



UNIVERSITEIT
GENT

Faculteit Wetenschappen

Laboratorium voor Analytische Scheikunde
Instituut voor Nucleaire Wetenschappen

***Accurate en precieze bepaling van
isotopenverhoudingen met sector veld ICPMS***

Günther De Wannemacker

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

Promotor: Prof. Dr. L. Moens
Co-promotor: Prof. Dr. F. Vanhaecke

December 2001

Dankwoord

Een doctoraat is een werk van lange adem dat enkel succesvol beëindigd kan worden dankzij de medewerking van heel wat mensen. In eerste instantie wens ik Prof. Dr. Richard Dams en mijn promotor, Prof. Dr. Luc Moens, te bedanken omdat zij mij de kans boden om aan het INW te doctoreren. De discussies met mijn co-promotor, Prof. Dr. Frank Vanhaecke, droegen aanzienlijk bij tot het ontwikkelen van mijn wetenschappelijke maturiteit. Zijn hulp was bovendien vaak onmisbaar bij het oplossen van tal van 'isotopen problemen'.

Jörgen Riondato en Dominique Verstraete wens ik te bedanken om mij de geheimen van de vaak wispelturige 'Element' te leren kennen. Verder ben ik Roger Van Tittelboom zeer dankbaar voor het in leven houden van de 'Element' gedurende dit werk. Zonder zijn hulp zou het ongetwijfeld veel moeilijker geweest zijn om dit doctoraat binnen een aanvaardbaar tijdsbestek af te werken. Verder wens ik Marc Leys, Roger Bleys, Lucien Mortier, Maurice Goemaes, Rudy Dolieslager, Jacques Dewaele, Jos De Donder en Louis Mees te bedanken voor het ter beschikking stellen van labmateriaal, producten en PC benodigdheden. Dankzij Michèle Helsen en Karin Hauchecorne werden chemische scheidingen en monstervoorbereidingen met de grootste omzichtigheid en nauwkeurigheid uitgevoerd. Daarnaast wens ik ook Chantal Hufkens te bedanken voor het zorgvuldig in de gaten houden van mijn 'IWT sponsoring'.

Een aangename sfeer draagt onmiskenbaar bij tot het succesvol uitvoeren van een doctoraat. Samen met 'de Koen' heb ik mijn eerste stappen aan de unief gezet en ik ben ervan overtuigd dat we altijd echte maten zullen blijven. Daarnaast ben ik mijn bureaugenoten Frank, Tom, Jörgen, Marieke en Jordy zeer dankbaar om mij steeds op de hoogte te houden van de allerlaatste roddels en andere interessante weetjes. Mijn Spaanse thesisstudentjes, Angela en Gloria, bedank ik voor hun aanzienlijke bijdrage tot dit werk maar ook om mij in de Spaanse drank- en eetspecialiteiten te introduceren. Verder zijn er ook nog vele mensen die komen en gaan zoals Steven, Kristof, Kurt, Wim, Yi, Sylvie, Frank B., Line, Sönke, Marijn, Cyrille, Christopher, Ashley, Martin, Ann, Ilse, Veerle, Samuel, Dimitri, Lieve, Geert en Emmie.

Een bijzondere dank wens ik te richten aan mijn ouders en zus voor hun nooit aflatende steun en interesse, niet alleen tijdens dit doctoraatswerk, maar ook gedurende mijn volledige studieperiode.

Tenslotte wens ik Inge te bedanken voor haar liefde en morele steun. Ik ben ervan overtuigd dat wij onze dromen samen verder zullen verwezenlijken.

Dit werk is opgedragen aan al mijn overleden vrienden en familieleden, in het bijzonder diegenen die ik tijdens het schrijven van deze thesis verloren ben.

Günther.

Dit werk kwam mede tot stand dankzij de financiële steun van het Instituut ter bevordering van het Wetenschappelijk-Technologisch Onderzoek in de Industrie (IWT).

Hoofdstuk 1: Inleiding en doelstelling	1
Hoofdstuk 2: Instrumentatie	10
2.1 Inleiding	10
2.2 Monsterintroductie	11
2.3 Het inductief gekoppeld plasma	12
2.4 De interface	14
2.5 Het lenzensysteem	14
2.6 De massaspectrometer	16
2.6.1 De quadropoolmassaspectrometer (Elan 5000).....	16
2.6.2 De sector veld massaspectrometer	17
2.6.2.1 De magnetische sector.....	17
2.6.2.2 De elektrostatische sector	18
2.6.2.3 De massaresolutie	20
2.6.2.4 Meetwijzen	23
2.7 Het detectiesysteem	24
2.8 Instrumentbesturing	25
Referenties	26
Hoofdstuk 3: Optimalisatie van ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen	30
3.1 Inleiding	30
3.2 Precisie en accuratesse	30
3.2.1 Precisie: definities.....	30
3.2.2 Belang van precisie	31
3.2.3 Factoren die de precisie beïnvloeden	33
3.2.4 Accuratesse.....	35
3.2.5 Optimalisatie van sector veld ICPMS	36

3.2.5.1 Optimalisatie van instrumentele parameters	37
3.2.5.1.1 Simultane optimalisatie van het Rf vermogen en het dragergasdebiet.....	37
3.2.5.1.2 Optimalisatie van de monsteraanzuignsnelheid	40
3.2.5.1.3 Optimalisatie van de verstuurkamer temperatuur	42
3.2.5.2 Optimalisatie van de meetcondities	43
3.2.5.2.1 Optimalisatie van de verblijftijd per datapunt	44
3.2.5.2.2 Optimalisatie van het massavenster	45
3.2.5.2.3 Optimalisatie van het aantal datapunten per piek	47
3.2.5.2.4 Optimalisatie van de meetduur.....	48
3.2.5.2.5 Invloed van het aantal herhaalde metingen op de precisie	49
3.2.5.2.6 Invloed van de concentratie op de precisie	50
3.2.5.3 Evaluatie van de scanmethodes.....	51
3.2.5.4 Evaluatie van de langetermijnstabiliteit.....	53
3.2.6 Optimalisatie van quadropool ICPMS	55
Referenties	57

Hoofdstuk 4: Spectrale en niet-spectrale interferenties, dode tijd en massadiscriminatie.....	61
4.1 Inleiding.....	61
4.2 Blancocorrectie.....	61
4.3 Spectrale en niet-spectrale interferenties	61
4.3.1 Spectrale interferenties.....	61
4.3.2 Niet-spectrale interferenties.....	64
4.4 De dode tijd van het detectiesysteem.....	64
4.4.1 Experimentele bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem	65
4.4.2 Massa-afhankelijkheid van de experimentele bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem	70
4.5 Massadiscriminatie	73
4.5.1 Correctie voor massadiscriminatie.....	74
4.5.2 Studie van massadiscriminatie bij sector veld ICPMS	77

Referenties	83
 Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten	90
5.1 Inleiding	90
5.2 Herkomstbepaling van archeologische artefacten.....	90
5.2.1 Basisprincipes	90
5.2.2 Loodisotopenanalyse van ankers	92
5.2.2.1 Beschrijving van de ankers en monsterneming	92
5.2.2.2 Monstervoorbereiding	94
5.2.2.2.1 Reagentia	94
5.2.2.2.2 Voorbehandeling van de teflon bekens	94
5.2.2.2.3 Zure destructie met HNO ₃	94
5.2.2.3 Meting van de loodisotopenverhoudingen	95
5.2.3 Loodisotopenanalyse van koperen godenbeeldjes.....	101
5.2.3.1 Beschrijving van de godenbeeldjes en monsterneming	101
5.2.3.2 Monstervoorbereiding	104
5.2.3.2.1 Reagentia	104
5.2.3.2.2 Zure destructie met koningswater	104
5.2.3.3 Datering aan de hand van elementsamenstelling	105
5.2.3.4 Loodisotopenanalyse.....	107
5.3 Datering van magmatische gesteenten	112
5.3.1 De Rb/Sr dateringsmethode	113
5.3.2 Monstervoorbereiding	116
5.3.3 Verwerking van de meetresultaten	118
5.3.4 Een geochronologische case studie: granieten en rhyolieten afkomstig uit de Vogezes	120
5.3.5 Bepaling van ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr isotopenverhoudingen in USGS standaarden.....	127
5.3.6 Rb/Sr datering van een intrusieve granietformatie uit het	

“Regenburgers Wald” (Duitsland).....	129
5.3.7 Rb/Sr datering van enderbieten afkomstig uit de Nilgiri heuvels (Zuid-India).....	132
Referenties	135

Hoofdstuk 6: Bepaling van isotopenverhoudingen in

biologische materialen.....	141
6.1 Inleiding.....	141
6.2 Evaluatie van sector veld en ETV-ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen in serum.....	141
6.2.1 Beschrijving en bereiding van het referentieserum.....	141
6.2.2 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum met sector veld ICPMS	143
6.2.3 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen onder ‘cool plasma’ condities.....	148
6.2.4 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum met ETV-ICPMS ..	150
6.2.5 Bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in serum met sector veld ICPMS	153
6.3 Studie van de opname van Mg doorheen de darmwand van tilapia vissen.....	157
6.3.1 Inleiding.....	157
6.3.2 Spectrale interferenties.....	158
6.3.3 Uitvoering van de uitwisselingsexperimenten.....	162
6.3.4 Berekening van de Mg ²⁺ fluxen.....	164
Referenties	168

Hoofdstuk 7: Isotopendilutie ter certificatie van referentie-

Materialen	174
7.1 Inleiding.....	174

Inleiding en doelstellingen

7.2 Isotopendilutie massaspectrometrie.....	174
7.2.1 Principe van isotopendilutie	174
7.2.2 Voor- en nadelen van isotopendilutie massaspectrometrie	177
7.2.3 Optimale monster/spike mengverhouding.....	177
7.3 De certificatie van Pb, Sn en Zn in vijf koperlegeringen, kandidaat referentiematerialen (BCR CRM 691).....	178
7.3.1 Inleiding	178
7.3.2 Monstervoorbereiding	179
7.3.3 Analyse via isotopendilutie quadrupool ICPMS.....	181
7.4 De certificatie van Pt en Pd in een tunnelstof kandidaat referentiemateriaal (BCR CRM 659).....	184
7.4.1 Inleiding	184
7.4.2 Monstervoorbereiding	187
7.4.3 Bepaling via isotopendilutie sector veld ICPMS	191
Referenties	196
 Samenvatting en besluit.....	 202
 Summary and conclusion.....	 210

In aardse materialen is de isotopische samenstelling van de meeste elementen constant. De nucliden van deze elementen werden vóór de vorming van het zonnestelsel door nucleosynthese aangemaakt, zijn stabiel en dus tot op heden nog steeds aanwezig in aards materiaal. Deze nucliden werden vóór de vorming van het zonnestelsel bovendien grondig gemengd hetgeen hun constante isotopische samenstelling verklaart [Russ III G.P., 1989]. Van deze eigenschap wordt gebruik gemaakt bij tracerexperimenten waar veranderingen in isotopische samenstelling worden geïnduceerd door toevoegen van aangerijkte isotopen. Deze veranderingen worden gevolgd in functie van de tijd en leveren waardevolle informatie over bijvoorbeeld het metabolisme bij mens en dier. Aangerijkte isotopen worden tevens gebruikt voor elementenbepalingen door middel van isotopendilutie. Bij deze kalibratiemethode wordt een gekende hoeveelheid van een zogenaamde 'spike' - een isotopenmengsel waarin (tenminste) één isotoop is aangerijkt - aan een gekende hoeveelheid monster toegevoegd. Na isotopische rehomogenisatie kan uit meting van een isotopische verhouding in monster, spike en mengsel monster/spike en kennis van de genomen hoeveelheden monster en spike, de elementconcentratie berekend worden.

Voor een aantal elementen kan de isotopische samenstelling echter variaties vertonen ten gevolge van massafractionatieverschijnselen, natuurlijke radioactiviteit, menselijke activiteiten, interactie van kosmische straling met (in de atmosfeer) aanwezige materie of door het voorkomen van buitenaards materiaal afkomstig van meteorietinslagen [Russ III G.P., 1989]. De verschillen in isotopische samenstelling zijn vaak gering, zodat het van primordiaal belang is isotopenverhoudingen met een goede precisie te kunnen bepalen.

Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS) wordt, sinds zijn commerciële introductie in 1983, voornamelijk ingezet als techniek voor het bepalen van spoor- en ultra-spoorelementen [Moens L., 1994; Jakubowski N., 1998; Moens L., 1998]. Sedert enkele jaren heeft de techniek ook aan populariteit gewonnen voor het bepalen van isotopenverhoudingen [Vanhaecke F., 1999].

ICPMS instrumenten zijn meestal uitgerust met een quadrapoolmassaspectrometer omwille van de robuustheid, de hoge scansnelheid en de lage kostprijs van deze laatste. Nadelen zijn echter de beperkte massa-resolutie die aanleiding geeft tot het optreden van talrijke spectrale interferenties en de eerder matige precisie (0,1– 0,5% RSD voor 10 opeenvolgende metingen) waarmee isotopenverhoudingen bepaald

kunnen worden [*Koirtjohann, 1994; Heumann K.G., 1998*]. In 1994 werd door het Laboratorium voor Analytische Scheikunde een sector veld ICPMS toestel aangekocht, het betreft het eerste commercieel beschikbare 'Element' toestel (Finnigan MAT, Bremen, Duitsland) [*Giessmann U., 1994*]. Troeven ten opzichte van de meer "traditionele" quadrupool ICPMS toestellen zijn: de mogelijkheid de massaresolutie (R) te verhogen om spectrale interferenties uit te schakelen, de extreem lage achtergrond te wijten aan een efficiënte eliminatie van fotonen als gevolg van de cirkelvormige ionenbaan en de betere precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden (0,05 – 0,2% RSD voor 10 opeenvolgende metingen bij de lage resolutie-instelling, R = 300) [*Vanhaecke F., 1996*]. In dit werk werd gebruik gemaakt van dit sector veld ICPMS toestel voor het bepalen van isotopenverhoudingen. Na optimalisatie, werd de techniek ingezet voor het oplossen van een aantal relevante problemen.

In deze context kan nog vermeld worden dat ook sector veld ICPMS apparatuur ontwikkeld werd waarbij verschillende Faraday cups zorgen voor een gelijktijdige meting van de signalen van de betrokken isotopen, waardoor instrumentinstabiliteit en drift de verschillende ionsignalen op identieke wijze beïnvloeden en bijgevolg geen effect hebben op de gemeten isotopenverhoudingen; hierdoor wordt de precisie nog significant verbeterd tot 0,005 – 0,01% RSD [*Walder A.J., 1992*]. Deze instrumentatie is echter zeer duur en weinig verspreid. Dergelijke multi-collector ICPMS werd louter voor isotopenanalyse ontwikkeld en kan als een potentiële concurrent voor thermische ionisatie massaspectrometrie (TIMS) beschouwd worden.

TIMS is ongetwijfeld de meest gebruikte techniek voor het bepalen van isotopenverhoudingen. Thermische ionisatie is één van de oudste methoden voor de productie van ionen. Het is een relatief eenvoudig proces, waarbij het analiet geïoniseerd wordt vanop het oppervlak van een metaalfilament dat in vacuüm op resistieve wijze wordt verhit. Als massaspectrometrisch systeem kunnen zowel een quadrupoolfilter als een magnetische sector dienst doen. Detectie gebeurt aan de hand van één of meerdere Faraday cups. Het is echter belangrijk om de nadruk te leggen op het feit dat TIMS een mono-element of hoogstens een oligo-elementmethode is omdat de te bepalen elementen steeds van de begeleidende matrix afgescheiden dienen te worden opdat de ionisatie-efficiëntie voldoende hoog zou zijn. Dit betekent dat voor complexe monsters de noodzakelijke

monstervoorbereiding enkele dagen in beslag kan nemen. Daartegenover staat dat TIMS, indien uitgerust met een magnetische sector massaspectrometer en een multi-collector detectiesysteem (tot negen Faraday cups), toelaat isotopenverhoudingen zeer precies te bepalen (RSD < 0,01% voor 10 opeenvolgende metingen) [Heumann K.G., 1995].

TIMS kan niet gebruikt worden voor isotopenanalyse van de lichte elementen H,C,N,O en S. Hiervoor wordt gasmassaspectrometrie (GMS) ingezet. Bij GMS dient het analiet vooraf te worden afgescheiden van de begeleidende matrix en te worden omgezet tot een stabiel, niet-reactief gas. Dit gas wordt vervolgens binnengelaten in de ionenbron, waar ionisatie door elektronenbombardement plaatsvindt. Een magnetische sector zorgt voor een scheiding van de verschillende ionenbundels en detectie gebeurt aan de hand van een aantal Faraday cups. In de meeste gevallen komen enkel uiterst kleine verschillen in de isotopische abundanties van deze elementen voor. GMS laat echter zeer precieze isotopenmetingen toe (RSD < 0,01% tot enkele honderdsten van een procent). In deze context kan tevens het bestaan van edelgasmassaspectrometrie (He, Ne, Ar) vermeld worden. Het principe van deze techniek is analoog aan dat van GMS en de precisie vergelijkbaar. Ar edelgasmassaspectrometrie bijvoorbeeld wordt ingezet bij K-Ar dateringen. In dit geval wordt het in het gesteente aanwezige Ar in eerste instantie door verhitting geëxtraheerd, waarna het met behulp van een Ti damp van andere gassen (vooral CO₂ en H₂O) gescheiden wordt, om tenslotte in een magnetische sector massaspectrometer terecht te komen [Dickin A.P., 1995].

Tenslotte kunnen nog accelerator- (AMS) [King S.J., 1997], laser- (LIMS) [Kuzuya M., 1998], 'glow discharge' (GDMS) [Donohue D.L., 1991], secundaire ionen- (SIMS) [England J.D., 1992] en resonantie ionisatie massaspectrometrie (RIMS) [Smith D.H., 1989] vermeld worden die in specifieke toepassingen gebruikt worden voor de bepaling van isotopenverhoudingen.

Een eerste doelstelling van dit werk betrof de optimalisatie van hogervermeld sector veld ICPMS toestel met het oog op een zo'n precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen. De optimalisatie van instrumentele parameters en meetcondities werd uitgevoerd bij de lage (R = 300) en bij een hogere massa-resolutie (R = 3000). Een tweede doelstelling betrof een studie van de factoren die een invloed hebben op de accuratesse. Voor het accuraat bepalen van isotopenverhoudingen zijn een aantal correcties noodzakelijk, nl. een blanco-

correctie, een correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem en een correctie voor massadiscriminatie. Wat de correctie voor dode tijd betreft, werd nagegaan of de experimenteel bepaalde dode tijd al dan niet elementafhankelijk was. Er werd tevens nagegaan in welke mate massadiscriminatie optreedt en hoe ze varieert over het volledige massabereik. Daarnaast werd ook de langetermijnstabiliteit van massadiscriminatie en de invloed van niet-spectrale interferenties op de mate van massadiscriminatie bestudeerd.

Een laatste doelstelling betrof het inzetten van de geoptimaliseerde techniek voor relevante problemen. In de archeologie worden isotopenverhoudingen gebruikt om de herkomst van allerlei artefacten te bepalen. In dit werk werd aan de hand van loodisotopenanalyse en vergelijking van de bekomen Pb isotopenverhoudingen met deze van in de literatuur beschreven loodertsen, de herkomst van ankers en bronzen godenbeeldjes bepaald.

Geologen maken gebruik van isotopenverhoudingen om gesteenten te dateren en om eventuele verbanden tussen verschillende uitingen van magmatische activiteit, die grote overeenkomsten vertonen op gebied van vormingstijdstip en chemische samenstelling, te bestuderen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van isochronen waaruit de initiële isotopenverhouding (isotopenverhouding bij vorming van het gesteente) en de ouderdom van het gesteente kunnen afgeleid worden. Tijdens deze studie werden verschillende gesteenten afkomstig uit de Vogezen (Frankrijk), het Regenburgerswoud (Duitsland) en de Nilgiri heuvels (Zuid-India) gedateerd aan de hand van de Rb/Sr dateringsmethode. Indien mogelijk werden de bekomen ouderdommen vergeleken met deze bepaald via TIMS.

Het sector veld ICPMS toestel biedt bovendien de mogelijkheid isotopenverhoudingen, waarvoor bij de lage resolutie-instelling minstens één van de betrokken nucliden spectraal geïnterfereerd is, toch accuraat te bepalen door het aanwenden van een hogere resolutie-instelling ($R = 3000$ of 7500). In dit werk werden isotopenverhoudingen van de essentiële elementen Fe, Cu en Zn bepaald in menselijk serum, een matrix die aanleiding geeft tot het optreden van talrijke spectrale interferenties. Er werd nagegaan hoe accuraat en precies isotopenverhoudingen voor deze elementen gemeten konden worden onder geoptimaliseerde omstandigheden, met als uiteindelijk doel een techniek ter beschikking te hebben die geschikt is om monsters te meten afkomstig van zogenoemde tracerexperimenten. Meer concreet werd daarna daadwerkelijk

meegewerkt aan een tracerstudie, gericht op de studie van het transport van Mg over het darmepitheel van de vis *tilapia*.

Certificatiestudies bieden een uitgelezen mogelijkheid om nieuwe meetmethodes te evalueren. In het kader van een certificatiecampagne georganiseerd door het SM&T (Standards, Measurement and Testing) Programme (Europees referentiebureau), werden Cu, Sn, Pb en Zn concentraties bepaald in diverse koperlegeringen. Hierbij werd isotopendilutie als kalibratietechniek aangewend omdat bij certificatie accuratesse en precisie van groot belang zijn.

Een tweede en meer uitdagende certificatiecampagne betrof de bepaling van Pt en Pd in tunnelstof via isotopendilutie. Sinds de introductie van de driewegkatalysator is de uitstoot van Pt, Pd en Rh, door slijtage van de katalysator, gevoelig toegenomen. Welke de eventuele gevolgen zijn van de emissie van deze metalen voor het milieu en de volksgezondheid, vormt nog steeds het onderwerp van veel discussie. Voor een grondige evaluatie van deze problematiek is in eerste instantie kennis van de huidige concentratieniveaus in biologische- en milieumonsters noodzakelijk. Deze gehalten zijn tot op heden zeer laag gebleken nl. van de orde van pg/g tot ng/g. Om deze zeer lage concentraties te bepalen is een uiterst gevoelige techniek vereist; sector veld ICPMS voldoet aan deze voorwaarde. De accurate bepaling van Pt en Pd in dit tunnelstof wordt echter bemoeilijkt door het optreden van talrijke spectrale interferenties, die zelfs bij de hoogste massaresolutie niet vermeden kunnen worden. Het uitvoeren van wiskundige correcties en chemische scheidingen was dan ook van groot belang bij deze toepassing.

Referenties

[Dickin A.P., 1995]

Dickin A.P., in *Radiogenic Isotope Geology*, ed. A.P. Dickin, **1995**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 245 – 304.

[Donohue D.L., 1991]

Donohue D.L. en Petek M., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 740.

[England J.D., 1992]

England J.D., Zindler A., Reisberg L.C., Rubenstone J.L., Salters V., Marcantonio F., Bourdon B., Brueckner H., Turner P.J., Weaver S. en Read P., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1992**, 121, 201.

[Giessmann U., 1994]

Giessmann U. en Greb U., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 350, 186.

[Heumann K.G., 1995]

Heumann K.G., Eisenhut S., Gallus S., Hebeda E.H., Nusko R., Vengosh A. en Walczyk T., *Analyst*, **1995**, 120, 1291.

[Heumann K.G., 1998]

Heumann K.G., Gallus S., Radlinger G. en Vogl J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 1001.

[Jakubowski N., 1998]

Jakubowski N., Moens L. en Vanhaecke F., *Spectrochim. Acta Part B*, **1998**, 53, 1739.

[King S.J., 1999]

King S.J., Oldham C., Popplewell J.F., Carling S.R., Day J.P., Fifield L.K., Cresswell R.G., Liu K.X., di Tada M.L., *Analyst*, **1997**, 122, 1049.

[Koirtyohann S.R., 1994]

Koirtyohann S.R., *Spectrochim. Acta Part B*, **1994**, 49, 1305.

[Kuzuya M., 1998]

Kuzuya M., Ohoka Y., Katoh H. en Sakanashi H., *Spectrochim. Acta Part B*, **1998**, 53, 123.

[Moens L., 1994]

Moens L., Vanhoe H., Vanhaecke F., Goossens J., Campbell M. en Dams R., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 187.

[Moens L., 1998]

Moens L. en Jakubowski N., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 251A.

[Russ III G.P., 1989]

Russ III G.P., in *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed A.R. Date en A.L. Gray, **1989**, Blackie, Glasgow, UK, 90 – 114.

[Smith D.H., 1989]

Smith D.H., Young J.P. en Shaw R.W., *Mass Spectrom. Rev.*, **1989**, 8, 345.

[Walder A.J., 1992]

Walder A.J. en Freedman P.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7, 571.

[Vanhaecke F., 1996]

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

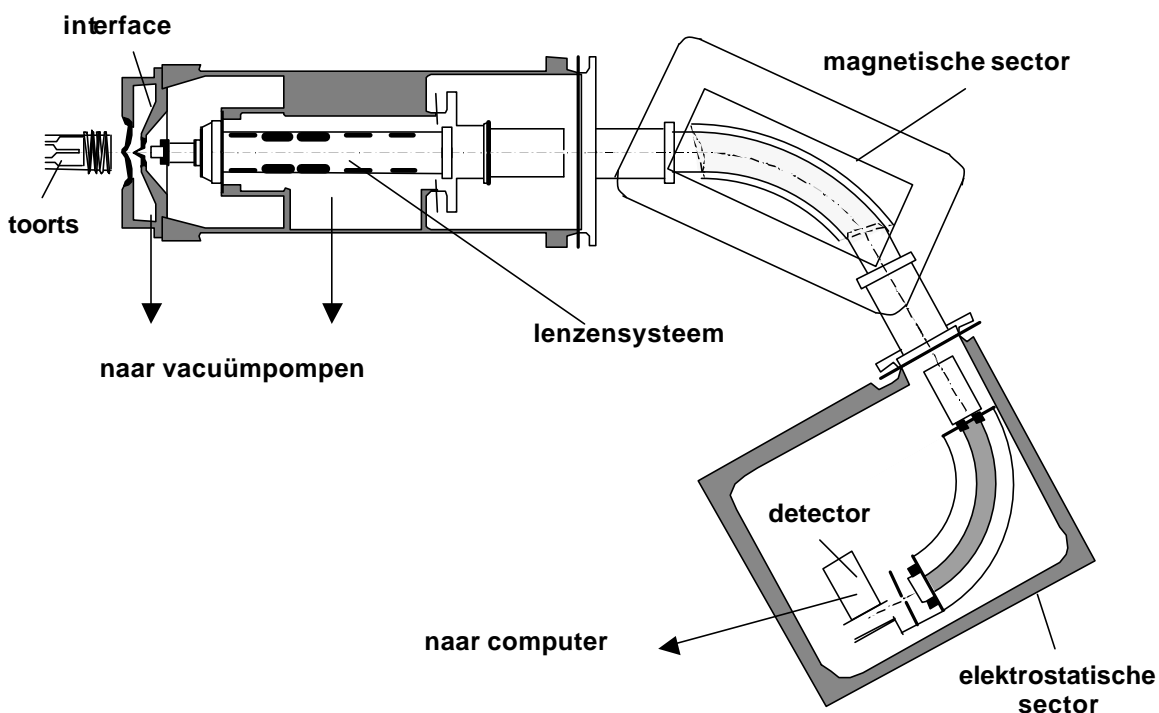
[Vanhaecke F., 1999]

Vanhaecke F., Moens L. en Taylor P.D.P., in *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, ed. S.J. Hill, **1999**, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 145 – 207.

Instrumentatie

2.1 Inleiding

In dit werk werd gebruik gemaakt van twee verschillende ICPMS toestellen nl. een quadrupool ICPMS toestel, verder afgekort als 'Elan 5000' (Perkin Elmer SCIEX, Überlingen, Duitsland) en een sector veld ICPMS toestel, verder afgekort als 'Element' en schematisch voorgesteld in Figuur 2.1 (Finnigan MAT, Bremen, Duitsland). Quadrupool ICPMS is een multi-elementmethode met als voordelen : lage detectielimieten (ng/l niveau), een groot lineair dynamisch bereik, overzichtelijke spectra, de hoge 'sample throughput', de mogelijkheid tot het meten van isotopenverhoudingen en de eenvoud waarmee alternatieve monsterinleidingssystemen en chromatografische scheidingssystemen kunnen gekoppeld worden. Als belangrijkste nadelen kunnen het optreden van spectrale en niet-spectrale interferenties vermeld worden en het feit dat isotopenverhoudingen slechts met een precisie gemeten kunnen worden, die onvoldoende is voor verscheidene toepassingen.



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van de 'Element' (Finnigan MAT, Bremen, Duitsland).

Met de introductie van sector veld ICPMS toestellen die de mogelijkheid bieden om te werken bij een verhoogde massa-resolutie, werd een elegante oplossing voor het

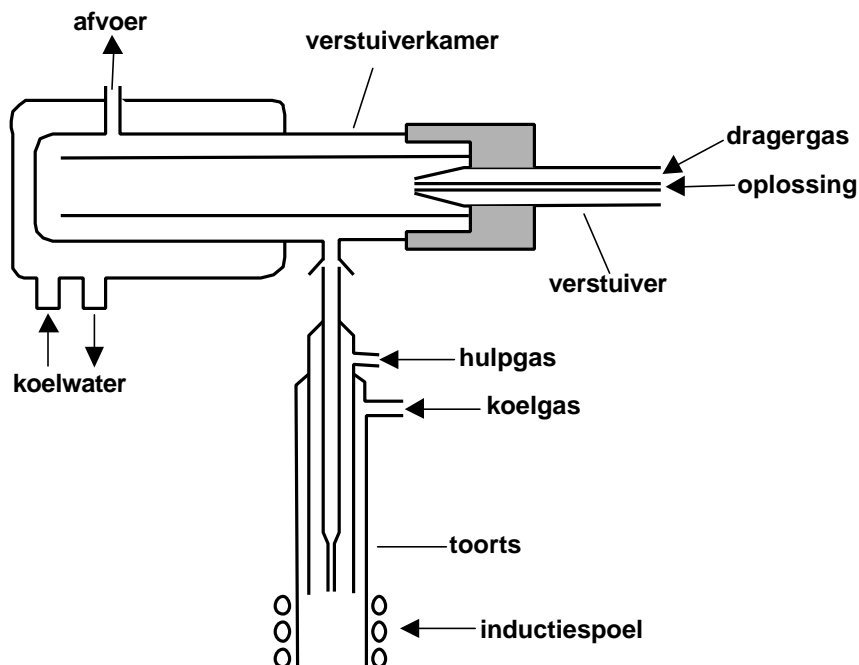
probleem van spectrale interferenties aangeboden [Jakubowski N., 1998; Moens L., 1998]. De belangrijkste nadelen in deze context zijn, de inverse relatie tussen resolutie-instelling en transmissie-efficiëntie, het gegeven dat zelfs de maximale resolutie-instelling niet volstaat om alle spectrale interferenties te voorkomen en de hogere kostprijs in vergelijking met quadrupool ICPMS. In het kader van dit werk is het echter belangrijk er op te wijzen dat de precisie waarmee isotopenverhoudingen kunnen bepaald worden bij de lage resolutie-instelling, significant beter is dan bij quadrupool ICPMS. In dit hoofdstuk worden de twee gebruikte toestellen in meer detail besproken en wordt de nadruk gelegd op die karakteristieken die van belang zijn bij het bepalen van isotopenverhoudingen.

2.2 Monsterinleiding

Het monsterinleidesysteem heeft tot doel het monster of een representatief deel ervan naar het plasma te brengen. Bij ICPMS worden monsters meestal als waterige oplossingen geanalyseerd. Dit vereist omzetting van het monster tot een vorm die transport met een dragergas toelaat. In de standaardconfiguratie bestaat het monsterinleidesysteem uit een pneumatische verstuiver en een verstuiverkamer (Figuur 2.2).

Een peristaltische pomp zorgt ervoor dat het waterige monster via polyvinylchloride slangetjes aan een debiet van circa 1 ml/min wordt aangezogen en naar de pneumatische verstuiver wordt gebracht. De verstuiver zorgt voor een omzetting van de monsteroplossing tot een aërosol, dat met behulp van een argondragergasstroom in het plasma wordt geïnjecteerd. Bij pneumatische verstuivers gebeurt de aërosolgeneratie door interactie van een gasstroom met een vloeistofstroom. Door een vernauwing op het einde van een gascapillair wordt de argongasstroom versneld en als gevolg van het ontstane Venturi-effect wordt de monsteroplossing aangezogen en uiteengereten tot een aërosol. Het gevormde aërosol komt vervolgens terecht in een verstuiverkamer, die ervoor zorgt dat enkel de kleinste druppeltjes ($< 10 \mu\text{m}$) het plasma bereiken. Te grote druppels verdwijnen immers door impactie op de wanden van de verstuiverkamer en worden afgevoerd (drainage door de peristaltische pomp). Bij de 'Element' is de verstuiverkamer bovendien watergekoeld (4°C), waardoor er minder water in het plasma wordt geïntroduceerd, hetgeen de plasmastabiliteit ten goede komt. Niettegenstaande de globale efficiëntie

van het monsterinroductieproces slechts 1 – 2% bedraagt [Olesik J.W., 1995] is het noodzakelijk : enkel de kleinste druppeltjes geven namelijk aanleiding tot een snelle desolvatie, atomisatie en ionisatie in het plasma en bovendien brengt een te grote waterbelading de stabiliteit van het plasma in het gedrang. Indien de stabiliteit van het plasma niet gegarandeerd is, kunnen isotopenverhoudingen niet precies bepaald worden.



Figuur 2.2: Schematische voorstelling van het monsterinroductiesysteem van de 'Element'.

Voor meer informatie betreffende andere monsterinroductiesystemen zoals laser ablatie (LA), elektrothermische vervluchtiging (ETV),... wordt naar de literatuur verwezen [Montaser A., 1998].

2.3 Het inductief gekoppeld plasma

Het inductief gekoppeld plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP) treedt op als ionenbron en kan beschouwd worden als een zeer hete elektrische vlam (T tot 8000 K) die bestaat uit atomen, moleculen, ionen en elektronen. Het plasma wordt gegenereerd aan het uiteinde van een toorts, die bestaat uit drie concentrische kwartsbuizen waardoor argongas gestuurd wordt. Door de buitenste kwartsbuis

stroomt het koelgas (debiet : 10 – 15 l/min) dat dienst doet als een thermische afscherming tussen het plasma en de toorts en ervoor zorgt dat het plasma in stand wordt gehouden. Het hulpgas (debiet : 1 – 1,5 l/min) stroomt door de middelste buis en is van belang voor de regeling van de hoogte van het plasma. Het centrale dragergas (debiet : 0,8 – 1,4 l/min) zorgt er tenslotte voor dat het monsteraërosol in het plasma wordt geïntroduceerd. Deze dragergasstroom doorboort het plasma zodat een zogenaamd 'toroïdaal' plasma ontstaat. Het monsteraërosol wordt in het plasma gedevolteerd waarna dissociatie van de aanwezige verbindingen, atomisatie en ionisatie plaatsgrijpen. Over de manier waarop ionisatie plaatsgrijpt in het plasma bestaan verschillende theorieën, waarbij 'electron impact' (ionisatie door botsing met een elektron) en Penning ionisatie (ionisatie door botsing met een geëxciteerd Ar atoom) als belangrijkste processen naar voren zijn geschoven worden [Gray A.L., 1975; Anderson R.J., 1976].

Rond de toorts bevindt zich een watergekoelde inductiespoel die bestaat uit drie windingen. Doorheen deze spoel wordt een hoogfrequente wisselstroom gestuurd die een wisselend magneetveld genereert in het plasma zodat de daar aanwezige elektronen worden versneld en in cirkelvormige banen gaan bewegen. Ten gevolge van botsingen tussen elektronen en Ar-atomen treedt ionisatie op, zodat het plasma in stand kan worden gehouden. Aanvankelijk is het Ar gas echter neutraal en dus niet-geleidend en dient het plasma opgestart te worden door middel van een kortstondige hoogspanningsvonk (Tesla ontlading).

Begin 1999 werd de 'Element' uitgerust met een zogenaamde 'guard' elektrode, dit is een geaarde Pt-strip tussen de Rf inductiespoel en de toorts. Hierdoor wordt het plasma capacitief ontkoppeld van de spoel, zodat de plasmapotentialen praktisch nul wordt. Op deze manier worden secundaire ontladingen vermeden, waardoor de geëxtraheerde ionen een nauwere energiespreiding vertonen, zodat een hogere transmissie-efficiëntie bekomen wordt [Hamester M., 1999]. Tevens wordt het mogelijk om te werken bij zogenaamde 'cool' plasma condities (laag Rf vermogen en hoog dragergasdebiet). Onder deze omstandigheden wordt het signaal van alle Ar-houdende ionen (Ar^+ , ArO^+ , ArN^+ , Ar_2^+ , ArCl^+ ,...) drastisch gereduceerd [Wollenberger D., 1999; Appelblad P.K., 2000], hetgeen de mogelijkheid biedt om isotopenverhoudingen waarvoor de bepaling normaal geïnterfereerd wordt door dergelijke ionen, bij lage resolutie te bepalen in plaats van bij een hogere resolutie; hierdoor kan een betere precisie verkregen worden. Er moet wel rekening gehouden

worden met het feit dat onder deze omstandigheden (i) elementen met een hoge ionisatiepotentiaal minder efficiënt worden geïoniseerd, (ii) andere moleculaire ionen, zoals oxide- en hydroxide-ionen in belangrijkere mate gevormd worden en (iii) matrixeffecten meer uitgesproken zijn (minder robuust plasma).

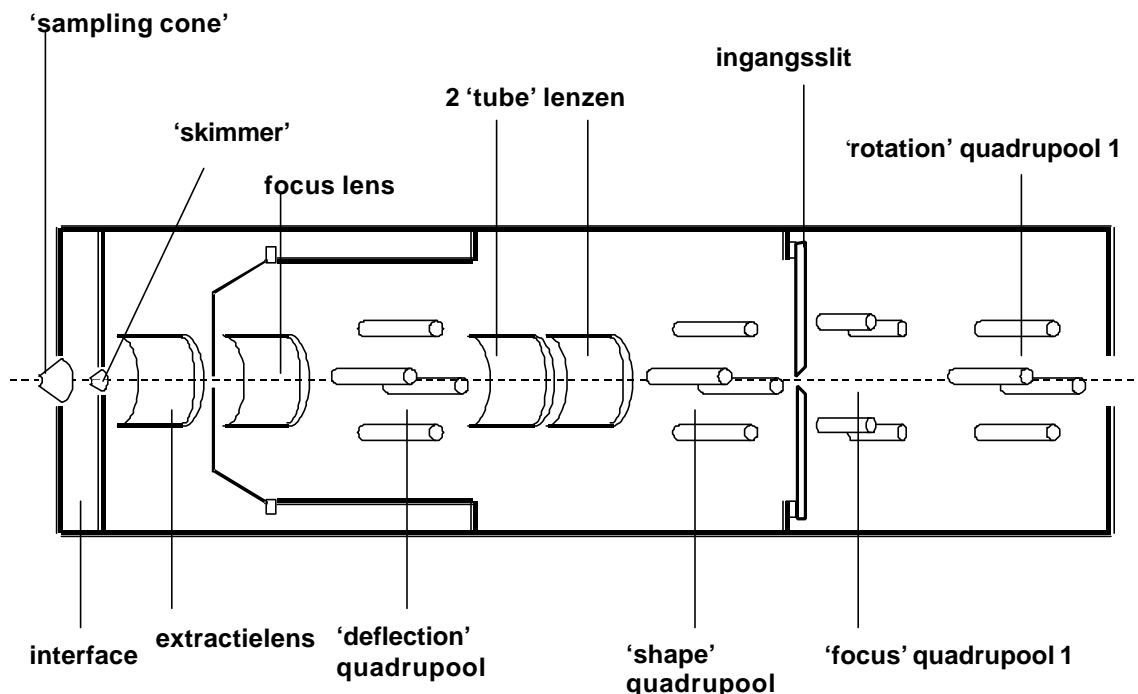
2.4 De interface

Aangezien het ICP bij atmosferische druk werkt en in de massaspectrometer een hoog vacuüm heerst, is de aanwezigheid van een interface tussen beide componenten vereist. Deze bestaat uit twee opeenvolgende, coaxiaal geplaatste watergekoelde kegels respectievelijk de 'sampling cone' en 'skimmer' genoemd. Beide kegels vormen de overgang naar een volgend en beter vacuümgedeelte. Een interface pomp, die enkel aangeschakeld wordt als het toestel in werking is, zorgt ervoor dat de ruimte tussen de beide kegels afgepompt wordt tot een druk van 1-5 mbar. Door het drukverschil tussen de ruimtes vóór en na de 'sampling cone' worden het plasmagas en de aanwezige ionen geëxtraheerd in het vacuümgedeelte van het toestel en ondergaan ze supersonische expansie in de interface. De 'skimmer' zorgt er vervolgens voor dat het centrale gedeelte van de ionenbundel bemonsterd wordt. Bij de 'Element' bevindt zich onmiddellijk na de 'skimmer' een klep, de 'skimmer valve' genoemd. Dit is een mechanische sluis die automatisch geopend en gesloten wordt bij het respectievelijk opstarten en afschakelen van het instrument. Op deze manier blijft het vacuüm van de massaspectrometer behouden ook wanneer de 'sampling cone' en de 'skimmer' worden weggenomen voor reiniging of vervanging.

2.5 Het lenzensysteem

Het lenzensysteem wordt voorgesteld in Figuur 2.3. Nadat de ionen via de interface de sector veld massaspectrometer zijn binnengetroten zorgt een op negatieve spanning staande extractielens voor selectie en versnelling van de positief geladen ionen, negatief geladen ionen ondervinden repulsie en worden samen met de neutrale deeltjes weggepompt. Vervolgens wordt de ionenbundel met behulp van een 'focus' lens gericht in het vlak van deingangsslit waarna een quadrupool ('deflection' quadrupool) voor een specifieke x- en y-afbuiging en bijgevolg het richten van de bundel zorgt. De volgende twee cilindervormige 'tube' lenzen, die op een spanning van enkele kV staan, staan in voor een bijkomende focusering en

versnelling van de bundel. De zogenaamde 'shape' quadrupool, die zich net voor de ingangsslit bevindt, verandert de geometrie van de bundel van circulair naar ovaalvormig waardoor resolutie, transmissie en piekvorm verbeteren. Drie turbomoleculaire pompen houden het vacuüm, dat op deze plaats ongeveer 10^{-4} mbar bedraagt, in stand. Na dit gedeelte van het lenzensysteem bevindt zich de ingangsslit van de magnetische sector. Twee quadrupoollenzen, respectievelijk 'focus' quadrupool 1 en 'rotation' quadrupool 1 genoemd, zorgen er voor dat de ionenbundel naar de magnetische sector gericht wordt.

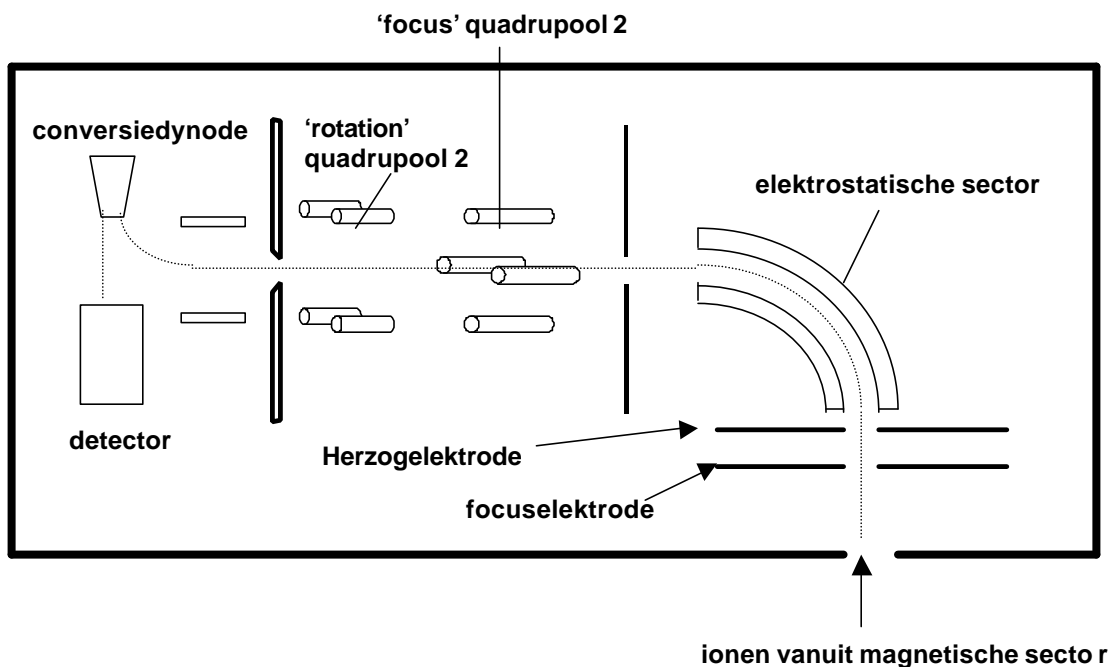


Figuur 2.3: Schematische voorstelling van het lenzensysteem.

Net voor en achter de elektrostatische sector (Figuur 2.4) bevinden zich twee Herzogelektroden of platen die voor het indijken van de strooivelden zorgen. Na de elektrostatische sector bevinden zich twee quadrupoollenzen, respectievelijk 'focus' quadrupool 2 en 'rotation' quadrupool 2 genoemd, die de bundel exact op de uitgangsslit projecteren. De instellingen van deze twee lenzen zijn van groot belang bij gebruik van de hoogste resolutie-instelling ($R = 7500$). Na de uitgangsslit bevindt zich het detectiesysteem dat later in dit hoofdstuk in meer detail besproken wordt (zie 2.7). Het gedeelte vanaf de elektrostatische sector tot en met de detector bevindt

zich in het laatste vacuümgedeelte van het toestel (10^{-7} mbar). Vanzelfsprekend hebben de verschillende lensinstellingen een invloed op de stabiliteit van een ionenbundel en op de precisie waarmee isotopenverhoudingen kunnen bepaald worden.

Bij de Elan 5000 [De Smaele T., 1998] bestaat het elektrostatisch lenzensysteem uit slechts zes cilindervormige lenzen die op een gemeenschappelijke as geplaatst zijn. Net voor het elektrostatisch lenzensysteem bevindt zich echter een fotonstop. Deze heeft als functie de door het plasma geëmitteerde fotonen zo veel mogelijk tegen te houden opdat ze niet op de detector zouden invallen en aanleiding geven tot een hoger achtergrondsignaal. Analietionen dienen echter rond deze fotonstop geleid te worden hetgeen nadelig is voor de stabiliteit van de ionenbundel en de transmissie-efficiëntie.



Figuur 2.4 : Schematische voorstelling van de elektrostatische sector tot en met de detector.

2.6 De massaspectrometer

2.6.1 De quadrupoolmassaspectrometer (Elan 5000)

De quadrupoolmassaspectrometer bestaat uit vier cilindrische goudgecoate keramische staven die evenwijdig aan elkaar gepositioneerd zijn op de hoeken van een denkbeeldig vierkant. De diametraal tegenover elkaar staande staven zijn elektrisch verbonden zodat twee elektrodeparen ontstaan. Op elk elektrodepaar

wordt een even grote, doch tegengestelde spanning aangebracht, bestaande uit een gelijkspannings- en een wisselspanningsgedeelte. Op deze manier wordt een elektrisch veld opgewekt dat ervoor zorgt dat enkel ionen met een massa op lading (m/q of m/z) verhouding, gelegen in een relatief nauw venster, een stabiele baan door de massaspectrometer hebben. Andere ionen waarvan de m/q -verhouding niet gelegen is binnen dit nauwe venster, botsen tegen de staven, waar ze worden ontladen en weggepompt. Door nu de spanningen op de staven te variëren, maar op een zodanige manier dat de verhouding van het gelijkspannings- tot het wisselspanningsgedeelte constant blijft, wordt een massascan uitgevoerd. Voor een meer gedetailleerde uitleg wordt verwezen naar de gespecialiseerde literatuur [Turner P.J., 1998].

2.6.2 De sector veld massaspectrometer

Bij het in dit werk gebruikte sector veld ICPMS toestel bevindt de magnetische sector zich voor de elektrostatische sector, men spreekt van een geïnverteerde Nier-Johnson geometrie. Met behulp van deze geometrie wordt het grootste deel van de ionenbundel reeds geëlimineerd vooraleer hij de elektrostatische sector binnenkomt. Dit komt de achtergrond en de 'abundance sensitivity' (zie 2.6.2.3) ten goede [Giessmann U., 1994].

2.6.2.1 De magnetische sector

Nadat de ionen in het eerste gedeelte van het lenzensysteem versneld en gefocusseerd werden, treden ze via deingangsslit de magnetische sector binnen. Ten gevolge van de versnelling verkrijgen de ionen een hoeveelheid kinetische energie die gegeven wordt door:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = q V$$

waarin m de massa van het ion is, v zijn snelheid, q zijn lading en V het potentiaalverschil dat de versnelling veroorzaakt. Wanneer deze ionen binnentreden in een homogeen magnetisch veld met veldsterkte B gaan ze onder invloed van de Lorentzkracht een cirkelvormige baan beschrijven. De grootte van deze kracht wordt gegeven door :

$$F = q v B$$

Deze kracht staat bovendien loodrecht op de snelheid, zodat niet de grootte maar wel de richting van deze kracht verandert. Op deze manier ontstaat een eenparig cirkelvormige beweging waarvoor:

$$F = mv^2/R_m = q v B$$

met R_m de straal van de cirkel die de ionen in de magnetische sector beschrijven. Hieruit volgt:

$$R_m = mv/qB$$

Wanneer de onbekende v geëlimineerd wordt in deze laatste vergelijking, kan de beschreven straal uitgedrukt worden in functie van gekende grootheden:

$$R_m = \frac{\sqrt{2mV}}{B\sqrt{q}}$$

Uit deze laatste vergelijking volgt dat ionen met een verschillende m/q verhouding een verschillende baan gaan beschrijven en bijgevolg in de ruimte van elkaar worden gescheiden. Vermits bij de 'Element' de detector zich op een vaste plaats bevindt, kunnen ionen met een welbepaalde m/q verhouding gedetecteerd worden door de versnellingspotentiala V of de magnetische veldsterkte B te variëren, men spreekt hierbij respectievelijk van elektrisch (E-scan) en magnetisch scannen (B-scan).

2.6.2.2 De elektrostatistische sector

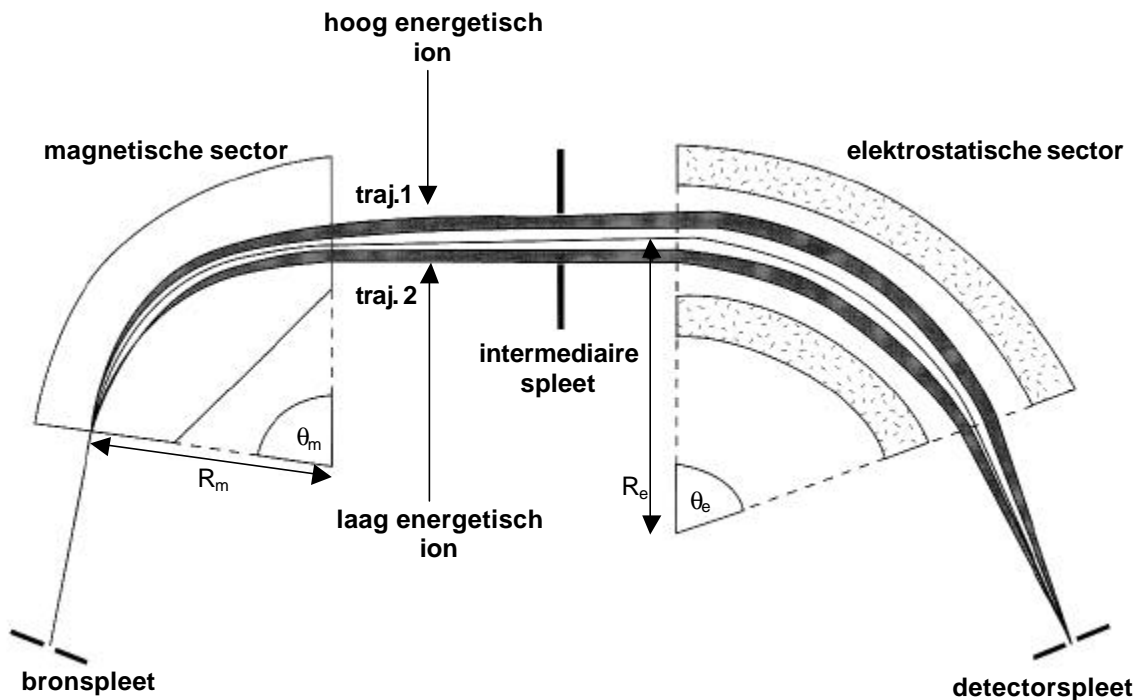
Als enkel eenwaardig positief geladen ionen worden beschouwd, die alle dezelfde kinetische energie bezitten, dan is bij een gegeven versnellingspotentiala en magnetische veldsterkte de beschreven straal R_m enkel afhankelijk van de ionmassa m . In wekelijkheid zit er echter altijd een zekere spreiding op de kinetische energie waardoor de bereikbare resolutie op nadelige wijze beïnvloed wordt omdat ionen met eenzelfde kinetische energie maar een verschillende massa toch samenvallen. Om

dit op te lossen wordt gebruik gemaakt van een elektrostatische sector die opgebouwd is uit twee gebogen elektroden, waarvan één op een positieve en de andere op een negatieve potentiaal staat. Ionen die doorheen deze elektrostatische sector bewegen, ondervinden een elektrostatische kracht en gaan een cirkelvormige baan beschrijven, zodat:

$$F = mv^2/R_e = q E$$

met E , de elektrische veldsterkte. Rekening houdend met de uitdrukking voor de kinetische energie, kan de straal van de cirkelvormige baan beschreven door de ionen in de elektrostatische sector berekend worden uit:

$$R_e = mv^2/qE = 2 E_{kin}/qE$$



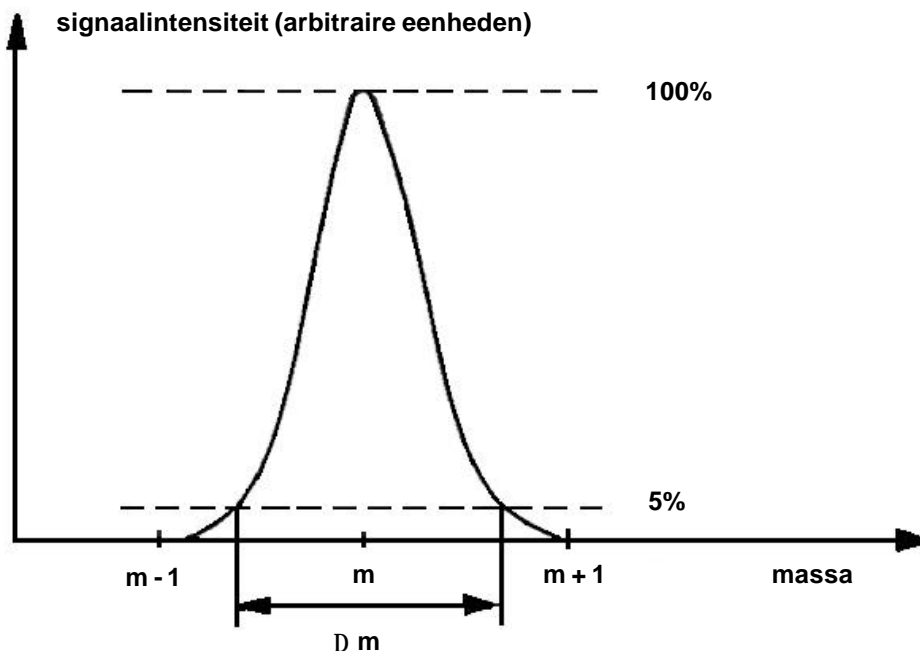
Figuur 2.5: Principe van dubbelfocussering. Voorgesteld zijn twee verschillende trajecten voor ionen met dezelfde massa, maar met twee verschillende energieën.

Dit betekent dat hoe groter de kinetische energie van de binnentredende ionen is, des te groter de beschreven straal zal zijn, waardoor ionen met verschillende

kinetische energie in verschillende punten gefocuseerd zullen worden. Door het plaatsen van een nauwe uitgangsslit achter de elektrostatische sector, kan de opstelling beschouwd worden als een energiefilter die enkel ionen doorlaat waarvan de kinetische energie tussen relatief nauwe grenzen gelegen is en de energiespreiding afhankelijk is van de spleetbreedte.

Deze opstelling geeft weliswaar aanleiding tot een betere resolutie, maar doordat een groot deel van de ionenbundel geëlimineerd wordt is de transmissie-efficiëntie gering. In de praktijk gaat men daarom het principe van dubbelfocussing toepassen [Giessmann U., 1994; Riondato J., 2000]. Bij deze opstelling worden de magnetische en de elektrostatische sectoren zo geconstrueerd en ten opzichte van elkaar gepositioneerd dat de energiedispersie veroorzaakt door het magnetisch veld door de elektrostatische sector gecompenseerd wordt, zodat een hoge resolutie bekomen wordt met een minimaal intensiteitsverlies. Onder deze omstandigheden treedt dus zowel richtings- als energiefocussing op. Zoals duidelijk is uit Figuur 2.5 worden ionen met dezelfde m/q verhouding, maar met verschillende energie in één punt gefocuseerd.

2.6.2.3 De massaresolutie



Figuur 2.6 : Voorstelling van de 5% 'valley' definitie voor de resolutie.

De massaresolutie van een massaspectrometer is een maat voor de mogelijkheid om twee aangrenzende pieken van elkaar te scheiden.

Om de resolutie van een bepaald toestel te berekenen gebruikt men volgende formule:

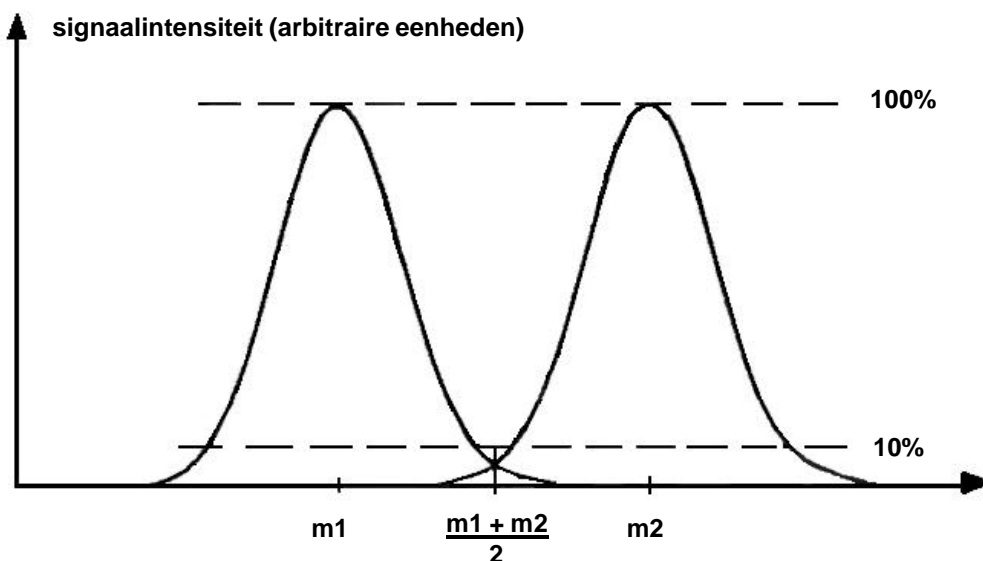
$$R = m/Dm$$

met Dm de breedte van de piek bij massa m op 5% van de maximale piekhoogte (Figuur 2.6).

In dit werk wordt echter gebruik gemaakt van de zogenaamde 10% 'valley' definitie om te berekenen welke resolutie nodig is om twee aangrenzende pieken van elkaar te scheiden. Deze definitie beschouwt twee aangrenzende pieken van gelijke intensiteit als gescheiden wanneer het minimum tussen beide pieken niet meer bedraagt dan 10% van hun hoogte (Figuur 2.7). Des te meer echter de intensiteit van de betrokken pieken verschilt, des te groter in de praktijk de vereiste resolutie zal zijn. De resolutie wordt in dit geval gedefinieerd als:

$$R = (m_1 + m_2)/2(m_2 - m_1)$$

met m_1 en m_2 de massa's van de aangrenzende pieken.



Figuur 2.7: Voorstelling van de 10% 'valley' definitie voor de resolutie.

Bij de 'Element' is het mogelijk om metingen uit te voeren bij drie verschillende resolutie-instellingen nl. 300, 3000 en 7500 (volgens 10% valley definitie) die respectievelijk lage, medium en hoge resolutie genoemd worden. De resolutie-instelling is afhankelijk van de breedte van de ingangs- en uitgangsslit die pneumatisch wordt ingesteld aan de hand van een Bourdon element [*Element Hardware Manual MS, 1996*]. Een Bourdon element is een cilindervormig buisje dat gebogen is over drie vierden van een cirkel en gesloten is aan één zijde. Wanneer de Ar gasdruk wordt gewijzigd, dan verandert ook de diameter van de cirkel. Deze verandering in diameter bepaalt de slitopening en de daarmee samengaande resolutie. Er dient echter de nadruk op gelegd te worden dat de waarden voor deze drie instellingen slechts richtwaarden zijn, aangezien door aanpassen van de spanningen op de 'rotation' en 'focus' quadropoolen de resolutie nog gevoelig verbeterd kan worden [*Element Operation Manual*]. Bij lage resolutie is de breedte van de piek groter dan de uitgangsslit waardoor trapeziumvormige pieken bekomen worden. Van deze eigenschap wordt gebruik gemaakt bij de bepaling van isotopenverhoudingen. Bij de medium en hoge resolutie-instelling daarentegen is de instelling van de ingangsslit zo dat de bekomen piek even breed is als de uitgangsslit waardoor eerder driehoekige pieken bekomen worden.

Aangezien een groter scheidend vermogen gerealiseerd wordt door het gebruik van nauwere slits impliceert dit een verlaagde transmissie. De gevoeligheid daalt met een factor 15 tot 20 bij overgang van lage naar medium resolutie of bij overgang van medium naar hoge resolutie [*Feldmann I., 1994; Moens L., 1995*]. Er wordt dan ook slechts gebruik gemaakt van een verhoogde resolutie-instelling bij het optreden van betekenisvolle spectrale interferenties.

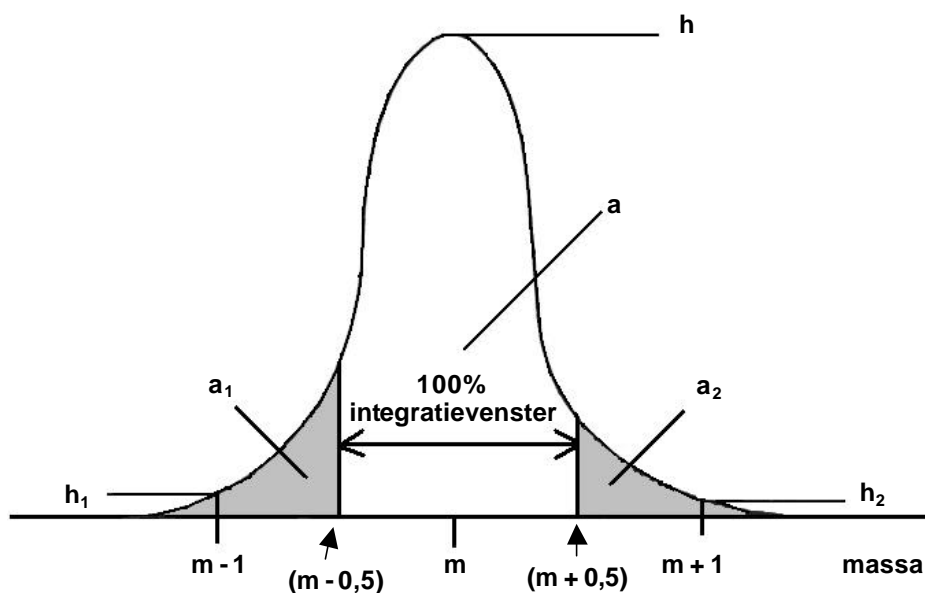
Bij quadropool ICP-massaspectrometers zijn parameterinstellingen zoals wisselspannings- en gelijkspanningsamplitude, hoekfrequentie van de wisselspanning en offset van de massascanlijn zodanig gekozen dat steeds gewerkt wordt bij constante piekbreedte (5% piekhoogte definitie, $\Delta m = 1$), dit betekent dat de resolutie toeneemt met de massa en maximaal ongeveer 300 bedraagt [*Vanhaecke F., 1992*].

Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat bij het optreden van 'tailing', de 'abundance sensitivity' de mate weergeeft waarin naast elkaar liggende pieken overlappen. De 'abundance sensitivity' wordt gedefinieerd als de verhouding van de respons in de

aangrenzende massa ($m - 1$ of $m + 1$ in Figuur 2.8) tot deze van de beschouwde piek (m in Figuur 2.8) en wordt gegeven door:

$$h_1/h \text{ en } h_2/h \text{ of } a_1/a \text{ en } a_2/a$$

naargelang men met piekhoogte (h) of piekoppervlakte (a) werkt en men lage-massa-kant of hoge-massa-kant beschouwt. De piekoppervlakten zijn hierbij afhankelijk van het ingestelde integratievenster.



Figuur 2.8: Voorstelling van de 'abundance sensitivity'.

2.6.2.4 Meetwijzen

Bij de bespreking van de magnetische sector (zie 2.6.2.1) werd reeds vermeld dat er twee manieren zijn om het massagebied of een gedeelte ervan te scannen, nl elektrisch (E-scan) en magnetisch (B-scan) scannen. Een magnetisch veld kan op verschillende manieren gewijzigd worden in functie van de tijd. In het geval van de 'Element' wordt via een B-scan de magnetische veldsterkte op exponentiële wijze gevarieerd in functie van de tijd (versnellingspotentiaal constant). Nadeel van deze aanpak is dat na meting van elk isotoop wegens magneet hysteresis een 'settling tijd' dient te worden ingesteld die lineair toeneemt met het doorlopen massaverschil (circa 1 ms per massa-eenheid). Magnetisch scannen wordt bijgevolg enkel aangewend

wanneer grote massagebieden dienen gescand te worden of wanneer de massaschaal gekalibreerd dient te worden.

Bij het gebruik van een E-scan daarentegen wordt hysteresis vermeden, waardoor het mogelijk wordt om een massagebied snel te scannen. Nadeel echter is dat slechts over een beperkt massagebied ($m + 0,3 m$) gescand kan worden aangezien de versnellingspotentiaal slechts in beperkte mate kan gevarieerd worden omdat anders het gevaar bestaat dat de transmissie-efficiëntie te sterk afneemt [Giessmann U., 1994]. Niettemin werd verwacht dat elektrisch scannen voordelig zou zijn om isotopenverhoudingen precies te kunnen bepalen.

In het geval van een quadropool ICP massaspectrometer wordt het massagebied gescand door variatie van de grootte van de wisselspanning en gelijkspanning op de quadropoolstaven. Deze spanningen kunnen snel gevarieerd worden zodat de scansnelheid op kan lopen tot 3000 amu/s, hetgeen betekent dat het volledige massagebied in principe in 0,1 s kan gescand worden. Er dient echter de nadruk op gelegd te worden dat de scansnelheid nog steeds onvoldoende hoog is om hoge frequentie fluctuaties van het plasma uit te schakelen.

2.7 Het detectiesysteem

Nadat de ionen de quadropool of sector veld massaspectrometer verlaten hebben, worden ze geteld door het detectiesysteem. Het detectiesysteem van de 'Element' is een secundaire elektronenvermenigvuldiger die uitgerust is met een conversiedynode en een reeks discrete dynodes [Element Operation Manual]. Nadat de invallende ionen het oppervlak van een op negatieve spanning (-8 kV) staande conversiedynode geraakt hebben, worden zogenaamde secundaire ionen geëmitteerd. Deze secundaire elektronen worden ten gevolge van het aangelegde spanningsverschil versneld naar het andere uiteinde van de detector waarbij verschillende botsingen gaan optreden met een reeks van 19 dynodes die op een successief hogere potentiaal staan. Als gevolg van de botsingen ontstaat een sterk multiplicatie-effect, waarbij de totale versterking van het signaal typisch een factor 10^7 tot 10^8 bedraagt. Het spanningsverschil tussen de eerste en laatste dynode bedraagt 1,8 tot 3 kV afhankelijk van de ouderdom van de detector. In de standaardconfiguratie, de 'pulse counting mode' genoemd, wordt elk invallend ion geteld. In dit geval wordt een elektronenstroom na doorgang door een weerstand

omgezet in een spanningspuls. Na versterking wordt de hoogte van de bekomen puls vergeleken met een referentiewaarde, het discriminatorniveau genoemd. Wanneer de hoogte van een puls beneden het discriminatorniveau gelegen is, wordt de puls geëlimineerd, hetgeen een sterke reductie van het achtergrondsignaal met zich meebrengt. Deze 'pulse counting mode' wordt gebruikt wanneer de telkadans kleiner is dan 10^6 tellen per seconde. Daarnaast bestaat ook de mogelijkheid om reeds na de zevende dynode de resulterende elektronenstromen te meten. In dit geval spreekt men van de 'analog mode'. Deze mode wordt gebruikt bij het meten zeer hoge concentraties teneinde de detector te beschermen.

De 'Elan 5000' daarentegen beschikt over een detectiesysteem van het posthoornvormige 'channeltron' type [*Channeltron Galileo*]. Het principe van dit systeem is analoog aan dit met discrete dynodes, in dit geval ontbreken echter dynodes. Multiplicatie gebeurt hier door verschillende botsingen met de wand van de detector, één invallend ion kan in dit geval aanleiding geven tot een lawine van 10^7 tot 10^8 elektronen.

2.8 Instrumentbesturing

Bij de 'Element' zorgt een zogenaamde 'front-end' computer voor de controle en bediening van de verschillende instrumentparameters door middel van microprocessoren. Het geheel wordt bestuurd en gevisualiseerd via een PC die over een netwerkcomputer (LAN) in contact staat met de 'front-end' processor. Voor een accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen is het verkrijgen van een stabiel elektrisch en magnetisch veld van primordiaal belang. Dit vereist naast een stabiele voeding ook de afscherming van de elektrische en magnetische velden van de omgeving.

Referenties

[Anderson R.J., 1976]

Anderson R.J. en Gray A.L., *Proc. Div. Chem. Soc.*, **1976**, 13, 284.

[Appelblad P.K., 2000]

Appelblad P.K., Rodushkin I. en Baxter D.C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 359.

[Channeltron Galileo, 1991]

Channeltron Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications, Galileo Electro-optic Corporation, **1991**, Sturbridge, USA.

[De Smaele T., 1998]

De Smaele T., *Doctoraatsthesis*, **1998**, Universiteit Gent.

[Element Operation Manual, 1997]

Finnigan MAT Element Operation Manual, Thermo Instruments Inc., **1997**, Bremen, Duitsland.

[Element Hardware Manual MS, 1996]

Finnigan MAT Element Hardware Manual MS, Thermo Instruments Inc., **1996**, Bremen, Duitsland.

[Feldmann I., 1994]

Feldmann I., Tittes W., Jakubowski N. en Stuewer D., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 1007.

[Giessmann U., 1994]

Giessmann U. en Greb U., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 350, 186.

[Gray A.L., 1975]

Gray A.L., *Analyst*, **1975**, 100, 289.

[Hamester M., 1999]

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

[Jakubowski N., 1998]

Jakubowski N., Moens L. en Vanhaecke F., *Spectrochim. Acta Part B*, **1998**, 53, 1739.

[Moens L., 1995]

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

[Moens L., 1998]

Moens L. en Jakubowski N., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 251A.

[Montaser A., 1998]

Montaser A., Minnich M.G., McLean J.A., Liu H., Caruso J.A. en McLeod C.W., *Sample introduction in ICPMS*, in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, **1998**, Wiley-VCH, New York, USA, 83-264.

[Olesik J.W., 1995]

Olesik J.W. en Bates L.C., *Spectrochim. Acta part B*, **1995**, 50, 305.

[Riondato J., 2000]

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

[Turner P.J., 1998]

Turner P.J., Mills D.J., Schröder E., Lapitajs G., Jung G., Iacone L.A., Haydar D.A. en Montaser A., *Instrumentation for Low- and High-resolution ICPMS*, in *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, **1998**, Wiley-VCH, New York, USA, 421-501.

[Vanhaecke F., 1992]

Vanhaecke F., *Doctoraatsthesis*, **1992**, Universiteit Gent.

[Wollenweber D., 1999]

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

**Optimalisatie van
ICPMS voor het
bepalen van
isotopenverhoudingen**

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zal in eerste instantie dieper ingegaan worden op de begrippen precisie en accuratesse en de factoren die deze analytische karakteristieken beïnvloeden. Om optimaal gebruik te maken van de mogelijkheden van de beschikbare ICPMS apparatuur werd de techniek geoptimaliseerd met het oog op een zo precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen. In het geval van de 'Element' werden zowel instrumentele parameters (monsteraanzuignelheid, R_f vermogen en dragergasdebiet en verstuiverkamertemperatuur) als meetcondities (verblijftijd per datapunt, aantal datapunten per piek, massavenster, totale meetduur en aantal metingen) geoptimaliseerd en werd nagegaan welke scanmethode de meest geschikte is voor de bepaling van isotopenverhoudingen. Daarnaast werd de langetermijnstabiliteit van ionsignalen en isotopenverhoudingen geëvalueerd. Wat de 'Elan 5000' betreft, werden enkel de meetcondities geoptimaliseerd.

3.2 Precisie en accuratesse

3.2.1 Precisie : definities

Precisie is een maat voor de spreiding van individuele resultaten rond de gemiddelde waarde. Hierbij wordt een onderscheid gemaakt tussen herhaalbaarheid (d.i. de overeenkomst tussen opeenvolgende metingen) en reproduceerbaarheid (metingen op verschillende dagen, door verschillende operatoren, ...). In dit werk heeft precisie steeds betrekking op herhaalbaarheid. Precisie wordt weergegeven aan de hand van een standaardafwijking s [Miller J.C., 1993]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R - R_i)^2}{(n-1)}}$$

waarbij R het rekenkundig gemiddelde is van n opeenvolgende metingen van de isotopenverhouding R_i .

In de praktijk wordt echter steeds gebruik gemaakt van de procentuele relatieve standaardafwijking ($RSD\%$) die gegeven wordt door :

$$RSD\% = \frac{s}{R} \cdot 100\%$$

In de literatuur wordt ook soms gebruik gemaakt van de standaardfout (op het gemiddelde) s_F die als volgt geformuleerd wordt :

$$s_F = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Om isotopenverhoudingen te vergelijken wordt de onzekerheid op een gemiddelde isotopenverhouding vaak uitgedrukt als een 95% confidentielimiet (C.L.) :

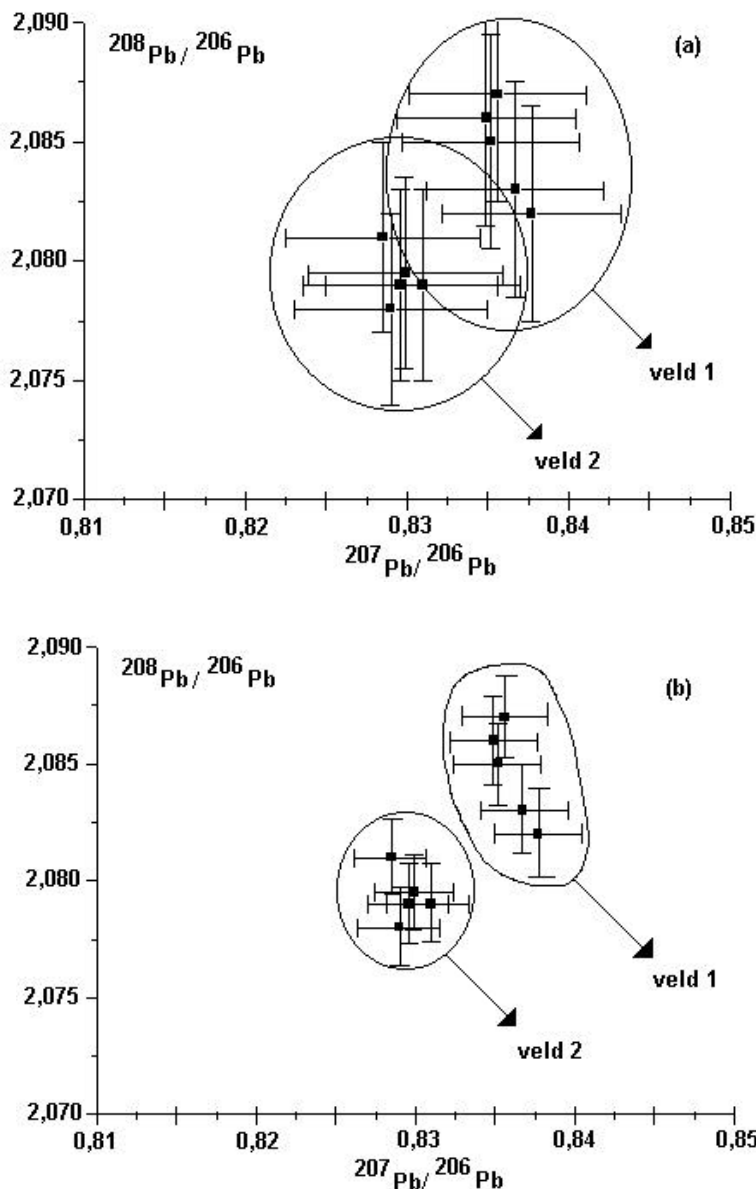
$$95\% \text{ C.L.} = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

De factor t , die in tabellen teruggevonden kan worden, is de zogenaamde ‘student-t’ factor en hangt af van het gekozen confidentieniveau (in dit werk : 95%) en van het aantal vrijheidsgraden $n-1$. Met 95% waarschijnlijkheid kan gesteld worden dat (in afwezigheid van systematische fouten) de werkelijke waarde gelegen is in het interval :

$$R - t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} < \text{werkelijke waarde} < R + t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

3.2.2 Belang van precisie

Het belang van een goede precisie kan het best geïllustreerd worden aan de hand van een aantal hypothetische voorbeelden. Voor de herkomstbepaling van artefacten wordt vaak gebruik gemaakt van zogenaamde loodisotopenvelden, waarbij twee verschillende loodisotopenverhoudingen ten opzichte van elkaar uitgezet worden, in het geval van Figuur 3.1 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in functie van $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. De precisie geassocieerd met een welbepaalde loodisotopenverhouding wordt hier weergegeven door een 1s-foutenvlag. Een slechte precisie betekent een grote onzekerheid op de gemiddelde meetwaarde en resulteert in relatief grote foutenvlaggen (3.1.a) waardoor de resulterende isotopenvelden overlappen.

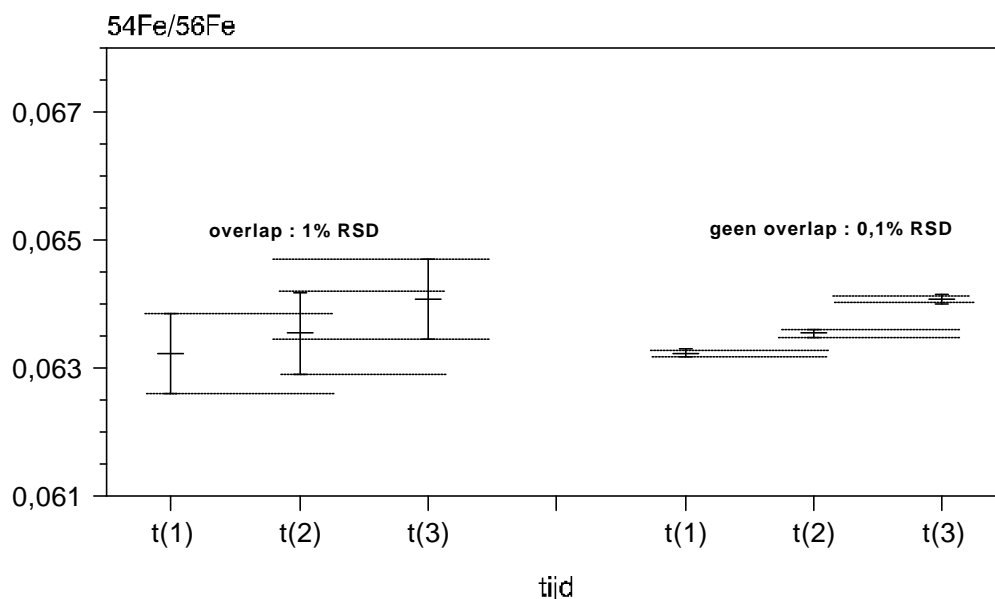


Figuur 3.1: (a) Precisie onvoldoende goed om isotopenvelden volledig te scheiden.
 (b) Precisie voldoende goed om isotopenvelden volledig te scheiden.

Een voldoende goede precisie daarentegen zorgt ervoor dat de isotopenvelden volledig gescheiden zijn (3.1.b). Het belang van een goede precisie hangt hier vanzelfsprekend ook af van de relatieve afstand tussen de velden die men wenst te onderscheiden.

Ook bij het uitvoeren van tracerstudies is een precieze bepaling van isotopenverhoudingen van primordiaal belang. Bij de Fe tracerstudie, schematisch

voorgesteld in Figuur 3.2, wordt een bepaalde hoeveelheid aangerijkt ^{54}Fe via de voeding toegediend en wordt de verandering van $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ in verschillende lichaamsvochten (bloed, urine,...) en/of facies in functie van de tijd gevolgd. De wijzigingen in de Fe isotopische samenstelling zijn afhankelijk van de hoeveelheid toegediende ^{54}Fe tracer, de aanrijtingsgraad van de ^{54}Fe tracer en de absorptiegraad. In het geval van Figuur 3.2 blijkt dat een precisie van 1% RSD onvoldoende is om significante verschillen in functie van de tijd waar te nemen, wanneer de precisie verbetert tot 0,1% RSD is dit echter wel mogelijk. Bij tracerexperimenten wordt echter meestal het strengere 3s-criterium aangewend om significante verschillen vast te stellen. Men neemt hierbij aan dat een verschil in isotopenverhouding kan vastgesteld worden indien de isotopenverhouding na toediening van de aangerijkte tracer groter is dan de basale isotopenverhouding (vóór toediening!) + $3 s_{\text{basaal}}$.



Figuur 3.2: Het belang van precisie bij het uitvoeren van tracerstudies.

3.2.3 Factoren die de precisie beïnvloeden

De precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden is in eerste instantie afhankelijk van het totaal aantal geaccumuleerde tellen per isotoop of dus van het optreden van zogenaamde 'white noise'. Dit is een puur statisch fenomeen en voor ICPMS signalen is Poisson telstatistiek van toepassing [Koirtyohann S.R., 1994]. De RSD% op een totaal aantal geaccumuleerde tellen N wordt gegeven door :

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

De *RSD%* op een verhouding van twee isotopen is dan :

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

waarbij N_1 en N_2 het aantal geaccumuleerde tellen zijn voor de betrokken isotopen. Uit deze formules blijkt dat de precisie verbetert als het aantal geaccumuleerde tellen toeneemt. Volgens meer recente inzichten [Appelblad P.K., 2001], is de situatie echter niet zo eenvoudig. Boven een bepaald aantal geaccumuleerde tellen zal de bijdrage tot de onzekerheid van de zogenaamde 'flicker noise' (zie verder) die van de telstatistiek ('white noise') overschrijden zodat een verdere toename van het aantal tellen toch een verslechtering van de precisie met zich meebrengt.

Naast 'white noise', heeft instrumentele ruis een belangrijke invloed op de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden [Begley I.S., 1994; Crain J.S., 1989]. De onstabiele aard van het plasma wordt als belangrijkste oorzaak voor het optreden van ruis aanzien. Een eerste type instrumentele ruis, de zogenaamde 'flicker (1/f) noise', heeft een willekeurige frequentieverdeling en kan toegeschreven worden aan de inhomogene ruimtelijke verdeling van analietionen in het centraal kanaal en de 'zone of silence' van het plasma. Dit betekent dat minieme fluctuaties in de ionenverdeling ruis produceren aan de opening van de skimmer. Met behulp van een zogenaamde 'free expansion interface', waarbij een skimmer ontbreekt, kan deze ruis sterk gereduceerd worden [Gray A.L., 1994]. Nadeel van deze aanpak is dat de gevoeligheid een factor 100 lager ligt dan normaal het geval is bij quadrupool ICPMS.

Een tweede type instrumentele ruis treedt op bij discrete frequenties en kan ondermeer geassocieerd worden met pulsaties afkomstig van de peristaltische pomp, met luchtturbulenties aan het uiteinde van de toorts en met ruis afkomstig van de voeding van het Rf vermogen. Door een schild te plaatsen tussen het uiteinde van de toorts en de interface kunnen luchtturbulenties geminimaliseerd worden. Door gebruik te maken van spontane aanzuiging of van een pulsvrije pomp kan ruis

afkomstig van pomppulsaties uitgeschakeld worden. Het optreden van ruis kan ook toegeschreven worden aan een onvolledige verdamping van het solvent in het plasma. Enkel druppeltjes met een diameter <10 µm geven aanleiding tot een volledige desolvatie, verdamping, atomisatie en ionisatie [Sharp B.L., 1988; Dziwatkoski M.P., 1996]. Ionsignalen worden immers onderdrukt in de buurt van (1 tot 2 mm) onvolledig gedeseolvateerde druppeltjes [Hobbs S.E., 1992; Olesik J.W., 1991] hetgeen signaalinstabiliteiten met zich meebrengt. De meeste verstuivers produceren een polydispers aërosol en zorgen voor een belangrijke bijdrage tot de ruis. Een MDMI ('monodispersive dried microparticulate injector') daarentegen genereert een monodispers aërosol waardoor de precisie gevoelig verbetert [French J.B., 1994]. In dit werk wordt ruis gereduceerd door het primaire aërosol door een watergekoelde 'double-pass' Scott verstuiverkamer te sturen [Pollmann D., 1994]. Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat het optreden van signaaldrift geen invloed heeft op de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden aangezien deze slechts over een tijdspanne van enkele seconden of minuten optreedt en de massaspectrometer binnen een veel kortere periode (enkele ms) verschillende massa's doorlaat. Bij het meten van isotopenverhoudingen wordt deze signaaldrift bijgevolg weggedeeld als de scansnelheid voldoende hoog is.

3.2.4 Accuratesse

Accuratesse is een maat voor de overeenkomst tussen de gemeten en de echte (of aangenomen) waarde. De accuratesse van een meting wordt beïnvloed door het optreden van systematische fouten. In het geval van isotopenverhoudingen dient gecorrigeerd te worden voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem en voor massadiscriminatie om accurate resultaten te verkrijgen (zie Hoofdstuk 4). In dit werk wordt de accuratesse beschouwd als de procentuele afwijking tussen een gemeten isotopenverhouding $R_{gemeten}$ en de 'echte' (of aangenomen) isotopenverhouding R_{echt} :

$$\frac{R_{gemeten} - R_{echt}}{R_{echt}} \cdot 100\%$$

Een 'echte' isotopenverhouding kan een gecertificeerde waarde zijn, zoals bijvoorbeeld bij de meting van een gecertificeerd referentiemateriaal, of een waarde

bekomen via een andere analysetechniek die als zeer accuraat beschouwd wordt, zoals bijvoorbeeld TIMS.

In dit werk wordt een resultaat als accuraat beschouwd indien het, rekening houdend met de onzekerheid, geen significant verschil vertoont ten opzichte van de echte waarde. Het begrip onzekerheid speelt hierbij een cruciale rol en geeft een idee over de kwaliteit van de meting. De term onzekerheid ('uncertainty') wordt hier gebruikt zoals gedefinieerd in ISO [ISO, 1993] en Eurachem [Eurachem, 1999]. In deze optiek wordt onderscheid gemaakt tussen twee verschillende soorten onzekerheidsbijdragen namelijk type A, bekomen uit herhaalde metingen, en type B, dat alle andere bijdragen groepeert zoals bijvoorbeeld gegevens afgeleid uit afzonderlijke experimenten en/of certificaten. Om de totale onzekerheid ('total uncertainty') te berekenen worden de twee types op identieke wijze in rekening gebracht.

De eerste en belangrijkste stap om de totale onzekerheid te bepalen bestaat erin een verband te leggen tussen de gemeten waarde en de verschillende experimentele factoren die deze waarde beïnvloeden. Voor de bepaling van isotopenverhoudingen (zie Appendix) en bij concentratiebepalingen via isotopendilutie is deze stap relatief eenvoudig in vergelijking met andere methodes omdat het aantal factoren die het resultaat beïnvloeden beperkt zijn. Tenslotte worden de verschillende onzekerheidsbijdragen gecombineerd volgens de klassieke regels van de foutenpropagatie [Miller J.C., 1993] teneinde een totale onzekerheid u te bekomen. Deze totale onzekerheid kan nog omgevormd worden tot een uitgebreide totale onzekerheid U ('combined uncertainty') door vermenigvuldiging met een zogenaamde 'coverage factor' k ($k = 1, 2, \dots$), waarvan de waarde afhankelijk is van het confidentieniveau.

3.2.5 Optimalisatie van sector veld ICPMS

Om de stabiliteit en de gevoeligheid van het sector veld ICPMS toestel ten volle te benutten, is het in eerste instantie noodzakelijk alle instrumentele parameters die de signaalintensiteit beïnvloeden te optimaliseren. Naast instrumentele parameters werden ook de meetcondities geoptimaliseerd met het oog op een zo precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen. Bij de optimalisatiestudie bij lage resolutie ($R = 300$) stond de 'guard electrode' optie nog niet ter beschikking waardoor

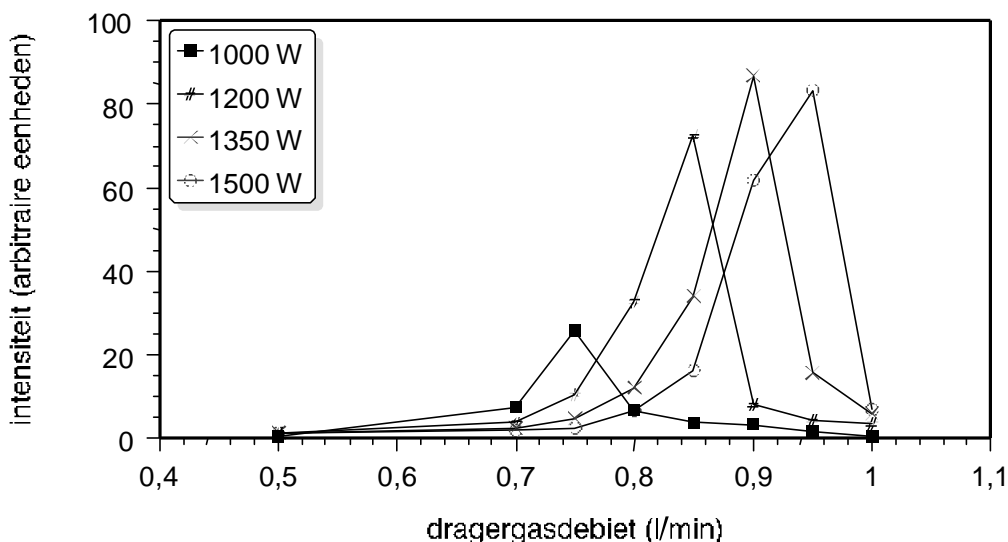
de gemeten concentraties beduidend hoger waren dan de concentraties van oplossingen die later in dit werk gemeten werden.

3.2.5.1 Optimalisatie van instrumentele parameters

Bij deze optimalisatiestudie werden de signaalintensiteiten van ^{86}Sr en ^{87}Sr gemeten in een 100 $\mu\text{g/l}$ Sr standaardoplossing en deze van ^{206}Pb en ^{208}Pb in een 50 $\mu\text{g/l}$ Pb standaardoplossing (bereid uitgaande van 1g/l Fluka AG ICP standaardoplossingen). Een precieze bepaling van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen is van groot belang voor Rb/Sr dateringen (zie 5.3). De strategie bij deze optimalisatie bestond erin telkens één parameter te variëren terwijl alle andere instellingen constant gehouden werden, behalve bij de optimalisatie van het Rf vermogen en het dragergasdebiet die simultaan bestudeerd werden.

3.2.5.1.1 Simultane optimalisatie van het Rf vermogen en het dragergasdebiet

In Figuur 3.3 wordt de signaalintensiteit van $^{87}\text{Sr}^+$ uitgezet in functie van het dragergasdebiet voor vier verschillende waarden van het Rf vermogen. Hieruit blijkt dat bij het verhogen van het Rf vermogen : (i) de curve opschuift naar hogere debieten en (ii) de maximale signaalintensiteit stijgt.



Figuur 3.3: Invloed van dragergasdebiet en Rf vermogen op de signaalintensiteit van $^{87}\text{Sr}^+$.

Dit kan verklaard worden door het feit dat bij het verhogen van het Rf vermogen het plasma meer energetisch wordt zodat na een kortere verblijftijd in het plasma

ionisatie optreedt. Dit betekent dat bij een vast dragergasdebiet een verhoging van het Rf vermogen als gevolg heeft dat de zone met maximale ionendensiteit opschuift naar de inductiespoel of dus verder weg van de ‘sampling cone’. Om deze reden dient het dragergasdebiet verhoogd te worden om deze zone terug in de richting van de ‘sampling cone’ te drukken en een optimale bemonstering van het plasma te verkrijgen. De verhoging van de maximale signaalintensiteit met stijgend Rf vermogen is toe te schrijven aan een stijging van de ionisatiegraad en/of een contractie van de ionenzone.

Boven een Rf vermogen van circa 1200 W treedt geen significante verbetering meer op van de maximale signaalintensiteit aangezien Sr onder deze omstandigheden volledig geïoniseerd is [Vanhaecke F., 1993]. Bovendien leert de praktijk dat langdurig werken bij een hoog Rf vermogen (verhoogde temperatuur), de levensduur van verschillende componenten van het toestel verkort. Analoge dragergasdebietcurves werden bekomen voor $^{86}\text{Sr}^+$, $^{206}\text{Pb}^+$ en $^{208}\text{Pb}^+$.

Tijdens dit experiment werd tevens de invloed van het Rf vermogen en het dragergasdebiet op de precisie van isotopenverhoudingen nagegaan. Om dit na te gaan werden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen vijf maal opeenvolgend gedurende 1 min gemeten in respectievelijk een 100 µg/l Sr en een 50 µg/l Pb standaardoplossing.

Tabel 3.1: Invloed van het Rf vermogen en het dragergasdebiet op de precisie van Sr en Pb isotopenverhoudingen.

Rf	1000 W			1200 W		
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,70	0,7322	0,32	0,20	0,7407	0,33	0,29
0,75	0,7356	0,25	0,12	0,7140	0,34	0,20
0,80	0,7469	0,73	0,21	0,7152	0,15	0,09
0,85	0,7464	0,90	0,28	0,7174	0,12	0,06
0,90	0,7752	0,76	0,30	0,7403	0,56	0,19
0,95	0,9298	1,02	0,55	0,7709	0,73	0,27
1	*	*	*	0,8177	1,35	0,31

Hoofdstuk 3 : Optimalisatie van ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen

Rf	1000 W			1200 W		
debiet (l/min)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,70	2,201	0,26	0,18	2,221	0,31	0,21
0,75	2,198	0,14	0,09	2,183	0,18	0,13
0,80	2,184	0,15	0,12	2,182	0,08	0,08
0,85	2,186	0,15	0,16	2,179	0,08	0,04
0,90	2,182	0,25	0,23	2,173	0,12	0,09
0,95	2,203	0,43	0,35	2,195	0,30	0,18
1	*	*	*	2,215	0,97	0,29

Rf	1350 W			1500 W		
debiet (l/min)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,70	0,7643	0,36	0,36	0,7794	0,56	0,41
0,75	0,7527	0,45	0,29	0,7525	0,36	0,41
0,80	0,7218	0,20	0,15	0,7205	0,26	0,21
0,85	0,7156	0,13	0,09	0,7192	0,15	0,13
0,90	0,7243	0,14	0,05	0,7138	0,16	0,07
0,95	0,7098	0,41	0,16	0,7232	0,14	0,06
1	0,7580	0,62	0,23	0,7368	0,48	0,21

Rf	1350 W			1500 W		
debiet (l/min)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,70	2,201	0,25	0,21	2,216	0,31	0,24
0,75	2,199	0,19	0,16	2,205	0,22	0,19
0,80	2,182	0,15	0,14	2,189	0,18	0,17
0,85	2,178	0,12	0,09	2,178	0,15	0,11
0,90	2,169	0,08	0,03	2,163	0,09	0,07
0,95	2,171	0,10	0,07	2,165	0,06	0,05
1	2,195	0,22	0,19	2,180	0,13	0,11

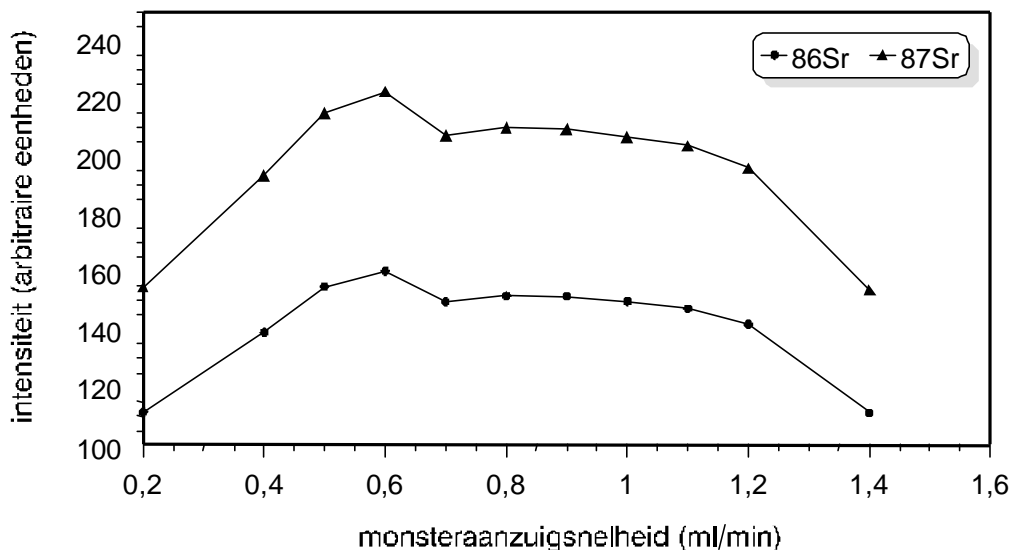
: signaalintensiteiten te laag voor zinvolle isotopenverhoudingen

In Tabel 3.1 wordt bij verschillende waarden van het Rf vermogen en het dragergasdebiet de experimentele precisie vergeleken met de theoretische.

Zoals verwacht, wordt de beste precisie bekomen onder die experimentele omstandigheden die aanleiding geven tot een maximale signaalintensiteit en een minimale theoretische of Poisson RSD%. Voor de analyse van reële monsters werd voor een Rf vermogen van 1200 W gekozen, het dragergasdebiet werd voor elke meetsessie geoptimaliseerd in functie van een maximale signaalintensiteit.

3.2.5.1.2 Optimalisatie van de monsteraanzuigsnelheid

Hoewel de verstuurder als gevolg van het Venturi-effect zorgt voor het spontaan aanzuigen van de monsteroplossing, werd toch een peristaltische pomp gebruikt teneinde een regelmatige aanzuiging te verkrijgen die onafhankelijk is van de viscositeit van de te meten oplossing. Om deze reden dient de monsteraanzuigsnelheid, regelbaar aan de hand van de peristaltische pomp, geoptimaliseerd te worden. Na kalibratie van de peristaltische pomp werden de signaalintensiteiten van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$ gemeten in functie van de monsteraanzuigsnelheid (Figuur 3.4).



Figuur 3.4: Invloed van de monsteraanzuigsnelheid op de signaalintensiteit van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$.

Bij relatief lage waarden van de monsteraanzuigsnelheid stijgen de signaalintensiteiten van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$ snel in functie van de monsteraanzuigsnelheid en bereiken een maximum bij een debiet van circa 0,6 ml/min. Bij een debiet hoger

dan 1 ml/min is er een kleine daling van de signaalintensiteiten omdat een verhoogd debiet gecompenseerd wordt door een lagere transportefficiëntie. Bovendien gaat een verhoging van de monsteraanzuignelheid gepaard met een verschuiving van de dragergasdebietcurves naar een lager debiet wegens de grotere waterbelading van het plasma. Een analoog gedrag werd waargenomen voor $^{206}\text{Pb}^+$ en $^{208}\text{Pb}^+$.

Tabel 3.2: Invloed van de monsteraanzuignelheid op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen.

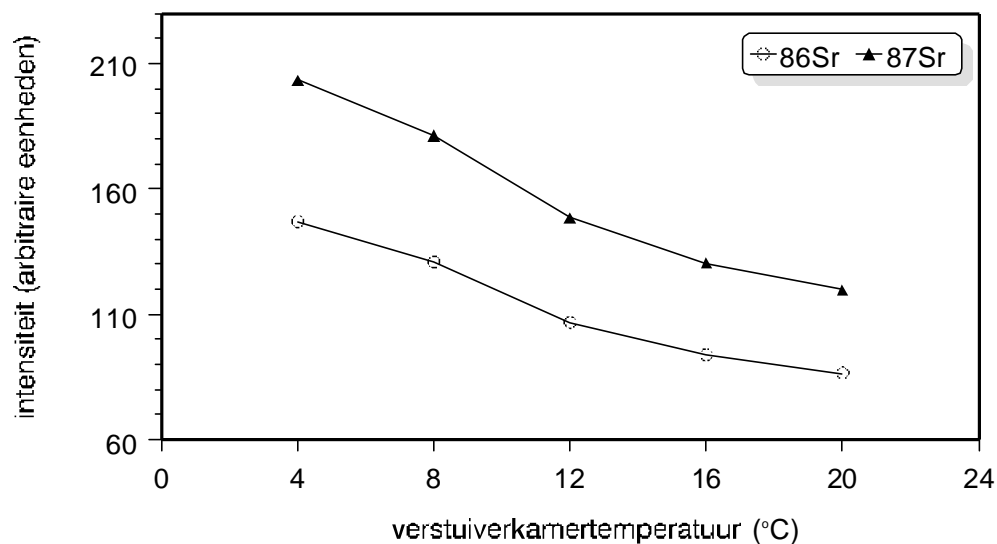
debiet (ml/min)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,2	0,7200	0,11	0,05	2,170	0,12	0,05
0,4	0,7190	0,10	0,05	2,169	0,10	0,05
0,5	0,7205	0,09	0,04	2,164	0,10	0,04
0,6	0,7207	0,11	0,04	2,165	0,11	0,03
0,7	0,7217	0,11	0,04	2,163	0,05	0,03
0,8	0,7224	0,10	0,04	2,167	0,04	0,03
0,9	0,7233	0,06	0,04	2,167	0,04	0,03
1	0,7236	0,05	0,04	2,167	0,03	0,03
1,1	0,7232	0,04	0,04	2,164	0,03	0,03
1,2	0,7232	0,04	0,05	2,162	0,05	0,04
1,4	0,7227	0,12	0,05	2,159	0,10	0,04

Tijdens hetzelfde experiment werd de invloed van de monsteraanzuignelheid op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen, die vijf maal opeenvolgend gedurende 1 min gemeten werden in respectievelijk een 100 µg/l Sr en een 50 µg/l Pb standaardoplossing, nagegaan. In Tabel 3.2 wordt bij verschillende waarden van de monsteraanzuignelheid de experimentele precisie vergeleken met de theoretische. Uit de bekomen resultaten blijkt dat bij te lage debieten de monsterintroductie onstabiel is, bij te hoge debieten wordt de waterbelading van het plasma te groot. Uiteindelijk werd als optimale monsteraanzuignelheid geopteerd voor een debiet van 1 – 1,2 ml/min, omdat in dit geval de experimenteel bekomen RSD% de theoretische (Poisson) RSD% benadert of met andere woorden de ruisbijdrage van de pomp minimaal is.

3.2.5.1.3 Optimalisatie van de verstuiwerkamertemperatuur

Bij de aangewende 'double-pass' Scott verstuiwerkamer wordt gebruik gemaakt van een recirculerend koelsysteem dat toelaat de temperatuur van de watermantel tot op 1°C te regelen. Omdat de verstuiwerkamertemperatuur een belangrijke invloed heeft op de transportefficiëntie en de waterbelading van het plasma, werd ook deze parameter geoptimaliseerd.

De signaalintensiteiten van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$ werden gemeten in een 100 µg/l Sr standaardoplossing in functie van de verstuiwerkamertemperatuur (Figuur 3.5). Tijdens hetzelfde experiment werd de invloed van de verstuiwerkamertemperatuur op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen, die vijf maal opeenvolgend gedurende 1 min in een 100 µg/l Sr standaardoplossing gemeten werden, nagegaan. In Tabel 3.3 wordt bij verschillende waarden van de verstuiwerkamertemperatuur de experimentele precisie vergeleken met de theoretische.



Figuur 3.5: Invloed van de verstuiwerkamertemperatuur op de signaalintensiteit van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$.

In het algemeen blijkt dat in functie van een dalende temperatuur, enerzijds de signaalintensiteiten stijgen en anderzijds de experimentele precisie verbetert. Een verhoogde temperatuur impliceert immers een geringere condensatie en een meer uitgesproken verdamping van het aanwezige aërosol waardoor meer water in het plasma wordt geïntroduceerd. Dit veroorzaakt een lichte temperatuursdaling in het

plasma waardoor de signaalintensiteit daalt. Bij een toename van de waterbelading zal bovendien de bijdrage van de ‘white noise’ toenemen, hetgeen een verslechtering van de experimentele precisie verklaart. In de praktijk zal de verstuiverkamertemperatuur op 4 °C ingesteld worden omdat bij deze temperatuur de experimentele precisie de theoretische (Poisson) benadert.

Tabel 3.3: Invloed van de verstuiverkamertemperatuur op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen.

verstuiverkamer- temperatuur (°C)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
4	0,7232	0,05	0,04
8	0,7215	0,08	0,05
12	0,7195	0,12	0,05
16	0,7199	0,21	0,06
20	0,7213	0,19	0,06

Tenslotte dient er nog op gewezen te worden dat vóór elke meetsessie de x-, y- en z- posities van de toortsbox geoptimaliseerd werden in functie van een maximale signaalintensiteit en stabiliteit.

3.2.5.2 Optimalisatie van de meetcondities

Bij sector veld ICPMS wordt de totale duur van een meting bepaald door vijf parameters: de verblijftijd per datapunt (‘sample’ of ‘dwell time’), het aantal datapunten per piek, het massavenster, het aantal scans en het aantal gemeten nucliden. Deze parameters werden bij twee verschillende resolutie-instellingen (R = 300 en 3000) geoptimaliseerd omdat ze een belangrijke invloed hebben op de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden.

De strategie bij deze optimalisatie bestond erin één parameter stapsgewijs te variëren, terwijl alle andere instellingen constant gehouden werden. Bij de lage resolutie-instelling (R = 300) werden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen vijf maal opeenvolgend gedurende 1 min gemeten in respectievelijk een 100 µg/l Sr en een 50 µg/l Pb standaardoplossing (zonder ‘guard electrode’). Bij een resolutie-

instelling R = 3000 werden $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen vijf maal gedurende 1 min gemeten in een 50 $\mu\text{g/l}$ Mg standaardoplossing (met 'guard electrode').

3.2.5.2.1 Optimalisatie van de verblijftijd per datapunt

De verblijftijd per datapunt is de tijd die gespendeerd wordt aan de meting van elk datapunt gedurende één sweep of scan. De invloed van de verblijftijd per datapunt op de precisie van isotopenverhoudingen blijkt uit Tabel 3.4 en Tabel 3.5, waar de experimenteel bekomen RSD% vergeleken wordt met de theoretische RSD%.

Tabel 3.4: Invloed van de verblijftijd per datapunt op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (100 datapunten/peik; 20% massavenster).

verblijftijd/ datapunt (ms)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
0,5	0,7127	0,11	0,04	2,158	0,08	0,04
1	0,7139	0,07	0,05	2,159	0,06	0,04
2	0,7120	0,09	0,05	2,162	0,08	0,04
5	0,7137	0,23	0,05	2,162	0,15	0,04
10	0,7129	0,37	0,04	2,162	0,20	0,04
50	0,7130	0,35	0,05	2,161	0,22	0,05

Tabel 3.5: Invloed van de verblijftijd per datapunt op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij R = 3000 (100 datapunten per peik; 5% massavenster).

verblijftijd/ datapunt (ms)	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
1	0,1654	0,24	0,12	0,1394	0,24	0,13
2	0,1646	0,28	0,12	0,1387	0,19	0,13
5	0,1650	0,34	0,12	0,1394	0,47	0,13
10	0,1649	0,22	0,12	0,1393	0,46	0,13
50	0,1648	0,31	0,12	0,1388	0,63	0,13
100	0,1647	0,48	0,12	0,1390	0,87	0,13

Het is duidelijk dat een kleine verblijftijd per datapunt voordelig is omdat op deze manier de scansnelheid voldoende hoog is om instabiliteiten die het gevolg zijn van ondermeer verschillen in ionisatie- en extractie-efficiëntie in grote mate uit te schakelen. Op basis van een F-test werd vastgesteld dat geen significante verbetering van de precisie meer optrad wanneer een verblijftijd per datapunt kleiner dan 2 ms werd ingesteld. Om deze reden werd een verblijftijd per datapunt van 1 – 2 ms als optimaal beschouwd.

3.2.5.2.2 Optimalisatie van het massavenster

Het massavenster (uitgedrukt in %) geeft de breedte van het meetvenster weer ten opzichte van de totale piekbreedte (op basislijn) of dus de fractie van het aantal ingegeven datapunten, die effectief wordt gebruikt. Het massavenster werd gevarieerd tussen 5 en 200%. De resultaten voor de twee resolutie-instellingen (R = 300 en 3000) zijn weergegeven in de Tabellen 3.6 en 3.7.

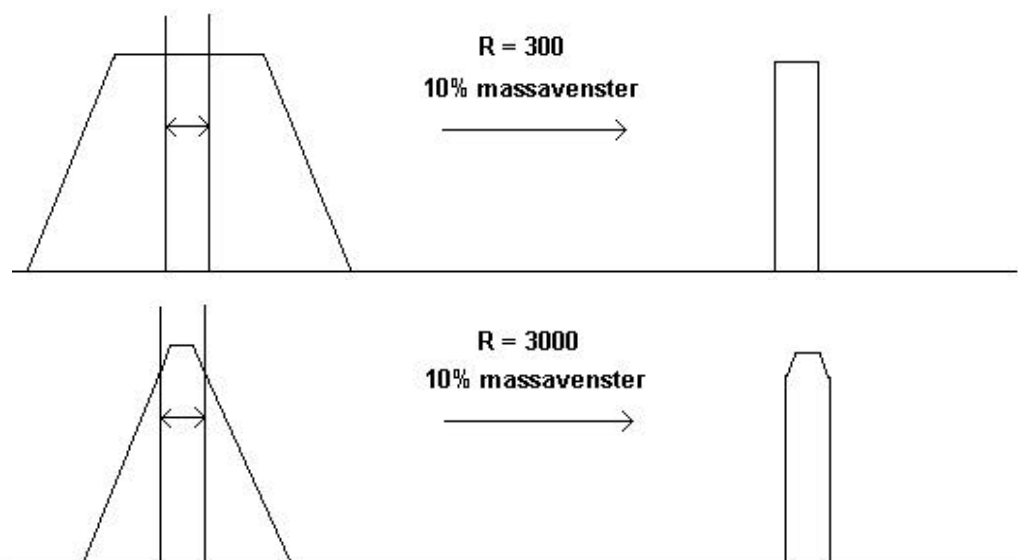
Tabel 3.6: Invloed van het massavenster op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (1 ms verblijftijd per datapunt; 200 datapunten per piek).

massa-venster (%)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,7170	0,08	0,04	2,169	0,06	0,04
10	0,7169	0,07	0,04	2,171	0,07	0,04
20	0,7169	0,07	0,04	2,171	0,08	0,04
50	0,7134	0,08	0,04	2,173	0,09	0,05
100	0,7076	0,27	0,05	2,175	0,12	0,05
150	0,7093	0,32	0,05	2,176	0,15	0,05
200	0,7096	0,30	0,05	2,175	0,19	0,05

Een verklaring voor het waargenomen gedrag volgt uit het feit dat bij sector veld ICPMS trapeziumvormige pieken bekomen worden bij de lage resolutie-instelling (R = 300). Dit impliceert dat bij gebruik van een voldoende smal massavenster, de gemeten pieken rechthoekig en vlak zijn ('flat topped', Figuur 3.6) en dat kleine verschuivingen van de massakalibratie geen invloed hebben op de precisie.

Tabel 3.7: Invloed van het massavenster op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij $R = 3000$ (1 ms verblijftijd per datapunt; 200 datapunten per piek).

massa-venster (%)	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,1718	0,22	0,13	0,1422	0,28	0,14
10	0,1711	0,61	0,13	0,1418	0,73	0,14
20	0,1707	0,50	0,13	0,1408	0,87	0,14
50	0,1658	0,51	0,13	0,1393	1,12	0,15
100	0,1599	0,76	0,14	0,1362	1,04	0,15
150	0,1606	0,82	0,14	0,1376	1,67	0,16
200	0,1607	0,90	0,15	0,1378	1,39	0,16



Figuur 3.6: Piekvorm bij gebruik van een 10% massavenster.

Bij hogere resolutie-instellingen ($R = 3000$ of 7500) daarentegen zijn de pieken smaller en eerder driehoekig zodat verwacht werd dat de invloed van de breedte van het massavenster minder belangrijk zou zijn indien er geen verschuivingen van de massakalibratie optreden. Niettemin is een zeer smal massavenster (5%) voordelig omdat op deze manier toch nog benaderend rechthoekige pieken bekomen worden (Figuur 3.6). Dit betekent dat in dit geval bij aanwenden van een voldoende smal massavenster minieme verschuivingen van de massakalibratie voor minder

problemen zorgen dan bij een breed venster. Uiteindelijk werd een massavenster van 5 – 10% als optimaal beschouwd en aangewend voor verdere metingen.

3.2.5.2.3 Optimalisatie van het aantal datapunten per piek

Het aantal datapunten per piek geeft het aantal punten (i.e. verschillende massa's binnen de breedte van een zelfde piek) weer, waar voor elk van de geselecteerde isotopen gemeten zal worden. De invloed van het aantal datapunten per piek op de precisie van isotopenverhoudingen werd opnieuw nagegaan bij twee resolutie-instellingen; de bekomen resultaten zijn samengevat in de Tabellen 3.8 en 3.9.

Tabel 3.8: Invloed van het aantal datapunten per piek op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (1 ms verblijftijd per datapunt; 50% massavenster).

aantal datapunten/ piek	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,7070	0,13	0,05	2,171	0,10	0,04
10	0,7083	0,11	0,05	2,178	0,09	0,04
20	0,7086	0,05	0,05	2,178	0,11	0,04
50	0,7083	0,09	0,05	2,177	0,06	0,04
100	0,7080	0,11	0,05	2,178	0,08	0,04
200	0,7085	0,10	0,05	2,174	0,06	0,04

Tabel 3.9: Invloed van het aantal datapunten per piek op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij R = 3000 (1 ms verblijftijd per datapunt; 50% massavenster).

aantal datapunten/ piek	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,1668	0,27	0,12	0,1391	0,17	0,13
10	0,1664	0,13	0,12	0,1403	0,33	0,13
20	0,1650	0,25	0,12	0,1398	0,46	0,13
50	0,1650	0,51	0,12	0,1398	0,59	0,13
100	0,1660	0,55	0,12	0,1402	0,27	0,13
200	0,1655	0,52	0,12	0,1397	0,40	0,13

Uit de bekomen resultaten blijkt dat deze parameter geen systematische invloed heeft op de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden. Er werd geopteerd om 50 datapunten per piek in te stellen bij verdere metingen om enerzijds de meettijd niet te groot te maken en om anderzijds nog over minstens twee datapunten te beschikken bij gebruik van een smal (5%) massavenster.

3.2.5.2.4 Optimalisatie van de meetduur

De duur van een meting wordt bij de 'Element' gegeven door:

$$\text{Meetduur} = (\text{verblijftijd/datapunt}) \times (\text{massavenster}(\%)) \times (\text{aantal datapunten/peik}) \times (\text{aantal scans}) \times (\text{aantal gemeten nuclides})$$

Om het effect van de meetduur op de precisie van isotopenverhoudingen te evalueren werd het aantal scans gevarieerd terwijl de scansnelheid constant werd gehouden. Voor de metingen bij R = 300 en R = 3000 werden respectievelijk twee (Sr of Pb) en drie (Mg) isotopen gemeten. Bovendien werd voor de metingen bij R = 300 en R = 3000 een verschillend massavenster, respectievelijk 20 en 10% en een verschillend aantal datapunten per piek, respectievelijk 200 en 100, geselecteerd. Dit verklaart het kleiner aantal scans bij R = 3000 in vergelijking met R = 300 voor een analoge meetduur.

Tabel 3.10: Invloed van de meetduur op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (1 ms verblijftijd per datapunt; 20% massavenster, 200 datapunten per piek).

meet-duur (s)	aantal scans	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
30	375	0,7194	0,13	0,04	2,168	0,11	0,03
60	750	0,7196	0,05	0,04	2,167	0,05	0,03
120	1500	07199	0,04	0,04	2,167	0,03	0,03
180	2250	0,7196	0,05	0,04	2,168	0,05	0,03
300	3750	0,7200	0,04	0,04	2,167	0,04	0,03

De bekomen resultaten zijn samengevat in de Tabellen 3.10 en 3.11. Op basis van een F-test werd vastgesteld dat geen significante verbetering van de precisie meer optrad wanneer een meetduur groter dan 60 s werd ingesteld. Om deze reden werd een meetduur van 60 s als optimaal beschouwd en gebruikt bij verdere metingen.

Tabel 3.11: Invloed van de meetduur op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij R = 3000 (1 ms verblijftijd per datapunt; 10% massavenster, 100 datapunten per piek).

meet-duur (s)	aantal scans	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
10	333	0,1669	0,39	0,12	0,1390	0,32	0,13
30	1000	0,1662	0,37	0,12	0,1399	0,27	0,13
60	2000	0,1667	0,15	0,12	0,1403	0,17	0,13
120	4000	0,1666	0,21	0,12	0,1406	0,22	0,13

3.2.5.2.5 Invloed van het aantal herhaalde metingen op de precisie

Bij de bepaling van isotopenverhoudingen wordt een meting meestal 5 of 10 maal na elkaar herhaald en wordt de gemiddelde isotopenverhouding en bijkomende (relatieve) standaardafwijking berekend en geëvalueerd. In deze paragraaf wordt de invloed van het aantal metingen op de precisie nagegaan. Sr, Pb en Mg isotopenverhoudingen werden 5 of 10 maal na elkaar gemeten in een standaardoplossing. De resultaten zijn samengevat in de Tabellen 3.12 en 3.13.

Tabel 3.12: Invloed van het aantal metingen op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (1 ms verblijftijd per datapunt; 10% massavenster; 100 datapunten per piek; 3000 scans).

aantal metingen	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,7102	0,08	0,04	2,165	0,07	0,03
10	0,7101	0,06	0,04	2,165	0,06	0,03

Op basis van een F-test werd besloten dat het beter is een isotopenverhouding 10 maal na elkaar te meten. In wat volgt zullen isotopenverhoudingen steeds 10 maal gedurende 1 min gemeten worden, tenzij anders vermeld.

Tabel 3.13: Invloed van het aantal metingen op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij R = 3000 (1 ms verblijftijd per datapunt; 10% massavenster; 100 datapunten per piek; 2000 scans).

aantal metingen	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
5	0,1681	0,45	0,14	0,1417	0,42	0,15
10	0,1682	0,33	0,14	0,1419	0,32	0,15

3.2.5.2.6 Invloed van de concentratie op de precisie

Om de invloed van de concentratie op de precisie van isotopenverhoudingen na te gaan werden Sr, Pb en Mg isotopenverhoudingen 5 maal na elkaar gemeten in een reeks standaardoplossingen met verschillende concentratie. De resultaten zijn samengevat in de Tabellen 3.14 en 3.15.

Tabel 3.14: Invloed van de concentratie op de precisie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij R = 300 (1 ms verblijftijd per datapunt; 10% massavenster; 100 datapunten per piek; 3000 scans; zonder 'guard elctrode').

concentratie	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
10	0,7145	0,15	0,13	2,163	0,17	0,12
20	0,7160	0,13	0,09	2,164	0,11	0,08
50	0,7212	0,05	0,06	2,163	0,06	0,04
100	0,7214	0,02	0,04	2,165	0,04	0,03
250	0,7223	0,03	0,03	2,168	0,04	0,03

Uit deze experimenten blijkt dat een toename van de concentratie en overeenkomstige telkadans een verbetering van de experimentele en theoretische (Poisson) precisie veroorzaakt. Voor de bepaling van Sr en Pb isotopenverhoudingen wordt een concentratie van 100µg/l als optimaal beschouwd omdat op basis van een

F-test werd vastgesteld dat een verdere verhoging van de concentratie geen belangrijke verbetering van de precisie met zich meebrengt en bovendien het dode tijd effect en de correctie ervoor belangrijker worden (zie 4.4). Sinds de introductie van de 'guard electrode' is de gevoeligheid met een grootteorde gestegen waardoor het optimale concentratiegebied verlaagd werd tot ongeveer 10 µg/l. De Mg isotopenverhoudingen in Tabel 3.15 werden gemeten met de 'guard electrode', een concentratie van 200 µg/l wordt hier om dezelfde redenen als optimaal beschouwd.

Tabel 3.15: Invloed van de concentratie op de precisie van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bij R = 3000 (1 ms verblijftijd per datapunt; 10% massavenster; 100 datapunten per piek; 2000 scans; met 'guard electrode').

concentratie	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
50	0,1656	0,21	0,12	0,1408	0,24	0,13
100	0,1659	0,20	0,08	0,1418	0,22	0,09
200	0,1672	0,18	0,04	0,1426	0,17	0,06
500	0,1682	0,18	0,03	0,1442	0,19	0,04

3.2.5.3 Evaluatie van de scanmethodes

Bij de 'Element' zijn er twee verschillende manieren om het massagebied of een gedeelte ervan te scannen, nl. magnetisch (B-scan) of elektrisch (E-scan) (zie 2.6.2.4). Voor de precieze bepaling van isotopenverhoudingen dient de scansnelheid voldoende hoog te zijn om fluctuaties in signaalintensiteit, die het gevolg zijn van kleine veranderingen in monsteraanzuigingsnelheid en ionisatie-, extractie- en verstuiverefficiëntie, als limiterende factor voor de precisie uit te schakelen.

Om na te gaan welke scanmethode de meest geschikte is om isotopenverhoudingen precies te bepalen werden Mg, Sr en Pb isotopenverhoudingen bij lage resolutie bepaald in een 100 µg/l standaardoplossing. De verschillende isotopenverhoudingen werden simultaan bepaald aan de hand van een B-scan zodat de magneet gedurende het achtereenvolgens meten van Mg, Sr en Pb telkens verplicht werd zich op een nieuwe evenwichtswaarde in te stellen. Indien een isotopenverhouding van slechts 1 element gemeten zou worden, blijft de magneetmassa immers steeds op dezelfde waarde en is de snelheid van een B-scan analoog aan die van een E-scan.

Daarnaast werden deze isotopenverhoudingen afzonderlijk bepaald aan de hand van een E-scan omdat in dit geval het scangebied beperkt is tot $m + 0,3$ m (met m de massa overeenkomend met de magneetinstelling). De resultaten van dit experiment zijn samengevat in Tabel 3.16.

Tabel 3.16: Invloed van de scanmethode op de precisie van Mg, Sr en Pb isotopenverhoudingen.

scan-methode	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
B-scan	0,7177	0,51	0,04	2,168	0,39	0,03
E-scan	0,7230	0,07	0,04	2,163	0,05	0,03
scan-methode	$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson	$^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$	RSD% experiment	RSD% Poisson
B-scan	0,1686	0,50	0,05	0,0914	0,85	0,05
E-scan	0,1598	0,15	0,05	0,1364	0,13	0,05

Tabel 3.17: Samenvatting van de geoptimaliseerde instrumentele parameters en meetcondities.

parameter	zonder 'guard electrode'		met 'guard electrode'	
	R = 300	R = 3000	R = 300	R = 3000
Rf vermogen (W)	1200	1200	1200	1200
dragergasdebiet (l/min)	0,85 – 0,95	0,85 – 0,95	1,15 – 1,35	1,15 – 1,35
monsterdebiet (l/min)	1 – 1,2	1 – 1,2	1 – 1,2	1 – 1,2
verstuiverkamertemp ($^{\circ}\text{C}$)	4	4	4	4
verblijftijd/datapunt (ms)	1 – 2	1 – 2	1 – 2	1 – 2
massavenster (%)	5 – 20	5	5 – 20	5
aantal datapunten/peik	50 – 100	50 – 100	50 – 100	50 – 100
meetduur (s)	60 – 120	60 – 120	60 – 120	60 – 120
aantal metingen	10	10	10	10
concentratie ($\mu\text{g/l}$)	100	500	10	200
scanmethode	E-scan	E-scan	E-scan	E-scan

Op basis van een F-test kon besloten worden dat elektrisch scannen in vergelijking met magnetisch scannen aanleiding geeft tot een significante verbetering van de precisie. Dit is vanzelfsprekend te wijten aan de hoge snelheid waarmee het massagebied of een gedeelte ervan elektrisch gescand kan worden. Bij het magnetisch scannen gaat immers relatief veel tijd verloren door de noodzakelijke 'settling' tijd van de magneet.

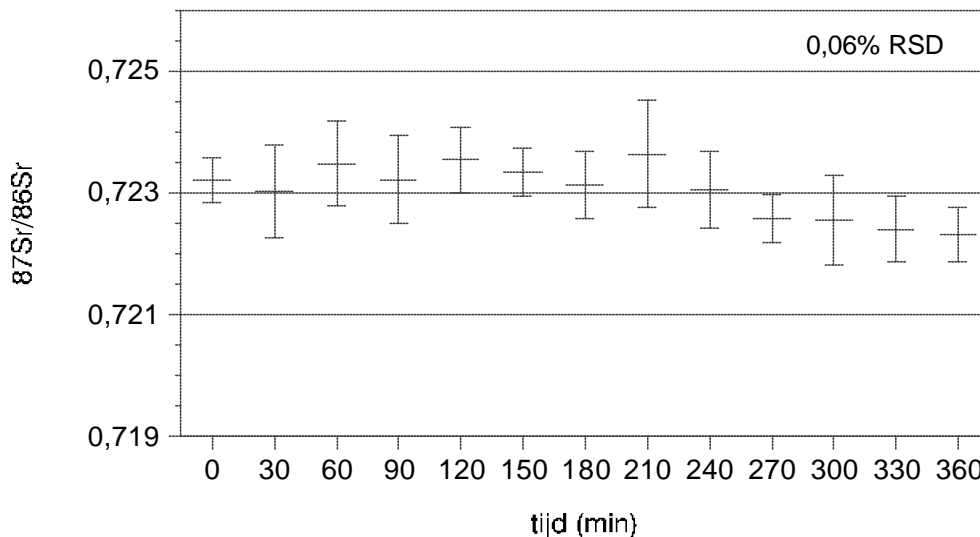
In Tabel 3.17 worden de geoptimaliseerde omstandigheden voor de bepaling van isotopenverhoudingen bij de twee resolutie-instellingen samengevat. De instellingen van de verblijftijd per datapunt en het massavenster hebben een belangrijke invloed op de precisie. Daarnaast is een voldoende lange meetduur (telstatistiek) en het gebruik van een E-scan vereist.

3.2.5.4 Evaluatie van de langetermijnstabiliteit

Bij de studie van de stabiliteit van isotopenverhoudingen wordt onderscheid gemaakt tussen korte- en langetermijnstabiliteit. Onder kortetermijnstabiliteit wordt 10 (10 x 1 min) tot 20 (10 x 2 min) min verstaan, terwijl onder langetermijnstabiliteit een periode van circa 6 uur, representatief voor een meetsessie van isotopenverhoudingen, wordt verstaan. De kortetermijnstabiliteit werd uitvoerig behandeld in de vorige paragrafen. De langetermijnstabiliteit wordt in belangrijke mate beïnvloed door massaafhankelijke signaaldrift en door instabiliteit van de massaschaalkalibratie (voornamelijk bij $R = 3000$).

De langetermijnstabiliteit werd bij de twee resolutie-instellingen, $R = 300$ en $R = 3000$, respectievelijk via de bepaling van Sr en Mg isotopenverhoudingen nagegaan. Mg en Sr isotopenverhoudingen werden vijf maal opeenvolgend gedurende 1 min gemeten in een standaardoplossing en deze bepaling werd om het half uur herhaald (Figuren 3.7 en 3.8).

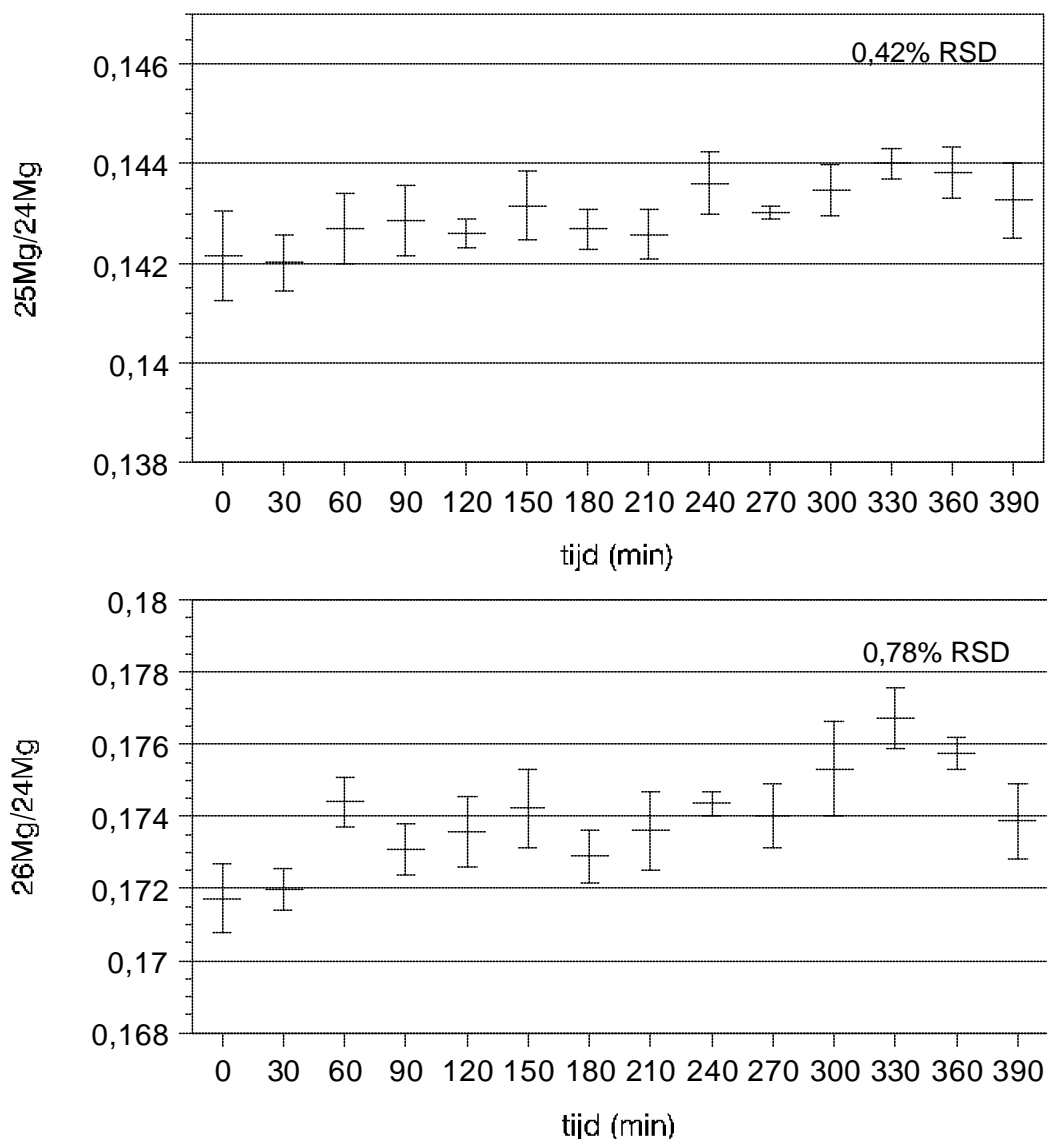
Niettegenstaande de relatief geringe stabiliteit van de ionsignalen bij de 'Element' (0,1 – 1% RSD) is de langetermijnstabiliteit van Sr isotopenverhoudingen bij $R = 300$, 0,06% RSD, uitstekend. Er is slechts 0,2% verschil tussen de hoogste en laagste isotopenverhouding over een periode van 6 uur en maximaal 0,08% verschil tussen twee opeenvolgend gemeten isotopenverhoudingen. Desalniettemin zal de massadiscriminatie correctiefactor regelmatig bepaald worden bij meting van echte monsters (zie 4.5.2).



Figuur 3.7: Langetermijnstabiliteit voor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen (1s onzekerheden).

De langetermijnstabiliteit voor Mg isotopenverhoudingen bij $R = 3000$ daarentegen is slechter, respectievelijk 0,42% en 0,78% RSD voor $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$. Dit is in eerste instantie te wijten aan het feit dat isotopenverhoudingen minder precies bepaald kunnen worden bij $R = 3000$. Daarnaast kunnen kleine verschuivingen van de massaschaalkalibratie de stabiliteit ongunstig beïnvloeden. Het verschil tussen de hoogste en laagste isotopenverhouding over een periode van 6 uur is hier opgelopen tot respectievelijk 1,4 en 2,8% voor $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, terwijl het maximaal verschil tussen twee opeenvolgend gemeten isotopenverhoudingen in dit geval respectievelijk 0,7 en 0,4% bedraagt voor $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$. Om deze redenen is het bij $R = 3000$ van primordiaal belang de correctiefactor voor massadiscriminatie voor elk individueel monster afzonderlijk te bepalen.

In sommige gevallen waren deze kalibratieverschuivingen relatief groot (0,001 – 0,005 amu) en verschillend voor de drie Mg isotopen. Dit resulteerde in een uitermate slechte stabiliteit, typisch 2 – 20% RSD in het geval van Mg isotopenverhoudingen, waardoor onbruikbare resultaten bekomen werden en herkalibratie van de volledige massaschaal nodig was.



Figuur 3.8: Langetermijnstabiliteit voor $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopen-verhoudingen (1s onzekerheden).

3.2.6 Optimalisatie van quadrapool ICPMS

Omdat de 'Elan 5000' reeds grondig geoptimaliseerd werd voor het bepalen van Pb isotopenverhoudingen [Devos W., 1996], wordt de optimalisatie aan de hand van Sr isotopenverhoudingen hier slechts bondig beschreven. Parameters die de gevoeligheid beïnvloeden, zoals bijvoorbeeld gasdebieten, Rf vermogen, toortspositie, pompsnelheid en lensinstellingen werden geoptimaliseerd in functie van een maximale signaalintensiteit. Om de meetcondities te optimaliseren werden

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen 10 maal na elkaar gemeten in een 100 $\mu\text{g/l}$ Sr standaardoplossing en werd de bijhorende %RSD berekend en geëvalueerd. De optimalisatiestrategie bestaat erin telkens één parameter te variëren terwijl andere meetparameters op een constante waarde ingesteld worden.

Om de invloed van de scansnelheid op de precisie na te gaan werd de verblijftijd per datapunt gevarieerd tussen 10 en 500 ms (10, 30, 50, 100, 200 en 500 ms) terwijl de meettijd constant werd gehouden op 2 min. Zoals eerder reeds vermeld is het van groot belang de scansnelheid voldoende hoog te kiezen om signaalfluctuaties uit te schakelen. In de literatuur [Denoyer E.R., 1994] wordt gesteld dat 30 ms verblijftijd per datapunt optimaal is voor het bepalen van isotopenverhoudingen omdat deze waarde een compromis is tussen enerzijds een voldoende hoge scansnelheid en anderzijds een efficiënt gebruik van de meettijd (hoge verhouding meettijd tot 'settling' tijd). Belangrijk echter is dat in dit werk een verdere verlaging van de verblijftijd per datapunt van 30 naar 10 ms een bijkomende, weliswaar kleine verbetering (factor 1,2) van de precisie met zich meebracht. Om deze reden werd besloten om 10ms als optimale verblijftijd per datapunt te selecteren.

De invloed van de totale meettijd op de precisie werd nagegaan door de %RSD te berekenen en te evalueren bij 5, 15, 30, 60 en 150 s meettijd per isotoop en per scan. De precisie verbetert sterk wanneer de meettijd per isotoop en per scan verhoogd wordt, hetgeen te wijten is aan het verhoogd aantal geaccumuleerde tellen. Als compromiswaarde werd 45 s geselecteerd omdat een langere meetduur de precisie niet significant verbetert en omdat de duur van een meting op deze manier aanvaardbaar blijft.

Tenslotte gaf een verhoging van het aantal datapunten per piek van 1 naar 5 (bij een constante meettijd van 2 min en een verblijftijd per datapunt van 10 ms) zoals verwacht geen aanleiding tot een betere precisie [Longerich H.P., 1996].

Onder geoptimaliseerde omstandigheden was het mogelijk $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen te bepalen met een precisie van typisch 0,1 – 0,2% RSD.

Referenties

[Appelblad P.K., 2001]

Appelblad P.K., Rodushkin I. en Baxter D.C., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 2911.

[Begley I.S., 1994]

Begley I.S., Sharp B.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 171.

[Crain J.S., 1989]

Crain J.S., Houk R.S. en Eckles D.E., *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 606.

[Denoyer E.R., 1994]

Denoyer E.R., *At. Spectrosc.*, **1994**, 15, 7.

[Devos W., 1996]

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

[Dziewatkoski M.P., 1996]

Dziewatkoski M.P., Daniels L.B., en Olesik J.W., *Anal. Chem.*, **1996**, 68, 1101.

[Eurachem, 1999]

Eurachem, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Draft Eurachem Workshop, **1999**, Helsinki, Finland.

[French J.B., 1994]

French J.B., Etkin B. en Jongh R., *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 685.

[Gray A.L., 1994]

Gray A.L., Williams J.G., Ince A.T. en Liezers M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 1179.

[Hobbs S.E., 1992]

Hobbs S.E. en Olesik J.W., *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 274.

[ISO, 1993]

ISO, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ed. ISO, **1993**, Genève, Zwitserland.

[Longerich H.P., 1996]

Longerich H.P., Jackson S.E. en Günther D., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, 11, 899.

[Koirtyohann S.R., 1994]

Koirtyohann S.R., *Spectrochim. Acta Part B*, **1994**, 49, 1305.

[Miller J.C., 1993]

Miller J.C. en Miller J.N., in *Statistics for Analytical Chemistry*, ed. R.A. Chalmers en M. Masson, **1993**, Ellis Horwood, Prentice Hall, New York, USA, 33– 50.

[Olesik J.W., 1991]

Olesik J.W., *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 12A.

[Pollmann D., 1994]

Pollmann D., Pilger C., Hergenröder R., Leis F., Tschöpel P. en Broekaert J.A.C., *Spectrochim. Acta Part B.*, **1994**, 49, 683.

[Sharp B.L., 1988]

Sharp B.L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1988**, 3, 613 en 939.

[Vanhaecke F., 1993]

Vanhaecke F., Dams R. en Vandecasteele C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 8, 433.

**Spectrale en niet-
spectrale
interferenties,
dode tijd en
massadiscriminatie**

4.1 Inleiding

Om isotopenverhoudingen accuraat te kunnen bepalen dienen de desbetreffende isotopen vanzelfsprekend interferentievrij gemeten te kunnen worden. Daarnaast dient ook nog gecorrigeerd te worden voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem en voor massadiscriminatie. Eénmaal alle nodige correcties uitgevoerd, wordt de accuratesse enkel nog gelimiteerd door de bereikbare precisie. In dit hoofdstuk zal dieper ingegaan worden op de verschillende foutenbronnen en het optreden van spectrale en niet-spectrale interferenties.

4.2 Blancocorrectie

In dit werk werden de gemeten signaalintensiteiten steeds gecorrigeerd voor de bijdrage van de achtergrond. De correctie bestaat erin een blanco-oplossing te meten die de volledige monstervoorbereiding doorlopen heeft en de blanco-signalen af te trekken van de overeenkomstige analietsignalen. Deze correctie omvat zowel de bijdrage van de continue achtergrond (fotonen, verstrooide ionen, elektrische ruis en ontladingen in de detector) en geheugeneffecten als de bijdrage van reagentia. Doordat bij sector veld massaspectrometers de ionen een cirkelvormige baan afleggen wordt een achtergrondintensiteit van slechts 0,1 tot 0,2 tellen/s bereikt. Bij quadrupoolmassaspectrometers is een fotonstop aanwezig en wordt de detector niet op de as van de massaspectrometer geplaatst, hetgeen de instrumentele achtergrond bij de meest recente toestellen (HP 4500, Elan 6000, ...) reduceert tot = 2 tellen/s. Tenslotte kan nog vermeld worden dat geheugeneffecten vermeden werden door minstens 3 min te spoelen met verdund HNO_3 (0,14 M) of verdund HCl (0,1 M) en 1 min met de nieuw te meten oplossing vooraleer met de eigenlijke meting werd gestart.

4.3 Spectrale en niet-spectrale interferenties

4.3.1 Spectrale interferenties

Een spectrale interferentie treedt op als het signaal van een analiet niet (volledig) gescheiden kan worden van het signaal van een ander ion, waarvan de verhouding van massa tot lading slechts in beperkte mate afwijkt van die van het analietion. Een spectrale interferentie leidt dus tot een verhoging van het waargenomen analietsignaal en beïnvloedt specifiek het resultaat verkregen voor één analietion,

hetgeen leidt tot onjuiste isotopenverhoudingen. Spectrale interferenties kunnen ingedeeld worden in verschillende groepen naargelang atomaire of moleculaire species verantwoordelijk zijn voor de overlap. Isobare nucliden zijn atomaire species met hetzelfde massagetal, maar een ranggetal dat verschilt van dat van het analietion. Voorbeelden van onderling interfererende nucliden zijn $^{40}\text{Ar}^+ / ^{40}\text{Ca}^+$, $^{87}\text{Rb}^+ / ^{87}\text{Sr}^+$ en $^{144}\text{Sm}^+ / ^{144}\text{Nd}^+$. Daarnaast zijn er de dubbel geladen atomaire species die vooral voor de makkelijk ioniseerbare aardalkalimetalen voorkomen, zoals bijvoorbeeld Sr^{2+} en Ba^{2+} . Wat de moleculaire species betreft dient onderscheid gemaakt te worden tussen drie verschillende groepen. Enerzijds zijn er de Ar-bevattende moleculaire species zoals bijvoorbeeld ArO^+ , Ar_2^+ , ArCl^+ , ArCu^+ en ArNa^+ . Daarnaast zijn er oxide- en hydroxide- moleculaire species waarvan de stabiliteit en het voorkomen afhangen van de bindingsenergie met zuurstof. Voorbeelden zijn RbO^+ , SrO^+ , BaOH^+ en MgOH^+ . Tenslotte zijn er nog moleculaire species gevormd uit matrixelementen waarbij de matrixconcentratie en de ionisatie-energie bepalen in welke mate ze voorkomen [Reed N.M., 1994]. Een voorbeeld is de vorming van NaCl^+ bij de analyse van zeewater.

Door de jaren heen is veel aandacht besteed aan het optreden van spectrale interferenties alsook aan de plaats van het ontstaan van deze interferenties. Niettegenstaande verschillende publicaties elkaar in min of meerdere mate tegenspreken kunnen toch enkele algemene conclusies getrokken worden. Zo worden moleculaire (oxide-)ionen niet noodzakelijk in het plasma afgebroken, ze kunnen er zelfs in ontstaan, namelijk aan de rand van aërosoldruppeltjes tijdens het transport doorheen het plasma [Tanner S.D., 1993]. Daarnaast kunnen polyatomaire ionen ontstaan aan de koude grenslaag van de interface [Kim Y.S., 1990] en door condensatiereacties na plasma-extractie [Togashi H., 1992].

In de meeste gevallen kunnen bij sector veld ICPMS spectrale interferenties geëlimineerd worden door het aanwenden van een hogere resolutie-instelling ($R = 3000$ of 7500). Deze resolutie-instellingen zijn zodanig gekozen dat ze een compromis vormen tussen enerzijds eliminatie van de belangrijkste interferenties en anderzijds het behoud van een redelijke transmissie [Giessmann U., 1994]. Er dient echter wel rekening gehouden te worden met het feit dat isobare- en enkele (hydr)oxide interferenties een resolutie vereisen van meer dan 10000 tot enkele 1000000 zodat een andere oplossing gezocht dient te worden ter eliminatie van dit soort interferenties.

In de loop der jaren werden diverse technieken en/of methodes ontwikkeld ter reductie of eliminatie van spectrale interferenties. Een aantal hiervan worden ook in dit werk toegepast. Matrix matching van blanco- en standaardoplossingen [Borisov O.V., 1997] en mathematische correctie steunend op gekende en constante isotopische abundanties [Van den Broeck K., 1998; Gomez M.B., 2000] bieden de mogelijkheid te corrigeren voor spectrale interferenties. Mathematische correctie voor isobare interferenties wordt in hoofdstuk 5 van dit werk toegepast.

Afscheiding door middel van solventextractie of chromatografie biedt de mogelijkheid om interferentieveroorzakende (matrix)elementen te verwijderen [Kumagai H., 1998; Muller M., 2000]. Een voorbeeld is de scheiding van het isobaar interfererende Rb van Sr door middel van kationenuitwisselingschromatografie met het oog op een accurate bepaling de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding (zie hoofdstuk 5).

Daarnaast bestaat ook de mogelijkheid om alternatieve monsterintroductionsystemen aan te wenden ter eliminatie van spectrale interferenties. Bij elektrothermische vervluchtiging (ETV) wordt via een tussenliggende verassingsstap ongewenst matrixmateriaal verwijderd vóór de eigenlijke vervluchtiging en analyse [Vanhaecke F., 2000, (1); Bettinelli M., 2000]. Door het aanwenden van gemengde gasplasma's waarbij N_2 , Xe , H_2 of CH_4 toegevoegd worden aan het Ar kunnen storende moleculaire ionen zoals bijvoorbeeld ClO^+ (interfereert met de bepaling van V) en ArCl^+ (interfereert met de bepaling van As) sterk gereduceerd worden [Evans E.H., 1990]. Alternatieven voor Ar zoals He als plasmagas beletten de vorming van Ar-bevattende moleculaire ionen maar de vorming van een stabiel plasma met geschikte dimensies is minder vanzelfsprekend en bovendien is He (althans in Europa) beduidend duurder dan Ar. Voor vloeibare monsters kan het gebruik van een membraandesolvatator een belangrijke reductie betekenen van verschillende moleculaire ionen zoals oxides en hydroxides [Köllensperger G., 2000; Prohaska T., 2000]. Het aanwenden van een zogenaamd 'cool' plasma reduceert het voorkomen van Ar-houdende ionen [Vanhaecke F., 2000, (2)] in belangrijke mate, hetgeen bijvoorbeeld van belang kan zijn voor de bepaling van Fe omdat op deze manier de vorming van ArO^+ en ArN^+ praktisch volledig gereduceerd kan worden [Huang L.S., 2001]. In dit werk werden 'cool' plasma condities gebruikt bij de bepaling van Mg en Fe isotopenverhoudingen (zie hoofdstuk 6). Een relatief recent geïntroduceerde techniek betreft de 'collision cell', deze bestaat uit een Rf hexapool of octopool die geplaatst wordt tussen interface en analysator en die in staat is de intense Ar^+ bundel

in grote mate te elimineren door reactie met H_2 hetgeen tot een drastische reductie van de vorming van ArO^+ , ArH^+ ,... leidt [Becker J.S., 2000; Boulyga S.F., 2000]. Tenslotte kan nog de dynamische reactie cel (DRC) vermeld worden. Deze bestaat uit een quadrupool ICP massaspectrometer waarin een kleine hoeveelheid van een reactief gas zoals H_2 , NH_3 , CH_4 of O_2 wordt binnengeleid en waarbij selectieve chemische reacties in de gasfase ervoor zorgen dat bepaalde interferenties geëlimineerd worden [Hattendorf B., 2000; Tanner S.D., 2000]. Deze techniek werd in dit werk aangewend voor de directe bepaling van de $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopenverhouding in gesteentemonsters (zie hoofdstuk 5).

4.3.2 Niet-spectrale interferenties

Men spreekt van niet-spectrale interferenties of matrixeffecten indien signaalbeïnvloeding (signaalonderdrukking of –verhoging) optreedt die veroorzaakt wordt door de matrix. In principe worden alle analietsignalen beïnvloed door het optreden van niet-spectrale interferenties, zij het niet in gelijke mate. Meestal wordt echter wel een continue variatie van de signaalbeïnvloeding in functie van het massagetal van het analiet waargenomen, waarbij het signaal van lichtere elementen doorgaans in grotere mate beïnvloed wordt. Er is reeds uitgebreid onderzoek verricht naar de oorzaak van het optreden van matrixeffecten. In de literatuur worden verschillende mechanismen geformuleerd [Olivares J.A., 1986; Grégoire D.C., 1987; Tan S.H., 1987; Kim Y.S., 1990; Vanhaecke F., 1993], maar geen enkel kan alle waargenomen verschijnselen verklaren. Algemeen wordt aangenomen dat verschillende (soms tegengestelde) mechanismen tegelijkertijd werkzaam zijn. Bovendien leidt een verdunning van het monster steeds tot een vermindering van matrixeffecten. Niettegenstaande de invloed van matrixeffecten op gemeten isotopenverhoudingen uiterst gering is, wordt in de literatuur toch melding gemaakt van een matrix-afhankelijkheid van de massadiscriminatie en dit vooral voor lichte ionen [Ketterer M.E, 1991; Grégoire D.C., 1996]. Dit gedrag wordt in paragraaf 4.5.2 in meer detail besproken.

4.4 De dode tijd van het detectiesysteem

Voor een accurate bepaling van isotopenverhoudingen is steeds een correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem noodzakelijk. Telkens wanneer een ion een

elektronenpuls genereert in de detector volgt een korte periode (enkele tientallen ns) waarbinnen het detectiesysteem geen ander ion kan detecteren. Gedurende deze korte periode is het detectiesysteem als het ware dood voor invallende ionen, men spreekt daarom over de dode tijd van een detectiesysteem. Wanneer I_w de gemeten telkadans (aantal tellen per seconde) is en τ de dode tijd van de detector (in s), dan geldt voor de echte telkadans I_e [Knoll G.F., 2000] :

$$I_e = I_w / (1 - I_w \cdot \tau)$$

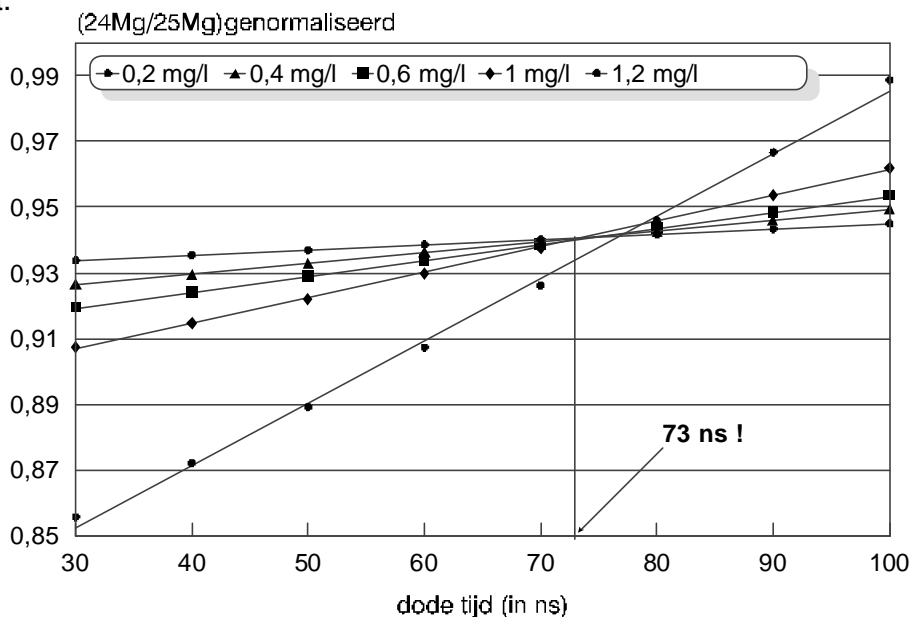
Uit deze formule is duidelijk dat het dode tijd effect belangrijker wordt naarmate de gemeten telkadans toeneemt. Dit kan best geïllustreerd worden aan de hand van een voorbeeld. Veronderstel het hypothetische geval waarbij voor twee isotopen respectievelijk 100000 en 500000 tellen per seconde gemeten worden bij een dode tijd van 0 ns en dat bovendien gecorrigeerd is voor massadiscriminatie. Bij een dode tijd van 40 en 50 ns wordt dan een isotopenverhouding van respectievelijk 5,0816 en 5,1025 bekomen. Het verschil tussen deze twee isotopenverhoudingen bedraagt in dit geval 0,4%, wat significant hoger is dan de bereikbare precisie. Om deze reden is een accurate correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem van primordiaal belang, zeker in die gevallen waarin het verschil in abundantie tussen beide isotopen groot is.

4.4.1 Experimentele bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem

Er bestaan verschillende manieren om de dode tijd van een detectiesysteem experimenteel te bepalen [Nelms S.M., 2001]. De in dit werk gebruikte methode [Russ III G.P., 1989] bestaat erin voor een aantal standaarden met verschillende concentraties een isotopenverhouding, voldoende sterk verschillend van 1, te meten en de resultaten te verwerken zoals geïllustreerd in Figuur 4.1.

In de ordinaat wordt de genormaliseerde (verhouding gemeten tot echte) isotopenverhouding uitgezet, terwijl de voor de dode tijd gebruikte correctiewaarde in de abscis wordt uitgezet. Hoe groter de concentratie van een gegeven standaard is, hoe belangrijker het dode tijd effect en hoe steiler de bekomen lijn of curve zal zijn. De verschillende lijnen of curves, geassocieerd met de verschillende standaarden, zullen elkaar in het ideale geval snijden in één welbepaald punt. Projectie van dit

punt op abscis levert de experimenteel bepaalde dode tijd, in dit geval 73 ns. In de praktijk gebeurt het echter vaak dat door experimentele onzekerheid de verschillende rechten elkaar in verschillende punten snijden. Men neemt dan het gemiddelde van de verschillende snijpunten (na verwerping van eventuele uitbijters) en berekent de overeenkomstige standaardafwijking. Deze standaardafwijking kan gebruikt worden om de bijdrage tot de totale onzekerheid te bepalen (zie 3.2.4). Uit de figuur kan bovendien een schatting gemaakt worden van de mate waarin massadiscriminatie optreedt, aangezien bij het snijpunt de gemeten isotopenverhouding gecorrigeerd is voor de juiste dode tijd. In het geval van Figuur 4.1 bedraagt de massadiscriminatie 6% per massa-eenheid aangezien $(^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg})_{\text{genormaliseerd}}$ 0,94 bedraagt bij het snijpunt.



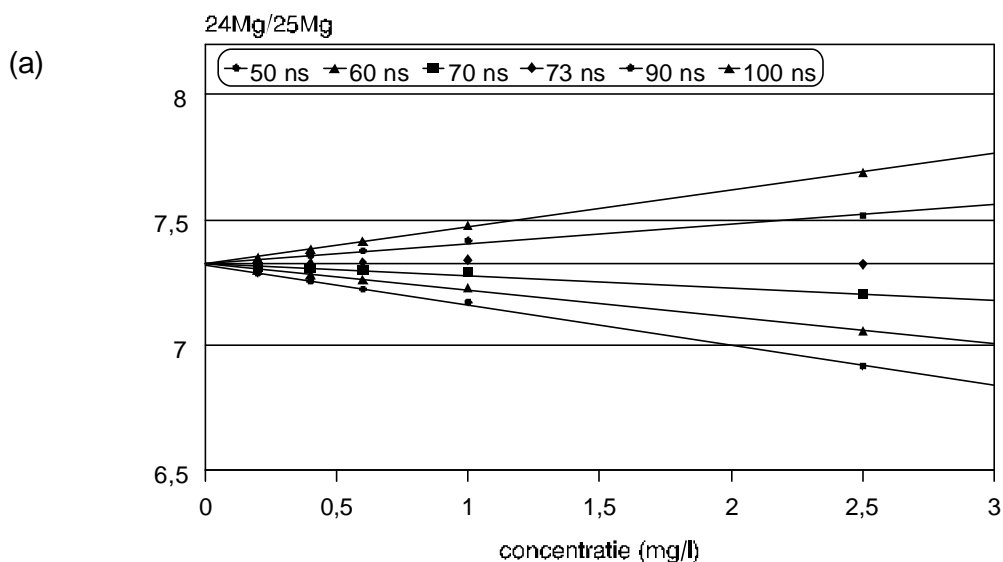
Figuur 4.1: Experimentele bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem aan de hand van $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen.

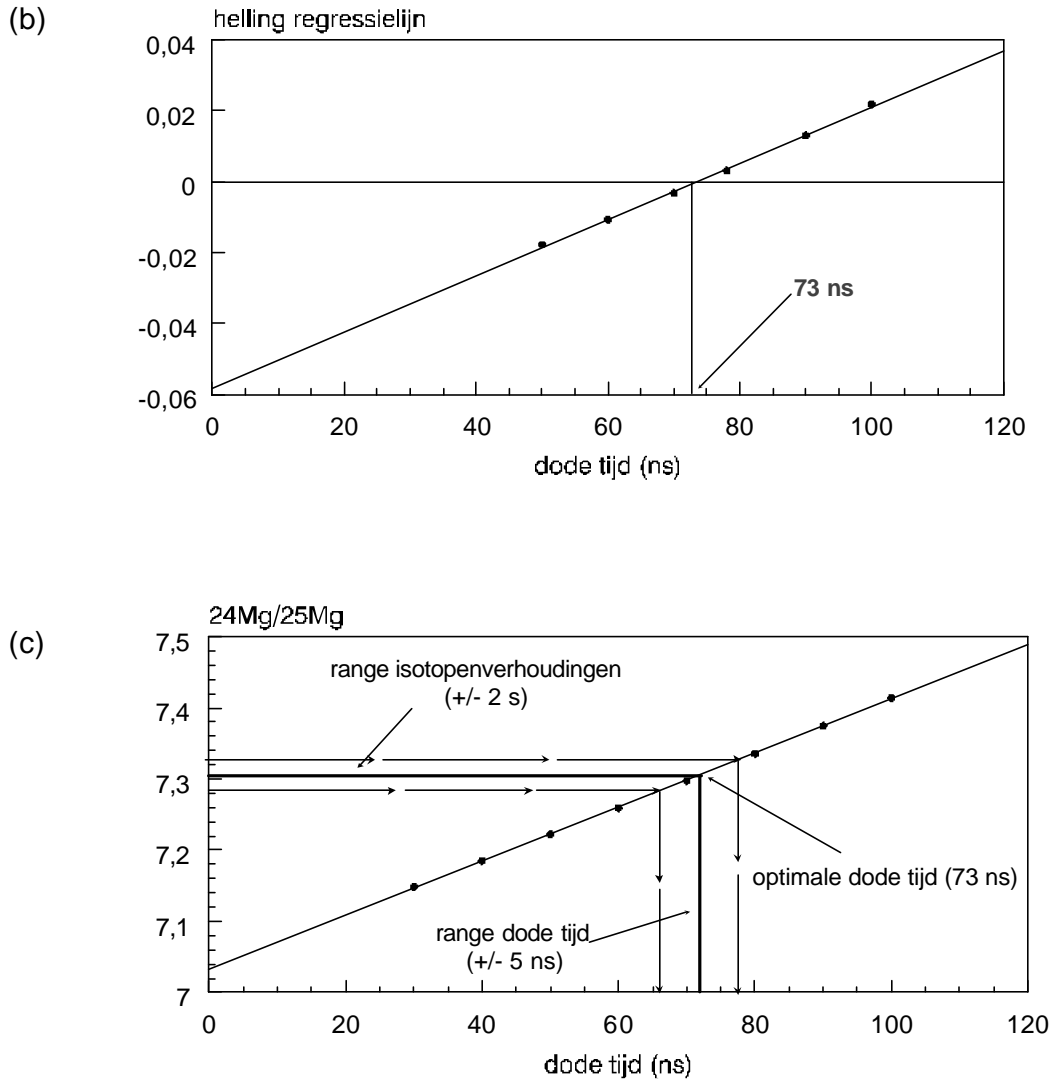
Tenslotte dient nog gewezen te worden op het optreden van 'sag'. 'Sag' leidt tot een significante toename van de experimenteel bepaalde dode tijd bij een hoge telkadans of concentratie. Bij een elektronenvermenigvuldiger die in de 'pulse counting mode' werkt, dient de amplitude van de elektronenpuls immers boven een bepaald discriminatorniveau gelegen te zijn om gedetecteerd te worden en niet als ruis beschouwd te worden. Nu is het zo dat boven een bepaald kritisch niveau inzake telkadans, de versterking van een elektronenvermenigvuldiger afneemt met het aantal per tijdseenheid invallende deeltjes [Kurz E.A., 1979]. Dit betekent dat, bij een

hoge telkadans een stijgend aantal pulsen beneden het discriminatorniveau gelegen is en niet gedetecteerd worden, hetgeen het optreden van 'sag' verklaart. In Figuur 4.1 wordt 'sag' waargenomen bij een concentratie van 1,2 mg/l.

Een alternatieve, weliswaar veel minder gebruikte methode om de dode tijd van het detectiesysteem experimenteel te bepalen wordt voorgesteld in Figuur 4.2.a [Koirtyhann S.R., 1994; Quérel C.R., 2000]. Bij deze methode wordt de gemeten (of genormaliseerde) isotopenverhouding uitgezet in functie van de concentratie bij verschillende waarden van de dode tijd. De optimale correctiewaarde voor de dode tijd wordt bekomen wanneer de regressielijn in Figuur 4.2.a horizontaal is. Het is echter moeilijk om in dit geval de correcte dode tijd visueel af te leiden. Om deze reden wordt de helling van de regressielijnen uit figuur 4.2.a uitgezet in functie van de dode tijd (Figuur 4.2.b). Uit deze grafiek kan onmiddellijk de correcte dode tijd afgelezen worden uit het snijpunt van de bekomen rechte met de abscis.

Om de onzekerheid op de bekomen waarde te bepalen gaat men in dit geval als volgt te werk. In eerste instantie wordt voor de verschillende standaarden (concentraties) de isotopenverhouding ($^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ in Figuur 4.2) berekend bij de juiste dode tijd. Vervolgens wordt het gemiddelde en de bijhorende standaardafwijking van de bekomen isotopenverhoudingen berekend en aangewend om de onzekerheid op de dode tijd grafisch te bepalen zoals geïllustreerd in Figuur 4.2.c. Hierbij wordt voor een bepaalde standaard de gemiddelde isotopenverhouding en 2s onzekerheid via de ordinaat op de figuur geprojecteerd. De snijpunten met de kalibratiecurve worden vervolgens op de abscis geprojecteerd en leveren de onzekerheid op de dode tijd, in dit geval 73 ± 5 ns.





Figuur 4.2: Alternatieve methode voor de bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem aan de hand van $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen: (a) $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ versus concentratie, (b) helling van de regressielijnen versus dode tijd en (c) bepaling van de onzekerheid op de dode tijd.

De tot nu toe beschreven methodes zijn eenvoudig en snel, maar houden geen rekening met het optreden van kleine veranderingen in de hoeveelheid massadiscriminatie gedurende een meting (zie 4.5). De hierna besproken methode corrigeert hiervoor maar is complexer en vereist het meten van drie in plaats van twee isotopen. Om deze methode te kunnen toepassen dienen bovendien twee van de drie isotopen even abundant te zijn en dient de verhouding van de derde isotoop

tot de twee gelijk abundante isotopen tussen 0,01 en 0,05 gelegen te zijn [*Held A., 1999*]. Pb voldoet aan deze voorwaarden in het referentiemateriaal NIST SRM 982 (^{204}Pb : 1,0912%; ^{206}Pb : 40,089%; ^{207}Pb : 18,7244% en ^{208}Pb : 40,0954%). Bij meting van dit referentiemateriaal worden $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ beïnvloed door de dode tijd van het detectiesysteem en massadiscriminatie. $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ daarentegen wordt enkel beïnvloed door het optreden van massadiscriminatie. Ook deze methode vereist het meten van een aantal standaarden met verschillende concentratie. Bij elke standaard wordt $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ gebruikt om $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ te corrigeren voor massadiscriminatie. Tenslotte worden de genormaliseerde en voor massadiscriminatie gecorrigeerde $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen respectievelijk uitgezet in functie van de telkadans van ^{206}Pb en ^{208}Pb . Uit de helling van de best passende rechte kan de dode tijd berekend worden:

$$\tau \text{ (s)} = \text{helling rechte} / [(^{204}\text{Pb}/^{206} \text{ of } ^{208}\text{Pb})_{\text{echt}} - 1]$$

Wanneer de genormaliseerde isotopenverhoudingen opnieuw berekend worden op basis van de bekomen waarde voor de dode tijd en op dezelfde manier uitgezet worden, zou de nieuwe best passende rechte in principe horizontaal moeten zijn. Indien dit niet het geval is, kan de bepaling nog verfijnd worden door een lichtjes verschillende dode tijd in te geven, de opnieuw berekende genormaliseerde verhoudingen nogmaals uit te zetten, enzovoort, tot een horizontale rechte bekomen wordt. De onzekerheid op de helling van de best passende rechte bepaalt de uiteindelijke onzekerheid op de dode tijd.

Een laatste methode vereist de meting van slechts één standaard [*Elan 6000 Software Manual, 1999*]. Het analietsignaal wordt bij verschillende instellingen van de extractielens, zowel in de 'counting' als in de 'analog mode' gemeten en herrekend voor verschillende waarden van de dode tijd. Voor elke waarde van de dode tijd wordt vervolgens het signaal van de 'analog mode' in functie van dat van de 'counting mode' uitgezet en de bijhorende correlatie-coëfficiënt berekend. De optimale dode tijd is het gemiddelde van alle waarden waarvan de correlatie-coëfficiënt dicht bij 1 ligt en constant is tot op het zesde cijfer na de komma. De bijhorende standaardafwijking op het gemiddelde kan beschouwd worden als een maat voor de onzekerheid.

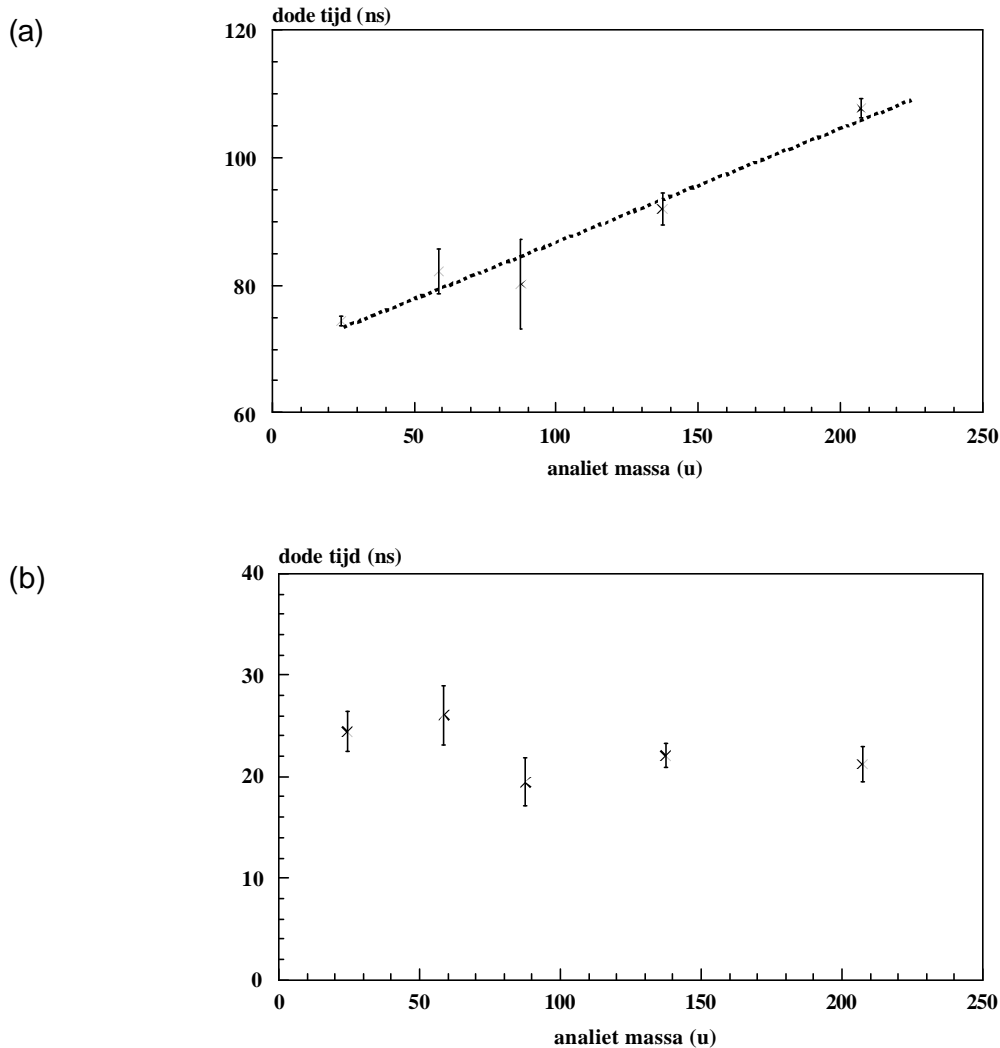
4.4.2 Massa-afhankelijkheid van de experimentele bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem

In de meeste gevallen wordt de dode tijd van een ICPMS toestel bepaald aan de hand van een isotopenverhouding van slechts één element en wordt impliciet aangenomen dat de bepaling via isotopenverhoudingen van andere elementen analoge resultaten geeft. Om deze veronderstelling na te gaan werd onderzocht of de resultaten van de experimentele bepaling van de dode tijd aan de hand van isotopenverhoudingen van elementen, verspreid over het volledige massabereik al dan niet analoog waren [Vanhaecke F., 1998]. De dode tijd van de detectiesystemen van de Elan 5000 en de Element werd bepaald aan de hand van $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$, $^{58}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, $^{137}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ en $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen, gebruik makend van de eerste methode die in paragraaf 4.4.1 beschreven werd [Russ III G.P., 1989]. Het detectiesysteem van de Elan 5000 is een elektronenvermenigvuldiger van het posthoornvormige continue 'channeltron' type, terwijl het detectiesysteem van de Element een secundaire elektronenvermenigvuldiger is die is uitgerust met een conversiedynode en een reeks discrete dynodes (zie 2.7). Voor elk van de beschouwde elementen werd een vijftal standaardoplossingen gemeten en er werd steeds voor gezorgd dat de telkadans voor de meest abundante isotoop in de meest geconcentreerde oplossing minstens 10^6 tellen per seconde bedroeg.

De isotopische samenstelling van Mg, Ni en Ba is constant in de natuur. Voor deze elementen werd gebruik gemaakt van commercieel beschikbare ICP standaarden (1 g/l, Alfa Johnson-Matthey GmbH, Karlsruhe, Duitsland). Alhoewel de isotopische samenstelling van Sr kan variëren in de natuur, als gevolg van het β^- verval van ^{87}Rb naar ^{87}Sr , is de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ isotopenverhouding steeds constant en kan ook in dit geval gebruik gemaakt worden van een commerciële ICP standaardoplossing. De exacte isotopische abundanties van deze elementen kunnen in de literatuur teruggevonden worden [Rosman K.J.R., 1999]. Voor Pb daarentegen werd, als gevolg van isotopische variaties in de natuur, gebruik gemaakt van het referentiemateriaal SRM 981 (NIST, Washington DC, USA) waarin de verschillende isotopische abundanties gecertificeerd zijn.

De resultaten van het experiment voor de Elan 5000 en de Element zijn respectievelijk samengevat in de Figuren 4.3 (a) en (b). Uit een vergelijking van deze grafieken blijkt onmiddellijk dat er een fundamenteel verschil bestaat tussen de twee toestellen. Voor de Element is de experimenteel bepaalde dode tijd van het

detectiesysteem binnen de experimentele onzekerheid constant over het volledige massabereik, terwijl er voor de Elan 5000 een sterke massa-afhankelijkheid bestaat.



Figuur 4.3: Variatie van de gemeten dode tijd in functie van de analietmassa voor (a) een Elan 5000 quadrupool ICP massaspectrometer uitgerust, met een 'Channeltron' continue dynode elektronenvermenigvuldiger en (b) een Element sector veld ICP massaspectrometer uitgerust met een conversiedynode en een secundaire elektronenvermenigvuldiger met discrete dynodes (onzekerheden weergegeven als 95% confidentie-intervallen).

De bevindingen voor de Elan 5000 werden trouwens bevestigd nadat een nieuwe detector geïnstalleerd werd. Voor de Element werden de resultaten bevestigd, door

een analoog experiment uitgevoerd op een gelijkaardig toestel aan het 'Institute of Chemistry' van de 'University of Agricultural Sciences BOKU' te Wenen (Oostenrijk). In wat volgt wordt getracht een verklaring te geven voor de bekomen resultaten. In eerste instantie wordt de waargenomen massa-afhankelijkheid voor de Elan 5000 verklaard (Figuur 4.3 (b)). Bij quadrupool ICPMS is de kinetische energie van de ionen niet constant, maar varieert ze evenredig met de massa van de ionen omdat deze gedwongen worden om te bewegen met de snelheid van de Ar-bundel. Door de aanwezigheid van een grote negatieve spanning (1,7 – 3 kV) op het ene uiteinde van de detector worden invallende ionen echter dermate versneld dat de oorspronkelijke massa-afhankelijke verschillen in kinetische energie tussen deze ionen verwaarloosbaar worden. Nu wordt in de literatuur gesteld dat voor ionen van constante kinetische energie, de versterking (of zogenaamde 'gain') van een 'Channeltron' elektronenvermenigvuldiger niet alleen afhankelijk is van het aantal invallende ionen per tijdseenheid, maar ook van de massa van het invallend ion [Kurz E.A., 1979; Sokol R.H., 1988]. Bovendien geldt dat bij een stijgende massa van de invallende ionen de versterking van de detector afneemt, zodat aangenomen kan worden dat voor zwaardere ionen een grotere fractie van de pulsen gediscrimineerd (output puls < discriminatorniveau) en dus niet gedetecteerd zal worden. Voor een gegeven aantal invallende ionen betekent dit dat de gemeten telkadans voor een zwaar element lager zal zijn dan voor een licht element. Omgekeerd zal voor een gegeven telkadans, het aantal ionen dat het detectoroppervlak bereikt groter zijn voor een zwaar ion in vergelijking met een licht ion. Vermits voor elk invallend ion een zekere verwerkingstijd vereist is, betekent dit dat voor zwaardere elementen de experimenteel bepaalde dode tijd derhalve groter zal zijn.

Bij de Element wordt een dergelijke massa-afhankelijkheid echter niet teruggevonden (Figuur 4.3 (a)). Bij sector veld ICPMS worden de in het ICP gevormde ionen eerst over een potentiaalverschil van circa 8 kV versneld vooraleer ze de massaspectrometer binnentreden. Uit het voorgaande volgt dat deze versnelling geen adequate verklaring is voor de vaststelling dat bij dit instrument de waargenomen dode tijd massa-onafhankelijk is. Belangrijk echter is dat de invallende ionen in dit geval eerst botsen met het oppervlak van een zogenaamde conversiedynode, waardoor secundaire elektronen ontstaan die daarna verder versneld en vermenigvuldigd worden. De versterking bij een elektronenvermenigvuldiger uitgerust met een serie discrete dynodes is echter

beduidend minder afhankelijk van de kinetische energie en snelheid van de invallende ionen [Holmes J.L., 1983] zodat voor ionen van constante kinetische energie de bepaling van de dode tijd massa-onafhankelijk is. Het gebruik van dit type detector laat met andere woorden toe om de detectie-efficiëntie voor zwaardere elementen te verhogen [CEM Handbook, 1991] (ten opzichte van detectie met een 'Channeltron' type) en leidt tevens tot een grotere levensduur van de detector omdat de invallende deeltjes elektronen zijn in plaats van ionen [Holmes J.L., 1983].

Een aanvullende test voor de verklaring van het waargenomen gedrag zou erin bestaan om de detectiesystemen van de twee toestellen te verwisselen, dit ligt echter buiten het kader van dit werk.

Uit Figuur 3.4 kan nog afgeleid worden dat de experimenteel bepaalde dode tijd voor de Element aanzienlijk lager is dan voor de Elan 5000. Dit leidt vanzelfsprekend tot kleinere telverliezen voor een gegeven telkadans waardoor de dode tijdscorrectie in dit geval minder kritisch is.

4.5 Massadiscriminatie

Nadat isotopenverhoudingen gecorrigeerd zijn voor blanco en dode tijd, dient nog gecorrigeerd te worden voor massadiscriminatie. Men spreekt van massadiscriminatie als de transmissie-efficiëntie niet voor alle ionen gelijk is, maar afhankelijk blijkt te zijn van hun massa. Massadiscriminatie kan verklaard worden door het optreden van 'space charge' [Gillson G.R., 1988] of 'nozzle separation' [Heumann K.G., 1998] effecten in de buurt van de skimmer. 'Space charge' effecten treden onmiddellijk na de opening van de skimmer op. De bundel die door de opening van de skimmer de expansiekamer verlaat bestaat uit ionen, elektronen en neutrale deeltjes. Een extractielens, die op een negatieve spanning staat, zorgt ervoor dat enkel positieve ionen geselecteerd worden en naar de rest van het elektrostatisch lenzensysteem geleid worden. Dit betekent dat de geëxtraheerde bundel reeds zeer kort na de skimmer een grote overmaat aan positieve ionen zal bevatten. Als gevolg van de compactheid van deze bundel gaan deze positieve ionen elkaar afstoten waardoor defocussing gaat optreden. De mate waarin defocussing optreedt is afhankelijk van de massa van de ionen: lichte ionen worden makkelijker van hun baan gebracht in vergelijking met zwaardere ionen. Gedefocusseerde ionen worden uit de bundel verwijderd, zodat 'space charge'

effecten een invloed hebben op de samenstelling van de geëxtraheerde bundel. Het 'nozzle separation' effect grijpt plaats in de zone tussen de toorts en de skimmer. In tegenstelling tot in de zone kort na de skimmer, zijn in de interface nog steeds neutrale deeltjes en anionen aanwezig. Niettemin worden ook in dit geval lichtere ionen of neutrale deeltjes in grotere mate gedefocusseerd (en weggepompt) in vergelijking met zwaardere, zodat beide effecten in dezelfde richting werkzaam zijn en het optreden van massadiscriminatie kunnen verklaren.

4.5.1 Correctie voor massadiscriminatie

Om accuraat te corrigeren voor massadiscriminatie, bestaan er een aantal correctieformules, die respectievelijk vertrekken van de veronderstelling dat massadiscriminatie volgens

- (i) een lineaire

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = 1 + \mathbf{dm} \cdot \mathbf{e}_{lin}$$

- (ii) een machts -

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = (1 + \mathbf{e}_{macht})^{\mathbf{dm}}$$

- of (iii) een exponentiële

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = \exp(\mathbf{dm} \cdot \mathbf{e}_{exp})$$

functie varieert met het massaverschil (\mathbf{dm}) tussen de betrokken isotopen en waarbij \mathbf{e} de massadiscriminatie per massa-eenheid voorstelt. Deze correctieformules vinden hun oorsprong in de literatuur aangaande TIMS waar ze gebruikt worden om te corrigeren voor fractionatieverschijnselen [Russell W.A., 1978; Qi-Lu, 1992]. In dit werk wordt enkel gebruik gemaakt van de lineaire correctieformule omdat de precisie van quadrupool- en sector veld ICPMS onvoldoende is om verschillen tussen de

diverse correctieformules waar te nemen. Bij multi-collector ICPMS daarentegen werd vastgesteld dat machts- en exponentiële correctieformules tot meer accurate resultaten leiden in vergelijking met de lineaire correctieformule [Taylor P.D.P., 1995]. Er bestaan drie verschillende benaderingen om te corrigeren voor massadiscriminatie. De in dit werk gebruikte methode bestaat erin om voor het onderzochte element een uitwendige standaardoplossing met gekende (invariabele natuurlijke of gecertificeerde isotopische samenstelling) isotopenverhoudingen te meten en de afwijking van het verkregen resultaat voor een bepaalde isotopenverhouding (gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem) ten opzichte van de echte isotopenverhouding te bepalen. Naderhand kan men de berekende afwijking of een daarvan afgeleide correctiefactor gebruiken om de voor reële monsters gemeten isotopenverhoudingen te corrigeren voor massadiscriminatie. In het geval van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen kan NIST SRM 987 als uitwendige standaard dienst doen. De voor massadiscriminatie gecorrigeerde $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in een monster worden dan als volgt berekend:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gemeten,monster}} \cdot \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gecertificeerd,SRM987}}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gemeten,SRM987}}}$$

waarbij $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gemeten,monster}}$ en $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gemeten,SRM987}}$ de gemeten isotopenverhoudingen (gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem) in respectievelijk het monster en de standaard zijn en $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gecertificeerd,SRM987}}$ de gecertificeerde $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding in de standaardoplossing is.

De tweede factor in het rechterlid van de vergelijking is de correctiefactor voor massadiscriminatie. Mogelijke nadelen van deze methode zijn dat de mate waarin massadiscriminatie optreedt na verloop van tijd kan veranderen en dat een eventuele invloed van de matrix van het monster niet in rekening wordt gebracht. Op deze problemen wordt teruggekomen in 4.5.2.

Een tweede methode om voor massadiscriminatie te corrigeren bestaat erin gebruik te maken van een inwendige standaard waarvan de massa slechts in geringe mate afwijkt van die van het analiet. Voor de bepaling van Zn [Roehl R., 1995] en Pb

[Ketterer M.E., 1991; Hirata T., 1996] isotopenverhoudingen kunnen bijvoorbeeld respectievelijk Ga en Tl als inwendige standaard gebruikt worden. Bij deze methode wordt de mate waarin massadiscriminatie optreedt berekend door de experimenteel bepaalde isotopenverhouding van de inwendige standaard, gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem, te vergelijken met de gecertificeerde of natuurlijke isotopenverhouding. Met behulp van de voor de inwendige standaard vastgestelde afwijking, kan men dan gemeten isotopenverhoudingen in reële monsters corrigeren. In het geval van Pb isotopenverhoudingen met Tl als inwendige standaard zien de (lineaire) correctieformules, rekening houdend met de optredende massaverschillen, er als volgt uit:

$${}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = ({}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}} \cdot \left\{ 1 - \left[\frac{2,3871}{({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{gemeten}}} - 1 \right] \right\}$$

$${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = ({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}} \cdot \left\{ 1 + 0,5 \cdot \left[\frac{2,3871}{({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{gemeten}}} - 1 \right] \right\}$$

$${}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb} = ({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}} \cdot \left\{ \frac{2,3871}{({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{gemeten}}} \right\}$$

waarbij $({}^{204}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}}$, $({}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}}$, $({}^{208}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb})_{\text{gemeten}}$ en $({}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl})_{\text{gemeten}}$ de gemeten isotopenverhoudingen in het monster zijn en 2,3871 de natuurlijke (constante) ${}^{205}\text{Tl}/{}^{203}\text{Tl}$ isotopenverhouding is.

Deze methode gaat dus intrinsiek uit van twee veronderstellingen: (i) massadiscriminatie is evenredig met het massaverschil tussen de betrokken isotopen en (ii) massadiscriminatie is element-onafhankelijk voor elementen met een vergelijkbare massa. Aan deze veronderstellingen wordt echter vaak niet voldaan. In het werk van Devos [Devos W., 1996] werd voor loodisotopenverhoudingen, bepaald met quadrupool ICPMS, vastgesteld dat de relatieve massadiscriminatie voor ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (0,34%) kleiner is dan voor ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ (0,42%) terwijl ze in theorie dubbel zo groot zou moeten zijn aangezien het massaverschil dubbel zo groot is. De

anomalie is echter het meest frappant voor $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (-0,41%), die zelfs een negatieve massadiscriminatie vertoont terwijl deze even groot zou moeten zijn als voor $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. In de literatuur wordt tevens melding gemaakt van het feit dat ook aan de tweede veronderstelling niet voldaan wordt. In het werk van Russ [*Russ III G.P., 1987*] en Goossens [*Goossens J., 1994*] wordt respectievelijk een elementafhankelijkheid van de massadiscriminatie voor Pb en U en voor Tl en Pb opgemerkt. Omwille van deze problemen en omdat veel tijd verloren gaat voor het meten van twee extra isotopen van de inwendige standaard werd besloten om deze benaderingswijze niet in dit werk te gebruiken.

Een laatste methode kan enkel toegepast worden op elementen met drie of meer isotopen, waarvan er minstens twee niet-radiogeen zijn. Deze methode wordt veelvuldig toegepast bij de bepaling van isotopenverhoudingen met multi-collector ICPMS [*Walder A.J., 1992; Christensen J.N., 1995*]. In dit geval wordt de in de natuur constante isotopenverhouding van een koppel niet-radiogene isotopen gebruikt om andere, niet constante isotopenverhoudingen van hetzelfde element via een inwendige factor voor massadiscriminatie te corrigeren. Bekende voorbeelden vormen de correctie voor massadiscriminatie van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ via de simultane meting van respectievelijk $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ en $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of $^{146}\text{Nd}/^{145}\text{Nd}$ als normaliserende isotopenverhoudingen. Omdat deze methode de meting van één of twee extra isotopen vereist en dit tot een verslechtering van de precisie kan leiden indien gebruik wordt gemaakt van dezelfde verblijftijd per datapunt en totale meetduur (enkel aantal scans aanpassen) als bij de meting van slechts twee isotopen, werd ze in dit werk niet toegepast. De verslechtering van de precisie is te wijten aan een combinatie van (i) een kleiner aantal tellen per isotopen (Poisson telstatistiek) en (ii) een groter tijdsinterval tussen de meting van opeenvolgende scans (meting van 3 of 4 in plaats van 2 isotopen) [*Vanhaecke F., 1999*].

4.5.2 Studie van massadiscriminatie bij sector veld ICPMS

In 3.2.5.4 werd de lange termijnstabiliteit van voor blanco en dode tijd gecorrigeerde isotopenverhoudingen bij $R = 300$ en 3000 besproken. Hieruit bleek dat er bij $R = 300$ gedurende een periode van 6 uur slechts 0,2% verschil is tussen het hoogste en het laagste resultaat voor een isotopenverhouding of dus tussen de overeenkomstige correctiefactoren voor massadiscriminatie. Bij $R = 3000$ daarentegen loopt dit verschil op tot 1,5 - 3%, hetgeen te wijten kan zijn aan kleine verschuivingen van de

massaschaalkalibratie. Om deze reden werd besloten om bij meting van reële monsters steeds volgende meetsequentie te gebruiken: blanco – monster – standaard – monster – monster – standaard – monster – ... Dit betekent dat voor elk individueel monster een correctiefactor voor massadiscriminatie bepaald wordt.

Het optreden van massadiscriminatie werd voor verschillende elementen bestudeerd bij $R = 300$ en 3000 (Tabel 4.1). Hieruit blijkt dat massadiscriminatie in grotere mate optreedt voor lichtere elementen en onafhankelijk is van de resolutie-instelling. Het optreden van massadiscriminatie bij sector veld ICPMS is voornamelijk te wijten aan het 'nozzle separation' effect omdat werd verwacht dat de hoge versnellingspotentiaal (circa 8 kV) ervoor zou zorgen dat 'space charge' effecten gereduceerd zouden worden [Feldmann I., 1994; Duersch B.S., 1998]. Er werd echter vastgesteld dat 'space charge' effecten wel degelijk nog optreden [Vanhaecke F., 1996]. Tenslotte kan ook opgemerkt worden dat lensinstellingen en gasstromen een belangrijke invloed hebben op de mate waarin massadiscriminatie optreedt.

Tabel 4.1: Optreden van massadiscriminatie (MD uitgedrukt in % per massa-eenheid) bij $R = 300$ en 3000 en bij identieke lensinstellingen en gasstromen.

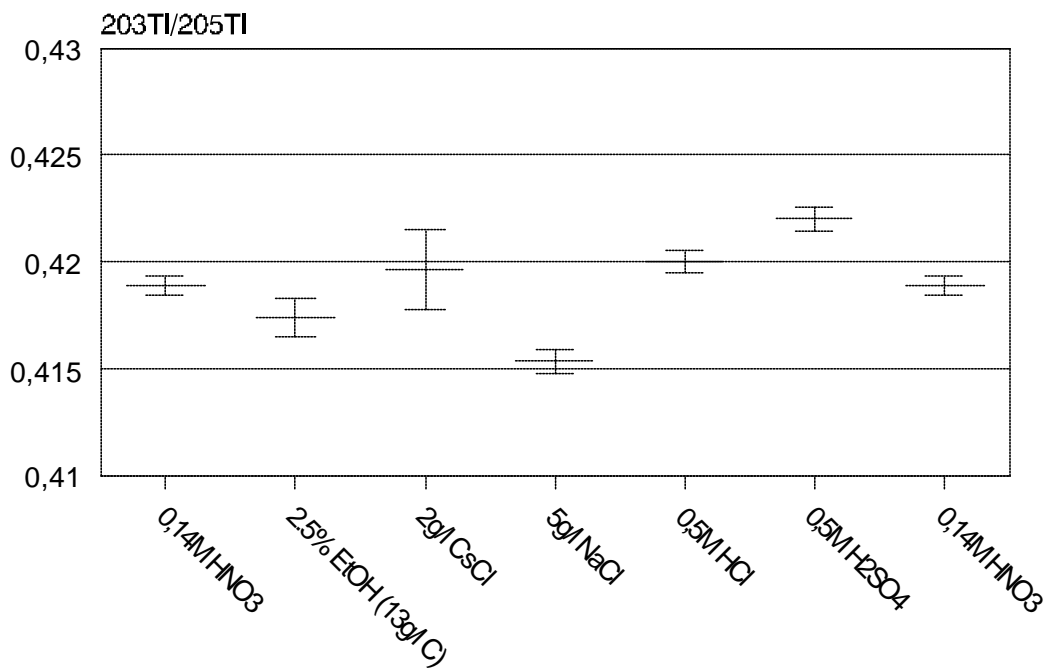
	R = 300 (MD in % per massa-eenheid)	R = 3000 (MD in % per massa-eenheid)
Li ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$)	6,2	6,7
Mg ($^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$)	4,8	4,6
Fe ($^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$)	-	2,4
Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	1,7	1,8
Ba ($^{137}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$)	1,2	1,2
Pt ($^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$)	0,9	0,8
Pb ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$)	1,1	1,0

Om de invloed van de concentratie op het optreden van massadiscriminatie na te gaan werden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen bij $R = 300$ respectievelijk gemeten in SRM 987 en SRM 981 en gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem (Tabel 4.2). Hieruit kan besloten worden dat de hoeveelheid massadiscriminatie lichtjes doch niet-significant toeneemt met stijgende concentratie. Het verschil in massadiscriminatie tussen de laagste en hoogste

concentratie is in dit geval kleiner dan 0,1% relatief. Niettemin zal bij meting van reële monsters er steeds voor gezorgd worden dat de concentraties van monster en standaarden ongeveer dezelfde zijn.

Tabel 4.2: Invloed van de concentratie op het optreden van massadiscriminatie bij R =300.

SRM 987 ($\mu\text{g/l}$)	MD in % per massa-eenheid	SRM 981 ($\mu\text{g/l}$)	MD in % per massa-eenheid
1	1,712	1	1,121
5	1,712	2	1,120
10	1,712	5	1,121
25	1,713	10	1,122
50	1,713	15	1,122



Figuur 4.4: Invloed van matrixeffecten op $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ isotopenverhoudingen (onzekerheden: 95% confidentielimieten).

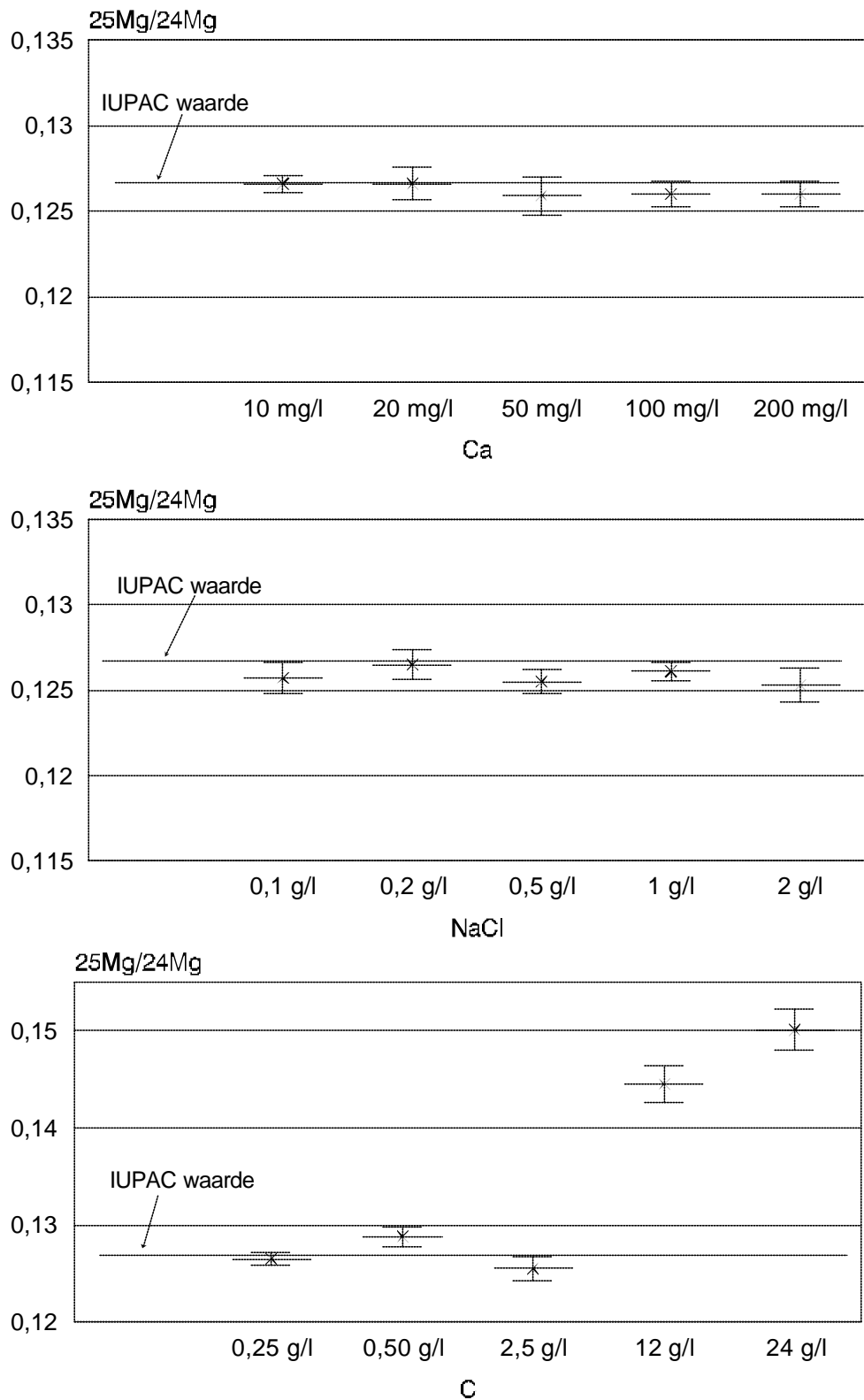
Tenslotte werd de invloed van matrixeffecten op het optreden van massadiscriminatie nagegaan aan de hand van $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ en $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen.

$^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ isotopenverhoudingen werden bij $R = 300$ in verschillende matrices bepaald en gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem (Figuur 4.4). $0,14 \text{ M HNO}_3$ wordt hierbij als referentiematrix beschouwd omdat de in dit werk bereide monster- en standaardoplossingen bijna altijd in dit milieu gemeten worden. Niettegenstaande de verschillen klein zijn, werd op basis van een t -test toch een significant verschil ten opzichte van de $0,14 \text{ M HNO}_3$ referentiematrix vastgesteld voor de $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ isotopenverhoudingen gemeten in de 5 g/l NaCl en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ matrices. Dit betekent dat in dit geval een accurate correctie voor massadiscriminatie enkel mogelijk is indien matrix-matching toegepast wordt. Er is echter geen verklaring waarom de $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ isotopenverhoudingen gemeten in de verschillende matrices in het ene geval groter zijn en in het andere geval kleiner zijn ten opzichte van de $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$ isotopenverhouding in de referentiematrix.

Daarnaast werden nog $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen bepaald in een drietal andere matrices. Omdat Na en C aanleiding geven tot het optreden van spectrale interferenties die een accurate bepaling van $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ bij $R = 300$ belemmeren en omdat C, Na en Ca belangrijke matrixbestanddelen van biologische matrices zijn, werd de invloed van deze matrices op de massadiscriminatie onderzocht bij $R = 3000$.

De voor blanco en dode tijd gecorrigeerde Mg isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor massadiscriminatie aan de hand van een $50 \mu\text{g/l Mg}$ standaardoplossing (bereid in een $0,14 \text{ M HNO}_3$ referentiematrix) en vergeleken met de (constante) natuurlijke Mg isotopenverhoudingen (Figuur 4.5). Op basis van een t -test werden, ondanks een lichte neerwaartse trend, geen significante verschillen vastgesteld tussen de Mg isotopenverhoudingen in de Ca- en NaCl- matrices enerzijds en de natuurlijke Mg isotopenverhoudingen anderzijds, dit betekent dat de optredende massadiscriminatie onafhankelijk van de matrixconcentratie is. Hogere concentraties van beide matrixbestanddelen konden weliswaar niet onderzocht worden omdat het gevaar bestond dat de cones verstopten of het plasma uitviel.

Voor de onderzochte C-matrix is er, ondanks een licht stijgende trend, geen invloed tot een matrixconcentratie van $2,5 \text{ g/l}$. Bij hogere C concentraties daarentegen werden wel significante verschillen tussen de isotopenverhoudingen gemeten in de C matrix en de natuurlijke Mg isotopenverhoudingen vastgesteld. In dit geval dient vanzelfsprekend een matrix-matched standaard gebruikt te worden om te corrigeren voor massadiscriminatie.



Figuur 4.5: Vergelijking van de $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotoopenverhoudingen gemeten in (i) een Ca- (ii) een NaCl- en (iii) een C-matrix met de constante natuurlijke (IUPAC) $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotoopenverhouding (onzekerheden: 95% confidentielimieten).

Er dient echter de nadruk gelegd te worden op het feit dat de in dit werk onderzochte monsters in geen enkel geval (na verdunning) dergelijk hoge matrixconcentraties bevatten omdat dankzij de gevoeligheid van het sector veld ICPMS toestel de monsters zodanig verdund konden worden, dat de totale matrixconcentratie hoogstens 0,1 g/l bedraagt. Matrix-matching was hier dus in geen enkel geval aan de orde en correctie voor massadiscriminatie gebeurde aan de hand van eenvoudige ICP standaarden bereid in 0,14 M HNO₃.

Referenties

[Becker J.S., 2000]

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

[Bettinelli M., 2000]

Bettinelli M., Baroni U., Spezia S. en Terni C., *At. Spectr.*, **2000**, 21, 195.

[Borisov O.V., 1997]

Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A. en Carter R.O., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12, 239.

[Boulyga S.F., 2000]

Boulyga S.F., Becker J.S., Matusevitch J.L. en Dietze H.J., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2000**, 203, 143.

[CEM Handbook, 1991]

Canneltron Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications, ed. Galileo Electro-optics, **1991**, Sturbridge, MD, UK.

[Christensen J.N., 1995]

Christensen J.N., Halliday A.N., Lee D.C. en Hall C.M., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1995**, 136, 79.

[Devos W., 1996]

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

[Duersch B.S., 1998]

Duersch B.S., Chen Y.B., Ciocan A. en Farnsworth P.B., *Spectrochim. Acta part B*, **1998**, 53, 569.

[Elan 6000 Software Manual, 1999]

Elan 6000 Software Manual, Perkin-Elmer Sciex, **1999**, Norwalk, CT, USA.

[Evans E.H., 1990]

Evans E.H. en Ebdon L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 5, 425.

[Feldmann I., 1994]

Feldmann I., Tittes W., Jakubowski N., Stuewer D. en Giessmann U., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 1007.

[Giessmann U., 1994]

Giessmann U. en Greb U., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 350, 186.

[Gillson G.R., 1988]

Gillson G.R., Douglas D.J., Fulford J.E., Halligan K.W. en Tanner S.D., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 1472.

[Goossens J., 1994]

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

[Gomez M.B., 2000]

Gomez M.B., Gomez M.M. en Palacios M.A., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 404, 285.

[Grégoire D.C., 1987]

Grégoire D.C., *Spectrochim. Acta Part B*, **1987**, 42, 895.

[Grégoire D.C., 1996]

Grégoire D.C., Acheson B.M. en Taylor R.P., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, 11, 765.

[Hattendorf B., 2000]

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

[Held A., 1999]

Held A. en Taylor P.D.P., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1075.

[Heumann K.G., 1998]

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

[Hirata T., 1996]

Hirata T., *Analyst*, **1996**, 121, 1407.

[Holmes J.L., 1983]

Holmes J.L. en Szulejko J.E., *Organic Mass Spectrom.*, **1983**, 18, 273.

[Huang L.S., 2001]

Huang L.S. en Lin K.C., *Spectrochim. Acta Part B*, **2001**, 56, 123.

[Ketterer M.E., 1991]

Ketterer M.E., Peters M.J. en Tisdale P.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1991**, 6, 439.

[Kim Y.S., 1990]

Kim Y.S., Kawaguchi H., Tanaka T. en Mizuiki A., *Spectrochim. Acta Part B*, **1990**, 45, 333.

[Knoll G.F., 2000]

Knoll G.F., in *Radiation Detection and Measurement*, ed. John Wiley and Sons, **2000**, Chichester, UK, 119 – 122.

[Koirtyohann S.R., 1994]

Koirtyohann S.R., *Spectrochim. Acta Part B*, **1994**, 49, 1305.

[Köllensperger G., 2000]

Köllensperger G., Hann S. en Stingeder G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 1553.

[Kumagai H., 1998]

Kumagai H., Yamanaka M., Sakai T., Yokoyama T., Suzuki T.M. en Suzuki T., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 579.

[Kurz E.A., 1979]

Kurz E.A., *Am. Lab.*, **1979**, 67.

[Müller M., 2000]

Müller M. en Heumann K.G., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, 368, 109.

[Nelms S.M., 2001]

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

[Olivares J.A., 1986]

Olivares J.A. en Houk R.S., *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 20.

[Prohaska T., 2000]

Prohaska T., Köllensperger G., Krachler M., De Winne K., Stingeder G. en Moens L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 335.

[Qi-Lu, 1992]

Qi-Lu en Masuda A., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1992**, 3, 10.

[Quéтел C.R., 2000]

Quéтел C.R., Prohaska T., Hamester M., Kerl W. en Taylor P.D.P., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 353.

[Reed N.M., 1994]

Reed N.M., Cairns R.O., Hutton R.C. en Takaku Y., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 881.

[Roehl R., 1995]

Roehl R., Gomez J. en Woodhouse L.R., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1995**, 10, 15.

[Russ III G.P., 1987]

Russ III G.P. en Bazan J.M., *Spectrochim. Acta Part B*, **1987**, 42, 49.

[Russ III G.P., 1989]

Russ III G.P., in *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. Date A.R. en Gray A.L., **1989**, Blackie, Glasgow, UK, 90 – 114.

[Russell W.A., 1978]

Russell W.A., Papanastassiou D.A. en Tombrello T.A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1978**, 42, 1075.

[Sokol R.H., 1988]

Sokol R.H. en Gray J.W., *Mass Spectrom. Source*, **1988**, 11, 27.

[Tan S.H., 1987]

Tan S.H. en Horlick G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1987**, 2, 745.

[Tanner S.D., 1993]

Tanner S.D., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 8, 891.

[Tanner S.D., 2000]

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

[Taylor P.D.P., 1995]

Taylor P.D.P., De Bièvre P., Walder A.J. en Entwistle A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1995**, 10, 395.

[Togashi H., 1992]

Togashi H., Hashizume A. en Niwa Y., *Spectrochim. Acta Part B*, **1992**, 47, 561.

[Van den Broeck K., 1998]

Van den Broeck K. en Vandecasteele C., *Anal. Letters*, **1998**, 31, 1891.

[Vanhaecke F., 1993]

Vanhaecke F., Dams R. en Vandecasteele C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, 8, 433.

[Vanhaecke F., 1996]

Vanhaecke F., Riondato J., Moens L. en Dams R., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 355, 397.

[Vanhaecke F., 1998]

Vanhaecke F., De Wannemacker G., Moens L., Dams R., Latkoczy C., Prohaska T. en Stingeder G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 567.

[Vanhaecke F., 1999]

Vanhaecke F., De Wannemacker G., Moens L., Dams R. en Hertogen J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1691.

[Vanhaecke F., 2000, (1)]

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

[Vanhaecke F., 2000, (2)]

Vanhaecke F., Saverwijns S., De Wannemacker G., Moens L. en Dams R., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 419, 55.

[Walder A.J., 1992]

Walder A.J. en Freedman P.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7, 571.

**Isotopenanalyse
voor herkomstanalyse
van archeologische
artefacten en datering
van gesteenten**

5.1 Inleiding

Geologische datering van gesteenten en herkomstanalyse van archeologische artefacten vormen belangrijke toepassingsgebieden van isotopenanalyse. Archeometrische herkomstbepalingen van artefacten steunen op een accurate en precieze bepaling van stabiele isotopenverhoudingen van elementen als bijvoorbeeld C, O, Sr of zoals in dit werk, Pb. Pb isotopenverhoudingen vertonen natuurlijke variaties die het gevolg zijn het radioactief verval van ^{238}U en ^{235}U naar respectievelijk ^{206}Pb en ^{207}Pb en het verval van ^{232}Th naar ^{208}Pb . In dit werk werd getracht om via loodisotopenanalyse de herkomst van ankers en gelegeerde koperen godenbeeldjes te bepalen.

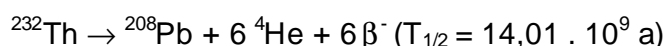
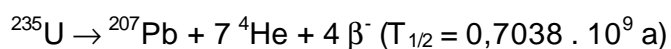
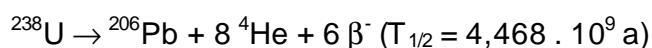
Voor de geologische datering van gesteenten staan verschillende methodes ter beschikking steunend o.m. op het radioactief verval van ^{87}Rb naar ^{87}Sr , ^{147}Sm naar ^{143}Nd , ^{187}Re naar ^{187}Os , $^{238,235}\text{U}$ of ^{232}Th naar $^{206,207,208}\text{Pb}$, ^{40}K naar ^{40}Ar , ^{176}Lu naar ^{176}Hf of van ^{14}C naar ^{14}N [Fauré G., 1977]. Een accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen is vooral deze dateringsmethoden van primordiaal belang. In dit werk werd enkel de Rb/Sr dateringsmethode ingezet, meer specifiek voor de datering van magmatische gesteenten.

5.2 Herkomstbepaling van archeologische artefacten

5.2.1 Basisprincipes

De herkomstbepaling van archeologische artefacten aan de hand van Pb isotopenverhoudingen vormt een interessant alternatief voor herkomstbepalingen op basis van elementsamenstelling [Segal I., 1994; Tian Y.H., 1990]. Deze laatste methode kent een aantal beperkingen omdat de spoorelementen in een gegeven erts vaak heterogeen verdeeld zijn en omdat sommige elementen afgescheiden worden bij de raffinage en bewerking van het erts.

Natuurlijk lood bestaat uit vier stabiele isotopen: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb en ^{208}Pb . De laatste drie vormen het eindproduct van het radioactief verval van U en Th, enkel ^{204}Pb is niet radiogeen:



De gemiddelde natuurlijke isotopische samenstelling voor Pb in de aardkorst bedraagt 1,4% ^{204}Pb , 24,1% ^{206}Pb , 22,1% ^{207}Pb en 52,4% ^{208}Pb [Rosman K.J.R., 1999]. De isotopische samenstelling van Pb in een looderts (zoals galeniet (PbS)) wordt bepaald door de ouderdom van het erts en de U en Th concentraties van het brongesteente van het erts en is dus met andere woorden afhankelijk van de geografische ligging van de mijn waaruit het erts ontgonnen wordt. In de archeometrie worden meestal de verhoudingen $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ gebruikt om grafisch de zogenaamde isotopenvelden voor een ontginningsgebied te construeren. Hierbij worden twee verschillende isotopenverhoudingen ten opzichte van elkaar uitgezet, meestal $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. De uitgezette isotopenverhoudingen voor verschillende gesteenten of mineralen van eenzelfde locatie vormen dan meestal een groep of veld. Voor de constructie van een dergelijk isotopenveld dienen ongeveer 50 monsters van dezelfde oorsprong geanalyseerd te worden. De variatie binnen eenzelfde isotopenveld kan tot 0,3% bedragen [Stos-Gale Z.A., 1986]. Om nu de herkomst van een artefact of beter het erts waaruit het Pb in het artefact gewonnen is te achterhalen, worden de Pb isotopenverhoudingen ervan bepaald en vergeleken met loodisotopenvelden voor gekende loodertsmijnen. Aangezien de verschillen tussen de Pb isotopenverhoudingen van stalen uit verschillende ertsgebieden vaak zeer klein zijn, is een goede precisie noodzakelijk (zie 3.2.2). In sommige gevallen treedt echter overlap op tussen verschillende isotopenvelden, zodat het kan gebeuren dat het datapunt voor een bepaald artefact tot twee isotopenvelden behoort. In deze gevallen is een éénduidige herkomstbepaling onmogelijk en kan enkel besloten worden tot welke ertsgebieden het artefact niet behoort.

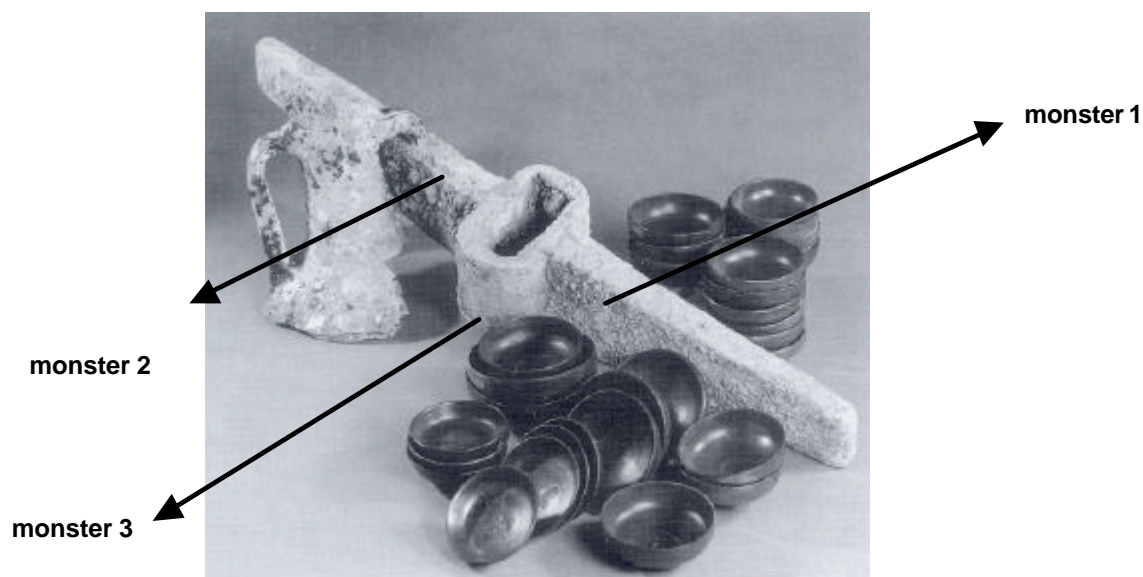
Een belangrijk voordeel van deze methode ten opzichte van herkomstbepaling aan de hand van de elementsamenstelling is dat de isotopische samenstelling van lood, die slechts tussen nauwe grenzen varieert, niet verandert tijdens processen zoals smelten, zuiveren en gieten [Gale N.H., 1996]. Daarnaast heeft corrosie weinig of geen invloed op de isotopische samenstelling. Wanneer het Pb gehalte van een artefact klein is, bestaat echter wel het gevaar dat door looduitwisseling met de bodem of componenten met een andere isotopische samenstelling, de isotopische samenstelling van het artefact toch gewijzigd wordt [Stos-Gale Z.A., 1989].

Loodisotopenanalyses worden voornamelijk ingezet voor de herkomstbepaling van artefacten in metaal [Kuleff I., 1995] of metaallegeringen, zoals bijvoorbeeld brons en messing [Angelini E., 1993; Tian Y.H., 1990]. Daarnaast wordt de techniek ook sporadisch toegepast voor de karakterisering van pigmenten [Ghazi A.M., 1994] en van loodhoudend glas en glazuren [Devos W., 1996].

5.2.2 Loodisotopenanalyse van ankers

5.2.2.1 Beschrijving van de ankers en monsterneming

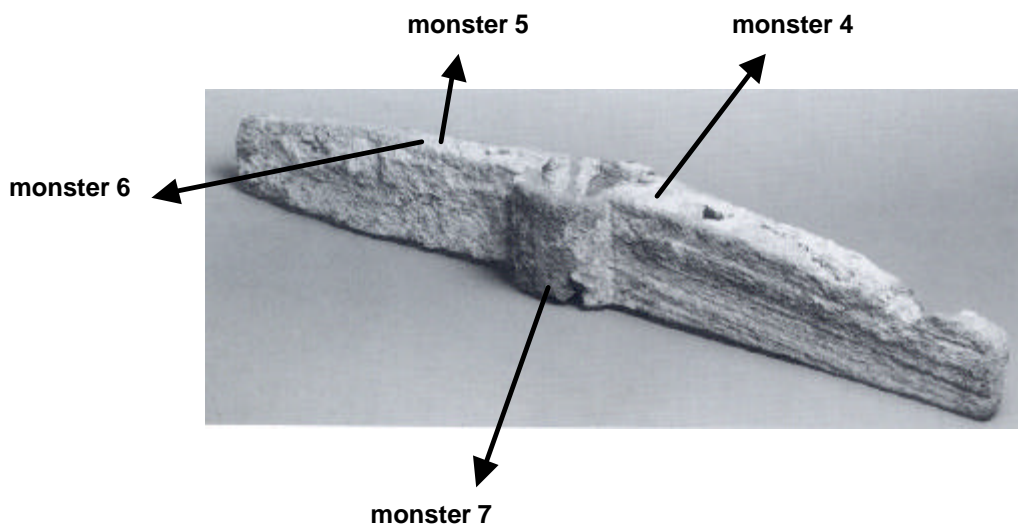
Eeuw na eeuw onderhielden schepen de verbindingen tussen de oevers van het Middellandse zeegebied en eeuw na eeuw eiste Poseidon zijn tol. Wie duikt waar Grieken, Etrusken en Romeinen eens voeren, vindt dan ook resten van schepen en hun lading. Schepen hadden verscheidene ankers aan boord en loden ankeronderdelen zijn bijgevolg gebruikelijke vondsten.



Figuur 5.1: Bemonstering van een anker gevonden in de zee bij de Eolische eilanden nabij Sicilië (in aanwezigheid van een lading schalen van zwart gevernist Campaans fabrikaat).

In het Allard Pierson Museum te Amsterdam werden twee ankers bemonsterd na afloop van de tentoonstelling "Varen, Vechten en Verdienen, Scheepsvaart in de Oudheid", die plaatsvond eind 1995 – begin 1996. Uit de zee bij de Eolische

(Liparische) eilanden, komt een ankerdeel (Figuur 5.1) van omstreeks 300– 350 vóór Christus dat aangetroffen werd met een lading schalen van zwart gevernist Campaans fabrikaat uit die periode. Het ankerdeel weegt ongeveer 100 kg, is 118 cm lang en draagt het museumnummer APM 10599. Het centrum is ovaal en droeg ooit een houten bevestigingsstaaf. Van dit anker werden met behulp van een ijzerboormachine 3 monsters genomen (zie Figuur 5.1). Het oppervlak van het anker werd eerst “mechanisch gereinigd” door boring met een 3 mm boor en vervolgens werden draailingen geboord met een 1 of 2 mm boor. Monsters 1 en 2 zijn afkomstig uit de zijvleugels van het anker, terwijl monster 3 aan de middenring genomen werd. Een wat kleiner, tweede ankerdeel (Figuur 5.2) dateert uit het begin van onze jaartelling en werd nabij het eiland Gorgona in de Ligurische zee gevonden. Dit anker heeft een lengte van net geen 84 cm en het centrum is eveneens ovaal. Sterke verwerking aan de vleugels laat toe te zien dat het om een anker met een houten stoking. Het museumnummer van dit ankerdeel is APM 13362. Door een analoge boortactiek als bij het eerste anker werden vier monsters genomen (zie Figuur 5.2).



Figuur 5.2: Bemonstering van een anker gevonden nabij het eiland Gorgona in de Ligurische zee.

Voor monster 4 werd in de ene zijvleugel, dicht bij de middenring geboord. Monsters 5 en 6 werden aan de andere zijvleugel genomen en voor monster 7 tenslotte werd in de middenring geboord. Alle monsters bestaan uit draailingen, behalve monster 5 dat uit poeder bestaat.

5.2.2.2 Monstervoorbereiding

Vooraleer de monsters met sector veld ICPMS te analyseren, werden ze in oplossing gebracht door een zure destructie met HNO_3 .

5.2.2.2.1 Reagentia

Om de monsters op te lossen en te verdunnen werd gebruik gemaakt van volgende reagentia:

- 14 M HNO_3 : gezuiverd door 'subboiling' destillatie van Panreac pro analyse 60% HNO_3 .
- 0,14 M en 1,4 M HNO_3 : bereid uitgaande van 'subboiled' 14 M HNO_3 en milli-Q water dat verkregen werd aan de hand van een Millipore zuiveringssysteem (Millipore, Bedford, MA, USA).

5.2.2.2.2 Voorbehandeling van de teflon bekens

Voor de destructie van de monsters werd gebruik gemaakt van teflon bekens omdat in vergelijking met glazen bekens onzuiverheden in mindere mate aan de wand geadsorbeerd worden. Voorafgaand aan de destructie werden de teflon bekens twee maal gedurende een drietal uren uitgekookt met circa 14 M HNO_3 en grondig uitgespoeld met milli-Q water.

5.2.2.2.3 Zure destructie met HNO_3

Zowat 10 mg monster werd afgewogen en overgebracht in een teflon beker. Vervolgens werd 5 ml 1,4 M HNO_3 toegevoegd waarna het mengsel werd verwarmd op een verwarmplaat tot het monster volledig opgelost was. De gedestrueerde monsters werden tot 100ml aangelengd en vervolgens nog 1000 maal verdund met 0,14 M HNO_3 zodat de Pb concentratie in de te meten oplossingen ongeveer 100 $\mu\text{g/l}$ bedroeg. Daarnaast werd ook een procedureblanco volgens een analoog procédé bereid, evenwel zonder toevoeging van monster. Tenslotte werd een 1 g/l stockoplossing van NIST SRM 981 bereid door 0,1 g vast materiaal op te lossen in 10 ml 1,4 M HNO_3 en aan te lengen tot 100 ml met milli-Q water. Deze stockoplossing werd vervolgens verder verdund tot 100 $\mu\text{g/l}$ Pb met 0,14 M HNO_3 .

5.2.2.3 Meting van de loodisotopenverhoudingen

$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ werden onder geoptimaliseerde omstandigheden (Tabel 5.1) bepaald in de zeven monsters. De gemeten isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (20 ± 3 ns) en voor massadiscriminatie. De correctie voor massadiscriminatie gebeurde aan de hand van een uitwendige loodisotopenstandaard (NIST SRM 981) waarvoor de isotopische samenstelling gecertificeerd is. De 'guard electrode' optie stond nog niet ter beschikking voor deze toepassing en een concentratie van $100 \mu\text{g/l}$ Pb werd dan ook als optimaal beschouwd (meetparameters, zie Tabel 3.17).

Tabel 5.1: Meetparameters voor de bepaling van loodisotopenverhoudingen in ankers met sector veld ICPMS.

Rf vermogen	1200 W
dragergasdebiet	0,875 l/min
monsterdebiet	1 ml/min
verblijftijd/datapunt	1 ms
massavenster	20%
aantal datapunten/peik	100
aantal scans	750
meetduur	10 x 1 min = 10 min
resolutie	300
scanmethode	E-scan

Als maat voor de onzekerheid op een isotopenverhouding wordt in de literatuur meestal de inwendige precisie of herhaalbaarheid vermeld en dit met behulp van de relatieve standaardafwijking (RSD%) of de standaardfout (S_F) (zie 3.2.1). De onzekerheid op het finale resultaat wordt weliswaar in belangrijke mate bepaald door de precisie waarmee de isotopenverhoudingen gemeten worden (in dit geval typisch 0,05 – 0,22% RSD voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en 0,03 – 0,09% RSD voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), maar ook andere onzekerheidsbronnen (type A, zie 3.2.4), waaronder de onzekerheid geassocieerd met de correctie voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem en massadiscriminatie, dragen bij tot de totale onzekerheid.

Daarnaast dient ook nog rekening gehouden te worden met type B onzekerheidsbronnen (zie 3.2.4) die afgeleid worden uit afzonderlijke experimenten en/of certificaten zoals bijvoorbeeld de onzekerheid op de gecertificeerde isotopenverhoudingen voor de NIST SRM 981 standaard. De berekening van de mate waarin de verschillende factoren bijdragen tot de totale onzekerheid kan het best aan de hand van een voorbeeld geïllustreerd worden (zie ook Appendix). Bij de bepaling van Pb isotopenverhoudingen in ankers bedroeg de correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem 20 ± 3 ns. Het gekwadrateerde verschil tussen de gemeten isotopenverhoudingen, gecorrigeerd voor een dode tijd van respectievelijk 20 en $20 + 3 = 23$ ns, is in dit geval een maat voor de bijdrage van de correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem tot de totale variantie. Voor de andere factoren kan op een analoge manier te werk gegaan worden.

Tabel 5.2: Loodisotopenverhoudingen in de twee bemonsterde ankers.

anker 1 (APM 10599)						
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid
1	0,05375	0,00012	0,8430	0,0008	2,0878	0,0018
2	0,05381	0,00015	0,8432	0,0008	2,0823	0,0027
3	0,05387	0,00011	0,8431	0,0008	2,0791	0,0019
anker 2 (APM 13362)						
	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid
4	0,05392	0,00015	0,8437	0,0009	2,0779	0,0020
5	0,05362	0,00013	0,8277	0,0005	2,0336	0,0019
6	0,05350	0,00024	0,8284	0,0012	2,0355	0,0055
7	0,05311	0,00019	0,8348	0,0010	2,0573	0,0031

De fractie van de totale variantie (s^2) waarvoor elke factor verantwoordelijk is, wordt in een onzekerheidsbudget weergegeven (Tabel 5.3). Het onzekerheidsbudget voor de monsters 1 en 2 is representatief voor alle geanalyseerde monsters, uitgezonderd voor monster 6 omdat in dit geval de precisie waarmee de verschillende Pb isotopenverhoudingen bepaald werden (respectievelijk 0,90%, 0,26% en 0,48% RSD

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

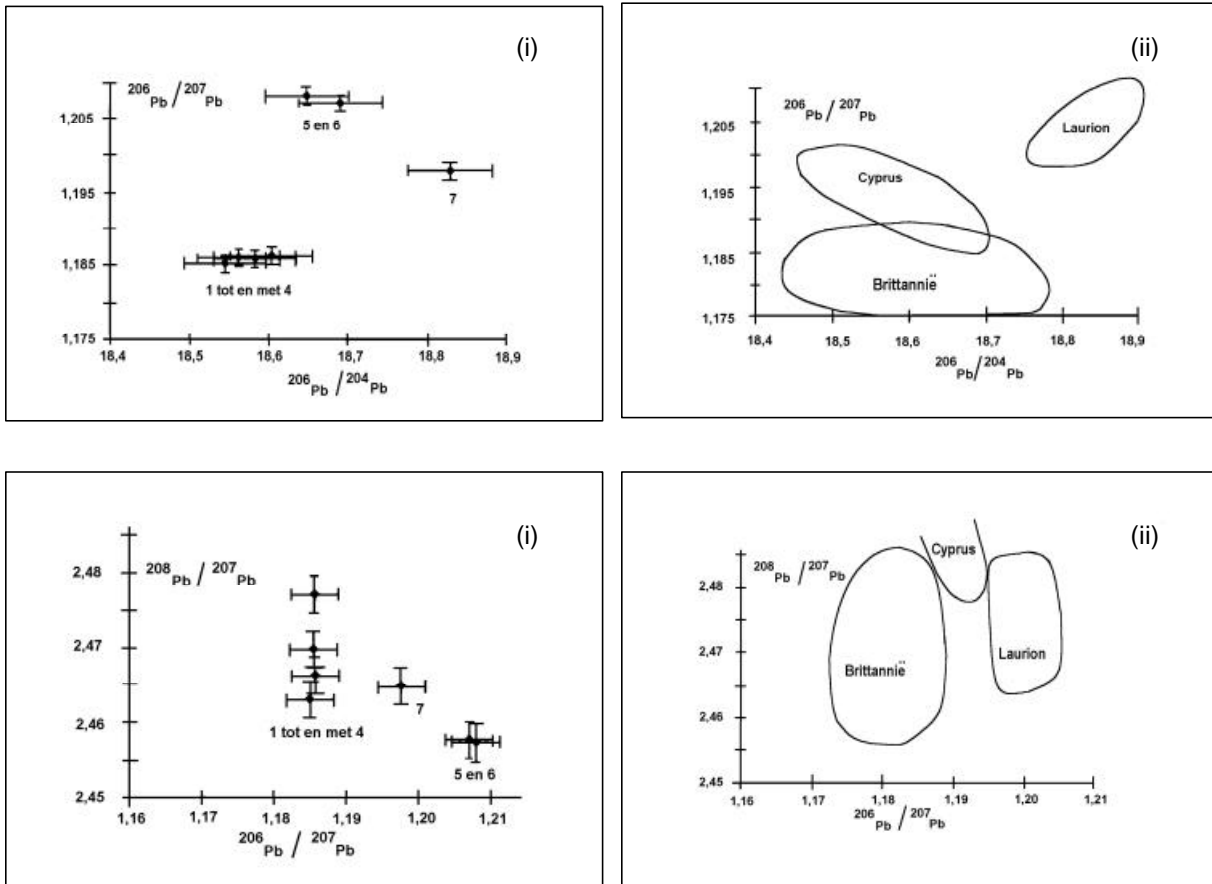
voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) veel slechter was in vergelijking met de andere monsters. De bijdrage van de blanco tot de totale onzekerheid is over het algemeen kleiner dan 0,1%, uitzonderlijk werd een bijdrage van 0,3% vastgesteld voor de meting van $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in monster 2. De bijdrage van de dode tijd is sterk afhankelijk van de intensiteit van de ionsignalen en is minder belangrijk voor de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhouding omdat die bijna 1 bedraagt. De belangrijkste bijdragen tot de totale onzekerheid vormen echter de meting zelf en de correctie voor massadiscriminatie. De bijdrage van de correctie voor massadiscriminatie is vanzelfsprekend sterk afhankelijk van de precisie waarmee de uitwendige loodisotopenstandaard NIST SRM 981 gemeten wordt.

Tabel 5.3: Onzekerheidsbudget voor de bepaling van Pb isotopenverhoudingen in ankers. Monsters 1 en 2 zijn representatief voor alle monsters. Monster 6 betreft een uitzonderingsgeval.

monster	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)			bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)			bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)		
	1	2	6	1	2	6	1	2	6
precisie meting	48,5	53,2	91,4	46,8	59,7	80,7	42,6	29,7	93,2
correctie voor dode tijd	29,8	21,0	2,2	3,4	6,3	0,5	38,0	60,4	1,9
blanco-correctie bij m/z = 204	0,03	0,05	0,02	-	-	-	-	-	-
blanco-correctie bij m/z = 206	0,02	0,03	0,01	0,02	0,29	0,02	<0,01	0,06	<0,01
blanco-correctie bij m/z = 207	-	-	-	<0,01	0,28	<0,01	-	-	-
blanco-correctie bij m/z = 208	-	-	-	-	-	-	<0,01	0,02	<0,01
correctie voor massadiscriminatie	21,6	25,8	6,3	49,8	33,5	18,8	19,4	9,8	4,9

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

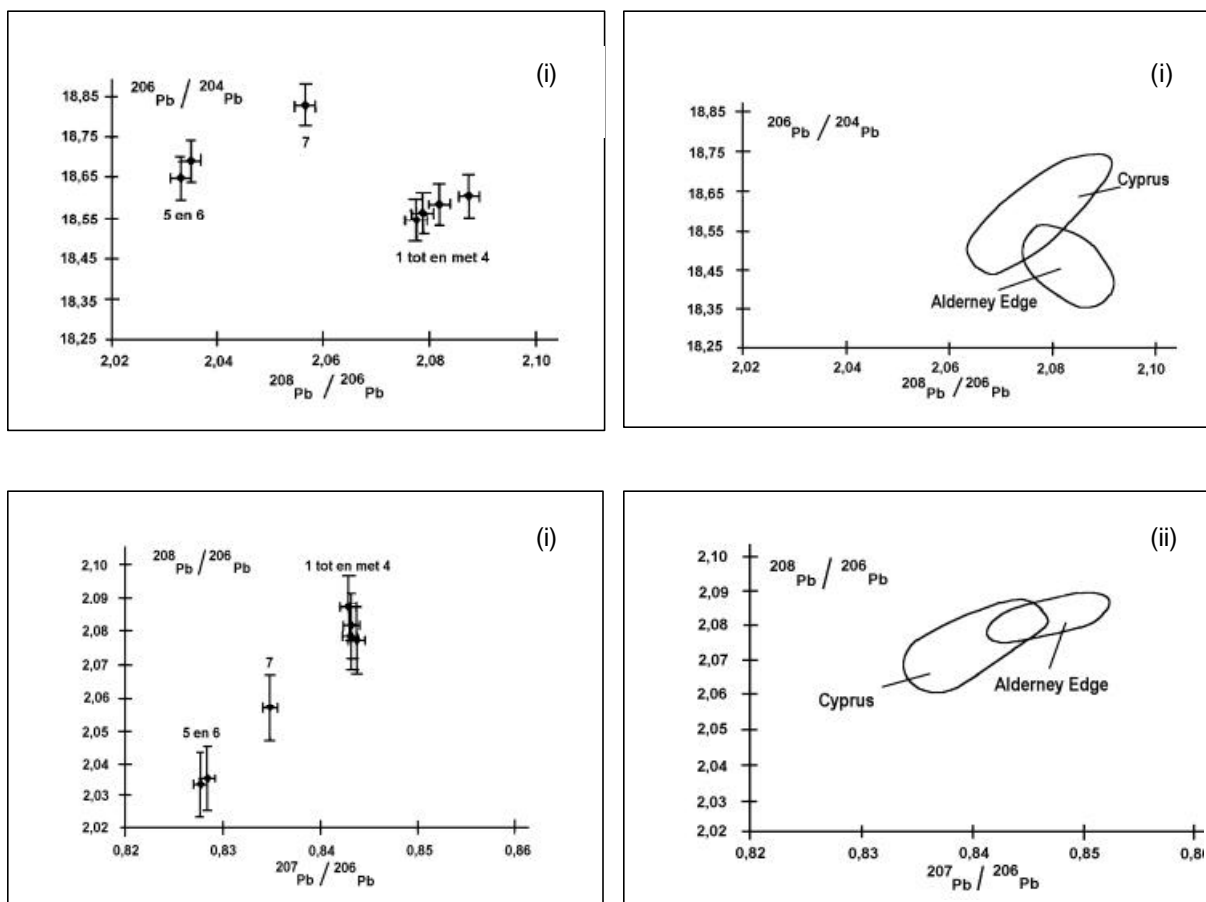
De gemeten isotopenverhoudingen voor de ankers werden met waarden voor loodmijnen, gerapporteerd in de literatuur, vergeleken. Voor de monsters 1, 2 en 3 (anker 1, APM 10599) en 4 (anker 2, APM 13362) werd een overeenkomst gevonden (Figuur 5.3) met de loodisotopenvelden voor mijnen uit Brittannië [Brill R.H., 1967] en Cyprus [Stos-Gale Z.A., 1989]. De specifieke locatie van de monsters die in de studie van Brill werden geanalyseerd wordt echter niet in de publicatie vermeld.



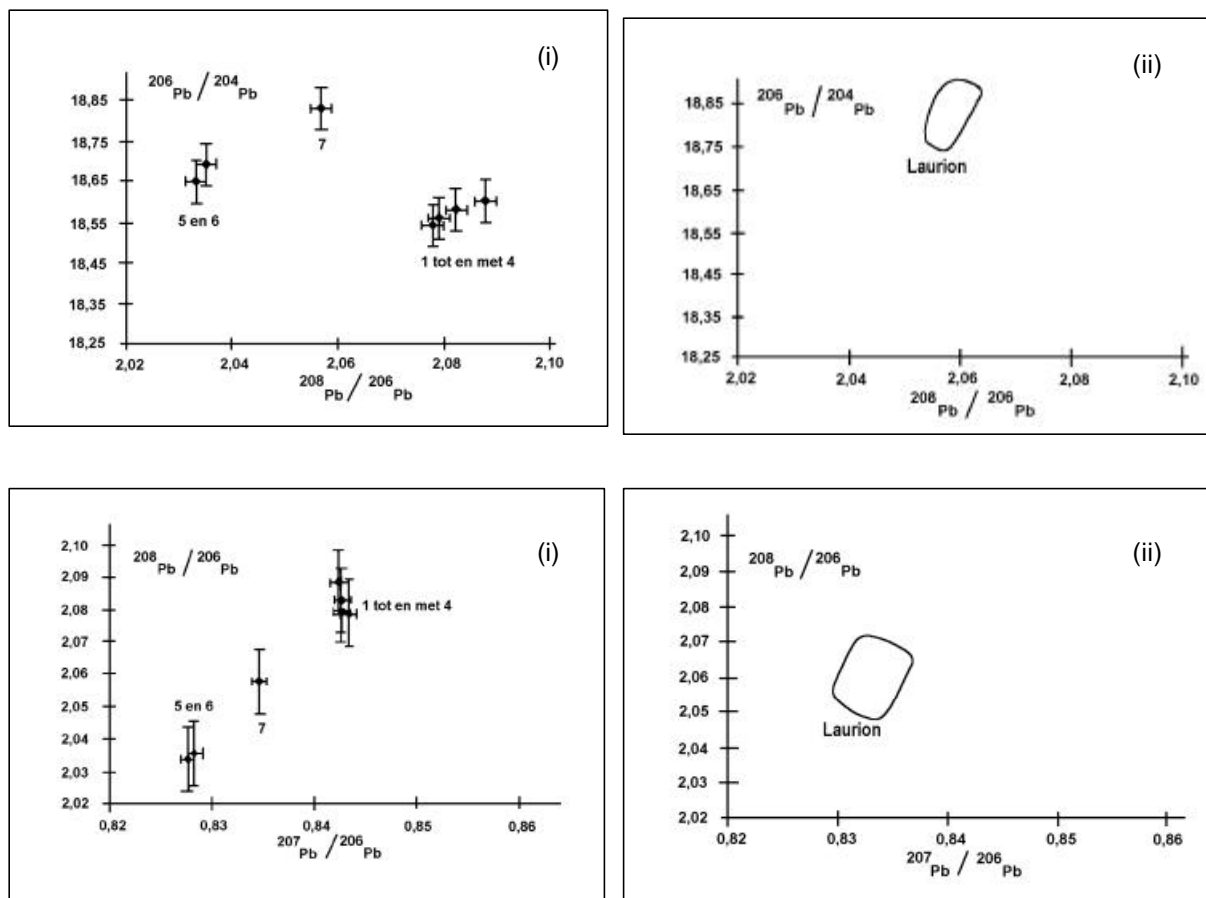
Figuur 5.3: Loodisotopenverhoudingen voor (i) monsters afkomstig van ankers (foutenvlaggen = totale onzekerheid) en vergelijking ervan met loodisotopenvelden van mijnen uit (ii) Brittannië, Cyprus en Laurion (Griekenland).

Meer gedetailleerde studies van mijnen uit Groot-Brittannië, leveren een meer specifieke locatie, namelijk Alderney Edge, dit is een kanaaleiland tussen Engeland en Frankrijk waar galena intensief gewonnen werd ten tijde van de Romeinen [Brown J.S., 1991]; in Figuur 5.4 worden de bekomen isotopenverhoudingen vergeleken met

de loodisotopenvelden van mijnen uit Alderney Edge en Cyprus. Omwille van de overlap tussen loodisotopenverhoudingen van de geanalyseerde monsters en de loodisotopenvelden voor Alderney Edge, bestaat de mogelijkheid dat anker 1 gegoten is met lood dat uit mijnen in dit ontginningsgebied gewonnen werd. Het is echter helemaal niet zeker dat deze mijnen reeds ten tijde van de Grieken en Etrusken (periode waaruit anker 1 afkomstig is, 350 – 300 v.C.) geëxploiteerd werden. Om deze reden is de meest waarschijnlijke herkomst van het lood waaruit anker 1 gegoten werd Cyprus. De mogelijkheid dat het lood afkomstig is uit een andere mijn, die nog niet werd onderzocht, blijft echter bestaan.



Figuur 5.4: Loodisotopenverhoudingen voor (i) monsters afkomstig van ankers (foutenvlaggen = totale onzekerheid) en vergelijking ervan met loodisotopenvelden voor mijnen ontgonnen te (ii) Alderney Edge en Cyprus.



Figuur 5.5: Loodisotopenvelden voor (i) monsters afkomstig van ankers (foutenvlaggen = totale onzekerheid) en vergelijking ervan met loodisotopenvelden van (ii) mijnen te Laurion.

Voor anker 2 is de interpretatie van de bekomen resultaten meer ingewikkeld. Voor monster 4, dat aan de ene zijvleugel van dit anker werd genomen, werd naar analogie met de monsters van anker 1 een overlap gevonden met de isotopenvelden van Alderney Edge en Cyprus (Figuur 5.4). De mogelijkheid bestaat dus dat de ene vleugel van dit anker gemaakt werd met lood afkomstig van mijnen in Alderney Edge of Cyprus. De monsters 5 en 6, die uit de andere zijvleugel genomen werden, vertonen echter geen isotopische gelijkenis, noch met mijnen in Groot-Brittannië [Brill R.H., 1967], noch met mijnen in Cyprus [Stos-Gale Z.A., 1989], Spanje, Italië [Brill R.H., 1967; Martinot L., 1991] of het Egeïsche gebied [Barnes I.L., 1974; Gale N.H., 1978; Stos-Gale Z.A., 1989]. Voor deze monsters kan met een grote

waarschijnlijkheid gesteld worden dat het lood niet uit de vermelde gebieden afkomstig is.

Monster 7 daarentegen, dat genomen werd in het centrum van de middenring, vertoont grote isotopische gelijkheid met de isotopenvelden van mijnen in de Laurion (Zuid-Griekenland) (Figuur 5.5) [Gale N.H., 1996]. Deze mijnen waren één van de meest intensief geëxploiteerde mijnen ten tijde van de Romeinen [Boulakia J.D.C., 1972]. Wat anker 2 betreft, kan enkel vermoed worden dat het gemaakt werd met lood(afval) van verschillende, minstens gedeeltelijk niet gekende oorsprong. Bovendien zijn er fysisch waarneembare aanwijzingen, namelijk de aanwezigheid van lassen, dat de 3 ankerstukken oorspronkelijk los van elkaar waren.

5.2.3 Loodisotopenanalyse van koperen godenbeeldjes

5.2.3.1 Beschrijving van de godenbeeldjes en monsterneming

Ten tijde van de Romeinen werden godenbeeldjes, bestemd voor de verering in privé-kring, voornamelijk vervaardigd uit was, terracotta en brons. In samenwerking met de vakgroep Archeologie en Oude Geschiedenis van Europa van de Universiteit Gent werd een herkomstanalyse van 26 koperen godenbeeldjes, van vermoedelijk Gallo-Romeinse oorsprong, uitgevoerd. Deze godenbeeldjes werden ter beschikking gesteld door het museum Van Bogaert-Wauters te Hamme. Volgens de museumarchieven [Van Bogaert A.J., 1964], werd het merendeel van deze beeldjes gevonden tijdens baggerwerken in de Schelde en de Durme in de buurt van Hamme. Dit kan echter in twijfel worden getrokken aangezien het grootste gedeelte van deze beeldjes en ook een aantal andere museumstukken, die eveneens tijdens baggerwerken zouden gevonden zijn, niet het minste schrammetje vertonen [Van Mele A., 1998].

Het is bekend dat Dhr. Van Bogaert, stichter van het museum, tijdens de periode 1930 – 1950 talrijke voorwerpen kocht voor zijn privé-verzameling. In die tijd kregen archeologische vondsten vanwege de vaak ‘niet zo eerlijke verkoper’ als vindplaats de gemeentenaam vanwaar de koper afkomstig was, opgeplakt. Het is dus zeer waarschijnlijk dat een aantal stukken in dit museum een soortgelijke aankoopstrategie gekend hebben. Men is dan ook niet meer in staat een juist onderscheid te maken tussen artefacten die daadwerkelijk in de buurt van Hamme gevonden werden en andere.

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

Tabel 5.4: Overzicht van de onderzochte godenbeeldjes (typische kenmerken tussen haakjes).

catalogus nummer	godheid (kenmerken)	stilistische datering
GR 042	Hercules (knots)	Romeins
GR 524	Hercules (knots en leeuwenhuid)	Romeins
GR 525	Hercules (knots en leeuwenhuid)	Romeins
GR 526	Hercules (leeuwenhuid)	Romeins
GR 532	Hercules	Romeins
GR 660	Hercules (knots en leeuwenhuid)	Romeins
GR 157	Minerva (helm, lans en schild)	Romeins
GR 163b	Minerva (helm, plooienvleed, stola en schild)	Renaissance
GR 461	Minerva (helm, plooienvleed, stola en schild)	Romeins
GR 658	Minerva (lans)	Romeins
GR 165b	Mercurius (hoed met vleugeltjes, mantel en beurs)	Romeins
GR 442	Mercurius (hoed met vleugeltjes en beurs)	Romeins
GR 443	Mercurius (hoed met vleugeltjes en mantel)	Romeins
GR 163	Mars Ultor (helm, harnas en lans)	Renaissance
GR 241	Mars Ultor (helm en harnas)	Romeins
GR 567	Mars (helm)	Romeins
GR 187	Jupiter (mantel)	Romeins
GR 293	Jupiter (scepter)	Romeins
GR 153	Venus Pudica (diadeem)	Romeins
GR 528	Venus Pudica (diadeem)	Romeins
GR 108	Isis (met haar zoon Horus)	Romeins
GR 166	Fortuna/Ceres	Romeins
GR 227	Offerend persoon (hoed)/Minerva?	Romeins
GR 445	Offerend persoon (mantel en offerschaal)/Minerva?	Romeins
GR 529	Offerend persoon (offerschaal)/Minerva?	Romeins
GR 530	Offerend persoon (hoed en offerschaal)/Minerva?	Romeins

In eerste instantie werden de stilistische eigenschappen van de beeldjes onderzocht door de vakgroep Archeologie en Oude Geschiedenis van Europa. Aan de hand van dit onderzoek was het mogelijk om voor de beeldjes een herkomst voorop te stellen, aangezien bepaalde goden in het Middellandse Zeegebied en andere in het Noorden van het Romeinse Rijk (Gallië) vereerd werden. Bovendien kon op basis van iconografie verder onderscheid gemaakt worden tussen verschillende types die kunnen wijzen op verschillende productiesites. De beeldjes werden samen met hun museum catalogus nummer, typische attributen en datering op basis van stilistische eigenschappen opgenomen in Tabel 5.4. Een aantal van de onderzochte beeldjes zijn voorgesteld in Figuur 5.5.

GR 153 (Venus Pudica)

GR 293 (Jupiter)

GR 442 (Mercurius)

GR 525 (Hercules)

Figuur 5.5: Enkele van de onderzochte beeldjes.

Om de juistheid van het stilistisch onderzoek te controleren werden de beeldjes gedateerd aan de hand van hun elementsamenstelling en werd hun herkomst bepaald aan de hand van Pb isotopenverhoudingen en vergelijking van de

experimentele resultaten met loodisotopenvelden van verschillende ontginningsgebieden (zie 5.2.3.4) [*De Wannemacker G., 2000*].

Aangezien de beeldjes een belangrijke historische waarde bezitten, werden ze met de grootste omzichtigheid bemonsterd. Na verwijderen van het patina, werd getracht de beeldjes aan de onderkant van de voet te bemonsteren met behulp van een 1 mm roestvrij stalen boor. In sommige gevallen echter, diende de bemonstering aan de rugzijde van de beeldjes te gebeuren omdat de voeten ontbraken. Om de beschadiging tot een minimum te beperken werd de hoeveelheid monster beperkt tot 5 – 10 mg. A priori werd aangenomen dat de beeldjes vervaardigd werden met een Pb bevattende Cu-legering.

5.2.3.2 Monstervoorbereiding

Vooraleer de monsters met sector veld ICPMS werden geanalyseerd, werden ze in oplossing gebracht door een zure destructie met koningswater (1:3 HNO₃/HCl).

5.2.3.2.1 Reagentia

Om de monsters op te lossen en te verdunnen werd gebruik gemaakt van volgende reagentia:

- 14 M HNO₃: gezuiverd door 'subboiling' destillatie van Panreac pro analyse 60% HNO₃.
- 10 M HCl: gezuiverd door 'subboiling' destillatie van Panreac pro analyse 32% HCl.
- 0,14 M HNO₃: bereid uitgaande van 'subboiled' 14 M HNO₃ en milli-Q water dat verkregen werd aan de hand van een Millipore zuiveringssysteem (Millipore, Bedford, MA, USA).

5.2.3.2.2 Zure destructie met koningswater

Circa 5 mg monster werd afgewogen en overgebracht in vooraf gereinigde teflon bekers (zie 5.2.2.2). Vervolgens werd 4 ml 14 M HNO₃ en 12 ml 10 M HCl toegevoegd en werd het mengsel verwarmd op een verwarmplaat tot het monster volledig opgelost was (ongeveer 15 min). De gedestruëerde monsters werden tot 100 ml aangelengd en vervolgens, afhankelijk van het loodgehalte, nog 25-500 maal verdund met 0,14 M HNO₃ zodat de Pb concentratie in de te meten oplossingen

ongeveer 50 µg/l bedroeg. Daarnaast werd ook een procedureblanco volgens een analoog procédé bereid, evenwel zonder toevoeging van monster. Tenslotte werd uitgaande van een 1 g/l stockoplossing van NIST SRM 981 (zie 5.2.2.2.3), een 50 µg/l Pb oplossing bereid door verdunning met 0,14 M HNO₃. Deze oplossing werd gebruikt voor de correctie voor massadiscriminatie.

5.2.3.3 Datering aan de hand van elementsamenstelling

Om na te gaan of de verschillende beeldjes wel degelijk van Gallo-Romeinse oorsprong waren, werd eerst een elementanalyse uitgevoerd. Door stilistisch onderzoek was immers het vermoeden gerezen dat de beeldjes GR 163 en GR 163b geen Romeinse, maar middeleeuwse imitaties waren (Tabel 5.4).

Voor een aantal relevante elementen zoals Cu, Sn, Zn, Pb, Ni, Sb en Fe werd het gehalte bepaald met behulp van uitwendige standaardisatie als kalibratietechniek. De resultaten van de elementanalyse zijn samengevat in Tabel 5.5 en tonen aan dat alle beeldjes, met uitzondering van GR 461 en GR 526, inderdaad uit een Cu-legering zijn gemaakt. De resultaten werden onderworpen aan clusteranalyse met het softwarepakket Unistat 3.0, zodat de beeldjes op basis van gelijkaardigheid in chemische samenstelling in verschillende groepen verdeeld konden worden.

De eerste groepeerde de beeldjes GR 461 en GR 526, die meer dan 98% Pb bevatten. Deze beeldjes vallen vanzelfsprekend buiten het opzet van deze studie. Een tweede groep betreft de beeldjes GR 163, GR 163b en GR 293. Deze artefacten worden gekenmerkt door een zeer hoog Zn gehalte (10 – 20%) en kunnen als messing beeldjes beschouwd worden. Uit het werk van Craddock [*Craddock P.T., 1978*] blijkt dat Zn nooit opzettelijk werd toegevoegd aan Romeinse beeldjes; aan Romeinse munten en lepels daarentegen wel. Bovendien werden koperen beeldjes, gekenmerkt door een Zn gehalte tussen 18 en 28% en een Sn of Pb gehalte tussen 1 en 5%, enkel gegoten vanaf de middeleeuwen [*Boucher S., 1977*]. Op basis van dit laatste criterium en uit het iconografisch onderzoek [*Van Mele A., 1998*] kan geconcludeerd worden dat GR 163 en GR 163b middeleeuwse beeldjes zijn of dat het hier met andere woorden om kopieën gaat. De situatie voor beeldje GR 293, dat veel Zn bevat maar minder dan beeldjes GR 163 en GR 163b (11,5% tegenover zowat 20%), is nog onduidelijk, het is mogelijk dat dit beeldje gemaakt werd met messing afval afkomstig van bijvoorbeeld Romeinse munten of lepels.

Tabel 5.5: Elementsamenstelling van de godenbeeldjes.

groep	catalogus nummer	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Pb (%)	Ni (%)	Sb (%)	Fe (%)
1	GR 461	0,03	<0,005	0,3	98,5	<0,02	<0,03	<0,10
	GR 526	0,04	<0,01	<0,02	99,6	<0,03	0,01	<0,15
2	GR 163	76,2	19,9	0,7	2,4	0,10	0,08	0,54
	GR 163b	71,4	21,4	3,0	4,0	0,11	0,06	0,27
	GR 293	76,6	11,5	6,5	3,0	0,11	0,10	0,57
3	GR 442	72,2	4,8	8,4	14,2	0,05	0,14	0,37
	GR 443	77,3	6,5	6,5	8,2	0,04	0,08	0,51
	GR 445	75,2	1,7	0,4	21,5	<0,02	0,11	0,44
	GR 567	70,8	3,3	4,8	19,8	<0,02	0,12	0,24
4	GR 524	69,9	0,08	8,2	20,1	0,05	0,04	<0,18
	GR 658	78,1	<0,01	6,3	15,1	0,16	0,08	<0,12
	GR 165b	77,8	0,01	6,6	13,4	0,48	1,4	<0,20
	GR 241	59,2	0,4	6,6	31,6	<0,03	0,07	<0,10
	GR 153	61,0	0,1	8,1	30,1	<0,02	0,08	0,29
	GR 528	77,2	0,07	6,8	19,4	<0,02	0,09	<0,20
	GR 166	72,5	0,2	6,2	19,7	<0,03	0,08	<0,15
	GR 108	83,1	<0,02	5,3	11,2	0,10	<0,02	<0,18
	GR 227	68,2	0,02	7,1	24,4	0,07	0,13	<0,19
	GR 529	69,8	<0,02	7,0	21,7	0,05	0,06	<0,13
GR 530	68,2	<0,01	8,6	21,0	<0,03	0,04	<0,12	
5	GR 042	83,5	0,05	7,6	7,8	0,04	0,04	<0,20
	GR 525	87,2	<0,01	4,1	7,1	0,06	0,06	<0,16
	GR 157	85,3	<0,01	5,8	6,1	0,15	0,10	<0,10
	GR 187	84,4	0,6	8,4	5,6	0,10	0,19	<0,18
6	GR 532	76,1	<0,005	16,0	4,7	0,05	0,04	0,64
	GR 660	84,1	<0,005	12,6	2,5	0,06	0,06	0,22

De derde groep bestaat uit de beeldjes GR 442, GR 443, GR 445 en GR 567. Ze worden gekenmerkt door een laag Zn gehalte (2– 7%) en een hoger Pb gehalte (10 – 20%) in vergelijking met de beeldjes van de tweede groep. Voor deze groep is er een markante gelijkenis wat elementsamenstelling betreft met beeldjes die gevonden werden te Kruishoutem, waar ook resten van een Gallo-Romeinse tempel en een bronsgieterij blootgelegd werden [Rogge M., 1995]. Om deze reden werden deze beeldjes als Gallo-Romeins beschouwd. Een vierde groep beeldjes bestaat uit GR 524, GR 658, GR 165b, GR 241, GR 153, GR528, GR 166, GR 108, GR 227, GR 529 en GR 530. Deze artefacten worden gekenmerkt door een hoog Pb gehalte (11

– 32%), een intermediair Sn gehalte (5 – 10%) en een zeer laag Zn en Ni gehalte (<1%). Het betreft hier lood bronzen en omdat Ni slechts in spoorhoeveelheden aanwezig is, kan besloten worden dat deze beeldjes ouder zijn dan de 10^{de} eeuw na Christus [Condamin J., 1974]. De vijfde groep betreft de beeldjes GR 42, GR 525, GR 157 en GR 187. Deze beeldjes hebben een vergelijkbaar Sn en Pb gehalte (4–9%) en een laag Zn en Ni gehalte (<1%) en zijn dus eveneens ouder dan de 10^{de} eeuw na Christus. De laatste groep bestaat uit de beeldjes GR 532 en GR 660 die gekenmerkt worden door een zeer hoog Sn gehalte (12 – 16%) en een laag Pb gehalte (2 – 5%); omdat Ni opnieuw slechts in spoorhoeveelheden aanwezig is, zijn deze twee beeldjes, die als Sn bronzen beschouwd kunnen worden, ouder dan de 10^{de} eeuw na Christus. Bij gebrek aan analytische gegevens voor vergelijkbare beeldjes met gekende herkomst en geschiedenis, kunnen de laatste groepen niet verder toegewezen worden aan een specifieke productieplaats of periode.

5.2.3.4 Loodisotopenanalyse

De verschillende loodisotopenverhoudingen in de monsters werden onder geoptimaliseerde omstandigheden gemeten. De geoptimaliseerde omstandigheden zijn dezelfde als voor de bepaling van loodisotopenverhoudingen in loden ankers (Tabel 5.1); enkel het dragergasdebiet werd gewijzigd en bedroeg in dit geval 0,915 l/min. De gemeten isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor blanco, dode tijd (30 ± 2 ns) en massadiscriminatie. De correctie voor massadiscriminatie gebeurde opnieuw aan de hand van de uitwendige loodisotopenstandaard SRM 981 en bedroeg typisch 0,75% per massa-eenheid. Aangezien de aanwezigheid van $^{204}\text{Hg}^+$ een accurate bepaling van $^{204}\text{Pb}^+$ belemmert en aangezien Romeinse godenbeeldjes in sommige gevallen sporen Hg bevatten, werd de aanwezigheid van Hg in de verschillende monsters nagegaan. In geen enkel geval echter werd Hg gedetecteerd.

De gemeten isotopenverhoudingen worden, samen met hun bijhorende onzekerheid ('total uncertainty'), samengevat in Tabel 5.6. Daarnaast wordt in Tabel 5.7 het onzekerheidsbudget voor drie verschillende beeldjes weergegeven. Het onzekerheidsbudget voor beeldje GR 525 is representatief voor de andere beeldjes en min of meer vergelijkbaar met dat voor de loden ankers (zie 5.2.2.3). De onzekerheidsbudgetten voor beeldjes GR 241 en GR 530 daarentegen betreffen uitzonderingsgevallen.

Tabel 5.6: Loodisotopenverhoudingen in de godenbeeldjes.

monster	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	totale onzekerheid
---------	-----------------------------------	--------------------	-----------------------------------	--------------------	-----------------------------------	--------------------

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

GR 42	0,05292	0,00012	0,8325	0,0006	2,0739	0,0043
GR 524	0,05300	0,00012	0,8315	0,0010	2,0662	0,0034
GR 525	0,05330	0,00014	0,8346	0,0008	2,0730	0,0033
GR 526	0,05344	0,00011	0,8369	0,0007	2,0804	0,0025
GR 532	0,05300	0,00016	0,8326	0,0007	2,0639	0,0028
GR 660	0,05330	0,00014	0,8374	0,0007	2,0833	0,0034
GR 157	0,05326	0,00012	0,8343	0,0011	2,0671	0,0032
GR 163b	0,05502	0,00009	0,8579	0,0010	2,0970	0,0028
GR 461	0,05426	0,00013	0,8487	0,0007	2,0893	0,0035
GR 658	0,05308	0,00022	0,8351	0,0011	2,0878	0,0063
GR 165b	0,05421	0,00021	0,8469	0,0007	2,1015	0,0081
GR 442	0,05397	0,00016	0,8479	0,0006	2,0938	0,0052
GR 443	0,05422	0,00020	0,8521	0,0008	2,1031	0,0077
GR 163	0,05458	0,00019	0,8515	0,0008	2,0850	0,0022
GR 241	0,05359	0,00021	0,8464	0,0009	2,1164	0,0094
GR 567	0,05383	0,00021	0,8476	0,0007	2,1128	0,0084
GR 187	0,05374	0,00010	0,8397	0,0008	2,0824	0,0029
GR 293	0,05512	0,00010	0,8600	0,0013	2,1016	0,0029
GR 153	0,05377	0,00023	0,8489	0,0011	2,1117	0,0075
GR 528	0,05390	0,00016	0,8485	0,0013	2,1128	0,0075
GR 108	0,05335	0,00017	0,8311	0,0006	2,0611	0,0014
GR 166	0,05385	0,00022	0,8430	0,0015	2,0867	0,0033
GR 227	0,05320	0,00015	0,8354	0,0007	2,0675	0,0022
GR 445	0,05429	0,00011	0,8484	0,0008	2,0853	0,0030
GR 529	0,05386	0,00008	0,8423	0,0008	2,0809	0,0020
GR 530	0,05359	0,00020	0,8374	0,0015	2,0820	0,0031

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

De totale onzekerheid wordt in eerste instantie bepaald door de precisie waarmee de isotopenverhoudingen gemeten kunnen worden. Onder de gegeven omstandigheden werden $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopenverhoudingen gemeten met een precisie van respectievelijk 0,1 – 0,25% RSD en 0,05 – 0,1% RSD. De mindere precisie voor de eerste verhouding is vanzelfsprekend te wijten aan het lage isotopisch voorkomen van het ^{204}Pb isotoop.

Tabel 5.7: Onzekerheidsbudget voor de bepaling van Pb isotopenverhoudingen in godenbeeldjes.

	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)			bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)			bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (in %)		
	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR	GR
beeldje	525	241	530	525	241	530	525	241	530
precisie meting	41,6	1,2	15,4	25,6	10,6	14,7	32,2	0,4	13,1
correctie voor dode tijd	18,1	79,1	0,7	3,0	28,9	0,1	53,8	98,1	6,0
blanco-correctie bij m/z = 204	0,13	<0,01	0,02	-	-	-	-	-	-
blanco-correctie bij m/z = 206	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	0,06	0,03	<0,01	0,09
blanco-correctie bij m/z = 207	-	-	-	0,14	<0,01	0,07	-	-	-
blanco-correctie bij m/z = 208	-	-	-	-	-	-	0,07	<0,01	0,06
correctie voor massadiscriminatie	40,1	19,7	83,8	71,3	60,4	84,9	13,9	1,9	80,7

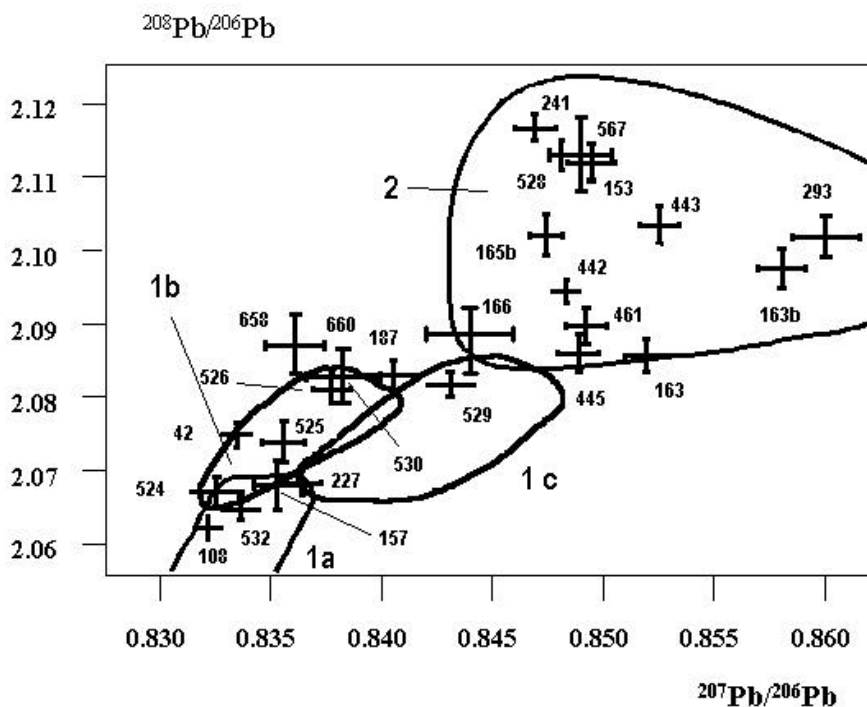
De bijdrage van de blanco-correctie tot de totale onzekerheid is in dit geval typisch 0,01 – 0,5% voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ daarentegen kan deze bijdrage oplopen tot 2%. Dit is te wijten aan het feit dat het relatief belang van de blanco-correctie toeneemt omdat de bijdrage van de dode tijd tot de totale variantie geringer is voor een (bijna) 1:1 verhouding. Daarnaast kan nog opgemerkt worden dat de bijdrage van de dode tijd sterk afhankelijk is van de intensiteit van de ionsignalen. Voor beeldje GR 241 bijvoorbeeld was de telkadans aanzienlijk hoger (circa 4000000 tellen per seconde voor ^{208}Pb) dan voor de andere beeldjes (circa 100000 tellen per seconde voor ^{208}Pb) en de precisie waarmee de verschillende isotopenverhoudingen bepaald werden was dan ook

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

significant beter (0,03% RSD voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en 0,02% RSD voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Dit verklaart enerzijds de kleine bijdrage van de precisie en anderzijds de grote bijdrage van de correctie voor de dode tijd van het detectiesysteem tot de totale onzekerheid voor dit beeldje (zie Tabel 5.7).

Tenslotte moet aangestipt worden dat de correctie voor massadiscriminatie een belangrijke bijdrage levert tot de totale variantie. In het geval van beeldje GR 530 is deze bijdrage zelfs extreem groot (circa 80%, zie Tabel 5.7), dit is te wijten aan de slechte precisie (0,24% RSD voor $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en 0,30% RSD voor $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) waarmee de verschillende isotopenverhoudingen in de NIST SRM 981 standaard bepaald werden.

Omdat uit het chemisch en stilistisch onderzoek duidelijk is dat alle godenbeeldjes, uitgezonderd GR 163 en GR 163b, van Gallo-Romeinse oorsprong zijn, werden de bekomen loodisotopenverhoudingen vergeleken met deze van mijnen in Groot-Brittannië [*Brown J.S., 1966; Brill R.H., 1967*], Griekenland (Laurion en Kythnos), Cyprus [*Barnes I.L., 1974; Gale N.H., 1978; Stos-gale Z.A., 1989*], Italië en Spanje [*Brill R.H., 1966*], omdat enkel loodertsmijnen uit deze landen of regio's intensief geëxploiteerd werden ten tijde van de Romeinen [*Boulakia J.D.C., 1972*]. Er dient ook nog aandacht besteed te worden aan het feit dat bij het gieten van koperen objecten aan recyclage van artefacten gedaan werd [*Stos-Gale Z.A., 1989*]. Dit betekent dat het gevaar bestaat dat ertsen van verschillende oorsprong gemengd werden, hetgeen tot een foutieve interpretatie van de Pb isotopenverhoudingen kan leiden. Recyclage was echter weinig gebruikelijk ten tijde van de Romeinen en als het toch gebeurde werden vaak objecten vandezelfde regio gebruikt. De vergelijking van de bekomen isotopenverhoudingen met loodisotopenvelden van mijnen waaruit looderts gewonnen werd ten tijde van de Romeinen wordt weergegeven in Figuur 5.6. Het is belangrijk er op te wijzen dat bij deze herkomstanalyse de identificatie van een specifiek mijndistrict van minder belang is; belangrijk is of het gaat om een Gallisch of om een Romeins beeldje.



Figuur 5.6: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ voor de onderzochte godenbeeldjes en voor de antieke ertsgebieden (1a: Laurion (Griekenland); 1b: Kythnos (Griekenland) en 1c: Cyprus; 2: Britse eilanden) (foutenvlaggen = totale onzekerheid).

Uit Figuur 5.6 blijkt dat twee grote groepen kunnen onderscheiden worden, namelijk een Grieks-Romeinse (ertsgebieden 1a, 1b en 1c) en een Brits-Gallische (ertsgebied 2). Deze indeling kan als zeer waarschijnlijk beschouwd worden omdat ze tevens ondersteund wordt door iconografisch onderzoek. Voor de beeldjes GR 658 en GR 187 is de situatie niet volledig duidelijk, hoewel ze ver van het Brits-Gallische gebied vallen, ook net buiten het Grieks-Cypriotisch veld liggen. Op basis van iconografisch onderzoek worden ze wel degelijk als Grieks-Romeins bestempeld. Over de herkomst van GR 166 kan geen uitsluitel gegeven worden vermits de isotopische samenstelling met beide gebieden verenigbaar is.

Het gebruik van sector veld ICPMS voor het bepalen van Pb isotopenverhoudingen zorgt voor een belangrijke verbetering wat precisie betreft ten opzichte van quadrupool ICPMS. In het kader van herkomstanalyses is dit van aanzienlijk belang omdat de isotopische karakteristieken van een artefact met een kleinere onzekerheid bepaald kunnen worden zodat het gebruikte erts met een grotere waarschijnlijkheid aan een bepaald isotopenveld en dus ontginningsgebied kan toegewezen worden. Het gebruik van TIMS leidt weliswaar tot meer precieze resultaten maar voor die toepassingen waarvoor geen extreem goede precisie vereist is, biedt ICPMS belangrijke voordelen zoals een minder intensieve monstervoorbereiding en een hogere 'sample throughput'.

5.3 Datering van magmatische gesteenten

Om een beter inzicht te verkrijgen in tal van geologische problemen kan de isotopische samenstelling van de hoofd- en/of spoorbestanddelen van mineralen of gesteenten bestudeerd worden. De problemen die met isotopisch onderzoek bestudeerd kunnen worden zijn zeer divers: bepaling van de ouderdom van de aarde, gesteenten of belangrijke geologische gebeurtenissen (tektonische fasen, metamorfisme), studie van de oorsprong en vormingswijze van magmatische gesteenten (petrologie), studie van klimaatswisselingen, ...

Het gebruik van natuurlijk voorkomende radioactieve isotopen voor het bepalen van de ouderdom van mineralen of gesteenten is de meest gekende en oudste vorm van isotopengeologie. De grondslag van de isotopische of radiometrische dateringsmethoden werd gelegd rond het begin van de twintigste eeuw door de bevindingen van Rutherford, Soddy, Becquerel en Curie betreffende radioactief verval. Holmes was de pionier van het gebruik van deze ontdekkingen voor de meting van de geologische tijd en voor de absolute kalibratie van de geologische tijdsschaal tijdens de periode 1910 – 1920. Aanvankelijk werd enkel gesteund op uranium en zijn radiogene dochters, maar door de ontwikkeling van steeds betere meetapparatuur en scheidingsmethodes werden in de loop van de twintigste eeuw steeds meer nieuwe, zogenaamde isotopische klokken ontwikkeld: Rb/Sr (rond 1940), ^{14}C en K/Ar (rond 1950), ^{238}U fissiesporen methode en $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (rond 1965), Sm/Nd (rond 1975) en Lu/Hf en Re/Os (rond 1980).

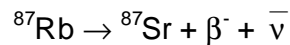
In de loop van de jaren zestig werd gestart met de studie van de oorsprong en de ontstaanswijze van magmatische gesteenten. In de loop van de jaren zeventig en tachtig werd dit onderzoek sterk uitgebouwd en de isotopische samenstelling van Sr en Nd in gesteenten of mineralen wordt tegenwoordig als de belangrijkste petrogenetische indicator beschouwd.

5.3.1. De Rb/Sr dateringsmethode

De elementen Rb en Sr worden in de meeste mineralen in spoorhoeveelheden (1 tot enkele honderden $\mu\text{g/g}$) aangetroffen. Beiden substitueren ze hoofdelementen van mineralen die uit een silicaatsmelt kristalliseren. De mate waarin deze substitutie optreedt hangt af van verschillende factoren (kristallisatieomstandigheden en eigenschappen van de ionen en het kristalrooster). Volgens de meest recente inzichten [Fauré G., 2001] wordt de verdeling van Rb en Sr tussen kristallen en silicaatsmelt uitgedrukt met behulp van distributiecoëfficiënten $D = C_s/C_l$ (verhouding concentratie in de vaste (s) en de vloeibare fase (l)). Spoorelementen zijn compatibel wanneer $D > 1$ en incompatibel wanneer $D < 1$.

Rb is een alkalimetaal dat éénwaardige ionen vormt met een ionenstraal van 0,148 nm. Rb is incompatibel in alle mineralen. Dit betekent de vloeibare fase progressief

meer geconcentreerd aan Rb wordt tijdens de magmakristallisatie of dat de Rb concentratie van kristallen van bepaalde mineralen (b.v. mica's en veldspaten) hoger wordt naarmate ze later uit het magma gevormd worden. Rb heeft twee natuurlijk voorkomende isotopen: ^{85}Rb en ^{87}Rb met constante abundanties van respectievelijk 72,1654 en 27,8346% en een atoommassa van 85,46776 u. ^{87}Rb is radioactief en desintegreert ($T_{1/2} = 48,8 \cdot 10^9$ a, bij conventie vastgelegd [Steiger, R.H., 1977]) naar ^{87}Sr volgens een β^- -verval :



met $\bar{\nu}$ een antineutrino en waarbij de vervalenergie 0,275MeV bedraagt.

Sr is een aardalkalimetaal dat tweewaardige ionen vormt met een ionenstraal van 0,113 nm. Sr is compatibel in mineralen zoals plagioklaas, apatiet en K-veldspaat en incompatibel in mica's, pyroxenen, olivijnen en de meeste amfibolen. Om deze reden neemt de Sr concentratie van het vloeibare magma toe wanneer enkel olivijn en pyroxeen kristalliseren. Wanneer daarentegen plagioklaas begint te kristalliseren neemt de Sr concentratie van de vloeibare fase af. Sr bestaat uit vier natuurlijk voorkomende isotopen namelijk ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr en ^{88}Sr met variabele abundanties, omwille van de radiogene vorming van ^{87}Sr uit ^{87}Rb .

Radioactief verval is een eerste orde verval en het aantal radiogene ^{87}Sr atomen ($^{87}\text{Sr}^*$) dat door het verval van ^{87}Rb geproduceerd wordt, wordt gegeven door:

$$^{87}\text{Sr}^* = ^{87}\text{Rb} (e^{I t} - 1) \quad (5.1)$$

waarbij ^{87}Rb het actueel aantal aanwezige ^{87}Rb atomen is, t de ouderdom van het gesteente is en $I = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ de desintegratieconstante.

Doorgaans is er in een gesteente ook niet-radiogeen Sr ($^{87}\text{Sr}_i$) aanwezig zodat het totaal aantal ^{87}Sr atomen in dat gesteente gegeven wordt door:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Sr}^*$$

of dus

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb} (e^{I t} - 1) \quad (5.2)$$

Omdat het niet eenvoudig is om de absolute abundantie van een nuclide te meten, is het gebruikelijk vergelijking (5.2) om te vormen tot een vergelijking met isotopenverhoudingen door te delen door het aantal ^{86}Sr atomen. ^{86}Sr wordt niet geproduceerd door radioactief verval, zodat zijn concentratie constant blijft in de tijd. Vergelijking 5.2 wordt dan:

$$^{87}\text{Sr}/_{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/_{86}\text{Sr})_i + ^{87}\text{Rb}/_{86}\text{Sr} \cdot (e^{I t} - 1) \quad (5.3)$$

Uit (5.3) kan de ouderdom van het gesteente afgeleid worden:

$$t = I^{-1} \cdot \ln \left\{ 1 + (^{86}\text{Sr}/_{87}\text{Rb}) \cdot \left[(^{87}\text{Sr}/_{86}\text{Sr}) - (^{87}\text{Sr}/_{86}\text{Sr})_i \right] \right\} \quad (5.4)$$

waarbij $^{87}\text{Rb}/_{86}\text{Sr}$ berekend wordt uit de concentraties van Rb en Sr (bepaald d.m.v. XRF, NAA, ICPMS, ...) en de massaspectrometrisch bepaalde $^{87}\text{Sr}/_{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding:

$$^{87}\text{Rb}/_{86}\text{Sr} = (\text{Rb}/_{\text{Sr}}) \cdot \frac{\text{Ab}(^{87}\text{Rb}) \cdot A(\text{Sr})}{\text{Ab}(^{86}\text{Sr}) \cdot A(\text{Rb})} \quad (5.5)$$

Hierin zijn $\text{Ab}(^{87}\text{Rb})$, de abundantie van ^{87}Rb , en $A(\text{Rb})$, de atoommassa van Rb, constante waarden, maar dienen $\text{Ab}(^{86}\text{Sr})$, de abundantie van ^{86}Sr , en $A(\text{Sr})$, de atoommassa van Sr, voor elk individueel monster afzonderlijk berekend te worden wegens de variabiliteit van $\text{Ab}(^{87}\text{Sr})$, de abundantie van ^{87}Sr .

Rekening houdend met het volgende stelsel van vergelijkingen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ab}(^{84}\text{Sr}) + \text{Ab}(^{86}\text{Sr}) + \text{Ab}(^{87}\text{Sr}) + \text{Ab}(^{88}\text{Sr}) = 1 \\ \text{Ab}(^{88}\text{Sr}) / \text{Ab}(^{86}\text{Sr}) = \text{constant} = \frac{82,58}{9,86} = 8,375 \\ \text{Ab}(^{84}\text{Sr}) / \text{Ab}(^{86}\text{Sr}) = \text{constant} = \frac{0,56}{9,86} = 0,057 \\ \text{Ab}(^{87}\text{Sr}) / \text{Ab}(^{86}\text{Sr}) = \text{experimenteel (ICPMS)} = R \end{array} \right. \quad (5.6)$$

kan afgeleid worden dat voor $Ab(^{86}Sr)$ geldt:

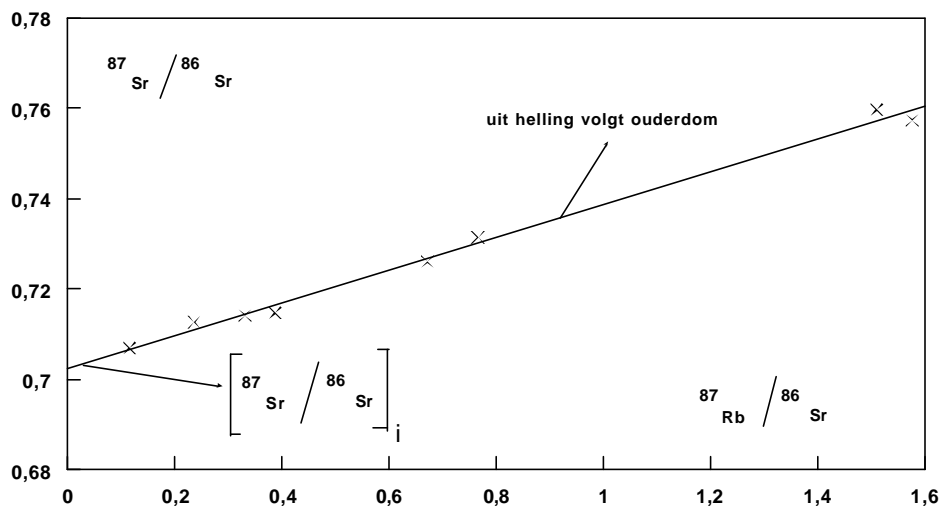
$$Ab(^{86}Sr) = \frac{1}{(9,432 + R)} \quad (5.7)$$

Op basis van de kennis van $Ab(^{86}Sr)$ kunnen $Ab(^{84}Sr)$, $Ab(^{87}Sr)$ en $Ab(^{88}Sr)$ vervolgens via (5.6) berekend worden, waardoor het tevens mogelijk wordt om $A(Sr)$ te berekenen:

$$A(Sr) = 83,913428u \cdot Ab(^{84}Sr) + 85,9092732u \cdot Ab(^{86}Sr) + 86,9088902u \cdot Ab(^{87}Sr) + 87,9056249u \cdot Ab(^{88}Sr) \quad (5.8)$$

De Rb/Sr dateringsmethode kan toegepast worden op geïsoleerde mineralen of op gesteenten ('whole rocks'). Ouderdommen gaande van het ontstaan van de aarde (4,6 Ga) en het zonnestelsel (4,6 – 5 Ga) tot het late Paleozoïcum (300– 400 Ma) kunnen zonder problemen bepaald worden.

Het berekenen van een Rb/Sr ouderdom kan op twee verschillende manieren uitgevoerd worden. Men kan de ouderdom rechtstreeks afleiden uit vergelijking (5.4). Nadeel echter is dat, rekening houdend met de geologische context, een plausibele waarde voor $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ gekozen dient te worden. Deze werkwijze is geldig voor monsters met een hoge Rb/Sr concentratieverhouding, zoals bijvoorbeeld biotiet, omdat een kleine fout in de keuze van $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ slechts weinig invloed heeft op de uiteindelijke ouderdom.



Figuur 5.7: Rb/Sr isochroon voor de bepaling van de ouderdom t en initiële $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ isotopenverhouding van een gesteente.

Een veel betere methode bestaat erin voor verschillende 'whole rock'- of mineraalmonsters de gemeten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen uit te zetten in functie van de overeenkomstige $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen, zoals geïllustreerd wordt in Figuur 5.7. Uit vergelijking (5.3) volgt dat de verschillende monsters zich in principe langs een rechte, een zogenaamde isochroon, rangschikken. Uit de helling van de isochroon kan de ouderdom van het gesteente afgeleid worden, terwijl de afsnijding op de ordinaat de initiële isotopenverhouding, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$, levert.

Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat voor jonge gesteenten ($t < 5 \cdot 10^8$ a), de factor $(e^{\lambda t} - 1)$ in bovenstaande vergelijkingen door λt vervangen kan worden omdat λ zeer klein is.

5.3.2 Monstervoorbereiding

Om gesteentemonsters met ICPMS en pneumatische verstuiving als monsterintroductiesysteem te kunnen analyseren dienen ze in eerste instantie in oplossing gebracht te worden. In dit werk werden verschillende 'whole rock' monsters van magmatische oorsprong geanalyseerd. De geanalyseerde gesteentemonsters werden in poedervorm ter beschikking gesteld door de vakgroep Geologie en Bodemkunde van de Universiteit Gent of door de vakgroep Fysico-chemische Geologie van de Katholieke Universiteit Leuven. Aangezien magmatische gesteenten vaak grote hoeveelheden Si bevatten dringt een zure destructie met HF zich op. Om deze reden en omwille van het feit dat het risico op contaminatie vanwege de omgeving klein was, werd geopteerd om de destructie in open teflon bekertjes uit te voeren.

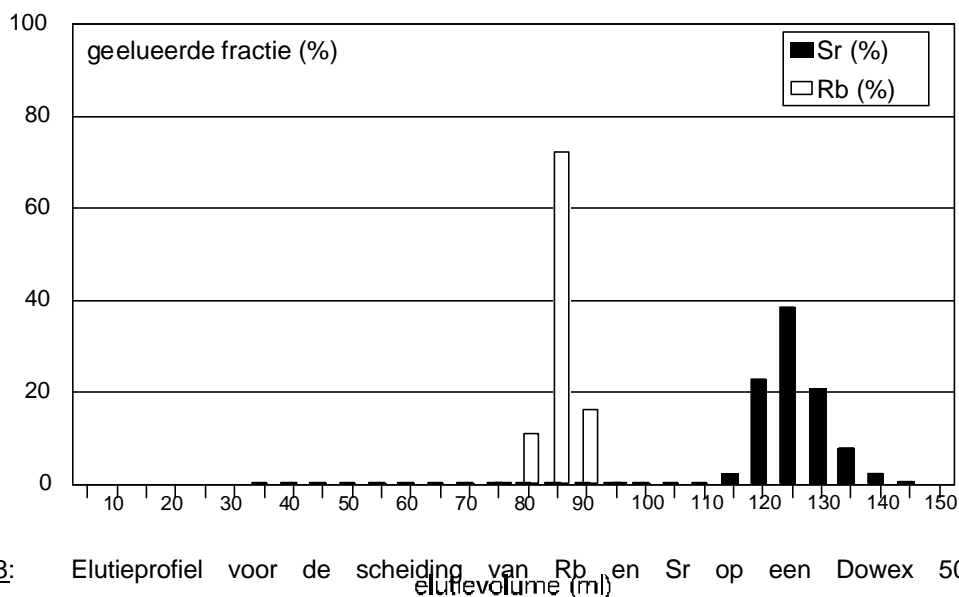
0,1 – 0,5 g gesteentepoeder werd afgewogen en overgebracht in teflon bekertjes. Vervolgens werd 3 ml 14 M HNO_3 (gezuiverd door sub-boiling destillatie van Panreac pro analyse 60% HNO_3) en 10 ml 28 M HF (pro analyse, J.T. Baker Chemicals nv, Deventer, Nederland) aan de monsters toegevoegd. De monsters werden bedekt met een teflon horlogeglas en gedurende ongeveer 1 uur verwarmd op een verwarmplaat tot het gesteentepoeder volledig opgelost was. Na verwijderen van de horlogeglazen werd Si afgerookt als SiF_4 of H_2SiF_6 . Na afroken van het Si werden de monsters drooggedampt, waarna het overblijvende residu terug opgenomen werd in 10 ml 2 M HCl.

Omdat het signaal van $^{87}\text{Sr}^+$ spectraal geïnterfereerd wordt door dat van $^{87}\text{Rb}^+$ en de resolutie van (sector veld) ICPMS onvoldoende is om deze spectrale interferentie op te lossen (vereiste R: 296000), werd Sr zoveel mogelijk van Rb afgescheiden door gebruik te maken van een kationuitwisselaar (Dowex 50W-X8, J.T. Baker). Om dit procédé te evalueren werd een synthetisch bereide standaardoplossing die 20 mg/l Sr, 25 mg/l Rb en 1 g/l Ca bevatte, over een Dowex 50W-X8 kolom

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

(20 cm bedlengte, 1 cm inwendige diameter) gestuurd. De over de kolom gestuurde concentraties zijn typische waarden bij oplossen van ongeveer 0,5 g silicaatgesteente in een volume van 100 ml. Om Rb en Sr van de kolom te halen werd respectievelijk geëluëerd met 90 ml 2 M HCl en 40 ml 8 M HCl. Het eluaat werd in 5 ml fracties opgevangen en in elke fractie werden de concentraties van Rb en Sr bepaald via uitwendige kalibratie (met Rh als inwendige standaard). Het verkregen elutieprofiel is voorgesteld in Figuur 5.8. Onder de gegeven omstandigheden blijkt de scheiding nagenoeg kwantitatief te zijn en de recovery voor Rb en Sr respectievelijk $100,2 \pm 2,5\%$ en $98,8 \pm 3,2\%$ te bedragen. Indien de scheiding niet volledig kwantitatief zou zijn, kan eventueel nog mathematisch gecorrigeerd worden voor de resterende $^{87}\text{Rb}^+$ interferentie.

In de praktijk werd het opgeloste monster, dat zich in 10 ml 2 M HCl bevindt, eerst gefiltreerd over een Whatman 541 filter alvorens het op de kationuitwisselaar werd gebracht. Na elutie van het Sr werd het monster ingedampt tot een volume van enkele ml en werd Sr omgezet tot $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ door 1,5 ml 14 M HNO_3 toe te voegen en enkele minuten te verwarmen op een verwarmplaat. Tenslotte werd het monster verdund met 0,14 M HNO_3 . De verdunningsfactor is enerzijds afhankelijk van het Sr gehalte en anderzijds van de vraag of het betreffende monster met de Perkin Elmer Sciex 'Elan 5000' quadropool ICP massaspectrometer of met de Finnigan MAT 'Element' sector veld ICP massaspectrometer (met of zonder 'guard electrode') gemeten werd.



Figuur 5.8: Elutieprofiel voor de scheiding van Rb en Sr op een Dowex 50W-X8 kationuitwisselaar.

5.3.3 Verwerking van de meetresultaten

Vooraleer isotopenverhoudingen berekend kunnen worden, dienen de betrokken signaalintensiteiten gecorrigeerd te worden voor (i) signaalverliezen te wijten aan de dode tijd van het detectiesysteem en voor (ii) de (procedure) blanco. De correctie voor de dode tijd gebeurde door de juiste correctiewaarde in de software van het toestel in te geven waardoor de signaalintensiteiten automatisch voor dode tijd gecorrigeerd werden.

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

Om te corrigeren voor massadiscriminatie werd als volgt te werk gegaan. In het geval van Sr isotopenverhoudingen werd een uitwendige standaard (SRM 987, SrCO₃, NIST, Gaithersburg, MD, Verenigde Staten) met gekende isotopische samenstelling gemeten. Door de experimenteel bepaalde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhouding, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{std,exp}, gecorrigeerd voor blanco en dode tijd, te vergelijken met de gecertificeerde, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{cert}, kan een massadiscriminatie correctiefactor (CF) berekend worden:

$$CF = \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{cert}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{std,exp}} \quad (5.9)$$

Aangezien (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{std,exp} het gemiddelde is van 10 opeenvolgende metingen, kan rekening houdend met de standaardafwijkingen op de experimenteel bepaalde (*s*_{std,exp}) en gecertificeerde (*s*_{cert}) isotopenverhouding, de standaardafwijking op de correctiefactor (*s*_{CF}) berekend worden:

$$s_{CF} = CF \times \sqrt{\left[\frac{s_{std,exp}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{std,exp}} \right]^2 + \left[\frac{s_{cert}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{cert}} \right]^2} \quad (5.10)$$

Vooraleer de correctie voor massadiscriminatie uitgevoerd kan worden, dient nog gecorrigeerd te worden voor de resterende isobare overlap van ⁸⁷Sr⁺ en ⁸⁷Rb⁺:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{monst,net} = \frac{\left\{ (^{87}\text{Sr})_{monst} - (^{87}\text{Sr})_{bl} - (CF' \times 0,3857 \times [(^{85}\text{Rb})_{monst} - (^{85}\text{Rb})_{bl}]) \right\}}{[(^{86}\text{Sr})_{monst} - (^{86}\text{Sr})_{bl}]} \quad (5.11)$$

waarbij $CF' = 1 + [2 \cdot (1 - CF)]$ en aangenomen wordt dat de massadiscriminatie lineair varieert in functie van de massa en 0,3857 de ⁸⁷Rb/⁸⁵Rb isotopenverhouding is, die berekend werd aan de hand van IUPAC abundanties [Rosmann K.J.R., 1999]. De gecorrigeerde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhouding, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{gec}, wordt dan berekend volgens:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{gec} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{monst,net} \times CF \quad (5.12)$$

en de corresponderende standaardafwijking wordt gegeven door:

$$s_{gec} = \sqrt{\left[\frac{s_{CF}}{CF} \right]^2 + \left[\frac{s_{monst,net}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{monst,net}} \right]^2} \times (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{gec} \quad (5.13)$$

5.3.4 Een geochronologische case studie: granieten en rhyolieten afkomstig uit de Vogezen

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

De laatste manifestaties van laat-Hercynische (250 tot 320 miljoen jaar geleden) magmatische activiteit in het noordelijk gedeelte van de Vogezen (Frankrijk) zijn de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet. De Kagenfels graniet is een dieptegesteente dat gevormd werd door trage afkoeling van magma rijk aan SiO₂. Deze graniet is ontstaan door intrusie op relatief geringe diepte en werd in de loop der tijden in de richting van het aardoppervlak geduwd. Nadat de bovenliggende gesteenten door erosie verdwenen waren, kwam deze graniet aan de oppervlakte. De Nideck rhyoliet is een ingnimbriet (vulcaniclastisch gesteente, 'ash flow' afzetting), gevormd door het neerslaan van hete vulkanische as. De geochemie van de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet werd reeds uitvoerig bestudeerd [Claes S., 1995; Verhaeren M., 1995]. De twee gesteenten vormen een interessante testcase aangezien ze reeds via verschillende geochronologische technieken gedateerd werden. Deze geochronologische technieken gaven echter aanleiding tot sterk verschillende waarden voor de vormingsouderdom zodat verder onderzoek noodzakelijk was. Op basis van K/Ar en ⁴⁰Ar/³⁹Ar datering van biotietmineralen en ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb datering van zirkoonkorrels werd een vormingsouderdom van 331 ± 5 Ma bekomen voor de Kagenfels graniet [Hess J.C., 1995]. Dit is 30 tot 40 Ma ouder dan tot dan toe aangenomen werd [Hahn–Weinheimer P., 1971; Montigny R., 1983 en 1989; Edel J.B., 1986] en ouder dan de biotiet ⁴⁰Ar/³⁹Ar ouderdom van 291 ± 4 Ma voor de Nideck rhyoliet.

In dit werk werden verschillende 'whole rock' monsters van beide gesteenten met een sterk variërende Rb/Sr concentratieverhouding geselecteerd en de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhoudingen in deze monsters werden met een 'Elan 5000' quadropool ICPMS toestel onder geoptimaliseerde omstandigheden bepaald (zie 3.2.6) [Vanhaecke F., 1999]. Vooraleer de verschillende monsters gemeten werden, werd de accuratesse van de techniek geëvalueerd met behulp van een gabbro, waarvan de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhouding gekarakteriseerd was met behulp van TIMS [Barling J., 1997]. Dit controlemonster werd aan dezelfde monstervoorbereiding onderworpen als de 'whole rock' monsters van de gesteenten. De in dit werk bepaalde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhouding van 0,7028 (totale onzekerheid: 0,0020) voor dit monster vertoont een uitstekende overeenkomst met de TIMS waarde van 0,702628 (standaardfout: 0,000008). De ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhoudingen gemeten in de verschillende 'whole rock' monsters zijn samengevat in Tabel 5.8.

Tabel 5.8: Experimenteel bepaalde ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopenverhoudingen met bijhorende totale onzekerheden en berekende ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr verhoudingen met hun standaardafwijking voor monsters van de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet.

Kagenfels graniet				
	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	s	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	totale onzekerheid
monster 1	5,98	0,12	0,7349	0,0019
monster 2	19,88	0,40	0,8113	0,0026
monster 3	38,91	0,78	0,9062	0,0052
monster 4	57,50	1,2	0,8968	0,0029

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

monster 5	97,30	1,95	1,1149	0,0033
Nideck rhyoliet				
	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	s	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Totale onzekerheid
monster 1	5,18	0,10	0,7263	0,0022
monster 2	7,79	0,16	0,7323	0,0019
monster 3	18,83	0,38	0,7607	0,0026
monster 4	22,18	0,44	0,7910	0,0063
monster 5	39,57	0,79	0,8350	0,013

Voor monsters 4 en vooral 5 van de Nideck rhyoliet is de totale onzekerheid vrij groot omdat de Rb/Sr scheiding uitzonderlijk zeer onvolledig was. De $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen werden berekend op basis van de Rb/Sr concentratieverhoudingen en de experimenteel bepaalde $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen. De concentraties van Rb en Sr in de verschillende monsters werden bepaald met behulp van energie-dispersieve X-stralenfluorescentie (EDXRF) door de vakgroep Fysico-Chemische Geologie van de Katholieke Universiteit Leuven.

Voor EDXRF-analyse werd ongeveer 3 g silicaatpoeder afgewogen en na mengen met een paar druppels van een poly(vinylalcohol) bindmiddel geperst tot pellets met een diameter van 24 mm. De monsters werden vervolgens met een Kevex 700 spectrometer (Kevex Instruments Inc., Redwood City, CA, Verenigde Staten), uitgerust met een Rh-target X-stralenbuis, gemeten. Internationale referentiegesteenten werden als standaarden gebruikt. De procedure voor de EDXRF bepalingen wordt in meer detail beschreven in het werk van Vanlerberghe [Vanlerberghe L., 1986]. Bij de berekening van de onzekerheid op de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen werd 2% RSD als een realistische inschatting van de herhaalbaarheid van de EDXRF concentratiebepalingen beschouwd.

De totale onzekerheid (zie Appendix) van de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen wordt in eerste instantie bepaald door de precisie waarmee de isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden, in dit geval typisch 0,1 - 0,5% RSD. Naast de meting van de isotopenverhoudingen dragen ook de correcties voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem, massadiscriminatie, de resterende $^{87}\text{Rb}^+$ -interferentie en de correctie voor massadiscriminatie bij het berekenen van de intensiteit van $^{87}\text{Rb}^+$ uit deze van $^{85}\text{Rb}^+$ bij tot de totale onzekerheid (Tabel 5.9). De correctie voor massadiscriminatie vormt samen met de precisie van de meting de belangrijkste bijdrage tot de totale onzekerheid, uitgezonderd voor monsters 4 en vooral 5 van de Nideck rhyoliet omdat in deze gevallen de Rb/Sr scheiding onvolledig was, waardoor de bijdrage van de mathematische correctie voor de resterende $^{87}\text{Rb}^+$ -interferentie groot was (zie Tabel 5.9).

Niettegenstaande de dode tijd van het detectiesysteem van de Elan 5000 (77 ± 4 ns) significant groter is dan die van het detectiesysteem van de Element ($20 - 30$ ns), is de bijdrage van de correctie voor dode tijd tot de totale onzekerheid geringer dan bij de bepaling van Pb isotopenverhoudingen met de Element (zie 5.2). Dit is te wijten aan het feit dat de gemeten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen dicht bij 1 liggen en dat de telkadans bij deze toepassing veel kleiner was (maximum 150000 tellen per seconde

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

voor ^{87}Sr) dan bij de bepaling van de Pb isotopenverhoudingen (minstens 500000 tellen per seconde voor ^{206}Pb).

Tabel 5.9: Onzekerheidsbudget voor de bepaling van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in monsters afkomstig van de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet.

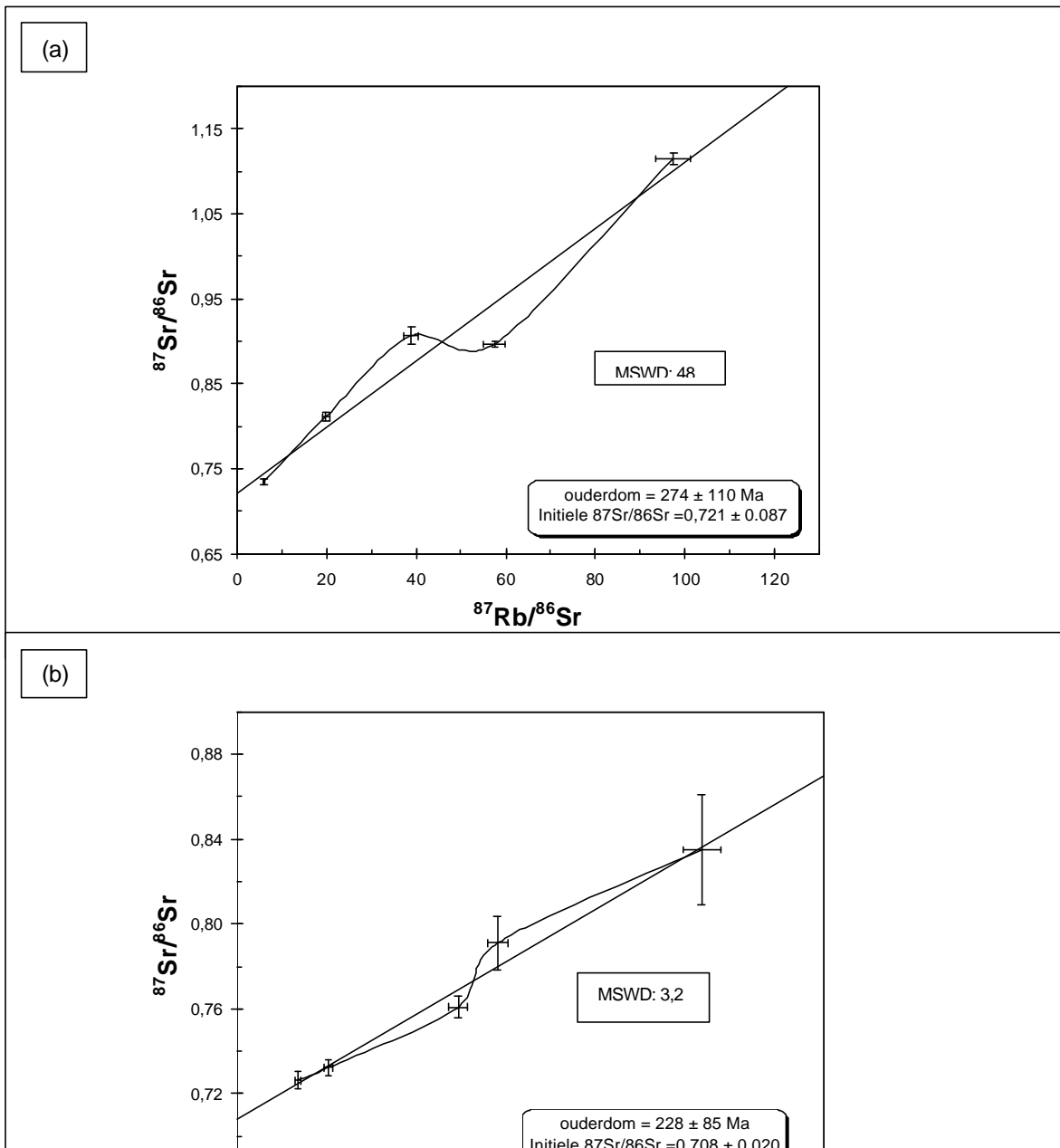
Kagenfels graniet	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid (in %)				
	monster1	monster 2	monster 3	monster 4	monster5
precisie van de meting	56,0	45,2	83,8	9,1	66,4
blanco-correctie bij m/z = 85	<0,01	0,3	<0,01	<0,01	<0,01
blanco-correctie bij m/z = 86	2,7	0,4	0,05	0,5	4,9
blanco-correctie bij m/z = 87	2,5	0,8	0,05	0,3	1,9
correctie voor de dode tijd	1,1	1,5	2,3	1,9	2,2
correctie voor massadiscriminatie	34,9	24,4	7,5	88,0	23,7
correctie voor de bijdrage van ^{87}Rb bij m/z = 87	2,3	23,1	6,2	0,1	0,9
correctie voor massadiscriminatie bij het berekenen van de intensiteit van ^{87}Rb uit deze van ^{85}Rb	0,5	4,3	0,1	0,1	0,05
Nideck rhyoliet	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid (in %)				
	monster1	monster 2	monster 3	monster 4	monster5
precisie van de meting	55,8	19,5	25,7	22,3	2,7
blanco-correctie bij m/z = 85	<0,01	0,08	0,6	0,1	<0,01
blanco-correctie bij m/z = 86	0,05	0,04	0,3	0,1	0,05
blanco-correctie bij m/z = 87	0,06	0,07	0,4	0,2	0,04
correctie voor de dode tijd	2,7	1,3	0,9	1,6	1,7
correctie voor massadiscriminatie	24,8	77,3	48,8	8,4	0,7
correctie voor de bijdrage van ^{87}Rb bij m/z = 87	2,3	1,4	3,2	43,6	86,5
correctie voor massadiscriminatie bij het berekenen van de intensiteit van ^{87}Rb uit deze van ^{85}Rb	14,3	0,3	20,1	23,7	8,3

De bijdrage van de blanco-correctie tot de totale onzekerheid is relatief gering, maar wordt belangrijker naarmate de telkaders in de monsters kleiner wordt. In het meest extreme geval werd een bijdrage van 5% vastgesteld voor de blanco-correctie bij ^{86}Sr voor monster 5 van de Kagenfels graniet (zie Tabel 5.9). De bijdrage van de correctie voor de resterende ^{87}Rb -interferentie tenslotte, is

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

vanzelfsprekend sterk afhankelijk van de hoeveelheid Rb die na de kationenuitwisselingsprocedure in de monsteroplossing overblijft.

Om isochronen te construeren en om vormingsouderdommen en initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen te bepalen werd gebruik gemaakt van het softwarepakket 'Isoplot/Ex' ontwikkeld door K.R. Ludwig [Ludwig K.R., 1998]. Bij deze procedure wordt de methode van de kleinste kwadraten toegepast rekening houdend met de onzekerheden op de X- en Y-waarden. De onzekerheden op de bekomen vormingsouderdommen en initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen zijn 95% confidentielimieten. De isochronen voor de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet zijn voorgesteld in Figuur 5.9. In eerste instantie werd voor beide gesteenten de MSWD ('mean square of weighted deviates') van de bekomen rechte berekend waaruit afgeleid kan worden of de regressielijn een isochroon of eerder een errorchroon is [Fauré, 2001]. Slechts in het eerste geval is de bekomen ouderdom en initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding geologisch betekenisvol.



Figuur 5.9: Isochronen voor (a) de Kagenfels graniet en (b) de Nideck rhyoliet (onzekerheden: 1s voor $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ en totale onzekerheid voor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

Voor beide gesteenten wordt een lineair verband vastgesteld (correlatiecoëfficiënt respectievelijk 0,976 en 0,988 voor Kagenfels graniet en Nideck rhyoliet). Voor de Kagenfels graniet echter is berekende MSWD waarde (48) groter dan de theoretische (nl. 3,9 voor 5 monsters en $n = 10$), hetgeen betekent dat de afwijking van de individuele meetpunten ten opzichte van de best passende rechte groter is dan verwacht op basis van toevallige ('random') fouten. Dit heeft als gevolg dat de regressielijn een errorchroom is en dat de bekomen ouderdom geologisch gezien weinig betekenis heeft. Wellicht werd de Rb/Sr klok van dit gesteente verstoord door secundaire processen zoals herkristallisatie en hoge- en lage-temperatuur veranderingen.

De in dit werk bepaalde ouderdom voor de Kagenfels graniet vertoont een goede overeenkomst met K/Ar dateringen van sommige biotietmineralen waarvoor ouderdommen van 260–274 Ma gerapporteerd werden [Hess J.C., 1995]. Het is dus zeer waarschijnlijk dat de in dit werk bepaalde 'whole rock' Rb/Sr ouderdom een bepaalde geologische gebeurtenis dateert. Het is bijvoorbeeld mogelijk dat de Rb/Sr klok gedeeltelijk teruggedraaid werd door een verandering (partiële resetting) in de K veldspaat (belangrijkste gastheermineraal voor Rb en Sr) tijdens het laat-Hercyniaan, veroorzaakt door het via hydrothermale activiteit omhoog duwen van het Vogezenmassief of door erosie ervan.

De berekende MSWD waarde voor de Nideck rhyoliet (3,2) is kleiner dan de theoretische (3,9 voor 5 monsters en $n = 10$) hetgeen betekent dat in dit geval een isochroom bekomen wordt. De nominale ouderdom van 228 Ma voor de Nideck ignimbriet, is aantoonbaar te jong. Een geologisch verantwoorde minimum vormingsouderdom voor deze ignimbriet bedraagt minstens 250 Ma omdat de rhyoliet bedekt wordt door Boven-Permiaan en Triassische sedimenten.

Omdat de Nideck rhyoliet neergeslagen werd na een vulkaanuitbarsting, hebben verzakkingen en het terug omhoog duwen van deze rhyoliet een verwaarloosbaar effect op de Rb/Sr klok. De te jonge Rb/Sr ouderdom voor de rhyoliet is waarschijnlijk te wijten aan een ander geologisch proces. Een mogelijke oorzaak vormt de herkristallisatie van vulkanische glasdeeltjes doordat de doordringbare vulkanische as door water bedekt werd tijdens het Laat-Perm of het Vroeg-Trias.

Hoewel de met quadrupool ICPMS bereikbare precisie beduidend minder goed is dan deze van TIMS, kunnen toch bruikbare resultaten bekomen worden indien de verwachte veranderingen voor de isotopenverhoudingen groter zijn dan de analytische precisie. Omwille van de eenvoudige monstervoorbereiding en hoge 'sample throughput' kan ICPMS ingezet worden om uit een grote groep monsters de meest interessante te selecteren, die dan vervolgens met TIMS of met multi-collector

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

ICPMS geanalyseerd kunnen worden. Daarnaast kan ICPMS ook ingezet worden om snel na te gaan of de Rb/Sr klok van een gesteente al dan niet verstoord werd. Quadrupool ICPMS is wereldwijd weliswaar het meest gebruikte type ICPMS toestel, maar met andere types zoals sector veld ICPMS bij lage resolutie ($R = 300$), 'time-of-flight' (TOF)ICPMS en quadrupool ICPMS uitgerust met een dynamische reactie cel (DRC) kunnen isotopenverhoudingen met een betere precisie bepaald worden. Bovendien kan multi-collector ICPMS, omwille van de uitstekende precisie, als een reële concurrent voor TIMS beschouwd worden. Er dient echter wel rekening mee gehouden te worden dat dit laatste type toestel ongeveer vijf en drie keer duurder is dan respectievelijk quadrupool- en single-collector sector veld ICPMS toestellen. In wat volgt zal sector veld ICPMS ingezet worden voor de bepaling van Sr en Nd isotopenverhoudingen in gesteentemonsters van diverse oorsprong.

5.3.5 Bepaling van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in USGS standaarden

Om de accuratesse van sector veld ICPMS voor het bepalen van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen na te gaan, werden een aantal USGS referentiestandaarden onder geoptimaliseerde omstandigheden en met gebruik van de 'guard electrode' (zie Tabel 3.17) geanalyseerd: AGV-1 (andesiet), BCR-1 (basalt), G-2 (graniet) en GSP-1 (granodioriet). Voor alle standaarden is een (TIMS) referentiewaarde en een corresponderende onzekerheid (uitgezonderd voor GSP-1) beschikbaar [website USGS]. De gemeten isotopenverhoudingen werden vanzelfsprekend gecorrigeerd voor blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (23 ± 3 ns) en massadiscriminatie (met behulp van SRM 987) en zijn samergevat in Tabel 5.10.

Tabel 5.10: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen en corresponderende totale onzekerheid in USGS standaarden.

USGS standaard	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Element)	totale onzekerheid	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Elan DRC)	s	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (TIMS)	s
AGV-1	0,7044	0,0012	0,6996 ^a 0,7040 ^b	0,0017 0,0015	0,70406	0,00005
BCR-1	0,7051	0,0015	-	-	0,70501	0,00008
G-2	0,7099	0,0015	0,7053 ^a	0,0018	0,70983	0,00006
GSP-1	0,7682	0,0013	-	-	0,7684	-

^a: correctie voor massadiscriminatie met behulp van SRM 987

^b: correctie voor massadiscriminatie met behulp van G-2

De signaalintensiteiten van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$ waren in dit geval relatief hoog (respectievelijk ongeveer $1,7 \cdot 10^6$ en $1,2 \cdot 10^6$ tellen per seconde), waardoor de bijdrage van de dode tijd van het detectiesysteem tot de totale onzekerheid (30 – 40%) veel hoger was dan bij de bepaling met quadrupool ICPMS van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in gesteenten van de Vogezen (zie 5.3.4). Voor de standaarden BCR-1, AGV-1 en G-2 leveren enkel de correctie voor massadiscriminatie (20– 40%) en de precisie van de

meting (30 – 50%) nog een significante bijdrage tot de totale onzekerheid. Voor de standaard GSP-1 daarentegen, loopt de bijdrage van de correctie voor de resterende $^{87}\text{Rb}^+$ interferentie op tot ongeveer 20% van de totale onzekerheid. Dit is niet verwonderlijk aangezien de Rb/Sr scheiding in dit geval minder volledig was en de bijdrage van het signaal van $^{87}\text{Rb}^+$ tot het signaal gevonden bij massa 87 opliep tot 2,5% (bij de andere materialen bedroeg dit maximaal 0,5%). De totale onzekerheid voor de verschillende standaarden bedraagt ongeveer 0,2% en de accuratesse (0,01 – 0,05%) is uitstekend (Tabel 5.10).

Tenslotte werden nog $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen bepaald met een Perkin Elmer Sciex Elan 6100 ICP-DRC-MS toestel [Moens L., 2001]. Met behulp van een zogenaamde ‘dynamic reaction cell’ wordt Sr^+ door reactie met CH_3F omgezet tot SrF^+ . Rb^+ daarentegen reageert niet met CH_3F zodat ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr en ^{88}Sr respectievelijk interferentievrij en zonder voorafgaandelijke chemische scheiding gemeten kunnen worden als $^{84}\text{Sr}^{19}\text{F}^+$, $^{86}\text{Sr}^{19}\text{F}^+$, $^{87}\text{Sr}^{19}\text{F}^+$ en $^{88}\text{Sr}^{19}\text{F}^+$. Na optimalisatie van de techniek met het oog op een zo’n precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen werden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen gemeten en omgerekend naar $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen met behulp van de in de natuur constante $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ isotopenverhouding. De reden voor deze onrechtstreekse bepaling ligt in het feit dat de abundantie van ^{88}Sr hoger is dan deze van ^{86}Sr zodat een kortere meettijd volstaat om een vergelijkbare precisie te verkrijgen als bij de directe meting van ^{86}Sr . Daarnaast wordt een accurate bepaling van $^{86}\text{Sr}^+$ bemoeilijkt door de isobare interferentie van $^{86}\text{Kr}^+$ dat in spoorhoeveelheden voorkomt in het plasmagas, hiervoor kan echter gecorrigeerd worden via de blanco. De precisie voor 5 opeenvolgende metingen van 360s bedroeg typisch 0,03% RSD, hetgeen vergelijkbaar was met de theoretisch bereikbare precisie op basis van telstatistiek. De bekomen resultaten voor de USGS standaarden AGV-1 en G-2 zijn samengevat in Tabel 5.10. Het is duidelijk dat enkel accurate resultaten bekomen kunnen worden als de correctie voor massadiscriminatie gebeurt met behulp van een ‘matrix-matched’ standaard (correctie van AGV-1 met behulp van G-2). Een correctie met behulp van SRM 987 volstaat niet omwille van de matrixafhankelijkheid van massadiscriminatie, die kennelijk belangrijker is bij ICP-DRC-MS.

5.3.6 Rb/Sr datering van een intrusieve granietformatie uit het “Regensburgers Wald” (Duitsland)

Voor dit onderzoek stonden monsters ter beschikking van gesteenten waarvoor met zekerheid gesteld kan worden dat de Rb/Sr klok niet verstoord was (in tegenstelling tot het materiaal uit de Vogezen, behandeld onder 5.3.4). H. Köhler (Mineralogisches-Petrografisches Institut van de Universität München) stelde poedervormige ‘whole rock’ monsters van twee gesteenteformaties ter beschikking die reeds met TIMS gedateerd werden. Een eerste serie monsters (Kristalgraniet I, [Köhler H., 1986]) is afkomstig van een intrusieve granietformatie uit het Regensburg woud dat gelegen is in Beieren (Duitsland) en waarvoor een Rb/Sr ouderdom van 350 Ma gerapporteerd werd. Een tweede serie [Raith M.M., 1999], die in de volgende paragraaf in meer detail besproken zal worden, bestond uit enderbieten afkomstig van de Nilgiri heuvels (Zuid-India).

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

Tabel 5.11: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen en corresponderende totale onzekerheid voor 'whole rock' monsters van het Regensburg woud (de gesteentenummers voor Kristalgraniet I uit publicatie H. Köhler zijn weergegeven ter vergelijking).

monster	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	totale onzekerheid	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	s
1 (4-B-2)	0,7142	0,0011	1,62	0,03
2 (50-B-2)	0,7209	0,0010	2,83	0,06
3 (48-A-2)	0,7215	0,0008	2,71	0,05
4 (62-A-2)	0,7220	0,0022	2,80	0,06
5 (44-A-2)	0,7286	0,0011	4,27	0,09
6 (64-A-2)	0,7314	0,0011	4,46	0,09
7 (91-2)	0,7392	0,0014	6,27	0,13

Om de intrusieve graniet uit het Regensburg woud te dateren werden $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen met sector veld ICPMS onder geoptimaliseerde omstandigheden en met gebruik van de 'guard electrode' bepaald (zie Tabel 3.17) [Vanhaecke F., 2001]. De concentraties van Rb en Sr en een onzekerheid van 2% op de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen werden overgenomen uit het werk van Köhler [Köhler H., 1986]. De gemeten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (23 ± 5 ns), massadiscriminatie (met behulp van SRM 987) en eventueel resterende $^{87}\text{Rb}^+$ -interferentie en de uiteindelijke resultaten zijn samengevat in Tabel 5.11.

Tabel 5.12: Onzekerheidsbudget voor het bepalen van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in 'whole rock' monsters van het Regensburg woud.

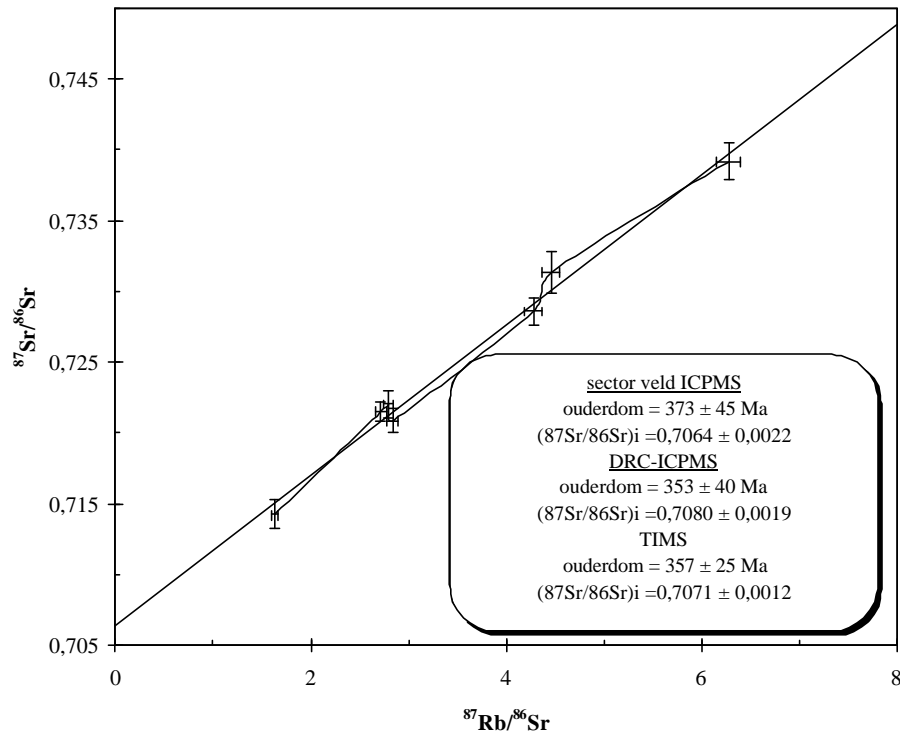
monster	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid (in %)						
	1	2	3	4	5	6	7
precisie van de meting	44,1	43,1	50,3	40,5	46,8	55,8	37,8
blanco-correctie bij m/z = 85	0,02	<0,01	0,03	0,05	<0,01	0,03	0,04
blanco-correctie bij m/z = 86	0,08	0,05	0,08	0,1	0,04	0,05	0,1
blanco-correctie bij m/z = 87	0,05	<0,01	0,02	0,04	<0,01	0,04	0,05
correctie voor de dode tijd	4,4	3,2	4,4	6,7	6,3	4,1	9,7
correctie voor massadiscriminatie	23,0	20,4	14,3	11,8	19,3	21,2	33,3
correctie voor de bijdrage van ^{87}Rb bij m/z = 87	27,2	31,6	29,4	38,3	26,5	17,9	18,5
correctie voor massadiscriminatie bij het berekenen van de intensiteit	1,2	1,7	1,5	2,5	1,1	0,9	0,5

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

van ^{87}Rb uit deze van ^{86}Rb							
--	--	--	--	--	--	--	--

In Tabel 5.12 wordt het onzekerheidsbudget van deze bepaling weergegeven (zie Appendix). De totale onzekerheid van de gemeten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen wordt in eerste instantie bepaald door de precisie waarmee ze gemeten worden, in dit geval 0,06 – 0,12% RSD. Daarnaast draagt de correctie voor massadiscriminatie in belangrijke mate bij tot de totale onzekerheid (12 – 33%). De bijdrage van de blanco-correctie is in alle gevallen kleiner dan of gelijk aan 0,1% en verwaarloosbaar. De bijdrage van de dode tijd (3 – 10%) is relatief gering en veel kleiner dan bij de USGS standaarden omdat de monsters zodanig verdund werden dat de signaalintensiteiten van $^{86}\text{Sr}^+$ en $^{87}\text{Sr}^+$ “slechts” ongeveer 500000 tellen per seconde bedroegen. Tenslotte dragen de correctie voor de resterende ^{87}Rb interferentie (17 – 38%) en de correctie voor massadiscriminatie bij het berekenen van de intensiteit van ^{87}Rb uit deze van ^{85}Rb (0,5– 2,5%) bij tot de totale onzekerheid.

Niettegenstaande de relatief jonge ouderdom van deze graniet vertonen de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen een grote spreiding (van ongeveer 2 tot 6) zodat een voldoende grote variatie van de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen werd vastgesteld (3,5% verschil tussen de hoogste en laagste isotopenverhouding). Voor de constructie van de isochroon en het berekenen van de ouderdom en initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding werd gebruik gemaakt van het softwarepakket ‘Isoplot/Ex’ [Ludwig K.R., 1998] (Figuur 5.10). Omdat de berekende MSWD (0,72) kleiner is dan de theoretische (3,5 voor 7 monsters en $n = 10$) kon besloten worden dat de bekomen regressielijn een isochroon is. Om ondubbelzinnige besluiten te trekken werden de TIMS gegevens [Köhler H., 1986] op een analoge manier behandeld.



Figuur 5.10: Rb/Sr isochroon (MSWD: 0,72) voor een intrusieve graniet uit het Regensburg woud (onzekerheden: 1s voor $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ en totale onzekerheid voor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

Er is geen significant verschil op het 95% confidentieniveau tussen de in dit werk berekende ouderdom van 373 ± 45 Ma en de ouderdommen berekend op basis van TIMS en ICP-DRC-MS [Moens L., 2001] gegevens, die respectievelijk 357 ± 25 Ma en 353 ± 40 Ma bedragen. Hetzelfde kan opgemerkt worden voor de initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen. De onzekerheden op de resultaten van sector veld en ICP-DRC-MS ouderdommen zijn vergelijkbaar en slechts een factor 2 groter dan deze van de TIMS ouderdom.

5.3.7 Rb/Sr datering van enderbieten afkomstig uit de Nilgiri heuvels (Zuid-India)

Niettegenstaande de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen van enderbieten (plagioklaas-rijke ultrametamorphe charnokieten) afkomstig uit de Nilgiri heuvels (Zuid-India) slechts variëren tussen 0,1 en 1,5 wordt door de hoge ouderdom van deze enderbieten (circa 2500 Ma) toch een relatief grote variatie van de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen vastgesteld (7,5% verschil tussen de hoogste en laagste isotopenverhouding), zodat sector veld ICPMS geschikt is voor datering. De $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in 'whole rock' monsters van deze gesteenten werden onder geoptimaliseerde omstandigheden en met gebruik van de 'guard electrode' gemeten (zie Tabel 3.17) en gecorrigeerd voor blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (25 ± 4 ns) en massadiscriminatie (met behulp van

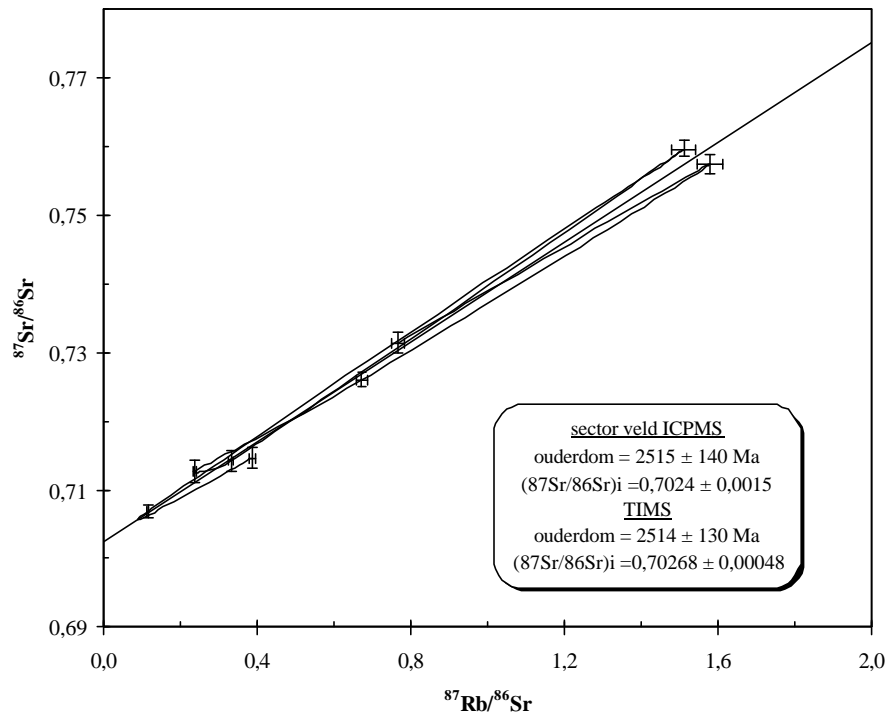
Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

SRM 987) [Vanhaecke F., 2001]. De concentraties van Rb en Sr en de 2,1% onzekerheid op de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen werden overgenomen uit het werk van Raith [Raith M.M., 1999].

Tabel 5.13: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen en corresponderende totale onzekerheid voor 'whole rock' monsters van de Nilgiri enderbieten (de gesteentenummers uit publicatie M. M. Raith zijn weergegeven ter vergelijking).

monster	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	totale onzekerheid	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	s
1 (J-4-A)	0,7069	0,0011	0,1144	0,0024
2 (J-19)	0,7127	0,0018	0,2359	0,0050
3 (J-8-A)	0,7142	0,0015	0,3310	0,0070
4 (J-3)	0,7147	0,0015	0,3864	0,0081
5 (J-21)	0,7260	0,0011	0,6718	0,0141
6 (J-9-B)	0,7314	0,0015	0,7657	0,0161
7 (J-9-A)	0,7574	0,0016	1,5776	0,0331
8 (J-4-B)	0,7597	0,0013	1,5110	0,0317

De $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen en hun overeenkomstige totale onzekerheid zijn samengevat in Tabel 5.13. Het onzekerheidsbudget voor deze bepaling is vergelijkbaar met dat voor de bepaling van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen in 'whole rock' monsters van de intrusieve graniet uit het Regensburg woud (zie 5.3.6). De Rb afscheiding was in dit geval vrijwel volledig zodat de correctie voor de eventueel resterende ^{87}Rb interferentie en de ermee gepaard gaande onzekerheid verwaarloosbaar waren. Uit de ICPMS en TIMS gegevens werden isochronen geconstrueerd met behulp van het 'Isoplot' softwarepakket [Ludwig K.R., 1998] (Figuur 5.11). Uit de vergelijking van de berekende (1,2) en de theoretische (3,3 voor 8 monsters en $n = 10$) MSWD waarde kon besloten worden dat de bekomen regressielijn een isochron is.



Figuur 5.11: Rb/Sr isochron (MSWD: 1,2) voor enderbiten uit de Nilgiri heuvels (onzekerheden: 1s voor $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ en totale onzekerheid voor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

Indien bij de constructie van de isochron op basis van TIMS metingen gebruik gemaakt wordt van alle gerapporteerde gegevens, wordt een extreem grote onzekerheid op de ouderdom (ongeveer 900 Ma) bekomen. Dit is te wijten aan slechts één TIMS resultaat dat daarom als uitbijter werd behandeld. Zonder deze ene waarde wordt de onzekerheid op de ouderdom aanzienlijk kleiner (ongeveer 130 Ma). De ouderdom berekend op basis van de 'ICPMS isochron', 2515 ± 140 Ma, vertoont een uitstekende overeenkomst met deze berekend op basis van de TIMS gegevens, 2514 ± 130 Ma. Het is echter moeilijk om de onzekerheid op de bekomen TIMS ouderdom correct te interpreteren omdat geen gedetailleerde informatie beschikbaar is over de manier waarop de onzekerheid op de TIMS gegevens berekend werd. Er dient verder nog opgemerkt te worden dat 2% onzekerheid op de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen meer dan waarschijnlijk ook haalbaar is met sector veld ICPMS indien de nodige voorzorgen getroffen worden (bijvoorbeeld gebruik van isotopendilutie als kalibratietechniek). Het is bovendien zo dat de onzekerheid op de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ verhoudingen bepalend is voor de uiteindelijke onzekerheid op de ouderdom en dat een verdere verbetering van de precisie waarmee de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen bepaald worden nauwelijks een verdere daling van de onzekerheid op de ouderdom met zich meebrengt. Tenslotte vertonen de met ICPMS en TIMS bepaalde initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen een uitstekende overeenkomst. Hiermee kan worden aangetoond dat

sector veld ICPMS, Rb/Sr dateringen toelaat waarvan de precisie en betrouwbaarheid met deze van TIMS kunnen worden vergeleken.

Referenties

[Angelini E., 1993]

Angelini E., Atzeni C., Bianco P., Rosalbani F. en Viridis P.F., in *Applications of Plasma Source Mass Spectrometry II*, ed. Holland G. en Eaton A.N., **1993**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Engeland, pp. 165-174.

[Barling J., 1997]

Barling J., Hertogen J. en Weis D., in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, ed. Karson J.A., **1997**, Ocean Drilling Program, College Station, TX, Verenigde Staten, 153, 351.

[Barnes I.L., 1974]

Barnes I.L., Shields W.R., Murphy T.J. en Brill R.H., in *Archaeological Chemistry*, ed. Beck C.W., **1974**, American Chemical Society, Washington, Verenigde Staten, pp. 1-10.

[Boucher S., 1977]

Boucher S., Tassinari S., Duval P.M. en Boucher J.P., in *Bronzes Antiques du Musée de la Civilisation Gallo-Romaine à Lyon I (inscriptions, statuaire, vaiselle)*, ed. de Boccard, **1977**, Lyon, Frankrijk, pp.4.

[Boulakia J.D.C., 1972]

Boulakia J.D.C., *Am. J. Archaeol.*, **1972**, 76, 139.

[Brill R.H., 1967]

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

Brill R.H. en Wampler J.M., *Am. J. Archaeol.*, **1967**, 71, 63.

[Brown J.S., 1991]

Brown J.S., *Econ. Geol.*, **1966**, 61, 1191.

[Claes S., 1995]

Claes S., Verhaeren M. en Hertogen J., *Terra Nova*, **1995**, 7, 301.

[Condamin J., 1974]

Condamin J. en Formenti F., *Bull. Musées Roy. Art Hist.*, **1974**, 46, 205.

[Craddock P.T., 1978]

Craddock P.T., *J. Archaeol. Sci.*, **1978**, 5, 1.

[Devos W., 1996]

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

[De Wannemacker G., 2000]

De Wannemacker G., Vanhaecke F., Moens L., Van Mele A. en Thoen H., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 323.

[Edel J.B., 1986]

Edel J.B., Montigny R., Royer J.Y., Thuizat R. en Trolard F., *Tectonophysics*, **1986**, 122, 165.

[Fauré G., 1977]

Fauré G., in *Principles of Isotope Geology*, ed. John Wiley, **1977**, New York, Verenigde Staten, pp. 66-400.

[Fauré G., 2001]

Fauré G., in *Origin of Igneous Rocks, The Isotopic Evidence*, Springer-Verlag, **2001**, Berlijn, Duitsland, pp. 1-30.

[Gale N.H., 1978]

Gale N.H., *Archaeo-Physika*, **1978**, 10, 194.

[Gale N.H., 1996]

Gale N.H. en Stos-Gale Z.A., in *Archaeometry: Proceedings of the 29th International Symposium*, ed. Tübitak, **1996**, Ankara, Turkije, pp. 287-299.

[Ghazi A.M., 1994]

Ghazi A.M., *Applied Geochemistry*, **1994**, 9, 627.

[Hahn-Weinheimer P., 1971]

Hahn-Weinheimer P. en Raschka H., *Nachr. Dtsch. Geol. Ges.*, **1971**, 4,32.

[Hess J.C., 1995]

Hess J.C., Lippolt H.J. en Kober B., *Geol. Rundsch.*, **1995**, 84, 568.

[Köhler H., 1986]

Köhler H. en Müller-Sohnius D., *N. Jb. Miner. Abh.*, **1986**, 155, 219.

[Kuleff I., 1995]

Kuleff I., Djingova R., Alexandrova A., Vakova V. en Amov B., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, 196, 65.

[Ludwig K.R., 1998]

Ludwig K.R., *Berkeley Geochronology Center, Special Publication No. 1*, **1998**, Berkeley, CA, Verenigde Staten.

[Martinot L., 1991]

Martinot L., Depauw E. en Colman P., *Bull. Musées Roy. Art. Hist.*, **1991**, 62, 253.

[Moens L., 2001]

Moens L., Vanhaecke F., Bandura D., Baranov V. en Tanner S., aanvaard ter publicatie in *J. Anal. At. Spectrom.*, **2001**.

[Montigny R., 1983]

Montigny R., Schneider C., Royer J.Y. en Thuizat R., *Terra Cognita*, **1983**, 3, 201.

[Montigny R., 1989]

Montigny R. en Thuizat R., *Terra Abstr.*, **1989**, 1, 352.

[Raith M.M., 1999]

Raith M.M., Srikantappa C., Buhl D. en Köhler H., *Precambrian Research*, **1999**, 98, 129.

[Rogge M., 1995]

Rogge M., Vermeulen F. en Moens L., *Archäolog. Korrespond.*, **1995**, 25, 193.

[Rosman K.J.R., 1999]

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

[Segal I., 1994]

Segal I., Kloner A. en Brenner I.B., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 737.

[Steiger R.H., 1977]

Steiger R.H. en Jäger E., *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1977**, 36, 359.

[Stos-Gale Z.A., 1986]

Stos-Gale Z.A., Gale N.H. en Zwicker U., **1986**, in *Reports of the Department of Antiquities, Cyprus*, pp. 123.

[Stos-Gale Z.A., 1989]

Stos-Gale Z.A., in *Scientific Analysis in Archaeology*, ed. Henderson J., **1989**, Oxford, Engeland, pp. 274-301.

[Tian Y.H., 1990]

Tian Y.H., Pepelnik R. en Fanger H.-U., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1990**, 139, 43.

[Van Bogaert A.J., 1964]

Van Bogaert A.J., in *Kelten, Galliërs, Romeinen in de Durme-en Scheldehoek*, **1964**, Leuven, België.

[Vanhaecke F., 1999]

Vanhaecke F., De Wannemacker G., Moens L. en Hertogen J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1691.

[Vanhaecke F., 2001]

Hoofdstuk 5: Isotopenanalyse voor herkomstanalyse van archeologische artefacten en datering van gesteenten

Vanhaecke F., De Wannemacker G., Moens L. en Vandenhoute P., aanvaard ter publicatie in *Fres. J. Anal. Chem*, **2001**.

[Vanlerberghe L., 1986]

Vanlerberghe L. en Hertogen J., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1986**, 95, 491.

[Van Mele A., 1998]

Van Mele A., *Licentiaatsthesis*, **1998**, Universiteit Gent.

[Verhaeren M., 1995]

Verhaeren M., Claes M. en Hertogen J., *Terra Nova*, **1995**, 7, 141.

[website USGS]

USGS website: www.geostandards.lanl.gov

**Bepaling van
isotopenverhoudingen
in biologische
materialen**

6.1 Inleiding

Spoor- en ultraspoorelementen kunnen als essentieel of als toxisch element werkzaam zijn in levende organismen. Een accurate bepaling van deze elementen is dan ook van cruciaal belang in het kader van biomedisch onderzoek. Om de opname, het transport en de distributie van essentiële elementen bij mens en dier te bestuderen wordt beroep gedaan op zogenaamde tracerstudies. Bij tracerstudies worden radioisotopen of een stabiele tracer met een gewijzigde isotopische samenstelling oraal en/of intraveneus toegediend. Het gebruik van radioisotopen wordt om ethische redenen en uit veiligheidsoverwegingen de laatste jaren zoveel mogelijk vermeden. De toepassing van tracerstudies met stabiele isotopen is om deze redenen sterk toegenomen. Hierbij is een accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen van primordiaal belang. Door de complexiteit van biologische matrices en de ermee gepaard gaande spectrale interferenties is een accurate bepaling met quadropool ICPMS vaak moeilijk. Door de introductie van sector veld ICPMS instrumentatie kunnen spectrale interferenties echter vermeden worden en liggen de detectielimieten bovendien een stuk lager in vergelijking met quadropool ICPMS.

Om de mogelijkheden van sector veld ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen in biologische materialen te evalueren werden in eerste instantie Fe, Cu en Zn isotopenverhoudingen bepaald in een tweede generatie referentieserum met een natuurlijke isotopische samenstelling.

Een tweede, meer specifieke toepassing betreft het bepalen van Mg isotopenverhoudingen in monsters afkomstig van een aantal tracerexperimenten die uitgevoerd werden om het transport van Mg^{2+} doorheen het darmepitheel van de tilapia vis te bestuderen.

6.2 Evaluatie van sector veld en ETV-ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen in serum

6.2.1 Beschrijving en bereiding van het referentieserum

Indien bloedplaatjes en witte en rode bloedlichaampjes uit bloed verwijderd worden, verkrijgt men plasma. Als uit plasma vervolgens het stollingseiwit fibrinogeen verwijderd wordt, bekomt men serum. Serum is een heldere, gele vloeistof en kan als oplosmiddel van bloed beschouwd worden. Het bestaat voor 90% uit water en bevat 6 tot 8% proteïnen, 1% anorganische bestanddelen en kleine hoeveelheden vetten en suikers. Serum doet dienst als transportmiddel voor voedingsstoffen (aminozuren, vetten, suikers, ...), afbraakproducten (ureum, koolzuur, sulfaten, fosfaten, ...) en hormonen.

Het in dit werk geanalyseerde menselijk serum betreft een tweede generatie referentieserum dat in 1988 geproduceerd werd in het Laboratorium voor Analytische Scheikunde (RUG). In dit referentieserum, dat onder gevriesdroogde vorm verkrijgbaar is, werden de concentraties van 14 spoorelementen gecertificeerd [Versieck J., 1988]. De isotopische samenstellingen van Fe, Cu en Zn in dit referentieserum zijn niet eerder onderzocht maar men kan ervan uitgaan dat ze overeenstemmen met de (constante) natuurlijke samenstellingen, die zijn weergegeven in de IUPAC tabellen [Rosmann K.J.R., 1999].

Het gevriesdroogde serum kan op twee verschillende manieren behandeld worden voor analyse met sector veld ICPMS [Riondato J., 1997]. De in dit werk gebruikte methode bestaat erin het serum te reconstitueren met milli-Q water. De reconstitutie vindt in de praktijk plaats door aan 0,5 g poedervormig materiaal 5,5 ml milli-Q water toe te voegen in een polyethyleen kolf of een polypropyleen buisje. Het bekomen mengsel dient vervolgens gedurende een aantal minuten geschud te worden waarna de oplossing tot het gewenste volume aangelengd kan worden met 0,14 M HNO₃. In dit werk werd, rekening houdend met de concentraties van de onderzochte elementen, het gereconstitueerd serum nog 10- of 50-voudig verdund. De reconstitutiemethode heeft als voordelen dat ze snel en eenvoudig is en dat de kans op contaminatie gering is. Daartegenover staat dat de zware matrix tot irreversibele matrixeffecten aanleiding kan geven door het dichtslibben van het centrale kanaal van de toorts. Dit probleem kan grotendeels vermeden worden door de bereide oplossing gedurende circa 24 uur bij 4°C te laten rusten. Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat door aanzuring van de bereide oplossing de aanwezige proteïnen, die verantwoordelijk zijn voor het dichtslibben van het centrale kanaal van de toorts, gedeeltelijk gedeutereerd worden.

Een tweede methode, die weliswaar niet toegepast werd in dit werk, bestaat erin het gevriesdroogde serum met HNO₃ te destrukeren in een microgolfoven. Niettegenstaande de matrix van de bereide oplossing op deze manier grotendeels afgebroken wordt, is de kans op contaminatie groter.

6.2.2 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum met sector veld ICPMS

Fe is een essentieel element dat, ingebouwd in hemoglobine, zorgt voor een efficiënt transport van O₂ van de longen naar de verschillende weefsels en van CO₂ in de omgekeerde richting. Dit is mogelijk dankzij het feit dat Fe zowel twee- als

driewaardig positief geladen kan zijn en dat de overgang van de ene naar de andere vorm makkelijk en snel gebeurt met behulp van cytochroom oxidase. Naast deze transportfunctie bezit Fe ook een aantal katalytische eigenschappen, het enzym ferrochelatase bijvoorbeeld katalyseert de laatste stap van de heemsynthese.

Bij zoogdieren komt Fe voornamelijk voor in hemoglobine, myoglobine (in de spieren) en in sommige ademhalingsenzymen. In het menselijk lichaam is er bovendien een reservevoorraad in de vorm van bijzondere verbindingen zoals ferritine en hemosiderine, die aanwezig zijn in de lever, de milt en het beendermerg.

Een specifiek mechanisme zorgt bij de mens voor het opnemen van Fe uit het voedsel. Vooral vlees (spierweefsel, lever, nieren en hart), eieren en cacao zijn rijk aan Fe. Bij ijzergebrek ontstaat bloedarmoede (anemie) die leidt tot vermoeidheid, hoofdpijn en anorexia en die in sommige gevallen kan leiden tot abnormaliteiten in het epitheel weefsel, hetgeen gepaard gaat met pijn aan de mond en de tong, stomatitis en dergelijke meer. Aan de andere kant kan een te grote opname van oplosbare ijzerzouten ernstige schade aan het spijsverteringsstelsel veroorzaken hetgeen gepaard gaat met een reeks ernstige verschijnselen waaronder hepatitis. Een langdurige inname van te hoge ijzerdosissen leidt tot hemochromatosis, wat uiteindelijk aanleiding geeft tot levercirrose.

Fe-deficiëntie is op wereldschaal de meest voorkomende vorm van voedingsdeficiëntie: niet minder dan 15% van de wereldbevolking leidt eraan. In geïndustrialiseerde landen komt Fe-deficiëntie voornamelijk voor bij vrouwen van jonge en middelbare leeftijd tengevolge van Fe-verlies bij menstruele bloeding. Daarnaast vormen een tekort aan Fe in het voedsel en een verhoogde behoefte belangrijke redenen voor Fe-deficiëntie. In ontwikkelingslanden is Fe-deficiëntie voornamelijk te wijten aan een Fe-arme voeding (rijst, groenten, ...), waarbij vooral zwangere vrouwen en jonge kinderen tot de belangrijkste risicogroepen horen.

De opname van Fe uit de voeding kan verhoogd worden door het toevoegen van ascorbinezuur [Walczyck T., 1997]. Om bloedarmoede te behandelen kan Fe oraal via zogenaamde ijzerpillen of -drank of door intramusculaire of intraveneuze injecties toegediend worden.

Om het Fe-metabolisme te bestuderen kunnen tracerstudies met stabiele isotopen uitgevoerd worden. Fe bezit vier stabiele isotopen namelijk ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe en ^{58}Fe met respectievelijke natuurlijke isotopische voorkomens van 5,8%, 91,8%, 2,14% en 0,31%. De isotopische samenstelling van Fe is constant in de natuur en de

abundantie van ^{54}Fe , ^{57}Fe en ^{58}Fe is voldoende laag opdat deze isotopen bruikbaar zouden zijn als tracer.

Bij de 'enkele tracer methode' [Walczyk T., 1997] wordt een kleine hoeveelheid van een aangerijkt (>80%) isotoop, bijvoorbeeld ^{58}Fe , aan de voeding toegevoegd. Indien dit Fe door het menselijk lichaam opgenomen wordt dan zal de isotopische samenstelling van Fe in het bloed in geringe mate gaan afwijken van de (constante) natuurlijke samenstelling. Dit kan men vaststellen door de isotopenverhouding $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ te meten vòòr de toediening en na een wachttijd van 10 tot 14 dagen (de tijd nodig voor het inbouwen van Fe in rode bloedcellen). Hoe groter de opname van Fe uit de voeding, hoe meer de $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ isotopenverhouding gemeten in het bloed na toediening van de tracer zal afwijken van de natuurlijke $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ isotopenverhouding. Bij deze methode wordt echter geen rekening gehouden met de herverdeling van de tracer over het lichaam. Men heeft bijvoorbeeld vastgesteld dat het Fe dat wordt opgenomen voor 86 tot 93% [Larsen L., 1975; Lehmann W.D., 1988] in de rode bloedcellen terechtkomt bij niet-zwangere proefpersonen, terwijl in een laat stadium van de zwangerschap de fractie van het Fe dat wordt opgenomen in de rode bloedcellen afneemt tot 65% [Dyer N.C., 1972]. Om dergelijke effecten in rekening te brengen kan de 'dubbele tracer methode' ingezet worden [Whittaker P.G., 1992]. Hierbij wordt één stabiele tracer intraveneus geïnjecteerd (bijvoorbeeld ^{58}Fe), terwijl een andere (bijvoorbeeld ^{57}Fe) via de voeding wordt toegediend. Voor de intraveneus toegediende tracer wordt uitgegaan van 100% absorptie. Als nu zowel de $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en de $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ isotopenverhoudingen gemeten worden vòòr de toediening en na een wachttijd van 10 tot 14 dagen kan men berekenen welke fractie van het via de voeding toegediende Fe effectief wordt opgenomen. Verschillen in de herverdeling van de tracers over beide lichaamscompartimenten en dus de fractie van het opgenomen Fe dat effectief in de rode bloedcellen wordt ingebouwd beïnvloeden het resultaat niet langer omdat deze herverdeling in dezelfde mate zal optreden voor beide tracers.

Tenslotte kan via de 'dubbele tracer methode' nog nagegaan worden (i) welke fractie van het via het voedsel toegediende Fe in het serum wordt opgenomen en (ii) met welke snelheid dit gebeurt [Whittaker P.G., 1989]. In dit geval dienen de betreffende isotopenverhoudingen na geregelde tijdstippen gemeten te worden en uitgezet in functie van de tijd.

Tabel 6.1: De Fe-isotopen en de belangrijkste spectrale interferenties die optreden bij de analyse van serum.

nuclide	abundantie (%)	interfererende species	vereiste resolutie
$^{54}\text{Fe}^+$	5,845	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	2090 2990 1990 1860
$^{56}\text{Fe}^+$	91,754	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$	2500 2480 1255
$^{57}\text{Fe}^+$	2,119	$^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$ $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	2670 1920 1900
$^{58}\text{Fe}^+$	0,282	$^{58}\text{Ni}^+$ $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$ $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$ $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$	28000 2860 2290 2050

Voor tracerstudies is een accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen van bijzonder groot belang (zie 3.2.3). In dit werk werd het referentieserum, beschreven in paragraaf 6.2.1, als biologische matrix geselecteerd om er Fe isotopenverhoudingen in te bepalen. Door zijn complexe matrix geeft serum aanleiding tot talrijke spectrale interferenties zodat het niet eenvoudig is om Fe isotopenverhoudingen zonder specifieke voorzorgen inzake monstervoorbereiding (matrix matching, ionenuitwisseling, ...) en monsterintroductie (laser ablation (LA), electrothermische vervluchtiging (ETV), ...), accuraat met quadropool ICPMS te bepalen.

In Tabel 6.1 worden de verschillende Fe-isotopen en de spectrale interferenties die bij de analyse van serum van belang zijn samengevat. Hieruit is duidelijk dat een resolutie-instelling van $R = 3000$ volstaat om de verschillende Fe-isotopen interferentievrij te meten. Enkel de $^{58}\text{Ni}^+$ nuclide die het signaal van spectraal interfereert vereist een massaresolutie die niet haalbaar is met sector veld ICPMS. In de praktijk werd echter vastgesteld dat deze interferentie verwaarloosbaar is,

hetgeen vooral te wijten is aan het lage Ni gehalte van serum. Daarnaast diende ook rekening gehouden te worden met het feit dat de cones uit Ni vervaardigd zijn. Voor deze bijdrage tot het $^{58}\text{Fe}^+$ -signaal kon accuraat gecorrigeerd worden via de blanco. De concentratie van Fe in het onverdunde referentieserum bedraagt 2,15 mg/l. Na reconstitutie en 10-voudige verdunning van dit serum werden de verschillende Fe isotopenverhoudingen bepaald bij $R = 3000$, zonder 'guard electrode'. Er werd vanzelfsprekend gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (30 ± 3 ns) en voor massadiscriminatie. Omdat de isotopische samenstelling van Fe constant is in de natuur werd voor de correctie voor massadiscriminatie gebruik gemaakt van een 100 $\mu\text{g/l}$ ICP standaardoplossing.

Tabel 6.2: Meetcondities voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum.

verblijftijd/datapunt (ms)	1
aantal datapunten/peik	100
aantal metingen	5
concentratie ($\mu\text{g/l}$)	200
massavenster	20, 50 of 100%
meetduur (s)	90*
scanmethode	E-scan

*: het aantal scans werd overeenkomstig het ingestelde massavenster aangepast.

De bepaling werd uitgevoerd bij drie verschillende massavensters (zie 3.2.5.2.2) en de verschillende isotopenverhoudingen werden 5 maal gedurende 90 s in het serum gemeten. De gebruikte parameters (Tabel 6.2) zijn weliswaar niet de geoptimaliseerde (zie Tabel 3.17), maar benaderen ze zeer sterk. In eerste instantie was het vooral belangrijk na te gaan of de verschillende Fe isotopenverhoudingen al dan niet accuraat bepaald kunnen worden bij $R = 3000$; de precisie van de bepaling was van secundair belang. De bekomen resultaten zijn samengevat in Tabel 6.3. Hieruit blijkt duidelijk dat de verschillende Fe isotopenverhoudingen, rekening houdend met de totale onzekerheid, accuraat bepaald kunnen worden onder de gegeven omstandigheden. De afwijking ten opzichte van de juiste waarde bedraagt in het slechtste geval 1,6% (zie 3.2.4) hetgeen, rekening houdend met de matrix en de isotopische samenstelling van Fe, uitstekend is.

Tabel 6.3: De bepaling van Fe isotopenverhoudingen in een tweede generatie menselijk serum met een natuurlijke isotopische samenstelling.

massavenster (%)	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid
20	0,06373	0,00033	0,02309	0,00009	0,00312	0,00008
50	0,06402	0,00032	0,02286	0,00024	0,00307	0,00014
100	0,06390	0,00030	0,02307	0,00029	0,00312	0,00007
echte waarde	0,06370		0,02309		0,00307	

Het onzekerheidsbudget voor deze bepaling (Tabel 6.4) ziet er enigszins anders uit dan voor de bepaling van Sr en Pb isotopenverhoudingen in archeologische en geologische materialen (Hoofdstuk 5).

Tabel 6.4: Onzekerheidsbudget voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum.

parameter	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$
precisie meting	43,9%	48,5%	29,7%
correctie voor dode tijd	0,07%	0,43%	0,8%
blanco-correctie bij m/z = 54	2,7%	-	-
blanco-correctie bij m/z = 56	0,09%	0,05%	0,04%
blanco-correctie bij m/z = 57	-	3,7%	-
blanco-correctie bij m/z = 58	-	-	25,6%
correctie voor massadiscriminatie	53,2%	47,3%	43,9%

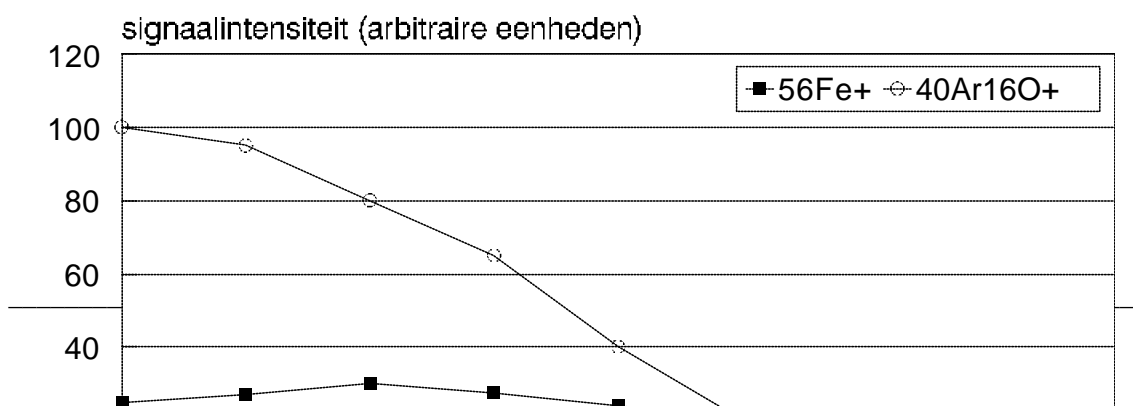
De precisie waarmee de isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden (typisch 0,2 – 0,5% RSD voor $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ en 1 – 2% RSD voor $^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$) en de correctie voor massadiscriminatie dragen opnieuw in belangrijke mate bij tot de totale onzekerheid. Niettegenstaande de gemeten Fe isotopenverhoudingen sterk verschillen van 1, is de bijdrage van de correctie voor de dode tijd van het

detectiesysteem tot de totale onzekerheid gering. Dit is te wijten aan het feit dat de telkadans relatief laag was (maximum 200000 tellen per seconde voor ^{56}Fe). De bijdrage van de blanco-correctie voor ^{56}Fe tot de totale onzekerheid is in alle gevallen te verwaarlozen. De bijdrage van de blanco-correctie voor de andere Fe-isotopen daarentegen is wel belangrijk en kan in het geval van ^{58}Fe zelfs oplopen tot 30%. Dit is vanzelfsprekend te wijten aan de kleine abundantie van de ^{58}Fe nuclide en de cruciale rol die de blanco-correctie in dit geval speelt.

6.2.3 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen onder 'cool plasma' condities

Doordat met de 'Element', dankzij de aanwezigheid van een 'guard electrode', tevens de mogelijkheid bestaat onder zogenaamde 'cool plasma' condities (zie 2.3) te werken, werd in dit werk nagegaan of Fe isotopenverhoudingen in serum al dan niet accuraat bepaald kunnen worden onder deze omstandigheden. In eerste instantie werd bij $R = 3000$ het voorkomen van alle Ar-houdende ionen zoveel mogelijk gereduceerd door variatie van het dragergasdebiet bij een Rf vermogen van 650 W (Figuur 6.1). Hieruit blijkt dat de vorming van ArO^+ afneemt met stijgend dragergasdebiet. Eenzelfde gedrag, weliswaar minder uitgesproken, wordt waargenomen voor de signaalintensiteit van $^{56}\text{Fe}^+$. Bij een dragergasdebiet van 1,3 l/min wordt het signaal van ArO^+ praktisch volledig onderdrukt, terwijl de $^{56}\text{Fe}^+$ signaalintensiteit met een factor 3 gereduceerd wordt. Een analoog gedrag werd vastgesteld voor de vorming van ArN^+ en de signaalintensiteit van $^{57}\text{Fe}^+$.

Na optimalisatie werd een poging ondernomen om bij $R = 300$ en een dragergasdebiet van 1,3 l/min Fe isotopenverhoudingen te bepalen in respectievelijk een 50 $\mu\text{g/l}$ standaardoplossing en in 50-voudig verdund serum. De gemeten Fe isotopenverhoudingen, gecorrigeerd voor de blanco en de dode tijd van het detectiesysteem (27 ± 4 ns) zijn samengevat in Tabel 6.5.



Figuur 6.1: Invloed van het dragergasdebiet op de $^{56}\text{Fe}^+$ - en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ -signaalintensiteiten voor een 50 $\mu\text{g/l}$ Fe standaardoplossing bij een Rf vermogen van 650 W.

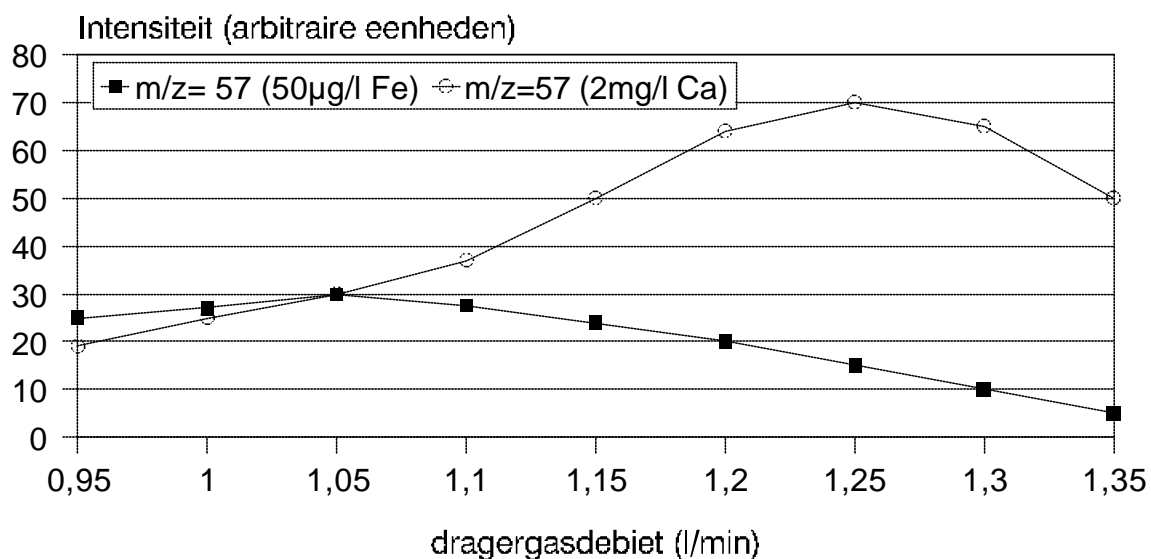
Tabel 6.5: Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in 50-voudig verdund serum onder 'cool plasma' condities.

	^{54}Fe (tellen/s)	^{56}Fe (tellen/s)	^{57}Fe (tellen/s)	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	RSD (%)	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	RSD (%)
blanco	21	230	7				
Fe stand.	7346	107380	2380	0,06836	0,18	0,02215	0,26
serum	4321	110651	14596	0,03894	0,22	0,1321	0,33
echte waarde				0,06370		0,02309	

Uit Tabel 6.5 blijkt onmiddellijk dat een accurate bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum onder 'cool plasma' condities en bij $R = 300$ onmogelijk is. Een verklaring hiervoor volgt uit Figuur 6.2 waar de signaalintensiteit van $m/z = 57$ in functie van het dragergasdebiet wordt uitgezet voor een 50 $\mu\text{g/l}$ Fe standaardoplossing en een 2 mg/l Ca standaardoplossing. Hieruit is duidelijk dat de vorming van CaOH^+ onder 'cool plasma' condities sterk toeneemt met stijgend dragergasdebiet en een maximum bereikt dichtbij het "optimale dragergasdebiet" van 1,3 l/min. Voor de vorming van CaO^+ daarentegen wordt een verschillend gedrag waargenomen. Naar analogie met de Fe^+ -signaalintensiteit neemt de CaO^+ -signaalintensiteit, weliswaar minder snel, af met stijgend dragergasdebiet. Beide bevindingen verklaren de afwijkingen tussen de Fe isotopenverhoudingen respectievelijk gemeten in een 50 $\mu\text{g/l}$ Fe standaardoplossing en in 50-voudig

verdund serum, waarvoor de Ca concentratie circa 1,6 mg/l bedraagt. Het verschil tussen de isotopenverhoudingen gemeten in de standaardoplossing en de correcte, natuurlijke isotopenverhoudingen kan toegeschreven worden aan het optreden van massadiscriminatie, waarvoor hier niet gecorrigeerd werd.

Niettegenstaande bovenstaande problemen blijft het gebruik van 'cool plasma' condities nuttig voor monsters waarin Ca afwezig is of waaruit het door een geschikte monstervoorbereiding verwijderd werd.



Figuur 6.2: Invloed van het dragergasdebiet op de signaalintensiteit bij $m/z = 57$ voor een $50 \mu\text{g/l}$ Fe en een 2 mg/l Ca standaardoplossing.

6.2.4 Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum met ETV-ICPMS

Zoals reeds vermeld werd in 4.3.1, kunnen sommige interferenties met elektrothermische vervluchtiging (ETV) als monsterinroductiesysteem vermeden of tenminste verminderd worden. In dit werk werd een ETV-oven (Grün SM-30, Grün Analytische Mess Systeme GmbH, Duitsland) gekoppeld aan de 'Elan 5000' ingezet voor de directe bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum. In eerste instantie werd het temperatuurprogramma van de ETV oven geoptimaliseerd om de vorming van CaO^+ en CaOH^+ te voorkomen en de invloed van ArO^+ , ArOH^+ en ArN^+ te minimaliseren. Doordat monster en/of standaard tijdens een eerste verwarmingsstap gedroogd worden, verdwijnt het aanwezige H_2O en HNO_3 . Hoewel de invloed van O_2

en N₂ uit de omringende lucht minimaal is, geven beiden toch nog aanleiding tot een, weliswaar kleine, spectrale overlap die niet door een voorafgaande droogstap uitgeschakeld kan worden. Het geoptimaliseerde ovenprogramma wordt vermeld in Tabel 6.6.

Tabel 6.6: Geoptimaliseerd ovenprogramma voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum met ETV-ICPMS.

verwarmingsstap	oventemperatuur (°C)	'ramp time' (s)	'hold time' (s)
drogen	120	10	10
verassen	1000	10	15
vervluchten	2500	0	7
reinigen	2600	1	5

De precisie waarmee de verschillende Fe isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden, werd geëvalueerd met behulp van een 250 µg/l Fe standaardoplossing. 10 µl van deze standaardoplossing werd 5 maal na elkaar geïntroduceerd en telkens gedurende 15 s (600 scans) gemeten (verblijftijd/datapunt: 5 ms, aantal datapunten/peik: 1). De gemeten Fe isotopenverhoudingen, gecorrigeerd voor de blanco en de dode tijd van het detectiesysteem (73 ± 5 ns), zijn samengevat in Tabel 6.7.

Het verschil tussen de gemeten en de echte isotopenverhoudingen kan toegeschreven worden aan het optreden van massadiscriminatie aangezien voor de resterende ArN⁺, ArO⁺ en ArOH⁺ interferenties, respectievelijk ongeveer 30, 10 en 6% van de Fe⁺ signaalintensiteit, via de blanco gecorrigeerd werd. Er kan tevens opgemerkt worden dat de precisie waarmee de verschillende Fe isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden slecht is in vergelijking met deze die bereikbaar is met pneumatische verstuiving bij sector veld ICPMS. Dit is hoogstwaarschijnlijk te wijten aan het feit dat fluctuaties in de samenstelling van de ionenbundel optreden binnen een tijdspanne die kleiner is dan de verblijftijd per datapunt. Bovendien kan verwacht worden dat door de transiënte en dus minder stabiele aard van de analietsignalen de fluctuaties sterk toenemen.

Tabel 6.7: Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in een 250 µg/l standaardoplossing met ETV-ICPMS.

	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	RSD (%)	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	RSD (%)	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	RSD (%)
250 µg/l Fe	0,05994	2,6	0,02416	0,8	0,00351	10,9*
echte waarde	0,06370		0,02309		0,00307	

*: extreem hoge %RSD te wijten aan de lage abundantie van de ^{58}Fe nuclide

Tabel 6.8: Bepaling van Fe isotopenverhoudingen in 10-voudig verdund serum met ETV-ICPMS.

	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid	$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid	$^{58}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	totale onzekerheid
serum	0,05806	0,0029	0,02336	0,00045	0,00277	0,00033
echte waarde	0,06370		0,02309		0,00307	

Tenslotte werd ETV-ICPMS ingezet voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum (Tabel 6.8). Dit gebeurde onder dezelfde omstandigheden als voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in de standaardoplossing. Bovendien werd 50 µg/l Co als inwendige standaard aan de blanco, de standaard en het 10-voudig verdund serum toegevoegd om de blanco-correctie voor Fe zo accuraat mogelijk uit te voeren. De verschillende isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (73 ± 5 ns) en voor massadiscriminatie (met behulp van een 250 µg/l Fe standaardoplossing). Het onzekerheidsbudget voor deze bepaling is analoog aan dat voor sector veld ICPMS, enkel de bijdragen van de meetprecisie, de blanco-correctie voor ^{54}Fe en de dode tijd kunnen oplopen tot respectievelijk 55–60%, 15–20% en 1–2%.

Hoewel de vorming van CaO^+ , CaOH^+ en ClOH^+ praktisch volledig vermeden werd (gecontroleerd aan de hand van een Ca standaard) en voor de resterende Ar houdende interferenties via de blanco werd gecorrigeerd kon enkel $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ accuraat bepaald worden. Een verklaring voor de afwijkingen van de andere isotopenverhoudingen ten opzichte van de echte waarden is niet vanzelfsprekend. Mogelijk speelt het matrix-afhankelijk optreden van massadiscriminatie en een niet accurate correctie ervoor een rol, maar dan blijft de vraag hoe het mogelijk is dat

$^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ toch accuraat bepaald kan worden. Een meer waarschijnlijke verklaring is dat de blanco-correctie voor ^{54}Fe en ^{58}Fe die relatief groot is (circa 30% van de Fe^+ signaalintensiteit), niettegenstaande het gebruik van Co als inwendige standaard, onvoldoende accuraat uitgevoerd werd.

6.2.5 Bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in serum met sector veld ICPMS

Cu en Zn zijn essentiële mineralen die als sporelementen voorkomen in het menselijk lichaam. In serum bijvoorbeeld bedragen hun concentraties respectievelijk ongeveer 1 en 0,8 mg/l.

Cu heeft twee stabiele isotopen, ^{63}Cu en ^{65}Cu , en speelt een belangrijke rol bij de regeling van de pH van het bloed. Daarnaast is Cu een belangrijk bestanddeel van verschillende proteïnen en enzymen. Uitingen van Cu-deficiëntie zijn broze beenderen, onregelmatigheden in huid- en haarpigmenten, maag/darm- en zelfs hartproblemen. De meest gekende ziekte geassocieerd met het Cu metabolisme is de ziekte van Wilson waarbij Cu in grote hoeveelheden afgezet wordt in de hersenen, de huid, de lever en de pancreas, hetgeen resulteert in problemen met de nieren en het centraal zenuwkanaal. Een opgenomen hoeveelheid van circa 2 – 3 mg per dag is voldoende om aan de eisen van het menselijk lichaam te voldoen. Bronnen van koper zijn vlees (voornamelijk lever en nieren), noten en groenten.

Zink heeft vijf stabiele isotopen, ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn en ^{70}Zn , en is een belangrijk bestanddeel van vele enzymen zoals bijvoorbeeld koolzuuranhydrase dat aanwezig is in de rode bloedlichaampjes. Daarnaast speelt Zn een belangrijke rol bij het genezen van wonden. Zn-deficiëntie gaat vaak gepaard met Fe-deficiëntie en resulteert in haaruitval, huid- en groeiproblemen. Een te hoge inname van Zn leidt “slechts” tot braken, vermoeidheid en koorts. Een dagelijkse inname van 15 – 30 mg is nodig om deficiëntieproblemen te vermijden. Bronnen van zink zijn vlees en groenten.

Gezien het grote belang van deze sporelementen worden tracerexperimenten met stabiele isotopen uitgevoerd om de opname, het transport en de distributie van deze sporelementen te bestuderen. Voor de bepaling van de isotopenverhoudingen van deze elementen kan TIMS ingezet worden [Davidsson L., 1996; Rauscher A.M., 1997; Turnlund J.R., 1998]. Nadeel echter is dat Cu of Zn volledig van de matrix afgescheiden dient te worden, waardoor de monstervoorbereiding vaak ingewikkeld en tijdrovend is. Dit impliceert aanzienlijke beperkingen omdat bij tracerexperimenten

vaak grote hoeveelheden monsters op relatief korte termijn geanalyseerd dienen te worden.

Sinds enkele jaren wordt quadrupool ICPMS ingezet voor de bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen. Omdat de signalen van de verschillende Cu- en Zn-isotopen onder spectrale interferenties te lijden hebben, dienen scheidingstechnieken en/of mathematische correctiemethodes toegepast te worden [Koirtyohann S.R., 1994; Veillon C., 1996]. Om deze reden is quadrupool ICPMS voor de analyse van grote hoeveelheden monsters evenmin geschikt.

In dit werk werd het gebruik van sector veld ICPMS geëvalueerd voor de directe (zonder voorafgaandelijke scheiding) bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in een typische biologische matrix, namelijk serum. In de literatuur wordt slechts zeer sporadisch over dit onderwerp gerapporteerd [Vanhaecke F., 1997; Stürup S., 2000]. Niettegenstaande minstens 40 mogelijke spectrale interferenties bij de bepaling van Cu en Zn in de literatuur vermeld worden, hangt de aanwezigheid ervan sterk af van de matrix [Reed N.M, 1994].

Een overzicht van de meest relevante interferenties die optreden bij de analyse van biologische materialen wordt weergegeven in Tabel 6.9. Hieruit is duidelijk dat een resolutie-instelling van 3000 volstaat om de meeste interferenties uit te schakelen. Enkel de interferenties van $^{64}\text{Ni}^+$, $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$, $^{32}\text{S}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$, $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^+$ en $^{35}\text{Cl}_2^+$ vereisen een nog hogere resolutie.

Bij de analyse van serum treden de interferenties van $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^+$ en $^{35}\text{Cl}_2^+$ niet op [Stürup S., 2000]. De $^{32}\text{S}_2^+$ interferentie kan door een adequate 'tuning' van de resolutie uitgeschakeld worden [Riondato J., 2000]. Het gebruik van een smal massavenster (5 – 10%) kan in deze context als nuttig beschouwd worden omdat interferenties die niet volledig afgescheiden kunnen worden bij $R = 3000$ eventueel op deze manier toch nog in grote mate uitgeschakeld worden.

Na reconstitutie en 10-voudige verdunning van het serum werden Cu en Zn isotopenverhoudingen onder geoptimaliseerde omstandigheden (zie Tabel 3.17) en met de 'guard electrode' bij $R = 3000$ bepaald. Hierbij wordt aangenomen dat het in het tweede generatie referentieserum aanwezige Cu en Zn van natuurlijke isotopische samenstelling is. De verschillende isotopenverhoudingen, gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (23 ± 4 ns) en massadiscriminatie, zijn samengevat in Tabel 6.10. De correctie voor massadiscriminatie gebeurde met behulp van 100 $\mu\text{g/l}$ ICP standaardoplossingen.

De gemeten isotopenverhoudingen zijn, rekening houdend met de totale onzekerheid, in goede overeenstemming met de echte waarden. Enkel voor $^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ werd een kleine, weliswaar significante, afwijking ten opzichte van de echte waarde vastgesteld.

Tabel 6.9: Overzicht van de meest relevante spectrale interferenties die optreden bij de bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in biologische materialen.

nuclide	abundantie (%)	interfererende species	vereiste resolutie
$^{63}\text{Cu}^+$	69,17	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	2790
		$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	1850
		$^{23}\text{Na}_2^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	1200
$^{65}\text{Cu}^+$	30,83	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	1540
		$^{40}\text{Sr}^{25}\text{Mg}^+$	3180
$^{64}\text{Zn}^+$	48,6	$^{64}\text{Ni}^+$	54300
		$^{32}\text{S}_2^+$	4260
		$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$	3290
		$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	1950
$^{66}\text{Zn}^+$	27,9	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$	3480
		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	1580
$^{67}\text{Zn}^+$	4,1	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$	2120
		$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	1780
$^{68}\text{Zn}^+$	18,8	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$	2120
		$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	1630
$^{70}\text{Zn}^+$	0,6	$^{36}\text{Cl}_2^+$	5650
		$^{140}\text{Ce}^{2+}$	2550
		$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$	2000

Tabel 6.10: Bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in serum met sector veld ICPMS.

	serum	totale onzekerheid	echte waarde

$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	2,2401	0,0061	2,2436
$^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	1,7352	0,0102	1,7419
$^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	0,1473	0,0015	0,1470
$^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	0,6740	0,0037	0,6738
$^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	0,02093	0,00032	0,02151

Het onzekerheidsbudget voor deze bepaling wordt weergegeven in Tabel 6.11. Het is min of meer vergelijkbaar met dat voor de bepaling van Fe isotopenverhoudingen in serum, enkel de bijdrage van de blanco-correctie is sterk afhankelijk van de abundanties van de isotopen.

Tabel 6.11: Onzekerheidsbudget voor de bepaling van Cu en Zn isotopenverhoudingen in serum.

parameter	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$
precisie meting	48,1%	41,1%	36,3%
correctie voor dode tijd	0,09%	0,07%	0,6%
blanco-correctie bij m/z = 63	0,03%	-	-
blanco-correctie bij m/z = 65	0,04%	-	-
blanco-correctie bij m/z = 64	-	0,35%	-
blanco-correctie bij m/z = 66	-	0,46%	0,4%
blanco-correctie bij m/z = 67	-	-	8,3%
correctie voor massadiscriminatie	51,8%	58,0%	54,4%

parameter	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	bijdrage (fractie van s^2) tot de totale onzekerheid voor $^{70}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$
precisie meting	46,7%	22,6%

correctie voor dode tijd	0,7%	2,6%
blanco-correctie bij m/z = 66	0,3%	1,4%
blanco-correctie bij m/z = 68	0,4%	-
blanco-correctie bij m/z = 70	-	33,9%
correctie voor massadiscriminatie	51,9%	39,5%

6.3 Studie van de opname van Mg doorheen de darmwand van tilapia vissen

6.3.1 Inleiding

Mg is een essentieel mineraal dat onder de vorm van Mg^{2+} een belangrijke rol speelt bij tal van biochemische processen zoals bijvoorbeeld spierwerking, proteïnesynthese en energietoevoer [Heaton F.W., 1990; Black C.B., 1992]. Bij vissen wordt Mg enerzijds via de kieuwen en anderzijds via de darm opgenomen [Bijvelds M.J.C., 1997]. De opname via de darm kan op twee verschillende manieren gebeuren namelijk (i) *transcellulair*, dit is dwars doorheen het celmembraan of (ii) *paracellulair*, dit is via de selectief doorlaatbare ruimte tussen aan elkaar grenzende cellen. Deze processen kunnen in vitro bestudeerd worden door de Mg concentratie van twee oplossingen, die respectievelijk lumen (darminhoud) en bloed voorstellen en die van elkaar gescheiden zijn door een stukje vers uitgesneden darmweefsel, te volgen. Om nu via een dergelijke experimentele opstelling bidirectionele fluxen te bepalen kunnen radioisotopen ingezet worden [Bijvelds M.J.C., 1996; Leonhard-Marek S., 1996]. Het gebruik van Mg-radioisotopen kent echter een aantal nadelen. Enerzijds is de halveringstijd van ^{27}Mg ($T_{1/2} = 9,46$ min), dat geproduceerd wordt door bestraling van aangerijkt ^{26}Mg in een kernreactor ($^{26}Mg(n,\gamma)^{27}Mg$), te kort om lange-termijn Mg^{2+} transportprocessen te bestuderen. Anderzijds is de specifieke activiteit van ^{28}Mg ($T_{1/2} = 20,9$ h), dat geproduceerd wordt door bestraling van een Li-Mg legering waarin Li aangerijkt is in 6Li ($^6Li(n,t)^4He$ en $^{26}Mg(t,p)^{28}Mg$), laag. Om deze redenen wordt vaak gebruik gemaakt van stabiele aangerijkte isotopen om Mg^{2+} transportprocessen te bestuderen [Schuette S., 1988; Montes J.G., 1989; Johnson P.E., 1989].

Om via tracerexperimenten Mg transportprocessen te bestuderen is een accurate en precieze bepaling van Mg isotopenverhoudingen van groot belang. Voor de bepaling van Mg isotopenverhoudingen kan TIMS ingezet worden [Stegmann W., 1993;

Richter S., 1999]. Een nadeel is dat Mg in dit geval volledig van de begeleidende matrix afgescheiden dient te worden met het oog op een efficiënte ionisatie. Daartegenover staat dat de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden significant beter is dan deze verkrijgbaar met ICPMS, tenzij een ‘multi-collector’ detectiesysteem aangewend wordt. In het geval van Mg echter, kunnen isotopenverhoudingen omwille van uitgesproken massafractionatie-effecten ook met TIMS slechts met een RSD van 0,05– 0,2% bepaald worden.

Omdat voor tracerexperimenten een RSD van 0,5 – 1% in de meeste gevallen volstaat [*Lyon T.D.B., 1990*] wordt ook quadrupool ICPMS vaak ingezet [*Barnes R.M., 1993; Coudray C., 1997*]. In het geval van Mg wordt een accurate bepaling van isotopenverhoudingen echter bemoeilijkt door het optreden van verschillende spectrale interferenties.

Omwille van bovenstaande nadelen en/of problemen werd in dit werk het gebruik van sector veld ICPMS voor het bepalen van Mg isotopenverhoudingen geëvalueerd. Na optimalisatie werd de techniek ingezet voor het bepalen van $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen in monsters afkomstig van een reeks tracerexperimenten die uitgevoerd werden om de Mg^{2+} -flux doorheen de darmwand van tilapia vissen (*Oreochromis mossambicus*) te bepalen [*De Wannemacker G., 2001*]. Tilapia is een soort baars afkomstig uit subtropische gebieden, die tegenwoordig overal ter wereld gekweekt wordt voor menselijke consumptie.

6.3.2 Spectrale interferenties

In eerste instantie werd het optreden van spectrale interferenties in biologische materialen onderzocht met behulp van een reeks synthetisch bereide standaardoplossingen (Tabel 6.12).

De spectrale interferenties die bij de analyse van deze testoplossingen kunnen optreden worden vermeld in Tabel 6.13.

Tabel 6.12: Overzicht van de synthetisch bereide testoplossingen voor evaluatie van de accuratesse.

testoplossing	Samenstelling
---------------	---------------

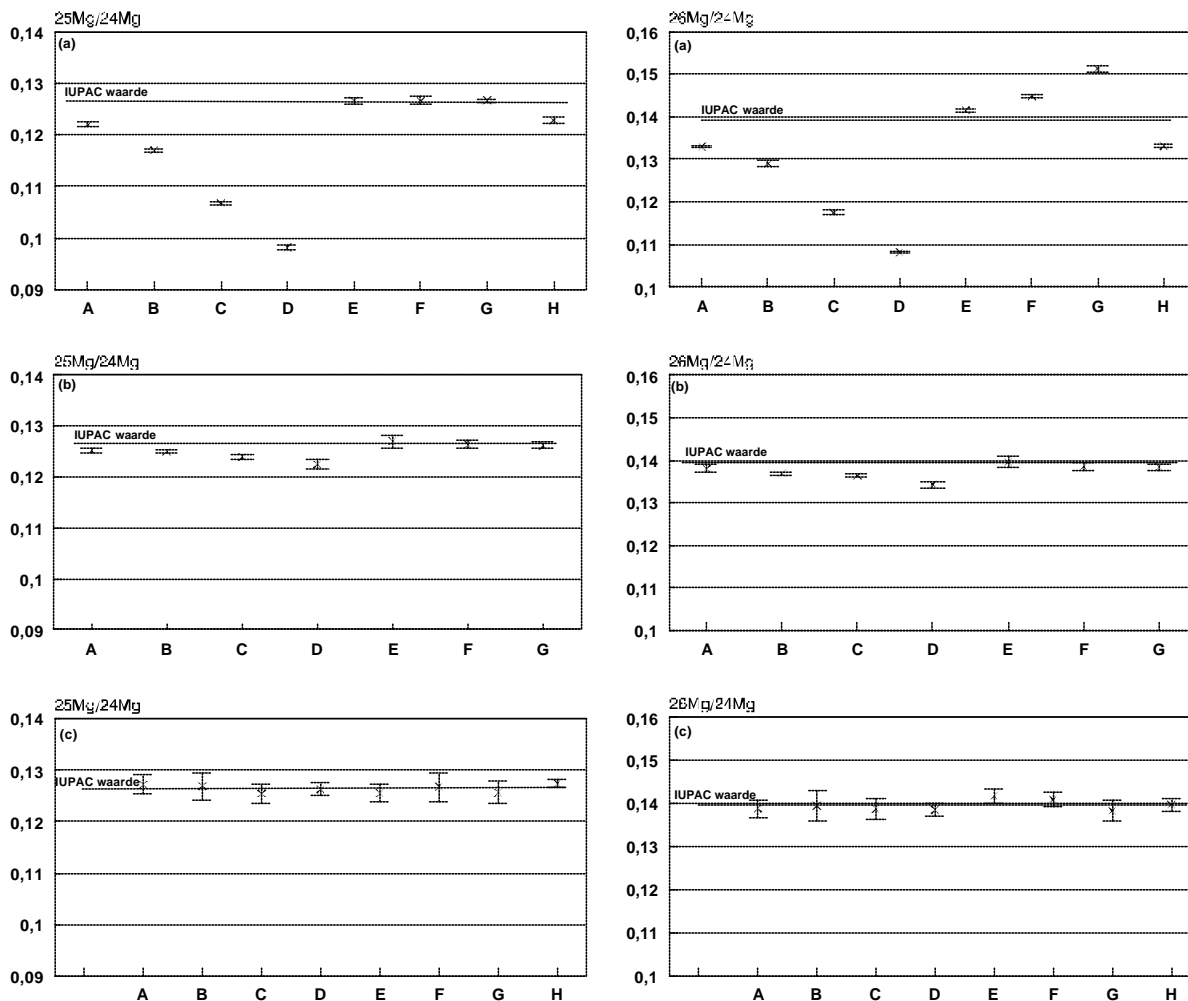
A	20 µg/l Mg + 10 mg/l Ca
B	20 µg/l Mg + 20 mg/l Ca
C	20 µg/l Mg + 50 mg/l Ca
D	20 µg/l Mg + 100 mg/l Ca
E	20 µg/l Mg + 6 mmol/l C ₂ H ₅ NO ₂ (144 mg/l C)
F	20 µg/l Mg + 12 mmol/l C ₂ H ₅ NO ₂ (288 mg/l C)
G	20 µg/l Mg + 24 mmol/l C ₂ H ₅ NO ₂ (576 mg/l C)
H	20 µg/l Mg + 2 g/l NaCl

Tabel 6.13: Spectrale interferenties die optreden bij de analyse van Mg in biologische materialen.

nuclide	abundantie (%)	interfererende species	vereiste resolutie
²⁴ Mg ⁺	78,99	⁴⁸ Ca ²⁺	2730
		¹² C ₂ ⁺	1600
		²³ Na ¹ H ⁺	1910
		²³ Na ⁺ (tailing)	
²⁵ Mg ⁺	10,00	¹² C ₂ ¹ H ⁺	1135
		¹² C ¹³ C ⁺	1430
²⁶ Mg ⁺	11,01	¹² C ¹⁴ N ⁺	1270
		¹³ C ¹³ C ⁺	1080
		¹² C ¹³ C ¹ H ⁺	910

De matrixconcentratie van de testoplossingen is relatief groot in vergelijking met die van de monsters afkomstig van de tracerexperimenten (zie 6.3.3). De reden voor deze keuze ligt in het feit dat in deze monsters de concentratie van een bepaald Mg nuclide dermate laag kan zijn als gevolg van zijn kleine abundantie dat een kleine matrixconcentratie toch aanleiding kan geven tot een relatief belangrijke spectrale interferentie. Het Mg in de testoplossingen is van natuurlijke isotopische samenstelling en de verschillende Mg isotopenverhoudingen werden enerzijds bij lage resolutie (R = 300) onder normale en 'cool plasma' condities en anderzijds bij hogere resolutie (R = 3000) bepaald. De Mg isotopenverhoudingen gecorrigeerd voor

de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (35 ± 2 ns) en massadiscriminatie, werden vergeleken met deze berekend op basis van IUPAC abundanties [Rosman K.J.R., 1999] en zijn samengevat in Figuur 6.3.

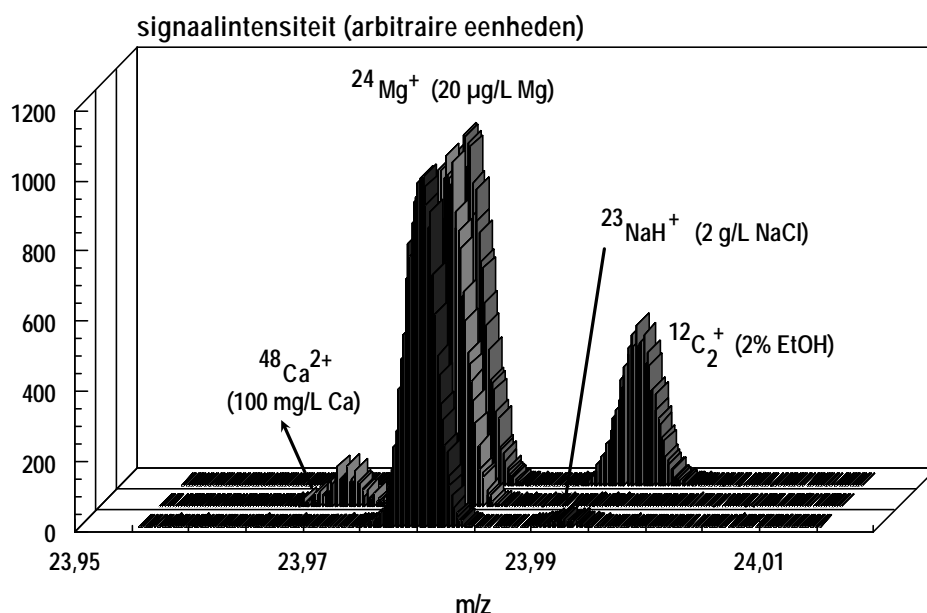


Figuur 6.3: Bepaling van natuurlijke Mg isotopenverhoudingen (onzekerheden: 1s) in synthetisch bereide standaardoplossingen (A-H, zie Tabel 6.12) bij (a) $R = 300$, normale plasma condities, (b) $R = 300$, 'cool plasma' condities en (c) bij $R = 3000$, normale plasma condities.

Uit Figuur 6.3(a) blijkt onmiddellijk dat het onmogelijk is om Mg isotopenverhoudingen accuraat te bepalen bij $R = 300$ wanneer Ca, Na en/of C in voldoende hoge concentratie aanwezig zijn. De experimenteel bepaalde $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ en $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen zijn te laag bij hoge Ca of Na concentraties,

hetgeen te wijten is aan de spectrale overlap van het signaal van $^{24}\text{Mg}^+$ met de signalen van $^{48}\text{Ca}^{2+}$, $^{23}\text{Na}^1\text{H}^+$ en $^{23}\text{Na}^+$ (tailing). Wanneer daarentegen C in grote hoeveelheden aanwezig is, zijn de experimenteel bepaalde $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen te hoog. Dit is te wijten aan de bijdrage van $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$ tot het signaal van $^{26}\text{Mg}^+$, deze bijdrage is klaarblijkelijk belangrijker dan de bijdrage van $^{12}\text{C}_2^+$ tot het signaal van $^{24}\text{Mg}^+$. De waargenomen afwijkingen worden vanzelfsprekend groter naarmate de concentratie van de verschillende matrixbestanddelen toeneemt.

De situatie verbetert aanzienlijk wanneer de isotopenverhoudingen onder 'cool plasma' condities gemeten worden. Ondanks een grondige optimalisatie blijft een accurate bepaling van ^{24}Mg echter moeilijk en kunnen enkel interferenties op basis van C volledig geëlimineerd worden (Figuur 6.3(b)). Testoplossing H kon zelfs niet onder 'cool plasma' condities geanalyseerd worden omdat een 80-voudige signaalonderdrukking optrad en in sommige gevallen het plasma zelfs uitviel.



Figuur 6.4: Hoge resolutie spectrum ($R = 3000$) voor een $20 \mu\text{g/l}$ Mg standaardoplossing in aanwezigheid van 2 g/l NaCl, 100 mg/l Ca en 2% EtOH.

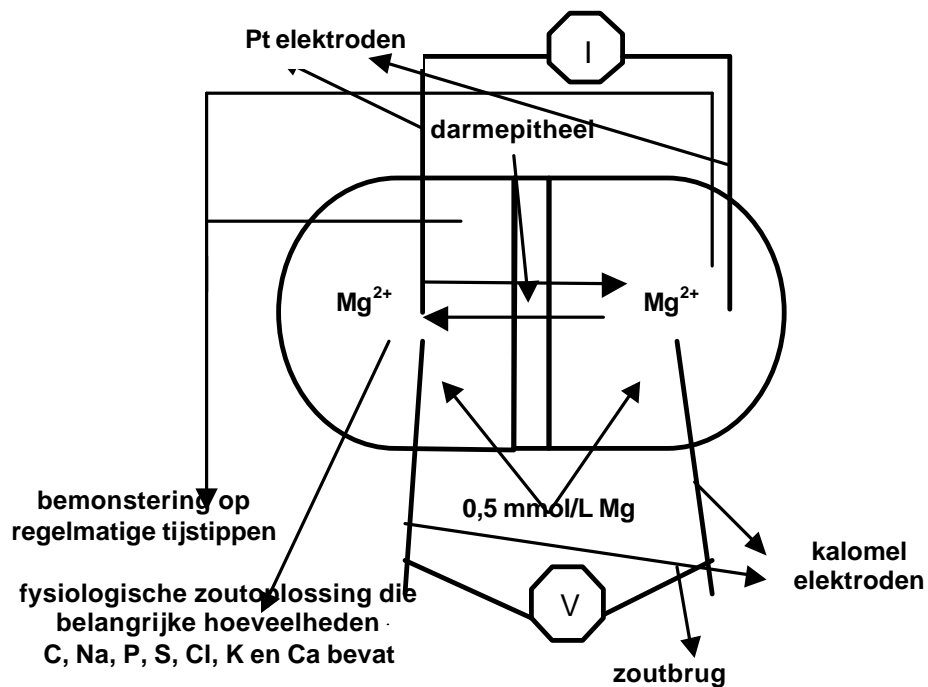
Zoals blijkt uit Figuur 6.3(c) volstaat een resolutie-instelling $R = 3000$ om de optredende spectrale interferenties volledig uit te schakelen.

In Figuur 6.4 wordt een hoge resolutie spectrum voor een $20 \mu\text{g/l}$ Mg standaardoplossing in aanwezigheid van 2 g/l NaCl, 100 mg/l Ca en 2% EtOH

voorgesteld. Op deze manier wordt nog eens aangetoond dat het signaal van $^{24}\text{Mg}^+$ volledig van de aanwezige interferenties afgescheiden kan worden bij $R = 3000$.

6.3.3 Uitvoering van de uitwisselingsexperimenten

Na evaluatie van de accuratesse werd aan het Interfacultair Reactor Instituut van de Technische Universiteit Delft gestart met de uitvoering van de tracer- of uitwisselingsexperimenten. De experimentele opstelling voor het uitvoeren van deze uitwisselingsexperimenten is in Figuur 6.5 schematisch voorgesteld.



Figuur 6.5: Schematische voorstelling van de experimentele opstelling voor het uitvoeren van de uitwisselingsexperimenten (I: stroombron; V: voltmeter).

Om darmweefsel van tilapia vissen te isoleren werd beroep gedaan op een methode die reeds uitvoerig in de literatuur beschreven werd [Flik G., 1990]. Kort samengevat wordt hierbij circa 10 cm van het darmweefsel dat zich onmiddellijk na de maag bevindt verwijderd en in een 150 mmol/l NaCl oplossing gespoeld. Het bekomen weefsel wordt tenslotte ontdaan van eventueel aanwezige spierlagen en in een zogenaamde 'Ussing' kamer [Hegel U., 1990; Ussing H.H., 1990] gemonteerd.

Nadat het darmweefsel in de 'Ussing' kamer aangebracht is, ontstaan twee cellen die gevuld worden met een fysiologische zoutoplossing waar voorafgaandelijk een 95%O₂/5%CO₂ gasmengsel (pH 7,3) doorgestuurd werd. Deze fysiologische zoutoplossing bevat belangrijke hoeveelheden C, Na, P, S, Cl, K en Ca (Tabel 6.14). De inhoud van de twee cellen vertegenwoordigen lumen en bloed en bevatten Mg dat aangerijkt is in respectievelijk ²⁴Mg en ²⁶Mg.

Tabel 6.14: Samenstelling van de fysiologische zoutoplossing.

matrix component	concentratie (mmol/l)	concentratie (mg/l)
Na ⁺	152	3500
Ca ²⁺	1,25	50
glucose-C ₆ H ₁₂ O ₆	10	1800
C	60	720
HCO ₃ ⁻	17	1040
C	17	205
Mg ²⁺	0,5	~12
K ⁺	4,5	175
Cl	139,5	4945
HPO ₄ ²⁻ -H ₂ PO ₄ ⁻	1,25	120
SO ₄ ²⁻	0,5	50

: afhankelijk van de isotopische samenstelling

Het aangerijkte Mg (Cambridge Isotope Laboratories (CIL), Andover, MA, Verenigde Staten) is commercieel verkrijgbaar als MgO en diende vanzelfsprekend eerst in oplossing gebracht te worden. Twee 50 mmol/l stockoplossingen, respectievelijk aangerijkt in ²⁴Mg (99,9%) en ²⁶Mg (99,6%), werden bereid door circa 0,2 g MgO op te lossen in verdund H₂SO₄ (finaal volume: 100 ml). Tenslotte werden de opgeloste ²⁴Mg²⁺ en ²⁶Mg²⁺ tracers respectievelijk 1:1 en 4:1 verdund met Mg van natuurlijke isotopische samenstelling. Op deze manier werd ervoor gezorgd dat de signaalintensiteiten voor alle isotopen steeds significant hoger waren dan de blanco zodat de ²⁶Mg/²⁴Mg isotopenverhoudingen accuraat bepaald konden worden.

Bij het uitvoeren van de uitwisselingsexperimenten werd de transepitheliale spanning continu gemeten en op nul gehouden door een stroom te sturen door een koppel

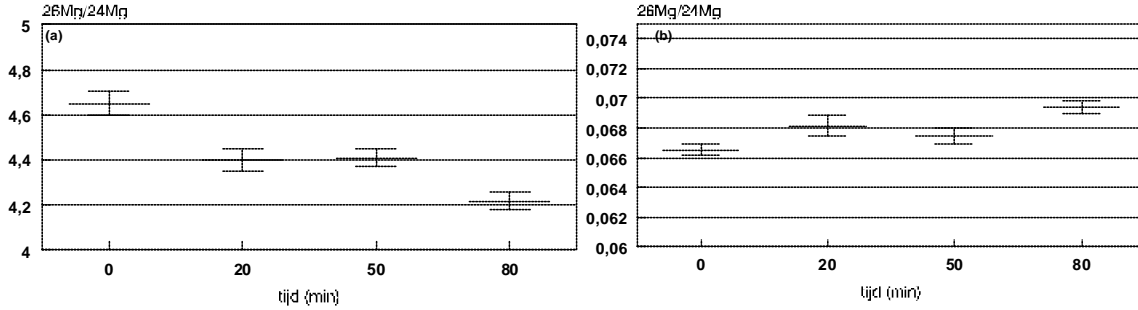
platina elektroden die verbonden waren met een 'DVC 1000 unit' (World Precision Instruments, Sarasota, FL, Verenigde Staten). Dit betekent dat, rekening houdend met de gelijke Mg concentraties in beide cellen, er geen drijvende kracht bestaat voor zogenaamd "passief" Mg transport. De beginconcentratie van Mg in beide cellen (initieel volume : 7 ml) bedroeg 0,5 mmol/l. Op geregelde tijdstippen werden uit beide cellen 1 ml monsters genomen met behulp van een micropipet. Deze monsters werden 60 keer verdund met 0,14 M HNO₃ alvorens ze met de 'Element' gemeten werden.

6.3.4 Berekening van de Mg²⁺ fluxen

In de monsters van vijf onafhankelijke uitwisselingsexperimenten werden ²⁶Mg/²⁴Mg isotopenverhoudingen met de 'guard electrode' onder geoptimaliseerde omstandigheden bepaald (zie Tabel 3.17) en gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (35 ± 2 ns) en massadiscriminatie. De correctie voor massadiscriminatie gebeurde met behulp van een 'matrix-matched' 200 µg/l Mg standaardoplossing van natuurlijke isotopische samenstelling. Eerder in dit werk werd reeds aangetoond dat de hoeveelheid massadiscriminatie slechts matrixafhankelijk is voor matrixconcentraties die groter zijn dan 2,5 g/l Na, C of Ca (zie 4.5.2). Voor de (verdunde) monsters van de uitwisselingsexperimenten was de matrixconcentratie echter steeds kleiner dan 0,1 g/l, zodat 'matrix-matching' strikt genomen eigenlijk niet nodig was.

In Figuur 6.6 wordt geïllustreerd dat de totale onzekerheid voor de sector veld ICPMS bepalingen, typisch 0,5– 1%, voldoende klein is om significante verschillen in functie van de tijd vast te stellen. Uit deze Figuur is bovendien duidelijk dat ²⁴Mg²⁺ migreert van de ene cel naar de andere terwijl ²⁶Mg²⁺ in de omgekeerde richting migreert.

Na elk uitwisselingsexperiment werd steeds het Mg gehalte van het gebruikte darmepitheel bepaald. Hiervoor werd het weefsel in eerste instantie in oplossing gebracht door een zure destructie met HNO₃. Om de Mg concentratie te bepalen werden zowel standaardadditie als uitwendige standaardisatie als kalibratiemethodes ingezet. Uit deze concentratiebepalingen kon besloten worden dat door het lage Mg gehalte van de weefsels, typisch 2 – 5 µg, de rol van de weefsels als derde compartiment verwaarloosd kon worden.



Figuur 6.6: ²⁶Mg/²⁴Mg isotopenverhoudingen in functie van de tijd voor de twee cellen van de ‘Ussing kamer’ ((a) bloed; (b) lumen).

De in dit werk gebruikte benaderingswijze om Mg²⁺ fluxen te berekenen gaat ervan uit dat de experimentele opstelling, beschreven in paragraaf 6.3.2, bestaat uit twee strikt gescheiden compartimenten waarbij Mg zich respectievelijk aan de ‘mucosa’ (A, slijmvlies) en ‘serosa’ (B, weivlies) zijde van de (dunne) darm bevindt [Montes J.G., 1989]. De Mg²⁺ fluxen kunnen berekend worden door de ²⁶Mg/²⁴Mg isotopenverhoudingen in beide compartimenten op verschillende tijdstippen te meten en als volgt te verwerken .

De snelheid waarmee de hoeveelheid ²⁶Mg, dat zich in de compartimenten A en B bevindt, wijzigt in functie van de tijd en wordt gegeven door volgende vergelijkingen:

$$d^{26}Q_A(t)/dt = k_{AB}^{26}Q_B(t) - k_{BA}^{26}Q_A(t) \quad (6.1)$$

$$d^{26}Q_B(t)/dt = k_{BA}^{26}Q_A(t) - k_{AB}^{26}Q_B(t) \quad (6.2)$$

waarbij ²⁶Q de hoeveelheid ²⁶Mg in een compartiment is (in mol), *t* de tijd (in min) en *k_{AB}* en *k_{BA}* respectievelijk de snelheidsconstanten (in min⁻¹) voor de Mg-stromen naar compartiment A vanuit compartiment B en omgekeerd zijn. Analoog kan voor ²⁴Mg gesteld worden dat:

$$d^{24}Q_A(t)/dt = k_{AB}^{24}Q_B(t) - k_{BA}^{24}Q_A(t) \quad (6.3)$$

$$d^{24}Q_B(t)/dt = k_{BA}^{24}Q_A(t) - k_{AB}^{24}Q_B(t) \quad (6.4)$$

De $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen die in de compartimenten A en B in functie van de tijd gemeten werden, worden hierbij respectievelijk voorgesteld door $^{26}Q_A(t)/^{24}Q_A(t)$ en $^{26}Q_B(t)/^{24}Q_B(t)$. De vergelijkingen (6.1) tot en met (6.4) worden simultaan opgelost, rekening houdend met het verband tussen enerzijds de $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen en anderzijds de compartimentgrootte en de initiële ^{24}Mg en ^{26}Mg concentraties in beide cellen. Deze initiële concentraties kunnen berekend worden op basis van de $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ isotopenverhoudingen in de tracers en de gekende isotopische samenstelling van het toegevoegde Mg dat van natuurlijke oorsprong is. Het simultaan oplossen van de vergelijkingen (6.1) tot en met (6.4) gebeurde met het MicroMath SCIENTIST softwarepakket (© 1986– 1995 MicroMath, Salt Lake City, UT, Verenigde Staten).

De beschreven procedure werd toegepast op de resultaten van vijf onafhankelijke uitwisselingsexperimenten. Op deze manier werden volgende snelheidsconstanten bekomen: $k_{AB} = (19,7 \pm 8,4) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ en $k_{BA} = (2,3 \pm 3,6) \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$. Aangezien deze snelheidsconstanten onafhankelijk zijn van de massa van de betrokken isotopen, zijn ze ook geldig voor de isotopenmengsels in beide cellen. De Mg stroom naar compartiment A (in mol min^{-1}) wordt bijgevolg gegeven door volgende vergelijking:

$$F_{AB}(t) = k_{AB}^{Mg} Q_B(t) \quad (6.5)$$

waarbij $^{Mg}Q_B(t)$ de totale hoeveelheid van alle Mg-isotopen in cel B is (in mol) die als volgt berekend kan worden:

$$^{Mg}Q_B(t) = V_B C_B(t) \quad (6.6)$$

In deze laatste vergelijking stellen V_B en $C_B(t)$ respectievelijk het volume van de oplossing (in ml) en de concentratie van Mg (in mol l^{-1}) in cel B voor.

Aangezien $V_A = V_B = 7 \text{ ml}$ en $C_A(0) = C_B(0) = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ bekomt men $F_{AB}(0) = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol min}^{-1}$ en $F_{BA}(0) = 8,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol min}^{-1}$.

Het oppervlak van het darmepitheel dat beschikbaar is voor Mg transport bedroeg $0,28 \text{ cm}^2$ bij alle uitwisselingsexperimenten. Bijgevolg bedraagt de gemiddelde Mg flux in de twee richtingen: $\phi_{AB}(0) = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ en $\phi_{BA}(0) = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$

$\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$. Dit betekent tenslotte dat de netto flux van B naar A (van serosa naar mucosa of van bloed naar lumen), $\phi_{AB}(0) - \phi_{BA}(0) = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ bedraagt.

De conclusie dat er een netto uitscheiding van Mg in de darm van tilapia vissen plaatsvindt lijkt verbazend, maar is in overeenstemming met hetgeen voor ratten vastgesteld werd met behulp van ^{28}Mg radioisotopen [Karbach U., 1991]. Hieruit werd besloten dat de paracellulaire permeabiliteit van het darmepitheel van de rat asymmetrisch is en dat het uitscheiden van Mg gebeurt door de verplaatsing van water en aanwezige opgeloste stoffen via de intercellulaire verbindingstukken aan de mucosa zijde van de darm. Deze studie veronderstelt dat er eenzelfde mechanisme werkzaam is in de darmen van (tilapia) vissen. Om deze stelling te bevestigen zou tevens de afhankelijkheid van de Mg^{2+} flux van het transepitheliale potentiaalverschil moeten nagegaan worden, dit onderzoek valt echter buiten het kader van dit werk.

Referenties

[Barnes R.M., 1993]

Barnes R.M., *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 283, 115.

[Bijvelds M.J.C., 1996]

Bijvelds M.J.C., Kolar Z.I., Wendelaar Bonga S.E. en Flik G., *J. Membrane Biol.*, **1996**, 154, 217.

[Bijvelds M.J.C., 1997]

Bijvelds M.J.C., *Doctoraatsthesis*, **1997**, Universiteit Nijmegen, Nederland.

[Black C.B., 1992]

Black C.B. en Cowan J.A., in *The Biological Chemistry of Magnesium*, ed. VCH Publishers, **1992**, New York, Verenigde Staten, pp. 159– 182.

[Coudray C., 1997]

Coudray C., Pepin D., Tressol J.C., Ballenger J. en Rayssiguier Y., *Brit. J. Nutr.*, **1997**, 77, 957.

[Davidsson L., 1996]

Davidsson L., Mackenzie J., Kastenmayer P., Aggett P.J. en Hurrell R.F., *Brit. J. Nutr.*, **1996**, 75, 291.

[De Wannemacker G., 2001]

De Wannemacker G., Ronderos A., Moens L., Vanhaecke F., Bijvelds M.J.C. en Kolar Z.I., *J. anal. At. Spectrom.*, **2001**, 16, 581.

[Dyer N.C., 1972]

Dyer N.C. en Brill A.B., in *Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences*, ed. I.A.E.E., **1972**, Wenen, Oostenrijk, pp. 469 – 477.

[Flik G., 1990]

Flik G., Schoenmakers T.J.M., Groot J.A., Van Os C.H. en Wendelaar Bonga S.E., *J. Membrane Biol.*, **1990**, 113, 13.

[Heaton F.W., 1990]

Heaton F.W., in *Metal Ions in Biological Systems*, ed. H.Sigel en A. Sigel, **1990**, Marcel Dekker, New York, Verenigde Staten, 26, pp. 119– 133.

[Hegel U., 1990]

Hegel U. en Fromm M., *Meth. Enzymol.*, **1990**, 192, 459.

[Johnson P.E., 1989]

Johnson P.E., *J. Micronutrient Anal.*, **1989**, 6, 59.

[Karch U., 1991]

Karch U., Schmitt A. en Saner F.H., *Dig. Dis. Sci.*, **1991**, 36, 1611.

[Koirtyohann S.R., 1994]

Koirtyohann S.R., *Spectrochim. Acta part B*, **1994**, 49, 1305.

[Larsen L., 1975]

Larsen L. en Milman N., *Acta. Med. Scand.*, **1975**, 198, 271.

[Lehmann W.D., 1988]

Lehmann W.D., Fischer R. en Heinrich H.C., *Anal. Biochem.*, **1988**, 172, 151.

[Leonhard-Marek S., 1996]

Leonhard-Marek S. en Martens H., *Am. J. Physiol.*, **1996**, 271, G1034.

[Lyon T.D.B., 1990]

Lyon T.D.B. en Fell G.S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 7, 135.

[Montes J.G., 1989]

Montes J.G., Sjodin R.A., Yergey A.L. en Vieira N.E., *Biophys. J.*, **1989**, 56, 437.

[Rauscher A.M., 1997]

Rauscher A.M., Fairweather Tait S.J., Wilson P.D.G., Gorrick S. en Greenwood R., *J. Trace El. Med. Biol.*, **1997**, 11, 65.

[Reed N.M., 1994]

Reed N.M., Cairns R.O., Hutton R.C. en Takaka Y., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 881.

[Richter S., 1999]

Richter S., Berglund M. en Hennessy C., *Fres. J. Anal. Chem.*, **1999**, 364, 478.

[Riondato J., 1997]

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

[Riondato J., 2000]

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

[Rosman K.J.R., 1999]

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

[Schuette S., 1988]

Schuette S., Vereault D., Ting B.T.G. en Janghorbani M., *Analyst*, **1988**, 113, 1837.

[Stegmann W., 1993]

Stegmann W. en Karbach U., *Biol. Mass Spectrom.*, **1993**, 22, 441.

[Stürup S., 2000]

Stürup S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 315.

[Townsend A.T., 1998]

Townsend A.T., Miller K.A., McLean S. en Aldous S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 1213.

[Turnlund J.R., 1998]

Turnlund J.R., Keyes W.R., Peiffer G.L. en Scott K.C., *Am. J. Clin. Nutr.*, **1998**, 67, 1219.

[Ussing H.H., 1990]

Ussing H.H., in *Membrane Transport in Biology I. Concepts and Models*, ed. G. Giebisch, D.C. Tosteson en H.H. Ussing, **1990**, Springer Verlag, Berlijn, Duitsland, pp. 115– 140.

[Vanhaecke F., 1997]

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

[Veillon C., 1996]

Veillon C., Patterson K.Y. en Moser-Veillon P.B., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, 11, 727.

[Versieck J., 1988]

Versieck J., Vanballenberghe L., De Kesel A., Hoste J., Wallaeyts B., Vandenhoute J., Baeck N., Steyaert H., Byrne A.R., Sunderman F.W.Jr., *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 204, 63.

[Walczyk T., 1997]

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

[Whittaker P.G., 1989]

Whittaker P.G., Lind T., Williams J.G. en Gray A.L., *Analyst*, **1989**, 114, 675.

[Whittaker P.G., 1992]

Whittaker P.G., Barrett J.F.R. en Williams J.G., *J. Anal. At. Spectrom.*,
1992, 7, 109.

**Isotopendilutie ter
certificatie van
referentiematerialen**

7.1 Inleiding

Isotopendilutie massaspectrometrie (IDMS) is een techniek voor de kwantitatieve bepaling van spoor- en ultraspoorelementen in monsters van diverse oorsprong. IDMS wordt intensief ingezet in tal van onderzoeksdomeinen zoals nucleaire wetenschappen [Chartier F., 1999; Moreno J.M.B., 1999], geochronologie [Prince C.I., 2000], voedings- en metabolische studies [Luong E.T., 1997], klinische [Marchante-Gayon J.M., 1999] en milieuchemie [Vogl J., 1998; Müller M., 2000]. Daarnaast is isotopendilutie vaak de kalibratiemethode bij uitstek voor de bepaling van elementconcentraties in (kandidaat) referentiematerialen omwille van de uitstekende precisie en accuratesse [Papadakis I., 1997; Klingbeil P., 2001]. Door de toegenomen aandacht voor milieu en gezondheid worden op nationaal en internationaal vlak normen uitgevaardigd en maximaal toegelaten gehalten aan onder meer spoorelementen vastgelegd. Om na te gaan of de van kracht zijnde wetgeving nageleefd wordt, dienen controles uitgevoerd te worden maar vooraf moeten de aangewende controletechnieken gevalideerd worden. Hierbij zijn betrouwbare referentiematerialen van enorm groot belang. Daarnaast vertonen referentiematerialen een meer algemeen belang, onder meer voor kwaliteitscontrole bij de analyse van ertsen, artefacten, voedingsproducten, enz. Referentiematerialen komen tot stand na certificatiestudies die onder meer door de Europese Unie georganiseerd worden. In dit werk werd ID-ICPMS ingezet bij twee dergelijke certificatiestudies. Een eerste certificatiestudie betreft de bepaling van Sn, Pb en Zn in diverse koperlegeringen met quadrupool ICPMS. Bij een tweede studie werd het Pt en Pd gehalte in tunnelstof bepaald met behulp van sector veld ICPMS. In het kader van dit laatste onderzoek werd tevens de stabiliteit van het materiaal gecontroleerd.

7.2 Isotopendilutie massaspectrometrie

7.2.1 Principe van isotopendilutie

Bij isotopendilutie voegt men een gekende hoeveelheid van een zogenaamde spike, bestaande uit het te bepalen element waarvan de isotopische samenstelling sterk verschilt van de natuurlijke, toe aan een gekende hoeveelheid monster. Na isotopische rehomogenisatie van het mengsel 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.

Veronderstel een element met minstens twee stabiele isotopen waarvoor de verhouding van de zwaarste (2) tot de lichtste (1) isotop gegeven wordt door

$$R = \frac{Ab_2}{Ab_1} \quad (7.1)$$

en waarbij Ab_1 en Ab_2 respectievelijk de isotopische abundanties van het lichtste en zwaarste isotoop zijn. Stelt men verder dat N_0 en N_S respectievelijk het aantal aanwezige atomen van het te bepalen element in het monster en het aantal toegevoegde atomen van de spike zijn, dan geldt voor:

(i) de isotopenverhouding in het oorspronkelijk monster:

$$R_0 = \frac{Ab_{2,0}}{Ab_{1,0}} \quad (7.2)$$

(ii) de isotopenverhouding in de spike:

$$R_S = \frac{Ab_{2,S}}{Ab_{1,S}} \quad (7.3)$$

(iii) de isotopenverhouding in het mengsel monster/spike:

$$R_M = \frac{N_0 Ab_{2,0} + N_S Ab_{2,S}}{N_0 Ab_{1,0} + N_S Ab_{1,S}} \quad (7.4)$$

Uit vergelijking (7.4) kan afgeleid worden dat:

$$N_0 = N_S \frac{Ab_{2,S} - R_M Ab_{1,S}}{R_M Ab_{1,0} - Ab_{2,0}} \quad (7.5)$$

Vergelijking (7.5) kan ook als volgt geschreven worden:

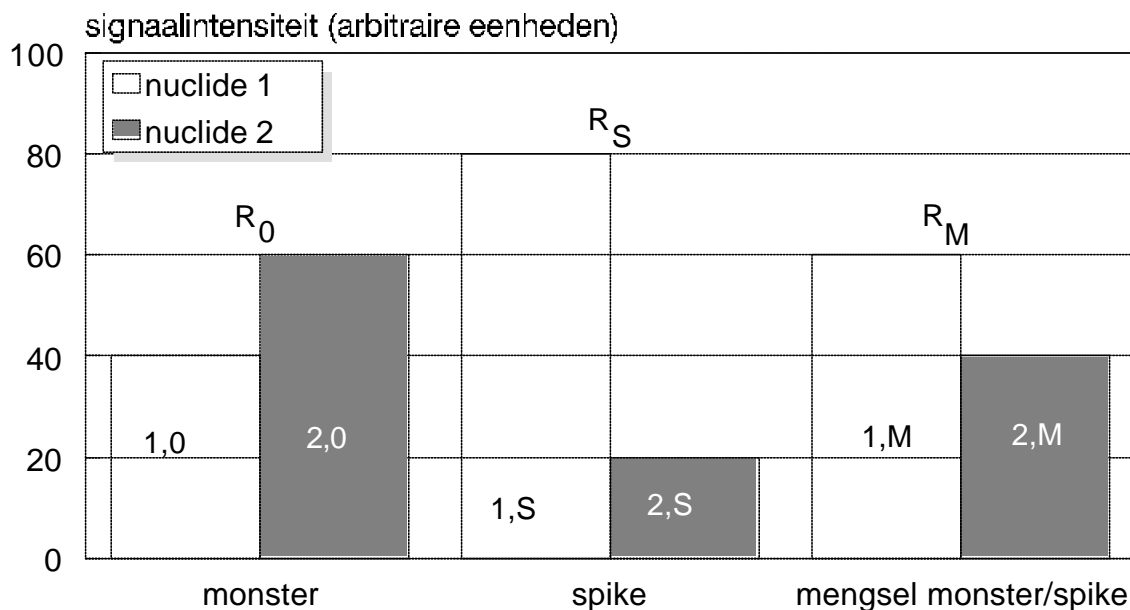
$$N_0 = N_S \frac{Ab_{1,S}}{Ab_{1,0}} \frac{R_S - R_M}{R_M - R_0} \quad (7.6)$$

Indien g_0 en g_S respectievelijk de massa van het te bepalen element in het oorspronkelijk monster en de massa van de toegevoegde spike zijn, dan kan

vergelijking (7.6) door deling met het getal van Avogadro ($N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) en vermenigvuldiging met de atoommassa omgevormd worden tot:

$$g_0 = g_s \frac{Ab_{1,s}}{Ab_{1,0}} \frac{R_s - R_M}{R_M - R_0} \quad (7.7)$$

Uit deze vergelijking volgt dat de concentratie van een analiet kan afgeleid worden uit de massaspectrometrische bepaling van de isotopenverhoudingen in het monster, de spike en het mengsel monster/spike en uit de kennis van de afgewogen hoeveelheden monster en spike. In Figuur 7.1 wordt het principe van isotopendilutie grafisch voorgesteld.



Figuur 7.1: Schematische voorstelling van het principe van isotopendilutie.

Om de concentratie van het te bepalen element in de spike te bepalen kan beroep gedaan worden op het principe van omgekeerde isotopendilutie. In dit geval wordt een gekende hoeveelheid standaardoplossing met gekende isotopische samenstelling aan de spike-oplossing toegevoegd.

Tenslotte kan nog opgemerkt worden dat wanneer kleine onzekerheden vereist zijn, verdunningen gravimetrisch dienen te gebeuren, hoewel volumetrische verdunningen praktischer en minder tijdrovend zijn.

7.2.2 Voor- en nadelen van isotopendilutie massaspectrometrie

Het grote voordeel van isotopendilutie massaspectrometrie ligt in het feit dat slechts verhoudingen van signalen dienen gemeten te worden. Nadat de toegevoegde spike in chemisch evenwicht is gekomen met het oorspronkelijk monster zijn verliezen niet meer belangrijk omdat ze in gelijke mate optreden voor beide isotopen van hetzelfde element. Dit betekent dat chemische scheidingen niet langer kwantitatief dienen te gebeuren. Bovendien resulteren wijzigingen in de instrumentgevoeligheid en matrixeffecten niet in fouten. Uit dit alles volgt een uitstekende accuratesse en precisie voor elementbepalingen via IDMS. Er kan nog aangestipt worden dat IDMS als een 'primary method' beschouwd wordt, die aanleiding geeft tot zogenaamde 'SI-traceable' resultaten. Dit wil zeggen dat alle mogelijke foutenbronnen gekend zijn en dat een accurate correctie ervoor volledig onder controle is.

Isotopendilutie wordt altijd ingezet bij TIMS. Deze methode is echter minder geschikt voor industriële doeleinden omdat ze hoogstens een oligo-elementmethode is en de monstervoorbereiding vaak zeer arbeidsintensief en tijdrovend is.

Isotopendilutie is vanzelfsprekend enkel toepasbaar voor elementen die twee of meer stabiele isotopen bezitten en kan dus niet worden gebruikt voor de bepaling van Be, Na, Al, P, K, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au, Bi, Th en U. Voor deze elementen kan soms gebruik gemaakt worden van zeer langlevende radioactieve isotopen als spike. Een ander nadeel van isotopendilutie is dat het monster volledig in oplossing gebracht dient te worden omdat chemische evenwichtsstelling met het ganse monster vereist is. Daar waar isotopendilutie niet gevoelig is voor fouten die te wijten zijn aan een onvolledige afscheiding of instrumentinstabiliteit, dient contaminatie wel degelijk vermeden te worden. Tenslotte dient nog vermeld te worden dat aangerijkte isotopenmengsels (spike) nodig zijn en dat deze in de meeste gevallen vrij duur zijn.

7.2.3 Optimale monster/spike mengverhouding

Bij de voorbereiding van een isotopendilutie-experiment dienen in eerste instantie een aantal berekeningen uitgevoerd te worden met het oog op een accurate en precieze bepaling van de elementconcentraties. Parameters die een belangrijke invloed uitoefenen zijn de aanrijking van de spike en de onzekerheid waarmee de isotopenverhoudingen gemeten kunnen worden.

Een mathematische uitdrukking voor deze invloed werd gegeven door De Bièvre [*De Bièvre P., 1994*] en de resultaten kunnen grafisch uitgedrukt worden via zogenaamde 'error magnification curves'. Deze berekeningen zijn echter gebaseerd op de veronderstelling dat de relatieve onzekerheid voor de isotopenverhoudingen gemeten in monster, spike en mengsel monster/spike dezelfde is over het volledige bereik van isotopenverhoudingen. Dit is inderdaad het geval wanneer TIMS ingezet wordt, wanneer daarentegen ICPMS gebruikt wordt is dit niet altijd het geval. Om deze reden dienen zogenaamde 'error magnification curves' met de nodige voorzichtigheid geïnterpreteerd te worden en is het vaak beter dat de isotopenverhouding in het mengsel monster/spike dichtbij 1 of in het bereik 0,1 – 10 ligt indien elektronenvermenigvuldigers als detectiesysteem aangewend worden. Bij benadering kan gesteld worden dat de optimale isotopenverhouding in het mengsel monster/spike gegeven wordt door het geometrisch gemiddelde van de isotopenverhoudingen in monster en spike:

$$R_{M,opt} = \sqrt{R_0 \cdot R_S} \quad (7.8)$$

7.3 De certificatie van Pb, Sn en Zn in vijf koperlegeringen, kandidaat referentiematerialen (BCR CRM 691)

7.3.1 Inleiding

Via de karakterisatie van metalen artefacten kan belangrijke informatie bekomen worden betreffende de handelspraktijken en de verspreiding van technologie in antieke beschavingen. Koper werd rond 6500 v.Chr. voor het eerst bewerkt in Anatolië (Turkije) en Mesopotamië (Irak). Aanvankelijk werd koper waarin As als onzuiverheid aanwezig is (arseenkoper) gebruikt, omdat dit in vergelijking met andere Cu-legeringen bij relatief lage temperaturen bewerkt kon worden. Vanaf ongeveer 2000 v.Chr. werd echter begonnen met het toevoegen van tin aan koper zodat brons als dusdanig ontstond.

In het kader van een certificatiecampagne werd een serie van vijf koperlegeringen, die qua samenstelling representatief zijn voor antieke legeringen, via moderne metallurgische poedertechnieken aangemaakt. Ze kunnen gebruikt worden om energiedispersieve X-stralenfluorescentie (EDXRF), de methode bij uitstek voor de niet-destructieve analyse van archeologische bronzen, te kalibreren. De legeringen

(arseenkoper, tinbrons, loodbrons, brons en quaternair brons, zie verder Tabel 7.2) zijn momenteel commercieel verkrijgbaar als gepolijste plaatjes met een diameter van 35 mm en een dikte van 2 mm.

In eerste instantie werd de homogeniteit en stabiliteit van de legeringen via EDXRF gecontroleerd [Ingelbrecht C., 2001]. De homogeniteit werd op twee verschillende manieren nagegaan, door de elementsamenstelling te bepalen enerzijds in verschillende plaatjes ('between-disc') en anderzijds op verschillende plaatsen binnen eenzelfde plaatje ('within-disc'). Er werden, enkel in het geval van Pb, kleine, doch significante variaties in het gehalte tussen verschillende plaatjes vastgesteld waaruit besloten kon worden dat de legeringen, wat Pb betreft, in geringe mate heterogeen zijn. Deze heterogeniteit vormt voor de gestelde doeleinden echter geen enkel probleem. De stabiliteit van de legeringen daarentegen is onder alle omstandigheden gegarandeerd. Na studie van de homogeniteit en stabiliteit werden de massafracties van Pb, Sn, Zn en As in de verschillende legeringen gecertificeerd. In dit werk werd deelgenomen aan de certificatie van Pb, Sn en Zn. Voor meer informatie betreffende de bepaling van As via sector veld ICPMS met gebruik van enkelvoudige standaardadditie als kalibratiemethode wordt verwezen naar het werk van Riondato [Riondato J., 2000].

7.3.2 Monstervoorbereiding

Vooraleer de verschillende legeringen met de 'Elan 5000' en pneumatische verstuiving als monsterintroductiesysteem geanalyseerd konden worden dienden ze vanzelfsprekend eerst in oplossing gebracht te worden. Ontsluiting van de legeringen met een microgolfovensysteem biedt de mogelijkheid om monsters (meestal < 1 g) met een relatief kleine hoeveelheid zuren (enkele ml) en binnen een relatief kort tijdsbestek in oplossing te brengen.

Het principe van het in dit werk gebruikte microgolfovensysteem (MLS-1200 MEGA, Milestone, Bergamo, Italië) is analoog aan dat van een gewone keukenmicrogolfoven [Neas E.D., 1988]. Microgolven (frequentie gelegen tussen 1 en 300 GHz) zorgen voor ionaire conductie en rotatie van dipolen waardoor opwarming optreedt. Een belangrijk voordeel van een dergelijke energietransfer is dat de opwarming snel gebeurt en dat de recipiëntwand geen elektromagnetische golven absorbeert en dus niet opwarmt.

Het kunststofmateriaal waaruit de destructievaatjes vervaardigd zijn, bestaat uit tetrafluormetaxil (TFM) dat inert, glad en zeer druk- en temperatuurbestendig (> 270°C) is. Bovendien leidt het gebruik van dit materiaal tot minimale geheugeneffecten. Polytetrafluorethyleen (PTFE) is eveneens temperatuurbestendig maar is poreus en kent een lage oppervlaktedensiteit hetgeen een reëel gevaar voor absorptie en contaminatie inhoudt. De TFM vaatjes zijn aan de buitenkant met WEFLON bedekt, een materiaal dat bestaat uit PTFE en koolstof. Dit resulteert in een homogene temperatuursverdeling over de wanden van de vaatjes waardoor condensatie vermeden wordt. Op deze manier wordt de microgolffenergie efficiënter gebruikt en kunnen relatief hoge temperaturen en drukken bereikt worden bij een beperkt vermogen. Het vermogen dat door de magnetron (2,5 GHz) van de MLS-1200 microgolfoven opgewekt wordt, kan gevarieerd worden en bedraagt maximaal 1000 W.

Na afwegen van het monster en toevoeging van de nodige zuren dienen de destructievaatjes gesloten te worden met een deksel en vastgeschroefd met behulp van een momentsleutel. De vaatjes zijn uitgerust met een veersysteem waardoor de druk, indien deze te hoog oploopt, automatisch afgelaten wordt. Om de destructievaatjes te reinigen volstaat het om ze in de microgolfoven gedurende 5 min met enkele ml 14 M HNO₃ (gezuiverd door sub-boiling destillatie) bij een vermogen van 250 W te behandelen. In dit werk werd, omwille van het uitstekend oxiderend vermogen, meestal geopteerd voor koningswater ('aqua regia') als reinigingsreagens. In eerste instantie vond een uitvoerbaarheidsstudie plaats waarbij 1 plaatje van quaternair brons geanalyseerd moest te worden. Daarna werden de vijf legeringen in het kader van de uiteindelijke certificatiecampagne geanalyseerd. Van iedere legering dienden zes monsters, afkomstig van minstens twee verschillende plaatjes, in oplossing gebracht te worden. Om deze reden werd ieder plaatje mechanisch verzaagd en/of verbrokken met behulp van een hamer tot stukjes van 0,1 tot 0,5 g. Deze stukjes werden vervolgens kortstondig geëetst met behulp van 2 M HCl om oppervlakte contaminatie te verwijderen. Na drogen, afwegen en toevoegen van de spikes werd 6 ml 'aqua regia' aan de monsters toegevoegd waarna ze aan een kort microgolfovenprogramma onderworpen werden (20 min, maximaal 400 W). Na destructie werden de monsters tot 100 ml aangelengd in polyethyleen flesjes en eventueel verder verdund met 0,14 M HNO₃. Het ontsluitingsprocédé, dat op punt gesteld werd tijdens de uitvoerbaarheidsstudie van het quaternair brons, gaf voor

drie legeringen (arseenkoper, tin- en loodbrons) aanleiding tot een licht (wit) neerslag waardoor een accurate Sn bepaling belemmerd werd (zie 7.3.3).

7.3.3 Analyse via isotopendilutie quadropool ICPMS

In dit werk werden de concentraties van Pb, Sn en Zn in de verschillende legeringen bepaald via isotopendilutie quadropool ICPMS. Voor de bepaling van Pb werd gebruik gemaakt van een ^{206}Pb spike (2,043 g/l NIST SRM 983; 92,15%). Bij de bepaling diende rekening gehouden te worden met het feit dat verschillen in Pb isotopische samenstelling tussen de verschillende legeringen kunnen optreden. Om deze reden werd de Pb isotopische samenstelling van de verschillende legeringen bepaald door de signaalintensiteit van alle Pb isotopen te meten. Voor de bepaling van Zn en Sn werd gebruik gemaakt van spikes die respectievelijk aangerijkt waren in ^{68}Zn (1 g/l; 99,00%, Euriso-top, St.-Aubin, Frankrijk) en ^{119}Sn (1 g/l; 82,90%, Euriso-top, St.-Aubin, Frankrijk) en waarvan de concentraties via inverse isotopendilutie bepaald werden. Om de Zn spike accuraat te kunnen karakteriseren werd de originele spike verdund met Zn van natuurlijke isotopische samenstelling. Op deze manier werd een ^{68}Zn spike verkregen met een aanrijtingsgraad van 80%. De aangerijkte spikes werden steeds voor de ontsluiting toegevoegd zodat eventuele verliezen na de destructie geen rol spelen. Voor de bepaling van Pb, Sn en Zn werden respectievelijk $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{118}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ en $^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$ isotopenverhoudingen gemeten en gecorrigeerd voor blanco en de dode tijd van het detectiesysteem (in dit geval elementafhankelijk (zie 4.4.2)). Een correctie voor massadiscriminatie was in alle gevallen overbodig omdat de verschillende isotopenverhoudingen in het monster, de spike en het mengsel monster/spike onder dezelfde omstandigheden gemeten werden [Gallus S.M., 1998].

Tabel 7.1: Meetcondities voor de analyse van koperlegeringen.

gemeten nuclides	^{66}Zn en ^{68}Zn , ^{118}Sn en ^{119}Sn , ^{206}Pb en ^{208}Pb
verblijftijd per datapunt (ms)	10
aantal datapunten per piek	1
aantal metingen	5
meetduur per meting (s)	45
aantal scans per meting	2250

Wegens de sterk verschillende gehalten werden de concentraties van Pb, Sn en Zn steeds afzonderlijk bepaald. In Tabel 7.1 worden de verschillende meetcondities voor deze analyse weergegeven.

In Tabel 7.2 zijn de resultaten voor de in dit werk bepaalde concentraties samen met de gecertificeerde waarden weergegeven. De gecertificeerde waarde is steeds het gemiddelde van de gemiddelde waarden van de verschillende participerende laboratoria waarvoor de resultaten werden geaccepteerd. De onzekerheid geassocieerd met de gecertificeerde waarden werd bekomen door de totale onzekerheid te vermenigvuldigen met een 'coverage factor' $k = 2$. De totale onzekerheid wordt enerzijds bepaald door de onzekerheid van twee onderzochte homogeniteitscomponenten (zie 7.3.1) en anderzijds door de onzekerheid geassocieerd met de certificatieanalyses [Ingelbrecht C., 2001]. Diverse technieken werden bij de certificatie ingezet waaronder naast ICPMS ook ICPAES, AAS, NAA, TIMS, PIXE, GDMS en gravimetrie (enkel voor Sn).

Alle, in dit werk bekomen resultaten voor Pb zijn in goede overeenstemming met de gecertificeerde waarden. De in dit werk bekomen precisies voor het Pb in het loodbrons (9% RSD) en in mindere mate in het quaternair brons (3,5% RSD) waren relatief hoog. Dit is in overeenstemming met hetgeen verwacht werd op basis van de homogeniteitsstudie en met wat ook via andere technieken (NAA, ICPAES, AAS, TIMS) werd vastgesteld. Dit betekent dat in dit geval de totale onzekerheid in belangrijke mate door de heterogeniteit bepaald wordt. Voor de andere, volledig homogene legeringen was de bekomen precisie (1 – 2% RSD) uitstekend.

Wat de bepaling van Sn betreft, werden enkel voor brons en quaternair brons resultaten bekomen die in overeenstemming waren met de gecertificeerde waarden. Zoals reeds vermeld werd in 7.3.2, werd na de ontsluiting voor het arseenkoper, het lood- en het tinbrons een wit neerslag vastgesteld. Dit was te wijten aan het feit dat het aanwezige Sn met HNO_3 als destructiereagens gedeeltelijk neergeslagen wordt als SnO_2 . Voor de andere twee legeringen, waarin Zn in belangrijke mate aanwezig is, werd geen neerslag waargenomen. Een verklaring voor dit verschillend gedrag is niet direct voor de hand liggend. Door de problemen met de monstervoorbereiding werd voor de certificatie van Sn in het arseenkoper en in het lood- en tinbrons enkel beroep gedaan op NAA resultaten. Om deze reden kwamen slechts 3 van de 14 ingediende resultaten voor certificatie in aanmerking.

Tabel 7.2: Resultaten (dit werk) en gecertificeerde waarden voor de bepaling van Pb, Sn en Zn in vijf koperlegeringen.

legering	Pb (mg/g) \pm s dit werk	Pb (mg/g) \pm k.u. _c gecertificeerd	aantal geaccepteerde (ingediende) waarden
quaternair brons	77,5 \pm 2,7	79 \pm 7	7 (8)
brons	3,75 \pm 0,06	3,9 \pm 0,3	7 (8)
arseenkoper	1,80 \pm 0,02	1,75 \pm 0,14	7 (8)
loodbrons	98,3 \pm 8,9	92 \pm 17	7 (8)
tinbrons	2,02 \pm 0,04	2,04 \pm 0,18	6 (8)

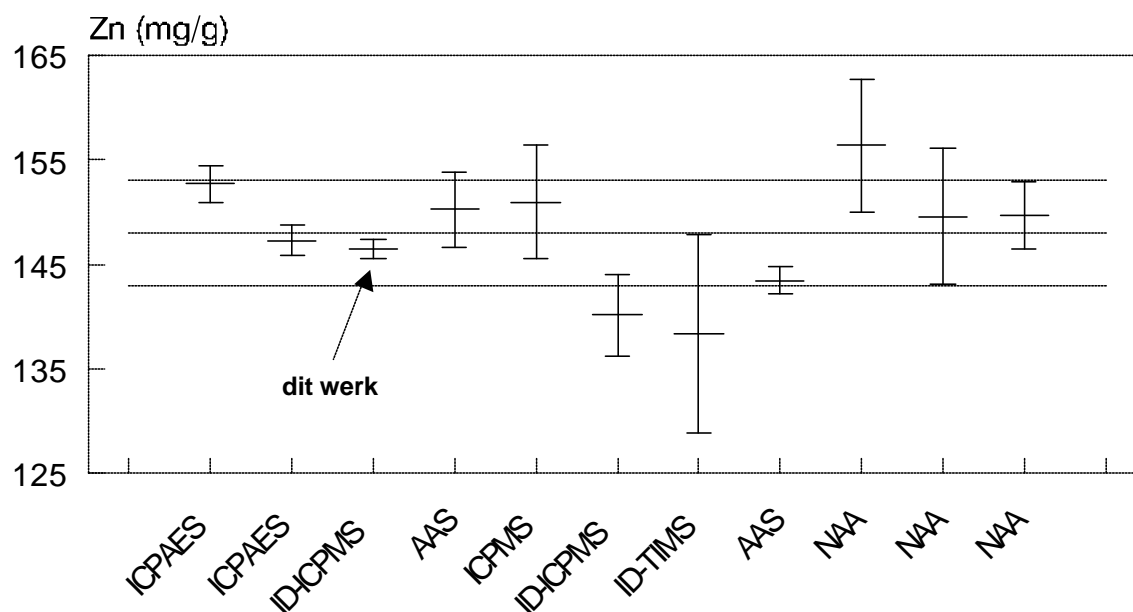
legering	Sn (mg/g) \pm s dit werk	Sn (mg/g) \pm k.u. _c gecertificeerd	aantal geaccepteerde (ingediende) waarden
quaternair brons	70,1 \pm 0,1	71,6 \pm 2,1	11 (14)
brons	19,6 \pm 0,4	20,6 \pm 0,7	10 (14)
arseenkoper	0,56 \pm 0,03	2,02 \pm 0,29	3 (14)
loodbrons	78 \pm 1	101 \pm 8	3 (14)
tinbrons	58,8 \pm 0,7	70 \pm 6	3 (14)

legering	Zn (mg/g) \pm s dit werk	Zn (mg/g) \pm k.u. _c gecertificeerd	aantal geaccepteerde (ingediende) waarden
quaternair brons	58,9 \pm 0,7	60,2 \pm 2,2	9 (14)
brons	146,5 \pm 0,9	148 \pm 5	11 (14)
arseenkoper	0,58 \pm 0,02	0,55 \pm 0,05	10 (14)
loodbrons	1,52 \pm 0,04	1,48 \pm 0,24	10 (14)
tinbrons	1,50 \pm 0,03	1,57 \pm 0,25	10 (14)

In het geval van Zn werd steeds een goede overeenkomst vastgesteld tussen de in dit werk bepaalde concentraties en de gecertificeerde waarden. In Figuur 7.2 worden als illustratie de geaccepteerde individuele resultaten getoond voor de bepaling van Zn in brons. De goede precisie en accuratesse waarmee Zn in dit werk bepaald werd komen hier tot uiting. Het Zn aanwezig in het arseenkoper en in het lood- en tinbrons werd niet opzettelijk tijdens de metallurgische productie van de plaatjes toegevoegd en was hoogstwaarschijnlijk als onzuiverheid aanwezig in de Cu fractie. In alle

gevallen kan de door ons bekomen precisie (1 – 3%) voor de bepaling van Zn als uitstekend beschouwd worden.

Figuur 7.2: Geaccepteerde resultaten voor de bepaling van Zn in Brons (individuele resultaten \pm standaarddeviatie (foutenvlaggen); gecertificeerde waarde \pm 'combined uncertainty' ($k = 2$) aangeduid door stippellijnen).



7.4 De certificatie van Pt en Pd in een tunnelstof kandidaat referentiemateriaal (BCR CRM 659)

7.4.1 Inleiding

Om aan de Europese wetgeving inzake luchtkwaliteit te voldoen, moeten alle nieuw ingeschreven wagens sinds 1993 uitgerust zijn met een katalysator om de uitstoot van de schadelijke gassen CO, NO_x en koolwaterstoffen (KWS) zoveel mogelijk te reduceren. In de Verenigde Staten en Japan werd de autokatalysator respectievelijk al in 1975 en 1976 geïntroduceerd.

Een katalysator is opgebouwd uit drie verschillende componenten, namelijk de drager, de tussenlaag of zogenaamde 'wash coat' en de katalytisch actieve bestanddelen. De metallische of keramische drager heeft een honingraatstructuur en heeft als doel het beschikbaar oppervlak van de katalysator te vergroten en de aanwezige tegendruk te verlagen. Van beide types wordt de keramische monoliet,

die bestaat uit cordieriet ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Mg}$) en die circa 64 cellen per cm^2 bevat, het vaakst aangewend. Het cordieriet wordt bedekt met een sterk poreuze 'wash coat' die voor 90% bestaat uit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en daarnaast een mengsel van metaaladditieven (oxides van Ce, Zr, La, Ni, Fe en alkalimetalen) bevat. De metaaladditieven treden op als promotoren van de katalytische reacties of fungeren als stabilisatoren tegen slijtage en veroudering door hoge temperaturen. De edelmetalen Pt, Pd en Rh vormen de katalytisch actieve bestanddelen van de katalysator en worden op de 'wash coat' gedispergeerd met behulp van oplossingen van hexachloroplatina(IV)zuur [$\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], palladiumchloride [PdCl_2] en/of rhodiumchloride [RhCl_3] waarna ze tot hun metallische vorm gereduceerd worden.

Pt en Pd katalyseren de oxidatie van CO en KWS naar CO_2 en H_2O terwijl Rh de reductie van NO_x naar N_2 katalyseert. In autokatalysatoren bestaat er tegenwoordig een grote variëteit aan mogelijke combinaties van edelmetalen waaronder Pt (voor dieselmotoren), Pd/Rh, Pt/Rh, Pt/Pd en Pt/Pd/Rh. In Europese benzine-wagens bedragen de Pt/Rh en Rh/Pd concentratieverhoudingen in autokatalysatoren typisch 5:1 en het totaalgehalte van de platinagroep-elementen (PGE) is bijna steeds kleiner dan 0,1% [Zeirini, 1997].

Er zijn echter verschillende processen die ervoor zorgen dat de katalytische activiteit van een autokatalysator na verloop van tijd gereduceerd wordt [Koltsakis G.C., 1997]. Exotherme reacties aan het katalysatoroppervlak en de ermee gepaard gaande axiale en radiale temperatuursgradiënten geven aanleiding tot een aantal ongewenste processen zoals sintering (reactie tussen edelmetaal en ander metaal met vorming van een legering), metaalvervluchtiging en veranderingen in oxidatietoestand. Daarnaast kan een katalysator chemisch vergiftigd worden door irreversibele adsorptie van Pb, Zn, S en P. Tenslotte zijn mechanische wrijvingen ervoor verantwoordelijk dat de 'wash coat' van de katalysator eerst aangetast wordt en later zelfs afbreekt. Dit laatste proces leidt bovendien tot de emissie van edelmetalen in het milieu.

Over de toxiciteit van edelmetalen is relatief weinig geweten. In de literatuur wordt wel melding gemaakt van het feit dat gehalogeneerde zoutcomplexen zoals bijvoorbeeld $\text{NH}_4\text{HPt(IV)Cl}_6$, NaHPt(IV)Cl_6 en NaHPt(II)Cl_4 allergische reacties en ademhalingsproblemen kunnen veroorzaken [Merget R., 1991]. Om deze reden dient voldoende aandacht geschonken te worden aan de potentiële gezondheidsrisico's die onlosmakelijk met de emissie van edelmetalen in het milieu verbonden zijn.

Verder dient nog opgemerkt te worden dat Pt verbindingen zoals bijvoorbeeld cisdiaminedichloroplatinaat(II) ingezet worden voor de behandeling van long-, hersen-, keel-, slokdarm- en prostaattumoren. De behandeling gaat echter gepaard met tal van vervelende neveneffecten zoals braken, vermoeidheid, haarverlies en nierontstekingen. Dit verklaart de nood aan studies naar de absorptie van Pt door het menselijk lichaam en de invloed van verschillende Pt complexen op levende organismen [Barefoot R.R., 1996; Cairns W.R., 1996; Hann S., 2001].

De hoeveelheid PGE die door autokatalysatoren in het milieu geëmitteerd worden kan op twee verschillende manieren bepaald worden. De eerste bestaat erin de PGE direct, met behulp van een efficiënte bemonsteringsprocedure, in uitlaatgassen te meten [Moldovan M., 1999]. Een tweede manier betreft de bepaling van PGE in milieumonsters zoals bijvoorbeeld bodems, aërosolen, slib, water en stof en interpretatie van de bekomen gegevens aan de hand van verkeersstatistieken [Schäfer J., 1998]. De emissie is sterk katalysatorafhankelijk ($2\text{-}300\text{ ng km}^{-1}$) en daarnaast spelen ook het rijgedrag, snelheid en acceleratie een cruciale rol. De emissie verhoogt bijvoorbeeld ongeveer met een factor 10 wanneer de snelheid verdubbeld wordt van 100 naar 200 km h^{-1} [Helmers E., 1997].

Voor de bepaling van PGE staan verschillende technieken ter beschikking. Adsorptievoltammetrie is ongetwijfeld één van de meest frequent gebruikte technieken omwille van haar uitstekende detectielimieten. Nadeel echter is dat deze techniek, vooral in organische matrices, sterk onderhevig is aan interferenties [Georgiva M., 1997; Léon C., 1997]. NAA vormt een interessant alternatief voor de bepaling van PGE maar wordt omwille van haar hoge kostprijs en interferenties vanwege Au en Sc niet routinematig ingezet [Alfassi Z.B., 1998]. Wanneer de concentraties van de te bepalen edelmetalen niet te laag zijn, kunnen ook AAS [Lee M., 1993] en ICPAES toegepast worden [Pennebaker F.M., 2001]. Tenslotte wordt ook ICPMS vaak aangewend voor de bepaling van PGE. Indien quadrupool ICPMS ingezet wordt, dringt het gebruik van alternatieve monsterintroductiesystemen zoals laser ablatie [Motelica-Heino M., 2001; Riepe H.G., 2001], 'flow injection' [Parent M., 1996], ultrasone verstuiving [Petrucci F., 2000] en desolvatatie [McLaren J.W., 1990] zich op omwille van ontoereikende detectielimieten en/of optredende interferenties (zie verder, Tabel 7.4). Ook kan door het afscheiden van de matrix het optreden van spectrale interferenties sterk gereduceerd worden [Müller M., 2000]. Daarnaast kan ook mathematisch gecorrigeerd worden voor spectrale interferenties [Moldovan M.,

1999; Gomez M.B., 2000]. Tenslotte kunnen in het geval van Pt, spectrale interferenties door het aanwenden van de hoge resolutie-instellingen van een sector veld ICPMS systeem zonder specifieke monstervoorbereiding uitgeschakeld worden [Rauch S., 2000].

Door de extreem lage gehalten van Pt, Pd en Rh in milieumonsters (typisch 1-200 ng/g) en de aanwezigheid van spectrale interferenties is een accurate bepaling van deze edelmetalen niet vanzelfsprekend. Om deze reden is er de laatste jaren een enorme vraag gerezen naar geschikte referentiematerialen die totnogtoe niet voorhanden waren. In dit werk werd isotopendilutie sector veld ICPMS ingezet om Pt en Pd te bepalen in een tunnelstof kandidaat referentiemateriaal (BCR CRM 659). Bovendien werd de stabiliteit van dit materiaal gecontroleerd door het Pt gehalte op geregelde tijdstippen te bepalen in tunnelstof dat bij verschillende temperaturen, namelijk -20°C, 4°C, 25°C en 45°C, opgeslagen werd. Voor deze ultraspooranalyse werd echter geen gebruik gemaakt van de beschikbare hoge resolutie-instellingen van de 'Element' omdat (i) in het geval van Pd zelfs de hoogste resolutie niet volstaat om alle interferenties uit te schakelen en (ii) de te bepalen concentraties dermate laag waren dat een goede gevoeligheid van groot belang is. Om deze redenen werd er de voorkeur aan gegeven mathematische correctie en/of matrixafscheiding toe te passen.

7.4.2 Monstervoorbereiding

Het tunnelstof kandidaat referentiemateriaal werd bemonsterd tijdens de periode juni-september '99 in de Tanzenbergtunnel (lengte: 1,8 km) in de buurt van Bruck an der Mur (Oostenrijk). In totaal werd 162 kg stof (circa 9 kg per week) met behulp van een vacuümstofzuiger gecollecteerd in het midden van de tunnel. Na bemonstering werd het stof in eerste instantie van de meest grove onzuiverheden ontdaan met behulp van een nylonzeef om vervolgens gehomogeniseerd te worden in een draaiende PTFE beker en tenslotte in verschillende korrelgrootte fracties verdeeld te worden. De matrix van de fractie met een korrelgrootte < 90 µm werd aan de hand van ICPMS en ICPAES gekarakteriseerd. In Tabel 7.3 worden de belangrijkste matrixelementen en spoorelementen voor deze fractie weergegeven [Schramel P., 2000]. Er dient wel rekening gehouden te worden met het feit dat de meeste matrixelementen onder oxide- of ionaire vorm voorkomen zoals bijvoorbeeld SiO₂,

Al₂O₃, CO₃²⁻ en SO₄²⁻ hetgeen een verklaring vormt voor het feit dat de som van de concentraties in Tabel 7.3 slechts 65% bedraagt.

Tabel 7.3: Karakterisatie van de tunnelstofmatrix.

element	%	element	%	element	µg/g	element	µg/g
Al	3,5	Mn	0,13	Cd	2,4	Rb	86
C	10,0	N	0,2	Cu	210	Sr	225
Ca	10,1	Na	1,1	Ga	16	Y	18
Fe	3,1	S	4,4	Hf	310	Zr	78
K	1,3	Si	27,7	Mo	38,5		
Mg	2,9	Zn	0,17	Pb	780		

Om het tunnelstof te ontsluiten werd 0,1-0,2 g in een kwarts destructievaatje van de hogedrukverasser ('high pressure asher', HPA, Kürner, Rosenheim, Duitsland) afgewogen. Vervolgens werden 0,05-0,15 g spike-oplossing, 3 ml 10 M HCl ('subboiled' uitgaande van 32% Panreac pro analyse), 1 ml 14 M HNO₃ ('subboiled' uitgaande van 60% Panreac pro analyse) en 0,2 ml 10 M H₂O₂ (30% Merck pro analyse) toegevoegd. De monsters voor de bepaling van Pt en Pd werden afzonderlijk bereid omdat in het geval van Pd de monsters aan een ionenuitwisselingsprocedure onderworpen moesten worden. De toegevoegde spikes waren respectievelijk aangerijkt in ¹⁹⁴Pt (75 µg/l, 95,94%, Euriso-top, St.-Aubin, Frankrijk) en ¹⁰⁸Pd (9,3 µg/l, 79,72%, Euriso-top, St.-Aubin, Frankrijk). Deze spikes werden als metaalpoeders aangekocht, opgelost in 10 M 'sub-boiled' HCl, verdund met milli-Q water en met behulp van inverse isotopendilutie gekarakteriseerd.

Na afdekken met een stukje teflonfolie en een glazen deksel werden de destructievaatjes met behulp van roestvrije stalen klemmen hermetisch afgesloten. In de autoclaaf van de hogedrukverasser kunnen tot 7 destructievaatjes geplaatst worden. Na afsluiten van de autoclaaf werd de druk in eerste instantie met behulp van N₂ opgevoerd tot 100 bar waarna de eigenlijke ontsluiting gestart werd. Tijdens de destructie, die 3 uur duurde, liepen druk en temperatuur op tot respectievelijk 130 bar en 300°C. Na de ontsluiting viel de temperatuur geleidelijk terug tot de omgevingstemperatuur en diende de N₂ druk vervolgens zeer voorzichtig afgelaten te worden. Op deze manier was het mogelijk om het tunnelstof, op de silicaatfractie na,

volledig te ontsluiten. Het gebruik van HF in de hogedrukverasser is niet toegestaan omdat de kwarts destructievaatjes aangetast zouden kunnen worden. Om deze reden werden de monsters na de HPA-behandeling kwantitatief overgebracht in de PTFE vaatjes van de microgolfoven en werd 1 ml 28 M HF(40% J.T. Baker Chemicals nv, pro analyse) toegevoegd. De monsters werden vervolgens gedurende 45 min in de microgolfoven gedestruerd bij een vermogen van 250-600 W. Er kan nog aangestipt worden dat wanneer het tunnelstof enkel aan een microgolfovenprocedure onderworpen werd, er steeds een zwart, organisch residu in de PTFE vessels overbleef. Dit organisch residu is zeer waarschijnlijk rubber dat tijdens het rijden van de autobanden afgeschuurd wordt [Müller M., 2000]. De volledig gedestruerde monsters werden tenslotte getransfereerd in open PTFE bekens en behandeld met 3 ml 10 M HCl om het aanwezige Pt en Pd volledig in de overeenkomstige chloorcomplexen om te zetten. Tijdens deze stap werd bovendien Si als fluoride (SiF_4 of H_2SiF_6) afgerookt. Uiteindelijk werden de monsters bijna drooggedampt en vervolgens in 10 ml 0,1 M HCl opgenomen.

Een accurate bepaling van Pt en Pd in milieumonsters wordt belemmerd door de aanwezigheid van talrijke spectrale interferenties. Uit Tabel 7.4 blijkt dat zelfs met de hoogste resolutie-instelling van de 'Element' ($R = 7500$) slechts een gedeelte van deze spectrale interferenties uitgeschakeld kan worden.

Voor de bepaling van Pt via isotopendilutie werden $^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$ isotopenverhoudingen gemeten omdat enerzijds de abundanties van ^{190}Pt en ^{192}Pt te klein waren en anderzijds de analiësignalen van ^{196}Pt en ^{198}Pt in vergelijking met deze van ^{194}Pt en ^{195}Pt sterker geïnterfereerd werden.

Voor de bepaling van Pd via isotopendilutie werden $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ isotopenverhoudingen gemeten omdat de betreffende Pd-isotopen het minst geïnterfereerd worden door isobare nucliden van Cd en Ru. Doordat het Pd gehalte een factor 10 lager lag dan het Pt gehalte en omdat spectrale interferenties talrijk aanwezig waren, werd ervoor geopteerd om de monsters eerst aan een anionenuitwisselingsprocedure te onderwerpen om het Pd zoveel als mogelijk van interfererende elementen af te zonderen.

Tabel 7.4: Overzicht van de meest relevante spectrale interferenties die optreden bij de bepaling van Pt en Pd in milieumonsters.

nuclide	abundantie (%)	interfererende species	vereiste resolutie	interfererende species	vereiste resolutie
^{102}Pd	1,02	$^{102}\text{Ru}^+$	80780	$^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	11400
		$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$	71700	$^{204}\text{Pb}^{2+}$	1260
^{104}Pd	11,14	$^{104}\text{Ru}^+$	74430	$^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	13160
		$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$	29800	$^{40}\text{Ar}^{64}\text{Zn}^+$	8310
		$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	13665	$^{208}\text{Pb}^{2+}$	1235
^{105}Pd	22,33	$^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	31890	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$	7040
		$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$	24370		
^{106}Pd	27,33	$^{106}\text{Cd}^+$	35470	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	20710
		$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	27500	$^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$	7030
^{108}Pd	26,46	$^{108}\text{Cd}^+$	369535	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	24035
		$^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	49725	$^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$	6470
		$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	27390		
^{110}Pd	11,72	$^{110}\text{Cd}^+$	50835	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$	21265
		$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	27930	$^{40}\text{Ar}^{70}\text{Zn}^+$	6290
^{190}Pt	0,01	$^{174}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	7610	$^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$	7265
				$^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	10010
^{192}Pt	0,79	$^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	7770	$^{176}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$	8150
				$^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$	8190
^{194}Pt	32,9	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	8060	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	11610
^{195}Pt	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	8110	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	10630
^{196}Pt	25,3	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	8350	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	11970
^{198}Pt	7,2	$^{182}\text{W}^{16}\text{O}^+$	8000		

Na conditionering van het anionenuitwisselingshars (Dowex 1-X8, 200-400 mesh) met 1 M HCl werden de verdunde monsters (circa 10 ml) op de kolommen (9 cm bedlengte; 1 cm inwendige diameter) gebracht. Pd dat in de monsters aanwezig is als negatief geladen chloorcomplex vertoont een sterke affiniteit voor het hars terwijl een groot deel van de interfererende elementen (Zn^{2+} , $\text{Cu}^{+ \text{ of } 2+}$, Rb^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Cd^{2+} , Mo^{3+}) onmiddellijk geëluëerd worden in het 0,1 M HCl milieu waarin de monsters na de ontsluiting verdund werden. Het hars werd vervolgens nog met 10 ml 2 M HCl en

10 ml 2 M HNO₃ gewassen om de nog aanwezige interfererende elementen zoveel mogelijk te verwijderen. Tenslotte werd Pd van de kolommen geëluëerd met 10 ml 10 M HNO₃ en 10 ml 10 M HCl. Na uitdampen van de aanwezige zuren werden de monsters uiteindelijk opgenomen in 20 ml 0,1 M HCl en werden de ¹⁰⁵Pd/¹⁰⁸Pd isotopenverhoudingen met sector veld ICPMS gemeten.

Omdat bij de elutie van Pd de actieve groepen van het hars gedeeltelijk vernietigd werden door de gebruikte geconcentreerde zuren en bovendien een gedeelte van het Pd op de kolom achterbleef werd het anionenuitwisselingshars slechts één maal gebruikt. De 'recovery' voor Pd bedraagt onder de gegeven omstandigheden slechts 30–40% maar aangezien isotopendilutie als kalibratiemethode aangewend werd had dit geen invloed op het uiteindelijke resultaat.

7.4.3 Bepaling via isotopendilutie sector veld ICPMS

Wegens de lage Pt en Pd concentraties gebeurde de bepaling van de ¹⁹⁴Pt/¹⁹⁵Pt en ¹⁰⁵Pd/¹⁰⁸Pd isotopenverhoudingen bij R = 300 en met gebruik van de 'guard electrode' van het 'Element' sector veld ICPMS toestel. De gemeten isotopenverhoudingen werden gecorrigeerd voor de blanco, de dode tijd van het detectiesysteem (25 ± 4 ns) en voor massadiscriminatie. Om te corrigeren voor de blanco werd gebruik gemaakt van een procedureblanco die de volledige monstervoorbereiding doorlopen heeft. De bijdrage van de blanco tot de analietsignaalintensiteit was in alle gevallen kleiner dan 1%. Correctie voor massadiscriminatie is overbodig omdat de isotopenverhoudingen in het monster, de spike en het mengsel monster/spike steeds onder dezelfde omstandigheden gemeten werden [Gallus S.M., 1998].

Omdat Pt aanleiding geeft tot belangrijke geheugeneffecten in het monsterintroductiesysteem werd tussen de verschillende oplossingen ongeveer 4 min gespoeld met een 0,1% Triton X-100 oplossing die bereid werd door 2 ml zuivere Triton X-100 (Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Duitsland) met milli-Q water aan te lengen tot 2 l in een polyethyleenfles [Verstraete D., 1999].

In het geval van Pd werd vastgesteld dat de matrixafscheiding niet volledig was en dat nog sporen Y, Zr, Cd, Cu en Zn aanwezig waren. Om deze reden dienden de signaalintensiteiten van ¹⁰⁵Pd⁺ en ¹⁰⁸Pd⁺ mathematisch gecorrigeerd te worden voor eventueel resterende spectrale interferenties (typisch 5-20% van de Pd-

signaalintensiteiten). In Tabel 7.5 wordt het niveau van oxide-, en hydroxide-vorming onder de gegeven meetomstandigheden (Tabel 7.6) weergegeven.

Tabel 7.5: Oxide- (MO^+/M^+) en hydroxidegehalten (MOH^+/M^+) voor een aantal relevante matrixelementen.

element (M)	oxidegehalte (MO^+/M^+) (%)	hydroxidegehalte (MOH^+/M^+) (%)
Y	0,5 - 0,7	0,04 - 0,06
Zr	0,6 - 0,8	0,05 - 0,07
Hf	0,7 - 1	0,05 - 0,07

Tabel 7.6: Meetomstandigheden voor de bepaling van Pt en Pd in tunnelstof.

parameter	Pt	Pd
Rf-vermogen (W)	1200	1200
dragergasdebiet (l/min) ^a	1,2-1,3	1,2-1,3
gemeten nuclides	¹⁷⁸ Hf, ¹⁷⁹ Hf, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt	⁸⁹ Y, ⁹² Zr, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹¹⁴ Cd
verblijftijd per datapunt (ms)	5	5
aantal datapunten per piek	50	50
aantal metingen per monster	3	3
meetduur per meting (s)	45	45
aantal scans per meting	45	36

^a: vóór elke meetsessie geoptimaliseerd in functie van een maximale signaalintensiteit.

Zowel voor Pt als voor Pd gebeurde de correctie voor de (resterende) oxide-interferenties door het meten van een uitwendige standaard waarin het oxide-gehalte bepaald werd. Gezien de stabiliteit van het toestel, de relatief korte meettijd en het feit dat het grootste gedeelte van de matrix (Si en C) tijdens de monstervoorbereiding verwijderd werd, kan dit als een betrouwbare methode beschouwd worden. Omdat hydroxides in vergelijking met oxides een factor 10 minder gevormd worden kon de correctie ervoor verwaarloosd worden. De correctie voor de resterende argide interferenties (⁴⁰Ar⁶⁵Cu⁺ en ⁴⁰Ar⁶⁸Zn⁺) kon eveneens verwaarloosd worden omdat argides in nog mindere mate gevormd worden (ArX⁺/X⁺ typisch 0,002-0,005%). De

isobare interferentie van ^{108}Cd tenslotte werd gecorrigeerd door de signaalintensiteit van ^{114}Cd te meten en deze vervolgens naar ^{108}Cd om te rekenen op basis van de constante, natuurlijke isotopische samenstelling van Cd.

De correctieformules voor de blanco-gecorrigeerde ^{194}Pt , ^{195}Pt en ^{105}Pd , ^{108}Pd signaalintensiteiten zien er dan als volgt uit:

$$^{194}\text{Pt}_{\text{gecorrigeerd}} = ^{194}\text{Pt}_{\text{monster}} - \left[\frac{^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}}{^{178}\text{Hf}} \right]_{\text{standaard}} \cdot ^{178}\text{Hf}_{\text{monster}}$$

$$^{195}\text{Pt}_{\text{gecorrigeerd}} = ^{195}\text{Pt}_{\text{monster}} - \left[\frac{^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}}{^{179}\text{Hf}} \right]_{\text{standaard}} \cdot ^{179}\text{Hf}_{\text{monster}}$$

$$^{105}\text{Pd}_{\text{gecorrigeerd}} = ^{105}\text{Pd}_{\text{monster}} - \left[\frac{^{89}\text{Y}^{16}\text{O}}{^{89}\text{Y}} \right]_{\text{standaard}} \cdot ^{89}\text{Y}_{\text{monster}}$$

$$^{108}\text{Pd}_{\text{gecorrigeerd}} = ^{108}\text{Pd}_{\text{monster}} - \left[\frac{^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}}{^{92}\text{Zr}} \right]_{\text{standaard}} \cdot ^{92}\text{Zr}_{\text{monster}} - 0,071257 \cdot ^{114}\text{Cd}_{\text{monster}}$$

waarbij de onderschriften monster en standaard respectievelijk duiden op signaalintensiteiten gemeten in monster en uitwendige standaard.

In eerste instantie vond opnieuw een uitvoerbaarheidsstudie plaats waarbij tunnelstof (korrelgroottefractie < 90 μm) dat in 1994 in de Tanzenbergtunnel geïncubateerd werd [Lustig S., 1997], geanalyseerd moest worden. De analyseresultaten dienden gerapporteerd te worden op basis van het drooggewicht. Voor de bepaling van het drooggewicht werd een welbepaald procédé gevolgd. Het procédé bestond erin zes individuele monsters van circa 1 g af te wegen en ze gedurende 16 uur te drogen bij 105°C in een droogstoof. Uit het verschil tussen het gewicht voor en na het drogen kon dan het vochtgehalte bepaald worden (1,9%).

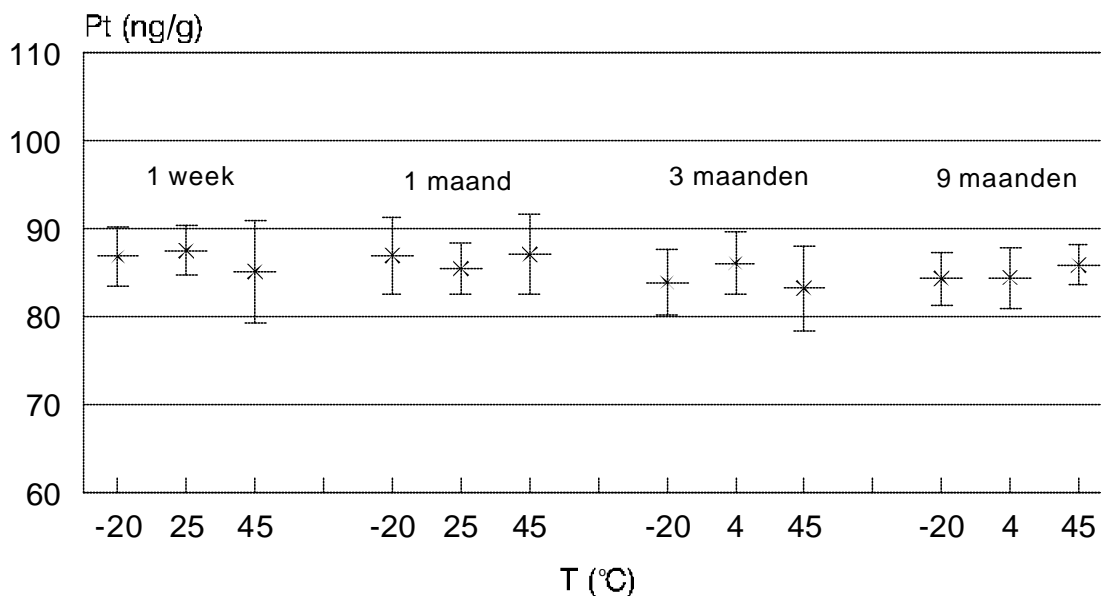
Zowel voor Pt als voor Pd werd een goede overeenkomst gevonden tussen de in dit werk bepaalde concentraties en het gemiddelde van de gemiddelden van andere laboratoria (Tabel 7.7). De verschillende technieken die tijdens deze uitvoerbaarheidsstudie ingezet werden waren voltammetrie, NAA en (quadrupool en sector veld) ICPMS.

Na de uitvoerbaarheidsstudie werd gestart met de stabiliteitsstudie van het kandidaat referentiemateriaal (BCR CRM 659, korrelgroottefractie < 90 μm). In eerste instantie werd de stabiliteit van dit materiaal gecontroleerd door het gedurende verschillende

maanden bij 4 verschillende temperaturen (-20°C, 4°C, 25°C en 45°C) op te slaan en het Pt gehalte op geregelde tijdstippen (na 1 week, 1 maand, 3 en 9 maanden) te bepalen. Hiervoor werd Pt bepaald in zes onafhankelijk bereide monsters die afkomstig waren uit twee verschillende flesjes. Het tunnelstof dat opgeslagen werd bij een temperatuur van -20°C werd als stabiel beschouwd.

Tabel 7.7: Resultaten voor de uitvoerbaarheidstudie.

element	dit werk (ng/g) ± s	gemiddelde der gemiddelden (ng/g) ± s	aantal geaccepteerde (ingediende) waarden
Pt	56,1 ± 2,1	55,8 ± 6,8	14(18)
Pd	4,2 ± 1,1	4,0 ± 1,3	7(10)



Figuur 7.3: Resultaten voor de stabiliteitsstudie (individuele resultaten ± standaarddeviatie (foutenvlaggen)).

Alle resultaten voor de stabiliteitsstudie van het kandidaat referentiemateriaal werden gecorrigeerd voor drooggewicht (5,7%) en zijn samengevat in Figuur 7.3. Elk individueel resultaat is het gemiddelde van het Pt gehalte in zes onafhankelijke monsters en de geassocieerde onzekerheid is de standaarddeviatie van het gemiddelde. Op basis van een 'two-tailed' t-test werden geen significante verschillen

op het 95% confidentieniveau vastgesteld tussen de resultaten bij -20°C enerzijds en de resultaten bij 4°C, 25°C of 45°C anderzijds. Hieruit kon besloten worden dat het kandidaat referentiemateriaal stabiel is onder de gegeven omstandigheden.

De voor drooggewicht gecorrigeerde Pt en Pd gehalten in het kandidaat referentiemateriaal zijn samengevat in Tabel 7.8. De verschillende technieken die bij de eigenlijke certificatie ingezet werden waren voltammetrie, (quadrupool en sector veld) ICPMS, NAA en XRF. Zowel voor Pt als voor Pd werd een goede overeenkomst gevonden met de gecertificeerde waarden.

Tabel 7.8: Resultaten (dit werk) en gecertificeerde waarden voor de bepaling van Pt en Pd in tunnelstof.

element	dit werk (ng/g) ± s	gecertificeerd (ng/g) ± s	aantal geaccepteerde (ingediende) waarden
Pt	86,8 ± 3,4	81,3 ± 4,6	14(16)
Pd	7,8 ± 2,1	6,0 ± 2,2	9(16)

In het kader van deze certificatiecampagne werd tevens het Rh gehalte bepaald met voltammetrie en (quadrupool en sector veld) ICPMS. De gecertificeerde waarde voor Rh bedraagt $12,9 \pm 1,5$ ng/g. Dit betekent dat de Pt/Rh verhouding in het kandidaat referentiemateriaal 6,3 bedraagt, hetgeen ongeveer overeenkomt met de verhouding in het katalysatormateriaal zelf [Zeirini F., 1998]. Omdat in de buurt van PGE producerende industrieën het Pt-gehalte en de geassocieerde Pt/Pd en Pt/Rh verhoudingen in milieumonsters kleiner zijn dan de hier gevonden waarden, kunnen Pt/Rh en Pt/Pd verhoudingen gebruikt worden om voor een welbepaalde locatie na te gaan welke bronnen (verkeer of industrie) verantwoordelijk zijn voor een PGE verontreiniging. [Zeirini F., 1997].

Referenties

[Alfassi Z.B., 1998]

Alfassi Z.B., Probst T.U. en Rietz B., *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 360, 243.

[Barefoot R.R., 1996]

Barefoot R.R. en Van Loon J.C., *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 334, 5.

[Cairns W.R., 1996]

Cairns W., Ebdon L. en Hill S.J., *Fres. J. Anal. Chem.*, **1996**, 355, 202.

[Chartier F., 1999]

Chartier F., Aubert M. en Pilier M., *Fres. J. Anal. Chem.*, **1999**, 364, 320.

[De Bièvre P., 1994]

De Bièvre P., in *Trace Element Analysis in Biological Specimens, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, ed. R.F.M. Herber en M. Stoepler, **1994**, Elsevier, Amsterdam, Nederland, pp. 169-183.

[Gallus S.M., 1998]

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

[Georgiva M., 1997]

Georgiva M. en Pihlar B., *Fres. J. Anal. Chem.*, **1997**, 357, 874.

[Gomez M.B., 2000]

Gomez M.B., Gomez M.M. en Palacios M.A., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 404, 285.

[Hann S., 2001]

Hann S., Zenker A., Galanski M., Bereuter T.L., Stingeder G. en Keppler B.K., *Fres. J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 581.

[Helmers E., 1997]

Helmers E., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **1997**, 4, 100.

[Ingelbrecht C., 2001]

Ingelbrecht C., Adriaens M. en Maier E.A., in *The Certification of Arsenic, Lead, Tin and Zinc (mass fractions) in five copper alloys, BCR-691*, ed. European Commission, **2001**, Brussel, België, pp. 7-9.

[Klingbeil P., 2001]

Klingbeil P., Vogl J., Pritzkow W., Riebe G. en Müller J., *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 1881.

[Koltsakis G.C., 1997]

Koltsakis G.C. en Stamatelos A.M., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, 23, 1.

[Lee M., 1993]

Lee M., Tölg G., Beinrohr E. Tschöpel P., *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 272, 193.

[Léon C., 1997]

Léon C., Emons H., Ostapczuk P. en Hoppstock K., *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 356, 99.

[Luong E.T., 1997]

Luong E.T., Houk R.S. en Serfass R.E., *J. Anal. Spectrom.*, **1997**, 12, 703.

[Lustig S., 1997]

Lustig S., in *Platinum in the Environment*, **1997**, Ufz-Verlag, München, Duitsland.

[Marchante-Gayon J.M., 1999]

Marchante-Gayon J.M., Muniz C.S., Alonso J.I.G. en Sanz-Medel A., *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 400, 307.

[McLaren J.W., 1990]

McLaren J.W., Lam J.W. en Gustavsson A., *Spectrochim. Acta Part B*, **1990**, 45, 1091.

[Merget R., 1991]

Merget R., Schultze-Werninghans G., Bode F., Bergmann E., Zachgo W. en Meier-Sydow Y., *Br. J. Ind. Med.*, **1991**, 48, 830.

[Moldovan M., 1999]

Moldovan M., Gomez M.M. en Palacios M.A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1163.

[Moreno J.M.B., 1999]

Moreno J.M.B., Betti M. en Nicolaou G., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 875.

[Motelica-Heino M., 2001]

Motelica-Heino M., Rauch S., Morrison G.M. en Donard O.F.X., *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 436, 233.

[Müller M., 2000]

Müller M. en Heumann K.G., *Fres. J. Anal. Chem.*, **2000**, 368, 109.

[Neas E.D., 1988]

Neas E.D. en Collins M.J., in *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ed. ACS, **1988**, Washington, Verenigde Staten, pp. 7-15.

[Papadakis I., 1997]

Papadakis I., Taylor P. en De Bièvre P., *J. Anal. Spectrom.*, **1997**, 12, 791.

[Parent M., 1996]

Parent M., Vanhoe H., Moens L. en Dams R., *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 320, 1.

[Pennebaker F.M., 2001]

Pennebaker F.M. en Denton M.B., *Appl. Spectr.*, **2001**, 55, 504.

[Petrucci F., 2000]

Petrucci F., Bocca B., Alimonti A. en Caroli S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 525.

[Prince C.I., 2000]

Prince C.I., Kosler J., Vance D. en Gunther D., *Chem. Geol.*, **2000**, 168, 255.

[Rauch S., 2000]

Rauch S., Motelica-Heino M., Morrison G.M. en Donard O.F.X., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2000**, 15, 329.

[Riepe H.G., 2001]

Riepe H.G., Loreti V., Garcia-Sanchez R., Camara C. en Betmerr J., *Fres. J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 488.

[Riondato J., 2000]

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

[Schäfer J., 1998]

Schäfer J. en Puchelt H., *J. Geochem. Expl.*, **1998**, 64, 307.

[Schramel P., 2000]

Schramel P., *persoonlijke mededeling*, **2000**.

[Verstraete D., 1999]

Verstraete D., *Doctoraatsthesis*, **1999**, Universiteit Gent.

[Vogl J., 1998]

Vogl J. en Heumann K.G., *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2038.

[Zeirini F., 1997]

Zeirini F., Skerstupp B., Alt F., Helmers E. en Urban H., *Sci. Total Environm.*, **1997**, 206, 137.

[Zeirini F., 1998]

Zeirini F., Dirksen F., Skerstupp B. en Urban H., *Environ. Sci. Polutt. Res.*, **1998**, 5, 223.

Samenvatting en besluit

SAMENVATTING EN BESLUIT

Thermische ionisatie massaspectrometrie (TIMS) wordt algemeen beschouwd als de methode bij uitstek voor het bepalen van isotopenverhoudingen omdat deze techniek toelaat deze isotopenverhoudingen zeer precies te bepalen (RSD < 0,01% voor 10 opeenvolgende metingen). Nadeel echter is dat het analiet volledig van de begeleidende matrix afgescheiden dient te worden met het oog op een efficiënte ionisatie, waardoor de monstervoorbereiding vaak ingewikkeld en tijdrovend is. Om deze reden werd in dit werk het gebruik van inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS) voor de accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen geëvalueerd. De meeste ICPMS toestellen zijn uitgerust met een quadrupoolfilter omwille van de robuustheid, de hoge scansnelheid en de lage kostprijs van dit type massaspectrometer. Nadelen zijn echter de beperkte massaresolutie, waardoor spectrale interferenties niet uitgeschakeld kunnen worden, en het feit dat isotopenverhoudingen slechts met een matige precisie (0,1 – 0,5% RSD voor 10 opeenvolgende metingen) bepaald kunnen worden. Om het probleem van spectrale interferenties (grotendeels) op te lossen, werd sector veld ICPMS geïntroduceerd. Met dit type van ICPMS instrumentatie kunnen isotopenverhoudingen bovendien met een betere precisie bepaald worden (0,05– 0,2% RSD voor 10 opeenvolgende metingen bij lage massaresolutie, $R = 300$). In dit werk werden zowel een quadrupool (Perkin Elmer SCIEX Elan 5000) als een sector veld ICPMS toestel (Finnigan MAT Element) ingezet voor het bepalen van isotopenverhoudingen.

In eerste instantie werd een optimalisatie uitgevoerd om de mogelijkheden van beide toestellen te kunnen valoriseren. Zowel instrumentele parameters als meetcondities werden geoptimaliseerd in functie van een zo precies mogelijke bepaling van isotopenverhoudingen. Daarnaast werd voor het sector veld ICPMS toestel de invloed van de concentratie op de precisie nagegaan en de langetermijnstabiliteit van isotopenverhoudingen gecontroleerd. Uit de optimalisatiestudie bleek dat de beste omstandigheden voor de precieze bepaling van isotopenverhoudingen vooral een hoge scansnelheid en telkadans impliceren.

In tweede instantie werden de factoren die een invloed hebben op de accuratesse bestudeerd. Om isotopenverhoudingen accuraat te kunnen bepalen dienen de betreffende nucliden vanzelfsprekend interferentievrij te zijn. Daarnaast dient

gecorrigeerd te worden voor de dode tijd van het detectiesysteem, de blanco en voor massadiscriminatie. In deze context werd nagegaan of de experimentele bepaling van de dode tijd al dan niet element- of massa-afhankelijk was. Hieruit bleek dat voor het Elan 5000 quadrupool ICPMS toestel, dat uitgerust is met een 'Channeltron' continue dynode elektronenvermenigvuldiger, een sterke massa-afhankelijkheid voor de bepaling van de dode tijd werd vastgesteld terwijl voor het Element sector veld ICPMS toestel, dat uitgerust is met een detector, gekarakteriseerd door de aanwezigheid van een conversiedynode en een serie discrete dynodes, een dergelijk gedrag niet werd waargenomen. Wat de correctie voor massadiscriminatie betreft, werd voor het sector veld ICPMS toestel nagegaan in welke mate massadiscriminatie optrad. Massadiscriminatie bleek in hogere mate voor lichtere elementen op te treden. Daarnaast werd tevens vastgesteld dat de analietconcentratie geen invloed had op de mate van massadiscriminatie. Niettegenstaande deze vaststelling werd bij de meting van reële monsters er steeds voor gezorgd dat de concentratie van monster en uitwendige standaard ongeveer dezelfde waren. Wat de langetermijnstabiliteit van het optreden van massadiscriminatie betreft, werd in het geval van sector veld ICPMS vastgesteld dat deze bij $R = 300$ uitstekend was terwijl dit bij $R = 3000$ veel minder het geval was wegens kleine verschuivingen van de massaschaalkalibratie. Om deze reden werd voor elk individueel monster een correctiefactor voor massadiscriminatie bepaald. Tenslotte werd voor sector veld ICPMS nog de invloed van matrixeffecten op het optreden van massadiscriminatie nagegaan. Voor de onderzochte matrices bleek er geen invloed te zijn wanneer de matrixconcentratie kleiner was dan 2,5 g/l. Rekening houdend met verdunningsgraad werden in dit werk echter geen monsters gemeten waarin de matrixconcentratie hoger was dan 1 g/l, hetgeen betekende dat matrix-matching van de standaarden nooit aan de orde was en dat de correctie voor massadiscriminatie steeds aan de hand van eenvoudige standaardoplossingen kon gebeuren.

De geoptimaliseerde techniek werd uiteindelijk ingezet voor het oplossen van een aantal relevante problemen. Geologische dateringen en herkomstanalyses van archeologische artefacten (archeometrie) vormen belangrijke toepassingsgebieden van isotopenanalyse. In dit werk werden 26 Gallo-Romeinse godenbeeldjes en 2 loden ankers aan een herkomstanalyse met behulp van loodisotopenvelden onderworpen. Om na te gaan of de beeldjes wel degelijk van Gallo-Romeinse oorsprong waren werd de elementsamenstelling ervan bepaald. Op deze manier

konden 2 godenbeeldjes als middeleeuwse imitaties ontmaskerd worden. Op basis van Pb isotopenverhoudingen en de loodisotopenvelden voor antieke ertswinningsgebieden kon verder besloten worden dat de authentieke beeldjes, wat herkomst betreft, in een Grieks-Romeinse en een Brits-Gallische groep ingedeeld konden worden. De indeling is zeer waarschijnlijk want ze werd door stilistisch onderzoek ondersteund. Wat de ankers betreft, werden aan de hand van loodisotopenvelden verscheidene overeenkomsten gevonden met in de literatuur gerapporteerde loodertsmijnen in de Laurion (Griekenland) en in Alderney Edge (Groot-Brittannië).

De studie van schommelingen in de isotopische samenstelling van een element ten gevolge van natuurlijk voorkomende radioactieve isotopen voor het bepalen van de ouderdom van mineralen of gesteenten is de meest gekende en oudste vorm van isotopengeologie. In dit werk werd de Rb/Sr dateringsmethode ingezet om verschillende gesteenten afkomstig uit de Vogezes (Frankrijk), het Regenburgerswoud (Duitsland) en de Nilgiri heuvels (Zuid-India) te dateren. Omdat het signaal van $^{87}\text{Sr}^+$ spectraal geïnterfereerd wordt door dat van $^{87}\text{Rb}^+$ en de massaresolutie van (sector veld) ICPMS onvoldoende is om deze isobare interferentie uit te schakelen, werd Sr zoveel mogelijk van Rb afgescheiden door gebruik te maken van een Dowex 50W-X8 kationenuitwisselaar. Voor de eventueel resterende overlap werd mathematisch gecorrigeerd. Met behulp van isochronen werden de vormingsouderdommen en initiële $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen van de verschillende gesteenten bepaald. Om de accuratesse van quadropool ICPMS voor het bepalen van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen na te gaan werd een Gabbro basalt geanalyseerd. De overeenkomst tussen de in dit werk bepaalde waarde voor deze basalt en de waarde gerapporteerd voor TIMS was uitstekend. In verschillende monsters van de Kagenfels graniet en de Nideck rhyoliet (Vogezes, Frankrijk) werden vervolgens $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen met quadropool ICPMS bepaald. Voor beide gesteenten werd een lineair verband vastgesteld tussen de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen, niettegenstaande de afwijking van de individuele meetpunten ten opzichte van de best passende rechte groter is dan verwacht op basis van instrumentele, analytische fouten. Dit betekende dat de Rb/Sr klok van deze gesteenten verstoord werd door secundaire processen zoals herkristallisatie en hoge- en lage- temperatuur veranderingen met als gevolg een relatief grote onzekerheid op de vormingsouderdommen en initiële isotopenverhoudingen.

Om de accuratesse van sector veld ICPMS voor het bepalen van $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen te evalueren werden een aantal USGS standaarden geanalyseerd. Ook in dit geval werd een uitstekende overeenkomst vastgesteld tussen de in dit werk bepaalde waarden en de TIMS referentiewaarden. Sector veld ICPMS werd vervolgens ingezet voor de datering van 'whole rock' monsters van gesteenten die afkomstig waren uit het Regenburgers woud en de Nilgiri heuvels. Er werden geen significante verschillen op het 95% confidentieniveau vastgesteld tussen de in dit werk bepaalde ouderdommen en initiële isotopenverhoudingen en deze berekend op basis van TIMS gegevens.

Sector veld ICPMS biedt tevens de mogelijkheid om isotopenverhoudingen, waarvan minstens één van de betrokken nucliden spectraal geïnterfereerd wordt bij lage massaresolutie ($R = 300$) toch accuraat te bepalen door het aanwenden van een hogere resolutie-instelling ($R = 3000$ of 7500). Nadeel in dit geval is dat de precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden (typisch 0,1-0,5% RSD voor 10 opeenvolgende metingen) minder goed is dan bij lage massaresolutie. Om de mogelijkheden van sector veld ICPMS voor het bepalen van isotopenverhoudingen van spectraal geïnterfereerde nucliden te evalueren werden Fe, Cu en Zn isotopenverhoudingen bepaald in een tweede generatie referentieserum. De isotopische samenstelling van Fe, Cu en Zn in dit referentieserum is dezelfde als de (constante) natuurlijke, die is weergegeven in de IUPAC tabellen. Rekening houdend met de totale onzekerheid werd in alle gevallen een goede overeenkomst gevonden tussen de in dit werk bepaalde Fe, Cu en Zn isotopenverhoudingen en de echte waarden. In het geval van Fe werd tevens een poging ondernomen om de verschillende isotopenverhoudingen onder 'cool plasma' condities of met elektrothermische vervluchtiging (ETV) als monsterintroductie-systeem te bepalen. Een accurate bepaling onder 'cool plasma' condities bleek voor serum onmogelijk te zijn omdat, niettegenstaande het feit dat de bijdragen van ArO^+ , ArOH^+ en ArN^+ drastisch gereduceerd werden, de vorming van CaO^+ en vooral CaOH^+ in belangrijke mate toenamen. Het gebruik van ETV leidde enkel in het geval van $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ tot accurate resultaten en de precisie (0,8 – 10% RSD) was bovendien slecht in vergelijking met sector veld ICPMS.

Sector veld ICPMS werd tevens geëvalueerd voor het bepalen van Mg isotopenverhoudingen in biologische materialen. In eerste instantie werd het optreden van spectrale interferenties onderzocht met behulp van een reeks

standaardoplossingen. Het Mg in deze testoplossingen was van natuurlijke isotopische samenstelling en de verschillende Mg isotopenverhoudingen werden enerzijds bij $R = 300$ onder normale en 'cool plasma' condities en anderzijds bij $R = 3000$ bepaald. Uit de bekomen resultaten bleek onmiddellijk dat het onmogelijk was om Mg isotopenverhoudingen accuraat te bepalen bij $R = 300$. De situatie verbeterde aanzienlijk wanneer de isotopenverhoudingen onder 'cool plasma' condities gemeten werden. Een accurate bepaling van Mg isotopenverhoudingen bleef, ondanks een grondige optimalisatie, moeilijk en enkel interferenties op basis van C konden volledig geëlimineerd worden. Een resolutie-instelling $R = 3000$ echter volstond om alle interferenties volledig uit te schakelen en de Mg isotopenverhoudingen accuraat te bepalen. Na evaluatie van de accuratesse werd aan het Interfacultair Reactor Instituut van de Technische Universiteit Delft gestart met het uitvoeren van een aantal uitwisselingsexperimenten om het Mg^{2+} transport doorheen de darmwand van tilapia vissen met behulp van aangerijkte stabiele ^{24}Mg en ^{26}Mg tracers te bestuderen. Er werd vastgesteld dat er een netto uitscheiding (van bloed naar darm) van ongeveer $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1} Mg^{2+}$ in de darm van tilapia vissen plaatsvond. Deze bevinding is in overeenstemming met hetgeen voor ratten aan de hand van ^{28}Mg radioisotopen werd vastgesteld.

Certificatiestudies vormen een uitgelezen mogelijkheid om de aangewende monstervoorbereiding, de instrumentperformantie en de gebruikte analysemethoden te evalueren. In dit werk werd deelgenomen aan twee certificatiestudies. Een eerste studie betrof de bepaling van Sn, Pb en Zn in diverse koperlegeringen met isotopendilutie quadrupool ICPMS. De ontwikkelde analysemethoden gaven in het geval van Pb en Zn aanleiding tot accurate en precieze resultaten. In het geval van Sn werd in sommige gevallen vastgesteld dat de bekomen resultaten te laag waren. Dit was te wijten aan het feit dat Sn met HNO_3 als destructiereagens gedeeltelijk neergeslagen werd als SnO_2 .

Een tweede certificatiecampagne betrof de bepaling van Pt en Pd in tunnelstof via isotopendilutie sector veld ICPMS. Door de extreem lage gehalten van Pt en Pd in milieu monsters en de aanwezigheid van talrijke spectrale interferenties is een accurate bepaling van deze edelmetalen niet vanzelfsprekend. Om optimaal gebruik te maken van de gevoeligheid van het sector veld ICPMS toestel werd deze bepaling uitgevoerd bij de lage resolutie-instelling ($R = 300$) en werd in het geval van Pt mathematisch gecorrigeerd voor de optredende HfO^+ interferenties. Omdat het Pd

gehalte nog een factor 10 lager was dan het Pt gehalte en omdat het aantal spectrale interferenties hoger was dan voor Pt, werd ervoor geopteerd om de monsters in eerste instantie over een anionenuitwisselaar te sturen om het Pd zoveel mogelijk van interfererende elementen af te zonderen. Ook in dit geval werd mathematisch gecorrigeerd voor resterende interferenties. Om de stabiliteit van het tunnelstof te controleren werd het materiaal bij verschillende temperaturen opgeslagen en werd het Pt op geregelde tijdstippen bepaald. Er kon besloten worden dat het tunnelstof stabiel was onder alle geteste omstandigheden. Wat de certificatie zelf betreft, werd zowel voor Pt als voor Pd een goede overeenkomst met de naderhand gecertificeerde waarden vastgesteld.

Uit dit onderzoek is duidelijk gebleken dat ICPMS een krachtige analytische techniek is voor de accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen. Niettegenstaande de eerder matige precisie waarmee isotopenverhoudingen bepaald kunnen worden, kan ICPMS ingezet worden voor het oplossen van problemen van diverse oorsprong. Tenslotte kan ICPMS dankzij de hoge 'sample throughput' en eenvoudige monstervoorbereiding tevens gebruikt worden om uit een grote hoeveelheid monsters de meest interessante te selecteren en deze vervolgens, indien een goede precisie vereist is, met TIMS of multi-collector ICPMS te analyseren.

Summary and conclusion

SUMMARY AND CONCLUSION

Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) is often considered as the method of choice for the determination of isotope ratios because this technique allows isotope ratios to be determined very precisely (RSD < 0.01% for 10 consecutive measurements). The major disadvantage of this technique is that the analyte of interest has to be completely separated from the accompanying matrix in order to obtain an efficient ionisation. As a consequence, the sample pre-treatment can be quite complicated and time-consuming. For this reason, the use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) for the accurate and precise determination of isotope ratios was evaluated in this work. The majority of ICPMS instruments is equipped with a quadrupole filter because of the robustness, high scanning speed and low price of this type of mass spectrometer. However, in this case the limited mass resolution and the fact that the precision for isotope ratio measurements is moderate (0.1 – 0.5% RSD for 10 consecutive measurements) can be regarded as considerable disadvantages. For solving the problem of spectral interferences, sector field ICPMS was developed. Additionally, with this type of ICPMS instrumentation, isotope ratios can be determined with a better precision (0.05 – 0.2% RSD for 10 consecutive measurements at low mass resolution, $R = 300$) in comparison with instruments equipped with a quadrupole filter. In this work, a quadrupole-based (Perkin Elmer SCIEX Elan 5000) as well as a sector field ICPMS instrument (Finnigan MAT Element) were used for the determination of isotope ratios. During a first phase of this research, an instrumental optimisation had to be performed in order to completely valorise the possibilities of the technique. The influence of several instrumental parameters as well as measurement conditions were optimised with the intention to determine isotope ratios as precisely as possible. For the sector field ICPMS instrument, the influence of the analyte concentration on the precision and the long term stability were also checked. From the optimisation study, it was clear that the best circumstances for the precise determination of isotope ratios imply a high scanning speed and counting rate.

Subsequently, all factors influencing the accuracy were studied. Self-evidently, for the accurate determination of isotope ratios the nuclides considered should be free of spectral interferences. In addition, the signal intensities measured should be corrected for the detector dead time, the blank and for mass discrimination. In this

work, it was checked whether the experimental determined dead time was element- or mass-dependent. It was concluded that for the Elan 5000, which is equipped with a 'Channeltron' continuous dynode electron multiplier, a strong mass-dependency for the apparent dead time was established, while for the Element sector field ICPMS instrument, such a behaviour was not observed. The level of mass discrimination was checked in the case of sector field ICPMS and it was established to be more important for lighter elements. No influence of the analyte concentration on the amount of mass discrimination could be discerned in the concentration range studied. In spite of these observations, the concentrations of sample and external standard were closely matched in all cases. The long term stability of mass discrimination was established to be excellent at $R = 300$, while at $R = 3000$ this was not the case because of small mass calibration shifts. For this reason, the mass discrimination correction factor was determined for each sample individually. Finally, the influence of the matrix on mass discrimination was checked for the sector field ICPMS instrument. For the matrices investigated, there was no influence as long as the matrix concentration did not exceed 2.5 g/l. Taking into account the degree of dilution of the samples measured in this work, matrix-matching was not necessary in any case and the correction for mass discrimination could be carried out by means of aqueous standard solutions.

Eventually, the optimised technique was used for different kinds of applications. Geological dating of rocks and provenance determination of archaeological artefacts (archaeometry) are important areas of application for isotope ratio measurements. In this work, 26 statuettes of Gallo-Roman origin and 2 lead welded anchors were subjected to provenance determination by means of lead isotopic analysis. In order to trace whether the statuettes were authentic, their elemental content was screened. Two statuettes were shown to be medieval imitations. On the basis of lead isotope ratios and lead isotope fields for ancient mining areas, it could be concluded that the authentic statuettes can be classified into two main groups, originating from a Greek-Roman area and a British-Gallic area respectively. This classification was considered as highly probable as it was supported by stylistic investigation. For the lead anchors, several similarities were found between the experimental determined Pb isotope ratios and those reported in the literature for mining districts in Laurion (Greece) and Alderney Edge (Great-Britain).

The study of variations in the isotopic composition of an element, caused by naturally occurring radioactive isotopes for age determination of minerals and rocks is well-known. In this work the Rb/Sr method of dating was applied for dating several rocks originating from the Vosges (France), the Regenburgers forest (Germany) and the Nilgiri Hills (South-India). Due to the isobaric overlap of the $^{87}\text{Sr}^+$ and $^{87}\text{Rb}^+$ signals and the insufficient mass resolution of (sector field) ICPMS for separating the signals involved, Sr and Rb had to be chemically separated by cation-exchange chromatography (Dowex 50W-X8) prior to the Sr isotope ratio measurements. For the bias caused by potentially remaining isobaric overlap of $^{87}\text{Sr}^+$ and $^{87}\text{Rb}^+$, a mathematical correction was applied. The ages of formation and the initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios for the different rocks were determined by constructing isochrons. The accuracy of quadrupole ICPMS for the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios was checked using a rock sample, for which the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio was previously characterised by means of TIMS. This 'quality control sample' is an oceanic gabbro drilled from the Mid-Atlantic ridge. The agreement between the result obtained and that reported for TIMS was excellent. Subsequently, several 'whole rock' samples of the Kagenfels granite and the Nideck rhyolite (Vosges) were analysed for their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios using quadrupole ICPMS. Both the Nideck and the Kagenfels data defined fairly well correlated linear trends, but the scatter from the best-fit lines was in both cases larger than what was expected from the instrumental, analytical errors. It thus appeared that the Rb/Sr isotopic system had been disturbed by secondary processes since the emplacement (e.g., recrystallisation, high- and low-temperature alteration). As a consequence, the uncertainty of the estimated initial isotopic ratios and age was quite substantial. In order to evaluate the accuracy of sector field ICPMS for the determination of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios, several USGS rock standards were analysed. Also in this case, an excellent agreement between the values obtained in this work and the TIMS reference values was observed. Sector field ICPMS was subsequently used for dating rocks originating from the Regenburgers forest and the Nilgiri hills. No significant differences on the 95% confidence level were established between the ages and initial isotope ratios determined in this work and those calculated on the basis of TIMS measurements. Sector field ICPMS also offers the possibility for the accurate determination of isotope ratios for which one of the nuclides involved is spectrally interfered at low mass resolution ($R = 300$) by application of a higher resolution setting ($R = 3000$ or 7500). However in this case, the isotope ratio precision obtained

(typically 0.1-0.5% RSD for 10 consecutive measurements) is inferior to that at low mass resolution. In order to evaluate the possibilities of sector field ICPMS for the accurate determination of isotope ratios involving nuclides spectrally interfered at low mass resolution, Fe, Cu and Zn isotope ratios were determined in a second generation human serum reference material. In this material, the isotopic composition of Fe, Cu and Zn is the same as the natural one, which is reported in the IUPAC table of isotopic compositions of the elements. Taken into account the total uncertainty associated, the Fe, Cu and Zn isotope ratios reported in this work agreed well with the true values.

An attempt was also made for the determination of Fe isotope ratios using cool plasma conditions or electrothermal vaporisation (ETV) for sample introduction. Accurate determination under cool plasma conditions was found to be impossible. This was due to the fact that in spite of an important decrease in the ArO^+ , ArOH^+ and ArN^+ signal intensities, the formation of CaO^+ and CaOH^+ drastically increased. ETV on the other hand resulted in accurate measurements only in the case of $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ and the precision obtained (0.8 – 1% RSD) was poor in comparison with that obtained by sector field ICPMS.

Sector field ICPMS was also evaluated for the determination of Mg isotope ratios in biological materials. First, the occurrence of spectral interferences was investigated using standard solutions. These test solutions were measured at $R = 300$ under both normal and cool plasma conditions and also at $R = 3000$. The Mg isotope ratios obtained were subsequently compared with those calculated on the basis of the isotopic abundances taken from the IUPAC table of isotopic compositions of the elements. From the results obtained, it was immediately clear that Mg isotope ratios cannot be determined accurately at $R = 300$. The situation improved substantially when the Mg isotope ratios were measured under cool plasma conditions. However, an accurate determination of Mg isotope ratios remained difficult in spite of a profound optimisation, since only C-based interferences could be eliminated completely under cool plasma conditions. Application of a resolution setting of 3000 however, allowed Mg isotope ratios to be determined accurately. Once optimised, the technique was used for Mg isotope ratio determination in samples obtained from a series of tracer experiments, carried out at the Interfaculty Reactor Institute of the Delft University of Technology (Delft, The Netherlands) and designed to assess bidirectional transepithelial Mg^{2+} fluxes across the proximal intestine of the fish tilapia. Enriched ^{24}Mg and ^{26}Mg tracers were used for this purpose and it was concluded that a net secretory Mg flux of $1.3 \cdot 10^7 \text{ mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the proximal

intestine occurred. Moreover, the results obtained were in line with a previous study on rat proximal intestine using ^{28}Mg radiotracers.

Certification studies offer an excellent possibility to evaluate the sample preparation methods, the instrumental performances and the analytical methods used. In this work, part was taken in two certification studies. A first study aimed at the determination of Sn, Pb and Zn in several copper alloys using quadrupole ICPMS with isotope dilution as a calibration strategy. The analytical methods developed resulted in accurate and precise concentration values in the case of Pb and Zn, while for Sn the results obtained were sometimes too low. The latter was due to the fact that Sn was partly precipitated as SnO_2 when HNO_3 was used as a digestion reagent.

A second certification study aimed at the determination of Pt and Pd in tunnel dust using isotope dilution sector field ICPMS. An accurate determination was not self-evident in this case due to the low Pt and Pd concentrations in the material on one hand and the presence of numerous spectral interferences on the other hand. In order to make optimal use of the sensitivity of the sector ICPMS instrument, the analysis was carried out at low mass resolution. Moreover, a mathematical correction was applied to avoid a detrimental influence from the presence of HfO^+ . As the Pd concentration was a factor of 10 lower in comparison with that of Pt and because spectral interferences were even more jeopardising the reliability of the results in this case, it was decided to send the samples over an anionic-exchange resin in order to separate Pd as much as possible from the interfering elements. If necessary, a mathematical correction was applied for potentially remaining interferences. In order to check the stability of the tunnel dust, it was stored at several temperatures and analysed for Pt on a regular basis. It could be concluded that the material was stable under all conditions investigated. The results obtained for Pt as well as for Pd were in excellent agreement with the values certified later on.

From this investigation, it is clear that ICPMS is a powerful analytical technique for the accurate and precise determination of isotope ratios. In spite of the moderate precision attainable, ICPMS can be used for solving different types of real-life problems. Finally, due to the high sample throughput and the straightforward sample preparation, ICPMS can also be used for the selection of the most interesting specimens out of a larger batch of samples for subsequent TIMS or multi-collector ICPMS analysis.

Appendix

Appendix: berekening van de totale onzekerheid en bijdragen tot de totale variantie voor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhoudingen

Om isotopenverhoudingen accuraat te kunnen bepalen dienen de betrokken signaalintensiteiten in eerste instantie gecorrigeerd te worden voor de dode tijd van het detectiesysteem (DT). Vervolgens dienen de signaalintensiteiten gecorrigeerd te worden voor de blanco en eventueel resterende $^{87}\text{Rb}^+$ -interferentie:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \frac{^{87}\text{Sr}_{\text{monst}} - ^{87}\text{Sr}_{\text{bl}} - [(1 + 2 \cdot (1 - CF) \cdot 0,385716 \cdot [({}^{85}\text{Rb}_{\text{monst}}) - ({}^{85}\text{Rb}_{\text{bl}})])]}{^{86}\text{Sr}_{\text{monst}} - ^{86}\text{Sr}_{\text{bl}}} \quad (\text{A.1})$$

waarbij $^{85}\text{Rb}_{\text{bl}}$, $^{86}\text{Sr}_{\text{bl}}$, $^{87}\text{Sr}_{\text{bl}}$ en $^{85}\text{Rb}_{\text{monst}}$, $^{86}\text{Sr}_{\text{monst}}$, $^{87}\text{Sr}_{\text{monst}}$ de voor dode tijd gecorrigeerde signaalintensiteiten in respectievelijk de blanco en het monster zijn, CF de massadiscriminatie-correctiefactor is (zie vergelijking (5.9)) en 0,385716 de in de natuur constante $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ isotopenverhouding is, die berekend kan worden aan de hand van IUPAC abundanties. Bij de correctie voor massadiscriminatie voor de $^{87}\text{Rb}^+$ -signaalintensiteit wordt bovendien aangenomen dat massadiscriminatie lineair varieert in functie van de massa.

Om nu de totale onzekerheid te bepalen gaat men als volgt te werk [*Berglund M., persoonlijke mededeling*]. Wanneer $s(^{85}\text{Rb}_{\text{bl}})$, $s(^{86}\text{Sr}_{\text{bl}})$, $s(^{87}\text{Sr}_{\text{bl}})$ de standaardafwijkingen voor de signaalintensiteiten in de blanco zijn, $s(^{85}\text{Rb}_{\text{monst}})$ de standaardafwijking voor de signaalintensiteit van ^{85}Rb in het monster is, $s(\text{DT})$ de standaardafwijking op de dode tijd is (zie 4.4.1) en $s(\text{CF})$ de standaardafwijking op de correctiefactor is (zie vergelijking (5.10)), dan berekent men $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ voor respectievelijk $^{85}\text{Rb}_{\text{bl}} + s(^{85}\text{Rb}_{\text{bl}})$, $^{86}\text{Sr}_{\text{bl}} + s(^{86}\text{Sr}_{\text{bl}})$, $^{87}\text{Sr}_{\text{bl}} + s(^{87}\text{Sr}_{\text{bl}})$, $^{85}\text{Rb}_{\text{monst}} + s(^{85}\text{Rb}_{\text{monst}})$, voor een dode tijd $\text{DT} + s(\text{DT})$ en voor een massadiscriminatie-correctiefactor $\text{CF} + s(\text{CF})$. Wanneer de verschillen tussen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ berekend voor $^{85}\text{Rb}_{\text{bl}} + s(^{85}\text{Rb}_{\text{bl}})$, $^{86}\text{Sr}_{\text{bl}} + s(^{86}\text{Sr}_{\text{bl}})$, $^{87}\text{Sr}_{\text{bl}} + s(^{87}\text{Sr}_{\text{bl}})$, $^{85}\text{Rb}_{\text{monst}} + s(^{85}\text{Rb}_{\text{monst}})$, $\text{DT} + s(\text{DT})$ en $\text{CF} + s(\text{CF})$ respectievelijk voorgesteld worden door $d_{\text{bl}(85)}$, $d_{\text{bl}(86)}$, $d_{\text{bl}(87)}$, $d_{\text{monst}(85)}$, d_{DT} en $d_{\text{CF}(85)}$ en $d_{87/86}$ bovendien de standaardafwijking voor de gemeten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopenverhouding is, dan wordt de totale onzekerheid, $u_{\text{totaal-MD}}$ (bijdrage van de correctie voor massadiscriminatie niet inbegrepen), gegeven door:

$$(u_{\text{totaal-MD}})^2 = \sum d_i^2 = [d_{\text{bl}(85)}]^2 + [d_{\text{bl}(86)}]^2 + [d_{\text{bl}(87)}]^2 + [d_{\text{monst}(85)}]^2 + [d_{\text{DT}}]^2 + [d_{\text{CF}(85)}]^2 + [d_{87/86}]^2 \quad (\text{A.2})$$

Wanneer bovendien ook rekening gehouden wordt met de bijdrage van de correctie voor massadiscriminatie dan wordt, wanneer $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gec}}$ de gecorrigeerde isotopenverhouding is (zie vergelijking (5.2)), de totale onzekerheid gegeven door:

$$u_{\text{totaal}} = \sqrt{\left[\frac{s_{\text{CF}}}{\text{CF}}\right]^2 + \left[\frac{u_{\text{totaal-MD}}}{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}}\right]^2} \cdot (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gec}} \quad (\text{A.3})$$

De bijdrage (in %) van de correctie voor massadiscriminatie tot de totale variantie wordt gegeven door:

$$\text{bijdrage}(MD) = \frac{\left[\frac{s_{\text{CF}}}{\text{CF}}\right]^2}{\left[\frac{u_{\text{totaal}}}{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{gec}}}\right]^2} \cdot 100\% \quad (\text{A.4})$$

De bijdragen (in %) van de andere correcties tenslotte, worden dan gegeven door:

$$\left(\frac{d_i^2}{u_{\text{totaal-MD}}^2}\right) \cdot (100\% - \text{bijdrage}(MD)) \quad (\text{A.5})$$

met $d_i = d_{\text{bl}(85)}$, $d_{\text{bl}(86)}$, $d_{\text{bl}(87)}$, $d_{\text{monst}(85)}$, d_{DT} , $d_{\text{CF}(85)}$ of $d_{87/86}$.

Voor het bepalen van de totale onzekerheid in het geval Pb, Fe, Cu en Zn isotopenverhoudingen wordt op een analoge manier te werk gegaan. In deze gevallen worden de berekeningen echter aanzienlijk vereenvoudigd omdat geen rekening dient gehouden te worden met eventueel resterende isobare interferenties.