters kan bepaald worden. In wat volgt zullen beide technieken kort besproken worden.

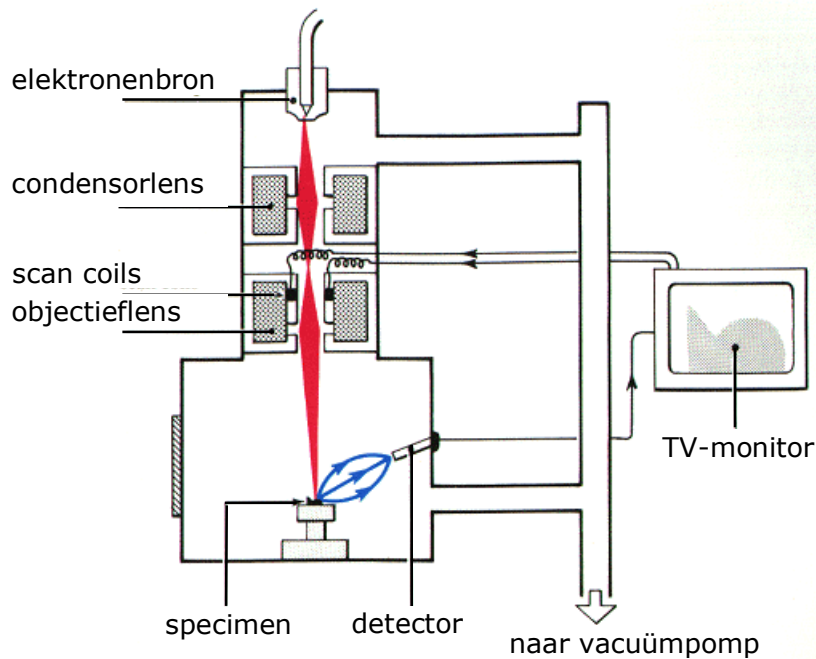
2.2.1. Rasterlektronenmicroscopie (scanning electron microscopy – SEM)

[Wells, 1974; Hayat, 1978; Goodhew, 2001]

Een moderne lichtmicroscop laat een vergroting van ongeveer 1000x toe waardoor het oog objecten kan onderscheiden die $\pm 0,0002$ mm van elkaar verwijderd zijn. Tijdens de continue zoektocht naar het verbeteren van de resolutie werd vastgesteld dat het resolverend vermogen van een microscoop niet enkel bepaald wordt door het aantal en de kwaliteit van de lenzen, maar tevens door de golflengte van het aangewende licht. Rond het jaar 1920 werd ontdekt dat versnelde elektronen zich in vacuüm precies gedragen zoals licht. Ze vertonen een rechte lijnige beweging en hebben een golflengte die ongeveer 100000 x kleiner is dan deze van zichtbaar licht. Bovendien werd vastgesteld dat elektrische en magnetische velden ongeveer hetzelfde effect hebben op elektronen als lenzen en spiegels hebben op zichtbaar licht. Het is dan ook niet verwonderlijk dat korte tijd later de eerste elektronenmicroscopen in gebruik werden genomen.

De eerste echte rasterlektronenmicroscop werd ontwikkeld door Zworykin et al. [Zworykin, 1942], had een resolutie van 50 nm en een maximale vergroting van 8000 x. De meest recente instrumenten daarentegen halen reeds een resolutie van 1 nm en een vergroting van 400000 x.

In figuur 2.9 wordt een schematische voorstelling gegeven van de opbouw van een SEM apparaat.



Figuur 2.9: Schematische voorstelling van een rasterelektronenmicroscop

Bij rasterelektronenmicroscopie wordt een bundel elektronen gegenereerd in vacuüm (meestal door verhitten van een wolframfilament). Deze bundel wordt gecollimeerd door middel van elektromagnetische condensorlenzen, gefocuseerd door middel van een objectieflens en gescand over het monsteroppervlak (rastering). Hierbij wordt er steeds voor gezorgd dat een zeer smalle elektronenbundel (≤ 10 nm) wordt bekomen. Bij het invallen van de elektronen op het monsteroppervlak kunnen verschillende processen optreden, onder andere:

- Vorming van *secundaire elektronen* (elektronen die ontstaan door elektron-elektron interacties en het oppervlak verlaten met $E < 50$ eV)
- *Terugstrooiing van elektronen* (invallende elektronen die het oppervlak verlaten alvorens ze hun energie volledig verloren zijn – $E > 50$ eV)
- *Relaxatie van aangeslagen atomen* (Als een elektron uit een atoom verwijderd wordt, kan het ontstane gat opgevuld worden door een ander elektron, waardoor het atoom relaxeert. De hierbij vrijkomende energie kan aanleiding geven tot verschillende secundaire effecten. Enerzijds kan de energie vrijgesteld worden onder de vorm van zichtbaar licht (kathodeluminiscentie). Anderzijds is het ook mogelijk dat karakteristieke X-stralen ontstaan of elektronen (Auger elektronen) vrijgesteld worden.)

In wezen kunnen alle meetbare signalen gebruikt worden voor beeldvorming, maar in de praktijk worden meestal SEM-beelden opgenomen met behulp van de laagenergetische secundaire elektronen. Daartoe vallen de secundaire elektronen die vrijgesteld worden door het staal in op een scintillator (± 10 kV) die bij elke inval van een elektron een lichtflits genereert. Door totale interne reflectie wordt het licht doorheen een lichtpijp naar een fotomultiplicatorbuis geleid, waar het licht opnieuw wordt omgezet naar een elektrische stroom. De detector wordt - via een versterker - verbonden met een kathodestraalbuis en door het synchroon scannen van de spot van de kathodestraalbuis en de elektronenbundel op het specimen, kan een visuele voorstelling van het staal bekomen worden. Hierbij wordt de grijswaarde van elk punt op de monitor bepaald door de gemeten intensiteit van het overeenkomstig punt op het specimen, en treedt een lineaire vergroting op, volgens onderstaand verband:

$$\text{Vergroting} = \frac{\text{lengte van de monitor}}{\text{afstand waarover de elektronen bundel gescand werd}}$$

Bijgevolg kan de vergroting veranderd worden door variatie van de afmetingen van het gedeelte van het specimen dat bestudeerd wordt.

Tot slot dient nog opgemerkt te worden dat de stalen bestemd voor SEM-analyse bestand moeten zijn tegen het vacuüm en geleidend moeten zijn om oplading van het oppervlak te vermijden. Voor niet-geleidende stalen volstaat het echter ze te coaten met een zeer dun (~ 10 nm) laagje Au of een ander geleidend materiaal.

In dit werk werd gebruik gemaakt van een Jeol JSM-5600 en een Sirion (FEI) rasterelektronenmicroscop.

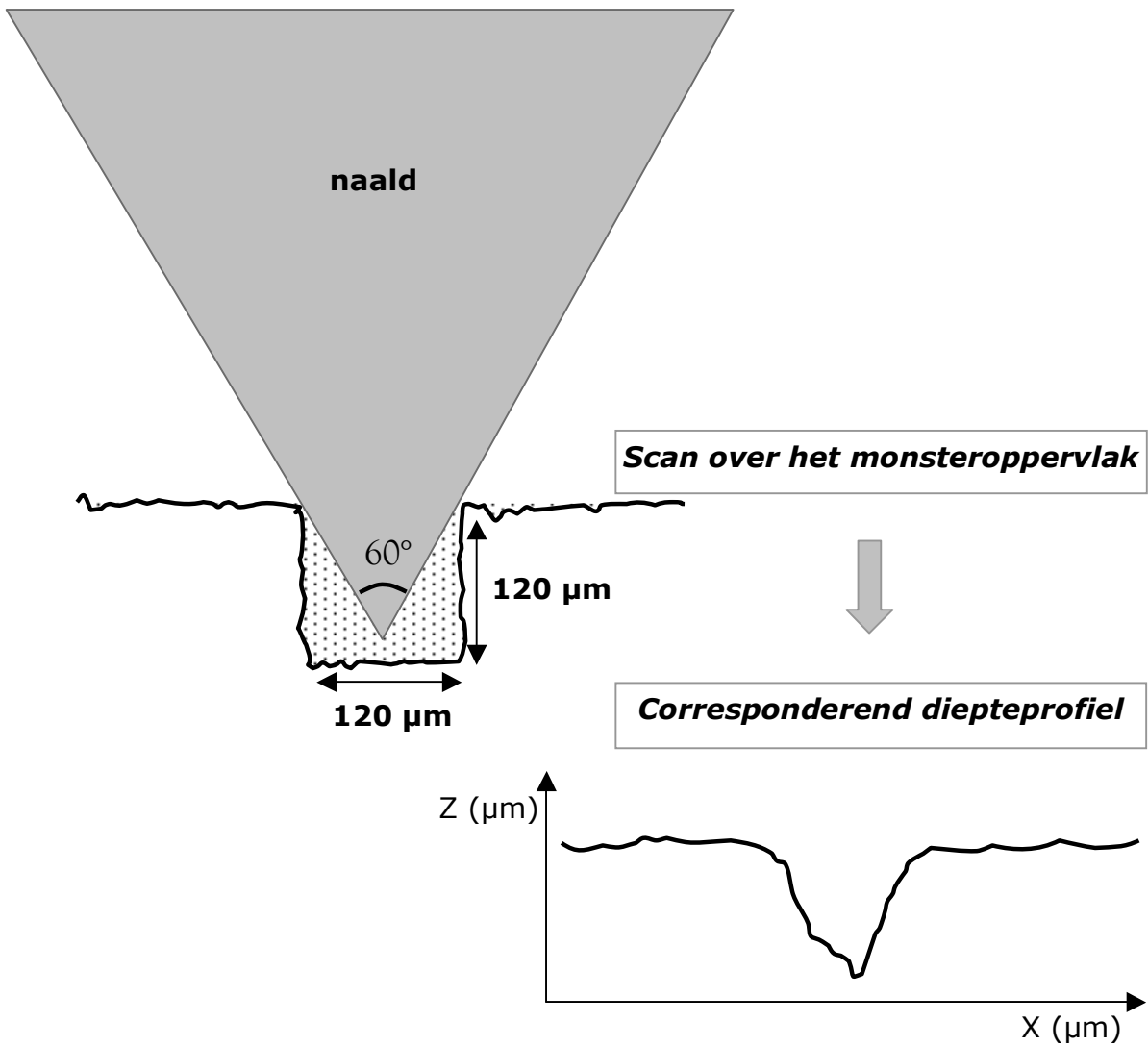
2.2.2. Profilometrie

[Chi, 2004]

Stylus profilometrie wordt reeds sedert het einde der jaren 60 gebruikt voor het opnemen van oppervlakteprofielen van een grote variëteit aan monsters. Hoewel veel verschillende types profilometers beschikbaar zijn, kan de opbouw van een dergelijk instrument aan de hand van een eenvoudig basisschema uitgelegd worden. Globaal bestaat een profilometer uit drie grote onderdelen, namelijk een scan-eenheid, een elektronica-eenheid en een PC-eenheid. De scan-eenheid bestaat uit een mechanische interface waarin het monster geplaatst wordt en een naald (stylus) op het monsteroppervlak kan gebracht worden. Bij verschuiven van de monsterhouder beweegt de naald op en neer volgens de topografie van het monsteroppervlak. De verticale bewegingen van de naald worden elektrisch gemeten en omgezet naar een digitaal signaal in de elektronica-eenheid, waarna verdere verwerking van de verkregen data kan uitgevoerd worden door middel van de PC-eenheid.

Hoewel profilometrie nog steeds de standaardtechniek is voor oppervlakteprofilering en een hoge precisie biedt, dient toch gewezen te worden op een belangrijk nadeel van de methode, namelijk de invloed van de naaldgeometrie op het verkregen oppervlakteprofiel. De geometrie van de gebruikte naald kan het immers in bepaalde gevallen fysisch onmogelijk maken om de oppervlaktetopografie van het monster te volgen. Op deze wijze kunnen soms profielen verkregen worden die eerder de geometrie van de naald weerspiegelen dan deze van het monsteroppervlak. Dit wordt verduidelijkt in figuur 2.10, waar een doorsnede van een laser ablatie krater met een diameter en een diepte van 120 μm wordt voorgesteld (de figuur werd op schaal getekend – 200x vergroot).

In dit werk werd gebruik gemaakt van een Dektak-8 stylus profilometer. De naald heeft een 60° conisch verloop vanaf de punt tot de staafdiameter van 500 μm is bereikt (tevens op schaal getekend in figuur 2.10).



Figuur 2.10: Invloed van de naaldgeometrie op de accuratesse van de verkregen oppervlaktestructuren bij gebruik van stylus profilometrie

REFERENTIES

[Anicich, 1993]

V.G. Anicich, *AP J. Suppl. Ser.*, 1993, **84**, 215.

[Bandura, 2000]

D.R. Bandura, V.I. Baranov and S.D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 921.

[Bandura, 2001]

D.R. Bandura, V.I. Baranov, S.D. Tanner, *Fresenius J Anal Chem*, 2001, **370**, 454.

[Bandura, 2002]

D.R. Bandura, V.I. Baranov and S.D. Tanner, *J Am Soc Mass Spectrom*, 2002, **13**, 1176.

[Baranov, 1999]

V.I. Baranov and S.D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1133.

[Busch, 1988]

K.L. Busch, G.L. Glish and S.A. McLuckey, *Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, 1988, VCH, New York, USA.

[Carey, 1992]

J.M. Carey and J.A. Caruso, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1992, **23**, 397.

[Chi, 2004]

T. Chi, *The Fundamentals of Stylus Profiling*, 2004 (www. Veeco.com).

[De Wannemacker, 2001]

G. De Wannemacker, *doctoraatsthesis*, 2001, Universiteit Gent.

[Douglas, 1989]

D.J. Douglas, *Can. J. Spectroscopy*, **34**, 38.

[Eiden, 1997]

G.C. Eiden, D.J. Barinaga and D.W. Koppenaal, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 37.

[Evans, 1995]

E.H. Evans, J.J. Giglio, T.M. Castellano and J.A. Caruso, *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*, 1995, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[Goodhew, 2001]

P.J. Goodhew, *Electron Microscopy and Analysis*, 2001, Taylor and Francis, London, UK.

[Gray, 1985]

A. Gray, *Analyst*, 1985, **110**, 551.

[Günther, 1997]

D. Günther, R. Frischknecht, C.A. Heinrich and H. Kahlert, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 939.

[Hayat, 1978]

M.A. Hayat, *Introduction to Biological Scanning Electron Microscopy*, 1978, University Park Press, Baltimore.

[Hattendorf, 2000]

B. Hattendorf and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1125.

[Microlas, 2001]

MicroLas lasersystem, *Users guide GeoLas 200M Optical Subsystem*, 2001.

[Moens, 2001]

L.J. Moens, F.F. Vanhaecke, D.R. Bandura, V.I. Baranov and S.D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 991.

[O'Connor, 1999]

G. O'Connor and E.H. Evans, *Fundamental aspects of ICP-MS*, in *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its applications*, (ed.) S.J. Hill, 1999, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 119.

[Riondato, 2000]

J. Riondato, *doctoraatsthesis*, 2000, Universiteit Gent.

[Rowan, 1989]

J.T. Rowan and R.S. Houk, *Appl. Spectrosc.*, 1989, **46**, 976.

[Russo, 2002]

R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez and S.S. Mao, *Talanta*, 2002, **57**, 425.

[Tanner, 1999,a]

S.D. Tanner and V.I. Baranov, *At. Spectrosc.*, 1999, **20**, 45.

[Tanner, 1999,b]

S.D. Tanner and V.I. Baranov, *J Am Soc Mass Spectrom*, 1999, **10**, 1083.

[Tanner, 2002]

S.D. Tanner, V.I. Baranov and D.R. Bandura, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57**, 1361.

[Turner, 1997]

P. Turner, T. Merren, J. Speakman and C. Haines, *Interface studies in the ICP-mass spectrometer*, in *Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications*, (ed.) G. Holland and S.D. Tanner, 1997, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 28.

[Turner, 1998]

P.J. Turner, D.J. Mills, E. Schröder, G. Lapitajs, G. Jung, L.A. Iacone, D.A. Haydar and A. Montaser, *Instrumentation for low- and high-resolution ICPMS*, in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, (ed.) A. Montaser, 1998, Wiley-VCH, New York, USA, 421.

[Vanhaecke, 2000]

F. Vanhaecke, *Cursus Anorganische Massaspektrometrie*, 2000, Universiteit Gent.

[Verstraete, 2003]

M. Verstraete, *doctoraatsthesis*, 2003, Universiteit Gent.

[Wells, 1974]

O.C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, 1974, McGraw-Hill Book Company, New York, USA.

[Zworykin, 1942]

V.K. Zworykin, J. Hillier and R.L. Snyder, *ASTM Bull.*, 1942, **117**, 15.

Bepaling van (ultra)sporen
Fe in AgNO_3 -oplossingen

3.1. INLEIDING

Reeds gedurende verschillende tientallen jaren worden traditionele fotografische films (AgX) in grote hoeveelheden geproduceerd op industriële schaal. Tijdens deze periode is veel onderzoek gevoerd met als doel een duidelijk inzicht te verkrijgen in de beeldvormingsmechanismen en de fotochemie van de zilverhaliden. Zo werd vastgesteld dat het toevoegen van bepaalde sporenelementen, zoals bv. Au, Ir, Rh, S, Se en Te, de karakteristieken van de fotografische materialen kan verbeteren en hun gevoeligheid voor bepaalde golflengtes kan beïnvloeden [Eachus, 1989; Eachus, 1991; Mikhailov, 1991; Oikawa, 1997; Marchetti, 1992]. Uit de literatuur blijkt echter dat ook andere elementen, aanwezig als contaminant, een invloed kunnen uitoefenen op het beeldvormingsproces. Dergelijke effecten werden reeds aangetoond voor Cd en Pb [Marchetti, 1992], maar er kan aangenomen worden dat ook andere elementen een invloed zullen hebben, bv. Fe. Er werd immers vastgesteld dat variërende Fe concentraties aanleiding geven tot variaties in de gevoeligheid van de fotografische materialen [Agfa, 2003] en het is dan ook van groot belang om het productieproces te controleren en steeds materialen te produceren met gelijkaardige eigenschappen. Om relevante conclusies te kunnen trekken in verband met de invloed van het Fe-gehalte op de kwaliteit van de films, zijn betrouwbare analyseresultaten noodzakelijk, maar voor Fe waren deze niet voorhanden. Het vinden van een geschikte analysemethode voor de bepaling van Fe in een zware Ag-matrix is immers niet voor de hand liggend, omdat moet voldaan worden aan een aantal vereisten:

- *Extreme gevoeligheid en een hoge analysesnelheid*

In de wereld van de fotografie is het gekend dat zeer lage gehalten aan bepaalde elementen reeds een grote invloed kunnen uitoefenen op de beeldvorming en er dient dan ook gestreefd te worden naar een totale concentratie aan contaminanten beneden het $\mu\text{g.g}^{-1}$ niveau. Vermits verscheidene componenten additief kunnen werken, mogen de individuele contaminantconcentraties zich dus slechts op het ng.g^{-1} niveau bevinden en een uiterst gevoelige analysetechniek is dan ook vereist. Tevens moet de analysesnelheid voldoende hoog zijn, omdat de techniek dient aangewend te worden voor de kwaliteitscontrole van fotografische materialen in een

industriële omgeving. Krystek en Heumann [Krystek, 1999, a] vergeleken verschillende massaspectrometrische methodes en stelden vast dat ICPMS uitermate geschikt was voor de accurate en snelle analyse van fotografische materialen.

- *Mogelijkheid om af te rekenen met de zware Ag-matrix*

De AgNO₃-oplossingen die gebruikt worden als grondstof bij de productie van fotografische film, bevatten een Ag-concentratie van ongeveer één kg.L⁻¹. Introductie van dergelijke hoge concentraties in het ICPMS instrument zou aanleiding geven tot sterke signaalonderdrukking en onomkeerbare geheugeneffecten. Zeer sterke verdunning van de monsteroplossingen zou een oplossing voor dit probleem kunnen bieden. Verdunning heeft echter een nadelige invloed op de detectielimieten en aangezien Fe concentraties verwacht worden op het ng.g⁻¹ niveau, werd geopteerd voor een alternatieve strategie, namelijk het verwijderen van Ag uit de oplossing door neerslaan als een zilverhalogenide (AgCl of AgBr). Omdat hierbij de kans bestaat op coprecipitatie van sporen Fe, zou het gebruik van traditionele kalibratiemethodes (bv. externe kalibratie) aanleiding kunnen geven tot foutieve analyseresultaten. Daarom werd in dit werk isotopendilutie aangewend voor het verkrijgen van accurate resultaten. Het belangrijkste voordeel van deze kalibratietechniek bestaat erin dat – van zodra isotopisch evenwicht ingesteld is – verliezen van het analietelement geen invloed meer hebben op het analytisch resultaat [Heumann, 1988].

- *Mogelijkheid om af te rekenen met spectrale interferenties*

Hoewel reeds betrouwbare analysemethoden werden ontwikkeld en beschreven voor verschillende sporenelementen in fotografisch materiaal (bv. Ru, Ir, Rh, Pb en Cd [Vanhaecke, 1998; Hu, 1999; Krystek, 1999, a; Krystek, 1999, b]), was dit nog niet het geval voor Fe. De bepaling van Fe door middel van ICPMS wordt immers gehinderd door spectrale overlap van de analietsignalen met deze van Ar-, Ca en Cl-gebaseerde moleculaire ionen. Door continue evolutie binnen de ICPMS-wereld zijn echter vandaag de dag verschillende ICPMS-instrumenten beschikbaar die toelaten af te rekenen met deze spectrale interferenties en die accurate bepaling van Fe in moeilijke matrices mogelijk maken. In dit werk

werden een aantal van deze mogelijkheden bestudeerd en werden de voor- en nadelen ervan systematisch geëvalueerd (paragraaf 3.2.).

3.2. Fe-ISOTOPENANALYSE

Zoals reeds werd aangehaald in paragraaf 3.1., dient isotopendilutie aangewend te worden als kalibratietechniek voor de bepaling van Fe in AgNO₃-oplossingen. Bij isotopendilutie voegt men een nauwkeurig gekende hoeveelheid van een spike (een standaardoplossing van het te bepalen element maar met een isotopische samenstelling die sterk verschilt van de natuurlijke) toe aan een gekende hoeveelheid van het monster. Nadat isotopisch evenwicht ingesteld is, kan uit de meting van de isotopische samenstelling van het monster, de spike en het mengsel monster/spike en uit de kennis van de genomen hoeveelheden monster en spike, de elementconcentratie berekend worden. Het is duidelijk dat accurate en precieze resultaten slechts kunnen bekomen worden indien de isotopische samenstelling van de verschillende oplossingen ook accuraat en precies kan bepaald worden. In dit werk werd dan ook de nodige aandacht besteed aan het kiezen van de meest geschikte procedure voor het bepalen van Fe-isotopenverhoudingen.

3.2.1. Inleiding

Traditioneel gezien wordt voor de bepaling van isotopenverhoudingen gebruik gemaakt van thermische ionisatie massaspectrometrie (TIMS). Deze techniek wordt immers gekenmerkt door een uitstekende precisie en bovendien treedt er relatief weinig hinder op van spectrale interferenties omdat het targetelement vooraf dient afgescheiden te worden van de matrix [Heumann, 1988]. Afhankelijk van het aangewende type TIMS apparaat, worden externe Fe isotopenverhoudingsprecisies gerapporteerd van $\leq 0,1\%$ (traditionele TIMS) tot zelfs $0,01\%$ bij gebruik van multi-collector TIMS apparatuur [Beard, 1999; Johnson, 1999; Walczyk, 1997, a; Walczyk, 1997, b]. Ondanks deze uitstekende precisies groeit echter toch de nood aan alternatieve analysemethodes. Om een efficiënte thermische ionisatie te bekomen moet het targetelement immers geïsoleerd worden, wat een tijdrovende procedure is en zeker als een belangrijk nadeel van TIMS dient beschouwd te worden.

In vergelijking met TIMS wordt ICPMS gekarakteriseerd door een eenvoudigere monsterintroductie en een hogere sample throughput, maar helaas ook door een slechtere isotopenverhoudingsprecisie (tenzij gebruik gemaakt wordt van multi-collector apparatuur). Een bijkomend probleem voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen is het optreden van spectrale interferenties. De isobare nucliden en de meest voorkomende moleculaire ionen die de accurate bepaling van Fe door middel van ICPMS verhinderen, zijn weergegeven in tabel 3.1.

Tabel 3.1: Fe-isotopen en isobare nucliden van andere elementen met hun natuurlijke isotopische abundantie [Rosman, 1999], en de meest voorkomende Ar-, Ca en Cl-bevattende moleculaire ionen die de accurate bepaling van Fe verhinderen. De massaresolutie R (10% 'valley' definitie) die noodzakelijk is om het signaal voor het analietelement te scheiden van dit voor het interfererend ion is aangegeven.

	⁵⁴ Fe (5,85%)	⁵⁶ Fe (91,8%)	⁵⁷ Fe (2,12 %)	⁵⁸ Fe (0,28%)
Isobaar nuclide – R	⁵⁴ Cr ⁺ (2,36%) - 73900			⁵⁸ Ni ⁺ (68,1%) - 28000
Ar-bevattend moleculair ion – R	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺ -2090 ³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺ -2990 ³⁶ Ar ¹⁸ O ⁺ -1990	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ -2500	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH ⁺ -1920	⁴⁰ Ar ¹⁸ O ⁺ -2050
Ca-bevattend moleculair ion - R		⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ -2480	⁴⁰ Ca ¹⁶ OH ⁺ - 1900	⁴⁰ Ca ¹⁸ O ⁺ -2040 ⁴² Ca ¹⁶ O ⁺ -2860
Cl-bevattend moleculair ion - R	³⁷ Cl ¹⁶ OH ⁺ -1860			²³ Na ³⁵ Cl ⁺ -2290

Vermits Ar gebruikt wordt als plasmagas bij ICPMS, zijn de Ar-gebaseerde moleculaire ionen altijd aanwezig (onafhankelijk van het type monster dat dient geanalyseerd te worden). Voor bepaalde monsters kunnen echter bijkomende problemen ontstaan door de aanwezigheid van hoge concentraties aan Ca, Cl, Cr en/of Ni.

Ondanks al deze problemen hebben toch reeds vele onderzoekers pogingen ondernomen om Fe-isotopenverhoudingen te bepalen door middel van ICPMS. Hierbij werd gebruik gemaakt van een grote verscheidenheid aan methodes, zowel qua monstervoorbereiding, qua monsterintroductiesysteem als qua type ICPMS apparaat. Voor een meer uitgebreide bespreking wordt verwezen naar

het manuscript van Vanhaecke et al. [Vanhaecke, 2002]. In het algemeen kan gesteld worden dat in alle aangehaalde werken veel aandacht besteed werd aan de spectrale interferenties te wijten aan de aanwezigheid van isobare nucliden van andere elementen en van Ar-gebaseerde moleculaire ionen, maar in geen enkel geval werd de invloed van grote hoeveelheden Ca en/of Cl in de monsteroplossingen nagegaan. Een belangrijke doelstelling van dit werk is dan ook het ontwikkelen van een meer universele methode voor de accurate en precieze bepaling van Fe-isotopenverhoudingen, die kan aangewend worden voor een grote verscheidenheid van analytische problemen. Daartoe werden de voor- en nadelen onderzocht van verschillende analysestrategieën, namelijk het gebruik van hoge massaresolutie, cool plasma condities, aërosoldesolvatatie en chemische resolutie in een dynamische reactiecel.

3.2.2. Experimenteel

3.2.2.1. Instrumentele instellingen en meetparameters

Voor de evaluatie van de mogelijkheden van ICP-massaspectrometrie voor de accurate en precieze bepaling van Fe-isotopenverhoudingen, werd in dit werk gebruik gemaakt van twee verschillende types ICPMS apparaten, nl. een Finnigan MAT Element dubbel-focuserende sector-veld ICP-massaspectrometer en een Perkin Elmer Sciex Elan DRC*Plus* quadrupoolgebaseerde ICP-massaspectrometer. Aërosoldesolvatatie werd mogelijk gemaakt door het gebruik van het CETAC Aridus monsterintroductiesysteem. Tabel 3.2 geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de reactiegasdebieten werden weergegeven zoals ze afgelezen werden van de mass flow controller, die gekalibreerd is voor Ar. Voor het bekomen van de werkelijke gasdebieten, dienen deze waarden vermenigvuldigd te worden met een geschikte correctiefactor (zie tabel 2.1 – hoofdstuk 2), nl. 0,71 voor CO, 0,56 voor NH₃ en 0,72 voor N₂.

Tabel 3.2: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen*

PERKIN ELMER SCIEX ELAN DRCPlus	
<i>Instrumentele instellingen</i>	
Monsteraanzuignelheid	1 mL.min ⁻¹
Temperatuur van de verstuiverkamer	omgevingstemperatuur
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	17 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuivergas	1 L.min ⁻¹
Lensspanning	Geoptimaliseerd voor maximale I (⁵⁶ Fe ⁺)
Reactiegassen	CO, NH ₃ en N ₂
Reactiegasdebieten	Geoptimaliseerd voor een maximale signaal-tot-achtergrond verhouding
RPa	0
RPq	0,45 of 0,67
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	Peak hop
Dwell time	2 ms (m/z=56), 8 ms (m/z=54), 14 ms (m/z=57) en 34 ms (m/z=58)
Points / spectral peak	1
Meettijd / replicate	60 s
Aantal replicates	5
FINNIGAN MAT ELEMENT	
<i>Instrumentele instellingen</i>	
Monsteraanzuignelheid	1 mL.min ⁻¹
Temperatuur van de verstuiverkamer	4 °C
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	13 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,1 L.min ⁻¹
Verstuivergas	0,85-0,95 L.min ⁻¹
Lensspanningen	Geoptimaliseerd voor maximale I (⁵⁶ Fe ⁺)
Massaresolutie	3000
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	E-scan (constant B-veld)
Massavenster	20 %
Dwell time	1 ms
Points / spectral peak	100
Meettijd / replicate	90 s
Aantal replicates	5

3.2.2.2. Reagentia

In alle experimenten werd gebruik gemaakt van hoogzuivere reagentia. Water werd gedeïoniseerd en verder gezuiverd met behulp van een Millipore Milli-Q waterzuiveringssysteem. Alle verdunningen werden gemaakt met 0,14 M HNO₃ dat bereid werd uitgaande van een 14 M HNO₃-oplossing, door verdunning met Milli-Q water. Deze 14 M HNO₃-oplossing werd vooraf gezuiverd door sub-boiling destillatie in kwartsapparatuur.

Voor het bereiden van Fe-standaardoplossingen werd uitgegaan van een commercieel beschikbare 1 g.L⁻¹ mono-element stockoplossing (Merck, Duitsland), vermits deze geen meetbaar verschil in isotopische samenstelling vertoonde ten opzichte van de IRMM-014 Fe isotopische standaard (IRMM, België). De invloed van de aanwezigheid van Ca en Cl in de monsteroplossingen op de accuratesse van de gemeten Fe-isotopenverhoudingen kon nagegaan worden door toevoeging van een gekende hoeveelheid hoogzuiver Ca of Cl. Hierbij werd respectievelijk uitgegaan van een 1 g.L⁻¹ mono-element Ca stockoplossing (Merck, Duitsland) en van ultrazuiver NaCl (Merck, Duitsland).

De performantie van de geselecteerde analysemethodes voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen in zware matrices, werd gevalideerd door het uitvoeren van een Fe isotopische analyse in menselijk referentieserum. Hiervoor werd gebruik gemaakt van het tweede generatie referentieserum dat in 1988 geproduceerd werd door Versieck et al. [Versieck, 1988]. In dit referentieserum, dat onder gevriesdroogde vorm verkrijgbaar is, werden de concentraties van 14 spoorelementen gecertificeerd. Reconstitutie van het serum was mogelijk door toevoegen van 6 mL Milli-Q water aan 0,5 g poedervormig materiaal. Het bekomen serum werd nadien verdund met 0,14 M HNO₃ tot de gewenste Fe-concentratie (20-voudige verdunning voor analyse met DRC-ICPMS en 10-voudige verdunning voor analyse met sector-veld ICPMS bij hogere massaresolutie). Wegens de zware matrix werd ervoor geopteerd om aan de blanco- en standaardoplossingen een aantal componenten toe te voegen om de serummatrix na te bootsen ("matrix-matching"). Hiervoor werd gebruik gemaakt van de hogervermelde Ca-stockoplossing, hoogzuiver NaCl (UCB, België) en albumine (fraction V, source: rabbit blood, US Biochemical Corporation, USA). De reactiegassen aangewend in dit werk, nl. NH₃ (99,995%

zuiverheid), CO (99,997% zuiverheid) en N₂ (99,9999% zuiverheid) werden aangekocht bij Air Liquide (België).

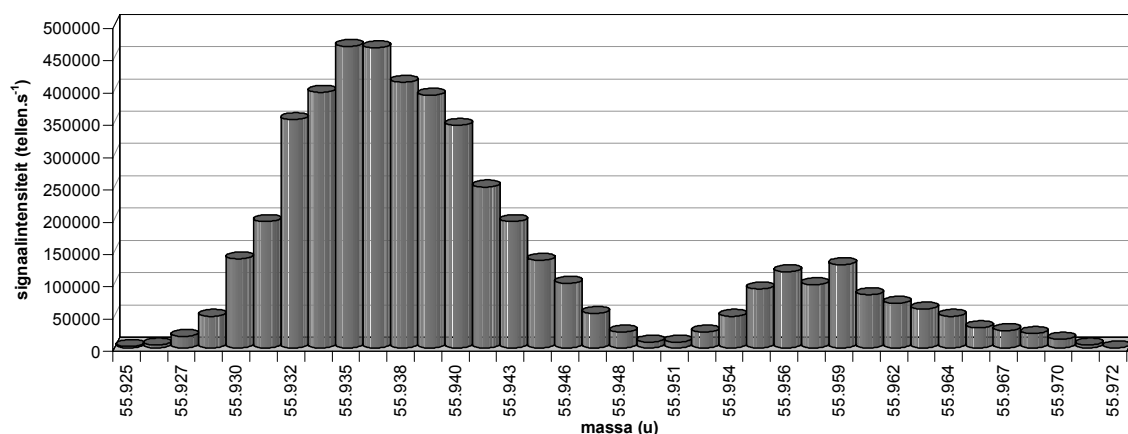
3.2.3. Het bestrijden van spectrale overlap

3.2.3.1. Gebruik van een hogere massaresolutie met behulp van sectorveld ICPMS (SF-ICPMS)

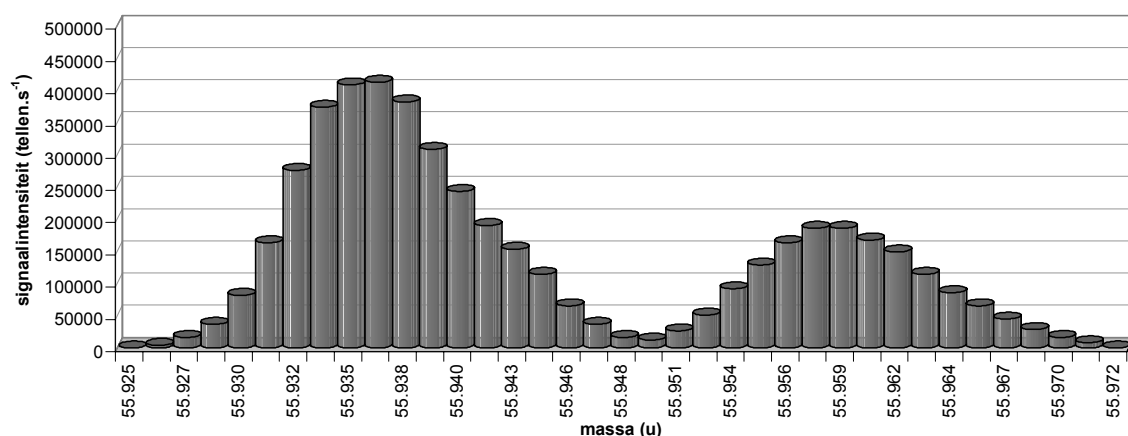
De minimale massaresolutie nodig voor het scheiden van de Fe⁺-analiëtionen van de Ar-, Ca en Cl-gebaseerde moleculaire ionen die dezelfde nominale massa vertonen (berekend uitgaande van gelijke signaalintensiteiten voor de target- en interfererende ionen), is weergegeven in tabel 3.1. Hieruit is duidelijk dat een resolutie-instelling van $R = 3000$ volstaat om de analiëtsignalen te scheiden van deze van de interfererende moleculaire ionen.

Voor het verhinderen van de spectrale overlap van de analiëtsignalen met deze van de isobare nucliden (⁵⁴Cr en ⁵⁸Ni) is echter een veel hogere massaresolutie vereist, die niet haalbaar is met de momenteel beschikbare sectorveld ICPMS apparatuur. Wegens de zeer lage abundantie van ⁵⁸Fe (0,28%) en het gebruik van cones bestaande uit Ni, bestaat dus de mogelijkheid dat het signaal van ⁵⁸Fe⁺ verhoogd is ten gevolge van de aanwezigheid van ⁵⁸Ni⁺. De verder weergegeven resultaten voor ⁵⁸Fe moeten dan ook steeds met de nodige voorzichtigheid behandeld worden en indien mogelijk wordt ervoor geopteerd gebruik te maken van de meer abundante Fe-isotopen, nl. ⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe en ⁵⁷Fe.

Ter illustratie worden in figuur 3.1 massaspectra weergegeven bij $m/z = 56$ voor twee oplossingen, nl. enerzijds een oplossing van 200 µg.L⁻¹ Fe (figuur 3.1a) en anderzijds een oplossing van 200 µg.L⁻¹ Fe waaraan 10 mg.L⁻¹ Ca werd toegevoegd (figuur 3.1b). Analoge figuren werden opgenomen voor $m/z = 54$, 56, 57 en 58 voor oplossingen van respectievelijk 200 µg.L⁻¹ Fe, 200 µg.L⁻¹ Fe + 10 mg.L⁻¹ Ca en 200 µg.L⁻¹ Fe + 1 g.L⁻¹ NaCl. Integratie van de piekoppervlaktes voor beide geresolveerde pieken levert een idee omtrent de bijdrage van de moleculaire ionen tot de totale signaalintensiteit bij gebruik van lage massaresolutie. De resultaten bekomen bij dergelijke berekeningen zijn weergegeven in tabel 3.3.



Figuur 3.1a: Massaspectrum met de signalen voor $^{56}\text{Fe}^+$ (links) en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ (rechts) onder standaardomstandigheden (hot plasma) – $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe standaard



Figuur 3.1b: Massaspectrum met de signalen voor $^{56}\text{Fe}^+$ (links) en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ + ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (rechts) onder standaardomstandigheden (hot plasma) – $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe + 10mg.L^{-1} Ca standaard

In de aanwezigheid van grote hoeveelheden Ca in de monsteroplossing neemt de spectrale interferentie op $^{56}\text{Fe}^+$, $^{57}\text{Fe}^+$ en $^{58}\text{Fe}^+$ duidelijk toe en dit verschijnsel is het meest uitgesproken voor $^{57}\text{Fe}^+$, wat wijst op een sterke hydroxidevorming.

Bij toevoegen van NaCl aan de Fe oplossing worden bijkomende spectrale interferenties verwacht voor $^{54}\text{Fe}^+$ en $^{58}\text{Fe}^+$. Uit tabel 3.3 blijkt echter dat enkel voor $^{58}\text{Fe}^+$ de fractie van de totale signaalintensiteit die kan toegewezen worden aan spectrale overlap door Cl-bevattende moleculaire ionen belangrijk is, terwijl deze voor $^{54}\text{Fe}^+$ kan verwaarloosd worden. Wegens de geringe invloed van de NaCl-matrix op de signaalintensiteit voor $^{54}\text{Fe}^+$ en de reeds eerder vermelde problemen met de bepaling van ^{58}Fe (lage abundantie en ^{58}Ni interferentie)

werd besloten om de studie van de spectrale overlap te wijten aan Cl-bevattende moleculaire ionen in dit werk tot een minimum te beperken.

Tabel 3.3: *Fractie van de totale signaalintensiteit (voor 200 µg.L⁻¹ Fe) die kan toegewezen worden aan spectrale overlap te wijten aan Ar-bevattende moleculaire ionen (0,14 M HNO₃), Ar- en Ca-bevattende moleculaire ionen (10 mg.L⁻¹ Ca) of Ar- en Cl-bevattende moleculaire ionen (1 g.L⁻¹ NaCl).*

0,14 M HNO₃	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe
Standaardomstandigheden	23,7 %	18,0 %	16,9 %	11,9 %
Cool plasma omstandigheden	2,9 %	~ 0	26,7 %	12,4 %
Aerosoldesolvatie	31,7 %	1,7 %	6,1 %	0,2 %
DRC-NH ₃ (0,75 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45)	0,3 %	0,2 %	0,3 %	1,1 %
DRC-CO (0,35 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45)	0,1 %	0,1 %	0,1 %	1,8 %
DRC-N ₂ (0,45 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45)	0,4 %	0,2 %	0,5 %	4,1 %
10 mg.L⁻¹ Ca	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe
Standaardomstandigheden	24,0 %	31,7 %	71,1%	36,7 %
Cool plasma omstandigheden	4,6 %	2,5 %	99,5 %	97,8 %
Aerosoldesolvatie	26,4 %	1,3 %	8,2 %	0,2 %
DRC-NH ₃				
0,75 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45	0,3 %	3,5 %	93,9 %	14,3 %
0,65 mL.min ⁻¹ -RPq 0,67	2,5 %	2,9 %	10,3 %	14,5 %
DRC-CO				
0,35 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45	0,8 %	3,4 %	51,7 %	23,2 %
0,60 mL.min ⁻¹ -RPq 0,67	0,9 %	1,2 %	8,5 %	52,3 %
DRC-N ₂				
0,45 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45	4,8 %	5,0 %	78,6 %	18,8 %
0,70 mL.min ⁻¹ -RPq 0,67	2,8 %	1,8 %	9,7 %	30,8 %
1 g.L⁻¹ NaCl	⁵⁴ Fe	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁵⁸ Fe
Standaardomstandigheden	28,0 %	24,3 %	17,6 %	62,4 %
DRC-NH ₃ (0,75 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45)	0,3 %	0,3 %	0,3 %	3,7 %
DRC-CO (0,35 mL.min ⁻¹ -RPq 0,45)	0,09 %	0,08 %	0,1 %	3,5 %

Door de mogelijkheid van sector-veld ICPMS om de signalen van de targetionen en deze van de interfererende ionen van elkaar te onderscheiden, werden reeds

vele accurate bepalingen van Fe in complexe matrices en op uiteenlopende concentratieniveaus mogelijk gemaakt. Zo werd SF-ICPMS ondermeer succesvol ingezet voor de bepaling van Fe in menselijk serum [Riondato, 1997], in bodemonsters [Latkoczy, 2000], en in water, urine, weefsels en rotsmonsters [Townsend, 2000].

Ondanks deze successen zijn er toch meerdere redenen waarom het ook nuttig is andere mogelijke analysemethoden te bestuderen. Het aantal sector-veld ICP-massaspectrometers dat wereldwijd beschikbaar is (enkele honderden), is immers nog steeds beduidend kleiner dan het aantal ICPMS apparaten uitgerust met een quadrupoolmassaspectrometer (duizenden). Dit is hoofdzakelijk te wijten aan het grote prijsverschil tussen beide types instrumenten (\pm factor 2) en aan de beperkte stabiliteit van de massakalibratie, typerend voor de eerste (1990-1995) en tweede (1995-2000) generatie sector-veld apparaten. Bovendien gaat een toename in massaresolutie gepaard met een afname in ionentransmissie-efficiëntie (ongeveer één grootte-orde bij overgang van $R = 300$ naar $R = 3000$ en een additionele grootte-orde bij overgang van $R = 3000$ naar $R = 7500$) [Moens, 1995] en een verandering van de piekvorm (van pieken met een afgevlakte top naar eerder driehoekige pieken). Beide verschijnselen hebben een negatieve invloed op de precisie waarmee isotopenverhoudingen kunnen bepaald worden met behulp van sector-veld ICP-massaspectrometrie.

3.2.3.2. Cool plasma condities

3.2.3.2.1. Inleiding

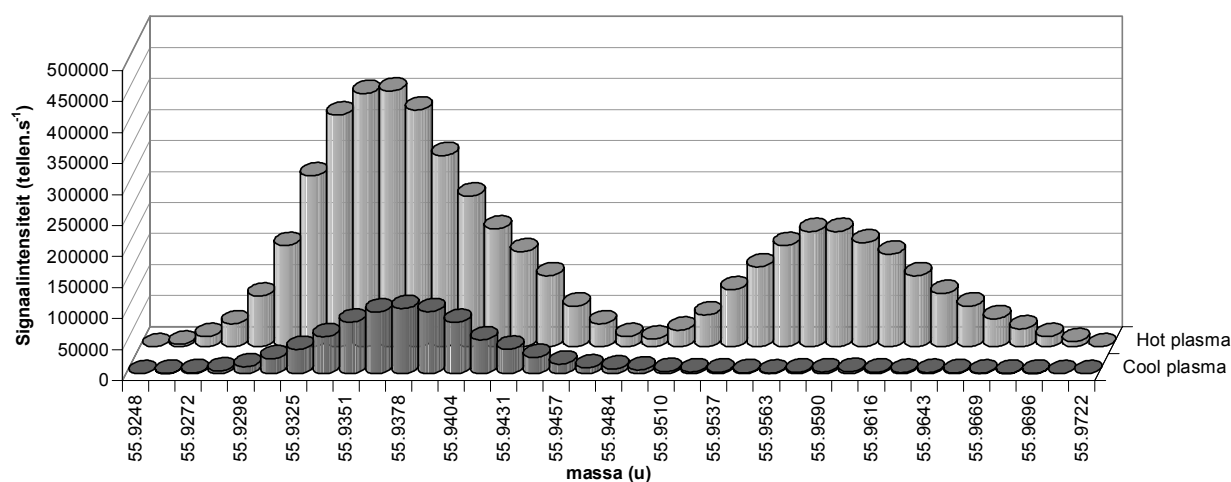
Een alternatieve methode voor het vermijden van spectrale interferenties die ook kan aangewend worden bij ICPMS instrumenten uitgerust met een quadrupoolmassaspectrometer is het gebruik van cool of cold plasma condities. Deze kunnen bekomen worden door het plasma te gebruiken bij een lager vermogen (bv. 700 W i.p.v. 1200 W) en een hoger verstuivergasdebiet (bv. 1,45 L.min⁻¹ i.p.v. 0,95 L.min⁻¹). Onder deze omstandigheden treedt een drastische verandering op in de distributie van de ionaire species. Daar waar bij normale ("hot") plasma condities het massaspectrum van een blanco-oplossing hoofdzakelijk gedomineerd wordt door Ar⁺ en Ar-bevattende polyatomische ionen, treedt bij cool plasma condities een sterke intensiteitsdaling van deze

ionen op en wordt het blancospectrum overheerst door NO⁺, O₂⁺ en H₃O⁺ [Jiang, 1988; Sakata, 1994]. Er werd vastgesteld dat de argide-interferenties wellicht niet enkel in het plasma gevormd worden, maar ook door het optreden van secundaire RF-ontlading. Ideale cool plasma omstandigheden kunnen dan ook enkel bereikt worden wanneer deze secundaire RF-ontlading geminimaliseerd wordt [Tanner, 1995]. Dit is enerzijds mogelijk door het gebruik van een centraal gearde inductiespoel, of anderzijds door het plaatsen van een gearde schild tussen de inductiespoel en de toorts. Dit schild minimaliseert de capacatieve koppeling tussen de elektrische velden van de inductiespoel en het plasma, waardoor de positieve plasmapotential wordt gereduceerd en secundaire ontleding wordt verhinderd [Gray, 1986]. De metingen onder cool plasma omstandigheden in dit werk werden uitgevoerd met een ICP sector-veld massaspectrometer (Finnigan MAT Element) uitgerust met een CD1-interface. Deze interface bestaat uit een gemodificeerde toorts met een gearde Pt-schild tussen de toorts en de inductiespoel.

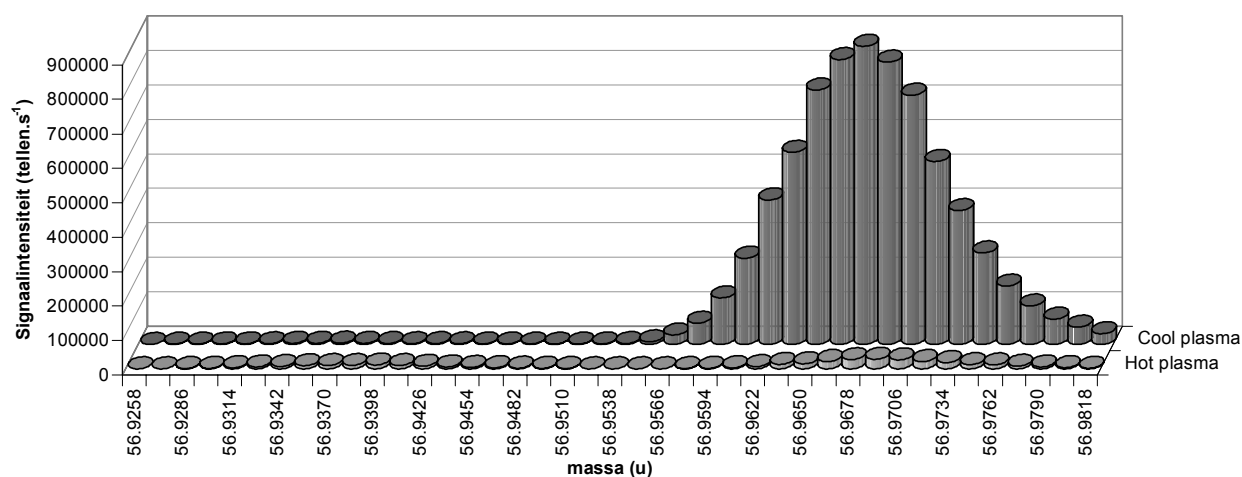
Het grote voordeel van het werken onder cool plasma omstandigheden is dat een aantal elementen bepaald kunnen worden die onder normale plasma condities spectraal geïnterfereerd zijn door Ar⁺ en Ar-bevattende polyatomische ionen (bv. ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ – interferentie op ⁵⁶Fe⁺). Anderzijds is het wel zo dat elementen met een hoge ionisatie-energie minder efficiënt geïoniseerd worden en dat andere polyatomische ionen (bv. oxide-ionen) in grotere mate kunnen gevormd worden. Er werd tevens vastgesteld dat matrixeffecten sterker uitgesproken zijn, zodat cool plasma het meest succesvol wordt toegepast bij de analyse van redelijk zuivere monsters.

3.2.3.2.2. Gebruik van cool plasma voor de bepaling van Fe

Voor het bekomen van een minimale Ar-interferentie/Fe⁺ - verhouding werden in eerste instantie het verstuivergasdebiet en het RF vermogen geoptimaliseerd. Ideale cool plasma omstandigheden werden verkregen bij een vermogen van 650 W en een verstuivergasdebiet van 1,45 L.min⁻¹. Om meer inzicht te verkrijgen in de mogelijkheden van deze methode werden bij R = 3000 massaspectra opgenomen analoog aan deze in figuur 3.1 voor m/z=54, 56, 57 en 58 en werden telkens de piekoppervlaktes voor de geresolveerde pieken geïntegreerd. De resultaten van deze experimenten worden weergegeven in tabel 3.3.



Figuur 3.2a: Massaspectrum met de signalen voor $^{56}\text{Fe}^+$ (links) en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+ + ^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (rechts) onder hot en cool plasma omstandigheden – $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe + 10mg.L^{-1} Ca standaard



Figuur 3.2b: Massaspectrum met de signalen voor $^{57}\text{Fe}^+$ (links) en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+ + ^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ (rechts) onder hot en cool plasma omstandigheden – $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe + 10mg.L^{-1} Ca standaard

Hieruit blijkt dat voor ^{54}Fe en ^{56}Fe de bijdrage van de Ar-interferenties zeer sterk kan gereduceerd worden, terwijl voor ^{58}Fe de situatie gelijk blijft en deze voor ^{57}Fe enigszins wordt verslechterd. Wanneer echter een grote hoeveelheid Ca toegevoegd wordt aan de oplossingen, is het duidelijk dat de interfererende moleculaire ionen op $m/z=57$ en 58 bij lage resolutie een veel grotere bijdrage zouden leveren tot de totale signaalintensiteit dan onder normale (hot) plasma omstandigheden. De oorzaak van de toegenomen interferentie op $m/z=58$ kon moeilijk geïdentificeerd worden. Voor $m/z=57$ daarentegen is de toename vrijwel zeker te wijten aan de vorming van CaOH^+ . Omdat voor de meeste elementen de MO^+/MOH^+ -verhouding > 1 , zou in eerste instantie dan ook een belangrijke bijdrage kunnen verwacht worden van CaO^+ tot de signaalintensiteit

bij $m/z=56$. Uit figuur 3.2 en tabel 3.3 blijkt echter dat dit niet het geval is onder cool plasma condities. Terwijl de verhouding $(ArO^+ + CaO^+) / (ArOH^+ + CaOH^+) \sim 7$ voor normale (hot) plasma omstandigheden, daalt deze tot $\sim 0,003$ voor cool plasma condities. Analoge bevindingen werden ook reeds gerapporteerd door andere auteurs [Park, 1997; Wollenweber, 1999].

Globaal gezien kan dan ook gesteld worden dat de voordelen van het gebruik van cool plasma condities beperkt zijn en dat deze techniek enkel nuttig is voor monsters waarin Ca afwezig is of door een geschikte monstervoorbereiding verwijderd werd.

3.2.3.3. Aërosoldesolvatie

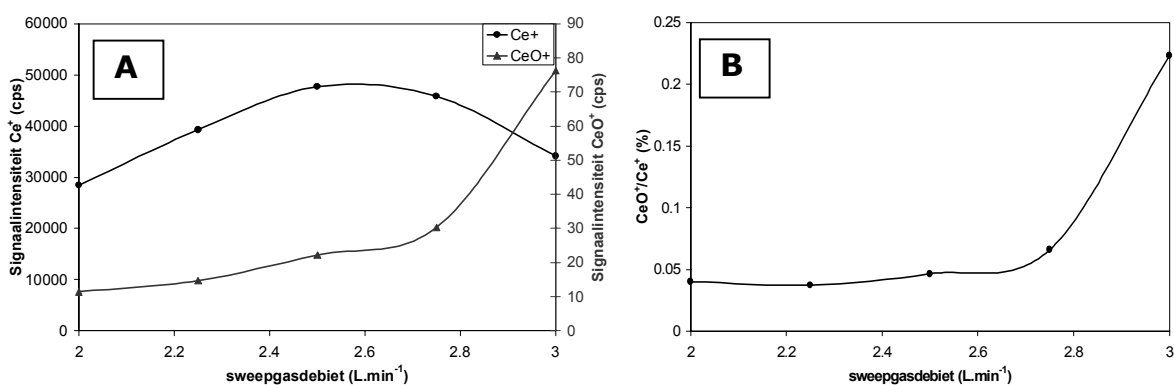
3.2.3.3.1. Inleiding

De moleculaire ionen die de accurate bepaling van Fe door middel van ICPMS hinderen, bevatten steeds een component die afkomstig is van het solvent (HNO₃/H₂O), nl. H, N of O. Indien deze componenten verwijderd (of sterk gereduceerd) kunnen worden, zou het mogelijk zijn de vorming van solventgebaseerde moleculaire ionen tot een minimum te beperken. De afgelopen jaren werden reeds vele manieren bestudeerd om dit probleem aan te pakken, bijvoorbeeld het gebruik van "droge" monsterintroductiesystemen zoals elektrothermische vervluchtiging [Park, 1987] en laser ablatie [Gray, 1985]. Anderzijds werd ook veel onderzoek verricht naar de mogelijkheden van desolvatiesystemen die (een fractie van) het solvent verwijderen uit de te analyseren oplossingen. Hierbij kan gebruik gemaakt worden van een gekoelde verstuiverkamer om de waterdampdruk te reduceren [Hutton, 1987] of van systemen waarbij het aërosol eerst door een verwarmde buis wordt geleid en de geproduceerde solventdampen nadien worden verwijderd in een condensator [Lam, 1990; Alves, 1992]. Tevens kan beroep gedaan worden op een grote verscheidenheid aan solventseparatoren, onder andere membraanseparatoren [Gustavsson, 1988; Fitzgerald, 1998; Minnich, 1998].

In dit werk werd voor de studie van de mogelijkheden van aërosoldesolvatie voor het verhinderen van spectrale interferenties het Aridus monsterintroductiesysteem aangewend, hetwelke uitgerust is met een membraandesolvatie-eenheid (figuur 2.2 – hoofdstuk 2).

3.2.3.3.2. Optimalisatie en evaluatie van het Aridus monsterinroductiesysteem

Zoals reeds beschreven werd in hoofdstuk 2 (2.1.2.2.2.), is het Aridus monsterinroductiesysteem opgebouwd uit een microconcentrische verstuiver, gecombineerd met een verwarmde verstuiverkamer (± 70 °C). Het aërosol dat de verstuiverkamer verlaat, wordt langsheen een verwarmd (± 160 °C) microporeus membraan geleid, waar de solventdampen doorheen dringen en afgevoerd worden door een Ar-gasstroom. Eén van de belangrijkste parameters die de efficiëntie van het systeem bepalen is het debiet van deze Ar-gasstroom (ook "sweepgas" genoemd). De invloed van deze parameter op het desolvatatievermogen van de Aridus, werd nagegaan door het bestuderen van de MO⁺/M⁺-verhouding voor een sterke oxidevormer, nl. Ce. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een 10 µg.L⁻¹ Ce standaardoplossing. In figuur 3.3 worden de signaalintensiteiten weergegeven voor Ce⁺ en CeO⁺ in functie van het sweepgasdebiet. Hieruit blijkt duidelijk dat het optimale sweepgasdebiet zich situeert tussen 2,25 en 2,50 L.min⁻¹. Onder deze omstandigheden is de Ce⁺ intensiteit immers hoog terwijl de CeO⁺/Ce⁺ verhouding een minimum bereikt (< 0,05 % in vergelijking met $\pm 2,5$ % zonder het gebruik van een desolvatie-eenheid).



Figuur 3.3: Invloed van het sweepgasdebiet op de signaalintensiteit voor (A) Ce⁺ en CeO⁺ en (B) de CeO⁺/Ce⁺ verhouding

Tevens werd de invloed van de verstuiverkamertemperatuur en de temperatuur van het membraan op het desolvatatievermogen onderzocht. Voor beide bleken de standaardinstellingen (verstuiverkamer ± 70 °C en de temperatuur van het membraan ± 160 °C) aanleiding te geven tot de beste resultaten. Tot slot

werden de mogelijkheden van de Aridus geëvalueerd met betrekking tot het monsterverbruik en de stabiliteit van het M⁺ signaal op korte en langere termijn. In tabel 3.4 worden de resultaten van deze studie samengevat en vergeleken met die bekomen met het standaard monsterinroductiesysteem zonder desolvatatie-eenheid.

Tabel 3.4: *Evaluatie van de eigenschappen van het Aridus monsterinroductiesysteem, uitgerust met een membraandesolvator en vergelijking met het standaard inroductiesysteem.*

	Standaard monsterinroductie	Aridus monsterinroductie
Gevoeligheid	30000 cps voor 10 ug.L ⁻¹ Ce	55000 cps voor 10 ug.L ⁻¹ Ce
CeO ⁺ / Ce ⁺	2 %	0,04%
Monsterverbruik	1 mL.min ⁻¹	0,075 mL.min ⁻¹
Stabiliteit: RSD% (n=10) korte termijn (10 minuten)	1 %	2 %
Stabiliteit: RSD% (n=10) langere termijn (4 uur)	4 %	5 %

3.2.3.3.3. Gebruik van aërosoldesolvatie voor de bepaling van Fe

Bij gebruik van een desolvatatiesysteem en na optimalisatie van een aantal kritische parameters (zoals het sweepgasdebiet), is het mogelijk de verhouding MO⁺/M⁺ drastisch te laten dalen ten opzichte van deze bekomen onder standaardcondities. Het aanwenden van deze methode voor het verhinderen van de spectrale overlap van de signalen van Fe met deze van solventgebaseerde moleculaire ionen leek dan ook veelbelovend en werd verder onderzocht. Hiertoe werden, net zoals bij de studie van de mogelijkheden van cool plasma, massaspectra opgenomen bij R = 3000 voor m/z=54, 56, 57 en 58 en werden telkens de piekoppervlaktes voor de geresolveerde pieken geïntegreerd. De resultaten in tabel 3.3 tonen duidelijk aan dat de bijdrage van de moleculaire ionen tot de totale signaalintensiteit gereduceerd wordt met één

grootte-orde voor $m/z=56$, met een factor 2-3 voor $m/z=57$ en met bijna 2 grootte-orde voor $m/z=58$. Voor de massa-tot-ladingsverhouding van 54 werd geen verbetering, maar eerder een lichte toename van de interferentie vastgesteld. Belangrijker is het echter om op te merken dat voor geen enkele van de Fe-isotopen de verhouding interferentie/ Fe^+ toeneemt wanneer een grote hoeveelheid Ca wordt toegevoegd aan de oplossing, wat wijst op een zeer efficiënte desolvatatie van het monsteraërosol.

Toch blijft onder deze omstandigheden de spectrale overlap voor $^{57}Fe^+$ vrij hoog ($\pm 10\%$), terwijl voor $^{54}Fe^+$ helemaal geen verbetering in de situatie wordt waargenomen en het niveau van overlap $\pm 30\%$ blijft. Er dient dan ook besloten te worden dat het gebruik van aërosoldesolvatatie niet krachtig genoeg is om een accurate bepaling van $^{54}Fe/^{56}Fe$ of $^{57}Fe/^{56}Fe$ isotopenverhoudingen toe te laten.

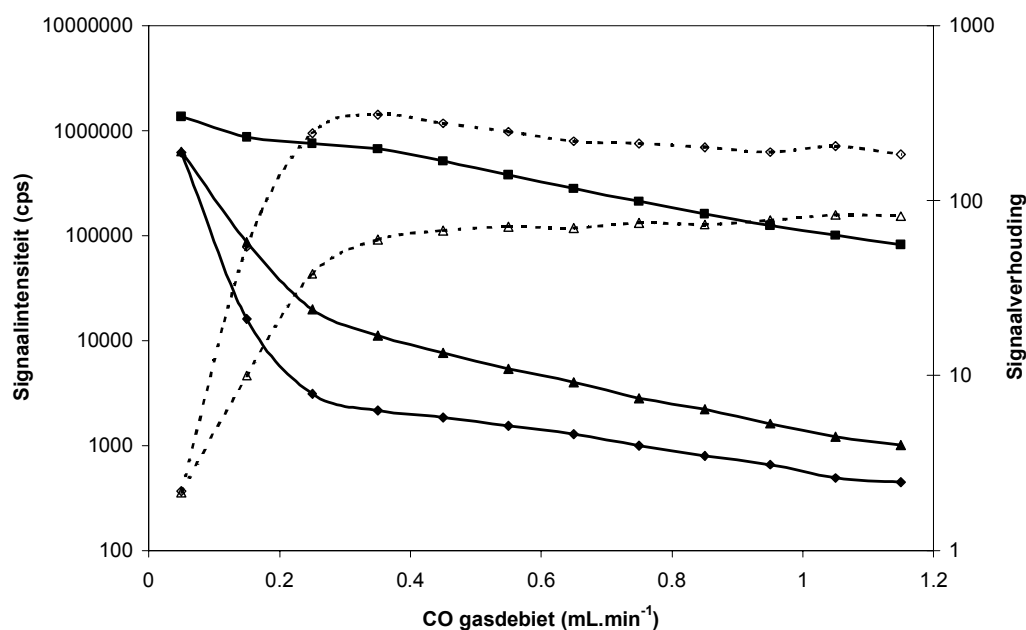
3.2.3.4. Chemische resolutie in een dynamische reactiecel (DRC)

3.2.3.4.1. Keuze van een geschikt reactiegas

Het gebruik van ion-molecule chemie in een dynamische reactiecel is een krachtig middel voor het onderdrukken van allerhande spectrale interferenties [Tanner, 1999]. Gezien het grote belang van Fe bepalingen en de problemen van spectrale overlap die ermee gepaard gaan, was dit één van de eerste problemen die aangepakt werden met behulp van DRC. Tanner et al. toonden aan dat door het gebruik van NH₃ als reactiegas de signaalintensiteit voor ArO⁺ kan gereduceerd worden met vijf grootte-orde, wat toelaat een detectielimiet te bereiken van $< 1 \text{ ng.L}^{-1}$ voor Fe [Tanner, 2000].

Koyanagi et al. [Koyanagi, 2000] bepaalden reactiesnelheden voor de reacties van Fe^+ en ArO⁺ met CO en ze stelden vast dat Fe^+ geen reactiviteit vertoont, terwijl de signaalintensiteit voor ArO⁺ gereduceerd kan worden met meer dan vier grootte-orde ten gevolge van de overdracht van een O-atoom naar CO. Op basis van andere experimenteel bepaalde reactiesnelheidsconstanten besloten deze auteurs dat ook H₂ en N₂ potentieel bieden voor het reduceren van de ArO⁺ intensiteit en dat beide gassen geen reactiviteit vertonen ten opzichte van Fe^+ . Het gebruik van H₂ is echter niet aan te raden voor de isotopische analyse van Fe vermits ArOH⁺ wordt gevormd als nevenproduct, wat op zijn beurt interfereert met het signaal van $^{57}Fe^+$.

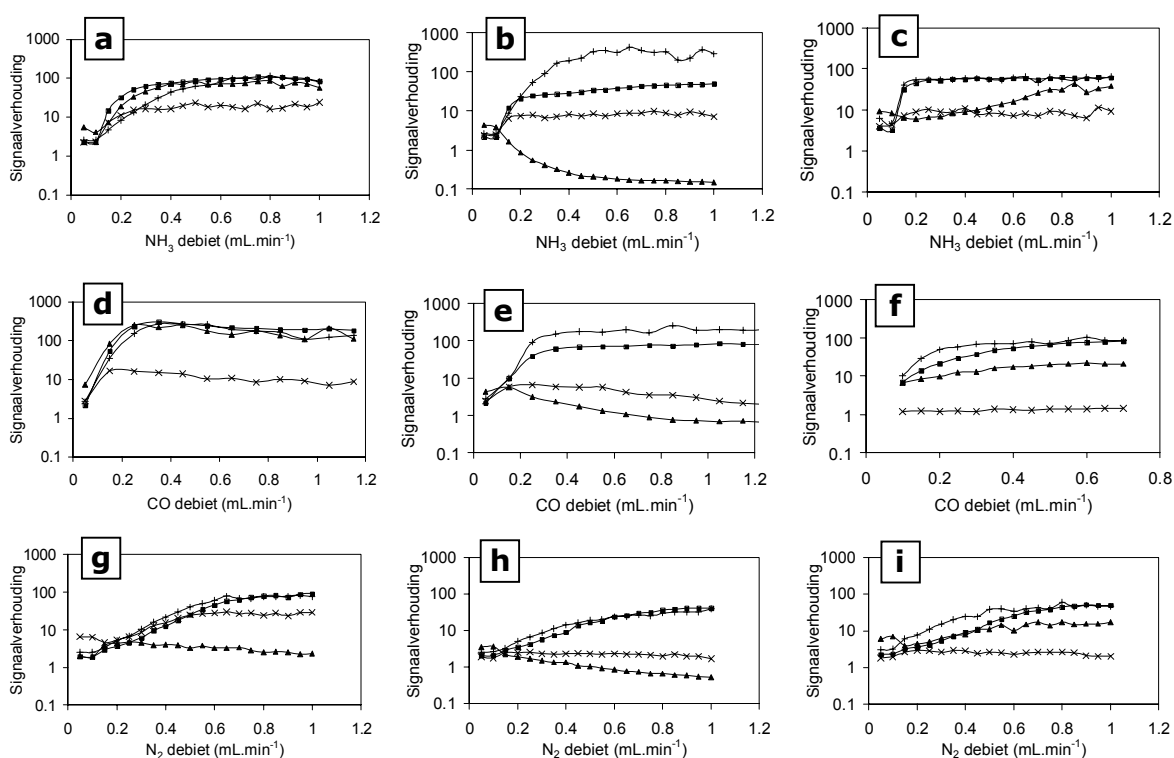
Er werd dan ook voor geopteerd in dit werk de mogelijkheden na te gaan van NH₃, CO en N₂ in het kader van de isotopische analyse van Fe. Hiertoe werden de signaalintensiteiten geregistreerd voor een 0,14 M HNO₃ oplossing, een 50 µg.L⁻¹ Fe-standaardoplossing en een 1 mg.L⁻¹ Ca standaardoplossing in functie van het reactiegasdebiet bij m/z=54, 56, 57 en 58. In figuur 3.4 worden de resultaten van een dergelijke analyse weergegeven voor één bepaalde massa-tot-ladingsverhouding (56) en voor één reactiegas (CO).



Figuur 3.4: *Volle lijnen:* signaalintensiteiten voor m/z=56 in functie van het CO gasdebiet voor een 50 µg.L⁻¹ Fe-standaardoplossing (■), een 0,14 M HNO₃ oplossing (◆) en een 1 mg.L⁻¹ Ca standaardoplossing (▲) – *Onderbroken lijnen:* verhouding van de signaalintensiteit voor een 50 µg.L⁻¹ Fe-standaardoplossing tot deze bekomen voor een 0,14 M HNO₃ oplossing (◇) en deze bekomen voor een 1 mg.L⁻¹ Ca standaardoplossing (△) in functie van het CO gasdebiet.

Zowel voor de 50 µg.L⁻¹ Fe-standaardoplossing als voor de 0,14 M HNO₃ oplossing neemt de signaalintensiteit af met toenemend CO gasdebiet, maar bij lage debieten (tot ± 0,3 mL.min⁻¹) is de helling van de curve beduidend steiler voor de blanco-oplossing. Fe⁺ ionen worden immers enkel verwijderd door verstrooiing ten gevolge van niet-reactieve botsingen met de CO moleculen, terwijl de signaalintensiteit voor ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ ook afneemt ten gevolge van reactie met CO (O-overdracht). Dit impliceert dat de verhouding van de signaalintensiteit voor de 50 µg.L⁻¹ Fe standaard tot deze voor de 0,14 M HNO₃ oplossing toeneemt in functie van het reactiegasdebiet bij lage CO debieten en

een plateau vertoont vanaf 0,3 mL.min⁻¹. Ook de signaalintensiteit bekomen voor de 1 mg.L⁻¹ Ca standaardoplossing neemt af in functie van het reactiegasdebiet. De helling van de curve is vergelijkbaar met deze voor 0,14 M HNO₃, maar er is een offset tussen beide. Deze is het gevolg van de vorming van ⁴⁰Ca¹⁶O⁺, wat blijkbaar niet efficiënt verwijderd wordt door reactie met CO. Hierdoor is ook de verhouding van de signaalintensiteit voor 50 µg.L⁻¹ Fe tot deze voor de achtergrond minder gunstig voor 1 mg.L⁻¹ Ca dan voor 0,14 M HNO₃. Figuur 3.4 maakt duidelijk dat de informatie bekomen uit dergelijke experimenten samengevat kan worden door het uitzetten van de signaalverhoudingen (Fe/achtergrond) in functie van het reactiegasdebiet.



Figuur 3.5: Verhouding van de signaalintensiteit bekomen voor 50 µg.L⁻¹ Fe tot deze bekomen voor 0,14 M HNO₃ (a, d en g) en tot deze bekomen voor 1 mg.L⁻¹ Ca (b, e en h bij een q-parameter van 0,45 en c, f en i bij een q-parameter van 0,67) in functie van het reactiegasdebiet bij m/z= 54 (+), 56 (■), 57 (▲) en 58 (x).

In figuur 3.5 worden de resultaten van alle experimenten bij m/z=54, 56, 57 en 58 met verschillende reactiegassen dan ook op deze wijze voorgesteld.

Wanneer geen Ca in de oplossing aanwezig is, gedragen alle reactiegassen zich min of meer gelijk. Bij een massa-tot-ladingsverhouding van 54, 56 en 57 is het mogelijk de Fe/achtergrond-verhouding te verbeteren met ongeveer twee

grootte-orde, en voor $m/z=58$ met één grootte-orde. Hierbij dient echter opgemerkt te worden dat geen metingen werden uitgevoerd bij een reactiegasdebiet van $0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (ter bescherming van de detector) zodat de werkelijke toename van de Fe/achtergrond-verhouding zelfs nog meer uitgesproken kan zijn. Bovendien zijn de hier weergegeven resultaten gelimiteerd door Fe contaminatie van de blanco-oplossingen vermits geen speciale voorzorgen (bv. werken in een stofvrij lokaal) werden genomen om contaminatie tegen te gaan. Uit deze resultaten kan besloten worden dat alle aangewende reactiegassen zeer efficiënt zijn voor het verwijderen van Ar-bevattende moleculaire ionen.

De situatie verandert echter duidelijk wanneer Ca wordt toegevoegd aan de oplossingen. Enkel voor een massa-tot-ladingsverhouding van 54 kunnen analoge resultaten bekomen worden als bij de $0,14 \text{ M HNO}_3$ oplossing. Voor $m/z=56$ is een verbetering van 2 grootte-orde mogelijk met CO als reactiegas, terwijl met NH_3 de Fe/achtergrond-verhouding slechts met één grootte-orde toeneemt. Voor $^{58}\text{Fe}^+$ wordt slechts een lichte verbetering vastgesteld met NH_3 (± 1 grootte-orde) en de situatie met CO is nog minder gunstig. Verder kan besloten worden dat geen van de reactiegassen succesvol kan ingezet worden voor het verwijderen van de Ca-bevattende moleculaire ionen die de bepaling van $^{57}\text{Fe}^+$ storen. Bij gebruik van NH_3 wordt de Fe/achtergrond-verhouding zelfs kleiner dan 1. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat NH_3 optreedt als $\text{H}^{(+)}$ -donor en zo de vorming van CaOH^+ stimuleert. Het gedrag van N_2 tenslotte is analoog aan dat van NH_3 , maar de winst in signaal-tot-achtergrondverhouding voor $m/z=56$ is beperkter.

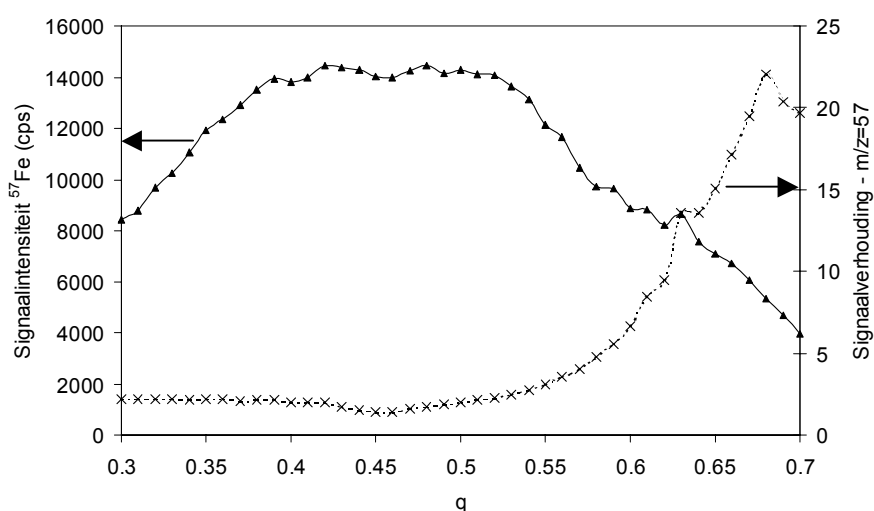
In paragraaf 3.2.3.1. werd reeds aangetoond dat de bijdrage van de Cl-bevattende moleculaire ionen onder standaardomstandigheden enkel beduidend is voor ^{58}Fe , maar zeer gering voor ^{54}Fe . Vermits bij gebruik van DRC-ICPMS echter nieuwe interferenties kunnen ontstaan in de reactiecel, werd ook voor een Cl-bevattende matrix ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$) de invloed van het gebruik van verschillende reactiegassen nagegaan. Uit tabel 3.3 kan geconcludeerd worden dat bij gebruik van CO of NH_3 als reactiegas geen extra interferenties ontstaan. Voor ^{58}Fe is er wel nog steeds een bijdrage van de NaCl-interferentie, hoewel deze schijnt af te nemen ten opzichte van die onder standaardomstandigheden. Dit kan wellicht verklaard worden door het feit dat de $^{23}\text{Na}^+$ -ionen uit de cel verwijderd worden bij een q-waarde van 0,45 (lage massagrens = 28) en zou

erop wijzen dat de NaCl⁺ ionen niet enkel in het plasma, maar ook gedeeltelijk in de reactiecel zelf gevormd worden.

3.2.3.4.2. Invloed van de q-parameter op de signaal-tot-achtergrondverhouding

In hoofdstuk 2 (2.1.4.5.) werd reeds een uitgebreide bespreking gegeven over de mogelijkheid tot gebruik van de reactiecelquadrupool als massafilter en aldus tot verwijdering van nieuwe, in de cel gevormde interfererende ionen. Hoewel de Ar- en Ca-bevattende moleculaire ionen die de accurate bepaling van Fe verhinderen wellicht reeds in het plasma gevormd worden en niet meer in de reactiecel zelf, werd toch nagegaan of een optimalisatie van de q-parameter (die de lage massagrens van de DRC bepaalt) een verbetering van de signaal-tot-achtergrondverhouding met zich mee kon brengen.

Alle resultaten die tot nog toe werden weergegeven, werden bekomen bij de "standaard" q-parameter van 0,45 omdat bij deze waarde een maximale transmissie-efficiëntie voor de Fe⁺-anietionen wordt waargenomen (figuur 3.6). Wanneer echter de invloed van de q-parameter op de signaal-tot-achtergrondverhouding voor ⁵⁷Fe⁺ wordt nagegaan voor een Ca-bevattende oplossing, blijkt dat de optimale waarde zich rond 0,67 situeert (figuur 3.6). Alle eerder vermelde experimenten werden dan ook herhaald bij deze q-waarde en de resultaten ervan zijn weergegeven in tabel 3.3 en figuur 3.5.



Figuur 3.6: Signaalintensiteit bekomen bij $m/z=57$ voor een $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe-standaardoplossing in $0,14 \text{ M HNO}_3$ (▲, volle lijn) en signaal-tot-achtergrondverhouding bij $m/z=57$ voor een $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe standaard in een 1 mg.L^{-1} Ca matrix (x, onderbroken lijn) in functie van de q-parameter.

Door vergelijking van figuren 3.5 b, e en h met respectievelijk c, f en i kan besloten worden dat de situatie bij een massa-tot-ladingsverhouding van 57 in alle gevallen duidelijk gunstiger is wanneer een q-waarde van 0,67 wordt aangewend in plaats van 0,45. Tabel 3.3 toont aan dat de bijdrage van ArOH⁺ en CaOH⁺ tot de totale signaalintensiteit op deze wijze gereduceerd kan worden met tenminste één grootte-orde. Ook voor ⁵⁶Fe wordt een lichte verbetering waargenomen, terwijl de situatie voor m/z=54 vrijwel gelijk blijft. Voor m/z=58 kunnen moeilijk conclusies getrokken worden gezien de zeer lage telkadans onder deze omstandigheden.

Een mogelijke verklaring voor deze resultaten kan gevonden worden door het berekenen van de lage massagrens overeenkomend met een q-parameter van 0,67 voor ⁵⁷Fe. Een dergelijke berekening maakt duidelijk dat bij deze instelling alle ionen met een massa lager dan 42 (waarvoor $q > 0,908$) uit de cel verwijderd worden. De toename in de signaal-tot-achtergrondverhouding voor Fe is dus hoogstwaarschijnlijk te wijten aan het feit dat ⁴⁰Ca⁺ onder deze omstandigheden uit de reactiecel verwijderd worden. Dit wijst er wellicht op dat de CaO(H)⁺ ionen toch niet enkel in het plasma, maar ook gedeeltelijk in de reactiecel zelf worden gevormd.

Wegens de gunstige resultaten die bekomen werden bij het gebruik van een q-waarde van 0,67 voor de bepaling van Fe in Ca-bevattende oplossingen, werd op volledig analoge wijze nagegaan of ook voor oplossingen van Fe in 0,14 M HNO₃ nog een verdere reductie van de signaal-tot-achtergrondverhouding mogelijk was. Dit bleek niet het geval te zijn. Bij een q-waarde van 0,45 werden de Ar-interferenties immers reeds op zeer efficiënte wijze onderdrukt en werd bovendien ook een maximale signaalintensiteit bekomen. Verhogen van de q-waarde naar 0,67 (met een daling van de signaalintensiteit tot gevolg) leverde dan ook geen bijkomend voordeel op voor de bepaling van Fe in 0,14 M HNO₃ oplossingen.

3.2.4. Precisie van isotopenverhoudingen

3.2.4.1. Inleiding

In 3.2.1. werd reeds vermeld dat ICPMS, in vergelijking met TIMS, gekarakteriseerd wordt door een slechtere isotopenverhoudingsprecisie (tenzij gebruik gemaakt wordt van multi-collector apparatuur). Toch is voor vele

toepassingen (o.a. voor tracerexperimenten en isotopendilutiemassaspectrometrie) de haalbare precisie toereikend. Om optimaal gebruik te kunnen maken van de mogelijkheden van de beschikbare ICPMS apparatuur werden verschillende parameters geoptimaliseerd met het oog op een zo precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen.

3.2.4.2. Sector-veld ICPMS

De mogelijkheden voor het bepalen van isotopenverhoudingen met behulp van sector-veld ICPMS werden reeds intensief bestudeerd op ons laboratorium en door verscheidene andere onderzoeksgroepen [Vanhaecke, 1996; Vanhaecke, 1997; Heumann, 1998; Hamester, 1999; Becker, 2000; De Wannemacker, 2001]. Uit deze studies bleek dat het mogelijk is om voor de bepaling van isotopenverhoudingen precisions te verkrijgen van $< 0,05\%$ en $\leq 0,1\%$ bij $R=300$, respectievelijk $R=3000$ indien onder optimale condities wordt gewerkt (voldoende hoge signaalintensiteiten, te bepalen isotopenverhouding ~ 1 , enkel registratie van het centrale deel van de spectrale pieken en een voldoende hoge scansnelheid (E-scan)).

Voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen is de situatie echter minder gunstig. Enerzijds is het noodzakelijk bij een massaresolutie van 3000 te werken om de spectrale overlap te verhinderen, wat aanleiding geeft tot een sterke reductie van de signaalintensiteit en een verandering van de piekvorm (trapeziumvormige pieken bij $R=300$, eerder driehoekige pieken bij $R=3000$). Anderzijds verschillen ook de isotopische abundanties van de Fe-isotopen sterk van elkaar, wat aanleiding geeft tot isotopenverhoudingen die sterk verschillen van 1. De best mogelijke precisions haalbaar onder deze omstandigheden, bedragen $0,2\%$ en $0,4\%$ voor $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$, respectievelijk $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ voor een $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe-standaardoplossing. Voor $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ werden interne precisions van $\geq 1\%$ bekomen [De Wannemacker, 2001].

3.2.4.3. Dynamische reactiecel ICPMS

Wegens de relatief recente introductie van de DRC-ICPMS apparatuur kon in de literatuur slechts een heel beperkte hoeveelheid informatie teruggevonden worden over de mogelijkheden van DRC-ICPMS voor het bepalen van

isotopenverhoudingen. Daarom werd in dit werk op een systematische manier de invloed nagegaan van de meetomstandigheden (de verblijftijd per isotoop of "dwell time" en de totale meettijd per replicate) op de precisie voor het bepalen van isotopenverhoudingen. Hierbij werd een onderscheid gemaakt tussen de interne precisie (relatieve standaarddeviatie of RSD voor 5 opeenvolgende metingen), de externe precisie (RSD voor 5 bepalingen, elk bestaande uit 5 opeenvolgende metingen) en de theoretisch haalbare precisie (berekend op basis van telstatistiek). Voor het berekenen van de theoretisch haalbare precisie werd hierbij uitgegaan van het feit dat het accumuleren van tellen voor elk isotoop een statistisch proces is en dat bijgevolg de RSD% op een totaal aantal geaccumuleerde tellen N kan gegeven worden door:

$$\frac{\sqrt{N}}{N} \times 100\%$$

De RSD% op een verhouding van 2 isotopen is dan:

$$\sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} \times 100\%$$

waarbij N_1 en N_2 het aantal geaccumuleerde tellen zijn voor de betrokken isotopen.

In eerste instantie werd een constante dwell time van 2 ms geselecteerd voor alle Fe-isotopen, en werd de totale meettijd per replicate gevarieerd van 30 s (a) naar 60 s (b). Vervolgens werd de meettijd per replicate opnieuw op 30 s ingesteld, maar werd de dwell time verhoogd voor de minder abundante isotopen (c). Voor het meest abundante ⁵⁶Fe werd de dwell time van 2 ms behouden, terwijl deze voor de andere isotopen gegeven werd door

$2 \text{ ms} \times \sqrt{\frac{\vartheta(^{56}\text{Fe})}{\vartheta(^n\text{Fe})}}$ (waarbij ϑ de isotopische abundantie voorstelt). Op deze

wijze werden verblijftijden van 8, 14 en 34 ms bekomen voor respectievelijk ⁵⁴Fe, ⁵⁷Fe en ⁵⁸Fe. Tot slot werd een experiment (d) uitgevoerd waarbij deze dwell times werden behouden, maar de totale meettijd per replicate zodanig werd aangepast dat de meettijd voor ⁵⁶Fe gelijk was aan deze in experiment (a). De resultaten van deze systematische studie worden weergegeven in tabel 3.5. Hieruit kan afgeleid worden dat de experimenteel bepaalde interne en

externe precisies in perfecte overeenkomst zijn met de corresponderende theoretische waarden, berekend op basis van telstatistiek, behalve wanneer de totale meettijd opgedreven wordt tot 220 s per replicate. Een geschikte keuze van de meetparameters laat toe een precisie van $\leq 0,2\%$ te bereiken voor $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$, terwijl deze voor $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ typisch 0,2-0,4% bedraagt.

Tabel 3.5: Interne isotopenverhoudingsprecisie (RSD% voor 5 opeenvolgende metingen) en externe isotopenverhoudingsprecisie (RSD% voor 5 bepalingen, elk bestaande uit 5 opeenvolgende metingen) met DRC-ICPMS in functie van de meettijd per replicate voor een 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Fe-standaardoplossing. Ter vergelijking zijn tevens de theoretisch haalbare precisies (berekend op basis van Poisson telstatistiek) weergegeven.

	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$
<i>(a) Meettijd: 30 seconden per replicate – Dwell time: 2 ms voor alle Fe-isotopen</i>			
Interne precisie	0,16 %	0,21 %	0,56 %
Externe precisie	0,08 %	0,23 %	0,35 %
Telstatistiek	0,15 %	0,21 %	0,61 %
<i>(b) Meettijd: 60 seconden per replicate – Dwell time: 2 ms voor alle Fe-isotopen</i>			
Interne precisie	0,10 %	0,20 %	0,40 %
Externe precisie	0,06 %	0,15 %	0,43 %
Telstatistiek	0,12 %	0,16 %	0,41 %
<i>(c) Meettijd: 30 seconden per replicate – Dwell time: 8 ms voor ^{54}Fe, 2 ms voor ^{56}Fe, 14 ms voor ^{57}Fe en 34 ms voor ^{58}Fe</i>			
Interne precisie	0,24 %	0,29 %	0,39 %
Externe precisie	0,09 %	0,25 %	0,36 %
Telstatistiek	0,22 %	0,25 %	0,46 %
<i>(d) Meettijd: 220 seconden per replicate – Dwell time: 8 ms voor ^{54}Fe, 2 ms voor ^{56}Fe, 14 ms voor ^{57}Fe en 34 ms voor ^{58}Fe (gelijke meettijd voor ^{56}Fe als bij (a))</i>			
Interne precisie	0,16 %	0,14 %	0,19 %
Externe precisie	0,20 %	0,08 %	0,16 %
Telstatistiek	0,08 %	0,09 %	0,17 %

3.2.5. Accuratesse van isotopenverhoudingen

3.2.5.1. Inleiding

De eisen die gesteld worden bij het meten van isotopenverhoudingen zijn vaak zeer hoog, niet enkel wat betreft de precisie, maar ook wat betreft de accuratesse van de metingen. Er werden reeds heel wat studies uitgevoerd naar mogelijke oorzaken van systematische afwijkingen tussen de experimenteel bepaalde isotopenverhouding en de overeenkomstige "echte" waarde [Heumann, 1998; Vanhaecke, 1999; Becker, 2000]. Hieruit blijkt dat vooral aandacht dient besteed te worden aan massadiscriminatie-effecten, de dode tijd van het detectiesysteem en de bijdrage van de blanco. Vanzelfsprekend dienen de gewenste isotopen ook interferentievrij gemeten te kunnen worden.

3.2.5.2. Blancocorrectie

In dit werk werden de gemeten signaalintensiteiten steeds gecorrigeerd voor de bijdrage van de blanco. Hiertoe werd de signaalintensiteit voor een blanco-oplossing die de volledige monstervoorbereiding doorlopen heeft (procedureblanco), afgetrokken van de overeenkomstige analietsignalen voor de monsters. Deze correctie omvat verschillende bijdragen, namelijk deze van de achtergrond enerzijds en van contaminatie anderzijds. De "achtergrond" wordt gedefinieerd als dat deel van de signaalintensiteit bij de m/z-verhouding van het bestudeerde isotoop dat niet te wijten is aan de aanwezigheid van dit isotoop. Met "contaminatie" daarentegen wordt dat deel van het signaal bedoeld dat wel degelijk afkomstig is van het element, maar zijn oorsprong vindt in het instrument of in de aangewende monstervoorbereidingsprocedure. Afhankelijk van de oorsprong van de blancobijdrage, dient een geschikte correctiemethode gezocht te worden. Meestal volstaat correctie met behulp van een procedureblanco, maar in sommige gevallen is het noodzakelijk gebruik te maken van een "matrix-matched" blanco-oplossing. Dit is met name het geval wanneer achtergrondsignalen optreden die afkomstig zijn van het monster zelf (bv. interferentie van CaO⁺ op ⁵⁶Fe⁺ ten gevolge van grote hoeveelheden Ca in de monsteroplossingen).

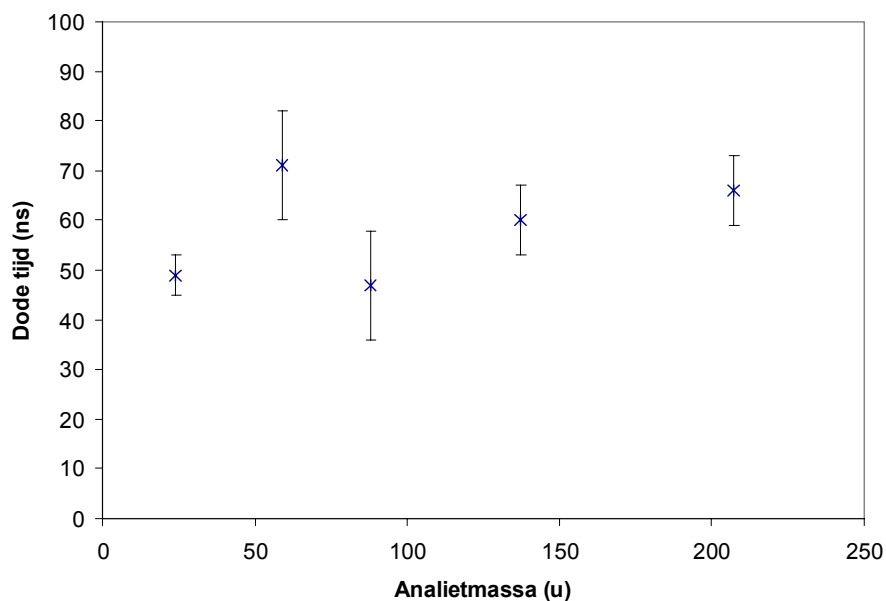
3.2.5.3. Dode tijd van het detectiesysteem

Bij gebruik van een elektronenvermenigvuldiger als detectiesysteem is steeds een bepaalde tijd vereist voor de detectie en de verwerking van een ionenpuls. Men spreekt van de "dode tijd" van een detector. Indien binnen deze tijdspanne een ander ion invalt op de elektronenvermenigvuldiger zal dit niet gedetecteerd worden en zal de geobserveerde telkadans (I_w) lager zijn dan de werkelijke (I_e). Voor isotopenverhoudingen verschillend van 1 en gemeten bij hoge telkadansen (bv. $\geq 10^6$ tellen per seconde), kan dit resulteren in systematische afwijkingen. Indien de dode tijd (τ) echter accuraat kan bepaald worden, kan gecorrigeerd worden voor het verlies in signaalintensiteit door middel van onderstaande vergelijking [Muller, 1973]:

$$I_e = \frac{I_w}{1 - I_w \times \tau}$$

Uit deze formule is duidelijk dat het dode tijd effect belangrijker wordt naarmate de gemeten telkadans toeneemt. Bovendien werd vastgesteld door Seah [Seah, 1995] dat de dode tijd beïnvloed wordt door de ouderdom van de detector, waardoor een experimentele bepaling van de dode tijd op regelmatige basis vereist is. Hiertoe bestaan verschillende methodes, die recent geëvalueerd werden door Nelms et al. [Nelms, 2001]. Traditioneel gebeurt de bepaling van de dode tijd op basis van de isotopenverhouding voor één welbepaald element. Vanhaecke et al. [Vanhaecke, 1998] toonden aan dat de dode tijd van de Finnigan MAT Element ICP-massaspectrometer constant is over het ganse massabereik en dus inderdaad bepaald kan worden aan de hand van om het even welke isotopenverhouding. Voor andere ICPMS instrumenten is dit echter niet het geval en vertonen de waarden voor de dode tijd bekomen door gebruik van verschillende isotopenverhoudingen variatie in functie van het massagetal van het analiet. Wegens het ontbreken van gegevens in verband met de dode tijd van de Perkin Elmer Sciex DRCP*lus* ICP-massaspectrometer, werd deze voor dit toestel bepaald aan de hand van ²⁴Mg/²⁵Mg, ⁵⁸Ni/⁶⁰Ni, ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr, ¹³⁷Ba/¹³⁸Ba en ²⁰⁷Pb/²⁰⁸Pb isotopenverhoudingen. Uit figuur 3.7 blijkt dat ook voor de Perkin Elmer DRCP*lus* ICPMS de experimenteel bepaalde dode tijd van het detectiesysteem binnen de experimentele onzekerheid constant is over het volledige massabereik. Door gebruik te maken van de methode van Russ [Russ, 1989] werden voor de dode tijd waarden van 30 ns en 55 ns bepaald voor respectievelijk de Finnigan MAT Element en de Perkin Elmer Sciex DRCP*lus*

ICP-massaspectrometer. Deze waarden werden ingegeven in de software waardoor een automatische correctie voor de dode tijd kon worden uitgevoerd.



Figuur 3.7: Variatie van de gemeten dode tijd in functie van de analietmassa voor een Perkin Elmer Sciex DRCPlus ICP-massaspectrometer (onzekerheden weergegeven als 95% confidentie-intervallen)

3.2.5.4. Massadiscriminatie

3.2.5.4.1. Inleiding

Onder massadiscriminatie verstaat men de afwijking tussen de experimenteel bepaalde isotopenverhouding (na correctie voor de dode tijd van de detector en de procedureblanco) en de corresponderende "echte" waarde. Hoewel de oorzaken van het optreden van massadiscriminatie nog steeds niet volledig gekend zijn, wordt algemeen toch aangenomen dat de belangrijkste bijdragen moeten gezocht worden in de extractie van de ionen uit het ICP en de ionentransfer naar de massaspectrometer. Hierbij spelen vooral het "nozzle separation effect" en "space charge effecten" een belangrijke rol [Heumann, 1998]. Het "nozzle separation effect" treedt op in de zone tussen de toorts en de skimmer, waar zowel ionen, elektronen als neutrale deeltjes aanwezig zijn. In deze zone worden de lichtere deeltjes in grotere mate gedefocusseerd dan de zwaardere waardoor de centrale bundel aangerijkt wordt in de zwaardere isotopen. Bovendien is de ionenbundel die de skimmer verlaat sterk onderhevig

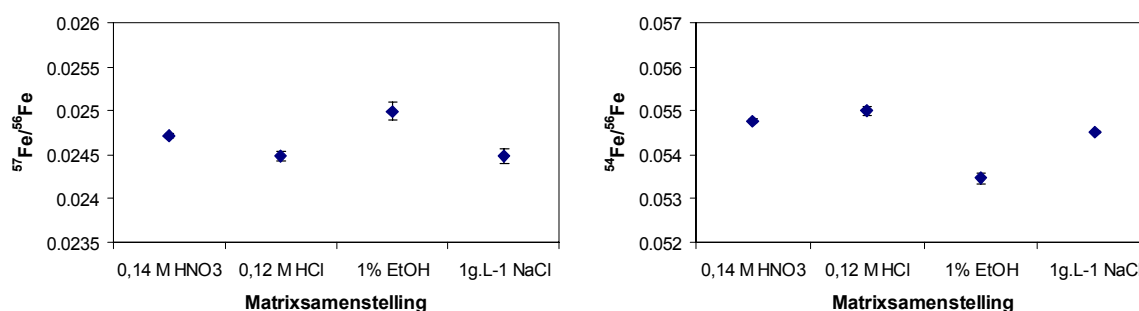
aan "space charge effecten". Deze worden uitvoerig beschreven door Douglas en Tanner [Douglas, 1998]. Kort samengevat kan gesteld worden dat de positief geladen ionen die de skimmer cone verlaten een sterke Coulomb afstoting ondervinden wat resulteert in een daling van de hoeveelheid ionen die effectief getransporteerd worden naar de massaspectrometer. De mate waarin defocussing optreedt, is afhankelijk van de massa van de ionen: lichte ionen worden gemakkelijker van hun baan gebracht dan zwaardere ionen, waardoor de samenstelling van de ionenbundel verandert. In het kader van de meting van isotopenverhoudingen heeft dit als gevolg dat het signaal van de lichtere isotoop meer onderdrukt wordt dan dat van de zwaardere isotoop, zodat de isotopenverhouding die aan de hand van deze signalen berekend wordt, zal afwijken van de werkelijke waarde.

3.2.5.4.2. Correctie voor massadiscriminatie

Als maat voor de massadiscriminatie in een bepaalde massaspectrometer kan de massadiscriminatiefactor bepaald worden. Deze geeft de verhouding weer van de werkelijke tot de gemeten isotopenverhouding en kan bepaald worden op verschillende manieren. De eerste (en tevens in dit werk gebruikte) methode bestaat erin om voor het onderzochte element een uitwendige standaardoplossing met gekende isotopische samenstelling te meten en de afwijking van het verkregen resultaat (gecorrigeerd voor blanco en dode tijd van het detectiesysteem) ten opzichte van de werkelijke isotopenverhouding te bepalen. Als alternatief kan de massadiscriminatiefactor ook berekend worden door het meten van de isotopenverhouding van een inwendige standaard waarvan de massa slechts in geringe mate afwijkt van die van het analiet en waarvan de isotopische samenstelling gekend is (bv. gebruik van Tl als inwendige standaard voor Pb). Hierbij wordt uitgegaan van twee veronderstellingen, namelijk dat (i) de massadiscriminatie evenredig is met het massaverschil tussen de betrokken isotopen en dat (ii) massadiscriminatie element-onafhankelijk is voor elementen met een vergelijkbare massa. Aan deze veronderstellingen wordt echter vaak niet voldaan [Goossens, 1994; Devos, 1996] en er werd dan ook besloten om deze benaderingswijze niet te gebruiken in dit werk.

3.2.5.4.3. Invloed van matrixeffecten op de massadiscriminatie

Eerder onderzoek op het laboratorium wees uit dat bij gebruik van de Finnigan MAT Element sector-veld massaspectrometer geen significante verschillen in de verkregen Fe-isotopenverhoudingen konden vastgesteld worden bij veranderen van de matrixsamenstelling [De Wannemacker, 2001]. In dit werk werd een analoge studie uitgevoerd voor de Perkin Elmer Sciex DRCPlus ICP-massaspectrometer. Daartoe werden de verhoudingen $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ bepaald voor een $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ Fe-standaardoplossing in verschillende matrices, namelijk 0,14 M HNO₃, 0,12M HCl, 1% (v/v) ethanol en 1 g.L^{-1} NaCl met gebruik van $0,55 \text{ mL.min}^{-1}$ CO als reactiegas en een q-waarde van 0,45. Om te vermijden dat foutieve resultaten zouden bekomen worden door variaties in de hoeveelheid Ca, Cl of Cr in de verschillende oplossingen, werden alle Fe⁺ signaalintensiteiten gecorrigeerd met behulp van matrix-matched blanco's. Uit figuur 3.8 blijkt duidelijk dat de matrix een effect heeft op de waarden die bekomen worden voor de isotopenverhoudingen. Wellicht is dit gedeeltelijk te wijten aan de invloed van de matrix op de space charge effecten in de reactiecel, waar de ionen vertraagd worden door middel van botsingen met het reactiegas. Ook voor andere analietelementen en reactiegassen werden analoge verschijnselen waargenomen [Vanhaecke, 2003].



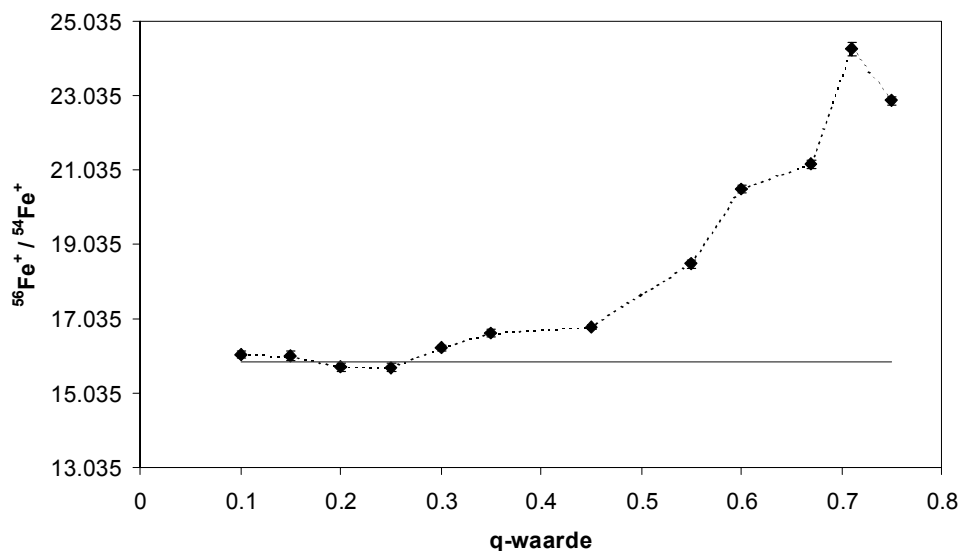
Figuur 3.8: Invloed van de matrixsamenstelling op $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ (niet gecorrigeerd voor massadiscriminatie) bij gebruik van DRC-ICPMS ($0,55 \text{ mL.min}^{-1}$ CO en $q = 0,45$). De onzekerheid werd weergegeven als 95% confidentie-intervallen.

Hoewel de oorzaak van deze effecten niet volledig duidelijk is en de waargenomen verschijnselen soms contradictorisch zijn, is het toch belangrijk rekening te houden met het bestaan ervan. Het optreden van dergelijke matrixgerelateerde massadiscriminatie-effecten impliceert immers dat voor het bekomen van accurate resultaten voor isotopenverhoudingen steeds een

geschikte correctieprocedure zal moeten gezocht worden. Voor relatief eenvoudige matrices kan matrix-matching van de externe standaard uitkomst bieden, terwijl voor meer complexe materialen isolatie van het targetelement of ten minste de verwijdering van de dominante matrixcomponenten noodzakelijk is.

3.2.5.4.4. Invloed van instrumentele parameters op de massadiscriminatie bij gebruik van DRC-ICPMS

Bij de studie van het gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel voor het verwijderen van interferenties, werd reeds opgemerkt dat bepaalde instrumentele instellingen (bijvoorbeeld de q-parameter) een belangrijke invloed kunnen hebben op de signaal-tot-achtergrondverhouding bij een bepaalde m/z-waarde. Zo werd reeds opgemerkt dat het verhogen van de q-waarde noodzakelijk was om de bijdrage van ⁴⁰Ca¹⁶O⁺ en ⁴⁰Ca¹⁶OH⁺ tot de totale signaalintensiteit op m/z=56, respectievelijk m/z=57 te reduceren. Er kan echter verwacht worden dat een variatie van de q-waarde tevens een invloed uitoefent op de massadiscriminatie.



Figuur 3.9: ⁵⁶Fe⁺/⁵⁴Fe⁺ verhouding in functie van de q-waarde bij gebruik van 0,55 mL.min⁻¹ CO als reactiegas. De onzekerheid werd weergegeven als standaarddeviatie (n=5).

Figuur 3.9 geeft de ⁵⁶Fe⁺/⁵⁴Fe⁺ verhouding weer in functie van de q-waarde. Meteen wordt duidelijk dat de variatie in de massadiscriminatie zeer uitgesproken is. Zo varieert de ⁵⁶Fe⁺/⁵⁴Fe⁺ verhouding van 16,067 (0,6%

massadiscriminatie per massa-eenheid) bij een q-waarde van 0,1 naar 22,896 (22% massadiscriminatie per massa-eenheid) bij een q-waarde van 0,75. Dit is in tegenstelling met de verwachtingen, vermits bij een hogere q-waarde de meest abundante ionen (bv. Ar⁺ en CO⁺) verwijderd worden uit de cel, zodat de space charge effecten in de cel sterk gereduceerd worden en de massadiscriminatie ook verwacht wordt af te nemen. Er dient dan ook aangenomen te worden dat andere fenomenen aan de basis liggen van dit waargenomen verschijnsel.

3.2.6. Validatie van de vooropgestelde methodes

3.2.6.1. Inleiding

Uit het systematisch onderzoek naar de mogelijkheden van verschillende ICPMS-opstellingen voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen is gebleken dat slechts een beperkt aantal analysemethodes aanleiding geeft tot accurate en precieze resultaten, voornamelijk wanneer ook Ca in de oplossingen aanwezig is. Enkel het gebruik van sector-veld ICPMS bij hogere massaresolutie en het gebruik van DRC-ICPMS met CO of NH₃ als reactiegas, bij een voldoende hoge q-waarde komen in aanmerking. De performantie van deze methodes voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen in zware matrices werd gevalideerd door het uitvoeren van een Fe isotopische analyse in menselijk referentieserum met een natuurlijke isotopische samenstelling. Naast Fe bevat dit materiaal immers ook grote hoeveelheden Ca en Cl, zodanig dat de mogelijkheden voor het verwijderen van Ca- en Cl-bevattende moleculaire ionen ook konden geëvalueerd worden.

3.2.6.2. Fe isotopische analyse van menselijk serum door middel van sector-veld ICPMS

De isotopische analyse van 10-voudig verdund menselijk serum met behulp van het Finnigan MAT Element sector-veld ICPMS apparaat (bij R = 3000) werd reeds eerder beschreven in het werk van De Wannemacker [De Wannemacker, 2001]. De resultaten ervan zijn samengevat in tabel 3.6.

Er werd vanzelfsprekend gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem en voor massadiscriminatie. Voor deze laatste correctie werd

gebruik gemaakt van een 100 µg.L⁻¹ Fe-standaardoplossing. De meetparameters en instrumentele instellingen werden reeds eerder weergegeven (3.2.2.1.).

Tabel 3.6: Experimentele resultaten en onzekerheidsbudget voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen in serum met behulp van sector-veld ICPMS

<i>(a) Experimentele resultaten bij R = 3000 (totale onzekerheid)</i>		
	⁵⁴ Fe/ ⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe/ ⁵⁶ Fe
Experimentele waarde	0,06373 (0,00033)	0,02309 (0,00009)
'Echte' waarde [Rosman,1999]	0,06370	0,02309
<i>(b) Onzekerheidsbudget</i>		
	Bijdrage (fractie van s ²) tot de totale onzekerheid voor ⁵⁴ Fe/ ⁵⁶ Fe	Bijdrage (fractie van s ²) tot de totale onzekerheid voor ⁵⁷ Fe/ ⁵⁶ Fe
Interne isotopenverhoudingsprecisie	~ 45 %	~ 50 %
Dode tijd correctie	~ 0,1 %	~ 0,5 %
Blancocorrectie op m/z = 54	~ 3 %	-
Blancocorrectie op m/z = 56	~ 0,1 %	~ 0,05 %
Blancocorrectie op m/z = 57	-	~ 5 %
Massadiscriminatiecorrectie	~ 55 %	~ 45 %

Uit tabel 3.6a blijkt duidelijk dat de Fe-isotopenverhoudingen, rekening houdend met de totale onzekerheid, accuraat bepaald kunnen worden onder de gegeven omstandigheden. Voor het berekenen van de totale onzekerheid werd geprobeerd zoveel mogelijk factoren in rekening te brengen om een zo realistisch mogelijk beeld te krijgen van de onzekerheid op de bekomen resultaten. Naast de interne isotopenverhoudingsprecisie werden ook de bijdragen nagegaan van de correcties voor dode tijd, blanco en massadiscriminatie. Een meer gedetailleerde beschrijving van de methode voor het berekenen van de totale onzekerheid die in dit werk werd gebruikt, kan teruggevonden worden in de literatuur [Vanhaecke, 2001]. Uit het

onzekerheidsbudget in tabel 3.6b kan afgeleid worden dat voor de analyse van menselijk serum met behulp van sector-veld ICPMS enkel de interne isotopenverhoudingsprecisie (0,2-0,5% RSD) en de correctie voor massadiscriminatie substantieel bijdragen tot de totale onzekerheid.

3.2.6.3. Fe isotopische analyse van menselijk serum door middel van DRC-ICPMS

De resultaten weergegeven in tabel 3.3 tonen duidelijk aan dat geen van de aangewende reactiegassen een volledig interferentievrije meting van alle Fe-isotopen in een Ca-bevattende matrix mogelijk maakt, maar dat door het gebruik van een voldoende hoge q-waarde de bijdragen van de Ca-bevattende moleculaire ionen tot de totale signaalintensiteit voor ⁵⁶Fe en ⁵⁷Fe toch sterk kunnen gereduceerd worden.

In dit werk werd onderzocht of het mogelijk was met behulp van een matrix-matched blanco-oplossing te corrigeren voor de resterende bijdrage van de interfererende ionen. Hiertoe werden blanco-oplossingen bereid die een zelfde hoeveelheid C (2,5 g.L⁻¹ albumine), NaCl (0,45 g.L⁻¹) en Ca (5 mg.L⁻¹) bevatten als een 20 maal verdunde serumoplossing. Wegens de eerder vermelde invloed van de matrix op de massadiscriminatie bij gebruik van DRC-ICPMS werd tevens besloten gebruik te maken van matrix-matched Fe-standaardoplossingen.

In tabel 3.7a zijn de resultaten weergegeven van de isotopische analyse van 20-voudig verdund menselijk serum met behulp van het Perkin Elmer Sciex DRCPlus ICPMS apparaat met CO als reactiegas en bij een q-waarde van 0,67. Hiertoe werden 6 individuele analyses uitgevoerd, elk bestaande uit 5 opeenvolgende metingen van 1 minuut.

Ook met behulp van DRC-ICPMS kunnen Fe-isotopenverhoudingen dus, rekening houdend met de totale onzekerheid, accuraat bepaald worden onder de gegeven omstandigheden. Het is echter duidelijk dat het experimentele resultaat voor ⁵⁷Fe/⁵⁶Fe een grotere afwijking vertoont ten opzichte van de "echte waarde" dan dit voor ⁵⁴Fe/⁵⁶Fe. Voor Ca-bevattende matrices zal – indien mogelijk – dan ook steeds de voorkeur dienen gegeven te worden aan de bepaling van ⁵⁴Fe/⁵⁶Fe in plaats van ⁵⁷Fe/⁵⁶Fe.

Studie van het onzekerheidsbudget in tabel 3.7b leert ons dat – net als bij het gebruik van sector-veld ICPMS – ongeveer de helft van de variantie te wijten is aan de onzekerheid op de massadiscriminatiecorrectie en ook de interne

isotopenverhoudingsprecisie een belangrijke bijdrage levert. Bij gebruik van DRC-ICPMS zijn echter ook de andere bijdragen, namelijk de correctie voor de blanco's en de dode tijd van de detector, niet verwaarloosbaar.

Tabel 3.7: Experimentele resultaten en onzekerheidsbudget voor de bepaling van Fe-isotopenverhoudingen in serum met behulp van DRC-ICPMS

<i>(a) Experimentele resultaten – reactiegas: CO – q-waarde: 0,67 (totale onzekerheid)</i>		
	⁵⁴ Fe/ ⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe/ ⁵⁶ Fe
Experimentele waarde	0,06351 (0,00046)	0,02230 (0,00018)
	0,06351 (0,00035)	0,02287 (0,00016)
	0,06379 (0,00034)	0,02226 (0,00019)
	0,06387 (0,00031)	0,02298 (0,00018)
	0,06351 (0,00043)	0,02247 (0,00011)
	0,06371 (0,00029)	0,02305 (0,00013)
Gemiddelde ± 95 % confidentie-interval	0,06365 ± 0,00017	0,02266 ± 0,00037
'Echte' waarde [Rosman,1999]	0,06370	0,02309
<i>(b) Onzekerheidsbudget</i>		
	Bijdrage (fractie van s ²) tot de totale onzekerheid voor ⁵⁴ Fe/ ⁵⁶ Fe	Bijdrage (fractie van s ²) tot de totale onzekerheid voor ⁵⁷ Fe/ ⁵⁶ Fe
Interne isotopenverhoudingsprecisie	~ 25 %	~ 15 %
Dode tijd correctie	~ 10 %	~ 5 %
Blancocorrectie op m/z = 54	~ 5 %	-
Blancocorrectie op m/z = 56	~ 5 %	~ 5 %
Blancocorrectie op m/z = 57	-	~ 15 %
Massadiscriminatiecorrectie	~ 50 %	~ 60 %

3.3. BEPALING VAN Fe IN AgNO₃-OPLOSSINGEN

3.3.1. Inleiding

Zoals reeds in de inleiding van dit hoofdstuk (3.1.) werd aangehaald, is voor de bepaling van Fe in AgNO₃-oplossingen een methode vereist met een hoge gevoeligheid en analysesnelheid, die tevens de mogelijkheid biedt om af te rekenen met spectrale interferenties en met de zware Ag-matrix. In voorgaande paragraaf (3.2.) werden een aantal methoden onderzocht die mogelijk kunnen toelaten de aanwezige spectrale interferenties sterk te reduceren. Wegens de veelbelovende eerste resultaten en de relatief beperkte hoeveelheid beschikbare informatie over de performantie van DRC-ICPMS voor de analyse van "real-life" stalen, werd ervoor geopteerd de mogelijkheden van deze techniek voor de bepaling van Fe in AgNO₃ verder te evalueren.

Hiertoe werd - voorafgaand aan de analyse - Ag uit de oplossing neergeslaan als AgBr. Omdat hierbij de kans bestaat op co-precipitatie van sporen Fe, werd isotopendilutie aangewend als kalibratietechniek met een spike aangerijkt in ⁵⁴Fe. Wegens de relatief beperkte hoeveelheden Ca in de oplossing, konden zowel NH₃ als CO als reactiegas gebruikt worden. Er werd geopteerd voor het gebruik van NH₃ vermits dit gas als "standaard gas" gebruikt wordt bij DRC-ICPMS en dus een ruimere verspreiding kent dan CO.

3.3.2. Isotopendilutie (ID)

[Heumann, 1988]

Bij isotopendilutie wordt een gekende hoeveelheid van een spike (een standaardoplossing van het te bepalen element maar met een isotopische samenstelling die sterk verschilt van de natuurlijke), toegevoegd aan een gekende hoeveelheid monster. Na het plaatsvinden van totale isotopische uitwisseling tussen "monsterisotopen" en "spike-isotopen" kan het te bepalen bestanddeel eventueel afgescheiden worden van de begeleidende matrix, waarna de gewenste isotopenverhoudingen kunnen bepaald worden. Op basis van de meting van de betrokken isotopenverhouding (i) in het monster, (ii) in de spike en (iii) in het mengsel monster/spike en kennis van de hoeveelheden monster en spike in het mengsel kan dan de concentratie van het bestanddeel

in het monster bepaald worden. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van onderstaande formule:

$$N_{1,\text{monster}} = \frac{R_{\text{monster}}}{R_{\text{spike}}} \times \frac{R_{\text{spike}} - R_{\text{mengsel}}}{R_{\text{mengsel}} - R_{\text{monster}}} \times N_{1,\text{spike}}$$

met $N_{1,\text{monster}}$ = het aantal aanwezige nucliden (isotoop 1) in het monster
 $N_{1,\text{spike}}$ = het aantal toegevoegde atomen (isotoop 1) van de spike
 R_{monster} = de isotopenverhouding in het oorspronkelijke monster
 R_{spike} = de isotopenverhouding in de spike
 R_{mengsel} = de isotopenverhouding in het mengsel monster/spike

Indien alle isotopenverhoudingen onder identieke ICPMS condities gemeten worden, worden ze ook in gelijke mate beïnvloed door massadiscriminatie-effecten en compenseren de afwijkingen die hierdoor ontstaan elkaar. De gemeten isotopenverhoudingen die aangewend worden voor de bepaling van elementconcentraties via ID-ICPMS dienen dan ook niet gecorrigeerd te worden voor massadiscriminatie. Dit alles geldt echter enkel op voorwaarde dat de matrix geen belangrijke invloed uitoefent op de massadiscriminatie [Gallus, 1998].

Eén van de belangrijkste voordelen van isotopendilutie is dat eens isotopische uitwisseling tussen spike en monster heeft plaatsgevonden, alle verdere stappen (bijvoorbeeld chemische scheidingen) niet meer kwantitatief hoeven te gebeuren. Bovendien resulteren wijzigingen in instrumentgevoeligheid niet in fouten. Dit alles leidt tot een uitstekende accuratesse en precisie voor elementbepalingen via IDMS.

3.3.3. Experimenteel

3.3.3.1. Instrumentele instellingen

Alle metingen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Sciex DRCP_{plus} quadropoolgebaseerde ICP-massaspectrometer. Tabel 3.8. geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het reactiegasdebiet werd weergegeven zoals afgelezen van de mass flow controller, die gekalibreerd is voor Ar. Voor het bekomen van het werkelijke gasdebiet dient deze waarde vermenigvuldigd te

worden met een geschikte correctiefactor (zie tabel 2.1 – hoofdstuk 2), nl. 0,56 voor NH₃.

Om de efficiëntie van de Ag-precipitatiestap na te gaan, werd de resterende Ag concentratie in de filtraten bepaald met behulp van een Perkin Elmer Sciex Elan 5000 ICP-massaspectrometer.

Tabel 3.8: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de bepaling van Fe in AgNO₃-oplossingen door middel van ID-ICP-DRC-MS.*

PERKIN ELMER SCIEX ELAN DRCPlus	
<i>Instrumentele instellingen</i>	
Monsteraanzuignsnelheid	1 mL.min ⁻¹
Temperatuur van de verstuurkamer	omgevingstemperatuur
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	17 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuurgas	1 L.min ⁻¹
Lensspanning	Geoptimaliseerd voor maximale I (⁵⁶ Fe ⁺)
Reactiegas	NH ₃
Reactiegasdebiet	0,4 mL.min ⁻¹
RPa	0
RPq	0,67
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	Peak hop
Gemeten isotopen	⁵⁴ Fe – ⁵⁶ Fe
Dwell time	2 ms
Points / spectral peak	1
Meettijd / replicate	60 s
Aantal replicates	5

3.3.3.2. Stalen en reagentia

Alle AgNO₃-oplossingen bevatten ongeveer 1 kg.L⁻¹ AgNO₃, wat overeenkomt met 635 g.L⁻¹ Ag. Voor de precipitatie van dit Ag werd gebruik gemaakt van ultrazuiver 48% HBr (Seastar Chemicals, Canada). Alle verdunningen werden gemaakt met 0,14 M HNO₃ dat bereid werd uitgaande van een 14 M HNO₃-oplossing door verdunning met Milli-Q water. Deze 14 M HNO₃-oplossing (Ultrex II) werd aangekocht bij JT Baker Chemicals NV (Phillipsburg, USA). Het

hoogzuivere water werd bekomen door deïonisatie en verdere zuivering met behulp van een Millipore Milli-Q waterzuiveringssysteem.

De aangerijkte Fe spike (99,84% ⁵⁴Fe) noodzakelijk voor isotopendilutie werd aangekocht bij Isoflex (San Francisco, USA). De volledige hoeveelheid Fe metaal (100 mg) werd opgelost met behulp van 14 M HNO₃ en 12 M HCl (beide gezuiverd door middel van sub-boiling destillatie in kwartsapparatuur) en verder verdund tot 100 mL met Milli-Q water. Op deze wijze werd een stockoplossing verkregen van ongeveer 1 g.L⁻¹ Fe. Om een accurate karakterisatie van de Fe spike mogelijk te maken, was het echter noodzakelijk een gekende hoeveelheid (2 mL) van de spike-oplossing te verdunnen met Fe van natuurlijke isotopische samenstelling (400 µL van een 1 g.L⁻¹ standaardoplossing – Merck, Duitsland). Zo werd een ⁵⁴Fe spike verkregen met een aanrijtingsgraad van 84%. Het aantal ⁵⁴Fe nucliden in deze spike-oplossing werd bepaald door middel van inverse isotopendilutie met een standaardoplossing met een natuurlijke isotopische samenstelling.

Het gebruikte reactiegas, NH₃ (99,995% zuiverheid) werd aangekocht bij Air Liquide (België).

3.3.3.3. Monstervoorbereiding

Van elk monster werd ongeveer 2 g afgewogen in een Teflon®PFA beker. Voor het verkrijgen van de mengsels monster/spike werd daaraan tevens een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid spike-oplossing (0,1 – 0,2 g) toegevoegd. Na voldoende vermengen van beide oplossingen (om volledige isotopische uitwisseling tussen monster en spike mogelijk te maken), werd ongeveer 1,5 g 48% HBr toegevoegd, waardoor Ag onmiddellijk neersloeg als AgBr. Het analietelement werd vervolgens afgescheiden van het AgBr precipitaat door middel van filtratie met een 0,45 µm PTFE spuitfilter (B.Braun, België). Het bekomen filtraat werd tot slot verdund tot 50 mL met 0,14 M HNO₃.

Blanco-oplossingen werden verkregen op volledig analoge wijze, maar vanzelfsprekend zonder toevoeging van monsteroplossing.

3.3.3.4. Contaminatie

ID-ICPMS wordt gekenmerkt door een uitstekende accuratesse en precisie voor elementbepalingen. Toch zijn er ook factoren die aanleiding kunnen geven tot

foutieve resultaten. Zo dient contaminatie van de te analyseren oplossingen ten stelligste vermeden te worden. In het kader van dit werk werd hieraan zeer veel aandacht besteed omdat de verwachte Fe concentratie in de monsters zeer laag was en er verscheidene mogelijke bronnen van contaminatie konden opgespoord worden. De voornaamste zijn de omgeving, de gebruikte recipiënten en reagentia. Reeds jaren terug evalueerde Kosta [Kosta, 1982] het relatieve belang van deze individuele bronnen en besloot dat de contaminatie die zijn oorsprong vindt in de omgeving kan gereduceerd worden met een factor 10-100 wanneer de volledige monstervoorbereiding wordt uitgevoerd in een clean room. Verschillende onderzoeksgroepen besteedden ook de nodige aandacht aan het opzuiveren van de gebruikte reagentia. In dit kader blijkt vooral sub-boiling destillatie goede resultaten op te leveren [Dabeka, 1976; Mitchell, 1982; Moody, 1982]. Naarmate men er echter beter in slaagt de hoeveelheid onzuiverheden in de reagentia terug te dringen, speelt de contaminatie van de gebruikte recipiënten vanzelfsprekend een steeds belangrijkere rol. Hoewel de materialen die aangewend worden bij de productie van kwalitatief hoogstaande recipiënten en de corresponderende reinigingsprocedures reeds intensief werden bestudeerd [Moody, 1977; Laxen, 1981], is er nog steeds twijfel met betrekking tot de keuze van het ideale materiaal en de meest efficiënte reinigingsmethode.

In dit werk werden alle analytische procedures uitgevoerd in een clean room (klasse 100). Alle aangewende recipiënten waren van hoge zuiverheid en werden vóór elk gebruik onderworpen aan een uitvoerige reinigingsprocedure, bestaande uit volgende stappen:

- i) koken in 0,7 M HNO₃ voor 24 uur
- ii) spoelen met Milli-Q water
- iii) koken in Milli-Q water voor 24 uur.

Vanzelfsprekend werden tijdens de monstervoorbereiding enkel hoogzuivere zuren gebruikt (met een maximaal Fe-gehalte van 300 ng.L⁻¹) voor de precipitatie van Ag en de verdunning van de bekomen filtraten. Tevens werd voor het overbrengen van vloeistoffen enkel gebruik gemaakt van plastic pipetten of spuiten.

3.3.4. Validatie van de methode

Vooraleer over te gaan tot analyse van de reële AgNO₃ stalen, werd de hogervermelde monstervoorbereidingsprocedure en ID-ICP-DRC-MS methode gevalideerd. Traditioneel maakt men hiervoor gebruik van referentiematerialen met een gekende concentratie van het analietelement en een matrixsamenstelling analoog aan deze van de te analyseren stalen. Voor dit werk konden echter geen geschikte referentiematerialen gevonden worden en daarom werd ervoor geopteerd recovery-experimenten uit te voeren. Hiertoe werden respectievelijk 1 µg, 3 µg en 6 µg Fe (natuurlijke isotopische samenstelling) toegevoegd aan 2 g AgNO₃ oplossing. De stalen werden onderworpen aan de hoger beschreven voorbereidingsprocedure en de ⁵⁴Fe/⁵⁶Fe isotopenverhouding werd vervolgens bepaald door middel van ICP-DRC-MS met NH₃ als reactiegas. Door vergelijking van de Fe concentratie in de originele stalen met deze in de stalen waaraan Fe werd toegevoegd werden de recoveries bekomen die zijn weergegeven in tabel 3.9. Deze bedragen steeds ongeveer 100%. Elk resultaat is het gemiddelde van drie onafhankelijke bepalingen en de onzekerheid werd weergegeven als een 95% confidentie-interval. In overeenstemming met de verwachtingen daalt deze onzekerheid naarmate de hoeveelheid toegevoegd Fe toeneemt.

Tabel 3.9: Resultaten van de recovery-experimenten. Elke waarde is het gemiddelde van drie onafhankelijke bepalingen en de onzekerheid werd weergegeven als 95% confidentie-intervallen (n=3).

Hoeveelheid Fe toegevoegd per gram monster (µg.g ⁻¹)	Recovery % ± 95 % CI
0,5	106 ± 13
1,5	107 ± 8
3,0	103 ± 4

Vermits de hoeveelheden Fe die toegevoegd werden vergelijkbaar zijn met de verwachte Fe concentraties in de stalen, tonen deze recovery-experimenten aan dat de vooropgestelde analytische procedure betrouwbaar is.

Bovendien werd de efficiëntie van de Ag-precipitatiestap nagegaan door het bepalen van de resterende hoeveelheid Ag in de filtraatoplossingen door middel

van quadrupool ICPMS. Hieruit bleek dat de oorspronkelijke Ag-concentratie kon gereduceerd worden met tenminste vijf grootte-orden, zodat de finale Ag-concentratie in de stalen teruggebracht werd tot $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$. Op deze wijze konden sterke signaalonderdrukking en irreversibele geheugeneffecten vermeden worden.

3.3.5. Detectielimieten

Algemeen wordt aangenomen dat de detectielimiet (LOD) bij gebruik van isotopendilutie-massaspectrometrie gelimiteerd wordt, ofwel door variaties van de blanco, ofwel door de precisie bij het meten van de isotopenverhoudingen [Heumann, 1988]. Uit tabel 3.10 kan afgelezen worden dat de relatieve standaarddeviatie voor de bepaling van Fe in drie onafhankelijke procedureblanco's relatief hoog is. Hoewel bijzondere voorzorgen werden genomen om contaminatie te vermijden, wordt toch aangenomen dat deze variaties te wijten zijn aan Fe contaminatie tijdens de uitgebreide monstervoorbereidingsprocedure.

Tabel 3.10: *Vergelijking van verschillende kalibratiemethodes, nl. ID en externe kalibratie. De RSDs werden berekend voor 3 (ID) of 10 (externe kalibratie) onafhankelijke metingen van de procedureblanco. De corresponderende relatieve LODs werden berekend voor een typische monstermassa van 2 g.*

	ID-MS (n = 3)	Externe kalibratie (n = 10)
RSD – blanco (%)	20	37
Detectielimiet (ng.g ⁻¹)	13	1200

De detectielimieten werden berekend volgens het 3s-criterium (n=3) en de corresponderende relatieve LOD's (voor een typische monstermassa van 2 g) zijn weergegeven in tabel 3.10.

Hoewel door het gebruik van isotopendilutie als kalibratietechniek relatief lage detectielimieten kunnen bekomen worden, werd tevens nagegaan wat de mogelijkheden zijn van een meer traditionele aanpak, nl. het gebruik van externe kalibratie. Bij deze aanpak is immers enkel een verdunning (10000x) van de stalen nodig om het Ag-gehalte binnen aanvaardbare grenzen te houden

(< 100 mg.L⁻¹) en de kalibratie kan uitgevoerd worden door middel van een externe standaardoplossing van Fe met een natuurlijke isotopische samenstelling. Ook voor dit experiment werden een aantal procedureblanco's bereid en werden de detectielimieten berekend op basis van het 3s-criterium (tabel 3.10).

Vergelijking van beide methodes leert ons dat ID-ICP-DRC-MS de methode is die de voorkeur verdient, ondanks de langere monstervoorbereidingsprocedure. Eenvoudige verdunning van de stalen is niet geschikt wegens de hoge verdunningsfactor die noodzakelijk is om het Ag-gehalte op een aanvaardbaar niveau te houden, maar die de LOD doet toenemen met twee grootte-orde in vergelijking met deze bekomen bij gebruik van isotopendilutie.

3.3.6. Analyse van AgNO₃-oplossingen

Drie verschillende AgNO₃-oplossingen (verschillende oorsprong) werden geanalyseerd door middel van de ontwikkelde ID-ICP-DRC-MS methode. Voor de eerste twee monsters werden daarbij telkens drie onafhankelijke bepalingen uitgevoerd, terwijl voor het derde monster slechts twee bepalingen mogelijk waren door de beperkte hoeveelheid beschikbare monsteroplossing. Alle oplossingen werden onderworpen aan de hogervermelde monstervoorbereidings- en analyseprocedure en gecorrigeerd met de corresponderende procedureblanco's.

Tabel 3.11: Experimentele resultaten voor de bepaling van Fe in AgNO₃-oplossingen door middel van ID-ICP-DRC-MS met NH₃ als reactiegas.

	Staal 1 (µg.g ⁻¹)	Staal 2 (µg.g ⁻¹)	Staal 3 (µg.g ⁻¹)
	0,997	17,92	0,075
	0,947	18,22	0,091
	0,954	18,38	
Gemiddelde	0,966	18,17	0,083
Standaardafwijking	0,027	0,23	0,012
RSD%	3	1	14

De resultaten in tabel 3.11 tonen duidelijk aan dat grote variaties in Fe concentratie merkbaar zijn tussen de verschillende stalen, wat wijst op het

belang van de kwaliteitscontrole van AgNO₃-oplossingen. Voor één van de stalen is het Fe gehalte immers veel te hoog (staal 2), terwijl de contaminatiegraad voor stalen 1 en 3 min of meer aanvaardbaar is ($\leq 1 \text{ ug.g}^{-1}$). Verder is het duidelijk dat de onzekerheid op de resultaten sterk afhankelijk is van het aanwezige Fe gehalte. De hoge RSD-waarde voor staal 3 kan hoogstwaarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit dat de Fe concentratie in dit staal dicht bij de detectielimiet gelegen is en het blankosignaal een substantiële bijdrage levert tot het totale signaal.

REFERENTIES

[Agfa, 2003]

persoonlijke mededeling vanwege Agfa

[Alves, 1992]

L.C. Alves, D.R. Wiederin and R.S. Houk, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1164.

[Beard, 1999]

B.L. Beard and C.M. Johnson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, **63**, 1653.

[Becker, 2000]

J.S. Becker and H. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **368**, 23.

[Dabeka, 1976]

R.W. Dabeka, A. Mykytiuk, S.S. Berman and D.S. Russell, *Anal. Chem.*, 1976, **48**, 1203.

[Devos, 1996]

W. Devos, *doctoraatsthesis*, 1996, Universiteit Gent.

[De Wannemacker, 2001]

G. De Wannemacker, *doctoraatsthesis*, 2001, Universiteit Gent.

[Douglas, 1998]

D.J. Douglas and S.D. Tanner, in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, (ed.) A. Montaser, 1998, Wiley, New York, 615.

[Eachus, 1989]

R.S. Eachus and M.T. Olm, *Cryst Lattice Defects Amorphous Mater.*, 1989, **18**, 297.

[Eachus, 1991]

R.S. Eachus and M.T. Olm, *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn*, 1991, **54**, 294.

[Fitzgerald, 1998]

Fitzgerald, J.F. Tyson and D.A. Leighty, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 13.

[Gallus, 1998]

S.M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl and K.G. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1001.

[Goossens, 1994]

J. Goossens, *doctoraatsthesis*, 1994, Universiteit Gent.

[Gray, 1985]

A.L. Gray, *Analyst*, 1985, **110**, 551.

[Gray, 1986]

A.L. Gray, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 247.

[Gustavsson, 1988]

A. Gustavsson, *Spectrochim. Acta B*, 1988, **43**, 917.

[Hamester, 1999]

M. Hamester, D. Wiederin, J. Wills, W. Kerl and C.B. Douthitt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 495.

[Heumann, 1988]

K.G. Heumann, in *Inorganic mass spectrometry*, (ed.) F. Adams, R. Gijbels and R. van Grieken, 1988, Wiley, New York, 301.

[Heumann, 1998]

K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger and J. Vogl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1001.

[Hu, 1999]

Y. Hu, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams and I. Geuens, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 589.

[Hutton, 1987]

R.C. Hutton and A.N. Eaton, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 595.

[Jiang, 1988]

S.J. Jiang, R.S. Houk and M.A. Stevens, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1217.

[Johnson, 1999]

C.M. Johnson and B.L. Beard, *Int. J. Mass Spectrom.*, 1999, **193**, 87.

[Kosta, 1982]

L. Kosta, *Talanta*, 1982, **29**, 985.

[Koyanagi, 2000]

G.K. Koyanagi, V.I. Baranov, S.D. Tanner and D.K. Bohme, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1207.

[Krystek, 1999, a]

P. Krystek and K.G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 87.

[Krystek, 1999, b]

P. Krystek and K.G. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1443.

[Lam, 1990]

J.W. Lam and J.W. McLaren, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 419.

[Latkoczy, 2000]

C. Latkoczy, T. Prohaska, G. Stingeder, W.W. Wenzel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **368**, 256.

[Laxen, 1981]

D.P.H. Laxen and R.M. Harrison, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 345.

[Marchetti, 1992]

A.P. Marchetti and R.S. Eachus, in *Advances in photochemistry - vol. 17*, (ed.) D. Volman, G. Hammond and N. Douglas, 1992, Wiley, New York, 145.

[Mikhailov, 1991]

O.V. Mikhailov and V.K. Polovnyak, *J. Image Sci. Technol.*, 1991, **35**, 125.

[Minnich, 1998]

M.G. Minnich and R.S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 167.

[Mitchell, 1982]

J.W. Mitchell, *Talanta*, 1982, **29**, 993.

[Moens, 1995]

L. Moens, F. Vanhaecke, J. Riondato and R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 569.

[Moody, 1977]

J.R. Moody and R.M. Lindstrom, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 2264.

[Moody, 1982]

J.R. Moody and E.S. Beary, *Talanta*, 1982, **29**, 1003.

[Muller, 1973]

J.W. Muller, *Nucl. Instrum. Methods*, 1973, **112**, 47.

[Nelms, 2001]

S.M. Nelms, C.R. Quéstel, T. Prohaska, J. Vogl and P.D.P. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 333.

[Oikawa, 1997]

T. Oikawa and T. Kaneda, *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**, 2465.

[Park, 1987]

C.J. Park, J.C. Van Loon, P. Arrowsmith and J.B. French, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 2191.

[Park, 1997]

C.J. Park and J.K. Suh, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 573.

[Riondato, 1997]

J. Riondato, F. Vanhaecke, L. Moens and R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 933.

[Rosman, 1999]

K.J.R. Rosman and P.D.P. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 5N.

[Russ, 1989]

G.P. Russ III, in *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, (ed.) A.R. Date and A.L. Gray, 1989, Blackie, Glasgow, 90.

[Sakata, 1994]

K. Sakata and K. Kawabata, *Spectrochim. Acta B*, 1994, **49**, 1027.

[Seah, 1995]

M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.*, 1995, **23**, 729.

[Tanner, 1995]

S.D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 905.

[Tanner, 1999]

S.D. Tanner and V.I. Baranov, *At. Spectrosc.*, 1999, **20**, 45.

[Tanner, 2000]

S.D. Tanner, V.I. Baranov and U. Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1261.

[Townsend, 2000]

A.T. Townsend, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 307.

[Vanhaecke, 1996]

F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams and P. Taylor, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 567.

[Vanhaecke, 1997]

F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, I. Papadakis and P. Taylor, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 268.

[Vanhaecke, 1998]

F. Vanhaecke, J. Diemer, K.G. Heumann, L. Moens and R. Dams, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, **362**, 553.

[Vanhaecke, 1999]

F. Vanhaecke, L. Moens and P. Taylor, in *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, (ed.) S.J. Hill, 1999, Sheffield Academic Press Ltd, Sheffield, 145.

[Vanhaecke, 2001]

F. Vanhaecke, G. De Wannemacker, L. Moens and P. Van den haute, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 915.

[Vanhaecke, 2002]

F. Vanhaecke, L. Balcaen, G. De Wannemacker and L. Moens, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 933.

[Vanhaecke, 2003]

F. Vanhaecke, L. Balcaen, I. Deconinck, I. De Schrijver, C.M. Almeida and L. Moens, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1060.

[Versieck, 1988]

J. Versieck, L. Vanballenberghe, A. Dekesel, J. Hoste, B. Wallaeyts, J. Vandenhaute, N. Baeck, H. Steyaert, A.R. Byrne and F.W. Sunderman, *Anal. Chim. Acta*, 1988, **204**, 63.

[Walczyk, 1997, a]

T. Walczyk, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, 1997, **161**, 217.

[Walczyk, 1997, b]

T. Walczyk, L. Davidsson, N. Zavaleta and R.F. Hurrell, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**, 445.

[Wollenweber, 1999]

D. Wollenweber, S. Strassburg, G. Wünsch, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 433.

Multi-element analyse van
thermografisch materiaal
d.m.v. solid sampling -
ETV-ICPMS

4.1. INLEIDING

Naast de "traditionele" fotografische films die in voorgaand hoofdstuk behandeld werden en waarbij de lichtgevoelige componenten zilverhalide (AgX) kristallen zijn, worden bij Agfa-Gevaert N.V. ook vele andere types materialen geproduceerd met verschillende karakteristieken en voor uiteenlopende toepassingen. Eén van deze types is het thermografisch materiaal, dat hoofdzakelijk aangewend wordt in de medische radiografie en opgebouwd is uit drie lagen, namelijk een:

- *dragerlaag* bestaande uit polyethyleentereftalaat (PET) (dikte $\pm 150 \mu\text{m}$)
- *actieve laag* bestaande uit een dispersie van Ag-beheenaat in polyvinylbutyral als bindmiddel (dikte $\pm 10 \mu\text{m}$)
- *deklaag* bestaande uit SiO_2 , silicaten en een polymeer (dikte 1-5 μm)

In tegenstelling tot bij de traditionele AgX-films is voor de ontwikkeling van de thermografische materialen geen "nat" chemisch proces vereist. In de aanwezigheid van bepaalde specifieke componenten (die toegevoegd worden aan de actieve laag) kan het Ag-beheenaat door lokaal opwarmen immers omgezet worden in Ag^0 en door agglomeratie van deze Ag^0 deeltjes wordt zwarting van de film verkregen. Op deze wijze kunnen digitale beelden geprint worden op het thermografisch materiaal met behulp van een thermische printer. Verschillende grijswaarden en specifieke contrasten worden hierbij bekomen door verandering van de lokale temperatuur van de printkop.

Het grote voordeel van deze methode bestaat erin dat geen dure en milieuvervuilende reagentia meer noodzakelijk zijn voor de ontwikkeling van de films en dat de films niet gevoelig zijn voor het daglicht.

Vermits het gekend is dat de aanwezigheid van bepaalde analietelementen en variaties in de concentratie ervan aanleiding kunnen geven tot verschillen in gevoeligheid, is het noodzakelijk de concentratie van deze targetelementen op te volgen tijdens het productieproces. Daarom wordt bij voorkeur een analysemethode aangewend met een hoge sample throughput. Bovendien is de samenstelling van het materiaal redelijk complex, waardoor de voorkeur gegeven wordt aan een analysemethode die toelaat rechtstreeks de vaste

monsters te analyseren (een "solid sampling" methode). Voor het in oplossing brengen van de stalen is immers een behoorlijke hoeveelheid reagentia vereist, waardoor de kans op contaminatie toeneemt en eventueel analietverliezen kunnen optreden. Tevens laat het gebruik van een solid sampling methode toe de stalen onverdund te meten, waardoor betere detectielimieten kunnen bekomen worden.

Hoewel laser ablatie als de standaardtechniek voor de directe analyse van vaste materialen kan beschouwd worden, werd in dit onderdeel van het werk gebruik gemaakt van een ander monsterintroductiesysteem, namelijk elektrothermische vervluchtiging (ETV). Wegens moeilijkheden bij de kalibratie is het gebruik van laser ablatie immers voornamelijk geschikt voor het verkrijgen van kwalitatieve en semi-kwantitatieve resultaten, terwijl in dit werk eerder kwantitatieve resultaten werden beoogd. De kalibratie bij elektrothermische vervluchtiging ICPMS is veel eenvoudiger en kan uitgevoerd worden met behulp van waterige standaardoplossingen, waardoor op een relatief eenvoudige en snelle wijze accurate kwantitatieve resultaten kunnen bekomen worden.

De grootste uitdaging voor het verkrijgen van betrouwbare resultaten bij ETV-ICPMS bestaat erin een geschikt temperatuurprogramma te vinden waardoor de analietelementen en de matrix afzonderlijk vervluchtigd worden, en bijgevolg matrix-geïnduceerde spectrale en niet-spectrale interferenties vermeden kunnen worden. In de literatuur werd vooralsnog voornamelijk aandacht besteed aan de analyse van organische materialen, waar het mogelijk is de matrix te verwijderen bij relatief lage temperaturen, zonder dat analietverliezen optreden (bv. [Vanhaecke, 2000]). Voor anorganische materialen is de situatie echter veel minder eenvoudig en tot nog toe werden relatief weinig veelbelovende resultaten gepubliceerd [Hinds, 1993; Moor, 1997; Kersabiec, 1987].

Het doel van dit werk was de accurate bepaling van 7 targetelementen, namelijk Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti en Zr in thermografisch materiaal. Gezien de complexe samenstelling van het materiaal kan dit werk ook beschouwd worden als een evaluatie van de mogelijkheden van solid sampling - ETV-ICPMS voor de analyse van complexe (anorganische) materialen.

4.2. EXPERIMENTEEL

4.2.1. Instrumentele instellingen en meetparameters

Voor de bepaling van 7 targetelementen in thermografisch materiaal werd gebruik gemaakt van een Perkin Elmer HGA-600MS elektrothermische vervluchtigingseenheid gekoppeld aan een Perkin Elmer Sciex Elan 5000 quadrupoolgebaseerde ICP-massaspectrometer. Hierbij werd de "cup-in-tube" techniek toegepast [Völlkopf, 1985] waarbij een grafietcup kan geplaatst worden in een grafietbuis die geklemd is tussen twee watergekoelde grafietelektroden (figuur 2.3 – hoofdstuk 2). Tabel 4.1 geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen.

Voor het afwegen van de monsters werd een microbalans (Sartorius M3P) gebruikt waarbij de massa tot op 1 µg nauwkeurig kan afgelezen worden. Voor het verkrijgen van referentiewaarden werd tevens een fractie van het bestudeerde materiaal in oplossing gebracht door middel van destructie met zuren in een Milestone MLS-1200 MEGA microgolfunit.

Tabel 4.1: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de ETV-ICPMS metingen*

<i>Instrumentele instellingen</i>	
Rf vermogen	1000 W
Gasdebieten	
Plasmagas	12 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuivergas	1 L.min ⁻¹
Lensspanningen	Geoptimaliseerd met behulp van pneumatische verstuiving voor maximale M ⁺ intensiteit – geen verdere optimalisatie vereist voor ETV
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	Peak hop transient
Dwell time	40 ms
Points / spectral peak	1
Gemeten isotopen	²⁷ Al ⁺ , ²⁵ Mg ⁺ , ⁵⁵ Mn ⁺ , ⁶⁰ Ni ⁺ , ¹²¹ Sb ⁺ , ⁵⁰ Ti ⁺ , ⁹⁰ Zr ⁺ (analietelementen) en ¹⁰⁷ Ag ⁺ , ¹³ C ⁺ , ²⁹ Si ⁺ , ⁸⁰ Ar ₂ ⁺
Dataverwerking	integratie

4.2.2. Stalen en reagentia

De thermografische materialen werden geproduceerd bij Agfa-Gevaert N.V. en zijn commercieel beschikbaar als vellen van verschillende groottes.

In alle experimenten werd gebruik gemaakt van hoogzuivere reagentia. Water werd gedeïoniseerd en verder gezuiverd met behulp van een Millipore Milli-Q waterzuiveringssysteem. Alle verdunningen werden gemaakt met 0,14 M HNO₃, dat bereid werd uitgaande van een 14 M HNO₃-oplossing door verdunning met Milli-Q water. Deze 14 M HNO₃-oplossing werd vooraf gezuiverd door sub-boiling destillatie in kwartsapparatuur, net als de 18 M H₂SO₄- en de 12 M HCl-oplossingen. 23 M HF (analytische zuiverheid) en 1,6 M CH₃Li in diethylether werden respectievelijk aangekocht bij Merck (Duitsland) en Acros Organics (België). Voor het bereiden van Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti en Zr - standaardoplossingen werd uitgegaan van commercieel beschikbare 1 g.L⁻¹ mono-element stockoplossingen (Merck, Duitsland).

4.2.3. Analyseprocedure bij gebruik van solid sampling - ETV-ICPMS

De vellen thermografisch materiaal werden in stukjes gesneden met een massa van 0,2-0,5 mg. Deze werden na afwegen in de grafietscup gebracht met behulp van een pincet (gecoat met PTFE om contaminatie te vermijden) en de cup werd vervolgens aangebracht in de grafietoven. Vloeistoffen (modifiers en/of standaardoplossingen) werden toegevoegd via een micropipet die deel uitmaakt van de autosampler behorend bij de ETV-unit.

Externe kalibratie werd uitgevoerd met behulp van waterige standaardoplossingen van de te bepalen elementen. Voor de vaste monsters bestond elke bepaling uit vijf opeenvolgende metingen van het monster, waarna de mediaan van deze 5 waarden werd berekend. Op deze wijze is het immers mogelijk de grote invloed van mogelijke uitbijters te reduceren [Belarra, 1999].

4.2.4. Analyseprocedure bij gebruik van pneumatische verstuiving (PN)-ICPMS en GF-AAS

Voor het evalueren van de accuratesse van de resultaten bekomen met solid sampling - ETV-ICPMS, was het nuttig over referentiewaarden te beschikken die bekomen werden met behulp van een andere analysetechniek. Hiertoe werden

drie monsters genomen van het thermografisch materiaal (telkens ± 100 mg) die werden opgelost door middel van een destructie met geconcentreerde zuren in een microgolffunit, volgens de procedure weergegeven in tabel 4.2. De totale procedure nam ongeveer vijf uur in beslag. De hierbij bekomen monsteroplossingen werden vervolgens geanalyseerd met behulp van pneumatische verstuiving - ICPMS. Wegens het voorkomen van spectrale interferenties bij de bepaling van Al en Mg met behulp van ICPMS, werd ervoor geopteerd deze elementen te bepalen aan de hand van GF-AAS.

Tabel 4.2: Procedure voor het in oplossing brengen van thermografisch materiaal door middel van een destructie met sterke zuren in een microgolffunit

1 - voorbereiding	verdelen van het monster in stukjes van ± 1 mg														
2 - toevoegen zuur	toevoegen van 3 mL 18 M H_2SO_4														
3 - microgolffdestructie	<table> <thead> <tr> <th>Tijd:</th> <th>Vermogen:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5 min</td> <td>250 W</td> </tr> <tr> <td>5 min</td> <td>600 W</td> </tr> </tbody> </table>	Tijd:	Vermogen:	5 min	250 W	5 min	600 W								
Tijd:	Vermogen:														
5 min	250 W														
5 min	600 W														
4 - afkoeling	afkoelen van de bekomen oplossing														
5 - toevoegen zuur	2 mL 14 M HNO_3 en 1 mL 23 M HF toevoegen														
6 - microgolffdestructie	<table> <thead> <tr> <th>Tijd:</th> <th>Vermogen:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2 min</td> <td>250 W</td> </tr> <tr> <td>2 min</td> <td>0 W</td> </tr> <tr> <td>5 min</td> <td>250 W</td> </tr> <tr> <td>5 min</td> <td>400 W</td> </tr> <tr> <td>5 min</td> <td>600 W</td> </tr> <tr> <td>3 min</td> <td>250 W</td> </tr> </tbody> </table>	Tijd:	Vermogen:	2 min	250 W	2 min	0 W	5 min	250 W	5 min	400 W	5 min	600 W	3 min	250 W
Tijd:	Vermogen:														
2 min	250 W														
2 min	0 W														
5 min	250 W														
5 min	400 W														
5 min	600 W														
3 min	250 W														
7 - afkoeling	afkoelen van de bekomen oplossing														
8 - verduunning	verduunning tot 50 mL met 0,14 M HNO_3														

4.3. OPTIMALISATIE VAN DE WERKINGSCONDITIONS

4.3.1. Inleiding

Een belangrijk voordeel bij het gebruik van ETV als monsterintroductiesysteem voor ICPMS is de mogelijkheid tot reductie van spectrale en niet-spectrale interferenties door het aanwenden van een geschikt temperatuurprogramma. Dit bestaat in het algemeen uit een droog-, een verassings-, een

vervluchtigings- en een gloeistap. Elke stap heeft zijn specifieke functie, zoals weergegeven in tabel 4.3. Het voornaamste doel bij de optimalisatie van het temperatuurprogramma bestaat erin een selectieve vervluchtiging van de analietelementen te bereiken. Dit is echter niet voor de hand liggend voor materialen waarbij de analietelementen en de matrix een gelijkaardige vluchtigheid vertonen, zoals ook het geval is voor de thermografische materialen. Omdat wegens de complexe samenstelling van de stalen geen volledige scheiding van analiet- en matrixelementen mogelijk was op basis van het temperatuurprogramma alleen, werden de mogelijkheden onderzocht van het gebruik van modifiers om de vluchtigheid van de verschillende componenten te modificeren.

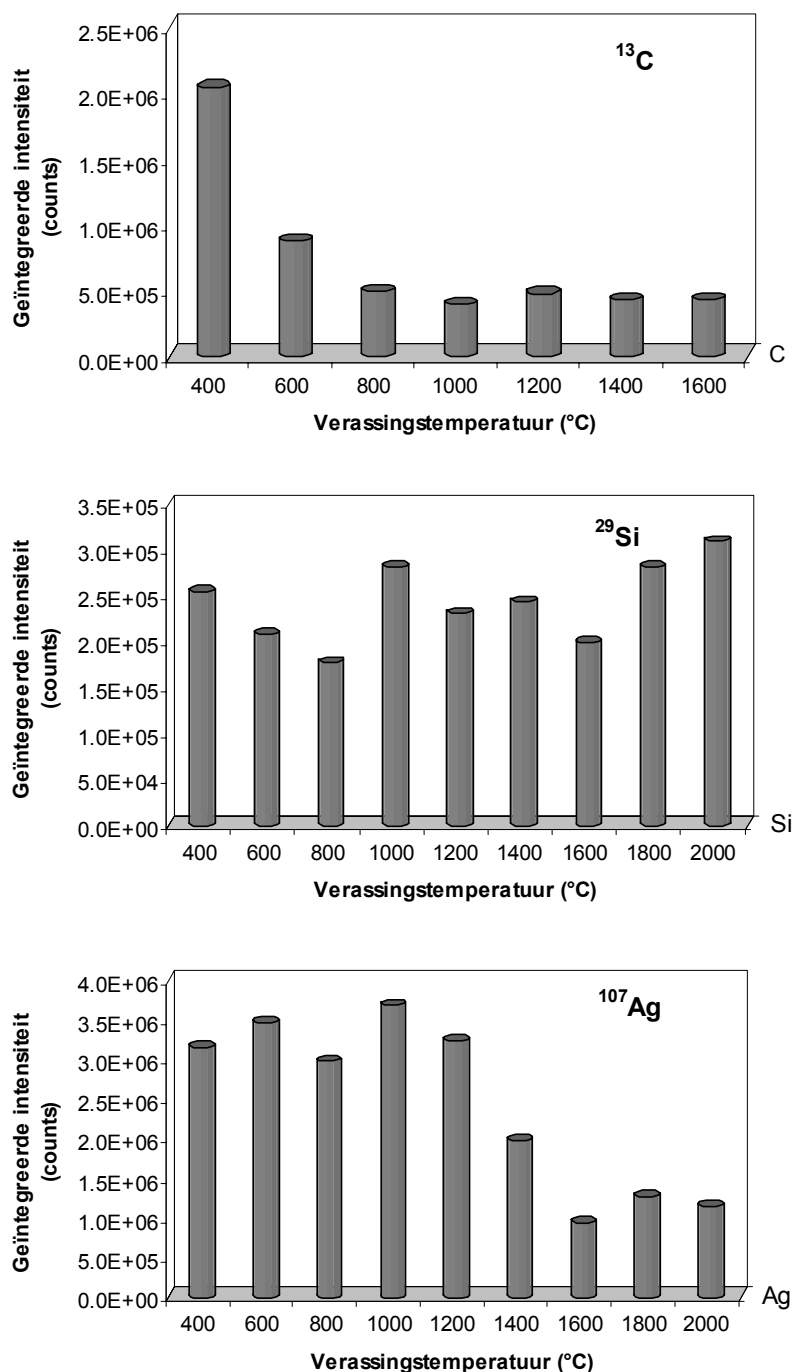
Tabel 4.3: *Temperatuurprogramma bij ETV-ICPMS*

Stap	Functie	Temperatuur
Droogstap	desolvatie van het monster en/of toegevoegde oplossingen	± 120 °C
Verassingsstap	verwijderen van matrixelementen	te optimaliseren
Vervluchtigingsstap	vervluchten van de te bepalen analietelementen	te optimaliseren
Gloeistap	reinigen van de monsterhouder en de grafietbuis	± 2400 °C

4.3.2. Optimalisatie van de verassingstemperatuur

Zoals reeds eerder vermeld, bevat de matrix van de thermografische materialen grote hoeveelheden Ag (Ag-behefaat), Si (Si-oxide en silicaten) en C (PET). Deze componenten gedragen zich op een sterk verschillende manier in de grafietoven (PET is relatief vluchtig, Ag heeft een middelmatige vluchtigheid en Si is refractair). Dit impliceert dat – bij eender welke instelling van de vervluchtigingstemperatuur – een aanzienlijke fractie van één of meerdere matrixcomponenten zal vrijgesteld worden samen met de analietelementen. Dit wordt verder verduidelijkt in figuur 4.1 waar de signaalintensiteiten van $^{13}\text{C}^+$, $^{29}\text{Si}^+$ en $^{107}\text{Ag}^+$ als maat voor de resterende hoeveelheid van deze elementen worden weergegeven (bij een vervluchtigingstemperatuur van 2700 °C) in functie van de aangewende verassingstemperatuur. Deze resultaten werden

bekomen bij een OmniRange instelling van 30 (de OmniRange maakt een selectieve reductie van de instrumentele gevoeligheid mogelijk op het ogenblik dat een bepaalde m/z-verhouding gemeten wordt door aanpassing van de lensspanning).



Figuur 4.1: Verassingscurves voor de belangrijkste matrixcomponenten (bij een vervluchtigingstemperatuur van 2700 °C). De piekoppervlaktes werden geïntegreerd en genormaliseerd naar een monstermassa van 0,3 mg. Elk resultaat is de mediaan van 5 metingen.

Uit de figuur blijkt duidelijk dat de organische fractie van de matrix reeds efficiënt verwijderd kan worden bij een verassingstemperatuur van 800 °C. Bij hogere waarden werd een constante $^{13}\text{C}^+$ signaalintensiteit waargenomen, wat wellicht te wijten is aan de vervluchtiging van grafietonderdelen (cup, tube, tip) vermits analoge waarden werden bekomen bij herhaling van het experiment met een lege grafietbuis (in de afwezigheid van het te analyseren monster).

Het verwijderen van de Ag- en Si-componenten daarentegen blijkt heel wat moeilijker te verlopen. Zelfs verassingstemperaturen van 2000 °C bleken hiervoor niet voldoende. Vermits het bij dergelijke hoge temperaturen onmogelijk is te verhinderen dat analietverliezen optreden tijdens de verassingsstap, was het noodzakelijk een modifier aan te wenden waardoor de matrixcomponenten bij lagere temperaturen konden verwijderd worden.

4.3.3. Gebruik en werkingsmechanisme van een chemische modifier

Sedert de introductie van Pd als modifier voor GF-AAS in de late 70'er jaren door Shan et al. [Shan, 1979], is het gebruik van modifiers in GF-AAS en ETV-ICPMS aanzienlijk toegenomen wat resulteert in een uitbreiding van het toepassingsgebied van beide technieken. Over de precieze werking van dergelijke modifiers bestaat nog steeds geen eensgezindheid. Enerzijds wordt geopperd dat modifiers dienst kunnen doen als fysische drager voor het analiet [Kántor, 1988], terwijl andere onderzoekers suggereren dat ook chemische effecten kunnen betrokken zijn [Ediger, 1992]. Welk van beide principes overheerst is wellicht voornamelijk te wijten aan de specifieke combinatie van het te analyseren monster met een welbepaalde modifier.

In dit werk werd vooral aandacht besteed aan het gebruik van chemische modifiers, waarbij zowel hun invloed op de matrixcomponenten als op de analietelementen werd bestudeerd.

4.3.3.1. Invloed van chemische modifiers op de verassing van de matrix

Wegens de hoge temperatuur noodzakelijk voor de verassing van Ag en Si en de daarmee gepaard gaande analietverliezen tijdens de verassingsstap, was het aangewezen op zoek te gaan naar een modifier die toeliet Ag en Si bij lagere temperaturen uit het materiaal te verwijderen.

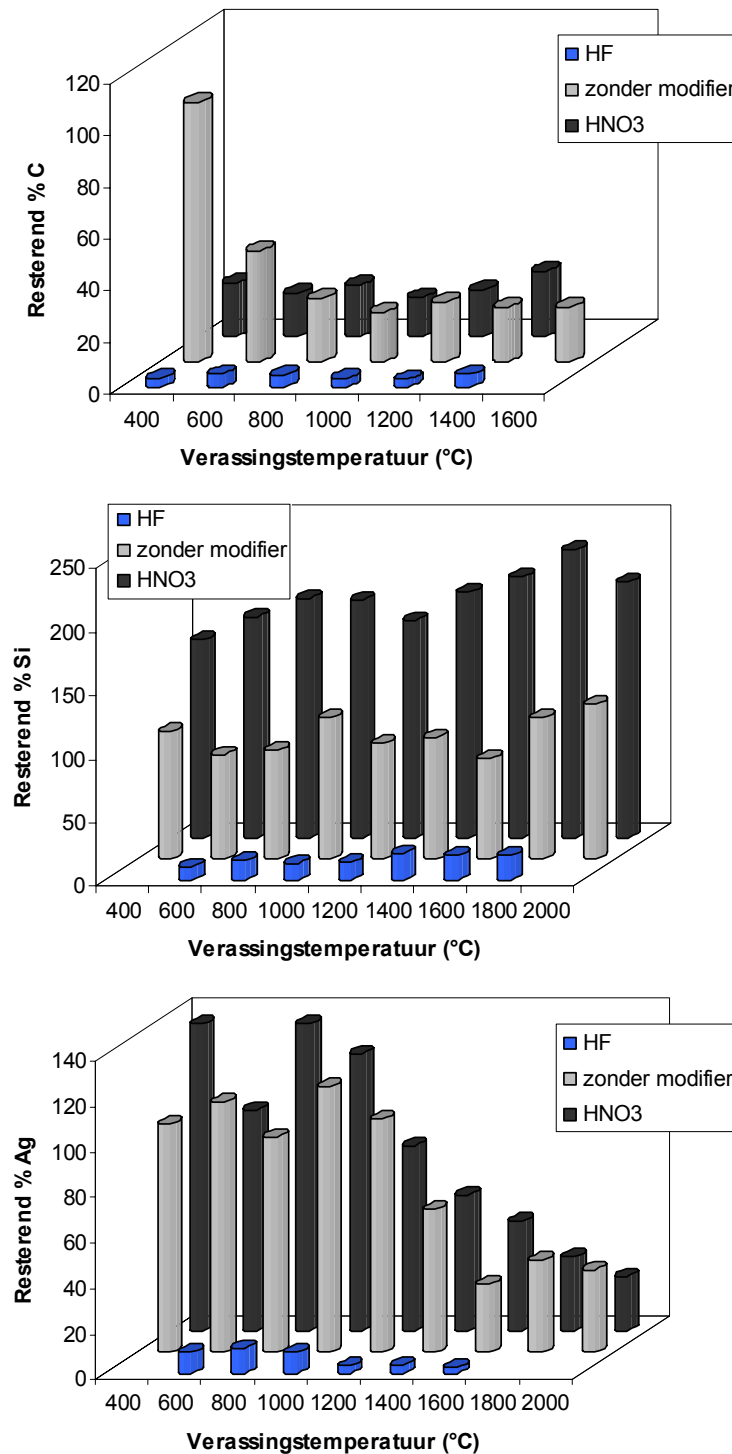
In de literatuur werd teruggevonden dat HNO_3 kan aangewend worden voor de in-situ digestie van Ag [Hinds, 1993; Moor, 1997]. In het eerste geciteerde werk dienden echter matrix-matched standaarden gebruikt te worden voor kalibratie, terwijl in het tweede werk enkel semi-kwantitatieve resultaten konden bekomen worden. Bovendien is de werking van HNO_3 als chemische modifier in dit geval niet volledig duidelijk vermits het zilvernitraat of -oxide dat zou kunnen gevormd worden, reeds afgebroken wordt bij lage temperaturen.

Voor het verwijderen van Si worden vaak HF en andere F-bevattende reagentia gebruikt [Bendicho, 1990; Ben Younes, 1999; Dobrowolski, 2001; Tianyou, 1999]. Deze reagentia leken veelbelovend in de context van dit werk, vermits ook Ag fluorideverbindingen kan vormen die relatief vluchtig zijn wat wellicht de mogelijkheid biedt om naast Si ook het Ag uit de matrix te verwijderen bij lagere temperaturen dan in de afwezigheid van een modifier.

Figuur 4.2. geeft de verassingscurves weer voor het thermografisch materiaal, in de aanwezigheid van HF of HNO_3 als modifier, ter vergelijking met deze in de afwezigheid van modifier. In beide gevallen werd 20 μL van de modifieroplossing (14 M HNO_3 of 23 M HF) toegevoegd. Tijdens de droog-/digestiestap werd de grafietoven gedurende 120 s op een temperatuur van 100°C (HNO_3) respectievelijk 60°C (HF) gebracht. De verassingstemperatuur werd gevarieerd tussen 400°C en 2000°C, terwijl de vervluchtigingstemperatuur werd ingesteld op 2700°C. Om een eenvoudige interpretatie en vergelijking van de resultaten mogelijk te maken, werd op de figuren telkens weergegeven welk percentage van de matrixcomponent nog aanwezig was in de grafietcup na verassing bij een bepaalde temperatuur. De signaalintensiteit bekomen bij de laagste verassingstemperatuur, in de afwezigheid van modifier, werd hierbij als 100% beschouwd.

Zoals duidelijk kan afgeleid worden uit de figuur geeft het gebruik van HNO_3 geen aanleiding tot een significante verbetering van de resultaten. Terwijl HNO_3 als modifier weinig invloed blijkt te hebben op de vervluchtiging van Ag, wordt de situatie voor Si in de aanwezigheid van deze modifier opvallend slechter. Deze laatste vaststelling is wellicht te wijten aan een variatie in het vervluchtigingsmechanisme in de aanwezigheid van HNO_3 , of van een mogelijke invloed van dit reagens op de plasmacondities [Grégoire, 1994; Mora, 1999].

Het gebruik van HF daarentegen lijkt zeer veelbelovend. Reeds bij een verassingstemperatuur van 1200 °C kan het Ag zeer efficiënt verwijderd worden.



Figuur 4.2: Percentage van de matrixcomponenten dat overblijft in de grafietoven na verassing bij een bepaalde temperatuur, zowel in de af- als de aanwezigheid van een chemische modifier. Elk resultaat is de mediaan van vijf metingen.

Ook Si wordt onder deze omstandigheden grotendeels uit de matrix verwijderd, hoewel na verassing toch nog steeds ongeveer 15% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid overblijft in de grafietoven. Deze laatste vaststelling valt buiten de verwachtingen vermits SiF_4 zeer vluchtig is (kookpunt: -86°C).

Toch stelden ook andere auteurs gelijkaardige fenomenen vast. Ben Younes et al. [Ben Younes, 1999] verklaarden het residuele Si⁺-signaal na HF-additie enerzijds door de stabilisatie van SiF₄ door intercalatie in de grafietbuis en anderzijds door de aanwezigheid van niet-gereageerd SiO₂ of zelfs door de vorming van SiC. De overblijvende hoeveelheid Si vormde echter geen probleem in het kader van de in dit werk uit te voeren analyse vermits de initiële hoeveelheid Si veel lager was dan de hoeveelheid Ag of organische componenten. Tot slot dient nog opgemerkt te worden dat het gebruik van HF ook voordelig lijkt voor het verwijderen van de organische componenten, wellicht ten gevolge van de vorming van koolstof-fluoride verbindingen.

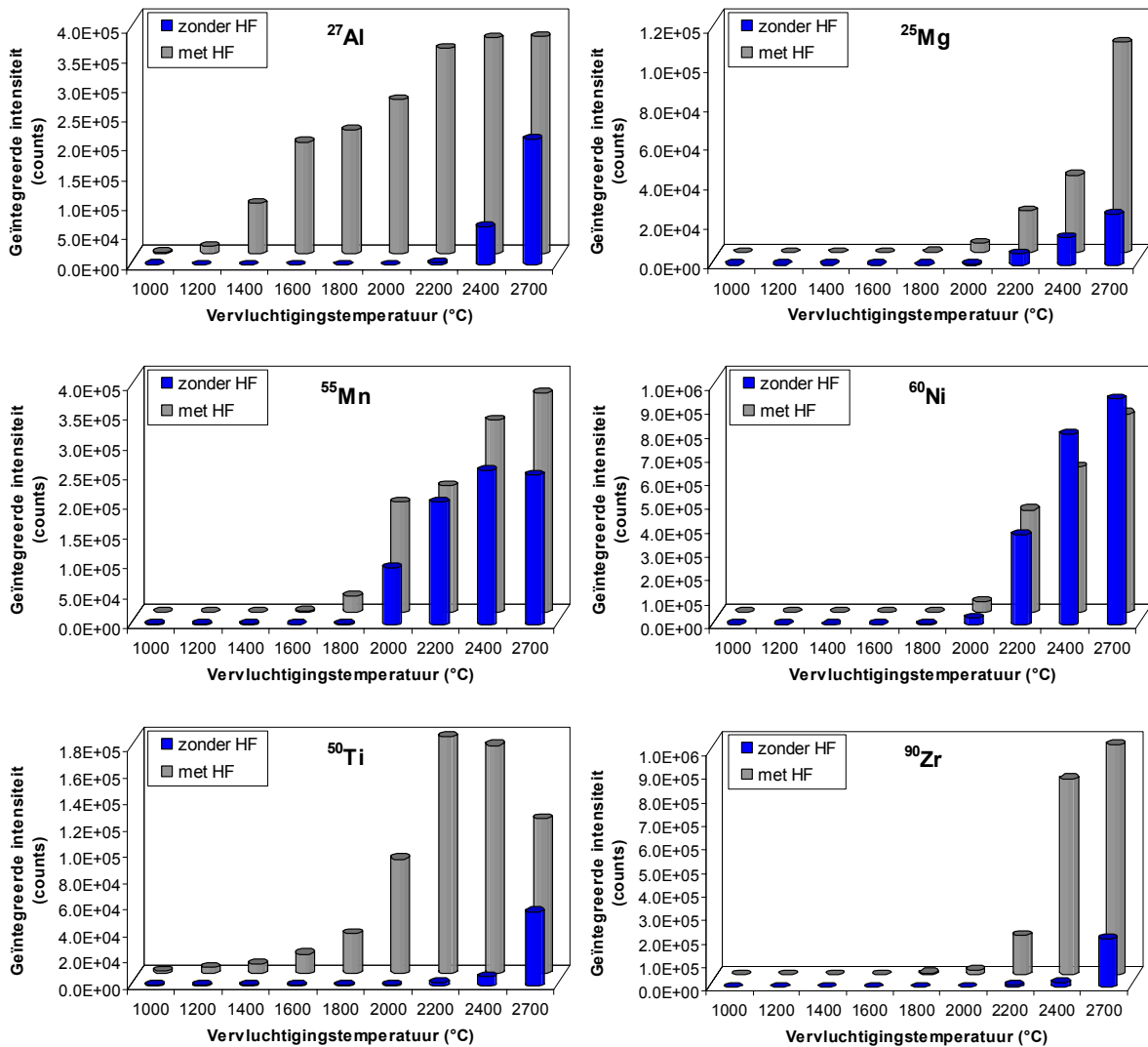
Samenvattend kan dan ook gesteld worden dat het gebruik van HF als chemische modifier toelaat de matrix op een efficiënte manier te verwijderen bij een verassingstemperatuur van 1200 °C.

4.3.3.2. Invloed van HF op de vervluchtiging van de analietelementen

Niettegenstaande de gunstige resultaten bekomen bij gebruik van HF voor het verwijderen van de matrix, moet de aandacht gevestigd worden op het feit dat ook het vervluchtigingsgedrag van de analietelementen in de aanwezigheid van deze modifier kan beïnvloed worden.

In het verleden werd immers reeds aangetoond dat sommige niet-vluchtige elementen een verhoogde signaalintensiteit vertonen wanneer F-verbindingen worden toegevoegd [Huang, 1991]. In figuur 4.3 worden de vervluchtigingscurves weergegeven voor Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr in de aanwezigheid en de afwezigheid van HF, bij een verassingstemperatuur van 300°C. Deze werden opgenomen voor waterige standaardoplossingen en per analyse werd 2 ng van het analietelement in de grafietoven gebracht. Voor de meeste elementen wordt een toename in de signaalintensiteit waargenomen wanneer HF aanwezig is. De reden hiervoor is wellicht een verhoging van de vervluchtigingsefficiëntie van de analietelementen ten gevolge van de vorming van vluchtigere fluorideverbindingen. Ni is het enige element dat geen sterke fluorideverbindingen vormt, en het is dan ook logisch dat het signaal voor dit element nauwelijks beïnvloed wordt. Al, Mg, Mn, Ti en Zr daarentegen ondervinden wel invloed van de HF-modifier. Ti en Zr hebben onder normale omstandigheden kookpunten boven 3000 °C en kunnen tevens refractaire carbides vormen. Voor deze elementen is de toename in signaalintensiteit door

de vorming van fluorideverbindingen dan ook zeer uitgesproken. De kookpunten voor Al, Mg en Mn zijn niet zo hoog (± 2000 °C voor Mn, 2500 °C voor Al en slechts 1100 °C voor Mg). Het verschil in gedrag voor deze elementen ligt in het feit dat Al en Mg oxides kunnen vormen met kookpunten boven 3000 °C, terwijl Mn niet de neiging vertoont refractaire componenten te vormen. Daardoor is het min of meer logisch dat, na Ni, Mn het minst beïnvloede element is.



Figuur 4.3: Vervluchtigingscurves voor waterige oplossingen van Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr (2 ng voor elk analietelement), in de aan- en de afwezigheid van 20 μL 23 M HF. De verassingstemperatuur was ingesteld op 300 °C.

Uit de grafieken in figuur 4.3 blijkt duidelijk dat alle weergegeven analietelementen een vervluchtigingstemperatuur ≥ 1200 °C vertonen in de aanwezigheid van HF, waaruit kan besloten worden dat bij een verassingstemperatuur van 1200 °C, nodig voor het efficiënt verwijderen van de

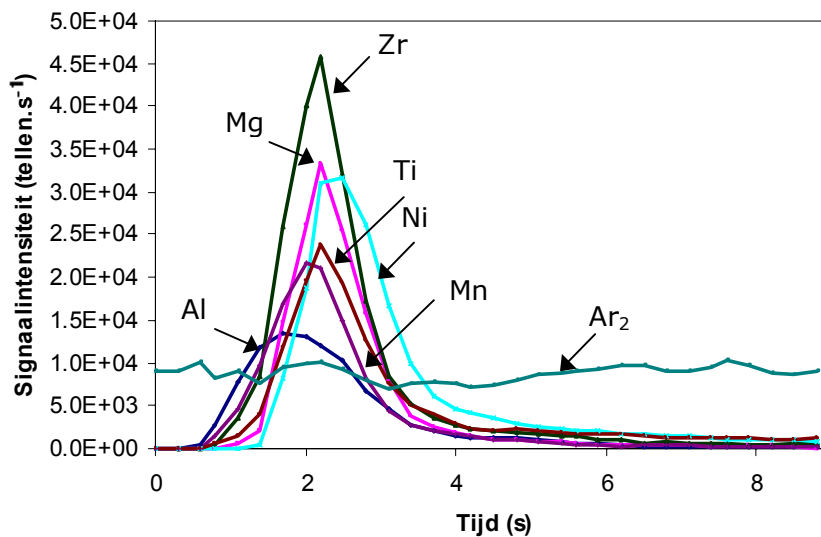
matrix, geen beduidende verliezen zullen optreden. Deze vaststelling is in overeenstemming met de verwachtingen voor Al, Mg, Mn en Ni, maar verdient een meer gedetailleerde studie in het geval van Ti en Zr. Ti (IV) vormt immers zeer vluchtige fluorides (TiF_4 , kookpunt: 284 °C). In zuur milieu echter (en zeker in een reducerend milieu zoals de grafietoven) is reductie tot Ti (III) mogelijk en het hoger kookpunt van TiF_3 (kookpunt: 1400 °C) laat toe de bekomen resultaten te verklaren. Ook ZrF_4 is een relatief vluchtige verbinding (kookpunt: 912 °C), maar de resultaten in figuur 4.3 tonen aan dat deze niet gevormd wordt bij een temperatuur < 2000 °C. Dit wijst er wellicht op dat het analiet in eerste instantie gereduceerd wordt tot de metallische vorm en niet reageert met het HF vooraleer het Zr begint te smelten (smeltpunt: 1855 °C). Een belangrijke kanttekening bij dit alles is het feit dat de weergegeven temperaturen deze zijn van de wand van de grafietbuis (waar de temperatuur gemeten wordt met behulp van een optische pyrometer). De werkelijke temperatuur van de grafietcup waarin het monster zich bevindt, wordt verondersteld iets lager te zijn vermits geen thermisch evenwicht kan ingesteld worden ten gevolge van het hoge Ar gasdebiet dat noodzakelijk is voor het transport van de analietelementen naar het plasma (1 L.min⁻¹).

Voor de simultane bepaling van zes analietelementen (Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr) kon dus de strategie gevolgd worden zoals hierboven beschreven en zoals weergegeven in tabel 4.4.

Tabel 4.4: *Werkingscondities en temperatuurprogramma voor de bepaling van Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr in thermografisch materiaal met ETV-ICPMS.*

<i>Chemische modifier</i>	20 µL 23 M HF				
<i>Monstermassa</i>	0,2 – 0,5 mg				
	Temperatuur	Ramp	Hold	Ar	Doel
		time	time	gasstroom	
<i>Reactiestap</i>	60 °C	10 s	120 s	→ Afzuiging	In-situ reactie
<i>Droogstap</i>	120 °C	10 s	20 s	→ Afzuiging	H ₂ O verwijderen
<i>Verassingsstap</i>	1200 °C	10 s	30 s	→ Afzuiging	Matrix verwijderen
<i>Vervluchtigingsstap</i>	2700 °C	0 s	10 s	→ ICPMS	Analietelementen vervluchten

Onder deze omstandigheden worden voor een vast monster smalle, hoge en mooi gevormde signaalprofielen (signaalintensiteit in functie van de tijd) verkregen (figuur 4.4). Tijdens de vervluchtiging van de analietelementen is bovendien geen duidelijke beïnvloeding van het Ar-dimeersignaal waarneembaar, wat wijst op een efficiënte verwijdering van de matrix (afwezigheid van uitgesproken matrixeffecten). Vermits de geïntegreerde intensiteit van de pieken bekomen voor de vaste monsters vergelijkbaar was met deze bekomen voor waterige standaardoplossingen met dezelfde analietelementconcentratie, kon externe kalibratie worden aangewend voor het verkrijgen van accurate kwantitatieve resultaten. Deze zullen aan het einde van dit hoofdstuk weergegeven en besproken worden (paragraaf 4.4).

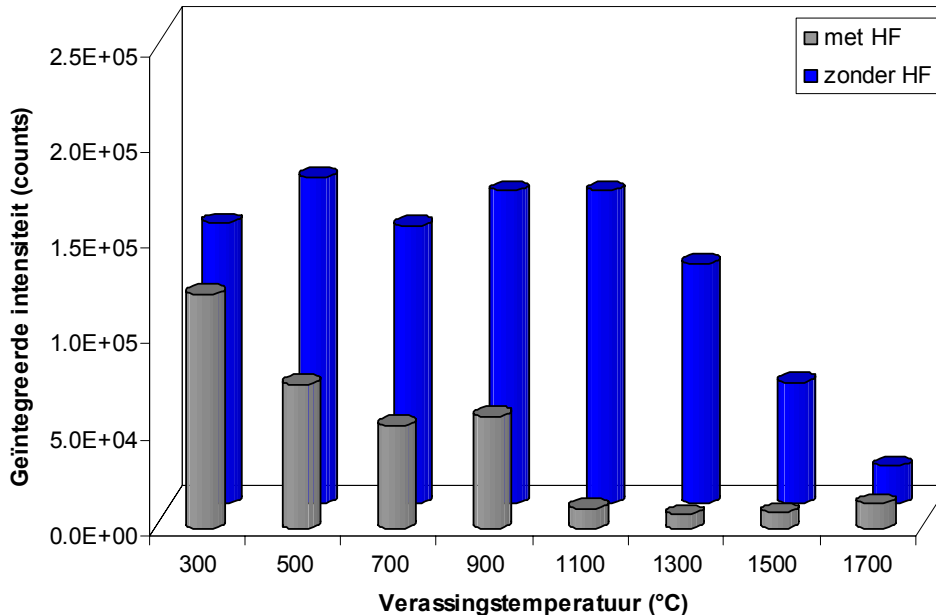


Figuur 4.4: Signaalprofielen bekomen bij de ETV-ICPMS analyse van een vast monster (0,188 mg) onder de omstandigheden weergegeven in tabel 4.4.

4.3.3.3. Selectie van een geschikte modifier voor de bepaling van Sb

Terwijl het voor zes van de zeven te bepalen analietelementen (Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr) mogelijk blijkt te zijn een verassingstemperatuur van 1200 °C te gebruiken zonder dat hierbij analietverliezen optreden, is dit niet het geval voor één targetelement, namelijk Sb. Figuur 4.5 geeft de verassingcurve weer voor Sb in de aan- en afwezigheid van HF. Het is duidelijk dat de antimoonfluorides té vluchtig zijn (kookpunt SbF_3 : 345 °C) om de verwijdering van de matrix onder deze omstandigheden mogelijk te maken zonder dat Sb-verliezen optreden. Daarom werd besloten een alternatieve strategie te ontwikkelen voor

de bepaling van dit vluchtige element. Hierbij werd er naar gestreefd om vluchtige Sb-verbindingen te vormen en deze te vervluchtigen vooraleer Ag en Si worden vrijgesteld.



Figuur 4.5: Verassingscurve voor een waterige standaardoplossing van Sb (60 ng) in de aan- en de afwezigheid van 20 µL 23 M HF. De vervluchtigingstemperatuur was ingesteld op 2700 °C.

Een mogelijk probleem dat hierbij zou kunnen optreden, is dat samen met het Sb ook een groot deel van de organische matrix wordt vervluchtigd. Om dit te vermijden werd geopteerd voor de volgende aanpak:

- Verwijderen van de PET-laag bij een temperatuur van 800 °C, zonder toevoeging van een modifier. Vermits voor het in dit werk onderzochte materiaal bekend was dat het Sb zich in de PET-laag bevindt, heeft deze voorafgaande verassingsstap als bijkomend voordeel dat het analietelement wordt vrijgesteld uit de matrix, waardoor het gemakkelijker kan interageren met de later toegevoegde modifier. Uit figuur 4.5 kan afgeleid worden dat Sb geen verliezen vertoont bij 800 °C in de afwezigheid van een modifier.
- Toevoegen van een chemische modifier die interageert met Sb en een selectieve vervluchtiging van dit element mogelijk maakt bij een lage temperatuur (vóór de vervluchtiging van Ag en Si).

Voor het selecteren van een geschikte chemische modifier werden de kookpunten van verschillende Sb-verbindingen vergeleken met deze van de

overeenkomstige Ag- en Si-verbindingen (zie tabel 4.5). Op basis van deze waarden kon ingezien worden dat de vorming van chlorides mogelijk gunstige resultaten zou kunnen opleveren. SbCl_3 is immers beduidend vluchtiger dan AgCl , terwijl SiCl_4 zó vluchtig is dat het reeds tijdens de droogstap bij $100\text{ }^\circ\text{C}$ zou moeten verwijderd worden. Een andere mogelijkheid is methylatie van het antimoon [Okamoto, 1999], hoewel relatief weinig informatie bekend is omtrent deze aanpak. Tot slot kan nog vermeld worden dat in-situ vorming van andere meer vluchtige Sb-verbindingen niet in beschouwing werd genomen, wegens de moeilijkheid om analietverliezen bij kamertemperatuur te verhinderen.

Tabel 4.5: *Kookpunten van Ag-, Sb- en Si-verbindingen die zouden kunnen gevormd worden in de aan- en de afwezigheid van verschillende modifiers [Lide, 1999].*

Zonder modifier		HCl		CH₃Li	
Ag	2162 °C	AgCl	1547 °C		
Sb	1587 °C	SbCl ₃	220 °C	Sb(CH ₃) ₃	81 °C
Sb ₂ O ₃	1425 °C				
Si	3265 °C	SiCl ₄	58 °C	Si(CH ₃) ₄	27 °C
SiO ₂	2950 °C				

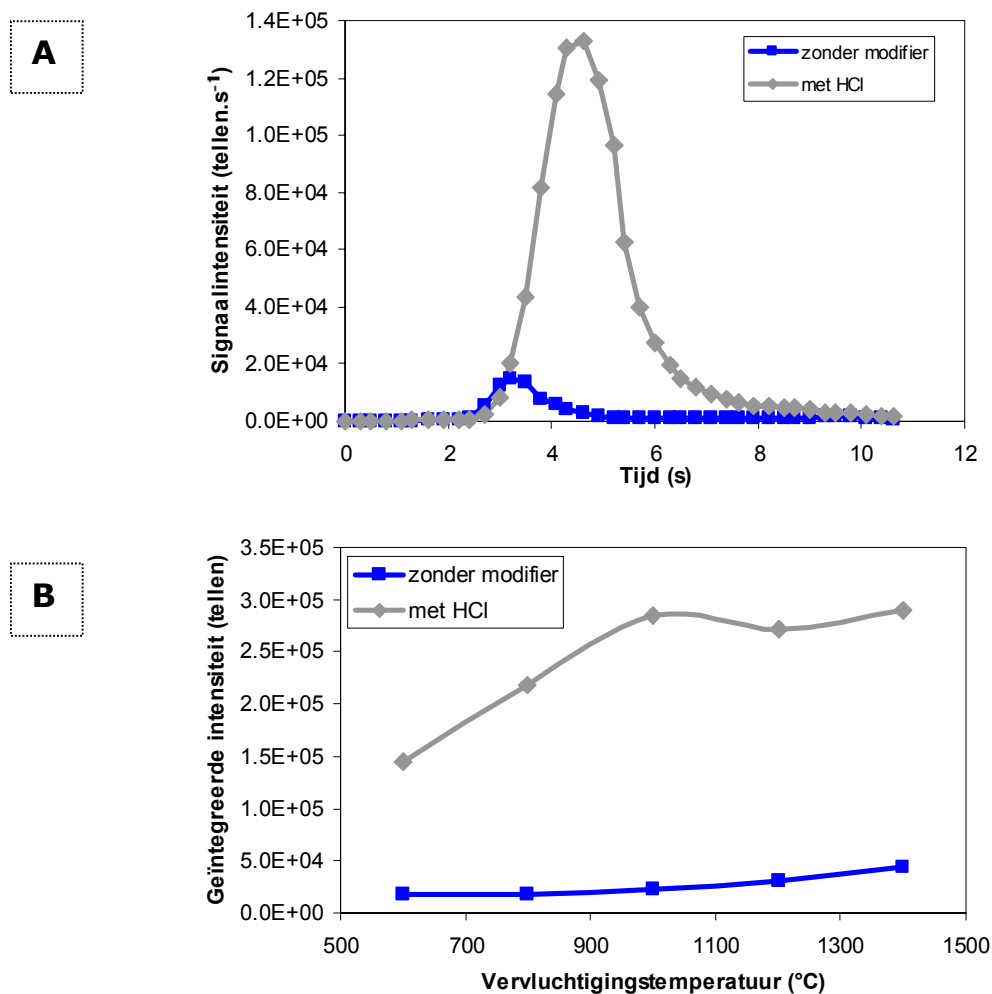
Ag₂O ontbindt bij 200 °C. Voor Sb werden telkens de waarden voor Sb (III) weergegeven vermits dit de vorm is waaronder Sb in het staal aanwezig zou moeten zijn.

De evaluatie van de mogelijkheden van twee verschillende modifiers, namelijk HCl en CH₃Li, in het kader van de bepaling van Sb werd in eerste instantie uitgevoerd met waterige standaardoplossingen en onder de omstandigheden weergegeven in tabel 4.6. Voor de aanpak waarbij gebruik gemaakt werd van methylatie, werd hetzelfde reagens en temperatuurprogramma gebruikt als beschreven door Okamoto [Okamoto, 1999]. Dit leverde echter geen gunstige resultaten op vermits zeer lage en niet-reproduceerbare signalen werden bekomen. Wellicht is het verschil tussen dit werk en dat van Okamoto te wijten aan de verschillen in de gebruikte instrumentatie (grafietbuis in dit werk in plaats van een wolfram bootje bij Okamoto). Verder kan opgemerkt worden dat het reagens aangewend voor de methylatie gevrijwaard moest worden van vocht, zodat het gebruik van de autosampler niet mogelijk was, maar CH₃Li steeds manueel moest toegevoegd worden met behulp van een spuit, wat de sample throughput en de reproduceerbaarheid van de methode aanzienlijk deed afnemen.

Tabel 4.6: Omstandigheden aangewend bij de evaluatie van verschillende modifiers voor de bepaling van Sb.

	Chloridevorming	Methylatie
Reagens	0,12M HCl	1,6 M CH ₃ Li
Toegevoegd volume	20 µL	10 µL
Temperatuur droogstap	100 °C	50 °C
Vervluchtigingstemperatuur	600 – 1400 °C	600 – 1500 °C

Veel betere resultaten werden bekomen met behulp van HCl als modifier. Figuur 4.6(a) geeft de signaalprofielen weer voor Sb bij een vervluchtigingstemperatuur van 1200 °C, zowel in de aan- als in de afwezigheid van HCl.



Figuur 4.6: (a) Vergelijking van het signaal bekomen voor Sb (60 ng) bij een vervluchtigingstemperatuur van 1200 °C in de afwezigheid van een modifier met het signaal bekomen bij toevoegen van 20 µL 0,12 M HCl. (b) Vervluchtigingscurves voor Sb (60 ng) in de aan- en afwezigheid van HCl.

Het is duidelijk dat een aanzienlijke toename in signaalintensiteit kan bekomen worden door gebruik van HCl. Dit is niet verwonderlijk, vermits in de afwezigheid van een modifier slechts een zeer geringe hoeveelheid Sb vervluchtigd wordt bij 1200 °C (zie figuur 4.5 en figuur 4.6(b)). Uit de vervluchtigingscurve voor Sb in figuur 4.6(b) kan afgeleid worden dat bij toevoeging van HCl een plateau bekomen wordt voor temperaturen > 1000 °C en dat de signaalintensiteit zelfs hoger is dan deze bekomen bij een vervluchtigingstemperatuur van 2700 °C in de afwezigheid van een modifier (figuur 4.5) wat wijst op een toename in de transportefficiëntie. Wegens de veelbelovende resultaten van het gebruik van chloridevorming en het niet-reproduceerbaar karakter van de methylatie, werd enkel HCl geselecteerd als mogelijke modifier voor de bepaling van Sb in thermografisch materiaal. Voor deze bepaling kon dus de strategie gevolgd worden zoals hierboven beschreven en zoals weergegeven in tabel 4.7.

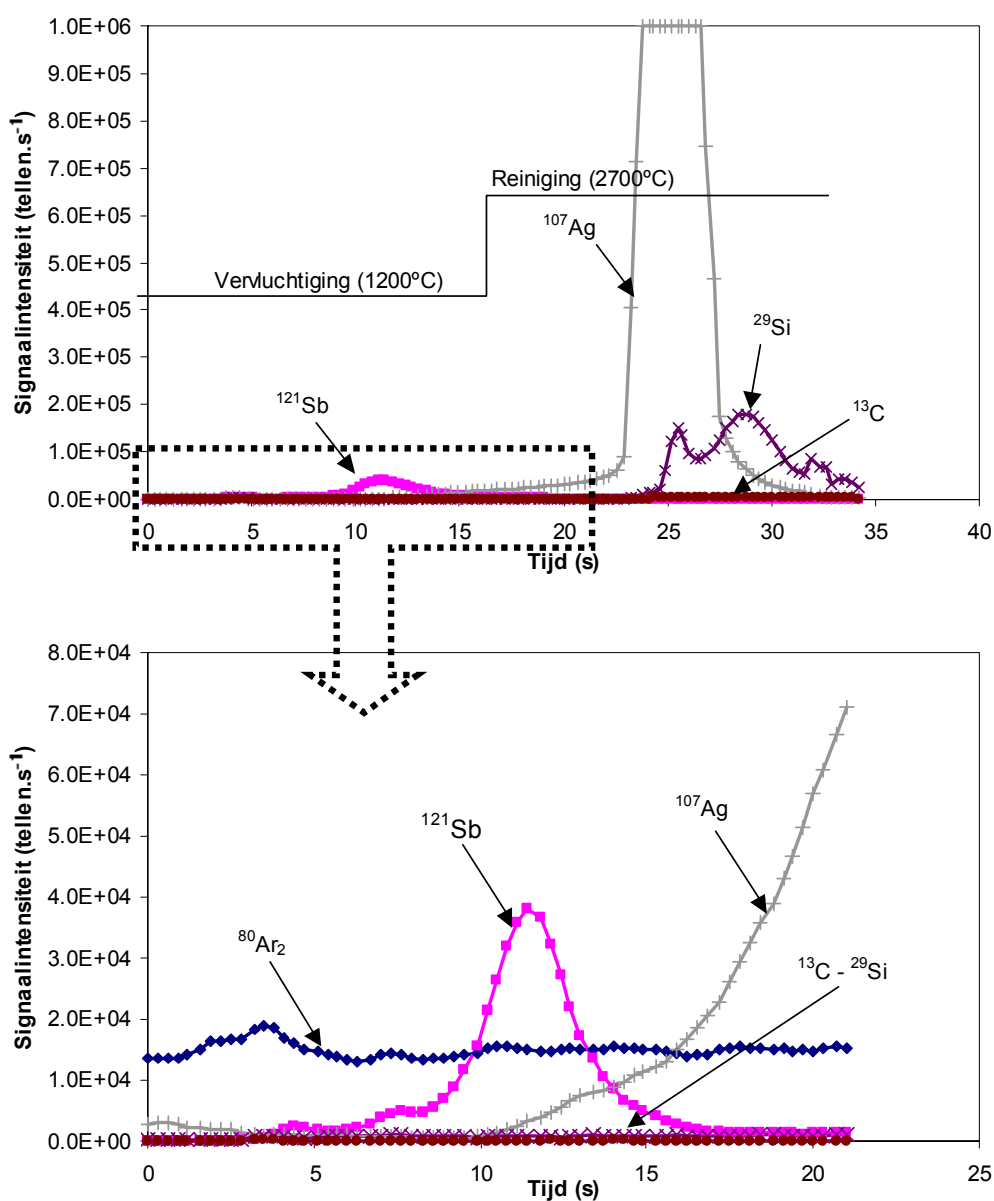
Tabel 4.7: *Werkingscondities en temperatuurprogramma voor de bepaling van Sb in thermografisch materiaal met ETV-ICPMS.*

<i>Chemische modifier</i>	20 µL 0,12 M HCl				
<i>Monstermassa</i>	0,2 – 0,5 mg				
	Temperatuur	Ramp	Hold	Ar	Doel
		time	time	gasstroom	
<i>Verassingsstap</i>	800 °C	10 s	30 s	→ Afzuiging	Verwijderen PET-laag
<i>Afkoelingsstap</i>	20 °C	10 s	30 s	→ Afzuiging	Toevoegen van HCl
<i>Droogstap</i>	100 °C	10 s	30 s	→ Afzuiging	H ₂ O verwijderen
<i>Vervluchtigingsstap</i>	1200 °C	0 s	20 s	→ ICPMS	Sb vervluchtigen
<i>Reinigingsstap</i>	2700 °C	1 s	10 s	→ Afzuiging	Matrix verwijderen

De hierbij bekomen signalen voor een vast monster zijn weergegeven in figuur 4.7 en maken duidelijk dat de vervluchtiging van Sb enerzijds en Ag en Si anderzijds inderdaad duidelijk van elkaar kunnen gescheiden worden op basis van dit programma. Bovendien werd tijdens de vervluchtigingsstap ook geen beduidend C-signaal waargenomen wat wijst op een efficiënte verwijdering van C in de voorafgaande verassingsstap.

Tijdens de metingen werd vastgesteld dat het signaal voor Sb in de vaste monsters breder was en licht vertraagd was ten opzichte van dat voor de waterige standaardoplossingen. Dit wijst wellicht op een verschil in

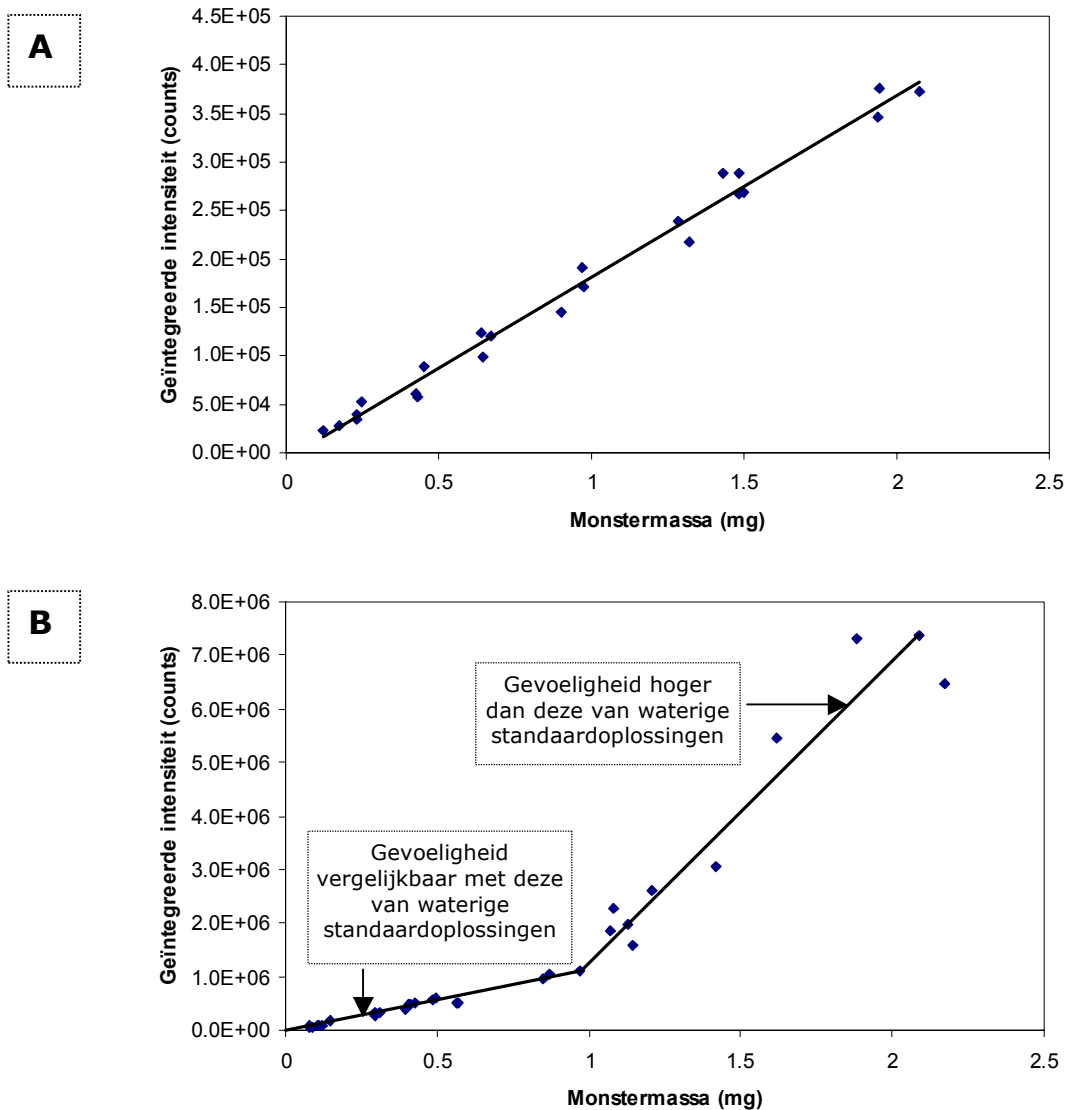
vervluchtigingsmechanisme tussen de vaste monsters en de oplossingen en is een verschijnsel dat vaak vastgesteld wordt bij solid sampling methodes gebaseerd op het gebruik van een grafietoven [Friese, 1998; Krivan, 1998, Resano, 2000]. Niettegenstaande dit verschil, bleek de geïntegreerde intensiteit van de pieken bekomen voor de vaste monsters vergelijkbaar te zijn met deze bekomen voor waterige standaardoplossingen met dezelfde analietelementconcentratie en kon externe kalibratie worden angewend voor het verkrijgen van accurate kwantitatieve resultaten. Deze zullen aan het einde van dit hoofdstuk weergegeven en besproken worden (paragraaf 4.4).



Figuur 4.7: Signaalprofielen bekomen bij de ETV-ICPMS analyse van een vast monster (0,215 mg) onder de omstandigheden weergegeven in tabel 4.7.

4.3.4. Keuze van een geschikte monstermassa

Na de optimalisatie en de keuze van geschikte modifiers en instrumentele instellingen werd de invloed van de monstermassa op de behaalde resultaten nagegaan. Daartoe werden, zowel voor Zr als voor Sb, de bekomen signaalintensiteiten uitgezet in functie van de monstermassa voor een massabereik van 0,1 tot 2 mg (figuur 4.8).



Figuur 4.8: Invloed van de monstermassa op de signaalintensiteit (a) Zr – (b) Sb

Het is duidelijk dat voor Zr (en ook de andere analietelementen: Al, Mg, Mn, Ni en Ti) de massa van het vaste monster geen significant effect heeft op de signaalintensiteit. Voor Sb echter neemt de gevoeligheid sterk toe bij monstermassa's groter dan 1 mg. Dit is mogelijk te wijten aan een beter

transport van de analietelementen van de grafietoven naar het plasma toe ten gevolge van de aanwezigheid van grotere hoeveelheden vast materiaal. Een beter inzicht in dit effect kan bekomen worden door het bestuderen van de condensatiemechanismen van elementen vervluchtigd met ETV [Kántor, 1988]. In theorie bestaat het ideale aërosol uit deeltjes die enerzijds groot genoeg zijn om efficiënt naar het plasma getransporteerd te worden, maar anderzijds klein genoeg om botsingen en afzetting tijdens het transport te vermijden. Dergelijke deeltjes kunnen door zelfcondensatie ontstaan. Bij lage dampdichtheid dienen clusters, gevormd uit botsingen tussen species aanwezig in de dampfase, als condensatiekernen. Deze clusters groeien tot ze condenseren tot deeltjes. Dit proces wordt 'zelfnucleatie' genoemd. Bij geleidelijk stijgende dampdichtheid doorloopt het condensatieproces verschillende stadia waarbij uiteindelijk deeltjes ontstaan die voldoende groot zijn voor efficiënt transport. Naarmate de hoeveelheid vervluchtigd materiaal toeneemt, kunnen meer nucleatie- en condensatiekernen gevormd worden en kan het transportproces efficiënter verlopen. In de context van dit werk is dit effect echter niet gewenst, vermits op deze wijze problemen zouden kunnen optreden met de kalibratie aan de hand van waterige standaardoplossingen. Bovendien heeft het gebruik van hogere monstermassa's ook een praktisch nadeel, vermits de fragmenten met een hogere massa in stukjes dienen verdeeld te worden om ze op eenvoudige wijze in de grafietcup te kunnen brengen. Om beide redenen werd er dan ook voor geopteerd om bij alle analyses te werken met monstermassa's tussen 0,2 en 0,5 mg.

4.4. KWANTITATIEVE ANALYSE VAN THERMOGRAFISCH MATERIAAL

De multi-elementanalyse van thermografisch materiaal werd uitgevoerd onder de omstandigheden weergegeven in tabellen 4.1, 4.4 (Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr) en 4.7 (Sb). Voor kwantificatie werd gebruik gemaakt van externe kalibratie met waterige standaardoplossingen. Elke bepaling bestond uit vijf opeenvolgende metingen van het monster (totale analysetijd: ± 20 minuten) waarvan de mediaan werd beschouwd als representatieve waarde [Belarra, 1999]. De analyse werd op drie verschillende dagen herhaald en de gemiddelde waarde van deze experimenten is weergegeven in tabel 4.8.

Tabel 4.8: Resultaten bekomen voor de multi-elementbepaling van Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti en Zr in thermografisch materiaal. De onzekerheid werd weergegeven als een 95% confidentie-interval en als relatieve standaarddeviatie

	Al	Mg	Mn	Ni	Sb	Ti	Zr
Solid sampling - ETV-ICPMS							
Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	27,2 \pm 2,1	49,3 \pm 2,8	0,574 \pm 0,033	5,09 \pm 0,43	156 \pm 10	11,1 \pm 0,7	5,97 \pm 0,47
RSD%	11	8,4	8,4	12	7,4	8,7	12
Aantal bepalingen	11	11	11	11	8	11	11
Detectielimiet ($\mu\text{g/g}$)	0,090	0,032	0,004	0,024	0,003	0,034	0,002
Pneumatische verstuiving-ICPMS							
Concentratie ($\mu\text{g/g}$)			0,526 \pm 0,104	4,73 \pm 0,77	147 \pm 4	10,8 \pm 1,8	6,25 \pm 0,29
RSD%			19	15	2,6	16	4,3
Aantal bepalingen			6	6	6	6	6
GF-AAS							
Concentratie ($\mu\text{g/g}$)	28,5 \pm 2,7	51,9 \pm 7,2					
RSD%	3,8	5,6					
Aantal bepalingen	3	3					

Om een idee te krijgen omtrent de accuratesse van deze resultaten, werd ervoor geopteerd het thermografisch materiaal tevens in oplossing te brengen en kwantitatief te analyseren met behulp van pneumatische verstuiving (PN)-ICPMS. Om hierbij te corrigeren voor matrixeffecten werd standaardadditie gebruikt als kalibratiemethode en indium werd toegevoegd als interne standaard. Voor de bepaling van Mg en Al daarentegen werd GF-AAS aangewend om het probleem van C- en N-gebaseerde interferenties - dat voor deze elementen optreedt bij gebruik van ICPMS - te vermijden en betrouwbare resultaten te bekomen. Voor solid sampling - ETV-ICPMS bleken de problemen veroorzaakt door deze interferenties van veel minder belang vermits de vervluchtiging van matrix en analietelementen van elkaar gescheiden worden en

de vaste monsters bovendien niet verdund worden, waardoor de analietconcentraties verschillende grootte-orde boven de detectielimieten liggen. Voor het berekenen van de detectielimieten werd uitgegaan van een monstermassa van 0,5 mg.

Zoals uit tabel 4.8 kan opgemaakt worden, is de overeenkomst - met betrekking tot de accuratesse - tussen de resultaten van de analyse op de vaste monsters met behulp van ETV-ICPMS en deze op de opgeloste monsters met behulp van PN-ICPMS zeer goed voor alle elementen. Wat betreft de reproduceerbaarheid van de metingen zijn er wel verschillen merkbaar. De relatieve standaarddeviatie voor de solid sampling methode bedraagt 8 tot 12% en is vergelijkbaar met waarden bekomen in eerder werk [Resano, 2001; Vanhaecke, 2000]. Normaal gezien wordt verwacht dat de precisie voor de meting van de opgeloste monsters beter zou moeten zijn wegens de veel grotere hoeveelheid monster die daarbij gebruikt wordt. Voor deze specifieke analyse blijkt dit echter niet het geval te zijn. Dit is wellicht te wijten aan de zware matrix van het thermografisch materiaal en de verschillende zuren noodzakelijk voor het in oplossing brengen van het monster. Voornamelijk voor Ni, Ti en Mn worden ongewoon hoge RSD-waarden bekomen met PN-ICPMS. Bij een nauwkeurige studie van de bekomen signaalintensiteiten werd duidelijk dat voor deze elementen het signaal voor het monster nauwelijks drie tot vijf maal hoger was dan dat voor de overeenkomstige blanco's. Voor Mn is dit voornamelijk te wijten aan de lage concentratie in het monster, terwijl voor Ti en Ni de minder abundante isotopen $^{47}\text{Ti}^+$, respectievelijk $^{60}\text{Ni}^+$ dienden gemeten te worden wegens het optreden van spectrale interferenties op de meest abundante isotopen $^{48}\text{Ti}^+$, respectievelijk $^{58}\text{Ni}^+$ ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}^{19}\text{F}^+$ en $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ op $m/z=48$ en $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ en $^{58}\text{Fe}^+$ op $m/z=58$). Voor Zr en Sb daarentegen is de precisie beduidend beter. Voor Sb is dit voornamelijk te wijten aan de hoge concentratie in het monster, terwijl voor Zr lage blancowaardes konden bekomen worden door de afwezigheid van spectrale interferenties op $^{90}\text{Zr}^+$.

Samenvattend kan gesteld worden dat de multi-elementanalyse van thermografisch materiaal succesvol kon doorgevoerd worden door middel van solid sampling - ETV-ICPMS. Rekening houdend met de complexe samenstelling van het monster en de moeilijkheden bij het in oplossing brengen van het materiaal, betekent de rechtstreekse analyse van de vaste monsters een belangrijke tijdsinst. Bovendien is het mogelijk om op deze wijze spectrale en

niet-spectrale interferenties te onderdrukken en verdunning en contaminatie van de monsters te vermijden, wat onvermijdelijk een gunstige invloed heeft op de haalbare detectielimieten.

Meer algemeen werd met dit werk aangetoond dat het gebruik van ETV-ICPMS niet beperkt hoeft te blijven tot de analyse van eenvoudige, organische matrices, maar dat ook meer complexe anorganische materialen succesvol kunnen bestudeerd worden.

REFERENTIES

[Belarra, 1999]

M.A. Belarra, M. Resano and J.R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 547.

[Bendicho, 1990]

C. Bendicho and M.T.C. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta B*, 1990, **45**, 695.

[Ben Younes, 1999]

M.E. Ben Younes, D.C. Grégoire, C.L. Chakrabarti, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1703.

[Dobrowolski, 2001]

R. Dobrowolski, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 850.

[Ediger, 1992]

R.D. Ediger and S.A. Beres, *Spectrochim. Acta B*, 1992, **47**, 907.

[Friese, 1998]

K.C. Friese and V. Krivan, *Spectrochim. Acta B*, 1998, **53**, 1069.

[Grégoire, 1994]

D.C. Grégoire, D.M. Goltz, M.M. Lamoreux and C.L. Chakrabarti, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 919.

[Hinds, 1993]

M. W. Hinds, *Spectrochim. Acta B.*, 1993, **48**, 435.

[Huang, 1991]

M. Huang, Z. Jiang and Y. Zeng, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 221.

[Kántor, 1988]

T. Kántor, *Spectrochim. Acta B*, 1988, **43**, 1299.

[Kersabiec, 1987]

A.M. de Kersabiec and M.F. Benedetti, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, **328**, 342.

[Krivan, 1998]

V. Krivan and H. Mao Dong, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 5312.

[Lide, 1999]

D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton, 1999.

[Moor, 1997]

C. Moor, P. Boll and S. Wiget, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**, 404.

[Mora, 1999]

J. Mora, L. Gras, E.H. van Veen and M.T.C. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta B*, 1999, **54**, 959.

[Okamoto, 1999]

Y. Okamoto, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1631.

[Resano, 2000]

M. Resano, M.A. Belarra, J.R. Castillo and F. Vanhaecke, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1383.

[Resano, 2001]

M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens and J. Claessens, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 793.

[Shan, 1979]

X.-Q. Shan and Z.-M. Ni, *Anal. Chim. Sin.*, 1979, **37**, 261.

[Tianyou, 1999]

P. Tianyou, J. Zucheng and Yongchao, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1049.

[Vanhaecke, 2000]

F. Vanhaecke, M. Resano, M. Verstraete, L. Moens and R. Dams, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 4310.

[Völlkopf, 1985]

U. Völlkopf, Z. Grobowski, R. Tamm and B. Welz, *Analyst*, 1985, **110**, 573.

Diepteprofileringsanalyse
d.m.v. LA-ICP-(DRC)-MS

5.1. INLEIDING

In de voorgaande hoofdstukken werd uitgebreid aandacht besteed aan de mogelijkheden van ICPMS voor de bulkanalyse van foto- en thermografische materialen. Daarbij was het steeds de bedoeling accurate en precieze kwantitatieve resultaten te bekomen voor het totaalgehalte aan een aantal aanwezige analietelementen.

Voor vele andere toepassingen is het echter van minder groot belang om de bulkconcentratie van een analietelement te kennen, maar speelt vooral de verdeling van de te bestuderen componenten over het oppervlak of in de diepte een belangrijke rol (puntanalyse). Zo leveren diepteprofileringsexperimenten vaak cruciale informatie op voor materialen die opgebouwd zijn uit meerdere (dunne) lagen. De invloed van een bepaald analietelement op de eigenschappen van het materiaal, is immers vaak afhankelijk van de laag waarin het zich bevindt.

Het spreekt voor zich dat voor het uitvoeren van puntanalyses een analytische techniek vereist is met een voldoende goede laterale en/of diepteresolutie. De afgelopen jaren werd voor dergelijke applicaties frequent gebruik gemaakt van verschillende technieken waarbij fotonen, elektronen of ionen interageren met het monsteroppervlak, bijvoorbeeld SIMS (Secundaire Ionen Massa Spectrometrie) [Kolber, 2000; Zalm, 2000], AES (Auger Elektronen Spectroscopie) [Prutton, 2000], LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [Vadillo, 1997], GD-OES (Glow Discharge – Optische Emissie Spectrometrie) [Präszler, 1995] of GD-MS (Glow Discharge – Massa Spectrometrie) [Jakubowski, 1992]. De laatste vijf jaar wordt echter ook steeds frequenter laser ablatie ICPMS (LA-ICPMS) ingeschakeld. Dit is voornamelijk toe te schrijven aan het gebruik van betere lasersystemen, werkzaam bij kortere golflengtes (hogere energie), de overgang van Gaussische bundelprofielen naar flat-top profielen en het invoeren van gebruiksvriendelijke software. Vermits de golflengte van de laser en de verdere transformatie van de laserbundel een belangrijke invloed hebben op de kratervorm en bijgevolg ook op de informatie die verkregen wordt bij gebruik van LA-ICPMS, werden bij de aanvang van dit werk verschillende lasersystemen met elkaar vergeleken en werd de meest geschikte opstelling gekozen in functie van de beoogde doeleinden. Vervolgens werden enkele concrete toepassingen bestudeerd waarbij voor verschillende

complexe industriële materialen het diepteprofiel voor een aantal analietelementen diende nagegaan te worden.

5.2. VERGELIJKING VAN VERSCHILLENDE COMMERCIEEL BESCHIKBARE LASERSYSTEMEN

5.2.1. Inleiding

Al sinds het eerste gebruik van laser ablatie in combinatie met een ICP massaspectrometer [Gray, 1985] worden uitgebreide discussies gevoerd over de vraag welke golflengte het meest geschikt is voor LA-ICPMS. Hoewel in de literatuur veel goede resultaten vermeld worden voor lasers met verschillende golflengtes [Günther, 1999a; Russo, 2002; Durrant, 1999], wordt toch algemeen aanvaard dat vooral de kortere golflengtes het meest geschikt zijn [Jeffries, 1995; Geertsen, 1994]. Enerzijds zijn er verscheidene materialen (bijvoorbeeld calciet of diamant) die een uitgesproken toename in absorptie vertonen voor golflengtes < 250 nm. Anderzijds werd vastgesteld dat bij lage golflengte de kans op fractionatie afneemt. Men spreekt van fractionatie wanneer de verhouding van de elementrespons voor verschillende te bestuderen elementen varieert tijdens de analyse.

De laatste jaren werd bijgevolg veel onderzoek verricht omtrent deze fenomenen en verscheidene nieuwe lasertypes met korte golflengte kwamen op de markt, bijvoorbeeld de 213 nm laser (Nd:YAG met vervijfvoudigde frequentie) en de 193 nm ArF excimeer laser. De mogelijkheden van beide systemen met betrekking tot ruimtelijk geresolveerde analyse (puntanalyse) werden geëvalueerd in de context van dit werk. Hiertoe werden materialen met een verschillend ablatiegedrag (een thermografisch materiaal, een meerlagige keramische condensator (CMC), een diamant en fotografisch materiaal) geanalyseerd met behulp van de beide systemen en de vorm van de hierbij ontstane kraters werd bestudeerd met behulp van rasterlektronenmicroscopie (SEM).

5.2.2. Experimenteel

5.2.2.1. Instrumentatie

Voor de evaluatie van de mogelijkheden van 213 nm laser systemen, werden twee verschillende instrumenten getest, namelijk de Ablascope (commercieel beschikbaar bij Bioptic) en de LUV-213 (commercieel beschikbaar bij Merchantek). Het LUV-systeem was gekoppeld aan een ThermoFinnigan Element 2 sector-veld ICPMS instrument en de Ablascope aan een Micromass multicollector ICPMS. Voor de evaluatie van de performantie van de 193 nm excimeer laser werd gebruik gemaakt van een GeoLas laser gekoppeld aan een Micromass Platform quadrupool-gebaseerde ICP-massaspectrometer. In alle experimenten werd He gebruikt als dragergas.

Voor het bestuderen van de kratervorm werd een Jeol JSM-5600 rasterelektronenmicroscop aangewend.

5.2.2.2. Beschrijving van de stalen

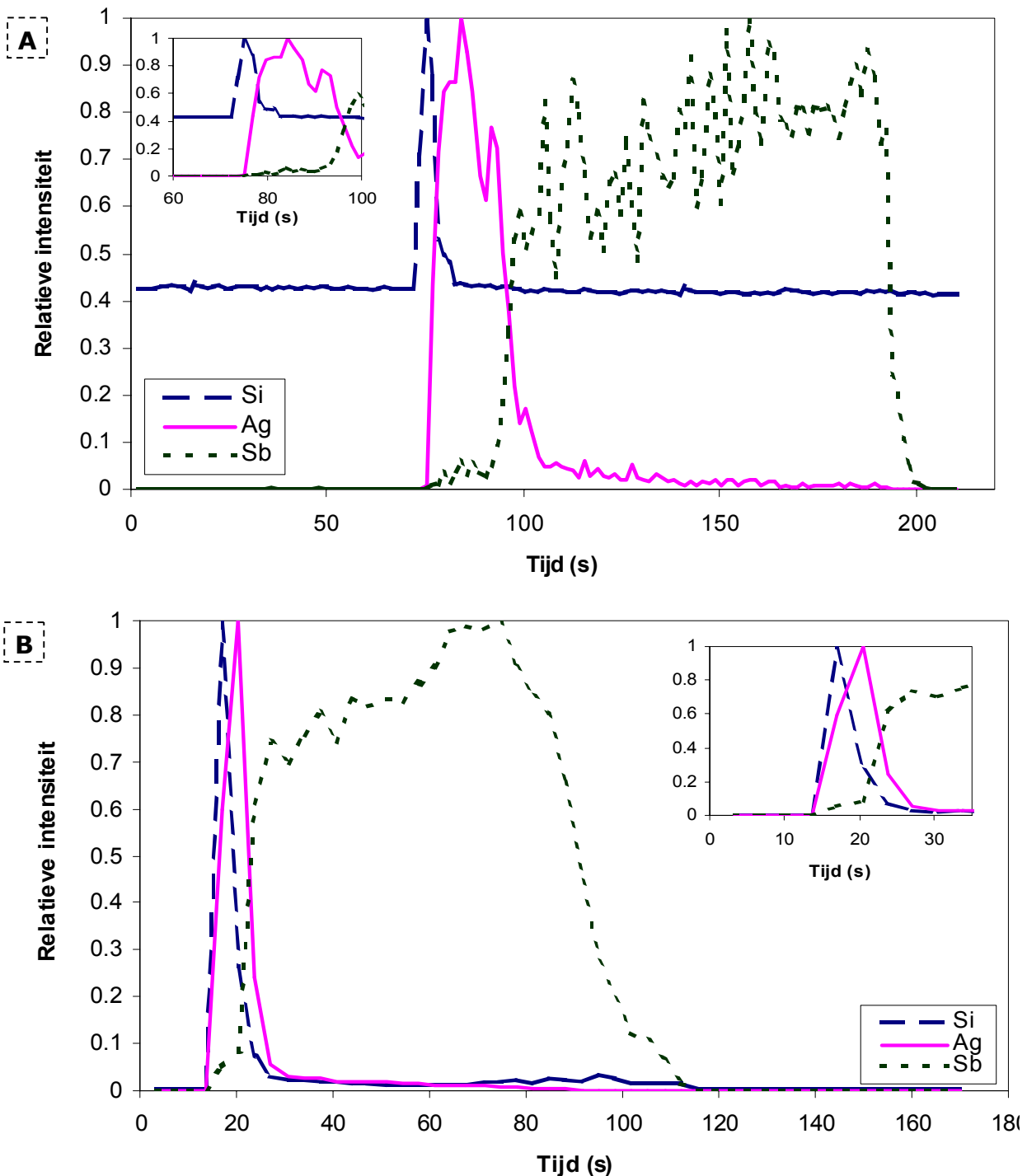
Het fotografisch en thermografisch materiaal werden ter beschikking gesteld door Agfa-Gevaert N.V.

De meerlagige keramische condensator was opgebouwd uit zeer dunne Ni elektrodes die ingebed zijn in een keramisch diëlektrisch materiaal (BaTiO_3) en van elkaar gescheiden door een constante en gekende afstand (18 μm of 12 μm , afhankelijk van het staal). Deze CMC's werden verkregen bij Philips.

De diamant werd ter beschikking gesteld door de Hoge Raad voor Diamant.

5.2.3. Studie van de diepteresolutie

Om de mogelijkheden van de verschillende LA-systemen voor diepteprofilering na te gaan, werd gebruik gemaakt van het thermografisch materiaal omdat dit is opgebouwd uit drie verschillende lagen van een gekende dikte. Zoals reeds beschreven werd in hoofdstuk 4, bevat de toplaag ($\pm 1 \mu\text{m}$ dik) Si, de actieve laag ($\pm 10 \mu\text{m}$ dik) een organisch Ag-zout en de dragerlaag ($\pm 175 \mu\text{m}$ dik) is opgebouwd uit PET (waarin Sb aanwezig is).

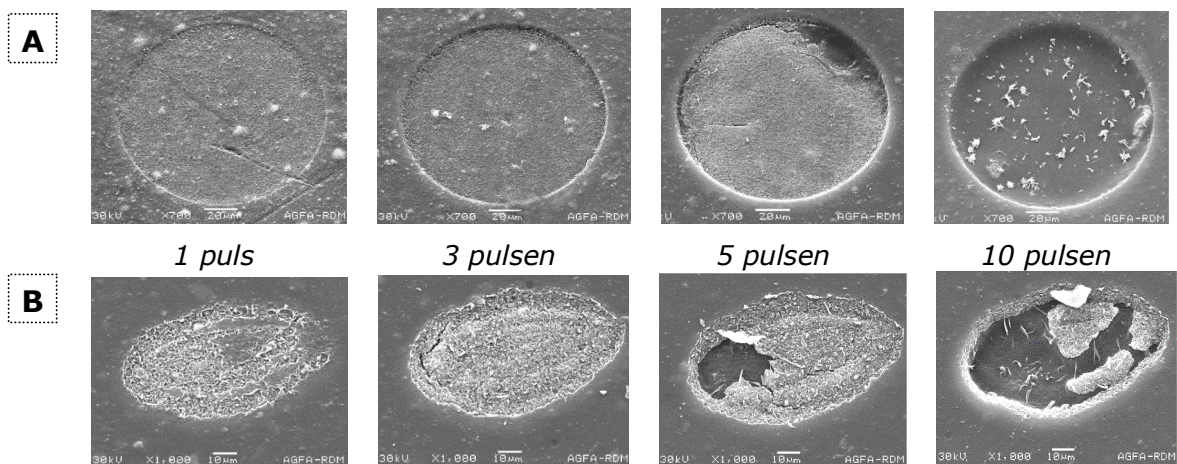


Figuur 5.1: Signaalprofielen voor $^{30}\text{Si}^+$, $^{109}\text{Ag}^+$ en $^{121}\text{Sb}^+$ bekomen bij diepteprofilering van thermografisch materiaal
 (a) met een 193 nm excimeer laser systeem
 (b) met een 213 nm laser systeem (LUV 213 nm)
 In beide gevallen werd bij een gelijke energiedichtheid en kraterdiameter gewerkt. De frequentie van de laser bedroeg 3 Hz voor de 193 nm laser en 5 Hz voor de 213 nm.

In figuur 5.1 worden de resultaten weergegeven van de LA-ICPMS analyse waarbij de signalen werden geregistreerd voor drie nucliden, telkens karakteristiek voor één van de drie lagen, namelijk $^{30}\text{Si}^+$, $^{109}\text{Ag}^+$ en $^{121}\text{Sb}^+$. Om

alle signalen te kunnen weergeven op één grafiek werden de signaalintensiteiten voor elk nuclide genormaliseerd naar de hoogst bekomen waarde (beschouwd als 1). Er dient opgemerkt te worden dat de hoge signaalachtergrond voor Si bij gebruik van het 193 nm systeem te wijten is aan de spectrale interferentie van $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, vermits geen speciale voorzorgen genomen werden om deze interferentie te verhinderen bij het testen van de 193 nm unit. Wegens de betrekkelijk hoge Si-concentratie kon echter een duidelijke toename vastgesteld worden van de signaalintensiteit voor $^{30}\text{Si}^+$ wanneer de Si-bevattende toplaag geableerd werd. De signaalachtergrond voor Si bij gebruik van het 213 nm systeem daarentegen is veel lager, wegens het gebruik van een hogere massaresolutie in de sector-veld massaspectrometer waaraan deze laser unit gekoppeld was.

Terwijl met behulp van het 193 nm LA-systeem de drie lagen duidelijk van elkaar kunnen onderscheiden worden, vertonen de signalen corresponderend met de eerste twee lagen bij ablatie met behulp van een 213 nm systeem een sterke mate van overlap.



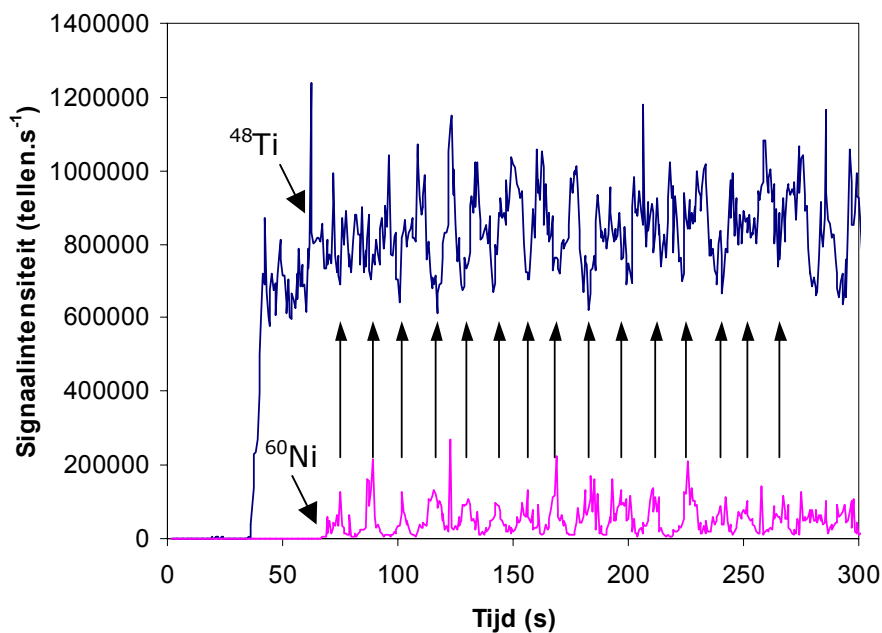
Figuur 5.2: SEM beelden van kraters bekomen bij ablatie van thermografisch materiaal met (a) een 193 nm laser systeem (kraterdiameter 120 µm) en (b) een 213 nm laser systeem (Ablascope) (kraterdiameter 100 µm).

Door het bestuderen van de corresponderende ablatiekraters met behulp van een rasterelektronenmicroscop kon duidelijk vastgesteld worden dat het ablatiegedrag van beide lasersystemen verschillend is. Figuur 5.2 toont immers aan dat ablatie met de 193 nm laser zeer reproduceerbaar en gecontroleerd kan plaatsvinden, waardoor kraters gevormd worden met een vlakke bodem en loodrechte wanden. De 213 nm laser daarentegen vertoont een veel minder

homogene ablatie waardoor gelijktijdig verschillende lagen kunnen aangeboord worden. Wellicht zijn de verschillen tussen beide systemen wat betreft de geometrie van de gevormde kraters vooral te wijten aan de verschillen in het ablatiemechanisme, namelijk het optreden van thermische effecten bij de 213 nm laser en het ontbreken ervan bij de 193 nm.

5.2.4. Studie van de laterale resolutie

Naast het verkrijgen van informatie over de verdeling van analietelementen in de diepte is het voor verscheidene toepassingen ook van belang de laterale verdeling over het oppervlak te kunnen nagaan, bijvoorbeeld voor homogeniteitsstudies of voor het onderzoek van insluitsels. Om de mogelijkheden van de verschillende LA-ICPMS opstellingen in deze context na te gaan, werd gebruik gemaakt van een CMC, bestaande uit Ni elektrodes die ingebed zijn in een keramische matrix (BaTiO_3) en die zich op een welbepaalde en constante afstand van elkaar bevinden ($12 \mu\text{m}$ of $18 \mu\text{m}$, afhankelijk van het monster). Figuur 5.3 toont de signaalprofielen voor $^{48}\text{Ti}^+$ en $^{60}\text{Ni}^+$ geregistreerd tijdens de ablatie van de CMC (elektrodes op $12 \mu\text{m}$) met behulp van de LUV 213 nm laser.



Figuur 5.3: Studie van de laterale resolutie van het LUV 213 nm laser systeem door ablatie van een CMC materiaal met een frequentie van 5 Hz en een kraterdiameter van $5 \mu\text{m}$.

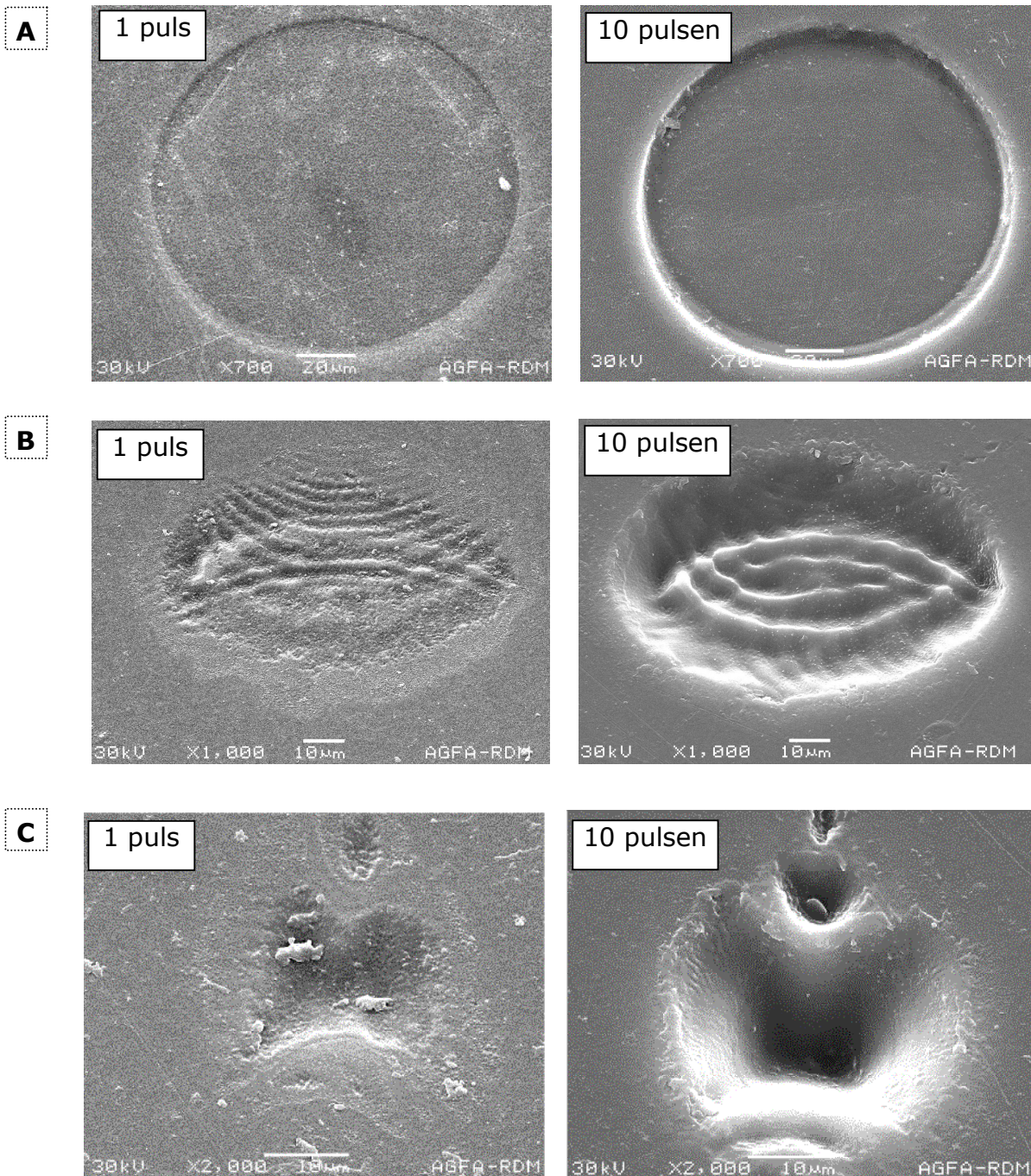
Om een zo goed mogelijke laterale resolutie te bekomen werd gebruik gemaakt van de minimale kraterdiameter (5 μm). Het is duidelijk dat de maxima in het signaalprofiel voor Ni corresponderen met de minima in het signaalprofiel voor Ti, wat erop wijst dat deze laser ablatie eenheid een zeer goede laterale resolutie vertoont. Met het 193 nm systeem (minimale kraterdiameter 4 μm) werden analoge resultaten verkregen.

5.2.5. Ablatie van fotografische film en diamant

In de inleiding (5.2.1) werd reeds aangehaald dat de golflengte van de laser een belangrijke invloed heeft op de ablatie-efficiëntie. Sommige materialen, bijvoorbeeld diamant, zijn immers zeer moeilijk te ableren bij langere golflengtes. Om de karakteristieken van beide lasertypes in deze context na te gaan, werd ervoor geopteerd twee materialen te bestuderen met een sterk verschillend ablatiegedrag, namelijk fotografisch materiaal (zacht, gekleurd) enerzijds en een diamant (zeer hard en transparant) anderzijds. Hierbij werd de invloed van verschillende laserparameters (energiedichtheid, kraterdiameter, aantal ablaties per spot) onderzocht. De meest interessante resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in figuur 5.4 en 5.5. Hierbij dient opgemerkt te worden dat voor de 213 nm laser – waarvoor 2 verschillende opstellingen werden getest - telkens slechts de resultaten van één van beide opstellingen zijn weergegeven wegens de analogie tussen de resultaten van beide systemen.

Ablatie van het fotografisch materiaal met de 193 nm laser resulteerde in zeer mooi gevormde kraters met een vlakke bodem. De ablatie met de 213 nm laser daarentegen is veel minder reproduceerbaar, net zoals ook reeds eerder werd vastgesteld bij de ablatie van thermografisch materiaal (figuur 5.2).

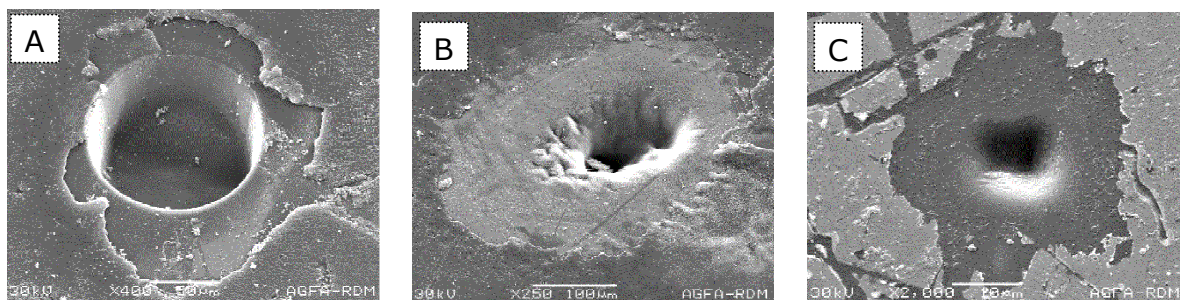
Er kan aangenomen worden dat de energiedichtheid op het monsteroppervlak een belangrijke invloed heeft op dit verschijnsel. Voor Gaussiaanse bundels kan een hogere energiedichtheid verkregen worden door reductie van de kraterdiameter, terwijl voor lasersystemen met een "flat-top" (homogeen) energieprofiel wordt aangenomen dat de energiedichtheid op het monsteroppervlak onafhankelijk is van de kraterdiameter.



Figuur 5.4: SEM beelden van kraters bekomen bij ablatie van fotografische film met:
 (a) een 193 nm laser systeem ($100 \mu\text{m}$, 800 mJ.cm^{-2}),
 (b) een 213 nm laser systeem (Ablascope) ($100 \mu\text{m}$, 500 mJ.cm^{-2})
 (c) een 213 nm laser systeem (Ablascope) ($25 \mu\text{m}$, 5000 mJ.cm^{-2})

Hoewel beide 213 nm systemen, net zoals de 193 nm laser opstelling, uitgerust zijn met een homogenisator voor het verkrijgen van flat-top bundels, werd toch de invloed van de kraterdiameter op de kratervorm nagegaan. Gebruik van kraters met een diameter van $50 \mu\text{m}$ ($\pm 2 \text{ J.cm}^{-2}$) leverde geen duidelijke verbetering van de kratervorm op, maar een verdere reductie naar $25 \mu\text{m}$ (± 5

J.cm^{-2}) resulteerde wel in een meer regelmatige ablatie. Hierbij dient opgemerkt te worden dat bij dit laatste experiment, in tegenstelling tot bij de voorgaande, de kratervorm vierkant is in plaats van rond, wat te wijten is aan een verandering in de vorm van de opening waardoor de laserbundel invalt. Ook bij gebruik van een kleinere kraterdiameter vertonen de kraters echter geen vlakke bodem en loodrechte wanden. Bovendien zijn de afmetingen van de krater kleiner dan verwacht, wat erop wijst dat het grootste deel van de energie geconcentreerd is in het centrum van de bundel en de homogenisatie niet zo efficiënt verloopt als bij het 193 nm excimeer laser systeem.



Figuur 5.5: SEM beelden van kraters bekomen bij ablatie van diamant met:
 (a) een 193 nm laser systeem ($100 \mu\text{m}$, 1500 mJ.cm^{-2})
 (b) een 213 nm laser systeem ($100 \mu\text{m}$, 500 mJ.cm^{-2})
 (c) een 213 nm laser systeem ($25 \mu\text{m}$, 5000 mJ.cm^{-2})

In figuur 5.5 worden SEM beelden weergegeven van de kraters bekomen bij ablatie van een diamant. Ook voor deze toepassingen is er een duidelijk onderscheid zichtbaar tussen de 193 nm en de 213 nm laser systemen. Bij gebruik van de hoogenergetische 193 nm laser worden opnieuw mooi gevormde kraters bekomen met een vlakke bodem en rechtopstaande wanden, wat opmerkelijk is, rekening houdend met de karakteristieken van dit materiaal. De 213 nm laser eenheid produceert duidelijk kraters van een minder goede kwaliteit, hoewel toch opnieuw enige verbetering merkbaar is bij het verhogen van de energiedichtheid op het monsteroppervlak door een reductie van de kraterdiameter. Een bijkomend nadeel hiervan is echter dat door de afname van de kraterdiameter ook de hoeveelheid verwijderd materiaal afneemt, waardoor de gevoeligheid van de LA-ICPMS metingen sterk daalt. Tot slot kan nog opgemerkt worden dat zowel voor de 193 nm als de 213 nm systemen afzetting van grafiet kan worden waargenomen aan de randen van de kraters, zoals te zien is in figuur 5.5.

5.2.6. Fractionatie

[Russo, 2002]

Eén van de belangrijkste problemen bij het gebruik van laser ablatie als monsterintroductietechniek voor ICPMS is het optreden van fractionatie-effecten. Men spreekt van fractionatie wanneer de verhouding van de elementrespons voor verschillende elementen varieert tijdens de analyse. De afgelopen jaren was veel fundamenteel onderzoek in laser ablatie gericht op het begrijpen van de processen die aan de basis liggen van deze effecten en op het zoeken naar mogelijke oplossingen voor het probleem. Oorspronkelijk focusseerden de meeste studies zich op de beschrijving en modellering van ablatie-gerelateerde fractionatie-effecten. Er werd aangenomen dat fractionatie zowel beïnvloed werd door de eigenschappen van de laserbundel (bv. energie, pulsduur, golflengte) [o.a. Figg, 1997; Günther, 1999b, Jeffries, 1996; Liu, 2000] en de eigenschappen van de analietelementen (bv. smelt- en kookpunt, atomaire straal, lading, chemische vorm) [o.a. Jeffries, 1998; Eggins, 1998; Williams, 1993] als door de verhouding kraterdiepte/kraterdiameter [o.a. Eggins, 1998; Mank, 1999].

De laatste jaren werden echter vele studies uitgevoerd die aantoonen dat niet enkel het ablatieproces bijdraagt tot het optreden van fractionatie-effecten. Ook tijdens het transport van monstermateriaal van de ablatiekamer naar het ICP bestaat immers de mogelijkheid tot selectieve condensatie van het vervluchtigde materiaal op de wanden van de Tygon leiding, of tot selectieve nucleatie van deeltjes met verschillende groottes [Outridge, 1996; Goodall, 1995; Figg, 1998]. Bovendien werd aangetoond dat een verschillende graad van fractionatie bekomen werd wanneer één LA-systeem gekoppeld werd aan twee verschillende ICPMS apparaten [Günther, 2002], wat er op wijst dat ook de ionisatie in het ICP een invloed heeft op de fractionatie. De deeltjesgrootteverdeling zou hierbij een cruciale rol spelen [o.a. Guillong, 2002; Houk, 1997; Rodushkin, 2002].

Ondanks al het onderzoek dat reeds uitgevoerd werd naar de mogelijke oorzaken van fractionatie en de voorlopige conclusies die eruit getrokken werden, is het zeer moeilijk een definitieve uitspraak te doen omtrent de belangrijkste bron van fractionatie-effecten en de mogelijke oplossingen voor het probleem. Voor alle experimenten werd immers gebruik gemaakt van een verschillende instrumentele set-up, verschillende laser parameters en

verschillende dragergassen, waardoor vergelijking van de bekomen resultaten niet eenvoudig is.

Zeer recent werden echter de eerste resultaten voorgesteld van een vergelijkende studie tussen de drie meest gebruikte golflengtes in LA-ICPMS, namelijk 266 nm, 213 nm en 193 nm [Guillong, 2003]. Deze werden alle gegenereerd door één solid state laser (1064 nm Nd:YAG) zodat, met uitzondering van de golflengte, alle laserparameters constant konden gehouden worden. Uit de resultaten bekomen met dit systeem bleek duidelijk dat enkel bij gebruik van de 213 nm en 193 nm laser een stabiel analietsignaal kon bekomen worden in functie van de tijd voor opake monsters. Voor meer transparante monsters leverde zelfs enkel het 193 nm systeem stabiele analietsignalen op. Ook voor de studie van elementverhoudingen werden analoge resultaten bekomen. Een verklaring voor deze verschijnselen kon gevonden worden door het meten van de deeltjesgroottedistributie. Bij gebruik van de 193 nm laser werd zowel voor opake als transparante monsters een gelijkaardige deeltjesgroottedistributie bekomen met een maximale deeltjesgrootte van 150 nm. De 213 nm leverde een min of meer analoog resultaat op voor opake monsters, hoewel toch een beperkte fractie deeltjes werd waargenomen in het gebied tussen 150 en 500 nm. Voor meer transparante monsters leunde het resultaat van de 213 nm echter meer aan bij dit van de 266 nm en werd een aanzienlijke fractie van de deeltjes teruggevonden in het gebied tussen 100 nm en 1 µm.

Hoogstwaarschijnlijk zijn de verschillen in de grootte van de deeltjes geproduceerd door de verschillende lasersystemen te wijten aan de penetratiediepte van de verschillende golflengtes in het monster. Bij transparante monsters kan de laserbundel dieper doordringen in het materiaal dan bij opake monsters, waardoor de energie verdeeld wordt over een groter volume en beduidend grotere deeltjes gevormd worden. Voor de 193 nm laser is de penetratiediepte echter beperkter dan voor het 266 nm en 213 nm systeem en is de energie per volume-eenheid hoog genoeg om overwegend deeltjes kleiner dan 150 nm te produceren, zowel voor opake als transparante monsters. Hierdoor wordt voor de 193 nm de invloed van de matrix op de ablatie sterk gereduceerd ten opzichte van deze bij de hogere golflengtes. Bovendien is de gevoeligheid per volume geableerd materiaal hoger voor het 193 nm systeem, wegens de efficiënte conversie van de kleine deeltjes naar ionen in het ICP. Verschillende onderzoekers stelden immers vast dat enkel

deeltjes < 100-150 nm volledig geïoniseerd kunnen worden in het ICP [Houk, 1997; Kuhn, 2004]

Uitgaande van de resultaten van deze experimenten kan bijgevolg geconcludeerd worden dat het gebruik van een laser met een golflengte kleiner dan 213 nm aan te raden is om fractionatie-effecten te beperken en zowel opake als transparante monsters op betrouwbare wijze te kunnen analyseren.

5.2.7. Besluit

De resultaten van deze vergelijkende studie tonen aan dat de performantie van het 193 nm systeem uitstekend is voor alle bestudeerde monsters, vermits steeds een zeer gecontroleerde ablatie en kraters met een vlakke bodem werden bekomen en fractionatie-effecten tot een minimum beperkt bleven. Onder deze omstandigheden blijkt het mogelijk op een succesvolle manier diepteprofileringsanalyses uit te voeren, zelfs voor lagen met een dikte $\leq 1 \mu\text{m}$. 213 nm LA-systemen daarentegen lijken minder geschikt voor deze toepassingen, wat wellicht gedeeltelijk te wijten is aan de niet volledig gehomogeniseerde laserbundel. De laterale resolutie is wel vergelijkbaar voor de beide lasertypes.

Naast de vele voordelen die hierboven werden opgesomd voor het 193 nm laser systeem, kent deze opstelling natuurlijk ook een aantal nadelen ten opzichte van de 213 nm unit. Enerzijds is er een groot verschil in kostprijs (\pm factor 2). Anderzijds is de omvangrijke opstelling niet mobiel en niet zeer flexibel, waardoor het niet eenvoudig is deze aan verschillende ICPMS-apparaten te koppelen. Bovendien dient ook nog de aandacht gevestigd te worden op het gevaar dat gepaard gaat met het gebruik van Ar/F mengsels en de extra veiligheidsmaatregelen die in deze context dienen getroffen te worden (installatie van geventileerde gaskasten en een geschikt detectiesysteem voor fluorideverbindingen). Tot slot is het noodzakelijk te vermelden dat voor de besproken 213 nm systemen op het ogenblik van deze studie enkel instrumenten van de eerste generatie beschikbaar waren. Er kan echter aangenomen worden dat door steeds verder doorgedreven onderzoek en nieuwe ontwikkelingen de recente en toekomstige generatie 213 nm lasers een betere performantie (zullen) vertonen.

Vermits de LA-ICPMS opstelling in dit werk voornamelijk diende gebruikt te worden voor diepteprofileringsanalyses van een grote verscheidenheid aan complexe materialen, en gezien de beperkte mogelijkheden van de eerste generatie 213 nm systemen voor dit type onderzoek, werd besloten een 193 nm excimeer laser aan te kopen, niettegenstaande de hogere kostprijs van het apparaat.

5.3. DIEPTEPROFILERING VAN THERMOGRAFISCHE MATERIALEN

5.3.1. Inleiding

In hoofdstuk 4 werd reeds vermeld dat de aanwezigheid van bepaalde elementen en variaties in de concentratie ervan aanleiding kunnen geven tot verschillen in de gevoeligheid van thermografische materialen. ETV-ICPMS bleek een zeer geschikte analysetechniek voor de directe, kwantitatieve bepaling van de bulkconcentratie aan deze elementen.

Naast de totale concentratie speelt echter ook de laterale - en diepteverdeling van de componenten een belangrijke rol. Zo werd vastgesteld dat een aantal elementen (onder andere Na, Mg en Al) - indien ze zich in de toplaag bevinden - aanleiding kunnen geven tot aantasting van de printkop van de thermische printer die gebruikt wordt voor het printen van digitale beelden. Informatie omtrent de ruimtelijke verdeling van de te bestuderen componenten kan echter niet bekomen worden met ETV-ICPMS, maar wel via puntanalyse met LA-ICPMS, zoals in paragraaf 5.2 duidelijk werd gemaakt. De zeer gecontroleerde ablatie en de specifieke elementsamenstelling van de lagen maakt het immers mogelijk de verschillende lagen duidelijk van elkaar te onderscheiden.

In dit onderdeel van het werk werden thermografische materialen van verschillende aard (verschillen in productieproces en/of verschillen in lichtstabiliteit) geanalyseerd en werden de resultaten onderling met elkaar vergeleken met betrekking tot de (laterale - en) diepteverdeling van Na, Mg en Al.

5.3.2. Experimenteel

Alle metingen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Sciex Elan DRC*Plus* quadrupool-gebaseerde ICP-massaspectrometer, uitgerust met een dynamische reactiecel. Puntanalyse werd mogelijk gemaakt door het gebruik van een GeoLas 200M 193 nm ArF excimeer-gebaseerde laser ablatie unit als monsterintroductiesysteem. De ablatiecel werd gekoppeld aan de ICP-massaspectrometer door middel van een Tygon leiding (3 mm interne diameter) en Ar werd gebruikt als dragergas. Tabel 5.1 geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen.

De thermografische materialen werden geproduceerd bij Agfa-Gevaert N.V.. Voor de analyses werd zowel gebruik gemaakt van commercieel beschikbare, afgewerkte producten als van materialen die speciaal voor dit onderzoek op kleine schaal werden aangemaakt.

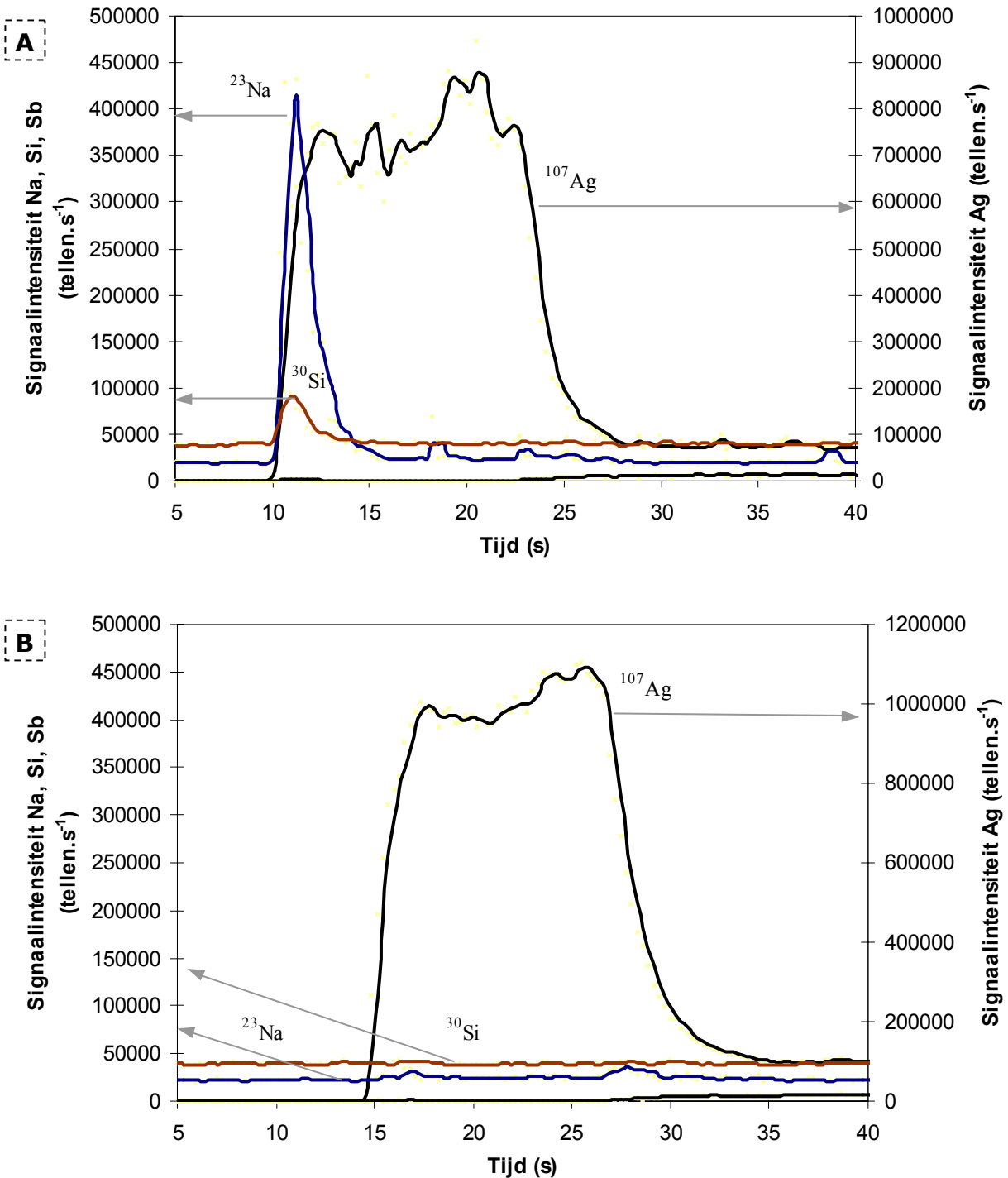
Tabel 5.1: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de LA-ICPMS metingen*

<i>Instrumentele instellingen</i>	
Perkin Elmer Sciex Elan DRCPlus ICP-massaspectrometer	
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	17 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuivergas	1,4 L.min ⁻¹
Lensspanning	Geoptimaliseerd voor maximale M ⁺ intensiteit
GeoLas laser ablatie systeem	
Laser pulsenergie	100 mJ
Frequentie	3 Hz
Kraterdiameter	120 µm
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	Peak hop
Dwell time	20 ms
Points / spectral peak	1
Meettijd / replicate	0,28 s
Aantal replicates	200

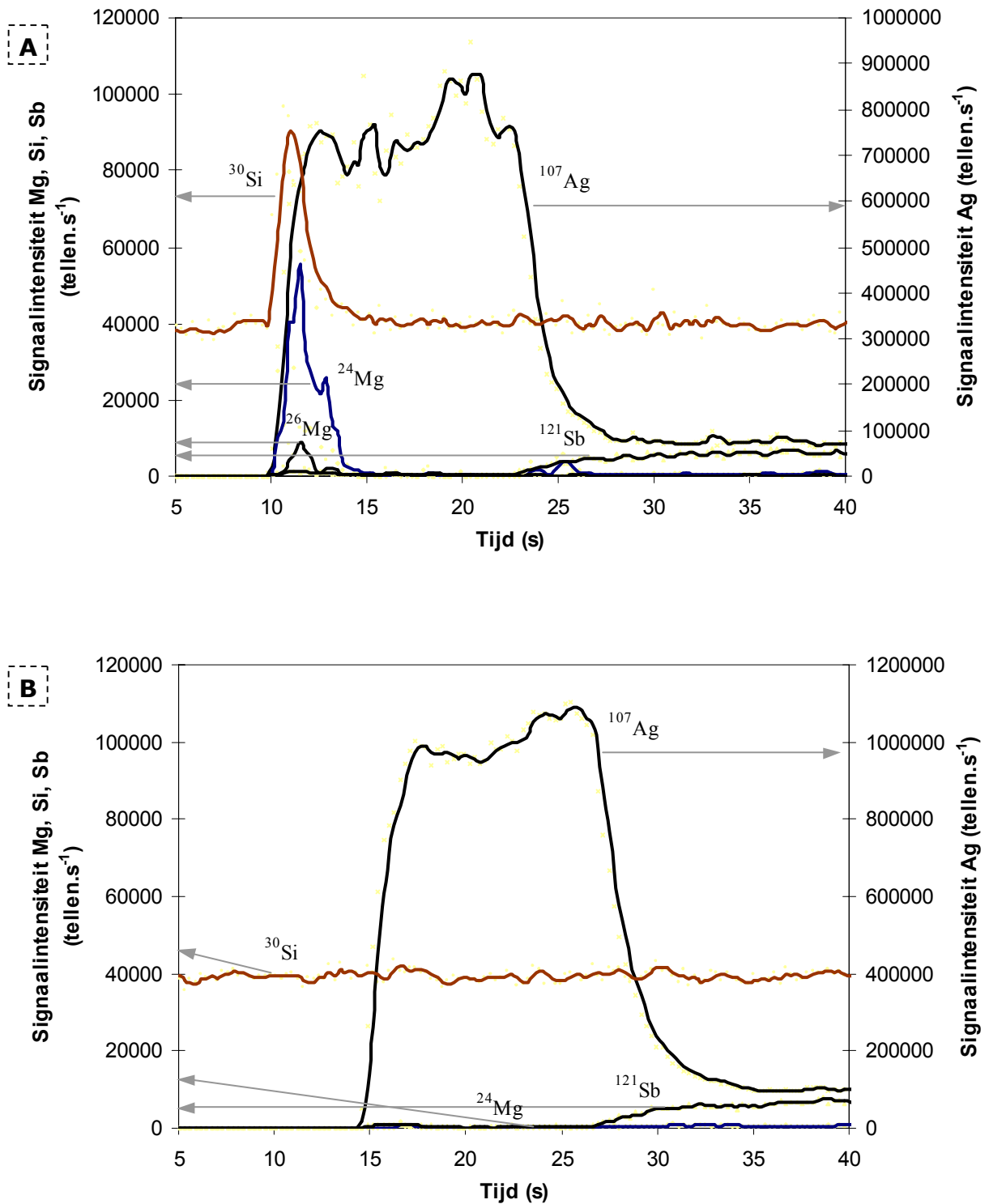
5.3.3. Resultaten en bespreking

In figuren 5.6 tot en met 5.8 zijn de resultaten weergegeven van de diepteprofileringsanalyse van twee verschillende thermografische materialen, uitgevoerd onder de omstandigheden weergegeven in tabel 5.1. Enerzijds werd een volledig afgewerkt materiaal (mèt deklaag) bestudeerd, terwijl het andere materiaal enkel bestond uit de dragerlaag en de actieve laag. Voor het materiaal mèt deklaag vallen de signalen voor de targetelementen zo goed als volledig samen met het signaal van Si, dat karakteristiek is voor de deklaag.

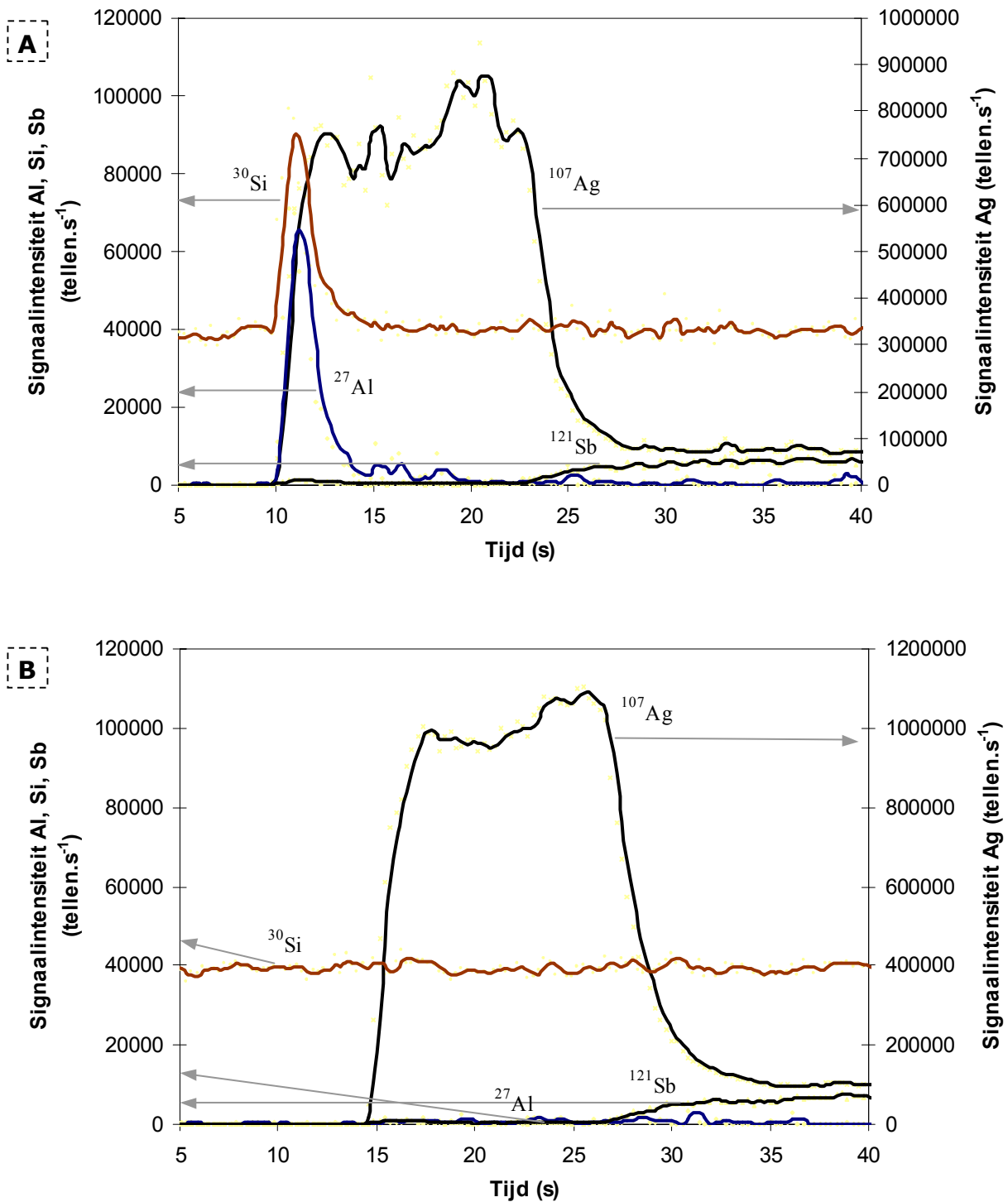
Wanneer geen deklaag aanwezig is, zijn ook de intense signaalpieken voor de analietelementen afwezig. Hieruit kan besloten worden dat de betreffende elementen voornamelijk aanwezig zijn in de deklaag.



Figuur 5.6: Signaalprofielen voor ²³Na (+ ³⁰Si en ¹⁰⁷Ag), bekomen bij de diepteprofileringsanalyse van een thermografisch materiaal (a) mét deklaag en (b) zonder deklaag, uitgevoerd onder de omstandigheden weergegeven in tabel 5.1.



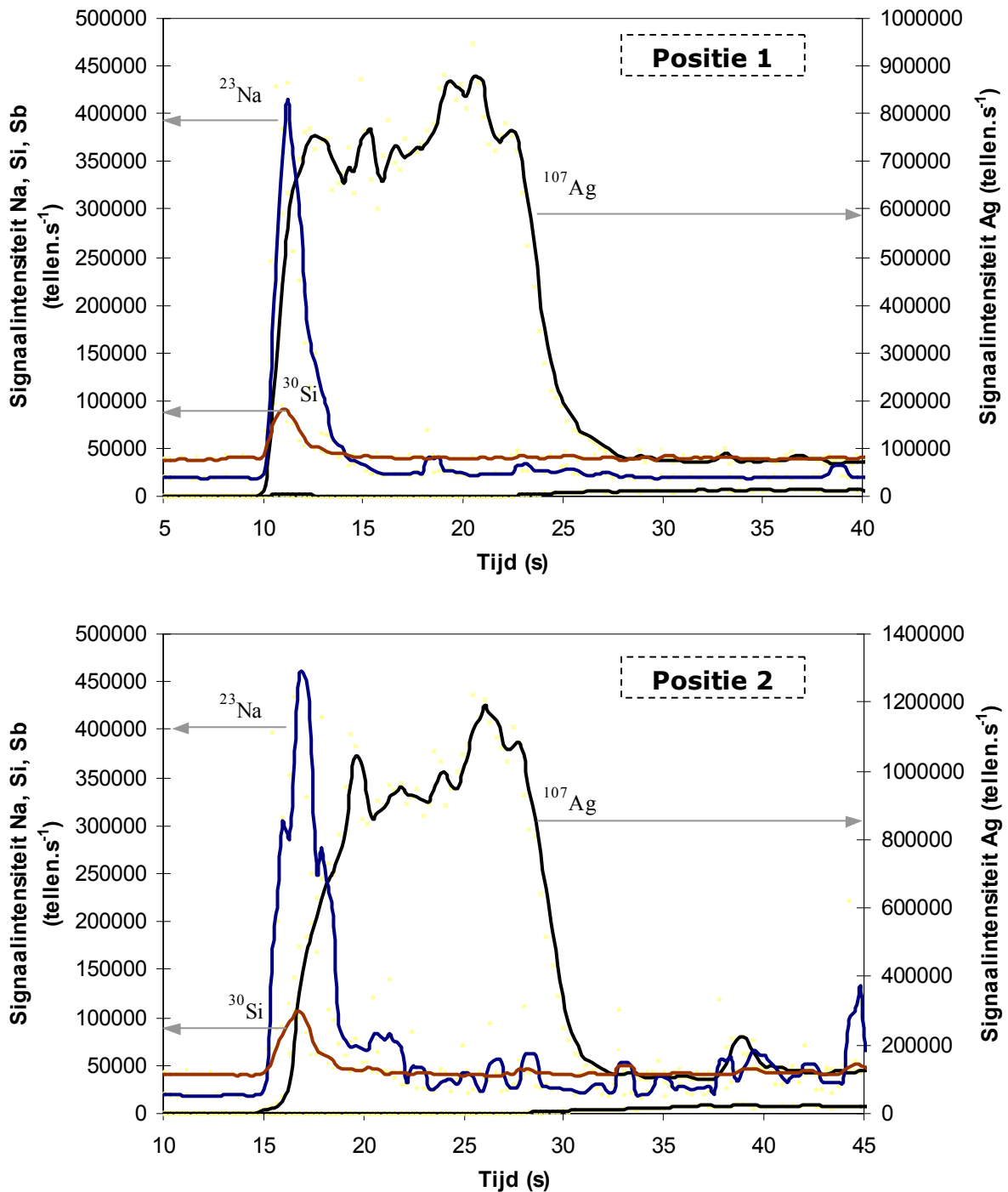
Figuur 5.7: Signaalprofielen voor ^{24}Mg (+ ^{30}Si , ^{107}Ag en ^{121}Sb), bekomen bij de diepteprofileringsanalyse van een thermografisch materiaal (a) mét deklaag en (b) zonder deklaag, uitgevoerd onder de omstandigheden weergegeven in tabel 5.1.



Figuur 5.8: Signaalprofielen voor ^{27}Al (+ ^{30}Si , ^{107}Ag en ^{121}Sb), bekomen bij de diepteprofileringsanalyse van een thermografisch materiaal (a) mét deklaag en (b) zonder deklaag, uitgevoerd onder de omstandigheden weergegeven in tabel 5.1.

In bovenstaande figuren werden telkens slechts de resultaten weergegeven van één enkele meting voor elk type materiaal. Om de reproduceerbaarheid van de metingen na te gaan en tevens een idee te krijgen van de laterale verdeling van de bestudeerde componenten, werden deze experimenten voor elk materiaal

een aantal keer herhaald op verschillende plaatsen verspreid over het oppervlak. Voor het materiaal mét deklaag zijn in figuur 5.9 de resultaten weergegeven van twee dergelijke metingen, elk uitgevoerd op een verschillende plaats op het oppervlak. Zoals duidelijk blijkt uit de figuur, werden hierbij zeer analoge resultaten bekomen, zowel wat betreft de verdeling van de componenten over de diepte, als wat betreft de signaalintensiteit.



Figuur 5.9: Signaalprofielen voor ²³Na (+ ³⁰Si en ¹⁰⁷Ag), bekomen bij de diepteprofileringsanalyse van een thermografisch materiaal (mét deklaag) op twee verschillende plaatsen op het oppervlak.

Tot slot dient nog opgemerkt te worden dat het hoge achtergrondsignaal voor Si te wijten is aan de spectrale interferentie van $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$, vermits geen speciale voorzorgen genomen werden om deze interferentie te verhinderen.

Na deze eerste algemene bevindingen in verband met de verdeling van de bestudeerde targetelementen over de verschillende lagen, werd overgegaan tot een vergelijkende studie van materialen die op een verschillende wijze behandeld werden en/of gekenmerkt werden door een verschillende lichtstabiliteit. In het totaal werden een tiental stalen geanalyseerd en werd nagegaan of er verschillen zichtbaar waren in de verdeling van de analietelementen en/of de signaalintensiteiten tussen de stalen onderling. Dit bleek echter niet het geval te zijn. Voor alle stalen werden analoge resultaten bekomen, zowel wat betreft de verdeling van de analietelementen over de verschillende lagen als wat betreft de signaalintensiteit. Wegens de sterke analogie tussen de signaalprofielen bekomen voor de verschillende stalen en deze voorgesteld in figuren 5.6 tot en met 5.8, worden eerstgenoemde hier dan ook niet meer weergegeven.

5.4. DIEPTEPROFILERING VAN PRINTPLATEN

5.4.1. Inleiding

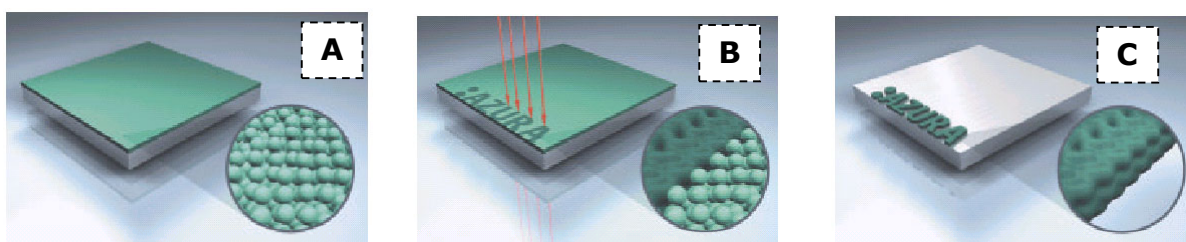
[Agfa, 2004a; Agfa, 2004b]

Bij de analyse van thermografisch materiaal, beschreven in voorgaande paragraaf (5.3), werd duidelijk dat de meeste elementen konden toegewezen worden aan één bepaalde laag en dat geen diffusie tussen de lagen kon worden vastgesteld. Voor vele andere (beeldvormende) materialen is de situatie echter complexer en is het bekend dat actieve componenten, die worden toegevoegd aan één bepaalde laag, kunnen diffunderen naar de andere lagen. Deze diffusie-effecten kunnen echter de karakteristieken van het materiaal drastisch wijzigen, en een grondige studie ervan is voor de meeste materialen dan ook een noodzaak. In het kader van deze problematiek werden in dit werk printplaten bestudeerd.

Printplaten zijn opgebouwd uit verschillende lagen, die elk een belangrijke invloed hebben op het verloop van het printproces. Het substraat bestaat uit aluminium van een zeer goede kwaliteit. De belangrijkste voordelen van dit materiaal zijn de dimensionale stabiliteit op de drukpers en de sterkte. Om de eigenschappen van het substraat nog te verbeteren ondergaat het aluminium een aantal behandelingen. In eerste instantie wordt het gereinigd. Vermits aluminium oxideert wanneer het in contact is met de lucht, ontstaat immers een niet goed gedefinieerd oxidelaagje, dat dient verwijderd te worden. Vervolgens wordt het aluminium opgeruwd, zodat microkanalen ontstaan, die toegankelijk zijn voor water tijdens het eigenlijke printproces. Vervolgens wordt het substraat nogmaals gereinigd en geanodiseerd om een stabiel en hydrofiel oppervlak te verkrijgen. Tijdens het anodisatieproces wordt het opgeruwde substraat aangebracht in een H_2SO_4 -bad, waaraan een elektrische stroom wordt aangelegd. Hierdoor wordt een gedeelte van het Al geanodiseerd tot Al_2O_3 . Vervolgens worden de poriën in het aluminiumoxide geblokkeerd door middel van een chemische nabehandeling. Tot slot wordt dan een gevoelige coating aangebracht. Deze kan zowel bestaan uit een fotopolymeer als uit een warmtegevoelige laag of een zilveremulsie.

In dit werk werden digitale thermische platen onderzocht (commercieel beschikbaar onder de naam :Azura). De warmtegevoelige laag bevat inktabsorberende thermoplastische deeltjes die klein genoeg zijn om een haarscherpe reproductie te leveren van de belichting. Het werkingsprincipe

wordt voorgesteld in figuur 5.10 [Agfa, 2004b]. Tijdens de belichting op een standaard 830 nm thermische plaatbelichter, absorbeert de coating de hitte in de afbeeldingsvlakken (de plaatsen waar belichting optreedt en waar het beeld gevormd dient te worden). Daardoor smelten de thermoplastische deeltjes samen en verbinden ze zich stevig met het aluminiumsubstraat. Zo worden de individuele deeltjes omgezet tot een compacte inktabsorberende afbeelding. De niet-belichte vlakken kunnen nadien verwijderd worden door ze weg te wassen met een gom, die het hydrofiel Al-substraat tevens beschermd tegen oxidatie.



Figuur 5.10: *Weringsprincipe van de thermische printplaat :Azura*
 (a) *Onbelichte :Azura-plaat: de coating bevat inktabsorberende thermoplastische parels*
 (b) *Belichte :Azura-plaat: de coating absorbeert de energie van de 830 nm laserkop, de thermoplastische parels smelten samen en verbinden zich met het aluminiumsubstraat*
 (c) *Gecompte :Azura-plaat: toepassen van de gom wast alle onbelichte plaatvlakken weg en creëert een beschermende gomlaag.*

Naast de thermoplastische deeltjes is in de warmtegevoelige laag ook een contrastkleurstof aanwezig, namelijk Cu-ftalocyanine. Deze laat toe een onderscheid te maken tussen de belichte en de niet-belichte vlakken. Wanneer het Cu-ftalocyanine echter rechtstreeks in contact komt met het Al-substraat, blijft bij het verwijderen van de niet-belichte vlakken restkleur achter op het substraat (niet alle kleurstof kan worden weggespoeld). Hierdoor is bij het drukken geen duidelijk onderscheid meer mogelijk tussen de belichte en de niet-belichte vlakken. Het is dan ook van groot belang om ervoor te zorgen dat de contrastkleurstof niet rechtstreeks in contact komt met het Al-substraat. Omdat het productieproces een belangrijke invloed blijkt te hebben op de diffusie van Cu vanaf het oppervlak naar het substraat toe, werd de kleurstofbevattende laag afgezet op het substraat onder vier verschillende omstandigheden en werden alle stalen onderworpen aan LA-ICPMS analyse. Naast de analyse van deze warmtegevoelige laag, werd tevens het Al-substraat bestudeerd. Hierbij werd vooral de verdeling nagegaan van componenten aangewend bij de chemische nabehandeling van de aluminiumlaag.

5.4.2. Experimenteel

5.4.2.1. Instrumentatie

Alle metingen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Sciex Elan DRC*Plus* quadropool-gebaseerde ICP-massaspectrometer, uitgerust met een DRC. Puntanalyse werd mogelijk gemaakt door het gebruik van een GeoLas 200M 193 nm ArF excimeer-gebaseerde laser ablatie unit als monsterinroductiesysteem. De ablatiecel werd gekoppeld aan de ICP-massaspectrometer door middel van een Tygon leiding (3 mm interne diameter) en Ar werd gebruikt als dragergas. Tabel 5.2 geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen. Hierbij moet opgemerkt worden dat de waarden voor de reactiegasdebieten vermeld worden zoals ze weergegeven zijn in de Elan software, namelijk als 'Ar-equivalent mL.min⁻¹'. Om deze waarden om te rekenen naar de eigenlijke debieten moeten de geciteerde waarden vermenigvuldigd worden met de omrekeningsfactoren vermeld in tabel 2.1 (hoofdstuk 2), namelijk 0,70 en 0,56 voor respectievelijk O₂ en NH₃.

5.4.2.2. Beschrijving van de stalen

De printplaten werden geproduceerd bij Agfa-Gevaert N.V.

Voor de studie van de Cu-verdeling over het materiaal werd gebruik gemaakt van behandelde Al-substraten waarop een warmtegevoelige Cu-ftalocyanine bevattende coating werd afgezet onder verschillende omstandigheden. Voor staal A werd de contrastkleurstof samen met de andere bestanddelen van de warmtegevoelige laag afgezet als monolaag, terwijl de coating bij stalen B tot en met D in twee afzonderlijke lagen werd gegoten (laag met de contrastkleurstof bovenop een laag met de andere bestanddelen). Het onderscheid tussen stalen B, C en D kan gevonden worden in de experimentele omstandigheden waaronder de twee lagen werden afgezet op het substraat.

Voor de studie van de substraten werden twee monsters ter beschikking gesteld die enkel bestonden uit een behandeld aluminiumsubstraat, waarop geen warmtegevoelige coating was aangebracht. Eén van beide substraten werd chemisch nabehandeld met K₂ZrF₆ (ZAT – Zirconium Anodic Treatment) en het andere met polyvinylfosfonzuur (PVPA – PolyVinyl Phosphonic Acid). In wat volgt, zullen de substraten dan ook respectievelijk het ZAT-staal en het PVPA-staal genoemd worden om het onderscheid tussen beide duidelijk te maken.

Tabel 5.2: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de LA-ICPMS analyse van printplaten*

<i>Instrumentele instellingen</i>	
Perkin Elmer Sciex Elan DRCPlus ICP-massaspectrometer	
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	17 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuivergas	1,4 L.min ⁻¹
Lensspanning	Geoptimaliseerd voor maximale M ⁺ intensiteit
Reactiegasdebiet (DRC mode)	
O ₂	0,4 mL.min ⁻¹
NH ₃	0,55 mL.min ⁻¹
RPa	0
RPq	
Standaard mode	0,25
O ₂ als reactiegas	0,40
NH ₃ als reactiegas	0,45
GeoLas laser ablatie systeem	
Laser pulsenergie	
Cu in gevoelige laag	12 mJ
K, P, S en Zr in substraat	180 mJ
Frequentie	1 Hz
Kraterdiameter	120 µm
<i>Meetparameters</i>	
Cu in gevoelige laag	
Scanning mode	Peak hop
Dwell time	30 ms
Meettijd / replicate	0,09 s
Aantal replicates	500
K, P, S en Zr in substraat	
Scanning mode	Peak hop
Dwell time	50 ms
Meettijd / replicate	
K ₂ ZrF ₆ -coating (ZAT)	0,37 s (standaard mode) - 0,42 s (DRC mode)
PVPA-coating (PVPA)	0,27 s (standaard mode) - 0,30 s (DRC mode)
Aantal replicates	250

5.4.3. Studie van de Cu-verdeling in printplaten

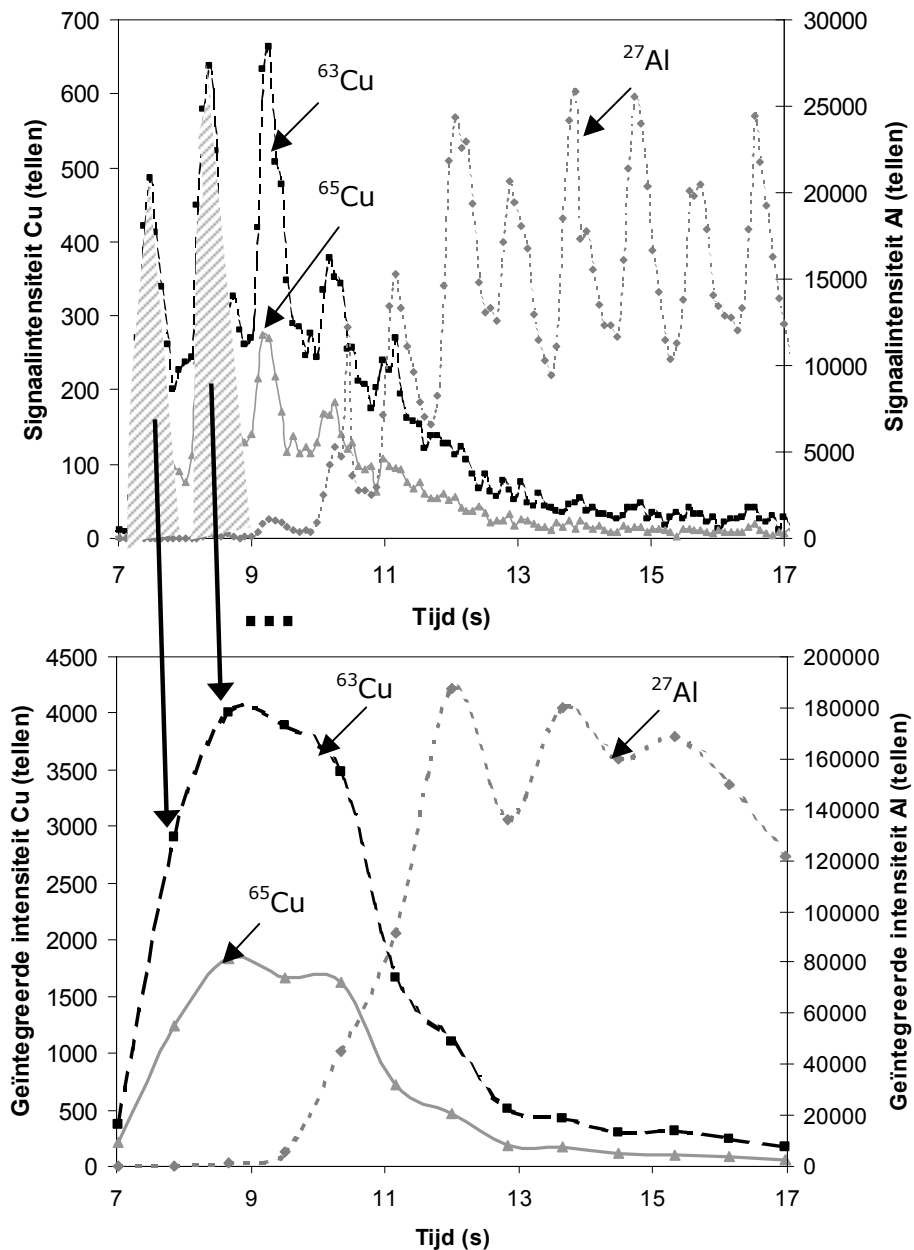
Om de invloed van het productieproces op de diffusie van Cu in de printplaten na te gaan, werden deze printplaten onder vier verschillende omstandigheden geproduceerd en werden alle stalen onderworpen aan LA-ICPMS analyse, onder de condities weergegeven in tabel 5.2.

Wegens de geringe dikte van de warmtegevoelige laag en de zachtheid van het materiaal, werd ervoor geopteerd te ableren met een zeer lage energie (12 mJ). Op deze wijze kan de hoeveelheid materiaal die verwijderd wordt bij elke ablatie immers tot een minimum beperkt worden. Bovendien werd ook geableerd met een zeer lage frequentie (1 Hz), zodat de analietsignalen corresponderend met elke individuele ablatie duidelijk van elkaar onderscheiden konden worden. Tot slot werd de meettijd per replicate beperkt gehouden (beduidend korter dan de tijd tussen twee ablaties), zodat steeds verschillende meetpunten per ablatie konden geregistreerd worden en voor elke ablatie een afzonderlijke signaalpiek werd bekomen. Integratie van deze afzonderlijke pieken en uitzetten van de bekomen piekoppervlaktes in functie van de tijd, levert duidelijke informatie omtrent de verdeling van Cu in de printplaten, zoals kan afgeleid worden uit figuur 5.11. De op deze wijze bekomen signaalprofielen voor de vier verschillende stalen zijn weergegeven in figuren 5.12A tot en met 5.12D.

Hieruit blijkt duidelijk dat voor stalen A en B een relatief breed Cu-sigitaal bekomen wordt dat pas daalt vanaf het ogenblik dat het aluminiumsubstraat geableerd wordt. Voor stalen C en D daarentegen wordt een veel smallere piek bekomen en zit het Cu duidelijk meer geconcentreerd aan het oppervlak, wat wijst op een geringere diffusie van het Cu doorheen de gevoelige laag.

Om de betrouwbaarheid van de bekomen resultaten na te gaan, werden de verschillende stalen tevens bestudeerd met een onafhankelijke analysetechniek, namelijk TOF-SIMS (time-of-flight secundaire ionen massaspectrometrie). (figuren 5.13A tot en met 5.13D). Beide methodes leveren analoge informatie op, namelijk dat de omstandigheden waaronder de gevoelige laag wordt afgezet op het aluminiumsubstraat een belangrijke invloed uitoefent op de Cu-verdeling over de laag. Hoewel TOF-SIMS duidelijk over een betere diepteresolutie beschikt dan LA-ICPMS, dient opgemerkt te worden dat de tijd nodig voor een LA-ICPMS analyse veel lager ligt dan deze voor een TOF-SIMS analyse. Bovendien is het met statische TOF-SIMS analyse slechts mogelijk profielen op te nemen voor dieptes < 1 μm , wat een belangrijk nadeel is voor de profilering

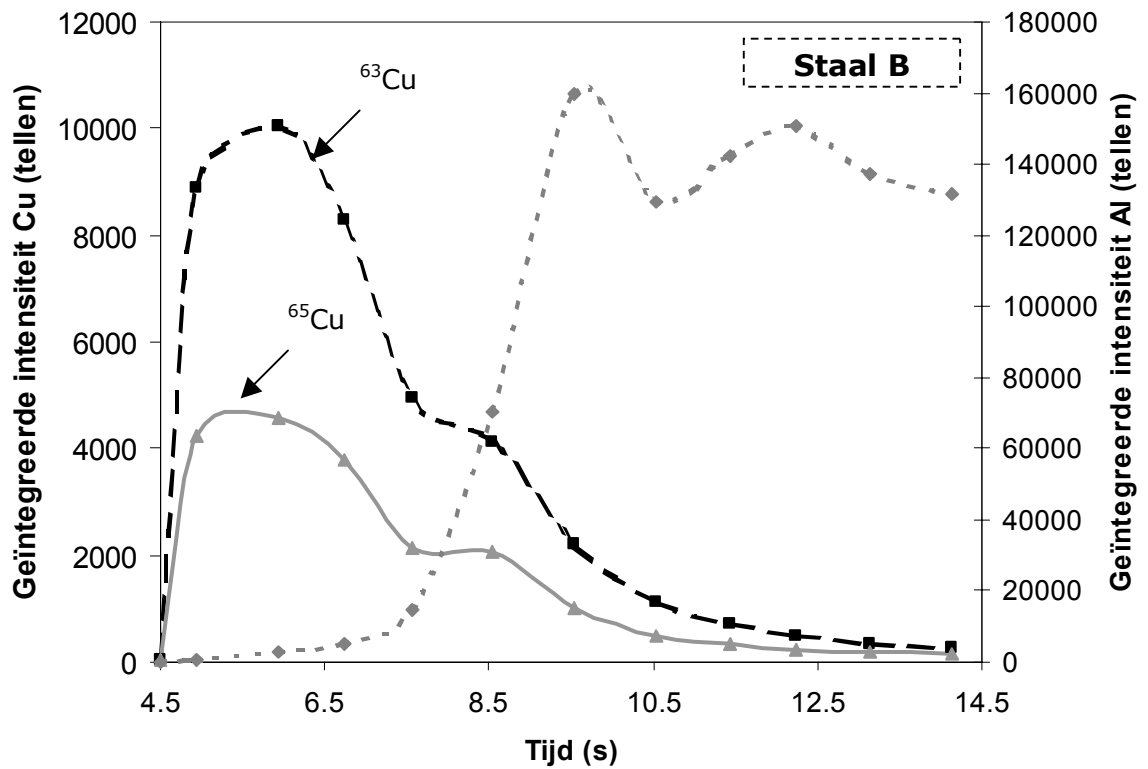
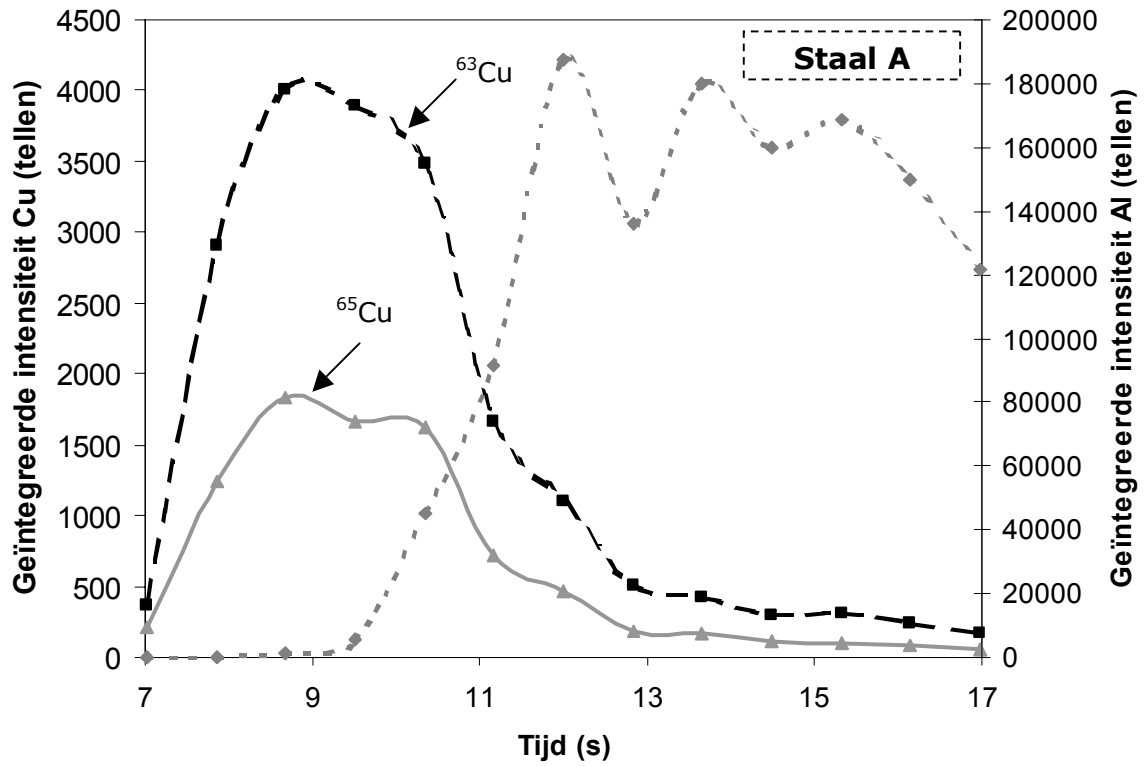
van dikke lagen. Een bijkomend voordeel van LA-ICPMS is dat vrijwel alle monstertypes kunnen geanalyseerd worden. Voor TOF-SIMS analyse daarentegen dienen de monsters elektrisch geleidend te zijn, omdat anders oplading van het monsteroppervlak kan optreden. Deze oplading kan evenwel in zekere mate worden tegengegaan door ladingscompensatie met een electron flood gun met laagenergetische elektronen. Het sputteren wordt hierdoor wel enorm vertraagd en de spectra vertonen een minder goede resolutie.

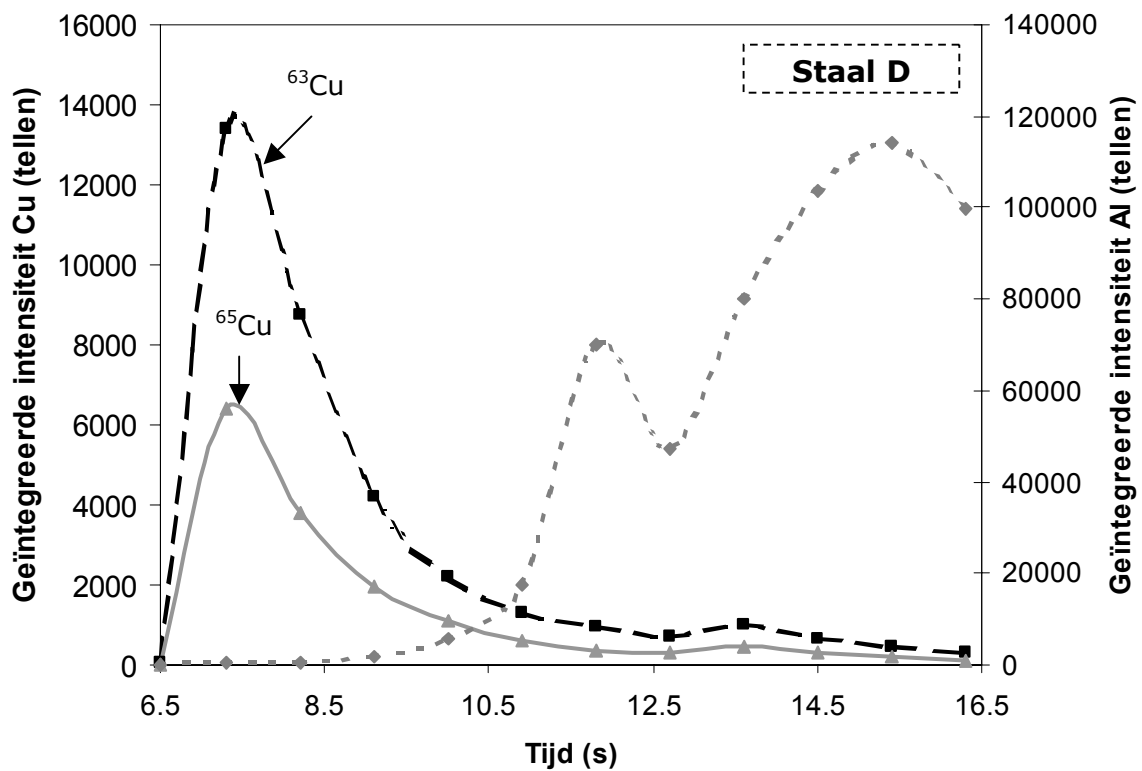
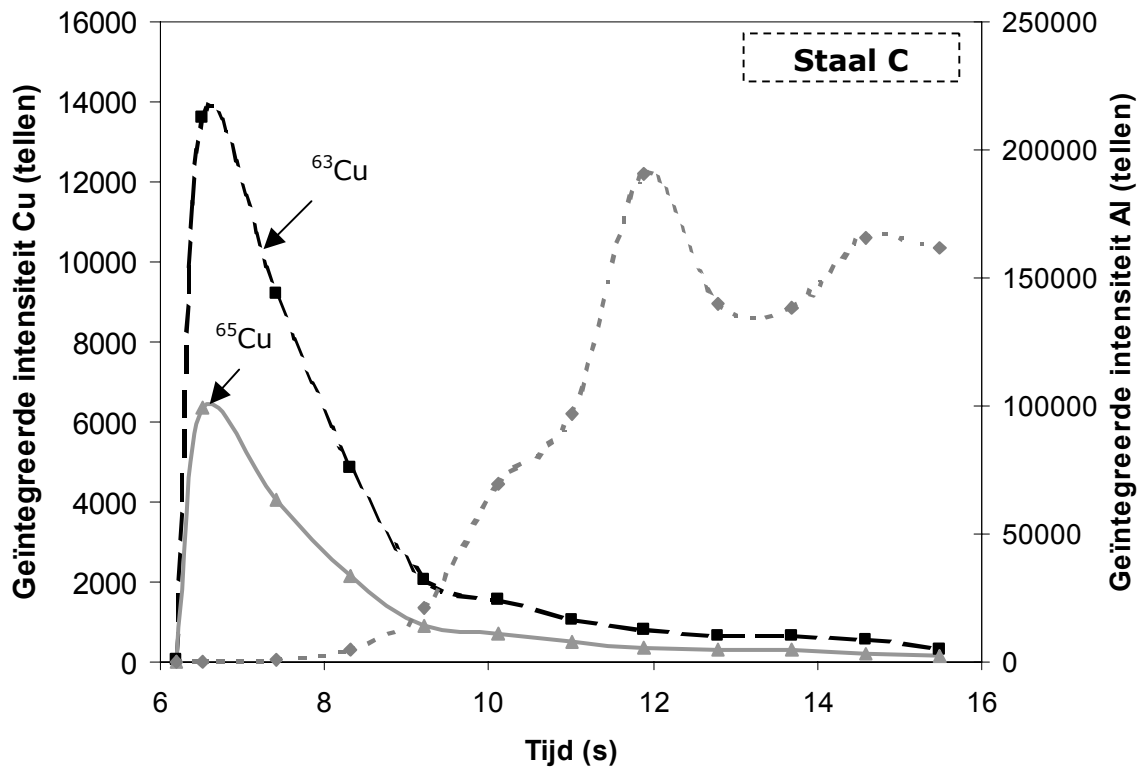


Figuur 5.11: Studie van de verdeling van Cu in printplaten

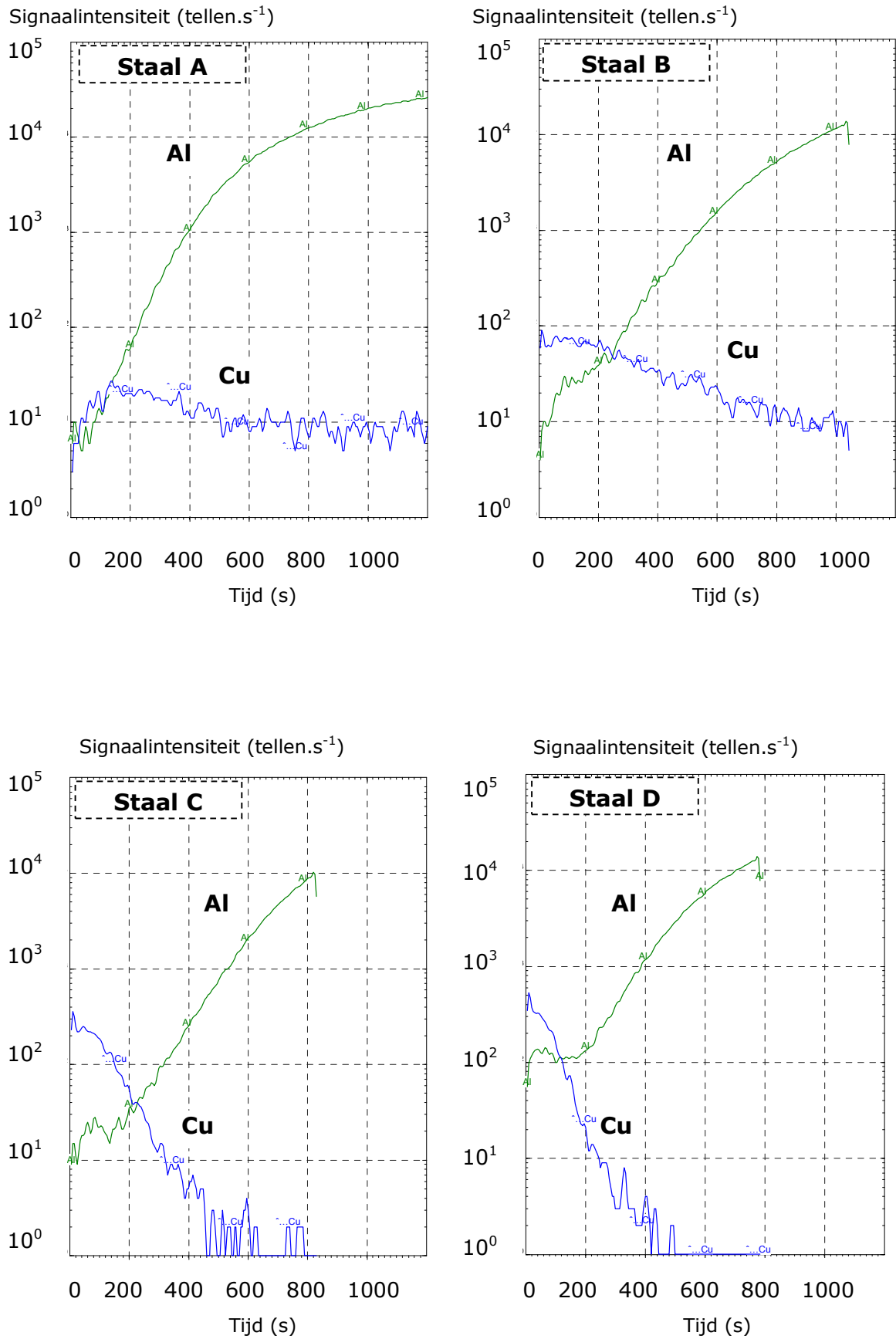
(a) Signaalprofiel voor staal A

(b) Integratie van de afzonderlijke signaalpieken en uitzetten van de bekomen piekoppervlaktes in functie van de tijd, levert een duidelijk beeld van de Cu-verdeling in de printplaten.





Figuur 5.12: Studie van de invloed van de productie-omstandigheden op de Cu-verdeling in printplaten met behulp van LA-ICPMS onder de condities weergegeven in tabel 5.2.



Figuur 5.13: Studie van de invloed van de productie-omstandigheden op de Cu-verdeling in printplaten met behulp van TOF-SIMS.

5.4.4. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde aluminiumsubstraten en van S, K en Zr in ZAT-behandelde aluminiumsubstraten

5.4.4.1. Inleiding

Zoals reeds eerder vermeld werd, bestaan behandelde aluminiumplaten uit een aantal lagen met een verschillende samenstelling. Naast het ruwe aluminium is ook een poreuze Al_2O_3 -laag aanwezig, met daarbovenop een zeer dunne post-anodisatielaag (ontstaan bij de chemische nabehandeling).

Bij diepteprofileringsexperimenten dient steeds voldoende aandacht besteed te worden aan de samenstelling van het monster, vermits de ablatiedrempel (of ablation threshold) verschillend kan zijn voor elk van de aanwezige lagen. De ablatiedrempel wordt bereikt wanneer de geabsorbeerde laserenergie voldoende hoog is om bindingen te breken, of met andere woorden wanneer ablatie belangrijker wordt dan het optreden van thermische effecten [Russo, 1995]. Indien de onderste laag bijvoorbeeld een hogere ablation threshold heeft dan de bovenliggende lagen, is het mogelijk dat deze laag niet efficiënt geableerd kan worden onder de omstandigheden die geoptimaliseerd werden voor het monsteroppervlak. Het ablatiegedrag dient dus voor elke laag afzonderlijk bestudeerd te worden en een compromiswaarde moet bereikt worden. Hierbij is het van belang dat de energiedichtheid van de laser enerzijds voldoende hoog is om alle lagen efficiënt te kunnen ableren en een uniforme kratergeometrie te behouden. Anderzijds neemt bij toenemende energie de hoeveelheid materiaal die verwijderd wordt per ablatie toe, wat een nadelige invloed heeft op de diepteresolutie. Als compromis stelden Mason en Mank [Mason, 2001a] voor om te werken bij een energiedichtheid die 3 tot 10 keer hoger is dan de ablation threshold voor het bestudeerde materiaal.

5.4.4.2. Optimalisatie van de laserenergie

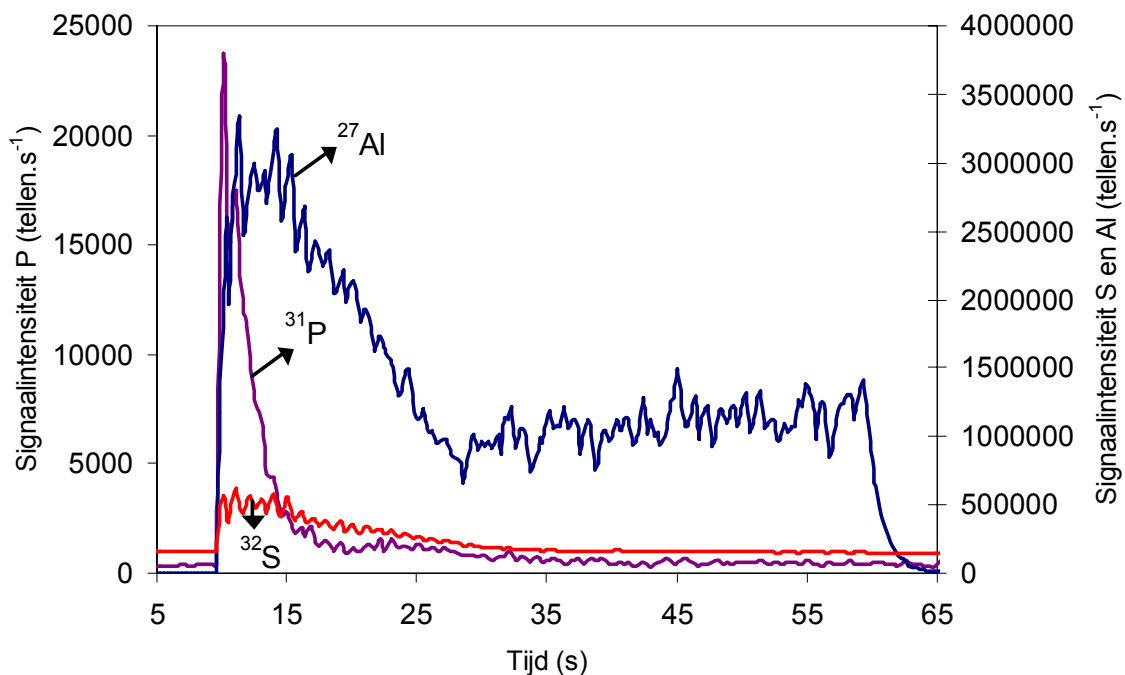
In de testfase van dit werk werd de invloed van de laserenergie nagegaan op de signaalintensiteit van Al bij ablatie van de Al_2O_3 -laag en de onderliggende Al-laag. Hieruit bleek dat een efficiënte ablatie van de Al_2O_3 -laag reeds mogelijk is bij een laserenergie vanaf 50 mJ, maar dat de Al-laag een grotere reflectiviteit voor de laserbundel vertoont, waardoor een hogere laserenergie nodig is om de laag efficiënt te kunnen doorboren. Uitgaande van deze vaststellingen, werd

ervoor geopteerd alle metingen op de aluminiumsubstraten uit te voeren bij een voldoende hoge laserenergie, namelijk 180 mJ. Een nadeel van het gebruik van deze hoge waarde is wel dat bij ablatie van de Al_2O_3 -laag meer materiaal zal verwijderd worden per puls dan bij een lagere laserenergie, wat een negatieve invloed heeft op de maximaal te bereiken dieptesolutie.

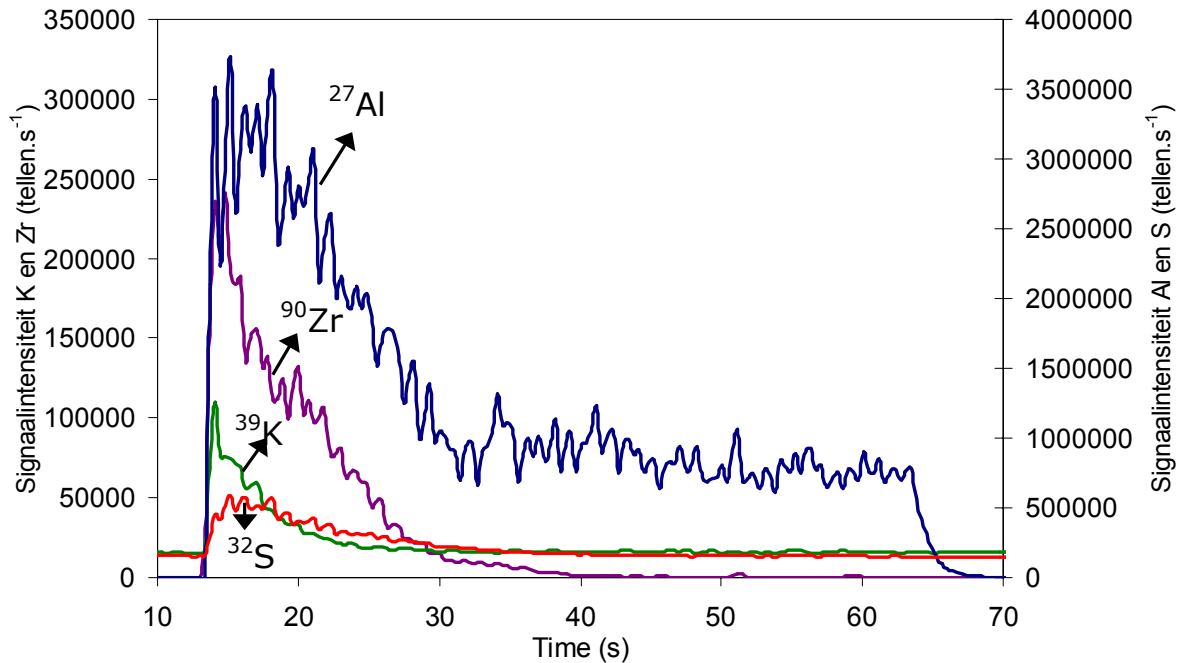
Als conclusie kan gesteld worden dat een grondige optimalisatie van de laserenergie noodzakelijk is, voornamelijk wanneer materialen bestudeerd worden die opgebouwd zijn uit meerdere lagen met verschillende ablatiekaracteristieken.

5.4.4.3. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde stalen en van S, K en Zr in ZAT-behandelde stalen in vented mode

Uit de diepteprofielen voor het PVPA-behandeld staal en het ZAT-behandeld staal (respectievelijk weergegeven in figuur 5.14 en 5.15), opgenomen bij een laserenergie van 180 mJ, blijkt dat S voor beide stalen enkel aanwezig is in de aluminiumoxidelaag en min of meer homogeen verdeeld is over deze laag. Dit is in overeenstemming met de verwachtingen, vermits het anodisatieproces wordt uitgevoerd in een H_2SO_4 -bad.



Figuur 5.14: Studie van de verdeling van S en P in een PVPA-behandeld Al-substraat door middel van LA-ICPMS (frequentie: 1 Hz – 120 μm kraterdiameter – energie: 180 mJ)



Figuur 5.15: Studie van de verdeling van S, K en Zr in een ZAT-behandeld Al-substraat door middel van LA-ICPMS (frequentie: 1 Hz – 120 μm kraterdiameter – energie: 180 mJ)

Voor P (PVPA-behandeld staal) wordt bij het begin van de ablatie een intens signaal verkregen, dat sterk daalt na enkele seconden (nog vóór het bereiken van de aluminiumlaag). Hieruit kan besloten worden dat het polyvinylfosfonzuur dat gebruikt werd bij de chemische nabehandeling, overwegend aan het oppervlak blijft zitten en slechts in geringe mate diffundeert doorheen de oxidelaag.

De situatie is duidelijk anders wanneer het ZAT-behandeld staal bekeken wordt. De pieken voor K en Zr zijn duidelijk breder dan deze voor P, wat erop wijst dat K_2ZrF_6 , gebruikt bij de chemische nabehandeling van de ZAT-stalen, meer diffundeert doorheen de oxidelaag dan het polyvinylfosfonzuur.

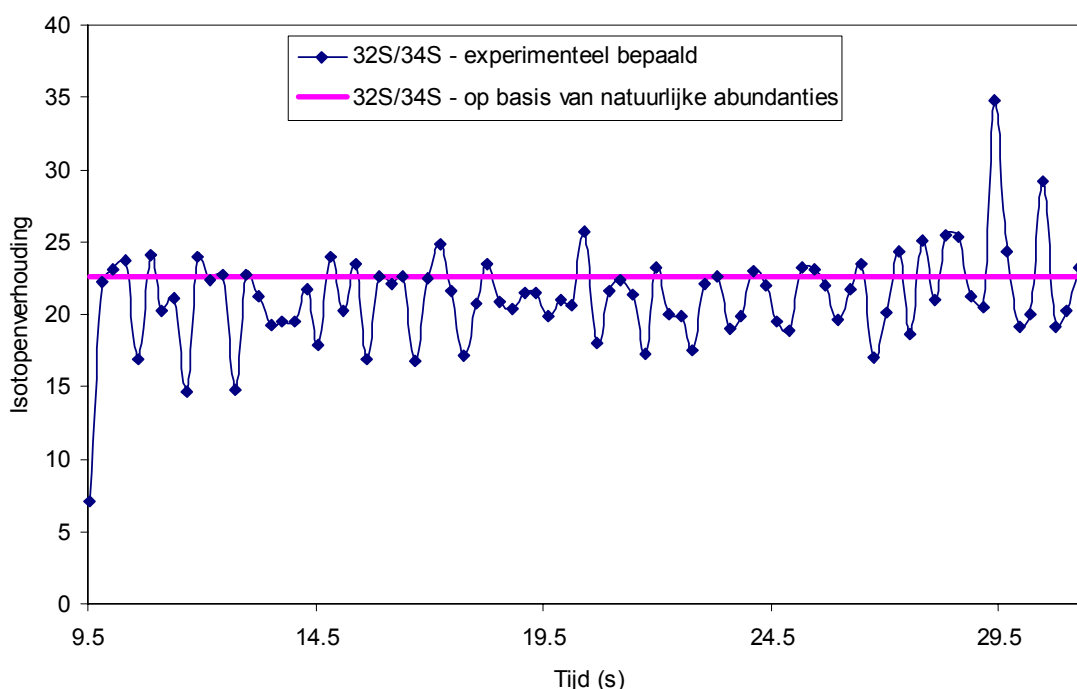
5.4.4.4. Optreden van spectrale interferenties bij de bepaling van P, S en K onder standaardomstandigheden

De resultaten weergegeven voor P, S en K in figuren 5.14 en 5.15 dienen met de nodige voorzichtigheid behandeld te worden. Voor deze analietelementen kan immers spectrale overlap optreden van de analietsignalen met de signalen van moleculaire ionen met dezelfde nominale massa (tabel 5.3). (wat geïllustreerd wordt door de hogere gasblanco's).

Tabel 5.3: *Overzicht van de meest voorkomende spectrale interferenties die de bepaling van P, S en K hinderen*

Analiëtion	Interfererend ion
$^{31}\text{P}^+$	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
$^{32}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{34}\text{S}^+$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$
$^{39}\text{K}^+$	$^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ en tailing van $^{38}\text{Ar}^+$ en $^{40}\text{Ar}^+$
$^{41}\text{K}^+$	$^{40}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$ en tailing van $^{40}\text{Ar}^+$

Voor niet mono-isotopische analielementen kan echter meestal op een relatief eenvoudige wijze nagegaan worden of de geregistreerde signalen wel degelijk afkomstig zijn van het te bepalen analielement, of eerder te wijten zijn aan spectrale interferenties. Hiertoe dienen meerdere isotopen van dit element gemeten te worden. Na correctie voor de achtergrond, kunnen de experimenteel bepaalde isotopenverhoudingen dan vergeleken worden met deze berekend op basis van de natuurlijke abundanties [Rosman, 1999]. Ter illustratie wordt in figuur 5.16 de situatie voorgesteld voor S in de oxidelaag van het PVPA-behandeld staal.

**Figuur 5.16:** *Nagaan van de aanwezigheid van spectrale interferenties door vergelijking van de experimenteel bepaalde $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ -verhouding met deze berekend op basis van de natuurlijke abundanties.*

Vermits de verhouding $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ (na blancocorrectie) overeenkomt met de verhouding berekend op basis van de natuurlijke abundanties (22,6) [Rosman, 1999], kan aangenomen worden dat de signalen die teruggevonden werden op $m/z=32$ en $m/z=34$ wel degelijk te wijten zijn aan de aanwezigheid van S in de anodisatielaag.

Voor mono-isotopische elementen (bv. P) kan deze aanpak echter niet gebruikt worden. Ook voor niet mono-isotopische elementen kunnen problemen optreden wanneer slechts voor één isotoop een voldoende hoge signaal-tot-achtergrond verhouding kan bekomen worden. Om af te rekenen met deze problemen is het noodzakelijk gebruik te maken van meer vooruitstrevende methodes. Hiertoe werden in dit werk de mogelijkheden bestudeerd van het gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel.

5.4.4.5. Gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel voor het bestrijden van spectrale interferenties bij de bepaling van P, S en K

Zoals reeds beschreven werd in hoofdstukken 2 en 3, laat het gebruik van ion-molecule chemie in een dynamische reactiecel toe om voor vele geïnterfereerde elementen het probleem van spectrale interferenties op een elegante wijze aan te pakken, mits een geschikt reactiegas kan gevonden worden. Wegens het continu toegenomen onderzoek naar de mogelijkheden van het gebruik van chemische resolutie tijdens de voorbije jaren, kan in de literatuur reeds heel wat relevante informatie teruggevonden worden over de toepasbaarheid van frequent gebruikte reactiegassen voor het oplossen van een aantal specifieke interferentieproblemen. Zo stelden Bandura *et al.* vast dat S en P vrijwel interferentievrij kunnen bepaald worden gebruik makend van de signalen van SO^+ , respectievelijk PO^+ bij gebruik van O_2 als reactiegas in de DRC [Bandura, 2002]. De interferentie op K^+ daarentegen zou grotendeels moeten kunnen verwijderd worden door gebruik te maken van NH_3 als reactiegas [Klemm, 1999].

In dit werk werd er echter naar gestreefd om een multi-element methode te ontwikkelen waarmee alle analietelementen simultaan en interferentievrij bepaald kunnen worden met behulp van DRC-ICPMS. Dit impliceert dat een reactiegas diende gezocht te worden dat toeliet om zowel P, S als K (en Zr) interferentievrij te bepalen. In eerste instantie werd ervoor geopteerd om de

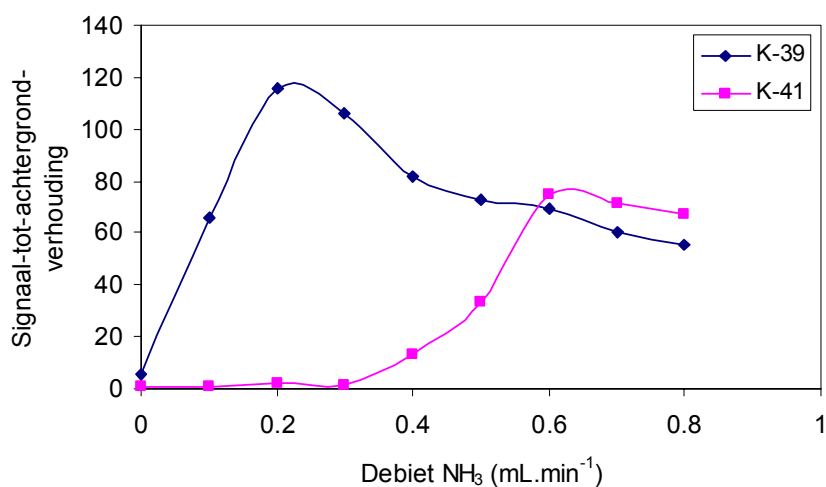
mogelijkheden na te gaan van het gebruik van NH_3 , vermits dit het meest universele en frequentst gebruikte reactiegas is.

5.4.4.5.1. Gebruik van NH_3 als reactiegas in de DRC

Omdat met behulp van LA-ICPMS moeilijk continue signalen kunnen bekomen worden die eenvoudige optimalisatie van een aantal DRC-parameters toelaten, werd ervoor geopteerd de methode te optimaliseren met behulp van waterige standaardoplossingen van K.

➤ *Optimalisatie van het reactiegasdebiet*

Voor de optimalisatie van het reactiegasdebiet werden de signaalintensiteiten opgenomen bij $m/z=39$ en $m/z=41$ in functie van het gasdebiet, zowel voor een blanco-oplossing (milli-Q H_2O) als voor een $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ K standaardoplossing. Uit figuur 5.17 kan afgeleid worden dat de optimale reactiegasdebieten voor ^{39}K en ^{41}K niet samenvallen.



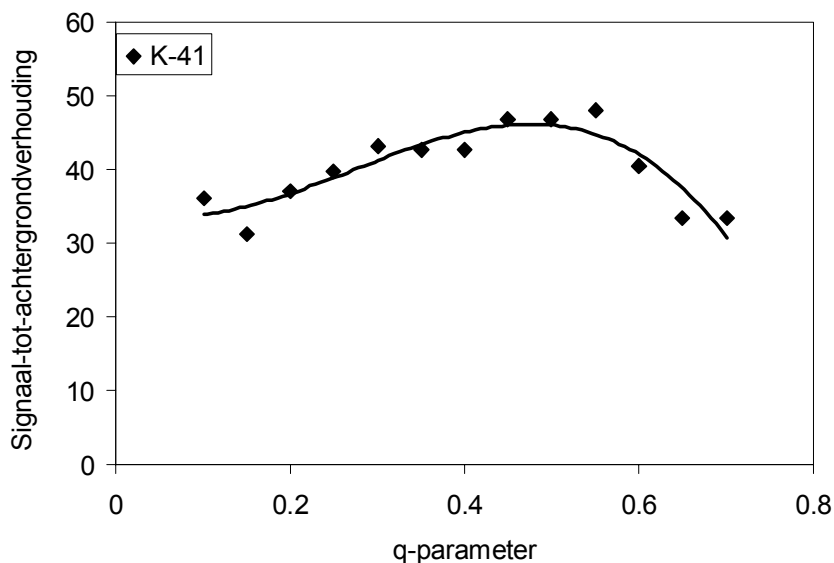
Figuur 5.17: Signaal-tot-achtergrondverhouding voor ^{39}K en ^{41}K in functie van het NH_3 reactiegasdebiet

Voor ^{39}K wordt een maximale signaal-tot-achtergrondverhouding verkregen bij een debiet van $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, terwijl dit voor ^{41}K slechts bij $0,65 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bereikt wordt. Het verschil tussen beide is wellicht te wijten aan een ongewenste reactie die optreedt in de reactiecel bij lage debieten, namelijk de vorming van ArH^+ door botsing van Ar^+ met NH_3 . Zowel $^{39}\text{K}^+$ als $^{41}\text{K}^+$ worden door dit type moleculair ion geïnterfereerd (respectievelijk door $^{38}\text{ArH}^+$ en

$^{40}\text{ArH}^+$), maar gezien de veel hogere abundantie van $^{40}\text{Ar}^+$ (99,6%) in vergelijking met deze van $^{38}\text{Ar}^+$ (0,06%), zal deze interferentie veel belangrijker zijn voor $^{41}\text{K}^+$ dan voor het veel abundantere $^{39}\text{K}^+$. Tanner *et al.* [Tanner, 1999] vermeldden hetzelfde verschijnsel, en stelden dat het probleem kan vermeden worden door te werken bij hogere gasdrukken (waar $\text{ArH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ArH} + \text{NH}_3^+$). Om de accurate bepaling van zowel $^{39}\text{K}^+$ als $^{41}\text{K}^+$ mogelijk te maken, werd er dan ook voor geadviseerd te werken bij een compromis NH_3 -debiet van $0,55 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

➤ *Optimalisatie van de q-parameter*

In hoofdstukken 2 en 3 werd het gebruik van de reactiecelquadrupool als massafilter voor de verwijdering van nieuwe, in de cel gevormde interfererende ionen reeds uitgebreid besproken. Op analoge wijze als bij de studie van de invloed van het reactiegasdebiet op de signaal-tot-achtergrondverhouding werd ook de invloed van de q-parameter nagegaan. Hiertoe werden de signaalintensiteiten geregistreerd voor $m/z=39$ en $m/z=41$ bij verschillende instellingen van de q-parameter, zowel voor een blanco-oplossing (milli-Q H_2O) als voor een $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ K standaardoplossing. Uitzetten van de signaal-tot-achtergrondverhouding in functie van de q-parameter gaf een optimale waarde bij een q van 0,45, zoals kan afgeleid worden uit figuur 5.18.



Figuur 5.18: Signaal-tot-achtergrondverhouding voor ^{41}K in functie van de waarde van de q-parameter.

➤ *Bepaling van de detectielimiet*

Om het verschil in detectievermogen tussen de standaard en DRC mode na te gaan, werden de detectielimieten (LODs) voor beide methodes berekend aan de hand van onderstaande formule. De metingen van de blanco- en standaardoplossingen werden hierbij uitgevoerd onder de condities weergegeven in tabel 5.2.

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{standaarddeviatie}_{\text{blanco}} \times \text{concentratie}_{\text{standaardoplossing}}}{\text{signaalintensiteit}_{\text{netto, standaardoplossing}}}$$

Hierbij dient opgemerkt te worden dat geen detectielimiet kon bepaald worden voor K aan de hand van het signaal voor $^{41}\text{K}^+$ onder standaardomstandigheden vermits het signaal voor de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ standaardoplossing niet kon onderscheiden worden van dit bekomen voor de blanco.

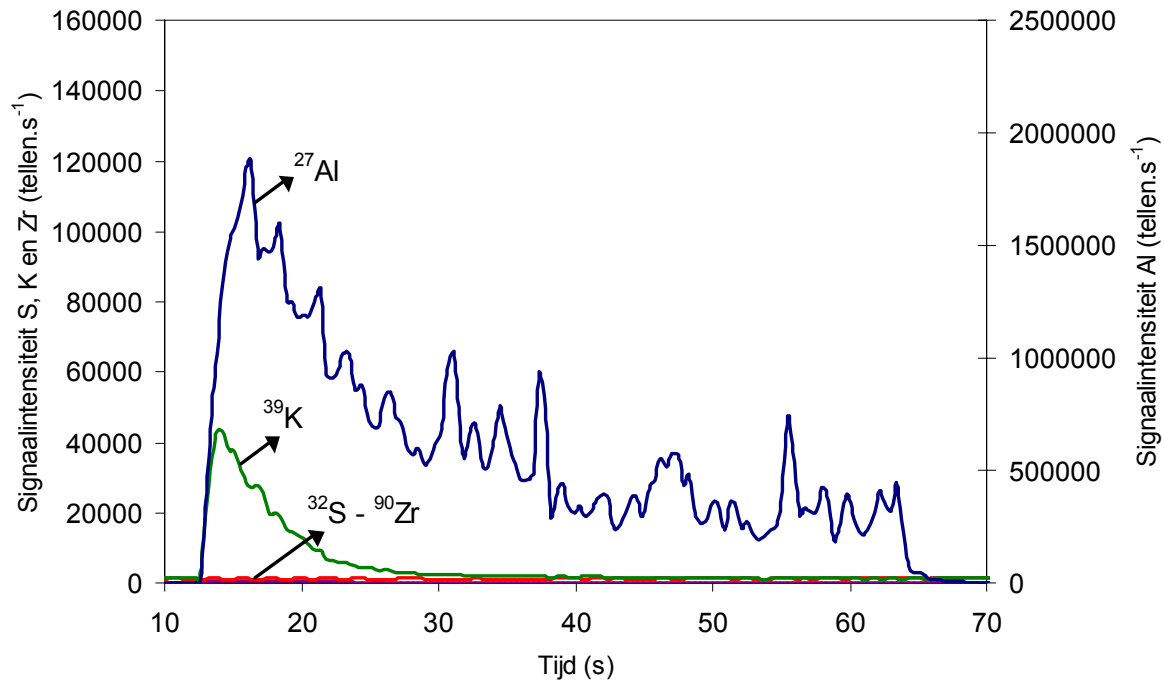
Uit tabel 5.4 blijkt duidelijk dat het voordelig is om K te bepalen (als $^{39}\text{K}^+$) in DRC mode, vermits de detectielimiet daardoor kan verbeterd worden met meer dan één grootte-orde.

Tabel 5.4: Detectielimieten voor K, bekomen in vented en DRC mode (NH_3 als reactiegas)

	Detectielimiet ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Standaard mode	
$^{39}\text{K}^+$	0,80
DRC mode	
$^{39}\text{K}^+$	0,04
$^{41}\text{K}^+$	0,15

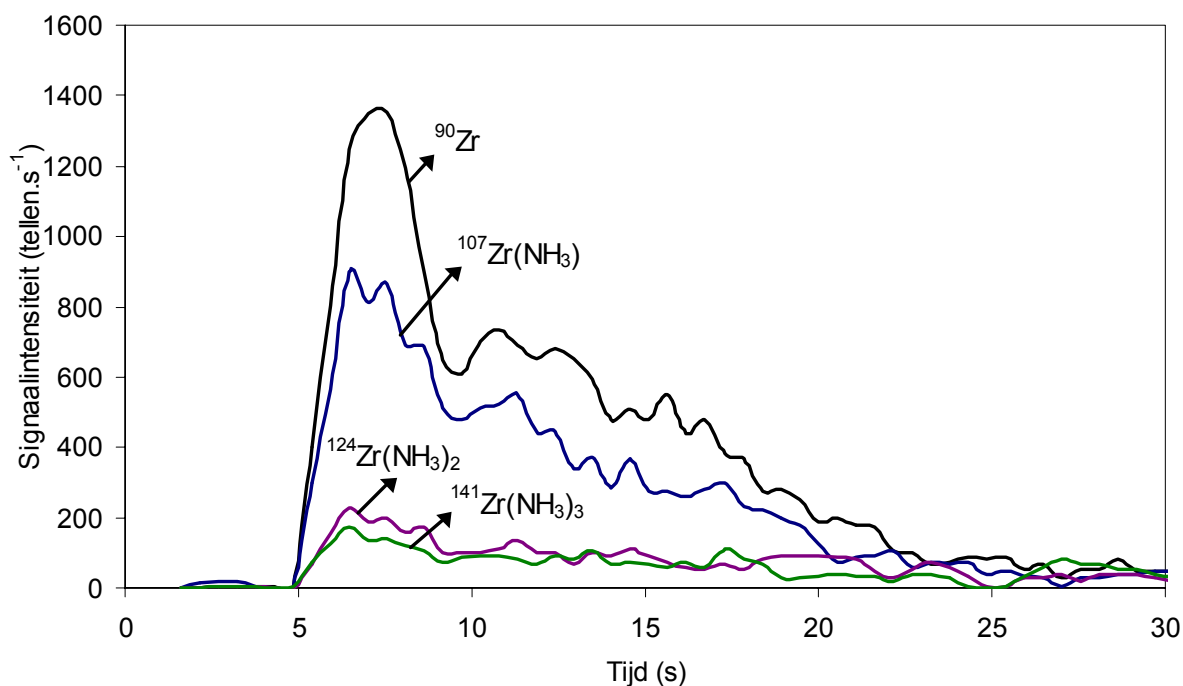
➤ *Invloed van NH_3 op de bepaling van S en Zr*

Naast K, dienden ook S en Zr bepaald te worden in de ZAT-behandelde stalen. Wegens de gunstige resultaten die het gebruik van NH_3 als reactiegas in de dynamische reactiecel opleverde voor de bepaling van K, en de wens om een methode te vinden die de simultane bepaling van alle analietelementen mogelijk maakte, werd ook de invloed nagegaan van NH_3 op de signaalintensiteit voor S en Zr.



Figuur 5.19: Signaalintensiteit voor K^+ , S^+ en Zr^+ in een ZAT-behandeld Al-substraat bij gebruik van NH_3 als reactiegas.

Uit figuur 5.19 kan duidelijk afgeleid worden dat de signalen voor S die geregistreerd werden in standaard mode, volledig verdwijnen bij gebruik van NH_3 . Dit is wellicht te wijten aan ladingsoverdracht tussen S^+ en NH_3 (ionisatiepotentiaal voor S: 10,36 eV – voor NH_3 : 10,2 eV). Deze reactie is exotherm en voldoende snel ($1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Anicich, 1993]). Ook de signaalintensiteit voor Zr vertoont een sterke daling, wat erop wijst dat een reactie optreedt tussen Zr^+ en NH_3 . Ladingsoverdracht is echter weinig waarschijnlijk vermits deze reactie endotherm is (ionisatiepotentiaal voor Zr: 6,84 eV - voor NH_3 : 10,2 eV). Wellicht worden $Zr(NH_3)_x^+$ adducten gevormd. Om dit na te gaan, werden metingen uitgevoerd bij $m/z=107$ ($Zr(NH_3)$), $m/z=124$ ($Zr(NH_3)_2$) en $m/z=141$ ($Zr(NH_3)_3$). Figuur 5.20 maakt duidelijk dat deze complexen wel degelijk gevormd worden, wat verklaart waarom de signaalintensiteit bij $m/z=90$ (Zr) in de aanwezigheid van NH_3 daalt.



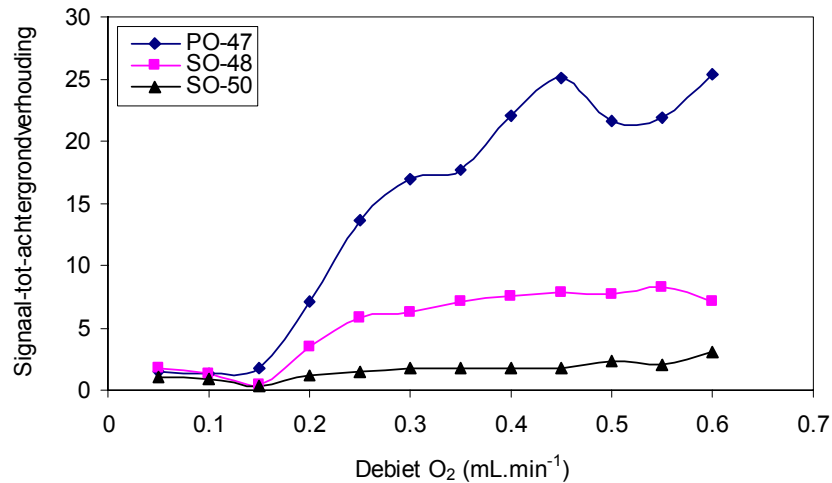
Figuur 5.20: Adductvorming van Zr^+ met NH_3 .

5.4.4.5.2. Gebruik van O_2 als reactiegas in de DRC

Vermits het gebruik van NH_3 als reactiegas in de dynamische reactiecel niet de mogelijkheid bood simultaan alle gewenste targetelementen interferentievrij te bepalen (verlies van S^+ door ladingsoverdracht en Zr^+ door adductvorming), werd ervoor geopteerd ook de mogelijkheden van een ander reactiegas, namelijk O_2 , in deze context te evalueren. Bandura *et al.* stelden immers reeds vast dat S^+ en P^+ vrijwel interferentievrij kunnen bepaald worden als SO^+ , respectievelijk PO^+ bij gebruik van O_2 als reactiegas in de DRC [Bandura, 2002]. In dit werk werd nagegaan of deze bevindingen konden bevestigd worden bij de analyse van printplaten, en tevens werd de invloed onderzocht van O_2 op de signaalintensiteit voor K en Zr.

➤ *Optimalisatie van het reactiegasdebiet*

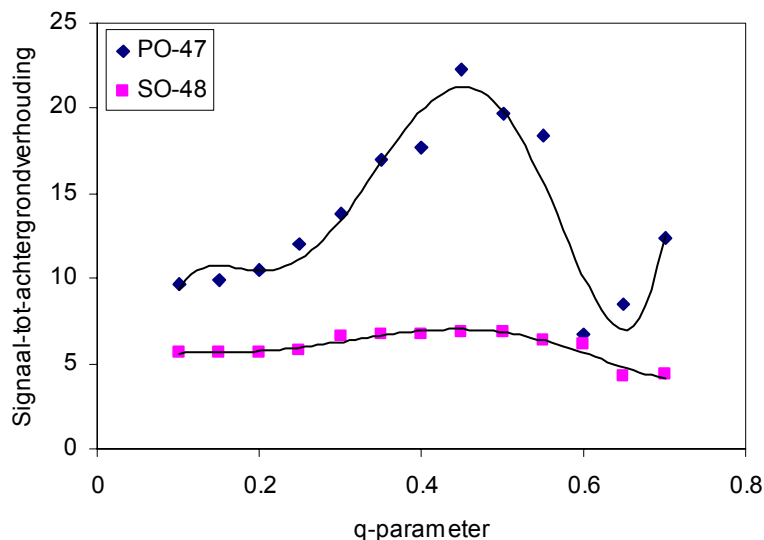
Voor de optimalisatie van het reactiegasdebiet werden de signaalintensiteiten opgenomen bij $m/z=47$ ($^{31}PO^+$), $m/z=48$ ($^{32}SO^+$) en $m/z=50$ ($^{34}SO^+$) in functie van het gasdebiet, zowel voor een blanco-oplossing (milli-Q H_2O) als voor een standaardoplossing ($100 \mu g \cdot L^{-1}$ P en S). Uit figuur 5.21 kan afgeleid worden dat vanaf een debiet van $\pm 0,4 mL \cdot min^{-1}$ een optimale en min of meer constante signaal-tot-achtergrondverhouding bekomen wordt.



Figuur 5.21: Signaal-tot-achtergrondverhouding voor $^{31}\text{PO}^+$, $^{32}\text{SO}^+$ en $^{34}\text{SO}^+$ in functie van het O₂ reactiegasdebiet

➤ *Optimalisatie van de q-parameter*

Voor de optimalisatie van de q-parameter werd de signaalintensiteit bij $m/z=47$ ($^{31}\text{PO}^+$), $m/z=48$ ($^{32}\text{SO}^+$) en $m/z=50$ ($^{34}\text{SO}^+$) nagegaan in functie van de q-parameter, zowel voor een blanco-oplossing (milli-Q H₂O) als voor een standaardoplossing (100 µg.L⁻¹ P en S). Het optimum voor de signaal-tot-achtergrondverhouding werd op deze manier bekomen bij een q-waarde tussen 0,4 en 0,5 (figuur 5.22).



Figuur 5.22: Signaal-tot-achtergrondverhouding voor $^{31}\text{PO}^+$ ($m/z=47$) en $^{32}\text{SO}^+$ ($m/z=48$) in functie van de waarde van de q-parameter.

➤ *Bepaling van de detectielimiet*

Om het verschil in detectievermogen tussen de standaard en DRC mode na te gaan, werden de detectielimieten (LODs) voor beide methodes berekend aan de hand van onderstaande formule. De metingen van de blanco- en standaardoplossingen werden hierbij uitgevoerd onder de condities weergegeven in tabel 5.2.

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{standaarddeviatie}_{\text{blanco}} \times \text{concentratie}_{\text{standaardoplossing}}}{\text{signaalintensiteit}_{\text{netto,standaardoplossing}}}$$

Uit tabel 5.5 blijkt duidelijk dat het voordelig is om S te bepalen (als $^{32}\text{SO}^+$) in DRC mode, vermits de detectielimiet daardoor kan verbeterd worden met ongeveer twee grootte-orde.

Tabel 5.5: Detectielimieten voor P en S, bekomen in standaard en DRC mode (O_2 als reactiegas)

	Detectielimiet ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
Standaard mode		
$^{31}\text{P}^+$	0,5	
$^{32}\text{S}^+$	40	
$^{34}\text{S}^+$	30	
DRC mode		
	Geen AFT	AFT
$^{31}\text{PO}^+$	0,6	0,15
$^{32}\text{SO}^+$	0,5	0,3
$^{34}\text{SO}^+$	4	2

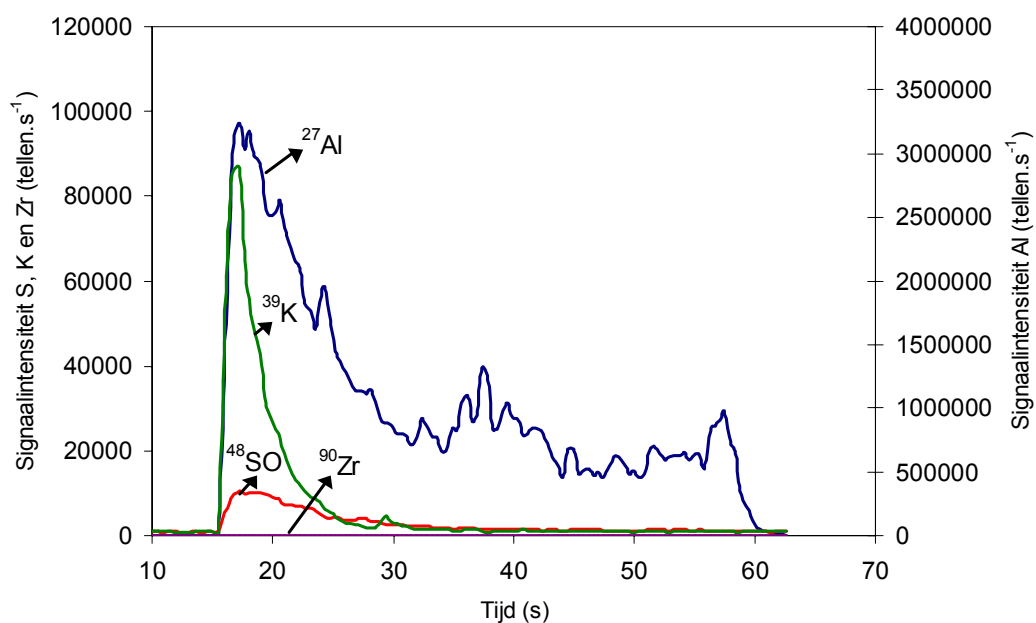
Voor P daarentegen is er geen verbetering merkbaar. Dit is wellicht te verklaren door het feit dat de achtergrond in standaard mode reeds betrekkelijk laag was, waardoor geen opvallende verbetering inzake signaal-tot-achtergrondverhouding kon gerealiseerd worden met behulp van de DRC.

Hoewel de detectielimiet voor S door het gebruik van O_2 als reactiegas in de DRC reeds beduidend verbeterd kon worden ten opzichte van deze bekomen in de standaard mode, is de gevoeligheid voor S en P (± 100 en 150 tellen. s^{-1} voor respectievelijk $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ P en S) minder goed dan wat normaal kan verwacht worden voor ICPMS. Dit is enerzijds te wijten aan de hoge ionisatiepotentiaal van deze elementen, waardoor ze slechts in beperkte mate geïoniseerd worden

in het ICP. Anderzijds kan door botsing met het relatief zware reactiegas (O_2) verstrooiing optreden van analietionen. Deze verstrooiing kan gereduceerd worden wanneer de ionen sneller door de reactiecel bewegen. Zoals beschreven in hoofdstuk 2, kan dit gerealiseerd worden door het gebruik van de "Axial Field Technology" (AFT), waarbij een axiaal veld wordt aangelegd in de cel, waardoor de ionen naar de uitgang gestuwd worden. Bij een axiaal veld potentiaal van 200 V nam op deze wijze zowel voor S als voor P de gevoeligheid duidelijk toe. Op analoge wijze als hoger vermeld, werden ook detectielimieten berekend voor P en S bij gebruik van de AFT. Deze zijn tevens weergegeven in tabel 5.5 en maken duidelijk dat het aanleggen van een axiaal veld in de reactiecel voor deze toepassing een positieve invloed heeft op het detectievermogen van de DRC. Voor alle verdere metingen van S en P met behulp van O_2 als reactiegas in de DRC, werd deze Axial Field Technology dan ook angewend.

➤ *Invloed van O_2 op de bepaling van K en Zr*

In de PVPA-behandelde stalen dienden enkel P en S bepaald te worden. Voor deze toepassing lijkt het gebruik van O_2 als reactiegas dan ook uiterst geschikt. Voor de ZAT-behandelde stalen daarentegen dienden, naast S, ook K en Zr bepaald te worden. Om de mogelijkheden van het gebruik van O_2 als reactiegas voor de simultane, interferentievrije bepaling van alle analietelementen te evalueren, werd bijgevolg de invloed nagegaan van O_2 op de signaalintensiteit voor K en Zr.



Figuur 5.23: Signaalintensiteit voor K^+ , SO^+ en Zr^+ in een ZAT-behandeld Al-substraat bij gebruik van O_2 als reactiegas

Uit figuur 5.23 kan duidelijk afgeleid worden dat de signalen voor Zr, die geregistreerd werden in standaard mode (zie figuur 5.15), bijna volledig verdwijnen bij gebruik van de DRC mode met O₂ als reactiegas. Dit is in overeenstemming met de bevindingen van Eiden et al. [Eiden, 1999]. De afname in signaalintensiteit kan toegeschreven worden aan de oxidatie van Zr⁺ tot ZrO⁺ in de aanwezigheid van O₂. Berekening van ΔH_r [Bandura, 2001] voor deze reactie toont inderdaad aan dat deze thermodynamisch gunstig is en bovendien treedt de reactie voldoende snel op [Dheandhanoo, 1985] in de dynamische reactiecel. Het is dan ook mogelijk Zr te bepalen aan de hand van de ZrO⁺ signalen in plaats van de Zr⁺ signalen bij gebruik van O₂ als reactiegas. Ook voor de bepaling van K lijkt O₂ zeer geschikt, vermits het achtergrondsignaal bij m/z=39 met meer dan één grootte-orde afneemt ten opzichte van dit bekomen in standaard mode, terwijl het eigenlijke signaal voor ³⁹K⁺ onveranderd behouden blijft. Op deze wijze kan de signaal-tot-achtergrondverhouding voor K verbeterd worden met ongeveer een factor 20 door het gebruik van O₂ als reactiegas. Deze spectaculaire verbetering kan bekomen worden doordat de interfererende ionen thermodynamisch en kinetisch gunstige reacties aangaan met het reactiegas, terwijl dit voor K⁺ niet het geval is (tabel 5.6).

Tabel 5.6: *Reacties die optreden bij gebruik van O₂ als reactiegas in de dynamische reactiecel en een interferentievrije bepaling van K mogelijk maken.*

Reactie	Reactiesnelheidsconstante
Ar ⁺ + O ₂ → O ₂ ⁺ + Ar	3,3.10 ⁻¹¹ cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹ [Midey, 1998]
ArH ⁺ + O ₂ → HO ₂ ⁺ + Ar	5,05.10 ⁻¹⁰ cm ³ .molecule ⁻¹ .s ⁻¹ [Anicich, 1993]
K ⁺ + O ₂ → geen reactie	

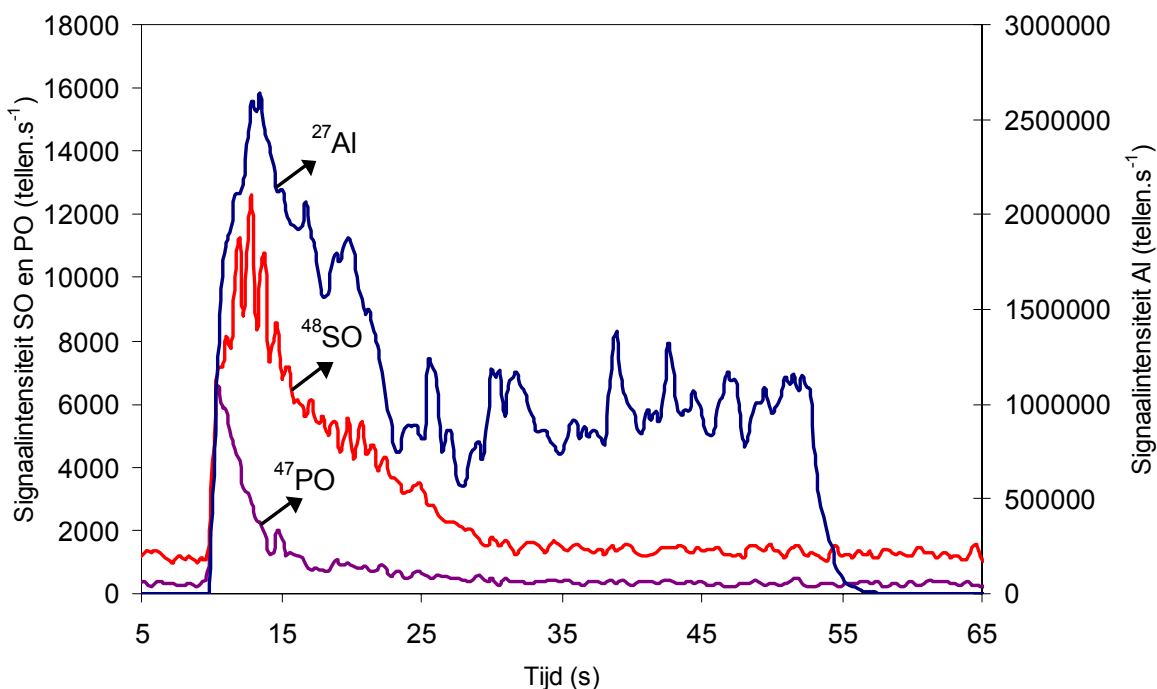
5.4.4.5.3. Besluit

In het kader van de zoektocht naar een multi-element methode die toelaat verschillende analietelementen (P, S, K en Zr) simultaan en interferentievrij te bepalen met behulp van ICP-DRC-MS, werd vastgesteld dat het gebruik van O₂ als reactiegas betere resultaten opleverde dan NH₃. Met betrekking tot de bepaling van K leveren beide methodes vergelijkbare resultaten op. Wegens ladingsoverdracht tussen S⁺ en NH₃ bleek het echter niet mogelijk S te bepalen

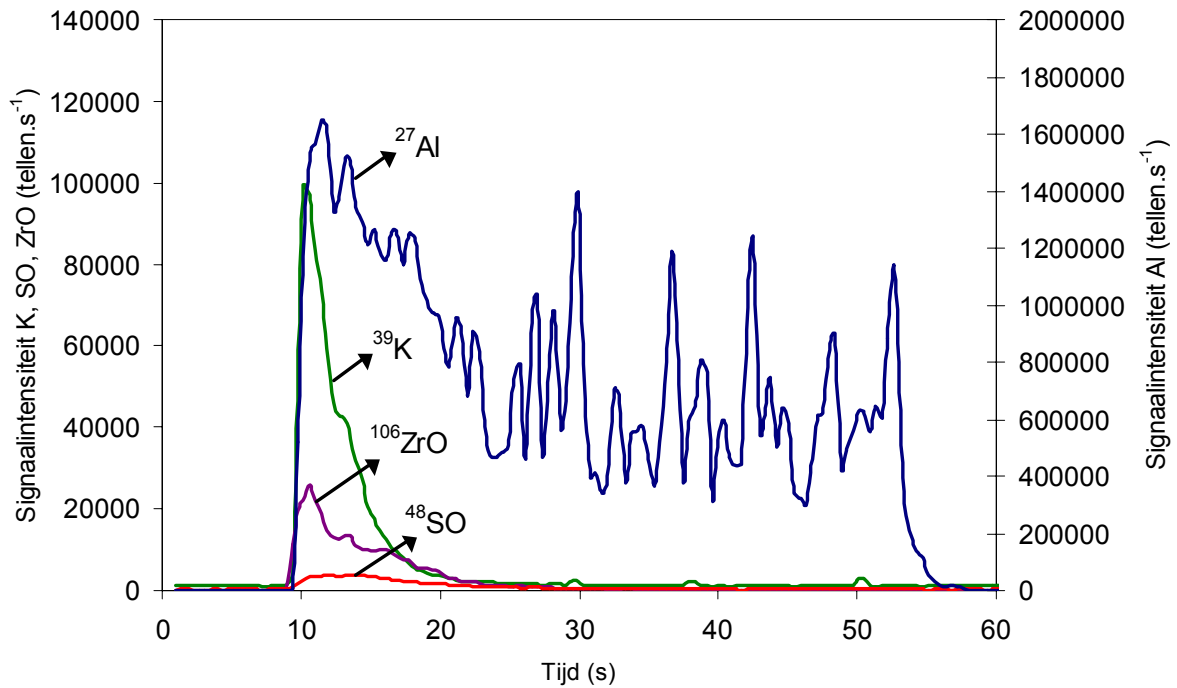
in de aanwezigheid van ammoniak. Met zuurstofgas daarentegen kunnen alle elementen interferentievrij bepaald worden, namelijk P als PO^+ , S als SO^+ , K als K^+ en Zr als ZrO^+ . Er werd dan ook voor geopteerd enkel de resultaten weer te geven die bekomen werden door middel van ICP-DRC-MS met O_2 als reactiegas.

5.4.4.6. Studie van de verdeling van P en S in PVPA-behandelde stalen en van S, K en Zr in ZAT-behandelde stalen met behulp van ICP-DRC-MS

In figuren 5.24 en 5.25 worden de signaalprofielen weergegeven die bekomen werden bij de LA-ICP-DRC-MS analyse van respectievelijk een PVPA- en een ZAT-behandeld staal. Hieruit blijkt dat voor S en K het achtergrondsignaal sterk gereduceerd kan worden ten opzichte van dit bekomen onder standaardomstandigheden (figuren 5.14 en 5.15). Voor P werd geen significante verbetering vastgesteld.



Figuur 5.24: Studie van de verdeling van S en P in een PVPA-behandeld Al-substraat door middel van LA-ICP-DRC-MS met O_2 als reactiegas (frequentie: 1 Hz – 120 μm kraterdiameter – energie: 180 mJ)



Figuur 5.25: Studie van de verdeling van S, K en Zr in een ZAT-behandeld Al-substraat door middel van LA-ICP-DRC-MS met O_2 als reactiegas (frequentie: 1 Hz – 120 μm kraterdiameter – energie: 180 mJ)

Wegens de zeer goede overeenkomst tussen de signaalprofielen bekomen in standaard mode enerzijds en DRC mode anderzijds, kan aangenomen worden dat de waargenomen signaalprofielen een reële weergave zijn van de verdeling van de analietelementen in het materiaal en dus niet te wijten zijn aan spectrale interferenties.

Voor een verdere validatie van de methode, werden deze stalen tevens onderworpen aan TOF-SIMS analyse, en ook met deze techniek werden resultaten bekomen die een zeer goede overeenkomst vertonen met deze bekomen via LA-ICP-(DRC)-MS.

Samenvattend kan bijgevolg gesteld worden dat het polyvinylfosfonzuur, dat gebruikt werd bij de chemische nabehandeling van het PVPA-staal, overwegend aan het oppervlak blijft zitten en niet of nauwelijks diffundeert doorheen de oxidelaag. Het K_2ZrF_6 , gebruikt bij de chemische nabehandeling van de ZAT-stalen, daarentegen vertoont meer diffusie doorheen de oxidelaag.

5.5. DIEPTEPROFILERING VAN CsBr FOSFORSCHERMEN

5.5.1. Inleiding

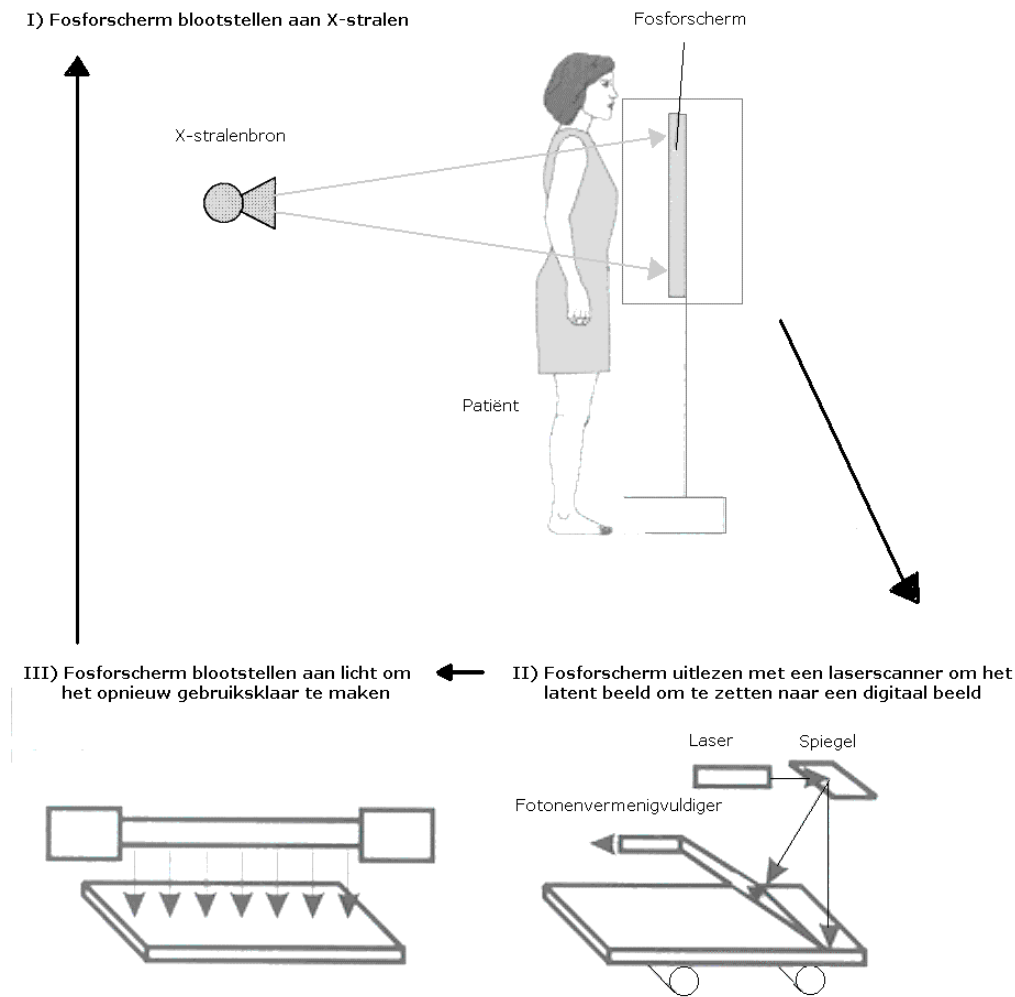
[Rowlands, 2002; Leblans, 2002]

Bij de tot nog toe beschreven analyses werden steeds diepteprofielen bepaald voor materialen bestaande uit goed gedefinieerde, dunne lagen ($< 50 \mu\text{m}$). Het gebruik van ICPMS met een 193 nm excimeer laser als monsterintroductiesysteem bleek hiervoor uitermate geschikt.

De situatie wordt echter veel complexer wanneer dikkere lagen dienen onderzocht te worden, of materialen die opgebouwd zijn uit verschillende lagen waarvan de afmetingen niet gekend zijn. Recente studies [bv. Mank, 1999] hebben immers aangetoond dat bij toename van de verhouding van de kraterdiepte tot de kraterdiameter de signaalintensiteit voor homogeen verdeelde analietelementen kan veranderen en fractionatie-effecten meer uitgesproken kunnen worden. Voor het verkrijgen van accurate diepteprofielen dient de verhouding kraterdiepte/kraterdiameter dan ook zo laag mogelijk gehouden te worden. Op deze wijze is het echter niet eenvoudig om voor dikke lagen ($> 200 \mu\text{m}$) diepteprofielen te bekomen die een representatief beeld geven van de verdeling van de analietelementen en/of een idee te krijgen omtrent de ablatiediepte. Toch werd in dit werk geprobeerd om, door een combinatie van verschillende technieken, ook voor dikkere lagen relevante informatie te kunnen verwerven in verband met de verdeling van de analietelementen over het materiaal. Hiertoe werd de verdeling van Eu in CsBr:Eu²⁺ fosforschermen bestudeerd.

Fosforschermen worden ingezet bij digitale radiografie (figuur 5.26). De werking ervan is gebaseerd op het principe van fotogestimuleerde luminescentie. In eerste instantie wordt het fosforscherm blootgesteld aan X-stralen, waardoor een latent beeld wordt opgeslagen in het materiaal. Door optische stimulatie met behulp van een laserbundel (680 nm), wordt de opgeslagen energie vrijgesteld onder de vorm van zichtbaar licht, dat gedetecteerd wordt met behulp van een fotonenvermenigvuldiger. Tot slot kan voor elk punt de gemeten lichtintensiteit omgezet worden in een digitaal signaal, zodat een digitaal beeld ontstaat dat een representatieve weergave is van het oorspronkelijke X-stralen beeld. Nadien kan het fosforscherm

blootgesteld worden aan intens licht waardoor het latent beeld verwijderd wordt en het scherm opnieuw gebruikt kan worden.



Figuur 5.26: Schematische voorstelling van het werkingsprincipe van digitale radiografie

Momenteel wordt in vele commercieel beschikbare systemen gebruik gemaakt van $\text{BaFBr}_{1-x}\text{I}_x:\text{Eu}^{2+}$ poederfosforen. Recent werd echter vastgesteld dat ook $\text{CsBr}:\text{Eu}^{2+}$ een excellente performantie vertoont als opslagfosfor wegens de hoge specifieke X-straal absorptie en de mogelijkheid tot naaldgroei (naaldfosfor). Door de relatief recente introductie en het toenemende belang van dit type materiaal in de wereld van de digitale radiografie, is meer inzicht vereist in het werkingsprincipe ervan. Vermits de studie van de verdeling van het gedopeerde Eu in het fosforscherm hiertoe wellicht een belangrijke bijdrage kan leveren, werd in dit deel van het onderzoek nagegaan welke de mogelijkheden van LA-ICPMS in deze context zijn.

5.5.2. Experimenteel

5.5.2.1. Instrumentatie

Alle metingen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Sciex Elan DRC*Plus* quadrupool-gebaseerde ICP-massaspectrometer. Puntanalyse werd mogelijk gemaakt door het gebruik van een GeoLas 200M 193 nm ArF excimeer-gebaseerde laser ablatie unit. De ablatiecel werd gekoppeld aan de ICP-massaspectrometer door middel van een Tygon leiding (3 mm interne diameter) en Ar werd gebruikt als dragergas. Tabel 5.7 geeft een overzicht van de aangewende meetparameters en instrumentele instellingen.

Tabel 5.7: *Instrumentele instellingen en meetparameters aangewend voor de LA-ICPMS analyse van CsBr:Eu²⁺ fosforschermen*

<i>Instrumentele instellingen</i>	
Perkin Elmer Sciex Elan DRC<i>Plus</i> ICP-massaspectrometer	
Rf vermogen	1200 W
Gasdebieten	
Plasmagas	17 L.min ⁻¹
Hulpgas	1,2 L.min ⁻¹
Verstuivergas	1,4 L.min ⁻¹
Lensspanning	Geoptimaliseerd voor maximale M ⁺ intensiteit
GeoLas laser ablatie systeem	
<i>Diepteprofilering</i>	
Laser pulsenergie	40 mJ
Frequentie	3 Hz
Kraterdiameter	120 µm
<i>Lijnscan over de rand</i>	
Laser pulsenergie	100 mJ
Frequentie	20 Hz
Kraterdiameter	4 µm
Afstand tussen de middelpunten van twee opeenvolgende kraters	5 µm
<i>Meetparameters</i>	
Scanning mode	Peak hop
Dwell time	30 ms
Meettijd / replicate	0,33 s
Aantal replicates	afhankelijk van de dikte van de CsBr laag

Voor het uitvoeren van profilometrie en SEM analyses werd gebruik gemaakt van respectievelijk een Dektak-8 stylus profilometer en een FEI Sirion rasterelektronenmicroscop.

5.5.2.2. Beschrijving van de stalen

De CsBr:Eu²⁺ fosforscheren werden geproduceerd bij Agfa-Gevaert N.V.

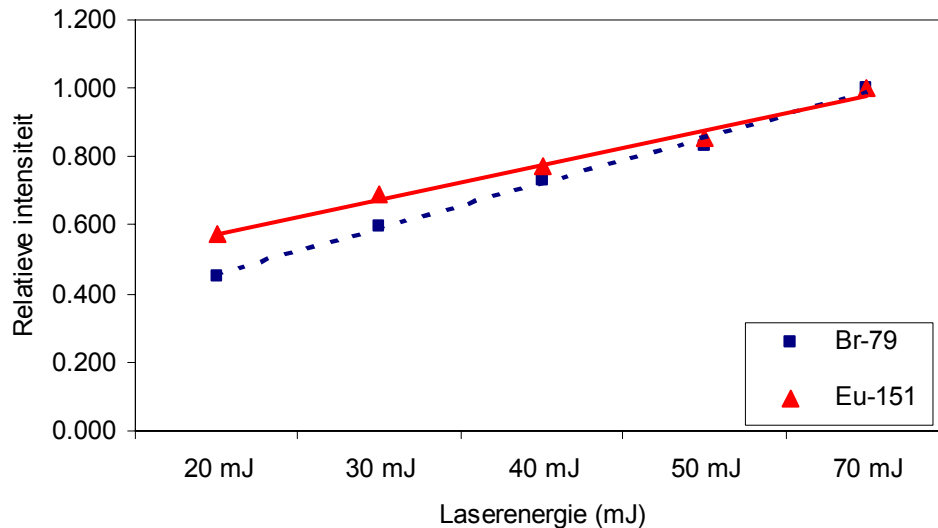
Hierbij werd een mengsel van CsBr en EuOBr in een vacuümkamer gebracht en opgedampt op een drager. Tijdens het opdampen werd het substraat geroteerd om een homogene coating te verkrijgen.

Het in dit werk bestudeerde staal was opgebouwd uit een substraat, een CsBr laag ($\pm 500 \mu\text{m}$ dik - $\pm 300 \mu\text{g}$ Eu per gram CsBr) en een paryleen deklaag ($1\text{-}2 \mu\text{m}$ dik). De CsBr laag kon echter gemakkelijk verwijderd worden van het substraat, zodanig dat de LA-ICPMS metingen vanaf beide zijden van de CsBr laag konden uitgevoerd worden.

5.5.3. Optimalisatie van de laserenergie

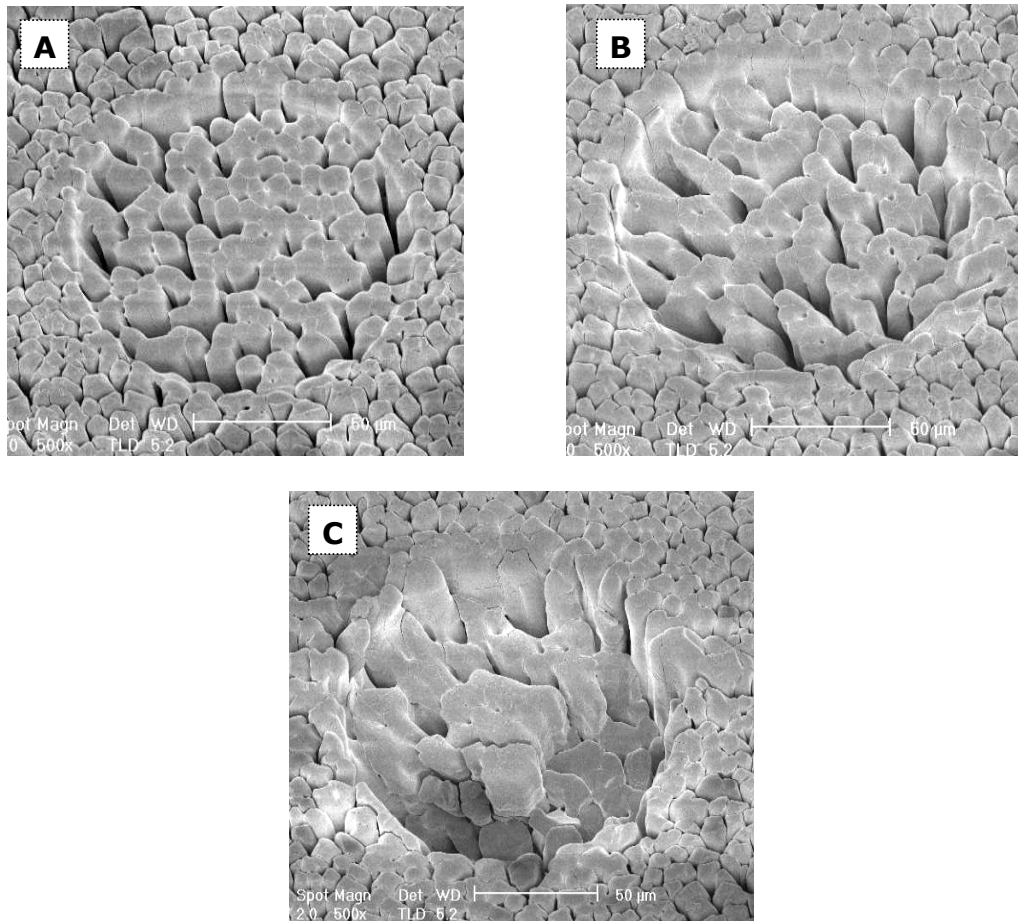
De energiedichtheid op het oppervlak van een te analyseren staal heeft een belangrijke invloed op de ablatie-efficiëntie en de geometrie van de geproduceerde kraters. Enerzijds moet de energie voldoende hoog zijn om het materiaal efficiënt te kunnen ableren en een uniforme kratergeometrie te behouden. Anderzijds neemt bij toenemende energie de hoeveelheid materiaal die verwijderd wordt per ablatie toe, wat een nadelige invloed heeft op de diepteresolutie.

In dit werk werd de invloed van de laserenergie op de hoeveelheid verwijderd materiaal nagegaan door de signaalintensiteit voor ⁷⁹Br en ¹⁵¹Eu te registreren in functie van de laserenergie (figuur 5.27). Met behulp van rasterelektronenmicroscopie werd tevens de kratergeometrie bestudeerd voor kraters gevormd door ablatie met verschillende energieën (20 mJ, 40 mJ en 80 mJ) (figuur 5.28). Uit figuur 5.27 blijkt duidelijk dat de hoeveelheid verwijderd materiaal per puls, en bijgevolg ook de corresponderende signaalintensiteit voor Br en Eu, lineair toeneemt met toenemende laserenergie.



Figuur 5.27: Invloed van de laserenergie op de signaalintensiteit voor $^{79}\text{Br}^+$ en $^{151}\text{Eu}^+$ bekomen bij ablatie van een CsBr:Eu fosforscheerm. Om beide signalen op één grafiek te kunnen weergeven werd de signaalintensiteit voor elk ion genormaliseerd naar de hoogst bekomen waarde (bij 70 mJ).

Ook op de SEM beelden is duidelijk zichtbaar dat – bij een gelijk aantal pulsen – de kraterdiepte toeneemt als de laserenergie verhoogd wordt. Naast de diepte van de krater wordt echter ook de kratergeometrie beïnvloed. Bij een energie van 20 en 40 mJ worden mooie kraters bekomen met een relatief vlakke bodem, waarbij de individuele naaldstructuren nog zichtbaar zijn. Als de energie echter verhoogd wordt naar 80 mJ gaat de perfecte kratergeometrie verloren. Na ablatie zijn de afzonderlijke naalden versmolten en heeft de krater geen vlakke bodem meer. Deze omstandigheden zijn zeer ongunstig voor het verkrijgen van accurate diepteprofielen. Er werd dan ook voor geopteerd te werken bij een energie van 40 mJ. Deze energie is enerzijds hoog genoeg om voldoende materiaal per puls te verwijderen en een gevoelige ICPMS meting toe te laten, en anderzijds toch voldoende laag om de naaldstructuren niet te beschadigen en een perfecte kratergeometrie te behouden.

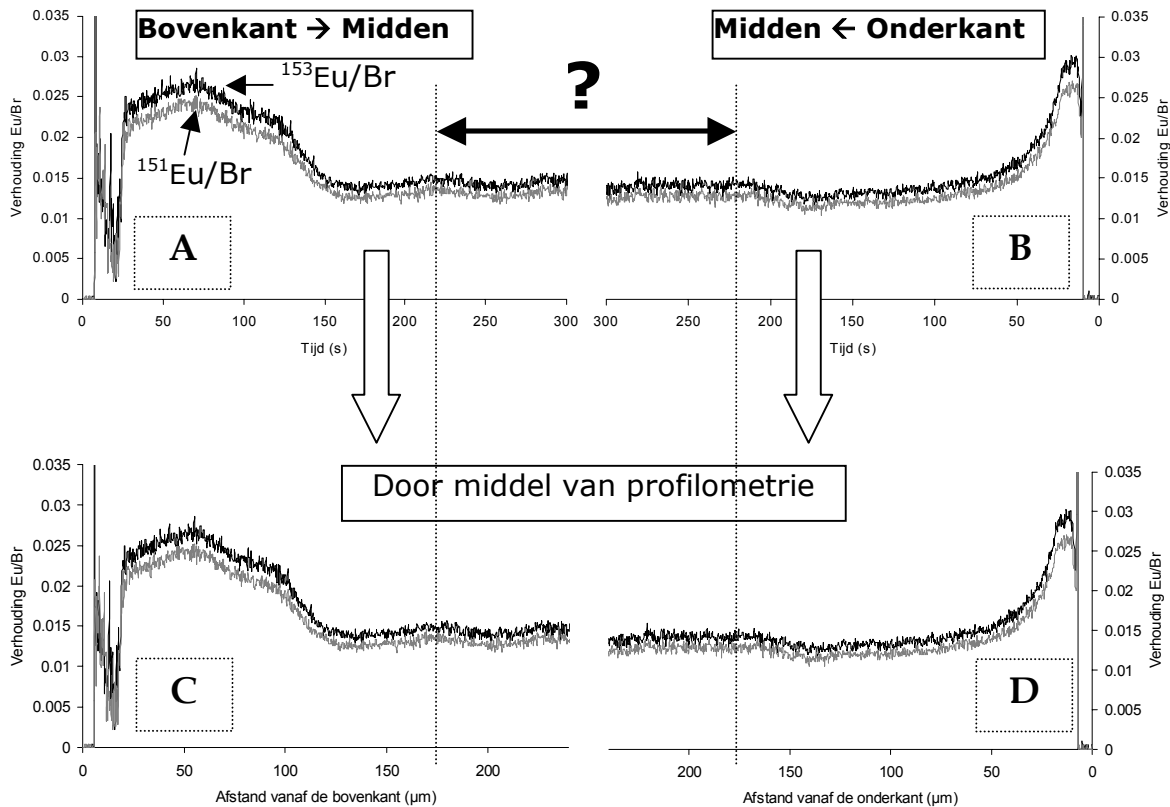


Figuur 5.28: SEM beelden van kraters bekomen na ablatie van een CsBr:Eu fosforscherf (kraterdiameter: 120 µm – 20 pulsen) bij een energie van: (a) 20 mJ – (b) 40 mJ – (c) 80 mJ

5.5.4. Studie van de verdeling van Eu over het CsBr fosforscherf

5.5.4.1. Diepteprofilering: doorboren van de laag op een vast punt

Voor het verkrijgen van accurate diepteprofielen dient de verhouding kraterdiepte/kraterdiameter zo laag mogelijk gehouden te worden ($< 1,5$) [Mank, 1999]. Vermits de maximale kraterdiameter 120 µm, en de dikte van de voor deze toepassing te bestuderen laag ± 500 µm bedroeg, was het niet mogelijk om vanuit één richting (van boven naar onder, respectievelijk van onder naar boven) volledig doorheen de laag te ableren en hiervoor betrouwbare informatie te verkrijgen. Daarom werd ervoor geopteerd om de metingen uit te voeren vanuit twee verschillende richtingen, namelijk van de bovenkant naar het midden van het materiaal toe enerzijds, en van de onderkant naar het midden van het materiaal toe anderzijds. In figuur 5.29 zijn de signaalprofielen weergegeven die hierbij werden bekomen.



Figuur 5.29: Verhouding Eu/Br bekomen bij ablatie van een CsBr fosforscherf (a) van de bovenkant naar het midden toe en (b) van de onderkant naar het midden toe. Signaal-diepteprofielen (c en d) werden verkregen door middel van profilometrie metingen.

Er dient echter opgemerkt te worden dat niet de signaalintensiteit voor $^{151}\text{Eu}^+$ en $^{153}\text{Eu}^+$ werd uitgezet, maar wel de Eu^+/Br^+ verhouding. Bij een toenemende kraterdiepte bestaat immers de kans dat het materiaal dat vrijkomt bij de ablatie minder efficiënt wordt getransporteerd door het argon dragergas, waardoor de waargenomen signaalintensiteit voor homogeen verdeelde elementen kan afnemen bij toenemende kraterdiepte [Mason, 2001b]. Hiervoor kan echter gecorrigeerd worden door de signaalintensiteit voor het analielement (in dit geval Eu) te delen door deze voor een matrixelement (in dit geval Br), op voorwaarde dat fractionatie-effecten verwaarloosd kunnen worden. Bovendien kan op deze wijze gecorrigeerd worden voor verschillen in ablatie-efficiëntie die kunnen optreden tussen verschillende opeenvolgende laserpulsen.

Zoals blijkt uit figuur 5.29 is Eu duidelijk aangerijkt aan de boven- en de onderkant van de CsBr laag. Een belangrijk nadeel van deze diepteprofileringsmethode is echter dat signaal-tijdsprofielen worden bekomen

in plaats van signaal-diepteprofielen, zodat het niet duidelijk is tot op welke diepte de aanrijkingszones zich uitstrekken en waar de beide grafieken overlappen.

Om aan dit probleem tegemoet te komen, werden de LA-ICPMS resultaten gecombineerd met gegevens die verkregen werden door middel van profilometrie. Hiertoe werd de diepte gemeten van twee kraters die gevormd werden bij ablatie met respectievelijk 200 en 450 laserpulsen. Het resultaat van deze profileringsstudie is weergegeven in tabel 5.8 en toont aan dat de kraterdiepte lineair toeneemt met het aantal laserpulsen.

Tabel 5.8: *Bepaling van de kraterdiepte en ablatiediepte per puls door middel van profilometrie*

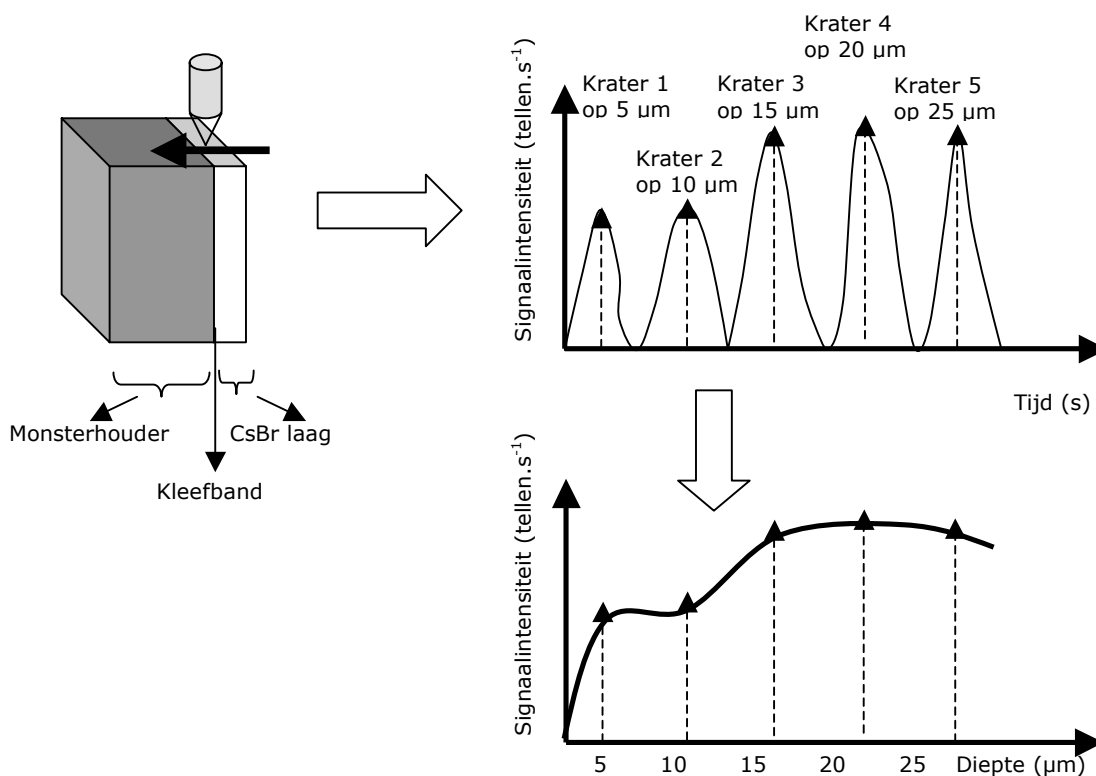
Aantal laserpulsen	Kraterdiepte	Ablatiediepte per puls
200	52 μm	260 nm
450	119 μm	264 nm

Combinatie van de LA-ICPMS resultaten met de informatie verkregen via profilometrie laat toe op deze manier signaal-tijdsprofielen om te zetten naar signaal-diepteprofielen en te besluiten dat de Eu aanrijking aan de bovenkant van de CsBr laag zich uitstrekt over een diepte van $\pm 120 \mu\text{m}$, terwijl deze aan de onderkant van de laag $\pm 50 \mu\text{m}$ bestrijkt.

5.5.4.2. Lijnscan over de rand van het materiaal

Om de accuratesse van de bekomen resultaten na te gaan werd tevens geprobeerd om op een alternatieve manier informatie te verwerven omtrent de verdeling van Eu over de diepte van de CsBr laag. Hiertoe werd het staal op zijn zijde gedraaid en met dubbelzijdige kleefband bevestigd op een monsterhouder, met de rand van de CsBr laag naar boven gericht (figuur 5.30). Vervolgens werd met behulp van de laser unit een lijnscan uitgevoerd over de rand van de CsBr laag met een bundeldiameter van $4 \mu\text{m}$. De afstand tussen de middelpunten van twee opeenvolgende kraters werd ingesteld op $5 \mu\text{m}$ om naast elkaar gelegen, maar niet-overlappende kraters te verkrijgen. Op elk punt werd gedurende 1 seconde geableerd met een frequentie van 20 Hz. Zo

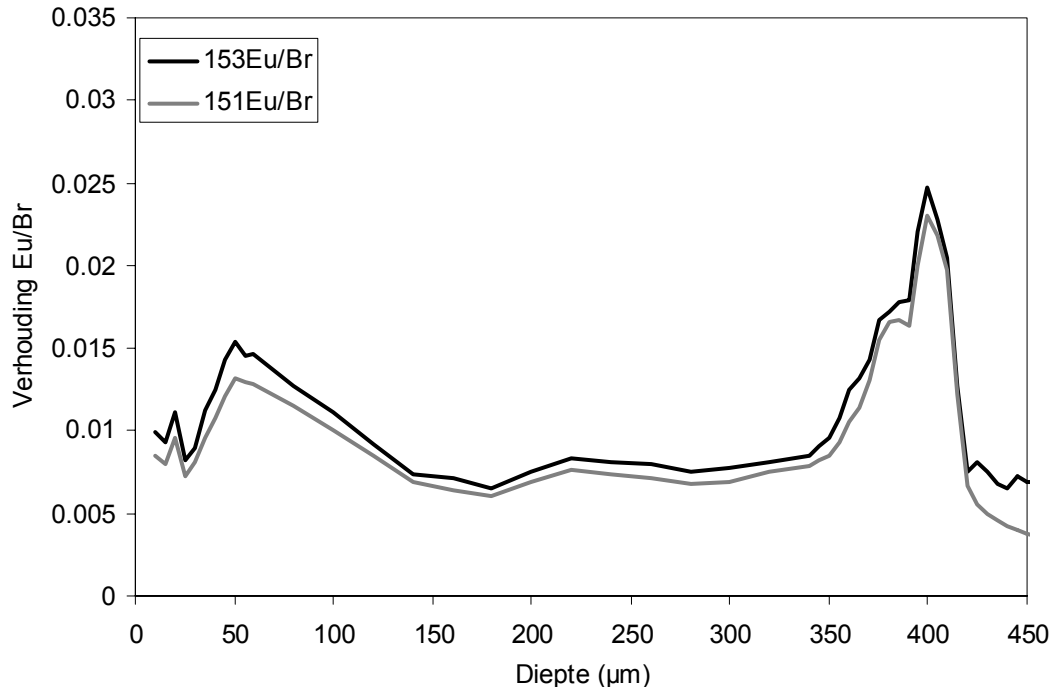
werd voor elk ablatiepunt een piek in het signaalprofiel bekomen, zoals weergegeven in figuur 5.30. Om de signaal-tijdsprofielen om te zetten naar signaal-diepteprofielen werden de maxima van de afzonderlijke signaalpieken uitgezet in functie van de afstand in de CsBr laag. Het op deze wijze bekomen diepteprofiel is weergegeven in figuur 5.31 en toont eveneens aan dat Eu aangerijkt is aan de boven- ($\pm 120 \mu\text{m}$) en onderkant ($\pm 50 \mu\text{m}$) van de CsBr laag.



Figuur 5.30: Alternatieve manier voor het bekomen van diepteprofielen: lijnscan over de rand van het materiaal (kraterdiameter: $4 \mu\text{m}$ – middelpunten van de kraters op $5 \mu\text{m}$ afstand van elkaar).

Er dient opgemerkt te worden dat voor deze experimenten de energie bewust werd ingesteld op een hogere waarde (100 mJ) dan bij de eerder besproken traditionele diepteprofileringsexperimenten van hetzelfde staal (40 mJ). Wegens het gebruik van een zeer kleine kraterdiameter ($4 \mu\text{m}$) is de hoeveelheid materiaal die vrijgesteld wordt bij elke individuele ablatie immers zeer beperkt. Daardoor is de signaalintensiteit veel lager dan wanneer met een kraterdiameter van $120 \mu\text{m}$ gewerkt wordt. Door het verhogen van de ablatie-energie kan echter aan gevoeligheid gewonnen worden, zoals reeds werd geconcludeerd uit de resultaten voorgesteld in figuur 5.27. De hiermee gepaard

gaande verslechtering van de kratergeometrie op grotere diepte (figuur 5.28) stelde bij deze analyses geen probleem, wegens de beperkte diepte van de kraters en de homogene laterale verdeling van het Eu.



Figuur 5.31: Signaal-diepteprofielen bekomen door het uitvoeren van een lijnscan over de rand van de CsBr laag, onder de omstandigheden weergegeven in tabel 5.7.

5.5.4.3. Vergelijking van beide profileringsmethodes

Vergelijking van de resultaten bekomen met de traditionele diepteprofileringsmethode (doorboren van het materiaal op één vaste positie) en deze verkregen door het uitvoeren van een lijnscan over de rand van het materiaal, toont aan dat beide methodes analoge informatie opleveren, namelijk dat de Eu concentratie verhoogd is aan het oppervlak (over $\pm 120 \mu\text{m}$) en aan de grens tussen de CsBr laag en het substraat (over een diepte van $\pm 50 \mu\text{m}$). In de rest van de CsBr laag wordt een lager, en min of meer constant Eu-sigitaal geregistreerd.

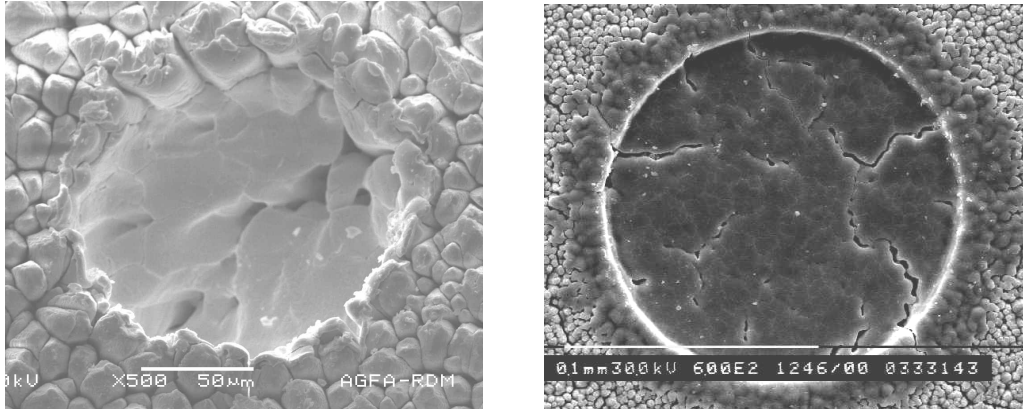
In tabel 5.9 wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste voor- en nadelen van beide methodes.

Tabel 5.9: *Vergelijking van twee profileringsmethodes*

Doorboren van laag op een vast punt	Lijnscan over de rand van de laag
↻ snel en eenvoudig uit te voeren	↻ interpretatie van de bekomen gegevens is eenvoudig, zelfs voor dikke lagen
↻ zeer goede diepteresolutie → gedetailleerde profielen (één datapunt elke 0,3 µm)	↻ signaal-tijdsprofielen kunnen op zeer eenvoudige wijze omgezet worden naar signaal-diepteprofielen zonder dat bijkomende metingen vereist zijn
↻ hoge gevoeligheid (ten gevolge van het gebruik van een grote kraterdiameter)	
↻ interpretatie van de gegevens bekomen voor dikke lagen is niet eenvoudig	↻ uitvoeren van een lijnscan duurt langer en vergt meer dataverwerking
↻ voor het omzetten van signaal-tijdsprofielen naar signaal-diepteprofielen dienen bijkomende metingen uitgevoerd te worden (bv. met een profilometer)	↻ diepteprofielen zijn niet zo gedetailleerd (slechts 1 datapunt per 5 µm)
	↻ lagere gevoeligheid (ten gevolge van het gebruik van een kleine kraterdiameter)

Een belangrijk probleem bij de traditionele diepteprofileringsmethode waarbij de laag doorboord wordt op één vast punt, is dat de diepte van de bekomen kraters afzonderlijk dient bepaald te worden met een andere techniek, bv. profilometrie. Hierdoor lijkt deze methode minder geschikt voor routine-analyses. Indien de hoeveelheid materiaal die per puls verwijderd wordt (bij een bepaalde laserenergie) echter gelijk zou zijn voor alle CsBr lagen, zou het volstaan voor één CsBr staal de ablatiediepte per puls te bepalen in functie van de laserenergie. In de praktijk werd echter vastgesteld dat de situatie niet zo eenvoudig is. Blijkbaar hebben, naast de energie van de laserbundel en de bulksamenstelling van het materiaal, ook andere factoren een invloed op de ablatiekarakteristieken. Mogelijke invloedrijke factoren zijn de dichtheid, de hardheid en de dikte van de CsBr laag, de naaldstructuur, ... Verschillende CsBr stalen werden geableerd onder identieke omstandigheden en de corresponderende kraters werden bestudeerd met behulp van profilometrie. De gemiddelde penetratiediepte per puls varieerde tussen ± 300 nm en ± 1200 nm. Om na te gaan of deze variaties werkelijk te wijten zijn aan verschillen in de ablatiekarakteristieken van de stalen, of eerder aan een variërende ablatie-efficiëntie ten gevolge van instabiliteiten van de laserstraal, werden in één bepaald materiaal meerdere kraters gemaakt onder identieke omstandigheden. Voor elk van deze werd een min of meer gelijke ablatiediepte per puls bekomen, wat erop wijst dat de reproduceerbaarheid van het ablatieproces goed is. De

grote variaties in ablatiediepte per puls dienen dan ook toegeschreven te worden aan verschillen in de ablatiekarakteristieken van de verschillende stalen. Een analoge conclusie kan ook getrokken worden uit de resultaten van metingen met behulp van rasterelektronenmicroscopie.



Figuur 5.32: SEM beelden van kraters (gemaakt onder identieke omstandigheden) in twee verschillende CsBr lagen.

In figuur 5.32 zijn SEM beelden weergegeven van kraters, gemaakt onder identieke omstandigheden, in twee verschillende CsBr lagen. Beide CsBr stalen vertoonden dezelfde bulksamenstelling en werden op analoge wijze geproduceerd, maar hadden wel een verschillende laagdikte. Ook uit de SEM beelden blijkt duidelijk dat de twee stalen een verschillende structuur en een verschillend ablatiegedrag vertonen.

Als conclusie kan bijgevolg gesteld worden dat voor elk CsBr staal waarvoor men de ablatiediepte per puls wil kennen bijkomende (profilometrie) metingen dienen uitgevoerd te worden. Op deze wijze wordt de sample throughput voor diepteprofileringsexperimenten waarbij de laag doorboord wordt op één vast punt echter aanzienlijk gereduceerd.

Welk van beide profileringsmethodes uiteindelijk te verkiezen is, is afhankelijk van het doel van de analyse, van de gewenste informatie en de gewenste analysesnelheid. De belangrijkste conclusie die uit dit onderzoek kan getrokken worden, is echter dat de signaalprofielen die met behulp van beide methodes worden verkregen, een gelijke trend vertonen en dezelfde informatie verschaffen omtrent de verdeling van Eu over de CsBr laag.

REFERENTIES

[Agfa, 2004a]

Agfa-Gevaert N.V., Printing plate production, 2004-08-11 (www.agfa.com)

[Agfa, 2004b]

Agfa-Gevaert N.V., Chemievrij, digitaal thermisch plaatsysteem: Azura, 2004-08-13 (www.agfa.com)

[Anicich, 1993]

V.G. Anicich, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1993, **22**, 1460.

[Bandura, 2001]

D.R. Bandura, V.I. Baranov and S.D. Tanner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 454.

[Bandura, 2002]

D.R. Bandura, V.I. Baranov and S.D. Tanner, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 1497.

[Dheandhanoo, 1985]

S. Dheandhanoo, B.K. Chatterjee and R. Johnsen, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**

[Durrant, 1999]

S.F. Durrant, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1385.

[Eiden, 1999]

G.C. Eiden, C.J. Barinaga and D.W. Koppenaal, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1129.

[Eggins, 1998]

S.M. Eggins, L.P.J. Kinsley and J.M.G. Shelley, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127**, 278.

[Figg, 1997]

D. Figg and M.S. Kahr, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 1185.

[Figg, 1998]

D.J. Figg, J.B. Cross and C. Brink, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127**, 287.

[Geertsen, 1994]

C. Geertsen, A. Briand, F. Chartier, J.L. Lacour, P. Mauchien, S. Sjostrom and J.M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 17.

[Goodall, 1995]

P. Goodall, S.G. Johnson and E. Wood, *Spectrochim. Acta B*, 1995, **50**, 1823.

[Gray, 1985]

A.L. Gray, *Analyst*, 1985, **110**, 551.

[Guillong, 2002]

M. Guillong and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 831.

[Guillong, 2003]

M. Guillong, I. Horn and D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1224.

[Günther, 1999a]

D. Günther, S.E. Jackson and H.P. Longerich, *Spectrochim. Acta B*, 1999, **54**, 381.

[Günther, 1999b]

D. Günther and C.A. Heinrich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1369.

[Günther, 2002]

D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 31.

[Houk, 1997]

R.S. Houk, R.K. Winge and X.S. Chen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1139.

[Jakubowski, 1992]

N. Jakubowski and D. Stuewer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 951.

[Jeffries, 1995]

T.E. Jeffries, W.T. Perkins and N.J.G. Pearce, *Analyst*, 1995, **120**, 1365.

[Jeffries, 1996]

T.E. Jeffries, N.J.G. Pearce, W.T. Perkins and A. Raith, *Anal. Comm.*, 1996, **33**, 35.

[Jeffries, 1998]

T.E. Jeffries, S.E. Jackson and H.P. Longerich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 935.

[Klemm, 1999]

K. Klemm and M. Pfluger, *At. Spectrosc.*, 1999, **20**, 53.

[Kolber, 2000]

T. Kolber, K. Piplits, L. Palmetshofer and H. Hutter, *Microchim. Acta*, 2000, **135**, 105.

[Kuhn, 2004]

H.-R. Kuhn, M. Guillong and D. Günther, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 1069.

[Leblans, 2002]

P.J.R. Leblans, P. Willems and L.B. Alaerts, *Proceedings: European Conference on Nondestructive Testing, Spain, June 17-21, 2002*, Spanish Society for NDT.

[Liu, 2000]

H.C. Liu, O.V. Borisov, X.L. Mao, R.E. Russo and S. Shuttleworth, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1435.

[Mank, 1999]

A.J.G. Mank and P.R.D. Mason, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 1143.

[Mason, 2001a]

P.R.D. Mason and A.J.G. Mank, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 1381.

[Mason, 2001b]

P.R.D. Mason and A.J.G. Mank, *Depth analysis by LA-ICPMS, in Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences: principles and applications*, (ed.) P. Sylvester, 2001, Mineralogical Association of Canada, Ottawa, p. 93.

[Midey, 1998]

A.J. Midey and A.A. Viggiano, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 5257.

[Outridge, 1996]

P.M. Outridge, W. Doherty and D.C. Gregoire, *Spectrochim. Acta B*, 1996, **51**, 1451.

[Präszler, 1995]

F. Präszler, V. Hoffmann, J. Schumann and K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 677.

[Prutton, 2000]

M. Prutton, D.K. Wilkinson and D.A. Loveday, *Microchim. Acta*, 2000, **132**, 225.

[Rodushkin, 2002]

I. Rodushkin, M.D. Axelsson, D. Malinovsky and D.C. Baxter, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 1223

[Rosman, 1999]

K.J.R. Rosman and P.D.P. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 5N.

[Rowlands, 2002]

J.A. Rowlands, *Phys. Med. Biol.*, 2002, **47**, R123.

[Russo, 1995]

R.E. Russo, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, A14.

[Russo, 2002]

R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J. Gonzalez and S.S. Mao, *Talanta*, 2002, **57**, 425.

[Tanner, 1999]

S.D. Tanner and V.I. Baranov, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1999, **10**, 1083.

[Vadillo, 1997]

J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 859.

[Williams, 1993]

J.G. Williams and K.E. Jarvis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 25.

[Zalm, 2000]

P.C. Zalm, *Microchim. Acta*, 2000, **132**, 243.

Samenvatting en besluit

Het doel van dit doctoraat was de evaluatie van de mogelijkheden van inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS) voor de analyse van complexe, hoogtechnologische beeldvormende materialen. Wegens de grote verschillen in de aard van de te analyseren monsters en de beoogde resultaten, diende hierbij telkens een weloverwogen keuze gemaakt te worden van het aan te wenden type ICP-massaspectrometer en monsterinvoersysteem.

In hoofdstuk 2 werd een korte beschrijving gegeven van de verschillende analysetechnieken en instrumenten die in dit werk gebruikt werden. Hierbij werd vooral aandacht besteed aan de meest recent geïntroduceerde techniek, quadrupool-gebaseerde ICPMS, uitgerust met een dynamische reactiecel (DRC).

Vervolgens werden een aantal concrete problemen behandeld.

In hoofdstuk 3 wordt de ontwikkeling van een methode beschreven voor de bepaling van (ultra-)sporen Fe in AgNO_3 -oplossingen. De uitdaging van dit onderzoek bestond erin een methode te vinden die in staat was af te rekenen met zowel de spectrale interferenties die de bepaling van Fe hinderen (Ar-, Ca- en Cl-gebaseerde moleculaire ionen), als met de zware Ag-matrix ($\pm 1 \text{ kg.L}^{-1}$ Ag) die bij introductie in het ICP aanleiding zou geven tot signaalonderdrukking en onomkeerbare geheugeneffecten. Er werd geopteerd voor een strategie waarbij Ag uit de oplossingen verwijderd werd door precipitatie als AgBr. Om te vermijden dat coprecipitatie van sporen Fe aanleiding zou geven tot foutieve analyseresultaten, werd isotopendilutie (ID) aangewend als kalibratietechniek. Met het oog op het verwerven van een grondig inzicht in de mogelijkheden van verschillende technieken voor de accurate en precieze bepaling van Fe, werden de voor- en nadelen van deze verschillende analysestrategieën onderzocht. Als besluit kan gesteld worden dat in het kader van dit werk enkel het gebruik van sector-veld ICPMS bij hogere massa-resolutie en het gebruik van ICP-DRC-MS met CO of NH_3 als reactiegas (bij voldoende hoge q-waarde) voldoende accurate en precieze resultaten opleverde, voornamelijk wanneer Ca in de oplossingen aanwezig was. Wegens de relatief beperkte hoeveelheid beschikbare informatie over de performantie van ICP-DRC-MS voor de analyse van "real-life" stalen, werd ervoor geopteerd enkel de mogelijkheden van deze techniek voor de bepaling van Fe in AgNO_3 verder te evalueren. De detectielimiet die kon bekomen worden met ID-ICP-DRC-MS, met gebruik van NH_3 als reactiegas,

bedroeg 13 ng.g^{-1} , wat merkkelijk beter is dan de detectielimiet bekomen met een meer traditionele aanpak, namelijk verdunning van de stalen en gebruik van externe kalibratie (1200 ng.g^{-1}). Tevens werd door het uitvoeren van recovery experimenten aangetoond dat de vooropgestelde analytische procedure betrouwbare resultaten opleverde. Tot slot werd overgegaan tot de analyse van drie verschillende AgNO_3 -oplossingen, waaruit bleek dat de Fe concentratie sterk varieert van staal tot staal en kwaliteitscontrole van AgNO_3 -oplossingen dus zeker noodzakelijk is.

In hoofdstuk 4 werden de mogelijkheden van ICPMS voor de bepaling van Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti en Zr in thermografische materialen onderzocht. Vermits het gekend is dat de aanwezigheid van sommige analietelementen en variaties in de concentratie ervan aanleiding kunnen geven tot verschillen in gevoeligheid, is het immers noodzakelijk de concentratie ervan op te volgen tijdens het productieproces. Wegens de complexe samenstelling van dit materiaal werd de voorkeur gegeven aan een analysemethode die een rechtstreekse analyse van de vaste monsters toeliet, namelijk elektrothermische vervluchtiging (ETV)-ICPMS. Scheiding van matrix en analietelementen enkel op basis van het temperatuurprogramma bleek niet mogelijk, vermits bij eender welke instelling van de vervluchtigingstemperatuur een aanzienlijke fractie van één of meerdere matrixcomponenten (C, Ag en Si) vrijgesteld werd samen met de analietelementen. Het gebruik van chemische modifiers maakte de analyse met ETV-ICPMS echter toch mogelijk. Door gebruik van HF kon de matrix immers op een efficiënte manier verwijderd worden bij een verassingstemperatuur van $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Bij deze temperatuur traden geen analietverliezen op voor Al, Mg, Mn, Ni, Ti en Zr, maar wel voor Sb. Voor de bepaling van dit laatste element werd bijgevolg een alternatieve strategie ontwikkeld, waarbij in eerste instantie de PET-laag verwijderd werd bij een temperatuur van $800 \text{ }^\circ\text{C}$, en nadien HCl werd toegevoegd als modifier om selectieve vervluchtiging van Sb (als SbCl_3) mogelijk te maken bij een lage temperatuur ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$), vóór de vervluchtiging van de matrixcomponenten Ag en Si. Onder deze omstandigheden konden alle analietelementen accuraat en precies bepaald worden door middel van ETV-ICPMS. De detectielimieten voor Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti en Zr bedroegen respectievelijk $0,090 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,032 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,004 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,024 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,003 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$, $0,034 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ en $0,002 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$.

Naast de bulkanalyse van zowel vloeibare (hoofdstuk 3) als vaste monsters (hoofdstuk 4) werd tenslotte in hoofdstuk 5 aandacht besteed aan de mogelijkheden van ICPMS voor de studie van de verdeling van analietelementen over de verschillende lagen van beeldvormende materialen. Vaak is de invloed van een bepaald analietelement op de eigenschappen van het materiaal immers afhankelijk van de laag waarin het element zich bevindt. Voor het uitvoeren van deze analyses werd gebruik gemaakt van een laser ablatie (LA) unit als monsterinroductiesysteem, wegens de goede diepteresolutie die hiermee kon bekomen worden. Na een vergelijkende studie van de performantie van verschillende lasersystemen, werd de 193 nm ArF excimeer laser verkozen boven de Nd:YAG-gebaseerde 213 nm LA-systemen wegens het optreden van een zeer gecontroleerde ablatie, de productie van kraters met vlakke bodem en loodrechte wanden en het beperkte voorkomen van fractionatie-effecten.

Als eerste concrete toepassing werd de verdeling van Na, Mg en Al over de verschillende lagen van thermografische materialen nagegaan. Indien deze elementen zich in de toplaag bevinden, kunnen ze immers bijdragen tot de aantasting van de printkop van de thermische printer die gebruikt wordt voor het printen van digitale beelden. Door de zeer gecontroleerde ablatie en de specifieke elementsamenstelling van de lagen (Si in de deklaag, Ag in de actieve laag en Sb in de PET-laag) was het mogelijk de lagen duidelijk van elkaar te onderscheiden en aan te tonen dat Na, Mg en Al voornamelijk aanwezig zijn in de deklaag. Een vergelijkende studie van materialen die op een verschillende wijze behandeld werden of een verschillende lichtstabiliteit vertoonden, toonde aan dat zowel de verdeling van de analietelementen over de verschillende lagen als de signaalintensiteit analoog was voor alle stalen.

In een tweede diepteprofileringsexperiment werd LA-ICPMS aangewend voor de studie van diffusie-effecten in printplaten. Hierbij werd enerzijds de diffusie van de Cu-ftalocyanine contrastkleurstof in de warmtegevoelige laag bestudeerd in functie van de productieomstandigheden. Er werd vastgesteld dat de omstandigheden waaronder de gevoelige laag wordt afgezet op het substraat een belangrijke invloed uitoefenen op de Cu verdeling over de laag.

Anderzijds werden ook de aluminiumsubstraten zelf bestudeerd. Daarbij werd voornamelijk de verdeling nagegaan van componenten aangewend bij de chemische nabehandeling van de aluminiumlaag (K_2ZrF_6 enerzijds en polyvinylfosfonzuur anderzijds). Wegens het verschillende ablatiegedrag van de

lagen waaruit een dergelijk substraat is opgebouwd (Al-laag, Al₂O₃-laag en een post-anodisatielaag), bleek het voor het bekomen van accurate resultaten vooral van belang om te werken bij een laserenergie die efficiënte ablatie van alle lagen toeliet (180 mJ). Onder deze omstandigheden kon aangetoond worden dat het polyvinylfosfonzuur dat gebruikt werd bij de chemische nabehandeling overwegend aan het oppervlak blijft zitten en slechts in geringe mate diffundeert doorheen de oxidelaag, terwijl het K₂ZrF₆ een grotere mate van diffusie vertoont. Wegens de mogelijkheid tot spectrale overlap van een aantal analietsignalen (K, P en S) met de signalen van moleculaire ionen met dezelfde nominale massa, werden dezelfde experimenten herhaald met behulp van DRC-ICPMS. Door het gebruik van O₂ als reactiegas kon de signaal-tot-achtergrondverhouding voor K en S aanzienlijk verbeterd worden, en was een simultane bepaling van alle analietelementen mogelijk. Wegens de zeer goede overeenkomst tussen de signaalprofielen bekomen in standaard en DRC mode, werd besloten dat de waargenomen signaalprofielen een reële weergave waren van de verdeling van de analietelementen in het materiaal en dus niet te wijten waren aan spectrale interferenties.

Bij de hoger beschreven analyses werden steeds diepteprofielen bepaald voor materialen bestaande uit goed gedefinieerde, dunne lagen. In het laatste deel van dit werk werd geprobeerd om, door een combinatie van verschillende technieken, ook voor dikkere lagen relevante informatie te verwerven in verband met de verdeling van de analietelementen over het materiaal. Dit is niet voor de hand liggend, vermits recente studies hebben aangetoond dat bij toename van de verhouding van de kraterdiepte tot de kraterdiameter de signaalintensiteit voor homogeen verdeelde analietelementen kan veranderen en fractionatie-effecten meer uitgesproken kunnen worden.

Als concrete toepassing werd de verdeling van Eu in CsBr:Eu²⁺ fosforschermen (\pm 500 μ m dikte) bestudeerd. Door de relatief recente introductie en het toenemende belang van dit type materiaal in de wereld van de digitale beeldvorming, is immers meer inzicht vereist in het werkingsprincipe ervan en de studie van de verdeling van het gedopeerde Eu in het fosforscherf kan hiertoe wellicht een belangrijke bijdrage leveren. Vermits voor het verkrijgen van accurate diepteprofielen de verhouding kraterdiepte/kraterdiameter laag dient gehouden te worden, was het niet mogelijk om vanuit één richting volledig doorheen de laag te ableren en hiervoor betrouwbare informatie te verkrijgen.

Daarom werd ervoor geopteerd om de metingen uit te voeren van de bovenkant naar het midden van het materiaal toe enerzijds en van de onderkant naar het midden van het materiaal toe anderzijds. Uit deze metingen bleek dat Eu duidelijk aangerijkt was aan de boven- en de onderzijde van de CsBr laag. Via profilometriemetingen kon tevens de ablatiediepte per puls bepaald worden, waardoor de signaal-tijdsprofielen bekomen via LA-ICPMS konden omgezet worden naar signaal-diepteprofielen. Hieruit werd besloten dat de Eu aanrijking aan de bovenkant van de laag zich uitstrekt over een diepte van $\pm 120 \mu\text{m}$, terwijl deze aan de onderkant van de laag $\pm 50 \mu\text{m}$ bestrijkt.

Om de accuratesse van de bekomen resultaten na te gaan werd het staal tevens op zijn zijde gedraaid en bevestigd op een monsterhouder met de rand van de CsBr laag naar boven gericht. Vervolgens werd met behulp van de laser (bundeldiameter: $4 \mu\text{m}$) een lijnscan uitgevoerd over de rand van de CsBr laag en de hierbij bekomen signaal-diepteprofielen vertoonden een analoog gedrag als deze bekomen door combinatie van LA-ICPMS en profilometrie. Welk van beide methodes de voorkeur geniet, is afhankelijk van de analietconcentratie, en van de gewenste diepteresolutie en analysesnelheid.

Als algemeen besluit van dit werk kan gesteld worden dat de mogelijkheden van ICPMS voor de studie van complexe beeldvormende materialen zeer uitgebreid zijn, op voorwaarde dat verscheidene monsterintroductiesystemen aangewend kunnen worden. Zowel voor de bulkanalyse van vloeibare en vaste monsters als voor de puntanalyse van (meerlagige) materialen, werden methodes ontwikkeld die toelaten de gewenste resultaten te bekomen op een snelle en efficiënte wijze.

Summary and Conclusions

The aim of this PhD study was the evaluation of the capabilities of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) for the analysis of complex materials from the imaging industry. Due to large differences in the nature of the samples that had to be analysed, a well-considered choice had to be made in terms of the type of ICP mass spectrometer and the sample introduction system to be used.

In chapter 2, the analysis techniques and instruments that were used throughout this work, are shortly described. Special attention was paid to the most recently introduced technique, quadrupole-based ICPMS with a dynamic reaction cell (DRC).

Subsequently, several real-life analytical problems were dealt with.

Chapter 3 describes the development of a method for the determination of (ultra-)traces of Fe in AgNO₃ solutions. The challenge of this work consisted in the development of a method that allowed to deal with spectral interferences which hinder the determination of Fe (Ar-, Ca- and Cl-based molecular ions), as well as with the heavy Ag-matrix ($\pm 1 \text{ kg.L}^{-1} \text{ Ag}$) that would give rise to signal suppression and irreversible memory effects upon introduction into the ICP.

A strategy was chosen whereby Ag was precipitated from the sample solution as AgBr. To be sure that an incomplete recovery of the analyte would not affect the accuracy of the results, the isotope dilution (ID) technique was used for calibration. A profound insight into the possibilities of different approaches for the accurate and precise determination of Fe was obtained by evaluating the merits of these approaches to deal with spectral interferences. It has been concluded that in the context of this work, only with sector-field ICPMS (medium resolution) and ICP-DRC-MS with CO or NH₃ as a reaction gas (and using a high q-value), a sufficiently high accuracy and precision could be obtained, especially when Ca was present in the samples. Due to the limited amount of information available on the performance of ICP-DRC-MS for the analysis of "real-life" samples, only the possibilities of this technique for the determination of Fe in AgNO₃ were evaluated further. A detection limit of 13 ng.g⁻¹ could be obtained with ID-ICP-DRC-MS with NH₃ as the reaction gas, while the detection limit obtained with a more traditional method (dilution and calibration with an external standard) added up to 1200 ng.g⁻¹. By carrying out

recovery experiments, it was shown that the analytical procedure produced reliable results. Finally, three different AgNO_3 solutions were analysed. It was noticed that the Fe concentration strongly varied between the samples, which indicates that the quality control of AgNO_3 solutions is absolutely necessary.

In chapter 4, the possibilities of ICPMS for the determination of 7 elements (Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti and Zr) in thermographical materials were evaluated. Because it is known that the presence of some elements and variations in their concentration can give rise to differences in sensitivity, it is necessary to check their concentration during the production process. Because of the complex composition of this material, preference was given to an analysis method which allowed direct analysis of the solid samples, namely electrothermal vaporization (ETV) - ICPMS. As for every setting of the vaporisation temperature, an important fraction of one or more matrix components (C, Ag and Si) was released together with the analyte elements, a separation of the matrix and the analyte elements, solely on the basis of the temperature program, was impossible. Therefore, chemical modifiers had to be used. By adding HF, it was possible to remove the matrix efficiently at a pyrolysis temperature of 1200 °C. At this temperature, no significant losses were found, but for Sb. Consequently, an alternative strategy had to be developed for the latter element. First of all, the PET-layer was removed at a temperature of 800 °C, after which HCl was added as a modifier to allow the selective vaporisation of Sb (as SbCl_3) at a low temperature (1200 °C), before the matrix components Ag and Si were volatilised. Under these conditions, all analyte elements could be determined accurately and precisely by means of ETV-ICPMS. Detection limits for Ag, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti and Zr were found to be $0,090 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,032 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,004 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,024 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,034 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0,002 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively.

Next to the bulk composition of the samples, also the distribution of the analyte elements over the sample can have an influence on the properties of the material. To identify concentration gradients as a function of depth, an analysis technique with a good depth resolution is required. In chapter 5, the capabilities of laser ablation (LA)-ICPMS for depth-profiling studies of complex materials were evaluated. A comparison between different laser systems revealed that in the context of this study, a 193 nm ArF excimer laser was to be preferred to a Nd:YAG-based 213 nm LA-system due to the occurrence of a very

controlled ablation, the production of craters with a flat bottom and vertical walls and the limited occurrence of fractionation effects.

As a first application, the distribution of Na, Mg and Al over the different layers of a thermographic material was studied. If these elements are present in the top layer, they can contribute to the corrosion of the printing head of the thermal printer that is used for printing digital images. Because of the very controlled ablation and the specific elemental composition of the layers (Si in the top layer, Ag in the active layer and Sb in the PET layer), it was possible to separate the layers clearly and to demonstrate that Na, Mg and Al are mainly present in the top layer.

A comparative study of materials that were produced under different conditions or showed different light stabilities, revealed that the distribution of the analyte elements over the layers, as well as the signal intensity was similar for all the samples studied in this project.

In a second depth-profiling experiment, LA-ICPMS was used for the study of diffusion effects in printing plates. On one hand, the diffusion of the Cu-phtalocyanine contrast dye in the sensitive layer was studied as a function of the manufacturing conditions. It was demonstrated that these conditions have a substantial influence on the Cu distribution over the sample.

On the other hand, also the aluminium substrates were studied. Thereby, it was checked how the components of the post-anodic dip layer (K_2ZrF_6 or polyvinyl phosphonic acid) were distributed over the sample. Because of the different ablation behaviour of the individual layers in the sample (Al layer, Al_2O_3 layer and post-anodic dip layer), it was important to use a laser energy that was high enough to ablate all the layers efficiently (180 mJ). Under these conditions, it could be demonstrated that the polyvinyl phosphonic acid used during the post-anodic chemical treatment was more or less fixed at the sample surface, whereas the K_2ZrF_6 showed a higher degree of diffusion.

Because the determination of K, P and S with a traditional quadrupole-based ICP mass spectrometer is not straightforward due to the occurrence of spectral overlap between the analyte signals and those of molecular ions with the same nominal mass, all experiments were repeated with DRC-ICPMS. By using O_2 as a reaction gas, the signal-to-background ratio for K and S could be considerably improved, and all analyte elements could be determined simultaneously. The similarity between the signal profiles obtained in standard mode and those

obtained in DRC mode, led to the conclusion that the signal profiles were a real reproduction of the distribution of the analyte elements over the material.

While for all analyses described above, depth profiles were determined for materials consisting of well-defined, thin layers, the aim of the last part of this work was to obtain reliable depth profiles for thicker layers too. This is not so obvious, because in recent studies, it was demonstrated that the signal intensity for homogeneously distributed elements can change and that fractionation effects can become more pronounced when the ratio of crater depth to crater diameter increases.

To evaluate the capabilities of LA-ICPMS for the analysis of thicker layers, the distribution of Eu in CsBr:Eu²⁺ phosphor screens ($\pm 500 \mu\text{m}$ thickness) was studied. Due to the relatively recent introduction and the increasing importance of this type of material in the world of digital imaging, a more profound insight into its operating principles is required and it is assumed that the study of the Eu-distribution over the phosphor layer can contribute substantially to this research. Due to the large thickness of the sample and the fact that the ratio of the crater depth to crater diameter should be kept limited for obtaining accurate depth profiles, ablating through the entire layer from one side of the sample (from the top to the bottom) could give rise to erroneous results. Therefore, measurements were performed from the top to the middle on one hand, and from the bottom to the middle on the other hand. From these measurements, it was concluded that the Eu is enriched at the top and at the bottom of the CsBr layer. Profilometry measurements enabled calculation of the ablation depth per pulse, which allowed transformation of the original signal-versus-time profiles (LA-ICPMS) into signal-versus-depth profiles.

In this way, it was concluded that the Eu enrichment at the top is spread out over a distance of $\pm 120 \mu\text{m}$, while the peak at the bottom is smaller and only spread out over a distance of $\pm 50 \mu\text{m}$.

To check the accuracy of these results, the same sample was also turned on its side, attached to a sample holder and a line scan was performed over the sample edge with a laser beam of the smallest diameter attainable ($4 \mu\text{m}$). Comparison of these signal-versus-depth profiles with those obtained by combining LA-ICPMS and profilometry measurements, demonstrated that both methods provide the same information. Which of both methods is to be preferred, depends on the analyte concentration, the required depth resolution and the expectations in terms of sample throughput.

As a general conclusion, it can be stated that ICPMS is a powerful tool for the study of high-tech materials from the imaging industry, at least if different sample introduction systems can be used. For bulk analysis of liquid and solid samples, as well as for depth-profiling studies, analysis methods could be developed which produce reliable results in a fast and efficient way.

