

Afdeling ACON
RAPPORT 85.9

1985-01-04
Pr.nr. 505.0500

Onderwerp: Basisgegevens welke nodig zijn
als aanzet voor toepassing van inductief ge-
koppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie
bij de analyse van monsters van landbouwkun-
dige oorsprong op diverse elementen.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd, afdeling ACON (6x),
Projektbeheer, projektleider, circulatie.

Project: Ontwikkelen methoden voor het aantonen en bepalen van diverse zware metalen en spoorelementen

Onderwerp: Basisgegevens welke nodig zijn als aanzet voor toepassing van inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie bij de analyse van monsters van landbouwkundige oorsprong op diverse elementen

Doel

Doel van het onderzoek was het verzamelen van gegevens welke nodig zijn voor het toepassen van inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrofotometrie voor het bepalen van metalen en andere elementen in produkten van landbouwkundige oorsprong, het inventariseren van de mogelijkheden van deze techniek en het toetsen van de resultaten.

Samenvatting

Voor een aantal elementen zijn basisgegevens verzameld zoals een storingvrije emissielijn, optimale waarnemingshoogte en detectiegrens onder verschillende omstandigheden.

Nagegaan is of de zuurconcentratie en de zuursoort invloed hebben op de meting met ICP en of er matrixeffekten optreden.

Om de resultaten te toetsen zijn op beperkte schaal ICP-resultaten vergeleken met die van andere technieken zoals b.v. vlam-AAS en voltammetrie.

Conclusies

In monsters van dierlijke en plantaardige oorsprong kunnen aluminium, barium, borium, cadmium, calcium, fosfor, koper, magnesium, mangaan, molybdeen, vanadium, ijzer en zink in het algemeen met ICP-atomaire emissie spectrometrie bepaald worden.

Gezien de lage gehalten die meestal voorkomen in de te onderzoeken monsters kunnen arseen, chroom, cobalt, kwik, lood, nikkel en tin in het algemeen niet bepaald worden.

Er treden bij aanwezigheid van alkalimetalen chemische interferenties op, welke kunnen worden ondervangen door meting met standaardadditie.

Een summiere vergelijking van ICP-resultaten met die van o.a. vlam-AAS en voltammetrie laat zien dat deze redelijk tot goed vergelijkbaar zijn.

Verantwoordelijk: dr G. Vos *GL*
Medewerker/samensteller: H.J. Keukens *JK*
Projectleider: dr G. Vos

1. Inleiding

Begin 1984 is door het RIKILT een ICP-AES systeem (PE-6000) aangeschaft. Deze techniek maakt het mogelijk in tegenstelling tot andere apparatuur welke aanwezig is voor het bepalen van met name metalen, meerdere elementen in één analysegang in hetzelfde extract te bepalen. Daarnaast kunnen elementen bepaald worden welke met andere technieken niet of nauwelijks kunnen worden bepaald zoals b.v. vanadium, fosfor en aluminium.

In dit rapport worden de gegevens gebundeld welke tot nu toe verzameld zijn en welke als basis moeten dienen voor verdere toepassing van ICP-AES binnen het RIKILT dan wel binnen het landbouwkundig onderzoek. Momenteel wordt de ICP-AES al routinematig ingezet bij de analyse van calcium en fosfor in paardenmelk, voor de bepaling van metalen en mineralen in voeders t.b.v. het toxicologieproject in samenwerking met de Landbouwhogeschool, voor het bepalen van koper en zink in mengvoeders in het kader van het MIK-programma en voor het bepalen van cadmium en zink in gewassen van het IB-RIKILT onderzoek in de Kempen.

2. Beginsel ICP-AES

De ICP-AES opstelling bestaat uit drie belangrijke eenheden te weten de plasmaeenheid, de spectrofotometer en het data station. De belangrijkste onderdelen van de plasmaeenheid zijn de verstuiver en de toorts welke bestaat uit drie concentrische kwartsbuizen waardoor argon wordt geleid. De uitstroomopening van de toorts is geplaatst in een spoel waarop met behulp van de HF-generator een hoog frequent veld kan worden aangelegd. Door het door de kwartsbuis gevoerde argon bij de start enigszins te ioniseren met behulp van een vonkontlading kan elektrische energie van het HF veld overgedragen worden aan de geladen deeltjes van het gas. De hoge temperatuur welke in het plasma optreedt, tot 10.000 K, wordt veroorzaakt door botsingswarmte van de door de elektrische energie versnelde geladen gasdeeltjes en overige gasatomen. Door de hoge temperatuur kunnen vrijwel alle elementen welke middels de verstuiver in de vorm van een aerosool in het plasma worden gebracht zowel in de atoom als in de ionvorm aangeslagen worden en dientengevolge licht uitzenden.

Het licht wordt middels een spiegel in de spectrofotometer geleid waar het met behulp van een draaibaar rooster gescheiden wordt in licht van verschillende golflengten. Door het rooster in een bepaalde stand te zetten wordt licht van een bepaalde golflengte dat kenmerkend is voor een element opgevangen door een telbuis en omgezet in een signaal. De signaalhoogte is evenredig met de concentratie van het element in de verstoven oplossing.

Het datasysteem zorgt voor de besturing van de spectrofotometer met name van rooster en telbuis en voor de verwerking van de meetresultaten. Daarnaast bevat het datastation een groot aantal gegevens welke van belang zijn bij het opzetten van analysemethoden met behulp van ICP-AES.

3. Onderzoekopzet

Voor de elementen aluminium, arseen, barium, borium, cadmium, calcium, chroom, cobalt, fosfor, koper, kwik, lood, magnesium, mangaan, molybdeen, nikkel, seleen, tin, vanadium, ijzer en zink zijn de volgende aspecten onderzocht:

- keuze emissielijn, onderzoek naar mogelijke interferenties
- bepaling optimale meethoogte in de toorts
- bepaling detectiegrens
- invloed zuurconcentratie op de signaalhoogte
- invloed zuursoort op de signaalhoogte.

Aan de hand van het element cadmium is onderzoek gedaan naar de invloed van de plasmaparameters.

De reproduceerbaarheid van het gemeten signaal over een langere periode is bepaald voor het element mangaan. Tenslotte zijn op beperkte schaal resultaten van andere technieken zoals vlam-AAS en voltammetrie vergeleken met die van ICP-AES en is er onderzoek gedaan naar oorzaken van optredende verschillen. Als laatste fase van het onderzoek moet nog gewerkt worden aan een destructiemethode waarmee zoveel mogelijk elementen tegelijkertijd bepaald kunnen worden.

4. Resultaten en discussie

4.1 Emissielijnen en mogelijke interferenties

Vanwege de invloed van de matrix op het achtergrondsignaal is achtergrondcorrectie voor alle elementen noodzakelijk, ook waar dit niet staat aangegeven.

Aluminium

De piekvorm van de emissielijn bij 309,271 nm is slecht. Dit wordt mogelijk veroorzaakt doordat het een doublet betreft, met een zeer klein verschil in golflengte. Daarnaast wordt bij genoemde golflengte een sterk en onregelmatig achtergrondsignaal gevonden. Deze lijn is dus niet goed toepasbaar. De emissielijn bij 396,152 nm, welke ook redelijk gevoelig is, wordt gestoord door enkele emissielijnen waarvan die voor molybdeen het meest van belang is. De storing is echter gering, 2,8% bij gelijke gehalten, terwijl het molybdeengehalte i.h.a. veel lager is dan dat van aluminium. Ook valt de emissielijn vrijwel samen met die van aluminium waardoor in voorkomende gevallen correctie mogelijk is door molybdeen op een andere golflengte te bepalen en het resultaat van aluminium hiervoor te corrigeren.

Arseen

De meest gevoelige emissielijn bij 193,696 nm wordt gestoord door een zwakke ijzerlijn. Aangezien het ijzergehalte in diverse soorten monsters een veelvoud is van het arseengehalte is deze emissielijn niet toepasbaar.

De emissielijn bij 197,197 nm is iets minder gevoelig maar volgens de gegevens van het data-station storingvrij. De gevoeligheid van deze lijn is echter vrij gering en daarom in de praktijk gezien de voorkomende gehalten in de monsters niet bruikbaar. Alleen in combinatie met een hydride systeem zou de ICP-AES techniek wellicht geschikt zijn voor het bepalen van arseen.

Barium

De emissielijn voor barium bij 455,403 nm welke zeer gevoelig is zou volgens de gegevens van het data-station o.a. gestoord worden door chroom en molybdeen. Het betreft echter zeer zwakke interferenties die niet van invloed zijn.

Omdat voor de meeste metalen de belangrijkste emissielijnen liggen tussen de 200 en 300 nm is een golflengte van 455,403 nm voor barium bij gelijktijdige meting van andere elementen tijdrovend omdat het rooster ver gedraaid moet worden. In dat geval kan gekozen worden voor een andere emissielijn voor barium b.v. 233,527 nm welke nog redelijk gevoelig is en welke volgens de gegevens van het datastation niet gestoord wordt door emissielijnen van andere elementen.

Borium

Voor borium zijn vier intensieve emissielijnen bekend. Het betreft twee doubletten. Van het meest gevoelige doublet bij 249,773 nm zijn de emissiepieken basislijn gescheiden maar worden in sterke mate gestoord door ijzer. In de literatuur wordt door Verbeek [6.1] hetzelfde geconstateerd. Als oplossing is door hem gekozen voor correctie van de boriumresultaten voor ijzer omdat de ijzerlijn precies samen zou vallen met de boriumlijn.

In ons geval blijkt er echter een gering verschil te bestaan tussen de golflengtes van ijzer en borium mogelijk veroorzaakt door een beter oplossend vermogen van de spectrofotometer. Daarnaast blijkt de achtergrond bij aanwezigheid van ijzer niet constant waardoor achtergrondcorrectie tot verkeerde resultaten zal leiden.

Deze golflengte is dus niet bruikbaar. Het doublet bij 208,959 nm is weliswaar minder gevoelig en niet basislijn gescheiden maar wordt alleen gestoord door een zwakke emissielijn van molybdeen (1,8% bij gelijke gehalten) terwijl het boriumgehalte in monsters veelal hoger is dan het molybdeengehalte. Andere mogelijke interferenties van arseen- en cobaltlijnen zijn niet van invloed.

Deze emissielijn is dan ook het meest geschikt.

Cadmium

De drie intensieve emissielijnen voor cadmium resp. 214,438 nm, 226,502 nm en 228,802 nm ondervinden allen storing van zwakke emissielijnen van ijzer. Omdat met name in grondmonsters het ijzergehalte zeer hoog is t.o.v. het cadmiumgehalte zijn deze wel van belang.

Een duizendvoudige ijzerconcentratie geeft twee lijnen bij 226,502 nm en bij 228,802 nm één lijn met een golflengte die juist te scheiden is van die van cadmium maar voor problemen zorgt bij tweezijdige achtergrondcorrectie en bij 214,438 nm een zeer zwakke lijn waarvan de top vrijwel samenvalt met die van cadmium.

Bij aanwezigheid van grote hoeveelheden ijzer is daardoor 226,502 nm onbruikbaar en 228,802 nm is alleen bruikbaar als éézijdige achtergrondcorrectie rechts van de emissiepiek, dus bij een hogere golflengte, wordt toegepast. Dit is alleen mogelijk bij een rechte basislijn. De golflengte 214,438 nm is bruikbaar als het resultaat gecorrigeerd wordt voor ijzer. Dit laatste is alleen mogelijk omdat het ijzersignaal lineair is met de concentratie bij deze golflengte (1000 ppm ijzer geeft 0,049 ppm cadmium en 2500 ppm ijzer 0,125 ppm cadmium). De laatste oplossing lijkt de beste omdat de basislijn met name bij grondextrakten in lang niet alle gevallen recht is.

Voor cadmium wordt dan ook voor alle monsters als golflengte 214,438 nm toegepast.

Calcium

Calcium geeft twee gevoelige emissielijnen, bij 393,366 nm en bij 396,847 nm. Aangezien calcium in vrijwel alle monsters in redelijke hoeveelheden aanwezig is behoeven alleen interferenties door hoofdcomponenten nader onderzoek. Beide emissielijnen vallen samen met een zwakke ijzerlijn. Gezien het niveau, in beide gevallen 0,7% bij gelijke gehalten zijn deze in de praktijk verwaarloosbaar. Beide lijnen zijn bruikbaar. Door Verbeek [6.1] wordt een minder gevoelige lijn, 318,13 nm, toegepast omdat de calciumconcentraties toch relatief hoog zijn. Deze lijn valt eveneens samen met een zwakke emissielijn van ijzer, maar lijkt ook bruikbaar, gezien de hoge calciumgehalten in monsters. Gebruik van deze lijn levert bij multi-elementenanalyse enige tijdwinst op.

Chroom

De emissielijn voor chroom bij 205,552 nm wordt door geen enkele andere emissielijn gestoord. Koper geeft een emissielijn bij een golflengte van 205,497 nm. De emissiepieken zijn vrijwel basislijn gescheiden maar door het interval voor de achtergrondcorrecties voor chroom, -0,059 nm, geeft dit toch problemen.

Dit is te voorkomen door éézijdige (+ 0,055 nm) achtergrondcorrectie toe te passen of door keuze van een andere emissielijn. De lijn bij 206,149 nm is minder geschikt door een onregelmatig achtergrondsignaal. De lijn bij 267,716 nm is vrijwel storingvrij. Alleen een grote hoeveelheid ijzer geeft een zwak signaal (opl. 2500 ppm Fe geeft 0,14 ppm chroom). De lijnen bij 205,552 nm en bij 267,716 nm zijn in de praktijk bruikbaar.

Cobalt

De gevoeligste emissielijn voor cobalt bij 238,892 nm is niet bruikbaar door de storende invloed van een vrij intensieve ijzerlijn, mede omdat het ijzergehalte in monsters vele malen groter is dan het cobaltgehalte. Ook de lijnen bij 228,616 nm en bij 237,862 nm worden gestoord door ijzerlijnen en de laatste ook nog door een calciumlijn. Daarom is voor de emissielijn bij 230,786 nm gekozen. De gevoeligheid van deze lijn is ongeveer 60 procent van die bij 238,892 nm. Mogelijke interferenties door cadmium, nikkel en molybdeen zijn zwak en dus niet van invloed omdat genoemde elementen in monsters i.h.a. niet in hoge concentraties aanwezig zijn.

Fosfor

Fosfor is in vrijwel alle monsters in veel hogere concentraties aanwezig dan de metalen, calcium en magnesium uitgezonderd. De gevoeligste emissielijn bij 213,618 nm kan gestoord worden door emissielijnen van molybdeen en ijzer. Deze lijnen van molybdeen en ijzer zijn echter bij een concentratie die tienmaal zo hoog is als die van fosfor zeer zwak en dus verwaarloosbaar.

Voor fosfor is 213,618 nm goed toepasbaar.

Koper

De gevoeligste emissielijn voor koper ligt bij 324,754 nm. Mangaan en ijzer zijn de belangrijkste elementen die interferentie kunnen veroorzaken. Bij een concentratie die 100 maal zo hoog is als die van koper is de intensiteit van deze emissielijnen echter nihil.

De gevoeligste lijn, 324,754 nm voor koper is dus toepasbaar.

Kwik

Kwik geeft slechts één emissielijn bij 194,207 nm welke redelijk gevoelig is. Deze lijn kan volgens de gegevens van het datastation interferentie ondervinden van een lijn van vanadium. Gebleken is echter dat bij gelijke gehalten geen interferentie optrad. Gezien de geringe gevoeligheid in relatie tot de lage kwikgehalten in monsters is ICP-AES niet geschikt voor het bepalen van kwik.

Lood

Gezien het niveau van lood in de monsters is een tamelijk gevoelige emissielijn nodig. De enige die daarvoor in aanmerking komt is de lijn bij 220,353 nm. Het achtergrondsignaal in de buurt van deze golflengte is zeer onregelmatig. Er treden echter geen belangrijke interferenties op door andere elementen. Gezien echter de geringe gevoeligheid ten opzichte van de ruis veroorzaakt door de aanwezigheid van zuurstofradicalen is ook deze golflengte in de praktijk niet of nauwelijks toepasbaar. Ook het gebruik van een torch-extension levert niet het gewenste resultaat op. Mogelijk geeft een betere kwaliteit argon met een lager zuurstofgehalte of de toepassing van zuurstoffilters nog mogelijkheden.

Magnesium

De emissielijn bij 279,553 nm is zeer gevoelig en wordt door geen enkel ander element gestoord.

Mangaan

De gevoeligste emissielijn bij 257,610 nm wordt door geen enkel belangrijk element gestoord en wordt dientengevolge toegepast.

Molybdeen

Molybdeen geeft bij 202,030 nm een redelijk gevoelige emissielijn. Elementen die emissielijnen geven in de buurt van 202,030 nm zijn vanadium, chroom en cadmium. Bij een concentratie van deze elementen die 10 maal zo hoog is als die van molybdeen werden slechts zeer zwakke emissielijnen waargenomen die geen invloed op de meting hebben.

Nikkel

De emissielijn voor nikkel bij 221,647 nm ondervindt volgens het data-systeem interferentie van de elementen cobalt, molybdeen en vanadium. Bij gelijke concentraties geeft molybdeen een interferentie van 1,2% en vanadium van 0,9%, terwijl cobalt een verwaarloosbaar signaal geeft. Deze spectrale interferenties zijn dus te verwaarlozen, omdat de gehalten aan deze elementen in monsters van landbouwkundige oorsprong in het algemeen lager zijn dan het nikkelgehalte.

In monsterextracten evenwel wordt juist voorbij genoemde golflengte een grote, onbekende emissiepiek waargenomen. Als meest waarschijnlijke identifikatie wordt door het datastation silicium gegeven. Een alternatieve golflengte voor nikkel is 231,604 nm. Deze wordt gestoord door cobalt en molybdeen respectievelijk overeenkomend met 0,2 en 1,0% van het nikkelsignaal bij gelijke gehalten. Tevens geeft de blanco een vrij hoog maar reproduceerbaar signaal, mogelijk veroorzaakt door zuurstof. De detektiegrens zal in beide gevallen hoog zijn door het onregelmatige achtergrondsignaal.

Seleen

De gevoeligste emissielijn van seleen bij 196,026 nm wordt gestoord door een zwakke ijzerlijn. Bij gelijke gehalten geeft ijzer een signaal dat -5,3% is van het seleesignaal. Aangezien het ijzergehalte in monsters vele malen groter is dan het seleengehalte kan gesteld worden dat deze golflengte onbruikbaar is. De overige emissielijnen voor seleen zijn nog zwakker zodat gesteld kan worden dat seleen niet bepaald kan worden met ICP-AES.

Tin

Tin emitteert slechts één gevoelige lijn en wel bij 189,989 nm. Spectrale interferenties worden alleen veroorzaakt door zwavel bij hoge concentraties. Daardoor is deze golflengte niet geschikt indien de monsters gedestruëerd worden met een zwavelzuurmengsel. In dat geval kan bij hoge gehalten aan tin b.v. gebruik gemaakt worden van de emissielijn bij 224,605 nm mits geen grote overmaat ijzer aanwezig is. IJzer stoort op vrijwel alle emissielijnen voor tin volgens de gegevens van het datastation.

Vanadium

De meest gevoelige emissielijnen voor vanadium bij 309,311 nm en bij 310,230 nm worden beiden gestoord door een sterk achtergrondsignaal veroorzaakt door verdund (0,5 N) zoutzuur. De volgende emissielijn bij 292,402 nm, een doublet, wordt in sterke mate gestoord door ijzer. Het blijkt echter mogelijk de intervallen voor de achtergrondcorrectie zo te kiezen dat 2500 ppm ijzer nog geen interferentie veroorzaakt. Daarom wordt deze emissielijn toegepast.

IJzer

De gevoeligste emissielijn voor ijzer bij 238,204 nm ondervindt geen spectrale interferenties. Een emissielijn van zink, welke volgens gegevens van het datastation kan storen, geeft bij een 10 maal zo hoge concentratie geen waarneembaar signaal.

De toegepaste golflengte voor ijzer is daaronder 238,204 nm.

Zink

Koper, nikkel en ijzer geven emissielijnen welke de belangrijkste emissielijn voor zink bij 213,856 nm kunnen storen.

Bij gelijke concentraties geven koper en nikkel een signaal van respectievelijk 0,2 en 0,4% van het zinksignaal terwijl een honderd maal zo hoge ijzerconcentratie geen meetbaar signaal geeft. De spectrale interferenties zijn dus verwaarloosbaar. Deze golflengte, 213,856 nm wordt toegepast.

4.2 Optimale meethoogte in de toorts

Voor de in 4.1 genoemde elementen is het verband nagegaan tussen de waarnemingshoogte boven de spoel en het gemeten signaal.

Enkele van de resultaten zijn grafisch weergegeven in fig. 1 t/m 6. Het signaal bij een waarnemingshoogte van 10 mm is gesteld op 1. Alle metingen zijn verricht met achtergrondcorrectie en alle waarden zijn gecorrigeerd voor een blanco meting bij dezelfde waarnemingshoogte. Horizontaal is de waarnemingshoogte uitgezet en verticaal de relatieve intensiteit van het emissiesignaal ten opzichte van het signaal bij een waarnemingshoogte van 10 mm.

De resultaten voor alle elementen zijn gegeven in tabel 1.

Geconcludeerd kan worden dat als compromis voor meting van al deze elementen in één oplossing een waarnemingshoogte van 14 mm het meest optimaal is.

Tabel 1. Observatiehoogte per element in de toorts waarbij de signaalhoogte gemeten met achtergrondcorrectie en gecorrigeerd voor de blanco het hoogst is.

Element	Golflengte (nm)	Waarnemingshoogte (mm)
Aluminium	396,152	14
Arseen	197,197	10
Barium	455,403	15
Borium	208,959	10
Calcium	396,847	13
Cadmium	214,438	14
Chroom	205,552	14
Cobalt	238,892	14
Fosfor	213,618	11
Koper	324,754	13
Kwik	194,227	13
Lood	220,353	14
Magnesium	279,553	13
Mangaan	257,610	14
Molybdeen	202,030	13
Nikkel	221,647	14
Seleen	196,026	10
Tin	189,989	14
Vanadium	292,402	13
IJzer	238,204	15
Zink	213,856	14

4.3 Detektiegrenzen

De detektiegrenzen zijn voor de genoemde elementen onder diverse omstandigheden bepaald.

I Toorts met schotelopzet

II Toorts met schotelopzet na optimalisatie flow parameters

III Als I echter met toepassing purge adaptor met een stikstoftlow van 5 l/min

IV Toorts met torch extension

V Als IV echter met toepassing purge adaptor en een stikstoftlow van 15 l/min.

De torch extension is een door de fabrikant geleverd hulpmiddel dat volgens Wallace (6.2) voor een aantal elementen een afname van het achtergrondsignaal bij bepaalde golflengten tot gevolg heeft en dien-
tengevolge een verbeterde detektiegrens.

Tabel 2. Detektiegrenzen elementen gedefinieerd als het drievoud van de standaarddeviatie van een tiental blanco-analyses bepaald met behulp van een ijklijn van mengstandaarden van genoemde elementen.

Element	Golflengte (nm)	Detektiegrens in ng/ml				
		I	II	III	IV	V
Aluminium	396,152	70	110	40	93	550
Arseen	197,197	425	270	205	290	515
Barium	455,403	2	5	1	3	13
Borium	208,959	20	40	30	180	98
Cadmium	214,438	8	8	8	5	19
Calcium	396,847	17	10	2	340	41
Chroom	205,552	17	15	14	12	58
Cobalt	230,786	74	36	*	36	115
Fosfor	213,618	355	250	340	120	425
Koper	324,754	16	30	16	35	135
Kwik	194,227	135	100	35	135	105
Lood	220,353	145	110	150	115	660
Magnesium	279,553	1	1	1	5	78
Mangaan	257,610	2	3	2	3	9
Molybdeen	202,030	18	24	13	21	81
Nikkel	221,647	17	24	26	31	92
Seleen	196,026	160	160	175	125	430
Tin	189,989	75	55	35	95	140
Vanadium	292,402	14	20	12	20	67
IJzer	238,204	8	6	9	19	610
Zink	213,856	5	6	7	20	173

* niet bepaald

De hoge detektiegrenzen voor cobalt worden veroorzaakt door de gedwon-
gen keuze van deze golflengte. Bij een golflengte van 238,892 nm be-
dragen de detektiegrenzen respectievelijk 11, 16, *, 15 en 93 ng/ml.
Bij omstandigheden zoals beschreven bij III is de detektiegrens niet
bepaald (*).

Uit de tabel kan geconcludeerd worden dat met de condities vermeld bij
III, schotelopzet met purge adaptor en geringe stikstofpurge over het
algemeen de laagste detektiegrenzen gevonden worden. Deze komen echter,
met uitzondering van die voor aluminium, arseen, calcium, kwik en tin
in grote lijnen overeen met de detektiegrenzen welke met enkel een
schotelopzet (I) gevonden worden.

Toepassing van een torch extension (IV) geeft bij de gekozen golflengten een verbetering te zien voor fosfor, nikkel en seleen maar voor alle andere elementen is de detektiegrens gelijk of zelfs hoger dan bij toepassing van de schotelopzet.

Toepassing van een torch extension in combinatie met de purge adaptor (V) geeft slechte resultaten. Mogelijk is het systeem niet lang genoeg met stikstofgas gespoeld of is het stikstofgas niet zuiver genoeg. Gezien de globale niveaus van de diverse metalen in produkten van landbouwkundige oorsprong (6,13) is ICP-AES niet geschikt voor het bepalen van arseen, chroom, cobalt, kwik, lood, nikkel, seleen en tin omdat de detektiegrenzen voor deze elementen in de meeste gevallen te hoog zullen zijn.

4.3 Invloed zuurconcentratie op signaalhoogte

4.3.1 Zoutzuur

Voor een range van 0 t/m 1 N zoutzuur is het signaal gemeten ten opzichte van de standaard in 0,5 N zoutzuur welke zuurconcentratie normaliter voor de metingen van metalen wordt toegepast. De metaalconcentraties zijn zo gekozen dat deze overeenkomen met te verwachten concentraties in monsterextrakten.

Tabel 3. Signaalhoogte voor de elementen gemeten in oplossingen met oplopende zoutzuurconcentratie ten opzichte van signaalhoogte in 0,5 N zoutzuur.

Element	Zoutzuurconcentratie meetoplossing					
	0 N	0,025 N	0,05 N	0,25 N	0,5 N	1 N
Aluminium	97	101	104	105	100	100
Arseen	104	105	101	100	100	94
Barium	114	113	112	111	100	101
Borium	110	107	105	110	100	103
Cadmium	107	103	103	99	100	94
Calcium	89	82	82	83	100	74
Chroom	95	104	101	98	100	96
Cobalt	107	103	109	103	100	97
Fosfor	97	97	99	97	100	94
Koper	103	103	98	98	100	91
Kwik	39	44	44	82	100	81
Lood	98	103	97	102	100	104
Magnesium	102	102	98	98	100	93
Mangaan	92	98	97	99	100	95
Molybdeen	98	105	103	104	100	94

Vervolg tabel 3.

Element	Zoutzuurconcentratie meetoplossing					
	0 N	0,025 N	0,05 N	0,25 N	0,5 N	1 N
Nikkel	107	111	110	110	100	102
Seleen	99	99	96	96	100	87
Tin	93	99	95	104	100	99
Vanadium	99	103	103	100	100	95
IJzer	66	93	94	104	100	110
Zink	104	102	102	100	100	95

Rekening houdend met de spreiding welke optreedt in de meting met ICP, het verloop gedurende een lange serie metingen en de invloed van de detektielgrens op de spreiding van de meting kunnen verschillen kleiner dan 10% niet als zijnde significant beschouwd worden.

Uit de tabel blijkt dat er nauwelijks significante verschillen optreden tussen de metingen in verschillende zuurconcentraties. Zo deze al optreden zoals bij barium, calcium, kwik en ijzer worden deze waarschijnlijk veroorzaakt door chemische effecten in de oplossing en niet door toedoen van effecten in de toorts.

4.3.2 Salpeterzuur

Voor een range van 0,1 tot 5 N salpeterzuur is het signaal gemeten ten opzichte van een standaard in 0,05 N salpeterzuur.

Tabel 4. Signaalhoogte elementen gemeten in oplossingen met oplopende salpeterzuurconcentratie ten opzichte van signaalhoogte in 0,05 N salpeterzuur.

Element	Salpeterzuurconcentratie meetoplossing				
	0,05 N	0,1 N	0,5 N	2,5 N	5 N
Aluminium	100	100	97	96	90
Arseen	100	109	104	96	92
Barium	100	98	97	93	92
Borium	100	102	100	95	92
Cadmium	100	106	100	96	91
Calcium	100	95	92	98	97
Chroom	100	120	124	115	113
Cobalt	100	100	93	90	84
Fosfor	100	111	108	101	96
Koper	100	102	99	94	89
Kwik	100	104	101	93	87
Lood	100	105	99	90	89
Magnesium	100	99	96	88	86
Mangaan	100	98	95	81	87
Molybdeen	100	104	104	94	95

Vervolg tabel 4.

Element	Salpeterzuurconcentratie meetoplossing				
	0,05 N	0,1 N	0,5 N	2,5 N	5 N
Nikkel	100	106	109	98	90
Seleen	100	109	106	99	96
Tin	100	114	113	109	103
Vanadium	100	101	101	92	90
IJzer	100	103	102	98	102
Zink	100	112	108	105	100

Voor veel elementen lijkt een salpeterzuurconcentratie van 0,05 N een te laag signaal op te leveren. Overigens neemt het signaal voor de meeste elementen geleidelijk af met een toenemende salpeterzuurconcentratie echter niet in die mate dat geringe afwijkingen in zuurconcentratie tussen standaarden en monsters welke kunnen ontstaan door handelingen verricht bij de opwerking van de monsters een significante invloed op het resultaat hebben. Afwijkingen welke in de literatuur gemeld worden door Wandt et al. (6,4) voor calcium, magnesium en fosfor van 20 tot 30% tussen oplossingen met 0 en 30% salpeterzuur konden niet bevestigd worden.

4.3.3 Zwavelzuur

Voor een range van 0,05 N tot 10 N zwavelzuur is het signaal gemeten ten opzichte van een standaard in 0,05 N zwavelzuur.

Tabel 5. Signaalhoogte elementen gemeten in oplossingen met oplopende zwavelzuurconcentratie ten opzichte van signaalhoogte in 0,05 N zwavelzuur.

Element	Zwavelzuurconcentratie meetoplossing					
	0,05 N	0,1 N	0,5 N	2,5 N	5 N	10 N
Aluminium	100	101	98	18	17	13
Arseen	100	100	96	88	87	73
Barium	100	82	60	*	34	14
Borium	100	102	101	89	82	67
Cadmium	100	101	95	83	78	63
Calcium	100	105	98	93	88	75
Chroom	100	101	96	85	81	66
Cobalt	100	98	84	90	87	69
Fosfor	100	93	96	95	92	79
Koper	100	125	113	111	105	89
Kwik	100	99	96	83	74	57
Lood	100	54	61	52	45	26
Magnesium	100	103	99	88	84	70
Mangaan	100	104	101	91	83	70
Molybdeen	100	99	98	87	83	66

Vervolg tabel 5.

Element	Zwavelzuurconcentratie			Meetoplossing		
	0,05 N	0,1 N	0,5 N	2,5 N	5 N	10 N
Nikkel	100	106	99	96	88	67
Seleen	100	108	111	114	119	102
Tin**						
Vanadium	100	103	100	92	86	74
IJzer	100	87	98	89	85	68
Zink	100	107	96	82	78	64

* niet gemeten

** niet gemeten wegens spectrale interferentie (zie 4.1)

Het signaal neemt geleidelijk af voor de meeste elementen met toenemende zwavelzuurconcentratie echter niet in die mate dat kleine verschillen in zwavelzuurconcentratie significante invloed op het resultaat hebben.

Als mogelijke oorzaken voor de afname van het signaal bij toenemende zuurconcentratie worden door Greenfield et al. (6.5) in de literatuur genoemd de invloed van de viscositeit van de meetoplossing op de verstuving dan wel temperatuureffekten in de toorts doordat energie nodig is om het zuur te dissociëren.

De afwijkende resultaten voor aluminium, barium en lood worden veroorzaakt door onoplosbaarheid van de sulfaten van deze metalen en zijn niet toe te schrijven aan emissie-effekten.

4.4 Invloed zuursoort

Om na te gaan of de zuursoort van invloed is op het emissiesignaal is het signaal in salpeterzuur, zwavelzuur en zoutzuur met elkaar vergeleken.

Tabel 6. Signaalhoogte elementen gemeten in 0,5 N salpeterzuur, 0,5 N zwavelzuur en 0,5 N zoutzuur berekend ten opzichte van het signaal in 0,5 N salpeterzuur (= 100).

Element	Zuursoort		
	0,5 N salpeterz.	0,5 N zwavelzuur	0,5 N zoutzuur
Aluminium	100	99	116
Arseen	100	97	98
Barium	100	6	104
Borium	100	103	69
Cadmium	100	104	108
Calcium	100	96	116
Chroom	100	99	103
Cobalt	100	83	105

Vervolg tabel 6.

Element	Zuursoort		
	0,5 N salpeterz.	0,5 N zwavelzuur	0,5 N zoutzuur
Fosfor	100	98	178
Koper	100	94	106
Kwik	100	99	101
Lood	100	32	109
Magnesium	100	102	93
Mangaan	100	101	100
Molybdeen	100	102	103
Nikkel	100	97	103
Seleen	100	114	105
Tin*			
Vanadium	100	99	100
IJzer	100	97	102
Zink	100	102	107

* niet gemeten vanwege spectrale interferentie zwavelzuur

Salpeterzuur en zoutzuur geven globaal dezelfde resultaten met uitzondering van aluminium, calcium en fosfor waarvoor de signaalhoogte in zoutzuur significant hoger is en borium waarvoor het signaal lager is. Zwavelzuur geeft ook redelijk vergelijkbare resultaten met uitzondering van barium en lood waarvan de sulfaten slecht oplosbaar zijn.

4.5 Invloed plasmaparameters

Aan de hand van het cadmiumsignaal bij 214,438 nm is summier nagegaan wat de invloed is op het emissiesignaal van de plasmaflew, de voordruk op de verstuiver en de auxillary flow.

4.5.1 Plasmaflew

De gebruikelijke plasmaflew is 15 l/min.

Werd het emissiesignaal voor cadmium bij deze flow op 100 gesteld dan werd bij 14 l/min een waarde van 95 gevonden en bij 16 l/min 99.

De invloed van de plasmaflew is dus gering en is daarom gehandhaafd op 15 l/min.

4.5.2 Voordruk op de verstuiver

In fig. 7 is grafisch het effect weergegeven van variatie van de voordruk op de verstuiver. Een normale instelling is 22 psi.

Er blijkt een aanzienlijke invloed te bestaan van de voordruk op de verstuiver op de signaalhoogte van cadmium. Het optimum ligt bij 15 psi. Echter uit tabel 1 blijkt dat onder geoptimaliseerde condities (II), waaronder een voordruk op de verstuiver van 15 psi, de detektiegrens niet lager wordt waaruit geconcludeerd kan worden dat de ruis in gelijke mate toeneemt met de signaalhoogte.

In de praktijk blijkt tevens dat een lage voordruk op de verstuiver een snellere verstopping daarvan tot gevolg heeft bij analyse van monsters. Daarom is 22 psi gehandhaafd.

4.5.2 Invloed auxillary flow

De signaalhoogte is gemeten bij verschillende instellingen van de auxillary flow.

Tabel 7. Signaalhoogte voor cadmium gemeten bij 214,438 nm bij een variabele instelling van de auxillary flow (0,55 l/min ingesteld op 1,000).

Auxillary flow l/min	signaalhoogte
0,4	1,020
0,5	1,021
0,6	0,993
0,7	0,976
0,8	0,939
0,9	0,898

Het signaal is bij een instelling van 0,5 of 0,4 het hoogst. Een instelling van 0,5 wordt dan ook toegepast.

4.6 Reproduceerbaarheid ICP-meting

Het verloop van het ICP-signaal in de tijd is getoetst door een standaard van 0,1 ppm mangaan opgenomen in 0,5 N zoutzuur op één dag op meerdere tijdstippen te meten ten opzichte van dezelfde standaard en tevens op meerdere dagen.

Tabel 8. Signaalhoogte 0,1 ppm mangaan in relatie met de tijd.
Op tijdstip 9.30 uur dag 1, ingesteld op 100.

Tijdstip	Dag	Ten opzicht van 9.30 uur
9.30	1	100
10.45	1	93
12.00	1	96
9.00	2	87*
11.00	2	96
12.00	2	97

* ICP juist opgestart

Twee maanden later is dezelfde standaard, bewaard in glas, nogmaals gemeten. Het gemeten signaal bedroeg 90% van het oorspronkelijke. Uit de resultaten blijkt dat de reproduceerbaarheid voor het emissie-signaal van mangaan goed is.

In de praktijk blijkt het mogelijk om na de opwarmperiode minstens 1 uur te meten zonder dat er een hercalibratie uitgevoerd moet worden uitgaande van een toegestane afwijking van 5%.

4.7 Vergelijking ICP-resultaten met analyseresultaten verkregen met andere technieken

4.7.1 Plantaardige produkten

In 50 monsters spinazie is met ICP zink en cadmium bepaald. De extracten werden verkregen door droge verassing met toevoeging van magnesium-nitrat. Cadmium is tevens voltammetrisch bepaald in hetzelfde extract en zink met vlam-AAS, na fleischmanzuur destructie.

Uit de resultaten bleek dat de ICP-AES voor beide elementen 10 tot 20% lagere resultaten geeft als deze met de ijklijn bepaald worden.

Wordt standaardadditie toegepast bij de ICP meting dan zijn de resultaten vergelijkbaar of zelfs iets hoger. Een lager resultaat bij analyse met behulp van de ijklijn van diverse plantaardige monsters wordt ook waargenomen voor ijzer, zink en mangaan wat blijkt uit onderstaande tabel.

Tabel 9. Analyseresultaten voor calcium, koper, magnesium, mangaan, ijzer en zink in monsters van diverse samenstelling, bepaald met ICP en met vlam-AAS met behulp van een ijklijn

Monster	Ca (%)		Cu (mg/kg)		Mg (mg/kg)		Mn (mg/kg)		Fe (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Zemelen	0,89	0,94	13	12	5800	5200	95	110	520	610	77	82
Groente-fruit-aardappel	0,15	0,14	4,1	4,2	880	840	6,6	6,8	23	23	12	13
Synthetisch voedsel	0,74	0,73	5,5	5,3	570	560	28	30	65	81	51	59
Hooi	1,98	2,08	8,5	8,1	1270	1340	42	50	154	170	21	23
Citrus leaves	2,95	3,15	15,9	15,3	5500	5800	21	24	76	85	28	32

I = meting met behulp van ICP-AES

II = meting met behulp van vlam-AAS

In de literatuur wordt door Maessen et al. (6.6) en Faires et al (6.7) aangegeven dat het ICP-signaal onderdrukt kan worden bij aanwezigheid van grote hoeveelheden kalium, natrium, magnesium en calcium.

Door Faires wordt aangegeven dat toepassing van standaardadditie het probleem opheft.

Hiermee zijn de lagere resultaten van de spinaziemonsters gemeten met de ijklijn te verklaren omdat magnesiumnitraat als verassingshulp is toegevoegd. Het feit dat standaardadditie wel goede resultaten geeft is in overeenstemming met de conclusie van Faires.

Uit tabel 9 blijkt dat in monsters met hoge calciumgehalten het resultaat voor mangaan, zink en met name ijzer te laag is. Ook dit komt overeen met de gegevens uit de literatuur. Deze monsters hadden met standaardadditie gemeten moeten worden.

Een beperkt onderzoek naar de invloed van calcium op het ijzersignaal heeft aangetoond dat bij meting van een oplossing welke naast ijzer 0,025 M calcium bevat een signaalonderdrukking van circa 10% optreedt en bij aanwezigheid van 0,025 M kalium van circa 4% bij meting op een waarnemingshoogte van 14 mm.

De signaalonderdrukking wordt voor ijzer ook beïnvloed door de waarnemingshoogte. Bij lagere waarnemingshoogte dan 14 mm neemt de signaalonderdrukking af. Bij een waarnemingshoogte van 11 mm bedragen deze nog respectievelijk circa 6 en 2%.

Uit een en ander mag blijken dat de aanname dat meting met ICP vrij is van chemische interferenties niet juist is.

Monsters waarin veel alkalimetalen en/of aardalkalimetalen aanwezig zijn moeten dan ook met behulp van standaardadditie gemeten worden. Dit geldt voor veel monsters van plantaardige oorsprong maar ook als bij de verassing gebruik gemaakt is van magnesiumnitraat.

4.7.2 Dierlijke produkten

Voor een aantal monsters van dierlijke oorsprong is in één extrakt cadmium bepaald met behulp van voltammetrie en ICP. De resultaten zijn verwerkt in onderstaande tabel.

Tabel 10. Cadmiumgehalten voltammetrisch en met ICP bepaald in één extrakt. De resultaten zijn voor ICP bepaald m.b.v. een ijklijn.

Soort monster	Cadmium (mg/kg)	
	DPASV	ICP
runderlever	0,061	0,044
varkenslever	0,048	0,054
varkensnier	0,173	0,228
schapenier	0,118	0,121
varkenslever	0,034	0,039
varkensnier	0,166	0,182

De resultaten komen redelijk tot goed overeen. Cadmium is met ICP in biologisch materiaal goed te bepalen.

In een groot aantal monsters paardemelk zijn met ICP calcium en fosfor bepaald zonder toepassing van een destructie. Van een aantal monsters is calcium tevens vlamfotometrisch bepaald en fosfor spectrofotometrisch via een kleuringsreactie. In onderstaande tabel is een aantal resultaten gegeven.

Tabel 9. Analyseresultaten fosfor en calcium in paardemelk bepaald met ICP en volgens klassieke methoden. De gehalten zijn uitgedrukt in % en bepaald met behulp van een ijklijn.

Monster nummer	Ca-gehalte		P-gehalte	
	ICP	klassiek	ICP	klassiek
1	0,107	0,110	0,053	0,05
2	0,108	0,107	0,056	0,05
3	0,112	0,115	0,059	0,05
4	0,085	0,086	0,044	0,04
5	0,099	0,094	0,069	0,07
6	0,119	0,122	0,070	0,08
7	0,110	0,115	0,060	0,07
8	0,120	0,122	0,074	0,06
9	0,110	0,111	0,080	0,09
10	0,099	0,101	0,067	0,07

Uit de resultaten blijkt dat de ICP resultaten voor calcium zeer goed overeenkomen met die van de klassieke methode en voor fosfor goed tot redelijk.

Voor een beperkt aantal dierlijke monsters (3) is ook nog gekeken naar ICP resultaten voor zink, koper, ijzer en mangaan ten opzichte van de resultaten van vlam-AAS. De resultaten kwamen zeer goed overeen.

5. Conclusie

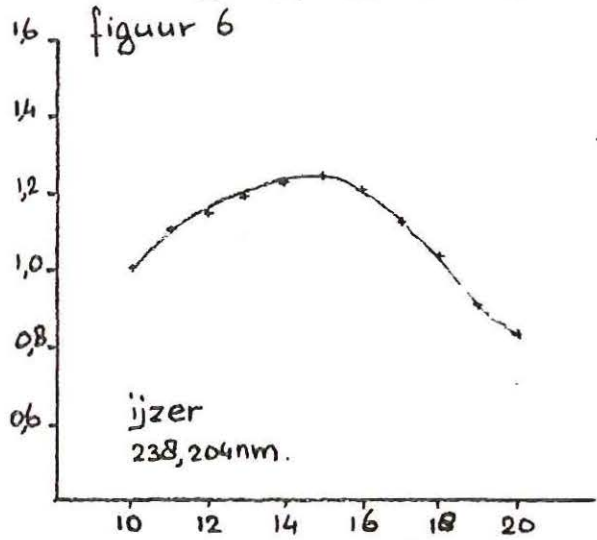
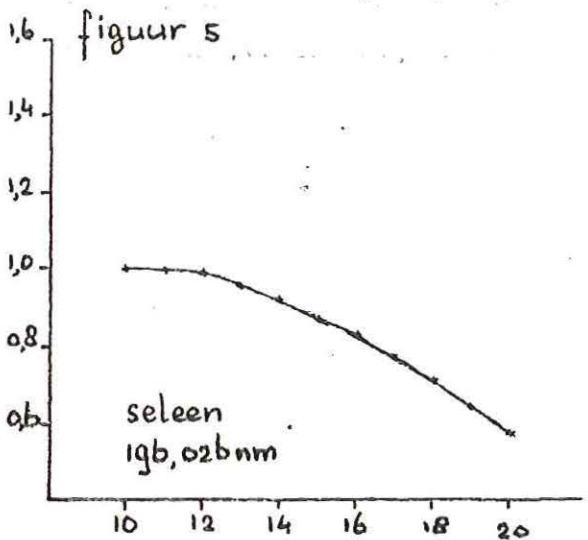
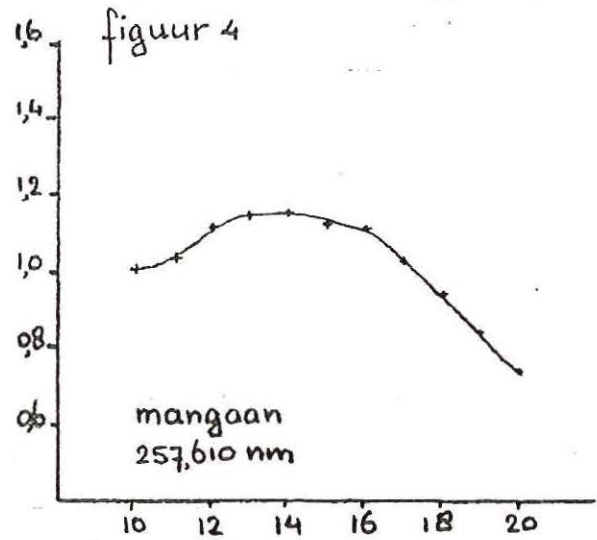
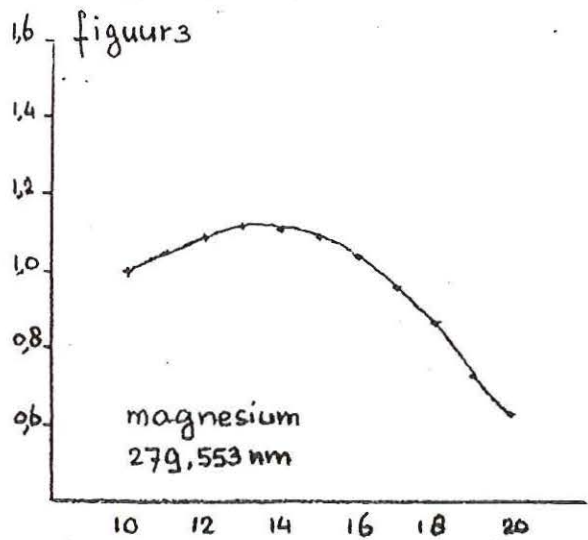
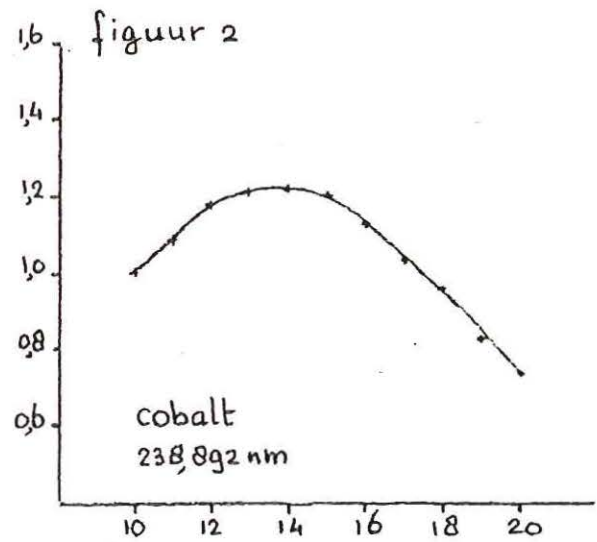
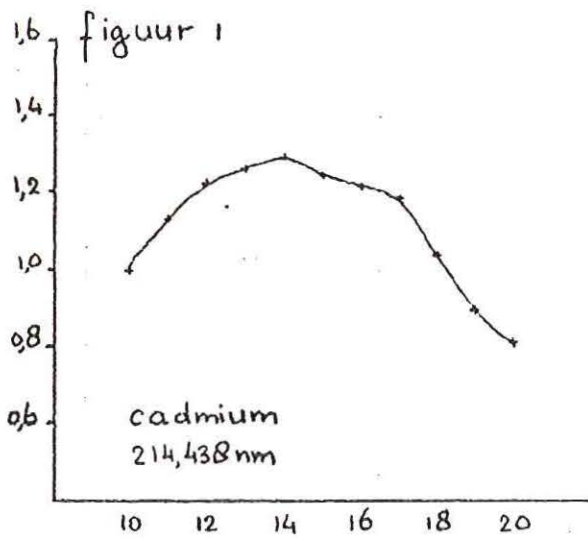
Met ICP-AES kunnen aluminium, barium, borium, cadmium, calcium, fosfor, koper, magnesium, mangaan, molybdeen, vanadium, ijzer en zink waarschijnlijk goed tot redelijk bepaald worden in diverse soorten monsters van plantaardige en dierlijke oorsprong, maar waarschijnlijk ook in grond, hoewel hiernaar nog geen onderzoek is gedaan.

Chroom, cobalt, nikkel en tin zijn alleen goed te bepalen als de gehalten hoog zijn. Niet of zeer slecht te bepalen zijn normaliter arsen, kwik, lood en seleen.

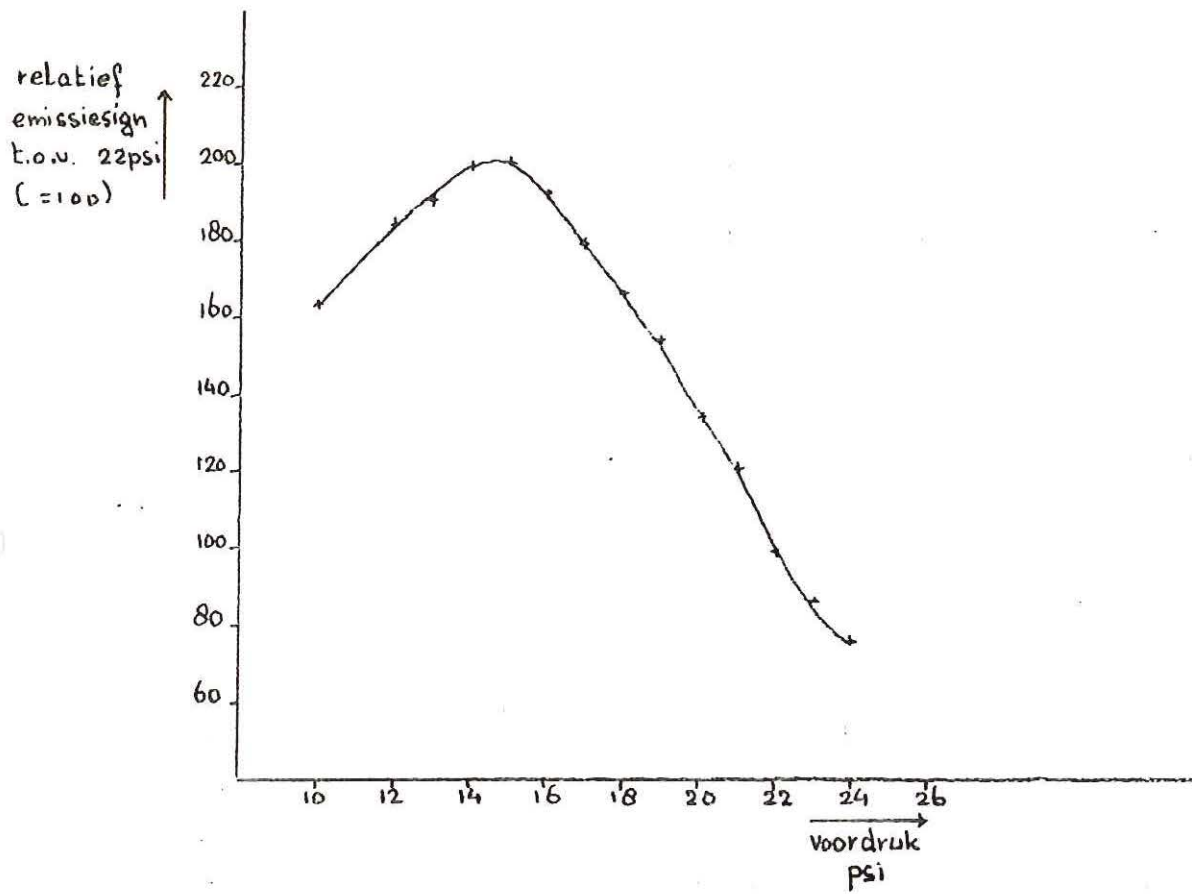
Meting met ICP-AES blijkt niet vrij van chemische interferenties zoals dikwijls wordt beweerd. Bij aanwezigheid van grote hoeveelheden alkalimetalen en aardalkalimetalen treedt signaalonderdrukking op voor o.a. cadmium, ijzer, zink en mangaan. In die gevallen moet de meting uitgevoerd worden met standaardadditie.

Geringe variaties in de zuurconcentratie van de meetoplossing hebben geen invloed op het gemeten signaal en alle gebruikelijke zuursoorten - salpeterzuur, zwavelzuur en zoutzuur - zijn toepasbaar mits er geen chemische reacties optreden met de te bepalen elementen.

De analyseresultaten van ICP-AES stemmen goed tot redelijk overeen met die van andere technieken zoals vlam-AAS en voltammetrie.



Figuur 1 t/m 6: Grafische weergave van de relatie tussen de waarnemingshoogte boven de HF-spoel en het gemeten signaal van een aantal metalen.



Figuur 7: Grafische weergave van de relatie tussen de voordruk op de verstuiver en het gemeten signaal voor cadmium.

6. Literatuur

6.1 Verbeek A.A.: Spectrochimica Acta, 39B (4) 599-603 (1984).

6.2 Wallace G.F.: Atom. Spectrosc., 2 (3) 93-95 (1981).

6.3 Koivistoinen: Act. Agricult. Scandinavica, 22 (1980).

6.4 Wandt M.A.E., Pougnet M.A.B., Rodgers A.L.: Analyst, 109,
1071-1074 (1984).

6.5 Greenfield S., McGeachin H.McD., Smith P.B.: Analytica Chim. Acta,
84, 67-78 (1976).

6.6 Maessen F.J.M.J., Balke J., De Boer J.L.M.: Spectrochim. Acta, 37B
(6) 517-526 (1982).

6.7 Faires L.M., Apel C.T., Niemczyk M.: Applied Spectroscopy, 37 (6)
558-563 (1983).