

VOORWOORD

Dit eindwerk is het resultaat van een stageperiode van 15 weken. Tijdens deze 15 weken heb ik goed kunnen kennismaken met de manier van werken binnen het SCK•CEN en labo werk op professioneel vlak in het algemeen.

Graag zou ik de mensen willen bedanken die mij geholpen hebben met mijn stage en het schrijven van dit eindwerk.

Mijn externe begeleiders Dr. Andrew Dobney en ing. Peter Van Bree. Steeds waren zij bereikbaar voor vragen en het bieden van hulp bij de analyses. Ook voor het nalezen van mijn eindwerk en de verbetering hiervan kon ik steeds bij hen terecht. Ook mijn stage begeleider Dhr. Karl Peeters zou ik graag uitvoerig bedanken voor zijn geduld, en inzet om van dit eindwerk een degelijk eindwerk te maken.

Dhr. Patrick Lycke verdient ook een vermelding in dit dankwoord voor het openstellen van zijn bureau en de warme sfeer die daar hing.

Ook alle laboranten, operatoren en ander personeel van het SCK•CEN zou ik graag willen bedanken voor hun steun en inzet om mijn stage te laten slagen en mij een leuke en interessante werkomgeving te geven.

SAMENVATTING

De eenheid instrumentele analyse van het studiecentrum voor kernenergie houdt zich bezig met sporen onderzoek in verschillende monsters met verschillende technieken. Bepalingen voor fosfor en stikstof waren echter nog niet volledig op punt. De fosforbepalingen zouden gebeuren met ICP-MS maar daar werd een hoog achtergrondsignaal gevonden, het doel was dus om dit probleem op te lossen. De stikstofbepaling met de TN module van het TOC toestel was nog niet gebruikt en vroeg dus om een uitgebreid onderzoek.

De fosforbepaling had twee mogelijke oplossingen, beide maakten gebruik van botsing en reactie cel technologie. Door helium en waterstof of zuurstof in de reactiecel te pompen zou er een effect optreden dat de interferenties mogelijk zou kunnen wegwerken. Door fosforstandaarden te spiken met mogelijke interfererende stoffen werden de effecten op de fosformeting nagegaan. De 3 modes van de ICP-MS werden na optimalisatie onderworpen aan validatie testen om de verschillende modes uiteindelijk met elkaar te kunnen vergelijken op basis van de resultaten.

Voor de stikstofbepaling was het doel om een werkgebied op te stellen, zowel voor de mogelijke concentratie range als welke stoffen gemeten konden worden met de module.

Alle drie de modes van de ICP-MS fosforbepaling werden geoptimaliseerd en gevalideerd, uit de resultaten bleek dat fosfor best met een botsing en reactiecel wordt gemeten, met behulp van cobalt als IS. Dit gaf het laagste achtergrond signaal. Door verscheidene instrumentele problemen is er voor de TN module enkel vastgesteld dat de methode lineair is binnen een bepaald gebied en dat van de geteste stoffen enkel hydrazine sulfaat niet meetbaar is.

INHOUDSTAFEL

VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
INHOUDSTAFEL	4
LIJST VAN AFKORTINGEN	6
INLEIDING	7
1	BESCHRIJVING APPARATUUR EN ANALYSE
1.1	Fosforbepaling met ICP-MS
1.1.1	Inleiding
1.1.2	Verstuiver
1.1.3	Verstuiverkamer
1.1.4	Peltier koeler
1.1.5	Plasma toorts
1.1.6	Interface.....
1.1.7	Ionenlenzen
1.1.8	Botsingscel (CCT).....
1.1.9	Quadrupool massa spectrometer.....
1.1.10	Detector
1.1.11	Analyse- sequentie en methode
1.2	Totale stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer
1.2.1	Inleiding
1.2.2	Opbouw en werking toestel
1.2.2.1	Oven
1.2.2.2	TIC condensor
1.2.2.3	Water trap
1.2.2.4	Halogeen trap.....
1.2.2.5	Detectors.....
1.2.3	Analyse.....
2	METHODE
2.1	Fosfor bepaling met ICP-MS
2.1.1	Inleiding
2.1.2	Optimalisatie standaard mode
2.1.3	Optimalisatie CCT 1 mode
2.1.3.1	Optimalisatie gasdebiet CCT 1 gas
2.1.3.2	Interne standaard
2.1.4	Optimalisatie CCT 2.....
2.1.4.1	Optimalisatie gasdebiet CCT 2 gas
2.1.4.2	Keuze van interne standaard
2.1.4.3	Geheugen effecten
2.1.4.4	Interferentie van titanium op fosforoxide
2.1.5	Effecten van stikstofhoudende moleculaire ionen
2.1.6	Validatie
2.1.6.1	Kalibratie kenmerken: gevoeligheid en intercept concentratie.....
2.1.6.2	Lineariteit van de kalibratie
2.1.6.3	Juistheid, precisie, detectielimiet en bepalingsgrens
2.2	Totale stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer
2.2.1	Inleiding
2.2.2	Kalibratie
2.2.3	Validatie
2.2.3.1	Lineariteit van de kalibratie curve
2.2.3.2	Detectielimiet en bepalingsgrens.....
2.2.3.3	Toepasbaarheid

3	RESULTATEN EN BESPREKING.....	34
3.1	Fosforbepaling met ICP-MS.....	34
3.1.1	Optimalisatie standaard mode	34
3.1.2	Optimalisatie CCT 1 mode	34
3.1.2.1	Optimalisatie gasdebiet CCT 1 gas	34
3.1.3	Optimalisatie CCT 2 mode	34
3.1.3.1	Optimalisatie gasdebiet CCT 2 gas	34
3.1.3.2	Keuze van interne standaard	35
3.1.3.3	Geheugen effecten	41
3.1.3.4	Interferentie van titanium op fosforoxide	42
3.1.4	Effecten van stikstof houdende moleculaire ionen.....	43
3.1.5	Validatie	44
3.1.5.1	Kalibratie kenmerken: gevoeligheid en interceptconcentratie.....	44
3.1.5.2	Lineariteit van de kalibratie	45
3.1.5.3	Juistheid, precisie, detectielimiet en bepalingsgrens	48
3.1.5.4	Vergelijking van prestatiekenmerken	52
3.2	Stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer	53
3.2.1	Validatie	53
3.2.1.1	Lineariteit van de kalibratiecurve	53
3.2.1.2	Detectielimiet en bepalingsgrens.....	53
3.2.1.3	Toepasbaarheid	54
	BESLUIT.....	55
	LITERATUURLIJST	56

LIJST VAN AFKORTINGEN

BI	:	Blanco
CCT	:	Collision Cell Technology
IS	:	Interne standaard
LOD	:	Detectielimiet
LOQ	:	Bepalingsgrens
M.E.S.	:	Mono element standaard
QC	:	Quality Control
TIC	:	Total Inorganic Carbon
T.M.	:	Trace metal grade
TN	:	Total Nitrogen
TP	:	Total Fosforus

INLEIDING

Het studiecentrum voor kernenergie, afgekort SCK•CEN, is een onderzoekscentrum onder voogdij van de minister van energie. Het centrum wil bijdragen tot de bevordering van industriële en medische toepassingen van ioniserende straling. Ook veiligheid en efficiëntie van nucleaire installaties maakt deel uit van het takenpakket van het centrum. Het SCK is onderverdeeld in verschillende eenheden. Dit onderzoek valt onder de expertisegroep Radiochemische analyse, eenheid Instrumentele Analyse.

De eenheid instrumentele analyse heeft als functie om sporen onzuiverheden te bepalen en te kwantificeren. Door gebruik te maken van verschillende spectrometrische, chromatografische en massaspectrometrische technieken heeft het centrum de mogelijkheid om op verschillende vlakken analyses uit te voeren. Element analyses, ionen analyses en isotoop analyses behoren tot de mogelijkheden.

De Eenheid Instrumental Analysis voert voornamelijk analyses uit voor interne klanten uit andere groepen van het SCK•CEN. Het spectrum aan analyses dat zij aanbieden wordt dan ook deels bepaald door de vraag van de klanten. Verder spelen zij in op nieuwe evoluties binnen de wereld van instrumentele analytische scheikunde.

In het recente verleden was er reeds meerdere malen behoefte geweest aan een analysemethode voor totale stikstof (TN) en totale fosfor (TP). Beide parameters vallen binnen de mogelijkheden van de eenheid maar er was geen gevalideerde methode beschikbaar. Hierdoor kwamen beide parameters onder de focus van dit werk.

Fosfor en Stikstof zijn twee elementen die vaak voorkomen in het milieu en in waterige oplossingen. Beide zijn met verschillende technieken aan te tonen en te bepalen. De meeste van deze technieken zijn echter zeer arbeidsintensief. Er was dus vraag naar een snelle en simpele methode voor de bepaling van beide elementen in waterige monsters.

Een toestel was beschikbaar voor de bepaling van de totale stikstof. De Total Organic Carbon analyzer (TOC) was uitgerust met een totale stikstof module. Deze was echter nog nooit gebruikt of degelijk getest op de bruikbaarheid. Er was dus nood aan een uitgebreid onderzoek naar de mogelijkheden van de totale stikstof module gevolgd door een validatie.

Het ICP-MS toestel was in het verleden al eens getest voor de bepaling van fosfor maar werd niet goed genoeg bevonden doordat er een veel te hoog achtergrondsignaal was. Dit achtergrondsignaal was vermoedelijk te wijten aan interferentie van NOH^+ . Eén bepaalde mogelijkheid was nog niet getest voor het ICP-MS toestel, een mogelijkheid om fosfor om te zetten naar fosforoxide en daardoor het achtergrondsignaal te verminderen. Het doel van het onderzoek naar fosfor was dan ook om deze methode te optimaliseren, ze daarna te vergelijken met de andere methodes en ze daarna, indien ze goed genoeg werd bevonden te valideren.

Deze twee onderzoeken zouden mits een goede uitkomst een mogelijke toevoeging zijn aan de analytische mogelijkheden van de eenheid instrumentele analyse.

1 BESCHRIJVING APPARATUUR EN ANALYSE

1.1 Fosforbepaling met ICP-MS

1.1.1 Inleiding

Fosfor komt in de natuur vooral voor als fosfaat. Het komt voor in verschillende vormen, zowel als vaste deeltjes als in oplossing. Ook in levende organismen komen fosfaten voor. Fosfor is een belangrijk nutriënt voor alle organismen. Fosfor heeft dus een belangrijke biologische invloed en daarom is het nuttig om een methode te ontwikkelen om totale fosfor te kunnen meten.

De meeste methodes om totale fosfor te bepalen zijn met behulp van colorimetrische metingen. Hierbij dient fosfor eerst omgezet te worden naar opgeloste orthofosfaat waarna die colorimetrisch gemeten kan worden. Dit is een arbeidsintensieve procedure waarbij veel tijd kruipt in de staal voorbereiding. Er werd dus ook gezocht naar een minder arbeidsintensieve methode. (Eaton, Clesceri, Rice, & Greenberg, 2005)

De ICP-MS wordt gebruikt voor element analyse. Het is een toestel dat met een hoge gevoeligheid sporen elementen kan detecteren en wordt veel gebruikt voor analyses van waterige monsters waarin men metalen wil bepalen.

ICP-MS staat voor inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie. Bij deze techniek wordt het analiet met behulp van een verstuiver omgezet in een aerosol. Daarna wordt de aerosol door het draaggas in het plasma gebracht. In het plasma wordt het analiet dan omgezet in ionen. De ionen worden door een massa spectrometer aangezogen en met een quadropool selectief gescheiden op basis van massa ladingsverhouding. Een elektronmultiplier detector detecteert dan de impact. De hoogte van de bekomen massapieak is een maat voor de concentratie. (Thomas, 2001)

Het probleem bij fosfor bepaling met ICP-MS is dat fosfor een mono isotopisch element is met als massagetal 31 en het dus enkel maar op deze massa ladingsverhouding te meten is. Indien er dus ionen met dezelfde massa ontstaan in de ionisatie stap zal dit voor interferentie zorgen. Door het mono isotopisch karakter kan er dus ook niet uitgeweken worden naar een andere isotoop piek en is de meting niet betrouwbaar. De ionen die interfereren zijn moleculair en zijn dus ook groter dan de fosfor ionen. Met behulp van een botsing/reactiecel zou de interferentie kunnen dalen en zelfs bijna volledig weggewerkt kunnen worden. De werking van de verschillende onderdelen van het toestel worden verder besproken.

Door gebruik te maken van de botsing en reactie cel en dan vooral met zuurstofgas als reactie gas, wordt er geprobeerd om de ontstane fosfor ionen om te zetten in fosfor oxide ionen. Deze worden dan gemeten op een andere massa ladingsverhouding nl. 47. De werking van een botsing en reactie cel word later besproken bij de bespreking van de verschillende onderdelen in paragraaf 1.1.8

1.1.2 Verstuiver

Een concentrische verstuiver uit kunststof werd gebruikt. Hierbij wordt het monster door een capillair gepompt waarbij het capillair zich in een buis bevindt. Door deze buis stroomt argon en op het einde als de buis vernauwt zal het gas sneller gaan stromen en door het Venturi effect het monster aanzuigen uit het capillair. Hierdoor wordt een aerosol gevormd. De verstuiver bevindt zich in de verstuiverkamer. (Thomas, 2001)

1.1.3 Verstuiverkamer

De verstuiverkamer dient om de grotere druppels uit het aerosol te filteren. De grotere druppels hebben weinig aanleiding tot ionisatie en moeten daarom afgescheiden worden zodat enkel de kleinste druppels in de plasma toorts terecht komen. Kleinere druppels zullen immers makkelijker desolvateren, atomiseren en uiteindelijk ioniseren. Grotere druppels koelen het plasma ook sterk af waardoor de energie die geleverd wordt voor de ionisatie ook daalt. Dit zorgt dan weer in een daling van de ionisatie graad. (Thomas, 2001)

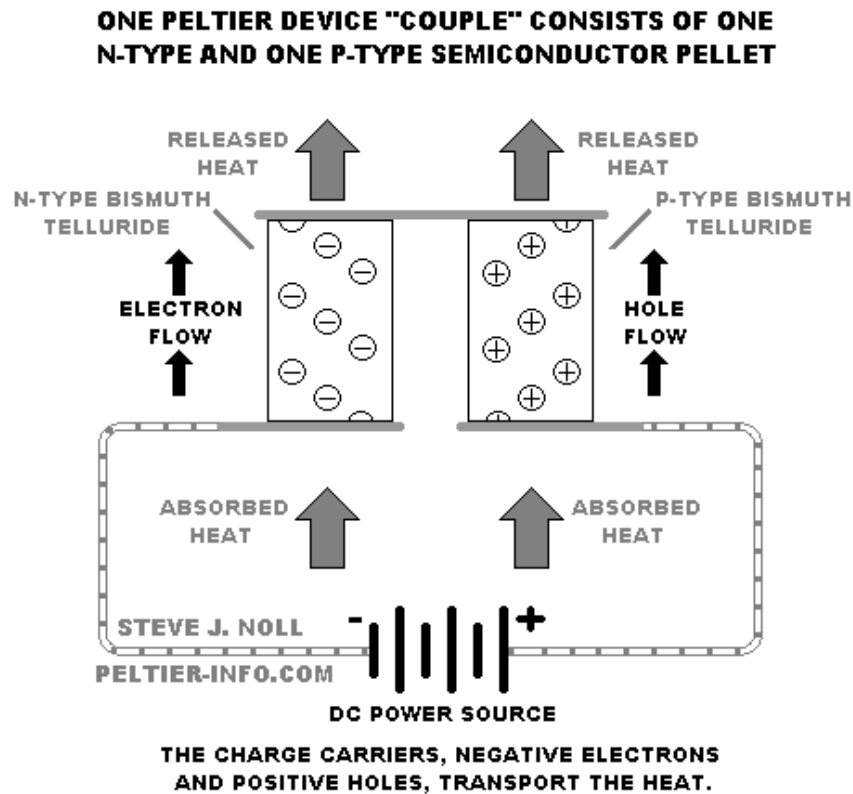
De gebruikte verstuiverkamer is een cyclonic spray chamber (figuur 1). Door de centrifugale kracht worden de zwaardere druppels tegen de wand geslingerd en afgevoerd naar de waste. De lichtere druppels kunnen wel de centrale opening bereiken en dus verder gevoerd worden in het toestel. De verstuiverkamer wordt gekoeld met een peltier koelsysteem. Dit wordt toegepast om een goede signaal stabiliteit te bekomen. Cyclonische verstuiverkamers hebben als belangrijkste voordelen dat er weinig kans is tot het agglomereren van kleinere druppels tot grotere, en dat het aerosol homogener is dan bij veel andere soorten verstuiverkamers. Bovendien is de efficiëntie van cyclonische verstuiverkamers ook hogere dan bij de meeste andere kamers. (Elemental Scientific, 1999)



Figuur 1. Cyclonic spray chamber (Elemental Scientific, 1999)

1.1.4 Peltier koeler

Een peltier koeler werkt volgens het peltier effect, dit is een thermo elektrisch effect waarbij een stroom wordt aangelegd over een halfgeleider (Figuur 2). Deze stroom zorgt voor een warmte stroom waardoor aan een uiteinde van de halfgeleider warmte wordt afgegeven en aan het ander warmte wordt geabsorbeerd. Hierdoor wordt er gekoeld. (Rouse, 2008)



Figuur 2. principe van een peltier koeler (www.arage24.com)

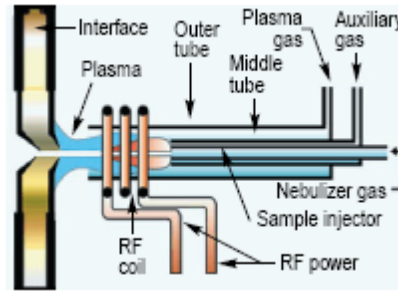
1.1.5 Plasma toorts

Een plasma is een geïoniseerd gas waarbij de netto lading gelijk is aan nul. Het bestaat uit een mengsel van ionen, atomen en elektronen. De energie die gebruikt wordt om het gas geïoniseerd te houden is afkomstig van een koperen spoel waarover een hoogfrequente wisselstroom wordt gestuurd. Hierdoor wordt een magnetisch veld opgewekt dat het plasma in stand houdt. Het veld laat de elektronen in een cirkelvormige baan bewegen waardoor er botsingen ontstaan tussen Argon atomen en elektronen. Hierdoor wordt ionisatie in stand gehouden en dus ook het plasma.

De toorts bestaat uit drie concentrische kwartsbuizen (Figuur 3). Door de buitenste buis stroomt argon, dit dient om het plasma in stand te houden en om de omgeving te isoleren van het hete plasma. Door de 2^{de} buis stroomt ook argon en door dit debiet te regelen kan de positie van het plasma aangepast worden. Door de centrale buis stroomt de aerosol, de buis vernauwt op het einde tot een capillair en zorgt dus voor een hoge stroomsnelheid van de aerosol. Door de hoge snelheid wordt het plasma doorboord en stroomt de aerosol door een iets koeler kanaal omgeven door heet plasma.

Het plasma moet eerst worden aangestoken omdat gas op zich een slechte geleider is. Aansteken gebeurt door een Tesla ontleding. Hierbij wordt een spanning aangelegd tussen twee elektrodes in een gasmedium, als de spanning dan groter wordt dan de doorslagspanning van het gasmedium zal een vonk ontstaan. De ontleding zorgt voor een ionisatie van een gedeelte van het gas. Het gedeeltelijk geïoniseerde gas neemt dan energie over van het wisselende magnetische veld en zo ontstaat het plasma.

Doordat het analyet een relatief lange tijd in de hete zone verblijft, zal het bijna volledig ioniseren. (Thomas, 2001)



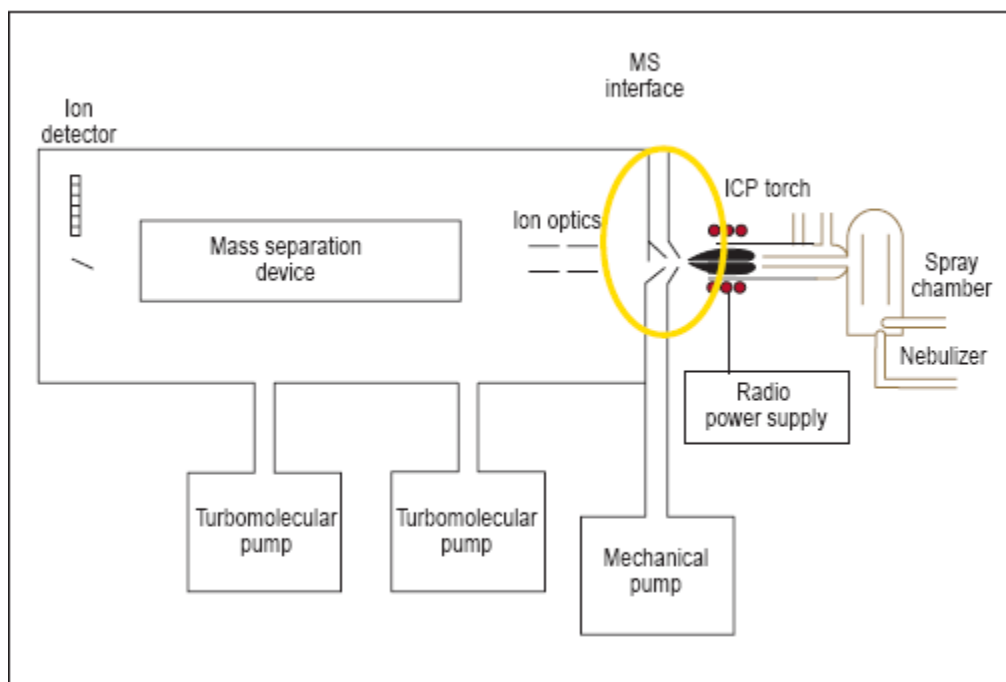
Figuur 3. Plasma toorts en radiofrequente spoel (Thomas, 2001)

1.1.6 Interface

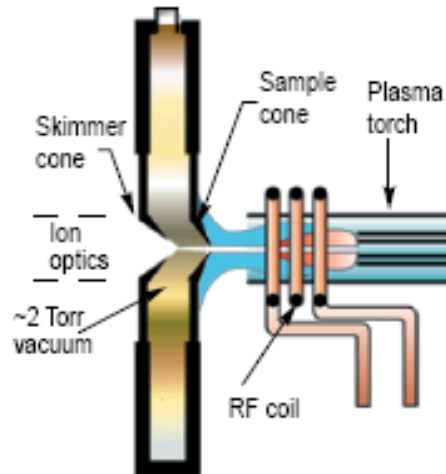
Na de plasma toorts volgt de interface. Deze dient om de overgang van de ionen naar de massa spectrometer te begeleiden en de overgang efficiënt, consistent en elektrisch neutraal te laten gebeuren. Dit is nodig omdat het plasma zich op atmosferische druk bevindt en de massa spectrometer op een heel hoog vacuüm van 10^{-7} à 10^{-6} mBar. (Thomas, 2001)

De interface bevindt zich tussen 2 kegels met een kleine opening in het midden (

Figuur 4). Tussen de twee kegels wordt een licht vacuüm gehouden met een vacuümpomp. Hierdoor worden de gevormde ionen aangezogen. De eerste kegel is relatief stomp en heeft een redelijk grote opening. De volgende kegel heeft een kleinere opening en is meestal ook scherper. Achter deze kegel heerst het hoge vacuüm van de massa spectrometer (Figuur 5). Door de grote hitte van het plasma zouden de kegels beschadigd kunnen worden, om dit tegen te gaan wordt de mantel van de interface gekoeld met water. De eerste kegel wordt meestal aangeduid als sample cone en de tweede als skimmer cone.



Figuur 4. Plaats van interface (Thomas, 2001)



Figuur 5. Interface (Thomas, 2001)

1.1.7 Ionenlenzen

In de ionenlenzen heerst een hoog vacuüm. De ionenlenzen hebben de functie om eenwaardige ionen te scheiden van neutrale deeltjes en fotonen enerzijds en om de ionen bundel te focuseren naar de quadropool.

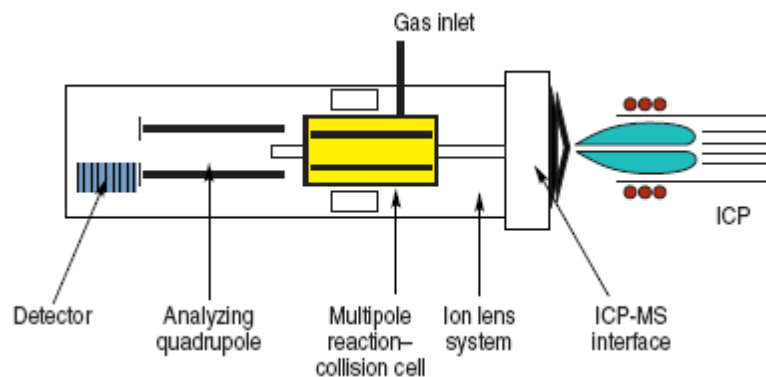
De ionen worden na de skimmer cone gefocuseerd tot een smalle bundel met behulp van verschillende soorten elektrostatische lenzen. Daarna wordt een stoplens geplaatst. Deze buigt de ionenstroom rondom zichzelf in de quadropool en de niet ionaire deeltjes botsen op de stoplens. (Wijnen, 2009)

De lenzen bestaan uit elektrisch geleidend materiaal. Door een spanning aan te brengen op de lenzen ontstaat een elektrostatische spanning die ervoor zorgt dat geleidende deeltjes, hier de ionen, zich volgens een bepaalde zin gaan bewegen. Ze zorgen er ook voor dat de ionen zich focuseren. (Thomas, 2001)

1.1.8 Botsingscel (CCT)

Na het focuseren van de ionen volgt de botsingscel (

Figuur 6) ook wel Collision Cell Technology (CCT) genoemd. Deze dient om interferenties van moleculaire ionen te vermijden. De ionen komen uit de lenzen sector in een sector met een multipool, in deze sector kan gas gedoseerd toegevoegd worden waarmee de ionenstraal dan botst en/of reageert. De multipool dient om de ionen gefocust te houden. Hij staat dan wel enkel in de radiofrequente modus. Hierdoor wordt het massa scheidend effect van de multipool niet benut maar worden de ionen gefocuseerd gehouden. Indien het gas een inert gas is volgt er enkel een botsing, indien het gas een reactief gas is volgt er een reactie. (Thomas, 2002)



Figuur 6. Botsings/reactie cel (Thomas, 2002)

In de cel volgt dan een scheiding. Deze kan op basis van massa en op basis van kinetische energie van het ion. De scheiding op basis van kinetische energie zorgt ervoor dat enkel de ionen met de juiste snelheid en dus de juiste kinetische energie passeren. Concreet wordt dit gerealiseerd door een energiebarrière in de vorm van een spanningsverschil van 3V aan te leggen tussen de cel en de quadrupool. Enkel ionen met voldoende kinetische energie kunnen deze barrière overwinnen en gaan verder naar de quadrupool.

Mono atomaire ionen zijn kleiner en zullen dus minder botsen dan grotere moleculaire ionen omdat de kans op botsingen kleiner wordt in functie van de grootte van het ion. Daardoor behouden mono atomaire ionen een hogere kinetische energie dan de moleculaire ionen. (Thomas, 2002)

Het gebruik van de botsings/reactiecel brengt een aanzienlijke daling van de gevoeligheid met zich mee. Die daling is groter naarmate de massa van het ion daalt. Het gebruik van CCT moet dan ook geval per geval beoordeeld worden.

1.1.9 Quadrupool massa spectrometer

De quadrupool dient om de gevormde ionen te scheiden op basis van hun massa over lading. Een quadrupool bestaat uit vier staven waarop zowel gelijkspanning als een radiofrequente spanning kan worden aangebracht. Door een combinatie van de radiofrequente en gelijkstroomspanning worden de ionen die door de quadrupool passeren in een golfbeweging gebracht. Deze golfbeweging is specifiek voor elke massa ladings verhouding en daardoor zullen enkel de ionen met de juiste massa ladingsverhouding doorgelaten worden. De andere ionen worden opgeslorpt door de staven of uitgestoten tussen de staven door.

Door de spanning snel te laten veranderen kunnen er op korte tijd veel ionen met

verschillende massa ladingsverhouding passeren en kan dus een volledig massa spectrum opgenomen worden. (Vreysen, 2011)

1.1.10 Detector

Een elektron multiplier detector wordt gebruikt. De ionen vallen in op de detector en slaan daar secundaire elektronen los. Het oppervlak waar de ionen op inslaan is de kathode. Tussen de kathode en de anode staan een tiental dynodes waarop de elektronen inslaan. Dit zorgt voor het losslaan van weer meer elektronen die verder aangetrokken worden door de volgende dynode door het onderlinge spanningsverschil tussen de dynodes. Als de waterval van elektronen uiteindelijk de anode bereikt zijn er genoeg elektronen zodat de computer de stroom kan registreren. Des te meer inslagen van ionen er zijn op de kathode, des te groter de stroom zal zijn. (SGE Analytical Science Pty Ltd)

1.1.11 Analyse- sequentie en methode

De analyse met de ICP-MS wordt steeds vooraf gegaan door het opstellen van een kalibratie curve voor de te bepalen elementen. De curve wordt opgesteld aan de hand van een reeks standaarden aangemaakt uit een mono element standaard (M.E.S). Naast het te analyseren element wordt er altijd een interne standaard (IS) gemeten. Dit moet een element/isotoop zijn dat zelf niet in de standaarden of monsters aanwezig is en interferentievrij kan worden gemeten. Een IS wordt gebruikt om te corrigeren voor matrixeffecten, ionisatie effecten, verstuiwer effecten, instrumentele drift en transport effecten. Een IS wordt gekozen aan de hand van volgende criteria het element mag niet aanwezig zijn in het monster, de massa ladingsverhouding ligt kort bij die van het analiet, de ionisatie potentiaal ligt dicht bij die van het analiet en een hoge intensiteit van het signaal. Na de kalibratie worden enkele blanco's en Quality Control (QC) standaarden gemeten. De QC standaard is een onafhankelijke standaard die gebruikt wordt ter verificatie van de kalibratie. Daarna kan overgegaan worden tot de meting van de monsters. De concentratie aan het onderzochte element of elementen kan vanuit de kalibratie curve rechtstreeks berekend worden door de computer. Bij metingen van veel monsters is het aangewezen om na elke vijf monsters opnieuw een standaard en een blanco te meten.

1.2 Totale stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer

1.2.1 Inleiding

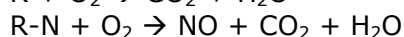
Stikstof komt in verschillende vormen voor in waterige monsters. Als nitraat, nitriet ammoniakale en organische verbindingen. Deze verbindingen vormen samen met Stikstofgas de stikstofcyclus. Nitraat is een essentieel nutriënt voor veel autotrofen. Doordat alle stikstof zich in de stikstof cyclus bevindt zijn de andere soorten stikstofverbindingen biochemisch omzetbaar in nitraat. Industrie en landbouw dragen ook bij tot de aanwezigheid van stikstof in waters. Door zijn belang voor het milieu is het aangewezen om totale stikstof te kunnen bepalen in waterige monsters. Er zijn dan ook verscheidene methodes waaronder de bepaling met de IL550 TOC-TN Analyzer. (Eaton, Clesceri, Rice, & Greenberg, 2005) Het voordeel van de Analyzer is dat de methode weinig voorbereidend werk vraagt.

1.2.2 Opbouw en werking toestel

De analyzer wordt voornamelijk gebruikt om totale organische koolstof te meten maar bevat ook een module om totale stikstof te meten. Dit kan omdat de methode van de meting grotendeels dezelfde is, enkel de detector verschilt. Totale stikstof meten kan interessant zijn voor waterige monsters omdat verschillende stikstof verbindingen een invloed hebben op de kwaliteit van waters.

Het toestel bestaat uit een oven, een total inorganic carbon condensor oftewel TIC-condensor, twee water traps, een halogeen trap, een serie van detectors en een flow meter. Dit alles is gekoppeld aan een PC waarop besturingssoftware is geïnstalleerd. De TIC condensor is ook nog gekoppeld aan een Fosforzuur reservoir met pomp en een condensaat pomp die afval afvoert.

In het oven compartiment wordt 100µL staal ingebracht en omgezet naar NO. Met volgende reacties die op gaan.



Waarbij R de organische component is. Ook niet organische stikstof verbindingen worden met O₂ en de katalysator omgezet naar NO. (Lachat instruments, 2005)

1.2.2.1 Oven

De oven heeft als doel om de temperatuur tot op 800°C te brengen en te houden. Hierdoor gaat de oxidatie snel en vlot. 100 µL staal wordt met behulp van een spuit geïnjecteerd in het midden van de oven in een kwartse reactorbuis. De reactorbuis is gepakt met een platina katalysator. Door deze buis stroomt een draaggas. Dit gas is O₂ en dient ook als oxidator. De oven zelf is een mantel oven. (Lachat instruments, 2005)

1.2.2.2 TIC condensor

Deze dient om het ontstane gas te scheiden van water en om indien er TOC gemeten wordt de anorganische koolstof verbindingen te digesteren. Bij de TN meting heeft deze weinig invloed behalve dan dat op het einde een koeling geplaatst is die het gas droogt en grote hoeveelheden water uit het gas haalt. (Lachat instruments, 2005)

1.2.2.3 Water trap

De twee water traps houden water tegen zodat dit niet tot aan de detector komt. De eerste trap houdt aerosolen tegen, de volgende houdt stijgend water tegen. (Lachat instruments, 2005)

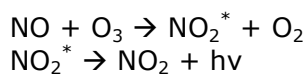
1.2.2.4 Halogeen trap

De halogeen trap is een glazen buis gevuld met Koperen en bronzen wol. Deze houden andere interferenties die nog aanwezig zijn in het gas, meestal onder de vorm van halogenen, tegen. De bronzen wol dient als indicator. Indien deze te sterk verkleurd moet de trap vervangen worden. (Lachat instruments, 2005)

1.2.2.5 Detectors

Met behulp van een ozon generator wordt het gevormde NO omgezet naar NO₂ in een energetisch ongunstige vorm. Door het terugvallen van NO₂ naar zijn energetisch gunstigste vorm zal er licht uitgezonden worden. De hoeveelheid fotonen is recht evenredig aan het aantal mol N. Het licht wordt gemeten met een fotomultiplier die de fotonen omzet in stroom. (Lachat instruments, 2005)

De reactie die opgaat in de detector is als volgt:



(CLD principles, 2013)

1.2.3 Analyse

Een kalibratiereeks wordt aangemaakt met standaard oplossingen. Deze word daarna in de autosampler gebracht en de software voert de kalibratie zelf uit. Deze kalibratie kan zo nodig nog aangepast worden in de software.

De kalibratie voor TN is langere tijd bruikbaar en wordt in principe gebruikt tot aan de hand van controles wordt vastgesteld dat er opnieuw moet worden gekalibreerd.

Daarom moet er bij het begin van een nieuwe meting steeds een QC standaard en een blanco worden gemeten. Enkel indien beide voldoen aan vastgelegde criteria wordt de meting verder gezet. De meting van standaard en blanco worden tijdens de meting na 5 monsters herhaald om signaaldrift en geheugeneffecten op te sporen.

2 METHODE

2.1 Fosfor bepaling met ICP-MS

2.1.1 Inleiding

Bij de meting van fosfor met ICP-MS doen zich enkele problemen voor. Fosfor is monotopisch op massa 31. Op de massa ladingsverhouding 31 komen interferenties voor die de fosfor bepaling op laag niveau bemoeilijken. Deze interferenties zijn vermoedelijk afkomstig van N,O en H die aanwezig zijn in het aerosol. Deze vormen een NOH^+ ion in het plasma welke dezelfde massa ladingsverhouding heeft als fosfor. Dit leidt tot een hoog en variabel achtergrondsignaal.

De ICP-MS heeft 3 modes: De standaard mode zonder CCT gas, CCT1 en CCT2. De standaard mode is een mode waarbij geen reactie- of botsings-gas wordt ingestuurd. De CCT 1 mode gebruikt wel een gas namelijk een mengsel van H_2 en He, dit is voornamelijk een botsingsgas. Bij CCT 2 wordt O_2 als gas gebruikt, dit is een reactie gas waardoor fosforoxide ionen gevormd worden deze ionen kunnen gemeten worden op massa ladingsverhouding 47 waar geen NOH^+ interferentie kan voorkomen. De CCT 1 en CCT 2 modes zouden het hoge achtergrondsignaal kunnen doen dalen.

Het uiteindelijke doel van deze studie is om een optimalisatie uit te voeren in de verschillende modes (zie Tabel 2.1) voor de bepaling van fosfor met ICP-MS. Daarna wordt een beperkte validatie uitgevoerd zodat de modes kunnen worden vergeleken aan de hand van de prestatiekenmerken. Dat moet toelaten om de beste methode te selecteren om fosfor met ICP-MS te bepalen.

Tabel 2.1. Voorstelling van de verschillende modes en mogelijke problemen

Mode	CCT gas	Mogelijke problemen
Standaard mode	Geen	Hoge gevoeligheid maar tevens hoge achtergrond. Intensiteit van de achtergrond is variabel.
CCT1 mode	He/H_2 (93%/7%)	Achtergrond is laag maar gevoeligheid ook.
CCT2 mode	O_2 (100%)	Vorming van PO die gemeten wordt op massa ladingsverhouding 47 Nieuwe mogelijke interferenties Geschikte interne standaard

In de optimalisatie werd gezocht naar oplossingen voor de problemen die vermeld staan in bovenstaande tabel. Dit omvat het aanpassen van de instellingen (lenzen, CCT gassen, energiebarrière) in de 3 modes alsook het zoeken van een geschikte IS.

Het aanpassen van de instellingen heeft voornamelijk tot doel om de ruis/signaal verhouding te verbeteren. De ruis heeft betrekking op de intensiteit van het achtergrondsignaal en het signaal op de gevoeligheid. Het verlagen van deze ratio houdt een verbetering van het detecterend vermogen in.

Alle aangemaakte oplossingen voor standaarden zijn afkomstig uit M.E.S. Uit deze standaarden worden alle verdunningen van fosfor en kandidaat IS aangemaakt. Er wordt ook steeds gebruik gemaakt van MiliQ (MQ) water. Dit is ultra puur water. Er

werd ook steeds gewerkt met HNO_3 trace metal grade (T.M.). er wordt ook steeds gewerkt in plastic recipiënten van ofwel 10 ml ofwel 50 ml.

Elke meting van een monster bestaat uit tien runs waarvan de gemiddelde intensiteit dan als de uiteindelijk gemeten intensiteit genomen wordt.

De aanmaak van een kalibratie reeks voor fosfor gebeurt door een 100 ppm tussenverduunning te maken uit een 1000 ppm M.E.S. van fosfor. Uit die tussenverduunning word dan verder verdund in plastic recipiënten van 50ml waarin 1.000ml HNO_3 T.M. zit. De aangemaakte verdunningen voor de kalibratie reeks hebben de volgende concentraties aan fosfor: 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb, 1000 ppb, 2000 ppb, 5000 ppb.

De aanmaak van de blanco die steeds voor de kalibratiereeks gemeten wordt gebeurt door 49.00 ml MQ water in een recipiënt van 50 ml te brengen. Er wordt daarna aangelengd met 1.000 ml HNO_3 T.M..

De aanmaak van IS of oplossingen van kandidaat IS gebeurt door uit een M.E.S van de IS van 1000 ppm een tussenverduunning aan te maken van 10 ppm. Vanuit die tussenverduunning wordt dan een nieuwe verdunning aangemaakt door 0.100 ml van de tussenverduunning in een recipiënt van 50 ml te brengen en aan te vullen met 48.90 ml MQ water en 1.000 ml HNO_3 T.M..

2.1.2 Optimalisatie standaard mode

In standaard mode wordt gewerkt met instellingen die voor het hele massagebied een goede gevoeligheid garandeert. Dagelijks wordt aan de hand van een performance test gecontroleerd of de specificaties van de fabrikant qua gevoeligheid worden gehaald. Aan de instellingen van standaard mode is niets veranderd.

Als IS kan gebruik worden gemaakt van de elementen die klassiek gebruikt worden: Scandium (Sc), Cobalt (Co), Gallium (Ga) en eventueel Rhodium (Rh). Dit zijn elementen die normaal niet aanwezig zijn in monsters en die in standaard mode interferentievrij kunnen worden gemeten. Alleen Scandium heeft in sommige gevallen last van interferenties maar door op voldoende hoog niveau te meten blijft de invloed beperkt. Aangezien scandium (mono-isotopisch op massa 45) het kleinste massaverschil met fosfor (massa 31) heeft; krijgt scandium in principe de voorkeur. Uit ervaring is echter gebleken dat het gebruik van een tweede (reserve) IS naast scandium toch aan te bevelen is.

2.1.3 Optimalisatie CCT 1 mode

De CCT 1 mode is normaal geoptimaliseerd voor elementen met een massa ladingsverhouding van 40 tot en met 80. Dit is het massagebied waar veel matrixgebonden interferenties voorkomen al dan niet in combinatie met Ar. Dit is dan ook het gebied waar het gebruik van CCT 1 mode interessant is. Deze instellingen resulteren in een verlaagde gevoeligheid op massa ladingsverhouding 31 waarop fosfor gemeten wordt. De ruis/signaal verhouding met deze instellingen is nagenoeg dezelfde als deze van standaard mode dus er is geen winst door het gebruik van CCT 1 mode. Uit experimenten die vroeger reeds werden uitgevoerd is ook gebleken dat het achtergrondsignaal varieert in functie van het stikstofgehalte van de monsters. Daarom werd het gasdebiet specifiek aangepast voor de massa ladingsverhouding van fosfor.

2.1.3.1 Optimalisatie gasdebiet CCT 1 gas

Om het optimale debiet van het CCT gas te bepalen werd bij verschillende CCT gasdebieten de achtergrondintensiteit en de gevoeligheid op massa ladingsverhouding 31 bepaald. Aan de hand van deze gegevens kan de optimale ruis/signaal verhouding worden bepaald.

Een blanco wordt aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 2.1.1. Een fosforstandaard wordt aangemaakt door vanuit een 1000 ppm M.E.S van fosfor een 100 ppm tussenverdunding aan te maken. De tussenverdunding werd dan verder verdund tot 1000 ppb door 0.500 ml in 48.50 ml MQ water te brengen en aan te vullen met 1.000 ml HNO₃ T.M..

De blanco wordt gemeten afgewisseld met de standaard. Drie parameters worden gevolgd en genoteerd. De parameters zijn: het CCT gasdebiet, de achtergrondintensiteit en de gevoeligheid. Het gasdebiet wordt door de analist zelf bepaald. Het achtergrondsignaal (A) is de intensiteit die de detector meet bij de blanco. De gevoeligheid (G) wordt berekend aan de hand van de rechte die loopt tussen de intensiteit van de blanco en de intensiteit van de 1000 ppb standaard. Als de intensiteit uitgezet wordt in functie van de concentratie fosfor. De afgeleide van die rechte is gelijk aan de gevoeligheid en wordt door de computer berekend. Het gasdebiet wordt in stappen van 0.25 ml/min aangepast van 0 tot 4.8 ml/min. Bij elke stap worden de drie parameters genoteerd.

Het ideale gasdebiet kan op twee manieren worden bepaald: De verhouding tussen het achtergrondsignaal en de gevoeligheid kan bepaald worden of de verhouding tussen het achtergrondsignaal en het kwadraat van de gevoeligheid kan bepaald worden. Waarbij de laatste meer invloed heeft van de gevoeligheid (formules (1) en (2)). De verhoudingen worden hier verder ratio's genoemd. De ratio's worden voor elk debiet apart berekend. De ratio's zijn best zo laag mogelijk omdat hierbij het efficiëntst gemeten kan worden.

$$\frac{A}{G} = R \quad (1)$$

$$\frac{A}{G^2} = R' \quad (2)$$

Waarbij:

- A = Achtergrondsignaal
- G = Gevoeligheid
- R(') = Ratio(')

Door beide reeksen ratio's uit te zetten tegenover het CCT gasdebiet in grafiek kunnen de minima bepaald worden. Het minimum geeft aan met welk CCT gasdebiet het best gemeten kan worden om de optimale ruis/signaal verhouding te handhaven.

2.1.3.2 Interne standaard

Als IS in CCT1 mode werden dezelfde elementen gebruikt als voor standaard mode. Voor scandium werd ook hier steeds een reserve IS voorzien.

2.1.4 Optimalisatie CCT 2

Bij de CCT 2 mode worden door het gebruik van zuurstofgas in de CCT cel oxides gevormd. De affiniteit voor reactie met zuurstof is echter niet voor alle elementen dezelfde. Fosfor heeft een hoge affiniteit en vormt dus gemakkelijk oxides. Aangezien het hoofdisotoop van zuurstof (99.6%) massa 16 heeft, kunnen deze oxides gemeten worden 16 massa-eenheden hoger dan het analiet zelf. Voor fosfor is dat dus op massa ladingsverhouding 47. Op deze massa ladingsverhouding heeft titanium echter ook een isotoop (^{47}Ti , 7.3%) dat mogelijk voor interferentie kan zorgen tenzij titanium zelf een hoge affiniteit heeft voor zuurstof.

Dezelfde problemen kunnen zich voordoen bij de IS. Door gebruik van zuurstof ontstaan een reeks nieuwe potentiële interferenties die normaal (in standaard en CCT1 mode) niet of slechts beperkt optreden.

Bij CCT 2 mode is het de bedoeling om moleculaire ionen te vormen en deze te meten. De instellingen van de CCT cel en quadropool worden zodanig ingesteld dat de energiebarrière wordt omgedraaid waardoor alle ionen (ook de moleculaire) worden aangetrokken tot de quadropool.

Dat is echter in tegenstelling met de andere modes waar de moleculaire ionen zoveel mogelijk geëlimineerd worden. Dat betekent ook dat alle gebruikelijke interferenties uit de andere modes ook nu nadrukkelijker aanwezig zullen zijn.

2.1.4.1 Optimalisatie gasdebiet CCT 2 gas

Een fosfor oplossing werd aangemaakt vanuit een M.E.S. van fosfor van 1000ppm. 0.25 ml M.E.S van fosfor werd in 48.75ml MQ water gebracht en 1.00 ml HNO_3 werd toegevoegd. Hierdoor werd een fosfor standaard verkregen van 5 ppm in 2% HNO_3 T.M.

Deze oplossing werd continu gemeten en het gasdebiet werd aangepast van hoog naar laag. De intensiteit van het signaal werd gevolgd in functie van het gasdebiet.

2.1.4.2 Keuze van interne standaard

De IS hoefde voor de andere methodes niet opnieuw gekozen worden omdat de vorming van oxides en andere moleculaire ionen degen zijn die interfereren met de IS. Deze werden net geweerd in de andere modes en kwamen daar dus ook zo goed als niet voor.

De mogelijke IS (Tabel 2.2) werden vooraf bepaald met volgende criteria: Het element mag niet aanwezig zijn in het monster, de massa ladingsverhouding ligt kort bij die van het analiet, de ionisatie potentiaal ligt dicht bij die van het analiet en een hoge intensiteit van het signaal. Er werd ook rekening gehouden met het feit dat de oxides die mogelijk gevormd worden van de IS niet interfereerden met fosforoxide en andersom. Aangezien de IS best zoveel mogelijk gelijkt op het analiet kunnen de oxides van de gekozen elementen ook dienen als IS.

De kandidaat IS werden daarna getest of ze interferentie ondervonden van verscheidene andere elementen, alsook of hun intensiteit hoog genoeg was. Vooral bij de oxides van de IS zou dit laatste een probleem kunnen worden.

Tabel 2.2 kandidaat IS en mogelijke interferenties

Kandidaat interne standaard met massagetal	Massa/Mogelijke interferenties
Cobalt 59	59/CaO ⁺ (CCT2)
Scandium 45	45 / COOH, SiO ⁺
Vanadium 51	51 / CIN ⁺ , ClO ⁺
Gallium 69	69/ClO ₂ ⁺ (CCT2)
Cobalt oxide 75	75/ArCl ⁺
Scandium oxide 61	Ni ⁺
Vanadium oxide 67	67/Zn ⁺ , ClO ₂ ⁺
Gallium oxide 85	Rb ⁺

In onderstaande tabel (Tabel 2.3) wordt een overzicht gegeven van de matrices die werden gebruikt voor deze test samen met de verdunningsfactor die werd gebruikt. Het betreft monstertypes die representatief zijn voor de meeste analyses met ICP-MS in de dienst Instrumentele Analyse.

Tabel 2.3. Toelichting matrices en gebruikte verdunning.

Naam	Matrix	Verdunning
KWM, RCW, RBCW	Kleiwaters, waters afkomstig uit kleilagen. Vaak sterk belast met humuszuren	10
NaClO ₄	Elutietesten met hoge NaClO ₄ concentraties	10
TP stock, TP (sample)	Grondwater	1 / 10
CW	Cementwaters, waters afkomstig van elutietesten met beton. Zeer sterke anorganische belasting	100

Experiment 1 interne standaarden

Er werd vanuit een M.E.S van fosfor van 1000 ppm een tussenverdunning aangemaakt van 100 ppm. Vanuit die tussen verdunning werd dan vervolgens een verdunningsreeks aangemaakt van 100 pbb, 200 ppb, 500 ppb, 1000 ppb, 2000 ppb en 5000 ppb in 2% HNO₃ T.M. in plastic recipiënten van 50 ml. Deze reeks dient als kalibratiereeks. Ook een blanco werd aangemaakt. De blanco is een 2% HNO₃ T.M. oplossing. Een IS oplossing werd bereid van scandium en cobalt. Vanuit een M.E.S van scandium van 1000 ppm werd een tussenverdunning aangemaakt van 100 ppm.

Hetzelfde werd gedaan vanuit een cobalt M.E.S. Van de twee tussen oplossingen werd van elk 0.100 ml in 48.80 ml MQ water gebracht en 1.00 ml HNO₃ T.M. werd toegevoegd. Hierdoor wordt een oplossing van 20 ppb scandium en 20 ppb cobalt in 2% HNO₃ bekomen. De matrix oplossingen werden gemeten in de verdunning beschreven in Tabel 2.3

Eerst werd de kalibratiereeks gemeten, voorafgegaan door een spoelmeting, oftewel rinse, en een blanco. Daarna werden de matrix oplossingen gemeten. Na vijf matrix oplossingen werd opnieuw een kalibratiestandaard gemeten om de signaaldrift op te volgen. De gemeten kalibratiestandaard was die van 1000 ppb. Er werd steeds gemeten in de CCT 2 mode.

Door de relatieve intensiteit van de IS tijdens de meting van de matrixoplossingen te volgen kan er bepaald worden of de IS geschikt is voor de meting. Theoretisch gezien zou de IS steeds een relatieve intensiteit van 100% moeten halen. Door echter matrixeffecten, ionisatie effecten, verstuiver effecten, instrumentele drift en transport effecten kan de IS afwijken. Ook door interferenties van andere elementen kan de standaard afwijken. De afwijkingen afkomstig van interferenties zijn doorgaans veel groter.

De afwijking tegenover de theoretische 100% intensiteit kan worden weergegeven in de vorm van residuals. Een residual is het verschil van de gemeten relatieve intensiteit (I_{RM}) en de theoretisch waarde van die relatieve intensiteit (I_{RT}) nl. 100%.

$$I_{RM} - I_{RT} = \text{Residual} \quad (3)$$

Deze residuals kunnen in grafiek worden gezet in functie van de matrix waarin ze gemeten zijn. Hierdoor kan er een beeld gevormd worden van de grootte van de afwijkingen op de IS.

Experiment 2 interne standaarden

Bij vanadium en gallium kan chloor een interfererend element zijn. Daarom wordt de lijst met matrices aangevuld met twee HCl oplossingen. 1.000 ml HCl T.M. werd aangelengd tot 10 ml. Deze oplossing werd HCl V10 genoemd. 0.100 ml HCl T.M. werd aangelengd tot 10 ml. Deze oplossing werd HCl V100 genoemd. De oplossingen voor de IS werden vanuit een M.E.S. van 1000 ppm op dezelfde manier aangemaakt als in experiment 1.

De meting werd hetzelfde uitgevoerd als in experiment 1. Behalve dat de meting van de niet oxides gebeurde in de CCT 1 mode. Bij metingen van andere elementen werden vanadium en gallium ook geïnterfereerd door chloor ionen. Aangezien het gasdebiet voor de CCT 1 mode is aangepast zouden deze interferenties hier sterker voor de dag kunnen komen. Interferenties van moleculaire ionen worden in CCT 1 mode voor een groot deel geblokkeerd. De moleculaire ionen worden gestimuleerd in de CCT 2 mode dus als er in de CCT 1 mode al sprake was van interferentie van chlooroxides (Tabel 2.2) dan is deze in de CCT 2 mode ook zeker aanwezig aangezien daar de vorming en migratie van chlooroxides nog extra bevorderd wordt. De onverdunde TP matrix werd niet meer gebruikt.

Ook hier werd de relatieve intensiteit gevolgd tijdens de meting. De residuals werden berekend met formule (3) en uitgezet op grafiek. Dit geeft de mogelijkheid om afwijkingen op de IS op te sporen.

Experiment 3 interne standaarden

De interferentie van chlooroxides op gallium als IS (Tabel 2.2) werd vergeleken tussen de CCT 1 en CCT 2 mode om de geschiktheid van gallium in de CCT 2 mode te kunnen aantonen in aanwezigheid van chloor ionen. De argonchloride interferentie op cobaltoxide (Tabel 2.2) werd ook onderzocht.

0.500 ml HCl T.M. werd toegevoegd aan 49.50 ml MQ water. 1.000 ml HCl T.M. werd toegevoegd aan 49.00 ml MQ water. Deze twee oplossingen werden respectievelijk HCl 1% en HCl 2% genoemd.

Ook een blanco werd aangemaakt zoals in paragraaf 2.1.1 beschreven is.

Een tussenverdunding van de 1000 ppm M.E.S van zowel cobalt als gallium werd aangemaakt door 0.100 ml aan te lengen met 9.90ml MQ water.

De IS oplossing werd bereid door uit de aangemaakte tussenverdundingen van gallium en cobalt 0.100 ml in eenzelfde plastic recipiënt te brengen van 50 ml en aan te lengen met 48.80 ml MQ water en 1.000 ml HNO₃ T.M..

Eerst werd de blanco vier maal gemeten, gevolgd door de HCl 1% oplossing. Daarna werd de blanco nogmaals drie maal gemeten, gevolgd door de HCl 2% oplossing waarna nog een maal de blanco werd gemeten. Alle oplossingen werden gemeten in de CCT 1 en de CCT 2 modes. Cobaltoxide kan enkel gevolgd worden in de CCT 2 mode, gallium werd in beide modes gevolgd.

De residuals van de gallium IS werden berekend aan de hand van formule (3). Deze werden uitgezet op grafiek in functie van de oplossing waarin gemeten werd, beide modes naast elkaar zodat een vergelijking mogelijk was. Als de CCT 2 mode grotere residuals had bij de HCl oplossingen dan de CCT 1 mode dan werd het vermoeden dat de interferentie van chloor voor gallium groter is in de CCT 2 mode bevestigd. De residuals van cobaltoxide werden ook berekend met formule (3) en uitgezet op grafiek in functie van de oplossing waarin gemeten werd. Indien de residuals groter waren voor de HCl oplossingen dan ondervond cobaltoxide interferentie van het argonchloride ion.

Experiment 4 interne standaarden

De interferentie van het calciumoxide ion op cobalt als IS werd bepaald door calcium oplossingen te meten met cobalt en cobaltoxide als IS. Aangezien cobaltoxide geen interferentie ondervindt van het calciumoxide ion is het een goede referentie. Indien calcium oxides vormt in de CCT 2 mode zou er een duidelijke verhoging zichtbaar moeten zijn in de residuals van de relatieve intensiteit van de cobalt IS tijdens de meting van calcium oplossingen.

De calcium oplossingen werden aangemaakt vanuit een calcium M.E.S. van 1000 ppm. Er werd eerst een tussenverdunding aangemaakt van 100ppm. Daarna werd er vanuit de tussenverdunding verdund naar 100 ppb, 250 ppb, 500 ppb, 1000 ppb, 2500 ppb, 5000 ppb, 10 ppm, en 25 ppm. Dit allemaal in 2% HNO₃ T.M. oplossing. Een 2% HNO₃ T.M. oplossing werd als blanco aangemaakt. Vanuit de cobalt tussen oplossing werd een verdunding aangemaakt van 20 ppb om als IS te dienen.

De meting werd als volgt ingedeeld, na de meting van de rinse en de blanco werd de 100 ppb calcium oplossing gemeten. Daarna werd afwisselend een blanco en een calcium oplossing gemeten met de calcium oplossingen in volgorde van oplopende concentratie. Er werd gemeten in CCT 2 mode met zowel een cobalt als cobaltoxide als IS.

Opnieuw werden de residuals van de relatieve intensiteiten van de IS berekend volgens formule (3). De residuals werden uitgezet in functie van de oplossing waarin gemeten werd.

De beide IS werden naast elkaar geplot om zo de mogelijke afwijking van de cobalt IS te zien tegenover de afwijking van de cobaltoxide referentie IS.

2.1.4.3 Geheugen effecten

Geheugeneffecten betekent dat het vorige monster een invloed heeft op de meting van het huidige monster. Meestal wordt dit veroorzaakt door onvoldoende uitspoelen van het analiet uit het monsterinroductiesysteem tussen 2 monsters. Deze test is van belang voor het bepalen van de bovengrens van de kalibratie. Tot nu toe werd telkens een kalibratie opgesteld van 0 tot 5 ppm fosfor. Afhankelijk van de conclusie van deze test moet de bovengrens worden verlaagd of moeten de spoeltijden worden verlengd.

Deze test werd enkel uitgevoerd in CCT2 mode. Er kan verondersteld worden dat de resultaten hiervan in andere modes analoog zijn.

Om geheugen effecten op te sporen wordt een sterk geconcentreerde standaard gemeten gevolgd door enkele blanco's. Als in de blanco's een dalend patroon van het signaal te zien is dan heeft de geconcentreerde standaard een geheugen effect op de daarop volgende blanco's.

Vanuit een M.E.S van fosfor van 1000 ppm wordt een tussenverduunning gemaakt van 100 ppm. Vanuit die tussenverduunning wordt een nieuwe verduunning aangemaakt van 5000 ppb in een 2% HNO₃ T.M. oplossing. Een blanco wordt aangemaakt door 1.000ml HNO₃ T.M. aan te lengen met 49.00 ml MQ water. Ook een cobalt IS wordt aangemaakt door vanuit een 100 ppm tussen verduunning van een 1000 ppm M.E.S een verduunning aan te maken van 20 ppb cobalt. Ook een kalibratiereeks dient aangemaakt te worden zoals beschreven in paragraaf 2.1.1.

De meting wordt uitgevoerd door eerst de rinse en de blanco te meten, gevolgd door de kalibratiereeks. Na de laatste kalibratiestandaard die een concentratie heeft van 5000 ppb wordt de blanco drie maal gemeten waarna opnieuw de 5000 ppb standaard wordt gemeten gevolgd door opnieuw drie blanco's. Deze sequentie wordt nog een maal herhaald zodat er drie maal een sequentie is gemeten bestaande uit een 5000 ppb fosforstandaard gevolgd door drie blanco's.

Door de gemeten fosforoxide concentraties van de 3 blanco's van 1 sequentie naast elkaar op een grafiek te zetten in functie van de blanco waarin ze gemeten werden kan een mogelijke dalende trend in de blanco's gevonden worden. Indien de dalende trend zich voordoet is er sprake van geheugen effecten.

Door niet met de gemiddelde waarde van de blanco's te werken maar met de individuele runs kan er vastgesteld worden wanneer de geheugen effecten uitdoven. Als de dalende trend overgaat in een random spreiding van de blanco's dan is er geen geheugen effect meer aanwezig.

2.1.4.4 Interferentie van titanium op fosforoxide

Aangezien titanium 47 dezelfde massa ladingsverhouding heeft als fosforoxide zou dit element sterk kunnen interfereren. Het voordeel van titanium is dat het verondersteld wordt van gemakkelijk oxides te vormen en dat het een relatief zeldzaam element is. (Horlick & Vaughan, 1986)

Door een fosforstandaard te spiken met verschillende concentraties aan titanium kan er nagegaan worden of het titanium een signaal geeft ter hoogte van de massa ladingsverhouding 47.

Indien titanium geen aanleiding geeft tot interferentie moet telkens de juiste waarde

voor de fosforstandaard worden gevonden. Als de schijnbare fosfor concentratie stijgt bij stijgende titaniumconcentraties dan kan men besluiten dat er interferentie optreedt.

Er werd eerst een kalibratiereeks, een blanco en een cobalt IS aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 2.1.1.

Een 100 ppm tussenverdunding van een 1000 ppm titanium M.E.S. werd aangemaakt. Ook een 100 ppm tussenverdunding van een 1000 ppm fosfor M.E.S. werd aangemaakt. Vanuit de fosfor tussenverdunding wordt 0.500 ml in een recipiënt van 50 ml gepipetteerd, daarna wordt naargelang de beoogde titanium concentratie 0.100 ml, 0.200 ml, 0.500 ml of 1.000 ml titanium tussenverdunding bij gepipetteerd en aangevuld met 1.000 ml HNO₃ T.M. daarna wordt aangelengd tot 50 ml met MQ water. Hierdoor worden volgende titanium spikes bekomen in een 1000 ppb fosforstandaard: 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb en 1000 ppb.

De meting wordt uitgevoerd door na de rinse en de blanco meting de kalibratie reeks te meten, gevolgd door de gespikete fosforstandaarden in volgorde van de toenemende titaniumconcentratie.

De residuals van de spikes worden berekend aan de hand van volgende formule.

$$C_{pm} - C_{pj} = Residual \quad (4)$$

Waarbij:

- C_{pm} = gemeten fosforconcentratie
- C_{pj} = juiste fosforconcentratie

De residuals geven nu een beeld van de afwijking als gevolg van de spikes, als de residuals ongeveer gelijk zijn aan nul en zich random spreiden, is er geen invloed van titanium. Indien ze sterk verschillen van nul is er wel een invloed van titanium. Als de residuals uitgezet worden op grafiek in functie van de concentratie aan titanium die toegevoegd werd kunnen mogelijke effecten vergeleken worden met de titaniumconcentratie en kan de invloed van titanium op de meting van fosforoxides weergegeven worden.

Doordat uit het experiment geen besluit kon getrokken worden werd het volledige experiment een tweede maal uitgevoerd.

2.1.5 Effecten van stikstofhoudende moleculaire ionen

Stikstofhoudende moleculaire ionen hebben een invloed op de meting van fosfor in de standaard en CCT 1 mode en mogelijk ook op de meting van fosfor oxide in de CCT 2 mode. In de standaard mode zorgt de aanwezigheid van NOH⁺ voor de hoge achtergrondintensiteit. In CCT1 mode is deze achtergrond beperkt door het gebruik van botsingsgas. De moleculaire stikstof ionen zijn voor een deel afkomstig van de oplossingen die worden gemeten. Alle oplossingen en verdunningen worden aangemaakt in 2% salpeterzuur om een goede stabiliteit van de meeste metalen te garanderen. Wijzigingen in het stikstofgehalte van monsters (door aanwezigheid van andere stikstofverbindingen) kunnen mogelijk een invloed hebben op de intensiteit van de moleculaire stikstofionen. Om het effect hiervan te onderzoeken werden oplossingen aangemaakt met een stijgende nitraat concentratie en een vaste fosfor concentratie van 1000 ppb. Daarna werd deze gemeten in de 3 modes en grafisch met elkaar vergeleken

Een kalibratie reeks, een blanco en een cobalt IS worden aangemaakt zoals beschreven in de paragraaf 2.1.1.

Vanuit een 100 ppm tussenverdunding van een 1000 ppm M.E.S van fosfor wordt steeds 0.500 ml in 50 ml recipiënten gebracht. Er wordt aangevuld met 49.00 ml, 48.50 ml, 48.00 ml, 47.50 ml, 47.00 ml, 46.50 ml 46.00 ml of 45.50 ml MQ water. Daarbij wordt vervolgens respectievelijk 0.500 ml, 1.000 ml, 1.500 ml, 2.000 ml, 2.500 ml, 3.000 ml, 3.500 ml en 4.000 ml HNO₃ T.M. gebracht. Hierdoor ontstaan 1000 ppb fosforstandaarden gespiket met 1% t.e.m 8% HNO₃ T.M.

Na de meting van de rinse, blanco en kalibratiereeks worden de gespikete monsters gemeten in alle drie de modes.

De gemeten concentraties voor de spikes worden uitgezet voor alle drie de modes in functie van het percentage HNO₃ T.M. dat ze bevatten. Hieruit kunnen mogelijke afwijkingen die de oplopende HNO₃ concentratie teweeg brengen opgespoord worden. Door de grafieken in eenzelfde assenstelsel te zetten kunnen ze ook onderling vergeleken worden.

Om tot een volledige vergelijking te komen werden de verschillende modes ook nog onderworpen aan een beperkte validatie (zie paragraaf 2.1.6)

2.1.6 Validatie

Bij de validatie wordt de methode onderworpen aan een reeks van testen die de mogelijkheden en beperkingen van de methode weerspiegelen. Daartoe worden zogenaamde prestatiekenmerken bepaald. Dat zijn getallen die bepaalde analytische prestaties weergeven. Indien de prestatiekenmerken op dezelfde manier worden bepaald, dan kunnen ze worden gebruikt om analytische methodes te vergelijken.

De voornaamste prestatiekenmerken zijn de juistheid, precisie, bepalingsgrens en detectielimiet. Verder zijn er een aantal kenmerken specifiek voor de kalibratie: lineariteit, gevoeligheid en bovengrens.

2.1.6.1 Kalibratie kenmerken: gevoeligheid en intercept concentratie

Om tot een vergelijking van de drie modes te komen werd in elke mode een kalibratiecurve opgesteld. Uit die kalibratie curve kan dan informatie gehaald worden zoals gevoeligheid en intercept concentratie. De gevoeligheid zou best zo hoog mogelijk zijn omdat dit een invloed heeft op de precisie en reproduceerbaarheid. De intercept concentratie geeft een richtwaarde voor de ruis/signaal verhouding en dus de detectielimiet en de bepalingsgrens dit wil zeggen dat de intercept concentratie best zo laag mogelijk is.

De kalibratiereeks, een blanco en een cobalt IS werden aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 2.1.1.

De kalibratiereeks werd dan in elke mode gemeten met cobalt als IS. In de CCT 2 mode werd zoals steeds het fosforoxide ion gemeten op de massa ladingsverhouding 47. In de andere modes wordt het fosfor ion gemeten op massa ladingsverhouding 31.

Uit de kalibratie curves kunnen dan twee parameters afgeleid worden nl. de gevoeligheid en de intercept concentratie. De gevoeligheid is de afgeleide van de curve, de intercept concentratie is de verhouding van de afsnede tegenover de gevoeligheid. Deze twee parameters worden met elkaar vergeleken tussen de modes om daaruit de mode te kunnen bepalen die de beste ruis/signaal verhouding heeft en de laagste detectielimiet en bepalingsgrens heeft om aan de verwachtingen te voldoen.

2.1.6.2 Lineariteit van de kalibratie

ICP-MS is bij uitstek een techniek met een zeer uitgebreid lineair gebied dat meerdere orde-groottes omvat. Voor de bepaling van fosfor wordt met een relatief klein werkgebied gewerkt. Er kan dus wel verondersteld worden dat de kalibratierechten lineair zijn. Volgende testen moeten deze veronderstellingen bevestigen.

Een uitgebreide fosfor standaard reeks wordt aangemaakt. Om de lineariteit in het gehele gebied te kunnen bepalen werden er meer standaarden aangemaakt met kleinere onderlinge verschillen in concentratie. Er werd gewerkt met stappen van 50 ppb tot aan de standaard van 500ppb van daar werd verder gewerkt met stappen van 500ppb. Er werd gemeten in de 3 modes om zo mogelijk verschillen op te sporen. De residuals zouden dan uitgezet in grafiek een beeld kunnen geven van de lineariteit.

De standaard reeks wordt aangemaakt uit een 100.0 ppm tussenverdunding van een 1000 ppm M.E.S. van fosfor. De 100.0 ppm verdunding wordt nog eens extra verdund tot 5.000 ppm om zo de kleinste standaarden aan te kunnen maken. Vanuit de 100ppm oplossing wordt in recipiënten van 10 ml de verdunding aangemaakt van 5000 ppb tot 500 ppb steeds nadat de juiste hoeveelheid MQ water en 0.200 ml HNO₃ T.M. al is aangebracht in de recipiënten. Vanuit de 5.000 ppm verdunding worden de standaarden van 450 ppb tot 50 ppb aangemaakt, ook telkens nadat de juiste hoeveelheid MQ water en 0.200 ml HNO₃ T.M. al was aangebracht. Zo werd een standaard reeks bekomen van 50 ppb tot 5000 ppb.

De blanco en de cobalt IS werden aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 2.1.1.

Na de rinse en blanco meting werd de standaardreeks gemeten in alle drie de modes.

De gemeten waarden van de standaarden en de blanco worden vergeleken met de juiste berekende waarden. De afwijkingen van de gemeten waarden kunnen worden voorgesteld als residuals. De residuals kunnen berekend worden met formule (4). De residuals worden daarna uitgezet op grafiek in functie van hun juiste berekende fosforconcentratie. Er worden per mode een grafiek opgesteld voor het gebied tussen 0 ppb en 500 ppb en voor het gebied van 500 ppb tot 5000 ppb. Indien de residuals zich random gedragen kan er besloten worden dat de curves lineair zijn. Omdat bij toenemende concentratie de residuals waarschijnlijk groter zullen worden, wordt hiermee geen rekening gehouden in het zoeken van een patroon. Dit is ook de reden dat de twee concentratie gebieden opgesplitst worden. Zo beïnvloeden de grotere residuals van de hogere concentraties het beeld van de residuals van de lagere concentraties niet.

2.1.6.3 Juistheid, precisie, detectielimiet en bepalingsgrens

De juistheid van een analytische methode is de afwijking tussen de gemeten waarde en de juiste waarde. Hiervoor bestaan verschillende methodes. De gebruikte methode bestaat erin om aan monsters een hoeveelheid standaard toe te voegen. Deze monsters worden dan met en zonder spike gemeten. Uit de terugvinding van de spike kan men besluiten trekken uit de juistheid van de methode.

De precisie van een methode is de spreiding op herhaalde metingen. Er zijn twee vormen: herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid. De herhaalbaarheid is de spreiding op herhaalde metingen waarbij de randvoorwaarden zo weinig mogelijk veranderd worden, dit wil zeggen: zelfde toestel, zelfde kalibratie, zelfde dag... De reproduceerbaarheid is de spreiding op de metingen waarbij de randvoorwaarden zo veel mogelijk worden veranderd, dit wil zeggen: verschillende toestellen, steeds nieuwe

kalibratie, verschillende dagen, andere analist ...

Aangezien het niet mogelijk was om meer dan 1 meting per dag uit te voeren en er steeds opnieuw gekalibreerd moest worden werd gekozen om de reproduceerbaarheid als maat voor de precisie te nemen.

De detectielimiet en bepalinglimiet leggen de ondergrens van het werkgebied vast. De detectielimiet is de laagste concentratie die nog net kan worden gedetecteerd maar niet kan worden gekwantificeerd. Dit is dus een kwalitatief criterium.

De bepalingsgrens is de minimale concentratie die met voldoende zekerheid kan worden gekwantificeerd.

De blancometingen voor de bepaling van de standaard deviatie van de blanco dienen te worden uitgevoerd in herhaalbaarheidscondities. Omdat dat echter een weinig robuuste waarde oplevert wordt de voorkeur gegeven aan een ander proefopzet.

Door dagelijks 2 replicate blanco's te meten en dit voor 9 dagen lang kan een gepoolde standaarddeviatie worden berekend. Deze is een stuk robuuster dan een standaarddeviatie bepaald door meting op 1 dag. De gepoolde standaarddeviatie wordt dan gebruikt voor de berekening van de detectielimiet en de bepalingsgrens. Er werd steeds in de 3 modes gemeten zodat er een vergelijking kan gemaakt worden tussen de modes.

Met behulp van de ANOVA techniek wordt eerst bepaald of de gemiddeldes van de replicate blanco's significant verschillen per dag. Dit gebeurt door een unifactoriele F-test. Indien dit niet zo is kan vanuit de gepoolde variantie de gepoolde standaard deviatie berekend worden

Een reeks matrix oplossingen (Tabel 2.3) wordt gespiket met een gekende hoeveelheid fosfor. De reeks werd ook ongespiket gemeten. Hierdoor kan de terugvinding van de spikes berekend worden. De terugvinding zou in het ideale geval niet significant mogen verschillen van de grootte van de spike. Dit is een maat voor de juistheid. De meting werd drie maal op een andere dag herhaald.

De reproduceerbaarheid wordt bepaald door niet gespikete matrixoplossingen te meten op verschillende dagen. De relatieve standaard deviatie op de metingen per matrix en de standaard deviatie op de metingen per matrix zijn dan een maat voor de reproduceerbaarheid en dus ook voor de precisie.

Een 5 ppm tussenverdunding van een 1000 ppm fosfor M.E.S. werd aangemaakt. In 5 recipiënten van 10 ml werd 8.80 ml van een verschillende matrixoplossing gebracht. In 5 andere recipiënten werd 9.80 ml van een verschillende matrixoplossing gebracht. In alle veertien recipiënten werd 0.200 ml HNO_3 T.M. gebracht. In de 5 eerste recipiënten werd daarna nog 1.000 ml van de 5ppm fosfor tussenverdunding gebracht. Deze oplossingen zijn de gespikete en de niet gespikete matrixoplossingen. Twee blancs werden apart aangemaakt volgens de methode beschreven in paragraaf 2.1.1. deze kregen de naam Blanco 1 en Blanco 2. Een Quality Control (QC) standaard werd aangemaakt door een multi element standaard die fosfor bevat een 2000 ppb verdunding aan te maken. Al deze oplossingen werden dagelijks opnieuw aangemaakt.

Een kalibratie reeks, cobalt IS en een blanco werden aangemaakt zoals beschreven in paragraaf 2.1.1. Deze oplossingen werden wekelijks opnieuw aangemaakt.

Precisie, reproduceerbaarheid, detectielimiet en bepalingsgrens

In dit experiment werden geen gespikete oplossingen gebruikt.

Na de meting van de rinse, de blanco en de kalibratie reeks werd nog een blanco gemeten. Deze werd gevolgd door de meting van Blanco 1. Hierna volgde de meting van de Quality Control standaard. Daarna werd Blanco 2 gemeten. Gevolgd door de TP sample matrixoplossing. Er werd opnieuw de 1000 ppb kalibratie standaard gemeten, gevolgd door de andere vijf matrixoplossingen. Dit werd op negen verschillende dagen herhaald. Elk monster werd steeds in de drie modes gemeten.

Voor de bepaling van de precisie en de reproduceerbaarheid werd van de resultaten van de matrixoplossingen na de negen verschillende metingen het gemiddelde, de standaard deviatie en de relatieve standaard deviatie berekend.

Voor de bepaling van de detectielimiet en de bepalinglimiet werd gewerkt met de ANOVA techniek die hierboven werd beschreven, Blanco 1 en Blanco 2 zijn hier de replicates.

Als volgens de ANOVA techniek de gemiddeldes niet significant verschillen kunnen de bepalingsgrens en de detectielimiet berekend worden met formules (7) en (8). Bij de berekening van de ANOVA parameters wordt ook de gepoolde variantie berekend. Met volgende formules.

$$s_i^2 = \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \quad (5)$$

Waarbij:

- i = dag van de meting
- n = aantal herhaalde metingen per monster
- X_{ij} = de j-de meting van monster op dag i
- \bar{X}_i = de gemiddelde waarde van de replicates op dag i
- s_i^2 = de binnenvariantie van de replicates op dag i

Kan met volgende formule de gepoolde variantie berekend worden.

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^i s_i^2}{i} \quad (6)$$

Door alle binnenvarianties op te tellen en te delen door het aantal dagen dat er gemeten werd bekomt men de gepoolde variantie s_p^2 . De wortel van de gepoolde variantie is de gepoolde standaard deviatie (S).

(Schoone, 2011)

$$LOD = |\bar{x}| + 3S \quad (7)$$

$$LOQ = |\bar{x}| + 10S \quad (8)$$

Juistheid

De bepaling van de juistheid werd uitgevoerd door na drie van de negen metingen op precisie, reproduceerbaarheid, detectielimiet en bepalingsgrens nog een blanco te meten gevolgd door de 1000 ppb kalibratiestandaard. Waarna de gespikete oplossingen gemeten werden. Ook hier werd in de drie modes gemeten.

De terugvinding van de spikes wordt berekend volgens volgende formule.

$$C_{PS} - C_{POS} = \text{Terugvinding} \quad (9)$$

Waarbij:

- C_{PS} = Concentraie fosfor in gespikete matrix
- C_{POS} = concentratie fosfor in ongespikete matrix

De gemiddelde terugvinding over de drie dagen per matrix mag niet significant verschillen van 500 ppb. Anders mag er niet gesproken worden van een juiste methode. Om te bepalen of de waardes significant verschillen werd een T test uitgevoerd met een betrouwbaarheidsinterval (BI) van 95%. Als de berekende T waarde groter is dan de kritische T waarde die in een tabel kan teruggevonden worden, dan is de waarde significant verschillend (Schoone, 2011).

2.2 Totale stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer

2.2.1 Inleiding

De methode werd niet geoptimaliseerd, enkel gevalideerd. Ook de validatie is helemaal niet volledig. Dit is te wijten aan tijdsgebrek. Het tijdsgebrek is dan weer te wijten aan het feit dat het toestel twee maal een herstelling nodig had. De metingen die wel gebeurd zijn zouden invloed kunnen hebben ondervonden van de hardware problemen.

Om de methode te valideren werd de lineariteit van de kalibratie, de detectielimiet en bepalingsgrens onderzocht. Er werd ook onderzocht of verschillende stikstofhoudende stoffen meetbaar waren met de methode. Door tijdsgebrek en enkele instrumentele problemen konden verdere testen voor de validatie niet uitgevoerd worden.

Een standaard werd aangemaakt op basis van de vaste stoffen NH_4Cl en KNO_3 . Ongeveer maar accuraat word 0.3607g KNO_3 en 0.1909g NH_4Cl afgewogen en in een glazen maatkolf van 100ml gebracht. Er word dan aangelengd tot aan de maatstreep. Dit is de 1000 ppm stikstof stockoplossing van waaruit alle verdunningen voor de kalibratie en de lineariteitstest worden aangemaakt.

Een onafhankelijke NO_3^- standaard word verdund van 225.94 ppm stikstof naar 5.6485 ppm. Deze werd gebruikt als QC standaard om mogelijke afwijkingen op te sporen.

De blanco's bestaan bij de stikstofbepalingen steeds uit enkel MQ water.

Ook bij de stikstofbepalingen werd altijd gewerkt met MQ water.

Er werd ook steeds gemeten met de TN module, de TOC module is voor dit onderzoek van geen belang.

2.2.2 Kalibratie

Een kalibratiereeks bestaande uit een blanco en 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm, 10 ppm en 12 ppm en 15 ppm wordt aangemaakt uit de stockoplossing.

In de software wordt dan gekozen voor een Calibration measurement en de concentraties van de kalibratiereeks worden ingegeven. Het toestel voert de kalibratie uit en slaat de gegevens op.

Tenzij de software voor de kalibratiecurve een kromme berekend.

Dit was eerst het geval dus moest het werkgebied smaller genomen worden.

Door de standaard van 15 ppm weg te laten kon de software wel een rechte berekenen als kalibratiecurve.

Vanuit deze kalibratie werd steeds verder gewerkt.

2.2.3 Validatie

2.2.3.1 Lineariteit van de kalibratie curve

De definitie en het doel van de lineariteitstest werden al besproken in paragraaf 2.1.6.2

Een standaard reeks werd aangemaakt op basis van de stockoplossing beschreven in paragraaf 2.2.1. De reeks werd zo aangemaakt dat er 1 ppm verschil is tussen opeenvolgende standaarden. Het gebied gaat van 0 ppm tot 15 ppm. Deze reeks werd gemeten.

De meting gebeurt door eerst de blanco te meten en daarna alle standaarden in volgorde van oplopende concentratie. Na de 5 ppm en 10 ppm standaard werd steeds een blanco gemeten

De gemeten waarden van de standaarden en de blanco worden vergeleken met de juiste berekende waarden. De afwijkingen van de gemeten waarden kunnen worden voorgesteld als residuals. De residuals worden berekend volgens volgende formule.

$$C_{Nm} - C_{Nj} = residual \quad (10)$$

Waarbij:

- C_{Nm} = Concentratie stikstof gemeten
- C_{Nj} = Juiste concentratie stikstof berekend

Door de residuals uit te zetten op grafiek in functie van de juiste berekende concentratie kan er bepaald worden of de methode al dan niet lineair is. Indien er een patroon ontstaat dan is de methode niet lineair.

2.2.3.2 Detectielimiet en bepalingsgrens

De definities van de bepalingsgrens en detectielimiet werden al besproken in paragraaf 2.1.6.3

Een reeks blanco's werd gemeten in de TN mode. Door daarna het gemiddelde en de standaard deviatie te berekenen kon met de resultaten de LOD en LOQ berekend worden. Wegens tijdsgebrek kon hier niet gewerkt worden met de ANOVA methode zoals bij de fosforbepaling.

De blanco's werden een voor een gemeten.

Het gemiddelde van de gemeten concentraties wordt berekend alsook de standaard deviatie. De detectielimiet en de bepalingsgrens worden berekend aan de hand van volgende formules.

$$LOD = \bar{x} + 3s \quad (11)$$

$$LOQ = \bar{x} + 10s \quad (12)$$

Waarbij:

- LOD = detectielimiet
- LOQ = Bepalngsgrens
- \bar{x} = Gemiddelde
- s = Standaard deviatie

2.2.3.3 Toepasbaarheid

Aangezien niet alle stikstof verbindingen gemakkelijk en snel oxideren zijn werd er nagegaan of enkele verschillende verbindingen goed oxideerde en dus meetbaar waren.

Verschillende stoffen werden geselecteerd volgens de volgende criteria:
Beschikbaarheid, oplosbaarheid in water, ontbindingstemperatuur hoger dan 110°C.

Gebruikte stoffen:

- Ureum
- Glycine
- NaNO₃
- (NH₄)₂SO₄
- Nicotinamide
- Hydrazine sulfaat
- Aminosulfonzuur

De stoffen werden ongeveer maar accuraat afgewogen zodat ze elk een concentratie hadden van ongeveer 1000 ppm (Tabel 2.4)

Tabel 2.4 Berekende waardes voor stockoplossing stikstofverbindingen

Stof	Massa (g)	Volume (l)	Concentratie (ppm)
Ureum	0,2144	0,1	1000
Glycine	0,5359	0,1	1000
Hydrazine Sulfaat	0,4644	0,1	1000
NaNO ₃	0,6067	0,1	1000
Aminosulfonzuur	0,6931	0,1	1000
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,4716	0,1	1000
Nicotinamide	0,4359	0,1	1000

De oplossingen werden verdund via een tussenverdunding van 100 ppm naar een verdunding van 5 ppm.

Na de meting van de blanco en een QC standaard werden de metingen in de volgorde van Tabel 2.4 gemeten. Na de meting van aminosulfonzuur werd nogmaals een blanco en een QC standaard gemeten. Dit om mogelijke afwijkingen in de kalibratie op te sporen. De meting werd drie maal herhaald.

Er werd verder gerekend met de gemiddelde bekomen concentratie. De gemiddelde gemeten concentratie werd vergeleken met de juiste berekende concentratie door de terugvinding te berekenen met volgende formule.

$$Terugvinding = \frac{c_{Nm}}{c_{Nj}} \quad (13)$$

Waarbij:

- C_{Nm} = Gemeten concentratie stikstof
- C_{Nj} = Juiste berekende concentratie stikstof

De terugvinding zou voor een goed meetbare stof ongeveer 100% moeten zijn.

3 RESULTATEN EN BESPREKING

3.1 Fosforbepaling met ICP-MS

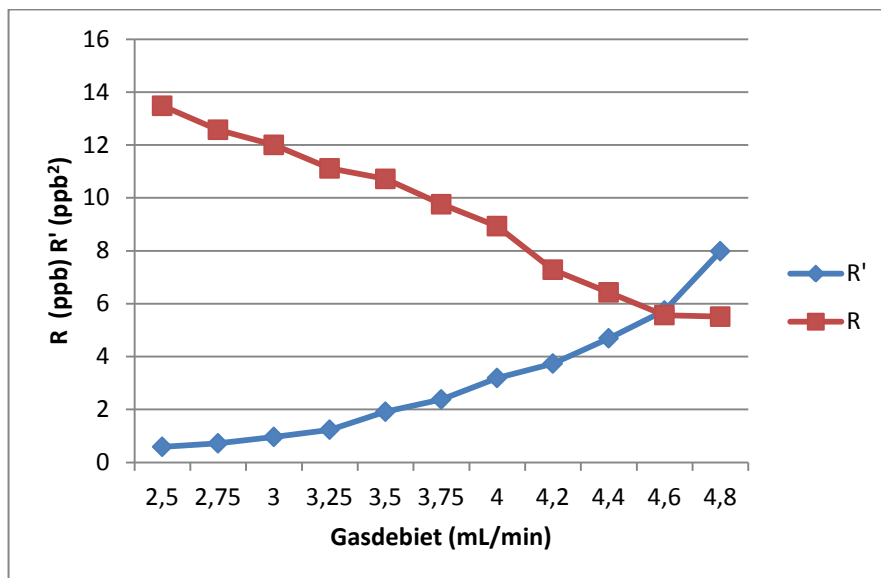
3.1.1 Optimalisatie standaard mode

Aangezien niets in deze mode werd aangepast werden er ook geen metingen uitgevoerd voor de optimalisatie van deze mode.

3.1.2 Optimalisatie CCT 1 mode

3.1.2.1 Optimalisatie gasdebiet CCT 1 gas

De ratio's van de bekomen resultaten van gevoeligheid en achtergrondsignaal die berekend werden volgens formules (1) en (2) werden uitgezet in grafiek in functie van het gekozen gasdebiet.



Figuur 7. Vergelijking van de ratio's voor het gasdebiet van het CCT 1 gas

Op de grafiek (Figuur 7) is te zien dat de minima van de methodes elkaar tegenspreken. Daarom werd er voor een compromis gekozen. Het gebruikte gasdebiet werd gekozen op 3,5 ml/min. Dit resulteert in een lage achtergrondintensiteit met een aanvaardbare gevoeligheid.

3.1.3 Optimalisatie CCT 2 mode

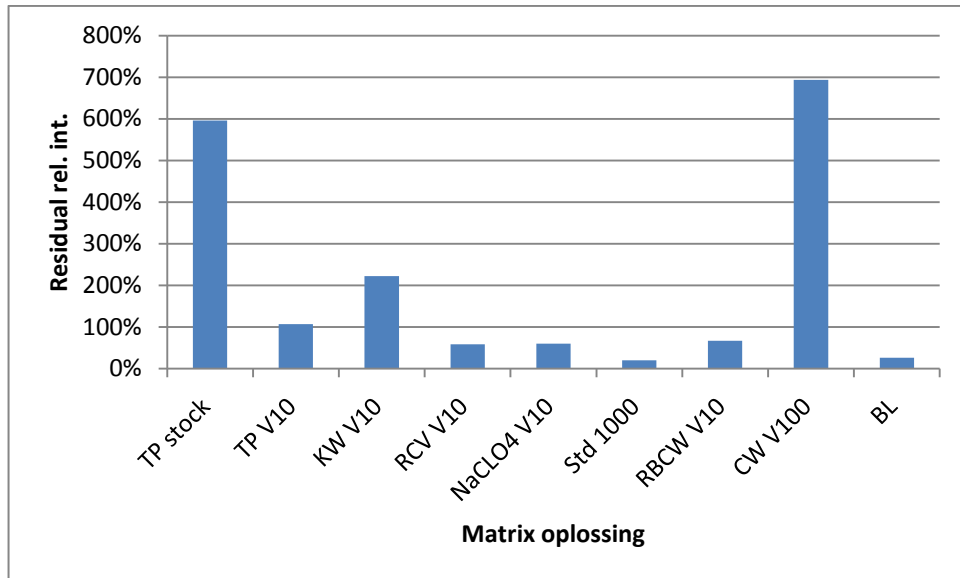
3.1.3.1 Optimalisatie gasdebiet CCT 2 gas

Het gasdebiet werd aangepast tot op 0.10 ml/min. Dit is het laagste niveau en hier werd de maximale respons voor de massa ladingsverhouding 47 verkregen. Aangezien er een fosforstandaard gemeten werd is het duidelijk dat de respons hier enkel afkomstig is van het fosforoxide ion.

3.1.3.2 Keuze van interne standaard

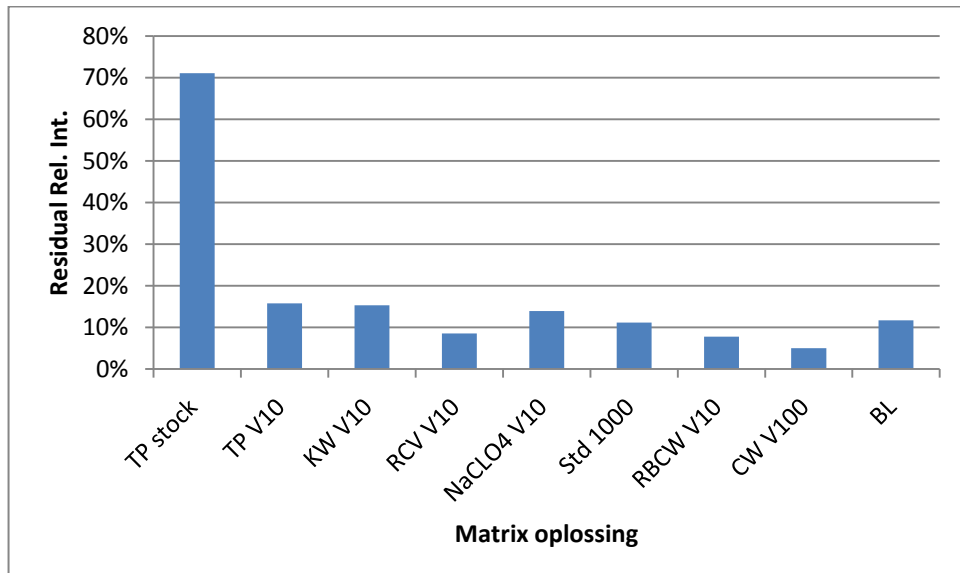
Experiment 1 interne standaarden

De residuals berekend met formule (3) van de gemeten relatieve intensiteiten werden voor elke IS van experiment 1 uitgezet op grafiek in functie van de matrixoplossing waarin gemeten werd. Uit de grafieken wordt dan de conclusie getrokken.



Figuur 8. residuals van de relatieve intensiteiten van scandium als IS

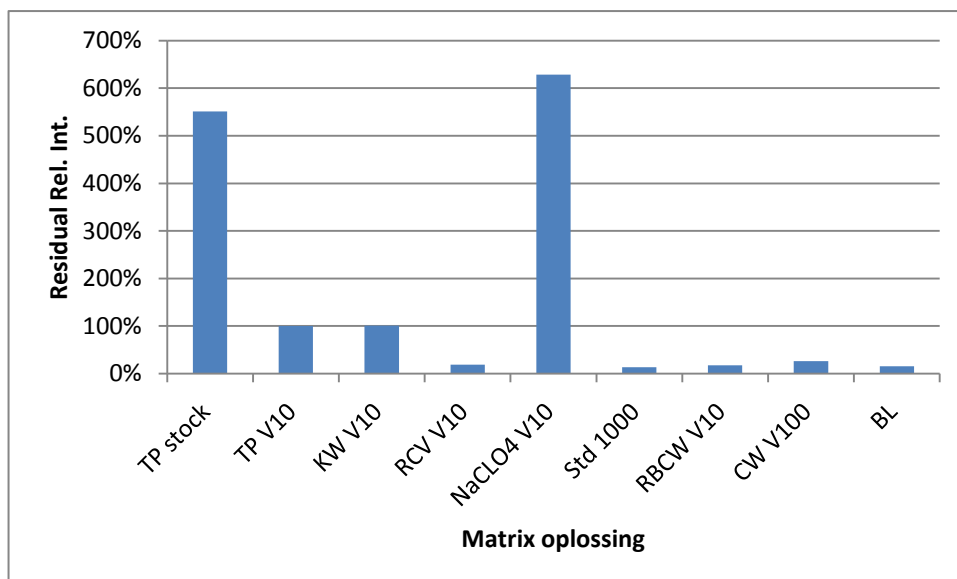
In een oplossing belast met een matrix geeft scandium grote afwijkingen als IS dit is zichtbaar aan de residuals (Figuur 8). Het element wordt geïnterfererd en is daarom onbruikbaar als IS. De afwijkingen zijn te groot om aan matrixeffecten alleen te kunnen worden toegeschreven.



Figuur 9. residuals van de relatieve intensiteiten van cobalt als IS

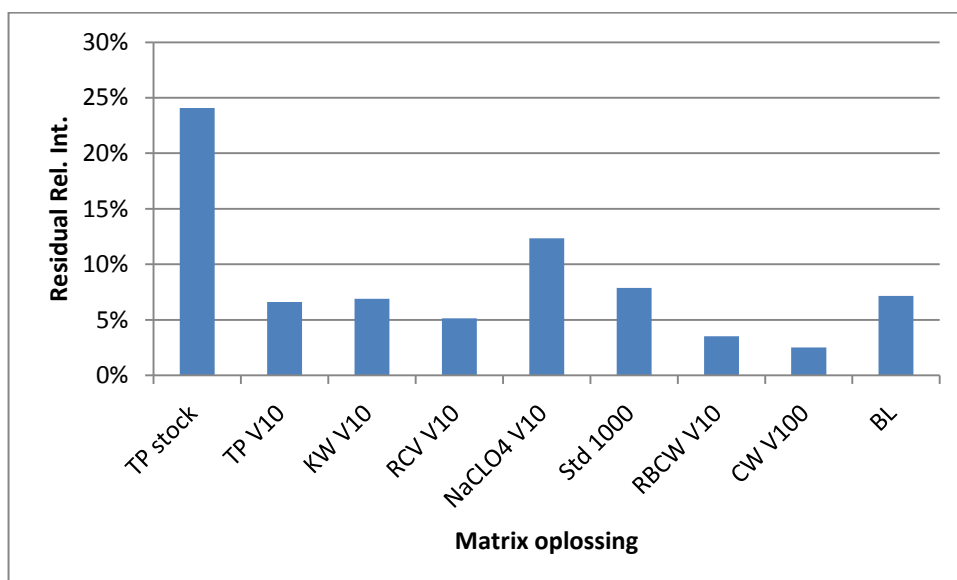
Uit de residuals van de relatieve intensiteiten van cobalt (Figuur 9) kan besloten worden dat cobalt veel kleinere afwijkingen geeft maar toch nog afwijkingen tot 70%. Bij scandium waren de afwijkingen systematisch veel groter. De afwijkingen bij de

matrixoplossingen buiten de TP stock vallen onder de 20% deze afwijking is groot maar zou te wijten kunnen zijn aan de effecten waarvoor de IS corrigeert.



Figuur 10. residuals van de relatieve intensiteiten van scandiumoxide als IS

De residuals van de relatieve intensiteiten voor scandium (Figuur 10) zijn voor enkele matrices veel te hoog. Afwijkingen tot 600% geven aan dat er interferenties optreden. Scandiumoxide is dus niet bruikbaar als IS.



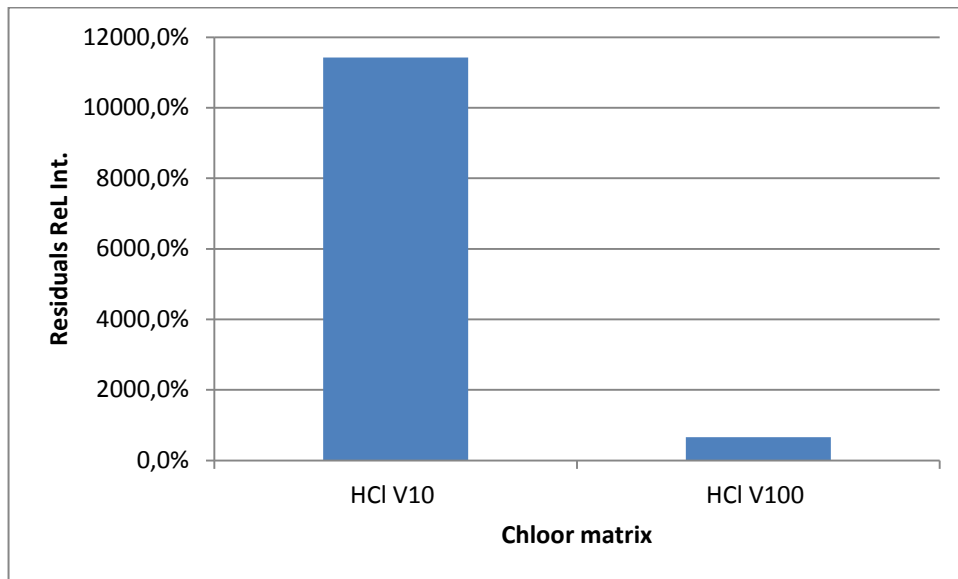
Figuur 11. Residuals van de relatieve intensiteiten van cobaltoxide als IS

De residuals voor cobalt oxide (Figuur 11) zijn klein vergeleken met de andere geteste kandidaten.

Er werd ook besloten om de TP stock oplossing niet meer onverdund te meten aangezien dit resulteert in grote afwijkingen in alle IS.

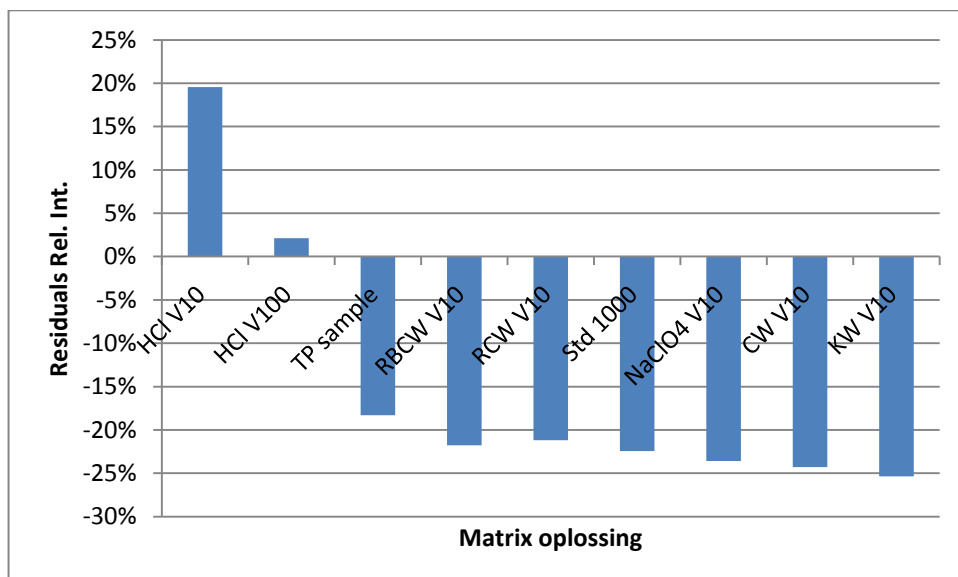
Experiment 2 interne standaarden

De residuals berekend met formule (3) van de gemeten relatieve intensiteiten werden voor elke IS uit experiment 2 uitgezet op grafiek in functie van de matrixoplossing waarin gemeten werd. Uit de grafieken worden dan de besluiten getrokken.



Figuur 12. Residuals van de relatieve intensiteiten van vanadium in functie van de chloor matrix

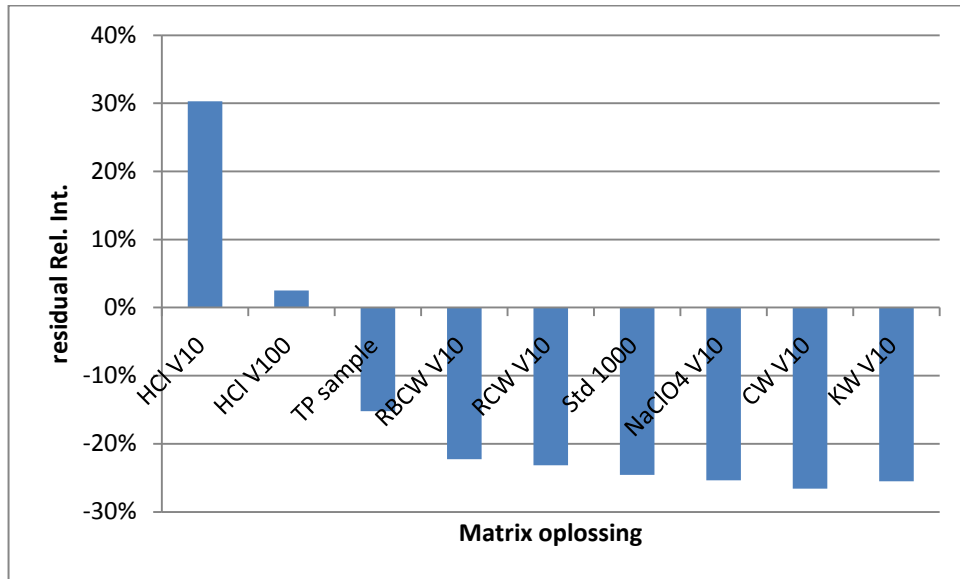
De residuals van de relatieve intensiteit van vanadium als IS in chloormatrices zijn zeer groot (Figuur 12). De afwijking is zo groot dat voor vanadium meteen kan besloten worden dat het niet zal kunnen gebruikt worden als IS. De interferentie van ClO^+ (Tabel 2.2) is duidelijk aanwezig. Aangezien deze meting doorging in de CCT 1 mode waar het ClO^+ ion geweerd wordt is een meting in de CCT 2 mode voor vanadium niet nodig. De interferentie in CCT 2 mode zal nog veel groter zijn.



Figuur 13. Residuals van de relatieve intensiteit van gallium als IS

De residuals voor de relatieve intensiteit van gallium als IS (Figuur 13) zijn hoog voor de chloor matrices maar niet hoog genoeg om al meteen te kunnen besluiten dat

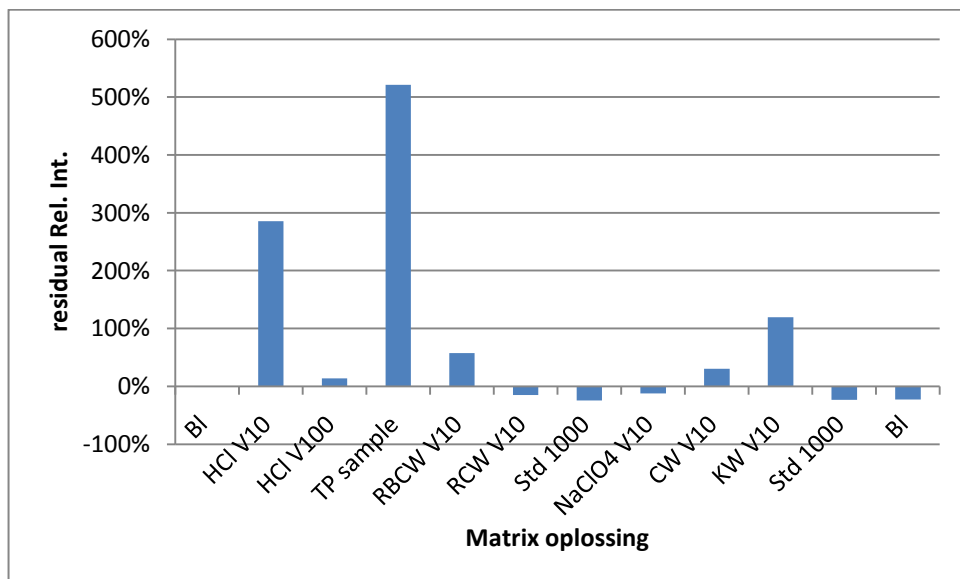
gallium geen goede IS is. Hiervoor moet experiment 3 afgewacht worden. Ook de andere matrix oplossingen beïnvloeden gallium. Hoewel deze invloeden relatief dezelfde zijn en mogelijk afkomstig zijn van signaaldrift.



Figuur 14. Residuals van de relatieve intensiteit van vanadiumoxide als IS

De residuals duiden op afwijkingen van de relatieve intensiteit van vanadiumoxide (Figuur 14). Vooral de residuals van de eerste chloormatrix is vrij hoog. Dit bevestigt de interferentie van ClO_2^+ (Tabel 2.2). De andere matrix oplossingen hebben hetzelfde effect als bij de gallium IS (Figuur 13). Wat er op duidt dat de afwijking voor de niet chloormatrices afkomstig is van signaaldrift.

Vanadiumoxide wordt echter ook nog geïnterfereerd door Zn^+ welke een veel voorkomend element is, het wordt dus afgeraden om vanadiumoxide te gebruiken als IS.

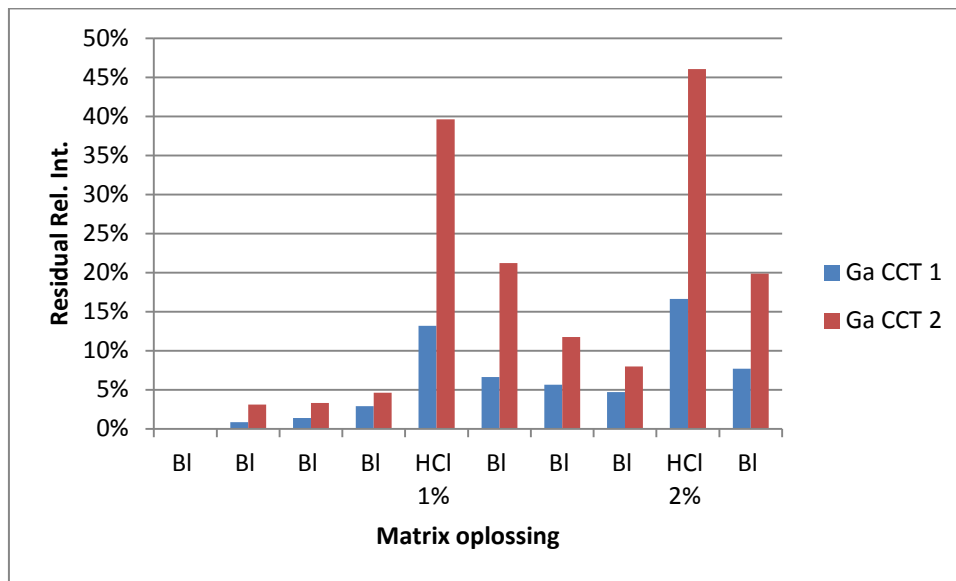


Figuur 15. Residuals relatieve intensiteit voor galliumoxide als IS

Galliumoxide ondervindt grote interferenties in verschillende matrices, inclusief de chloor matrices (Figuur 15). Ook wordt een te lage intensiteit gevonden. Met een gemiddeld aantal counts van 1672, op de massa ladingsverhouding 85 is dit veel te weinig om als IS te dienen. Meestal wordt er hier gestreefd naar een aantal counts van 1 miljoen. Galliumoxide zal dus ook niet verder gebruikt worden als IS.

Experiment 3 interne standaarden

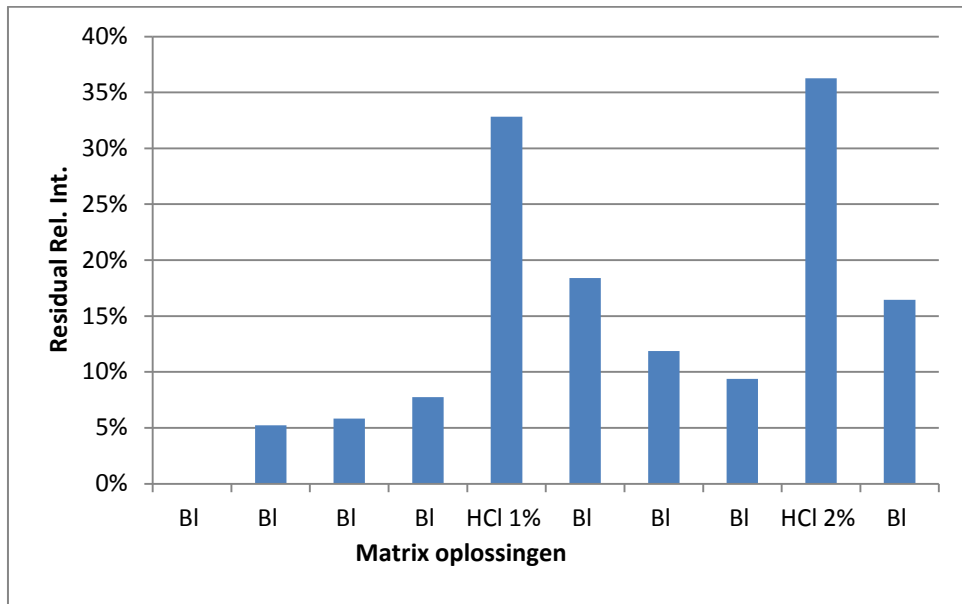
Van de gemeten resultaten werden met formule (3) de residuals van de relatieve intensiteit van de IS berekend en uitgezet in grafieken de residuals van gallium werden samen in een grafiek geplaatst om zo de vergelijking tussen de CCT 1 en CCT 2 mode duidelijker te maken.



Figuur 16. Residuals relatieve intensiteit van gallium als IS in chloor matrix

Uit de grafiek (Figuur 16) is af te leiden dat in de CCT 2 mode gallium niet bruikbaar is doordat de chloor interferentie nog veel groter wordt bij toevoegen van zuurstofgas. Dit bevestigt de interferentie van ClO_2^+ (Tabel 2.2).

De residuals van de relatieve intensiteiten van cobaltoxide werden ook in grafiek gezet in functie van de matrixoplossing.

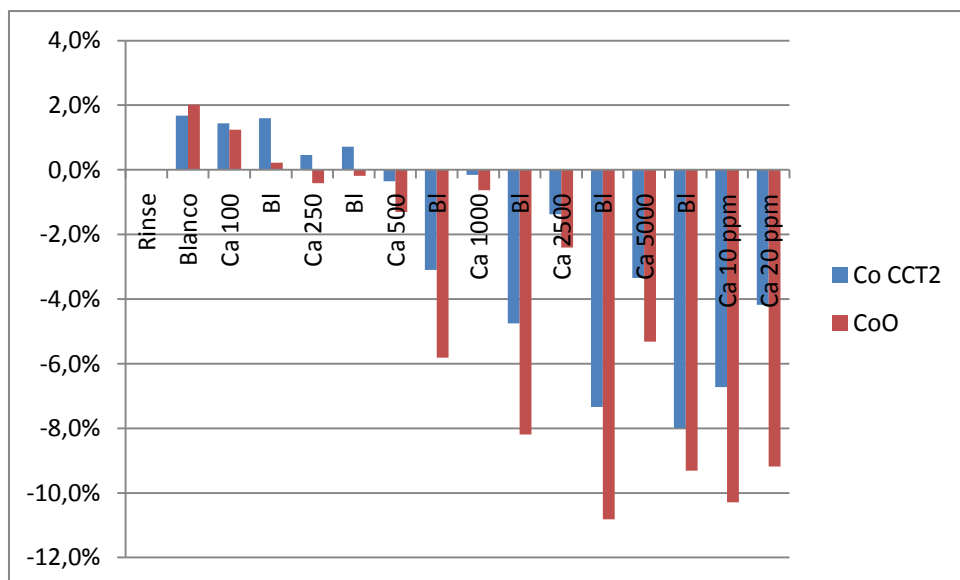


Figuur 17. Residuals relatieve intensiteit van cobaltoxide als IS in chloormatrix

Deze grafiek (Figuur 17) geeft duidelijk aan dat er een interferentie is van $ArCl^+$ (Tabel 2.2). Aangezien chloor een vaak voorkomend element is en er nu eenmaal met Argon als draaggas gewerkt wordt is cobaltoxide ook niet bruikbaar als IS.

Experiment 4 interne standaarden

De residuals voor de relatieve intensiteit van de IS werd berekend met formule (3) en uitgezet in functie van de matrix oplossing waar in gemeten werd. Zowel de residuals voor de cobalt en cobaltoxide IS werden op dezelfde grafiek geplott om beter te kunnen vergelijken.



Figuur 18. Vergelijking van residuals van de relatieve intensiteit van de cobalt en cobaltoxide IS

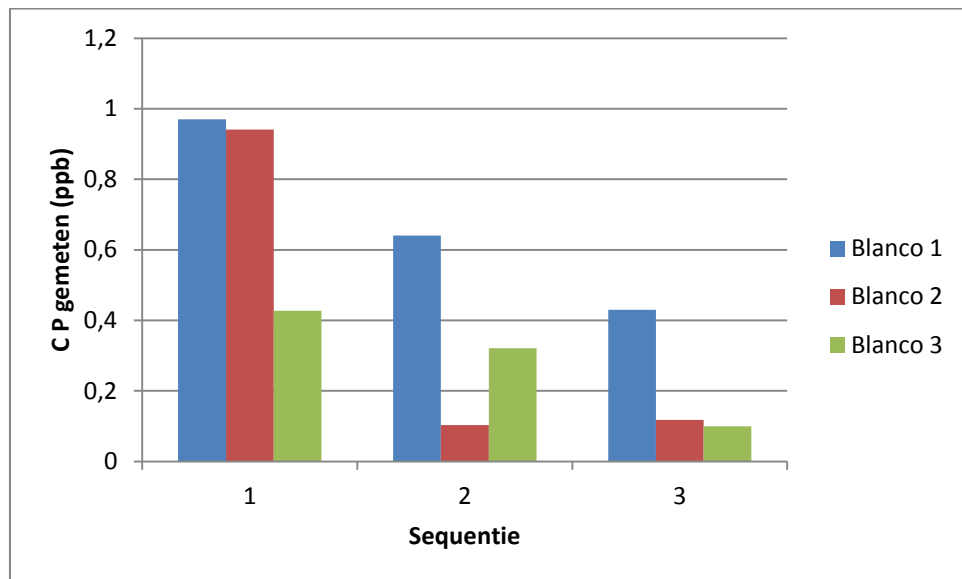
De residuals van de relatieve intensiteiten van de cobalt en cobaltoxide IS zijn gelijklopend (Figuur 18).

Er is geen uitgesproken verschil tussen de 2 IS uit Figuur 18 en dus kan er besloten worden dat cobalt geen interferentie ondervind van calciumoxide (Tabel 2.2). De daling in de residuals is waarschijnlijk een gevolg van de matrix effecten van de calcium ionen of van instrumentele drift. Aangezien cobaltoxide dezelfde invloed ondervind hoewel het calciumoxide ion hier niet interfereert.

Cobalt is dus de enige overgebleven kandidaat uit Tabel 2.2. Het is niet ideaal omdat hij niet als oxide gemeten kan worden. Maar over het algemeen is cobalt de enige die in elk geval goed bruikbaar is. Indien op voldoende hoog niveau wordt gemeten wordt aangemaakt in voldoende hoge concentratie blijven de interferenties beperkt.

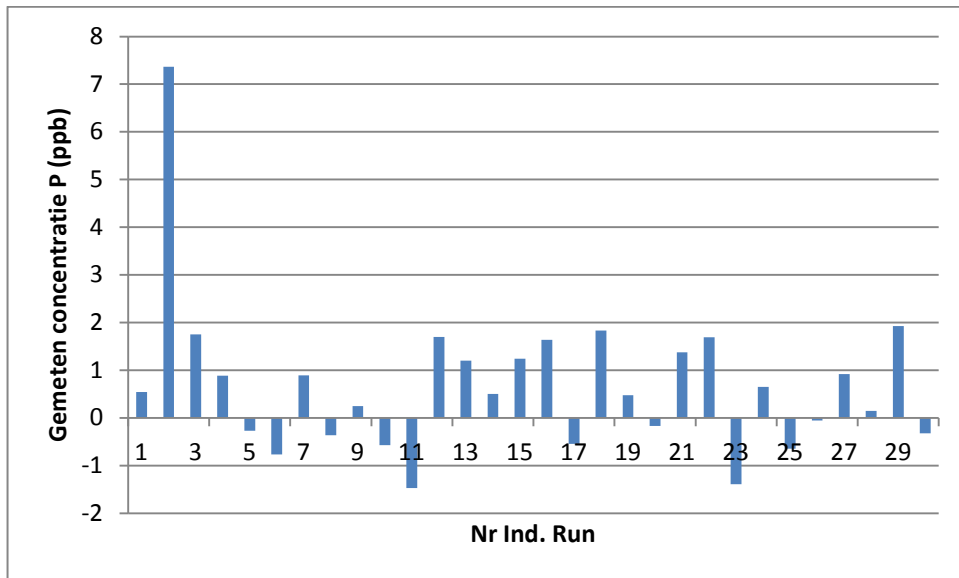
3.1.3.3 Geheugen effecten

De gemiddelde gemeten concentratie fosfor van de blanco's werd uitgezet per sequentie van drie blanco's. zodoende zou er indien er geheugen effecten optreden een dalende trend zichtbaar moeten worden binnen de sequenties. Indien er geheugen effecten er zijn wordt er binnen een sequentie gekeken naar de individuele runs van de blanco's zodat er kan besloten of en wanneer de geheugen effecten verdwijnen.



Figuur 19. Geheugen effecten per sequentie

Op de grafiek (Figuur 19) is in de 3 sequenties duidelijk te zien dat de eerste blanco nog een verhoogd signaal heeft en dat er dus geheugen effecten zijn.

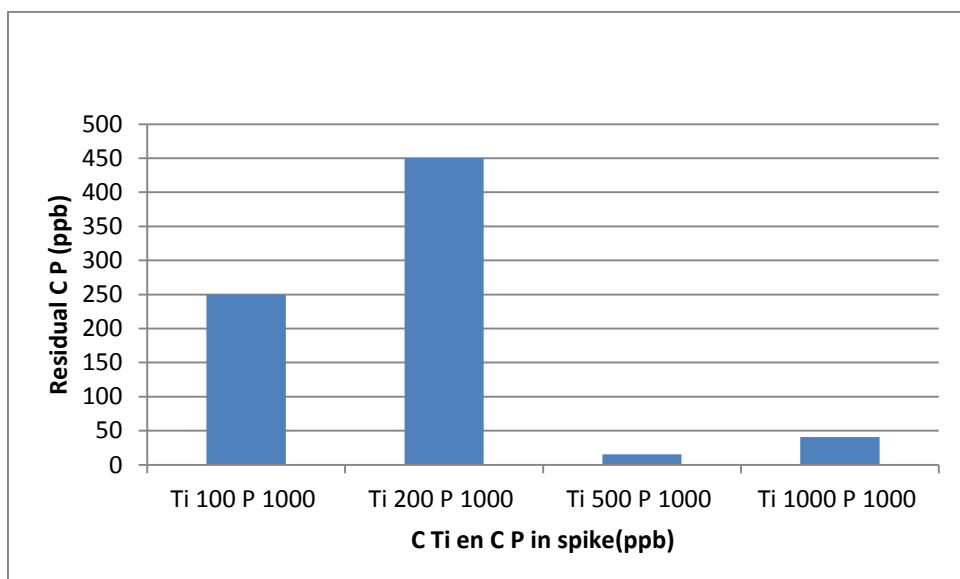


Figuur 20. Individuele runs van de blanco's uit sequentie 1

Het is duidelijk zichtbaar in de grafiek (Figuur 20) dat ongeveer vanaf de individuele run nr. 5 de daling vervangen wordt door een random patroon, wat er op wijst dat er geen geheugen effecten meer spelen. De geheugen effecten blijven niet lang aanslepen. Door de spoeltijd na elke meting te verhogen kan het geheugen effecten probleem verholpen worden.

3.1.3.4 Interferentie van titanium op fosforoxide

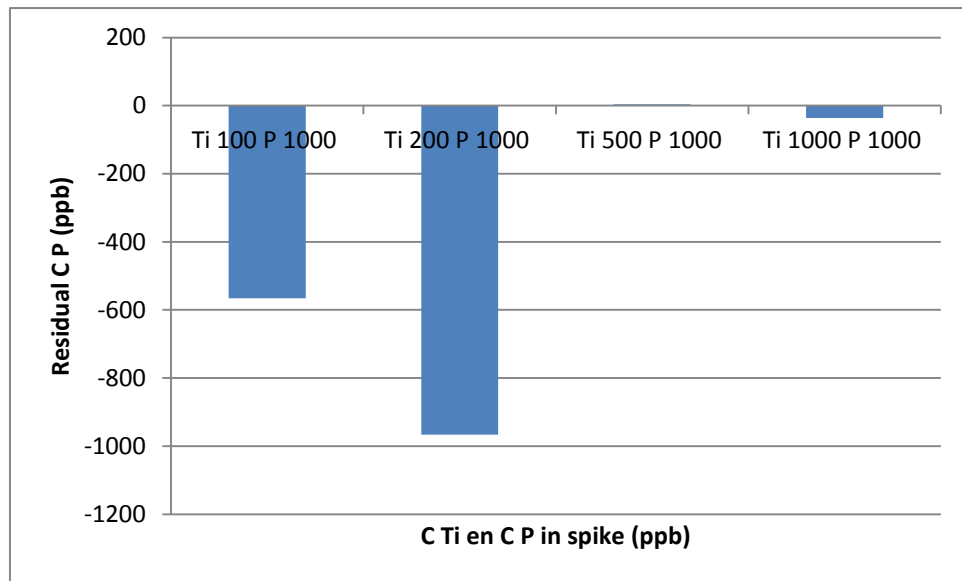
Met behulp formule (4) worden uit de resultaten de residuals van de spikes berekend en uitgezet op grafiek. Deze zullen een beeld vormen van de invloed die titanium heeft op de meting van een monster met de CCT 2 mode.



Figuur 21. invloed van titanium op fosformeting in CCT 2 mode

De residual fosforconcentratie is duidelijk te hoog op de grafiek (Figuur 21). Er zijn duidelijk afwijkingen op de 2 minst geconcentreerde spikes. De afwijking zet zich echter

niet voort in de oplossingen die meer titanium bevatten. Dit experiment laat niet toe om een besluit te trekken over de interferentie van titanium. De meting werd daarom nog een keer volledig herhaald.

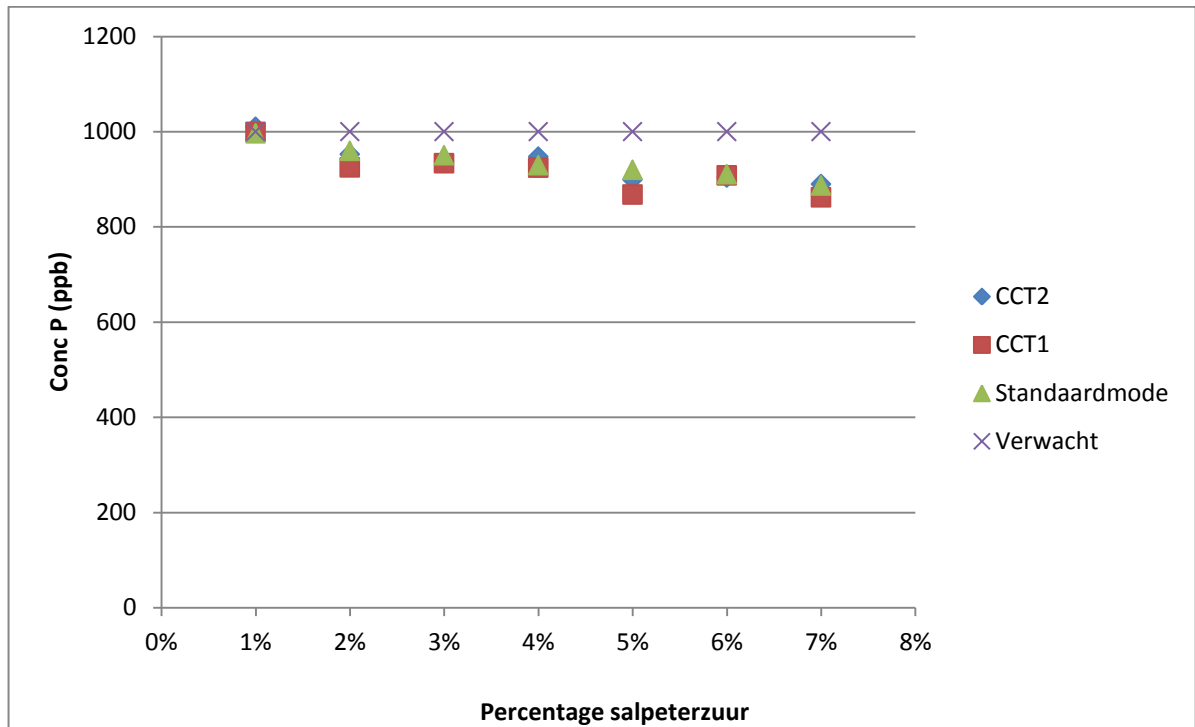


Figuur 22. de invloed van titanium op fosformetingen in CCT 2 mode herhaling

De residuals geven duidelijk een interferentie weer (Figuur 22). De interferentie die vastgesteld wordt is helemaal anders dan in de eerste versie van het experiment. Er treed weer een afwijking op op de eerste 2 spikes en weinig tot geen op de 2 laatste. De afwijking die optreedt is wel van tegengestelde aard dan bij de vorige meting. Hierdoor wordt de titanium interferentie noch bevestigd noch ontkracht. Op basis van beide experimenten kan niet met zekerheid worden besloten dat titanium aanleiding geeft tot interferentie. De testen geven tegenstrijdige resultaten.

3.1.4 Effecten van stikstof houdende moleculaire ionen

De gemeten concentraties van fosfor of fosforoxide in de verschillende modes werden in een grafiek geplaatst in functie van de concentratie salpeterzuur.



Figuur 23. Invloed van salpeterzuur concentratie op stikstofhoudende ionen interferentie

In figuur 25 kan men vaststellen dat de terugvinding van de fosforstandaard van 1000 ppb daalt bij stijgend stikstofgehalte en dit op vergelijkbare wijze in de 3 modes. In geval van interferentie zou eerder een stijging worden verwacht en dan voornamelijk in standaard en CCT1 mode.

Aangezien er geen duidelijk onderscheid kan gemaakt worden tussen de onderlinge modes werd er besloten dat de interferentie van moleculaire stikstofionen geen verband houdt met de stikstofconcentratie van de monsters. De daling in de grafieken is afkomstig van matrix effecten van het nitraat ion of van signaaldrift. Er werd besloten om verder te werken met 2 % HNO_3 .

3.1.5 Validatie

3.1.5.1 Kalibratie kenmerken: gevoeligheid en interceptconcentratie

De waarden die uit de kalibratiecurve gehaald werden, werden met elkaar vergeleken in onderstaande tabel.

Tabel 3.1. Vergelijking van intercept concentratie en gevoeligheid tussen de modes

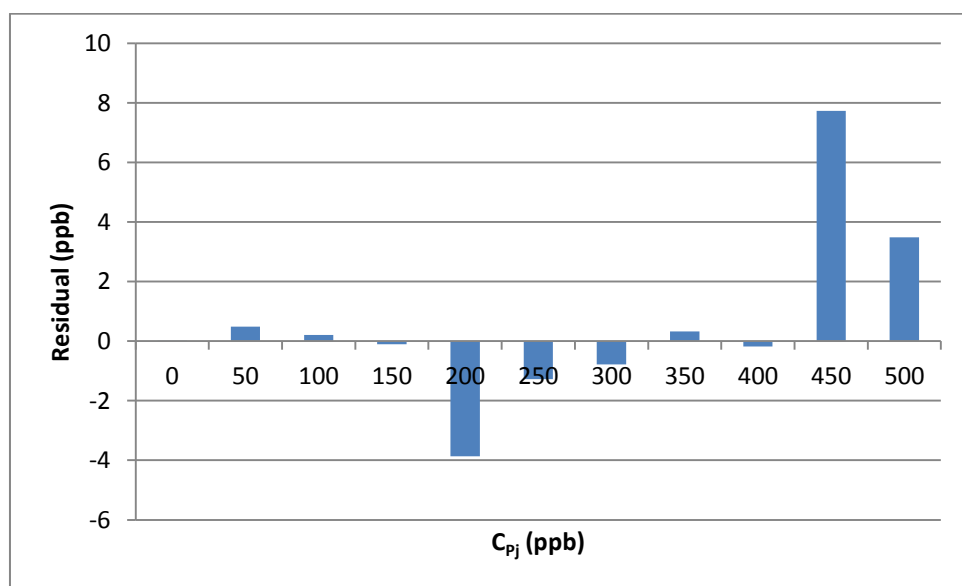
Mode	Gevoeligheid (counts/ppb)	Intercept concentratie (ppb)
Standaard	332	47
CCT 1	6,6	11,6
CCT 2	33	13,5

De gevoeligheid van de standaard mode is duidelijk veel hoger dan de andere modes. De intercept concentratie van CCT1 mode en CCT2 mode is ongeveer gelijk maar de gevoeligheid van CCT2 mode is ongeveer 5 maal hoger (Tabel 3.1). In de CCT 2 mode wordt dus het best passende compromis gevonden tussen de gevoeligheid en de intercept concentratie. De CCT 2 mode zou dus normaal gezien zowel een voldoende precisie als een lage detectielimiet en bepalingsgrens hebben.

3.1.5.2 Lineariteit van de kalibratie

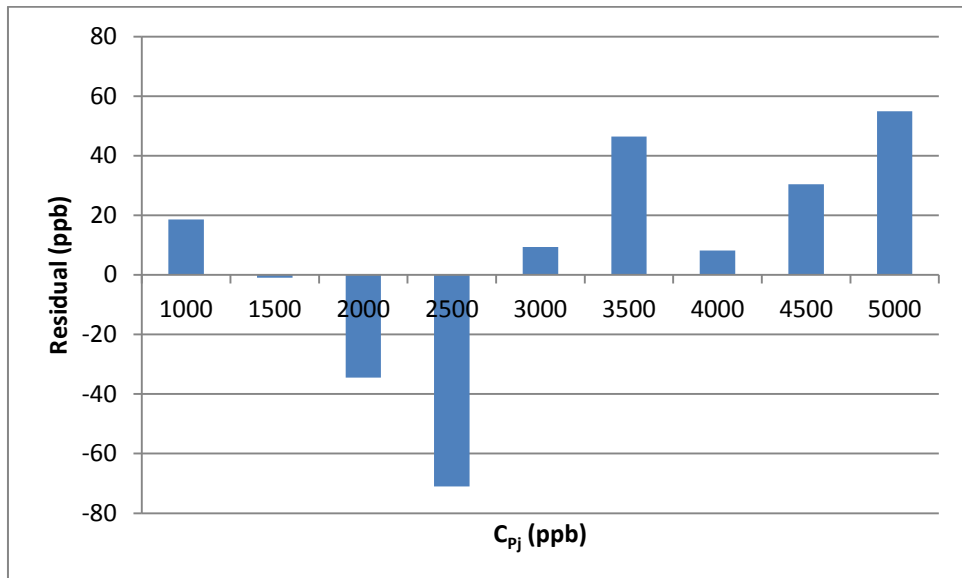
De gemeten waarden van de standaardreeks werd met formule (4) omgerekend tot residuals. Deze residuals worden in grafiek geplaatst in functie van de juiste berekende concentratie fosfor. Dit wordt gedaan voor elke mode.

De splitsing tussen de lage en de hoge concentratie gebieden is zodat er geen valse besluiten worden getrokken. Des te hoger de concentratie, des te hoger de residual. Hierdoor zouden patronen in de lagere concentratie gebieden niet duidelijk zichtbaar zijn door de grote van de grafiek assen.



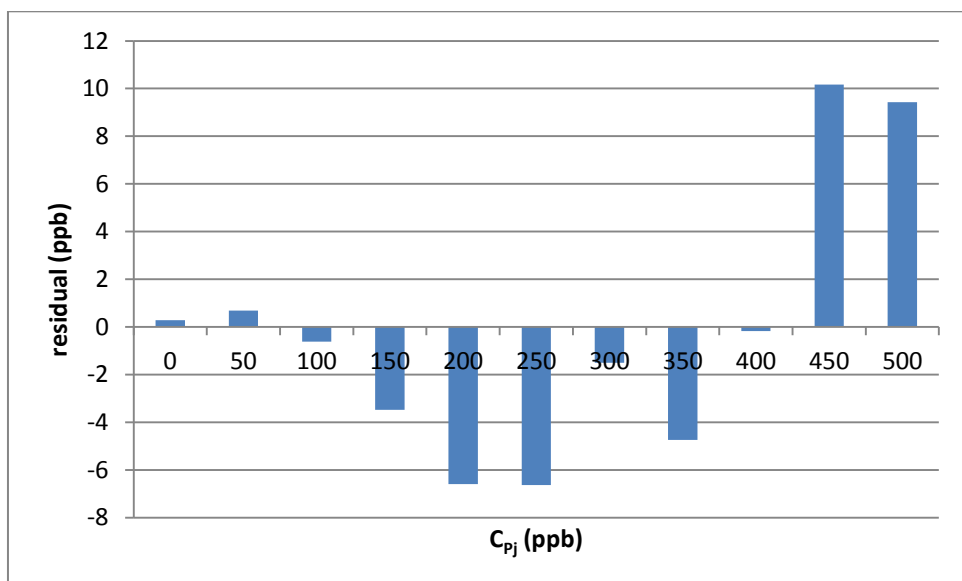
Figuur 24. residuals voor de standaard mode in het lage concentratie gebied

Door de random spreiding van de residuals in de grafiek (Figuur 24) kan er besloten worden dat de kalibratie van de standaard mode lineair is in het lage concentratie gebied.



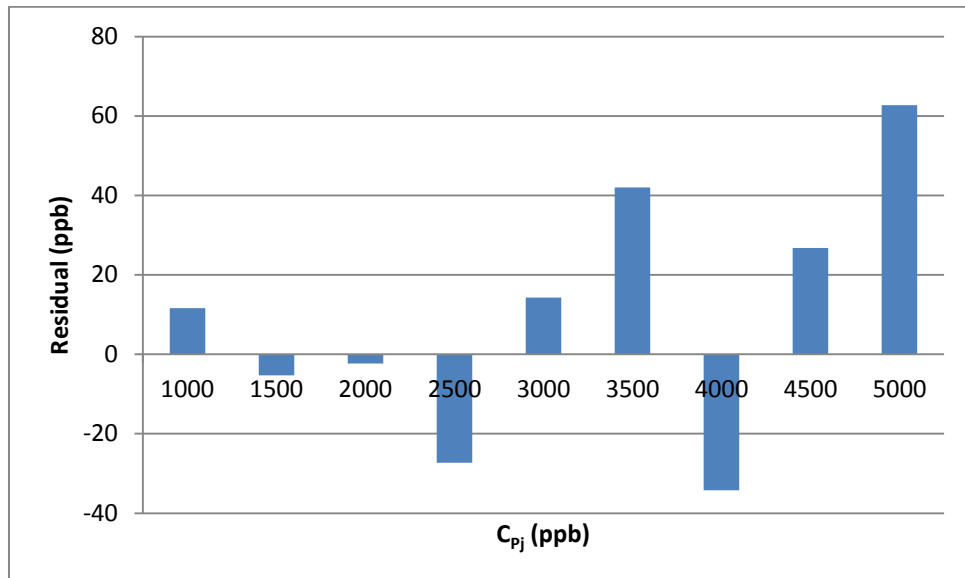
Figuur 25. Residuals voor de standaard mode in het hoge concentratiegebied

Ook in het hogere concentratiegebied (Figuur 25) is de spreiding random. Dit wil zeggen dat de kalibratie voor fosfor in de standaard mode lineair is in het gebied tot 5000 ppb.



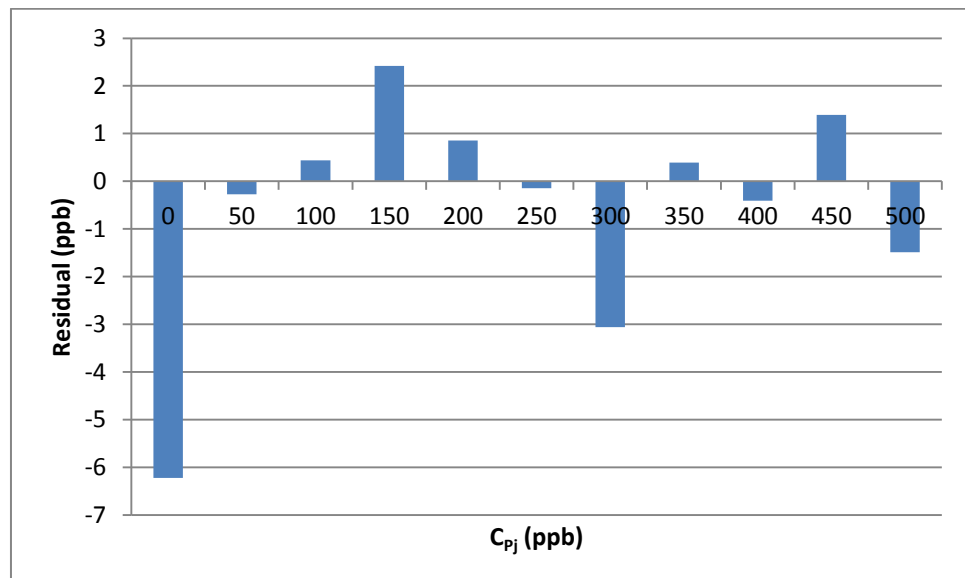
Figuur 26 Residuals CCT 1 mode in het lage concentratie gebied

In de grafiek (Figuur 26) is geen duidelijk patroon te ontdekken.



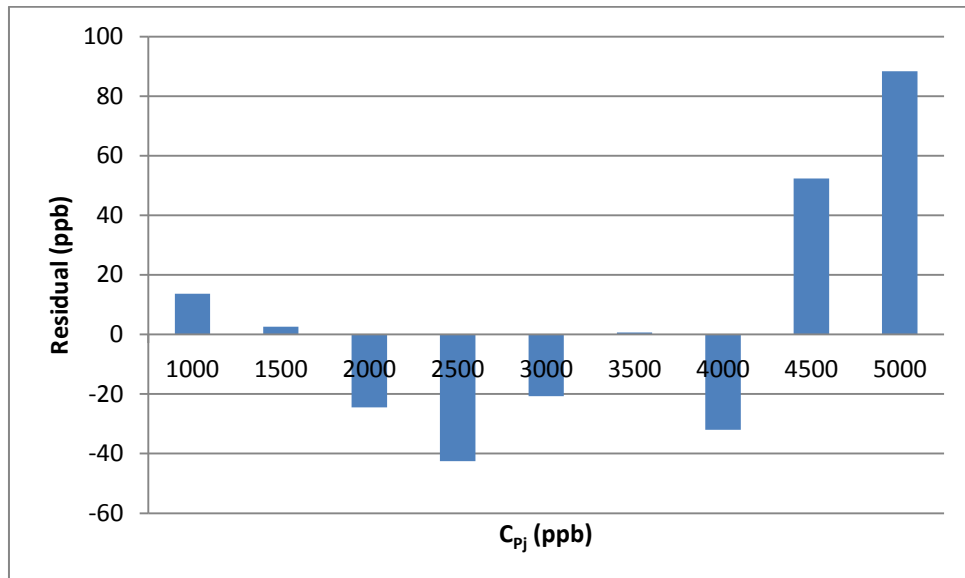
Figuur 27. Residuals CCT 1 mode in het hoge concentratiegebied

Ook in de grafiek van het hoge concentratiegebied (Figuur 27) is geen patroon zichtbaar. Hierdoor kan samen met de grafiek over het lage concentratie gebied (Figuur 26) besloten worden dat de kalibratie voor een fosformeting in de CCT 1 mode volledig lineair is in het gebied tot 5000 ppb.



Figuur 28. residuals voor de CCT 2 mode in het lage concentratiegebied

Er valt geen patroon op te maken uit de grafiek (Figuur 28). Wel valt het op dat de blanco sterk afwijkt. De lineariteit van de kalibratie in het lage concentratie gebied is met deze grafiek aangetoond.



Figuur 29. Residuals CCT 2 mode voor het hoge concentratiegebied

De residuals vormen geen eenduidig patroon (Figuur 29). Uit deze grafiek en de grafiek van het lage concentratiegebied (Figuur 28) wordt besloten dat ook de kalibratie van de CCT 2 mode lineair is in het gebied tot 5000 ppb.

De kalibratie van alle 3 de modes was lineair. Er is op dit vlak dus geen verschil tussen de modes.

3.1.5.3 Juistheid, precisie, detectielimiet en bepalingsgrens

Juistheid

Het experiment werd 3 keer uitgevoerd voor ieder matrixtype behalve TP. Dit laat een statistische evaluatie van de resultaten toe. Per monster kan dan met een T test de gemeten terugvinding, berekend met formule (9), vergeleken worden met de juiste spike. Indien de spike significant verschilt van de gemeten waarde zal er besloten worden dat de juistheid niet voldoende is voor deze matrix en mode.

Tabel 3.2 Resultaten juistheid standaardmode

Matrix	C_p (ppb)	C_p (ppb)	C_p (ppb)	Gem. (ppb)	SF	95% BI	T value	T crit	Sign. Versch.
KWM	596	645	634	625	15,1	64,8	8,30	4,30	ja
RCW	549	582	599	576	14,7	63,2	5,20	4,30	ja
NaClO ₄	518	544	567	543	14,1	60,7	3,05	4,30	nee
RBCW	531	555	582	556	14,8	63,5	3,81	4,30	nee
CW	537	557	582	559	13,0	56,1	4,52	4,30	ja

Bovenstaande tabel (Tabel 3.2) geeft de resultaten weer voor de metingen in de standaard mode. Uit de 3 metingen worden de nodige statistische parameters berekend die nodig zijn voor een T test. In de laatste kolom zien we het resultaat van de T test.

Uit deze test blijkt dat de meting in standaard mode in meer dan de helft van de gemeten monsters niet juist is.

De parameters die berekend werden zijn: het gemiddelde, de standaard fout (SF) het 95% betrouwbaarheidsinterval (BI) en de T waarde. De kritische T waarde (T crit) werd uit een T tabel gehaald. Deze parameters werden ook berekend in de T test voor de CCT 1 mode (Tabel 3.3) en de T test voor de CCT 2 mode (Tabel 3.4).

Tabel 3.3. Resultaten juistheid CCT 1 mode

Matrix	C_p (ppb)	C_p (ppb)	C_p (ppb)	Gem. (ppb)	SF	95% BI	T value	T crit	Sign. Versch.
KWM	539	551	539	543	4,0	17,2	10,79	4,30	Ja
RCW	506	518	525	516	5,6	24,0	2,93	4,30	nee
NaClO ₄	477	489	492	486	4,6	19,7	-3,04	4,30	nee
RBCW	500	504	501	502	1,3	5,6	1,16	4,30	nee
CW	499	498	505	501	2,3	9,8	0,37	4,30	nee

De CCT 1 mode is voor 4 op 5 monsters wel een juiste methode. Het monster KWR (kleiwater matrix) vertoont een afwijking van 8% ten opzichte van de juiste waarde van de spike.

Tabel 3.4. Resultaten juistheid CCT 2 mode

Matrix	C_p (ppb)	C_p (ppb)	C_p (ppb)	Gem. (ppb)	SF	95% BI	T value	T crit	Sign. Versch.
KWM	476	518	479	491	13,6	58,3	-0,64	4,30	nee
RCW	506	567	529	534	17,8	76,7	1,90	4,30	nee
NaClO ₄	485	496	500	494	4,4	19,1	-1,43	4,30	nee
RBCW	495	503	510	502	4,3	18,7	0,56	4,30	nee
CW	493	503	505	500	3,6	15,6	0,11	4,30	nee

Uit de tabel (Tabel 3.4) is duidelijk te zien dat de CCT 2 mode de enige mode is die in alle gekozen matrices juist is. Het is dus aangeraden om deze methode te gebruiken. De maximale afwijking die bij deze mode werd vastgesteld bedraagt 34 ppb of zo'n 7%. Om matrices te meten waarvan de samenstelling afwijkt van degene die hier getest zijn, moet er opnieuw een spike worden toegevoegd om zo te bepalen of de mode gebruikt kan worden voor de matrix.

Precisie

De gemiddelde waarde en de standaard deviatie van alle 9 metingen werd in tabel vorm weergegeven per mode en per matrix. (Tabel 3.5)

Tabel 3.5. Resultaten en standaard deviatie reproduceerbaarheid

Matrix	Gem. C_p std mode (ppb)	Gem. C_p CCT 1 mode (ppb)	Gem.C_p CCT 2 mode (ppb)	Stdev std mode	Stdev CCT 1 mode	Stdev CCT 2 mode
TP Sample	2546,267	2500,033	1859,644	233,1268	216,1101	411,5883
Std 1000	1040,577	1006,048	1025,501	27,0285	14,29991	26,48664
KWM	29,6507	22,49635	72,61713	13,95583	4,611705	11,75158
RCM	157,67	136,5075	147,2909	7,949598	3,195366	26,75618
NaClO ₄	12,93292	4,7945	7,163383	3,171093	1,610311	9,386468
RBCW	16,69963	12,8173	15,92945	14,17998	4,477212	7,667346
CW	16,9867	6,76165	19,55378	12,71949	4,867465	8,624734

De relatieve standaard deviatie werd berekend voor elk matrix/mode koppel.

Tabel 3.6. Relatieve standaard deviatie per mode en per matrix

Matrix	Rel. Stdev std mode	Rel. Stdev CCT 1 mode	Rel. Stdev CCT 2 mode
TP Sample	9%	9%	22%
Std 1000	3%	1%	3%
KWM	47%	20%	16%
RCM	5%	2%	18%
NaClO ₄	25%	34%	131%
RBCW	85%	35%	48%
CW	75%	72%	44%

Er kan geen besluit gevormd worden welke de meest reproduceerbare mode is indien er alleen gekeken wordt naar de relatieve standaard deviatie. Deze geeft niet het beste beeld aangezien de spreiding op een kleine concentratie grotere relatieve standaard deviaties geeft dan dezelfde spreiding op een grote concentratie. Als er gekeken wordt naar de gewone standaard deviatie dan kan besloten worden dat de CCT 1 mode de kleinste spreiding geeft bij alle matrices en dus de meest reproduceerbare en precieze mode is. Tussen de 2 andere modes is weinig verschil merkbaar aangezien de grote van de spreiding niet steeds hoger is of lager dan de andere.

Detectielimiet en bepalingsgrens.

De resultaten van de metingen van de replicate blanco's werden verrekend met de ANOVA techniek.

Tabel 3.7. Resultaten meting detectielimiet en bepalingsgrens

Mode	Standaard mode		CCT 1 mode		CCT 2 mode	
Datum meting	Blanco 1	Blanco 2	Blanco 1	Blanco 2	Blanco 1	Blanco 2
8/04/2013	-14,458	-14,983	-3,9844	-5,0417	0,4671	0,852
9/04/2013	-12,317	-18,135	-4,2326	-6,3914	-0,4756	-0,5757
10/04/2013	-2,6395	-3,4156	-1,3373	-1,5357	0,3343	0,8627
11/04/2013	-2,537	-3,4416	-2,1021	-2,0636	-21,07	-21,08
12/04/2013	0,2474	1,1588	0,8885	0,8422	0,3719	0,5464
15/04/2013	0,76	-0,3874	0,3085	0,0447	0,9149	1,5238
17/04/2013	-0,4649	-2,4875	1,5677	-0,9397	2,189	2,7866
18/04/2013	-1,7616	1,2591	-0,9211	1,6727	1,0147	2,6422
19/04/2013	-0,4375	1,024	0,6809	2,638	6,4304	3,5429
Absolute waarde van het gemiddelde	4,056461		1,105911		1,040133	

Met de resultaten uit Tabel 3.7 werd een unifactoriele F-test uitgevoerd.

Tabel 3.8. resultaten unifactoriële F-Test

Mode	F waarde berekend	F kritisch	Gemiddeldes per dag significant verschillend
Standaard	27,26512	3,229583	Neen
CCT 1	9,45148	3,229583	Neen
CCT 2	174,1991	3,229583	Neen

Daar in Tabel 3.8 geen significante verschillen werden gevonden voor de gemiddeldes per dag. Kan met behulp van Formules (5), (6), (7) en (8) de LOD en de LOQ voor elke mode bepaald worden.

Tabel 3.9. Resultaten detectielimiet en bepalingsgrens

Mode	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Standaard	10	22
CCT 1	5	13
CCT 2	4	10

Uit de bekomen waarden voor de detectielimiet en bepalingsgrens kan besloten worden dat de CCT 2 mode duidelijk de beste mode is om lage concentraties fosfor te bepalen.

3.1.5.4 Vergelijking van prestatiekenmerken

Al de bekomen prestatie kenmerken worden samengevat in een tabel en uit deze tabel zullen dan algemene besluiten kunnen getrokken worden.

Tabel 3.10. Vergelijking prestatie kenmerken

Prestatiekenmerk	Standaard mode	CCT 1 mode	CCT 2 mode
Gevoeligheid (counts/ppb)	332	6,6	33
Intercept concentratie	47	11.6	13.5
Kalibratie lineair	Ja	Ja	Ja
Juistheid (% geteste matrices juist)	40%	80%	100%
Precisie		Meest precies	
LOD	10	5	4
LOQ	22	13	10

Uit bovenstaande tabel kan afgeleid worden dat de CCT 2 mode het beste compromis vindt tussen gevoeligheid en intercept concentratie, de meest juiste mode is voor de meting van de verschillende matrices (Tabel 2.3). Ook de LOD en de LOQ geven de beste waarde. Enkel op vlak van precisie moet de CCT 2 mode onderdoen tegenover de CCT 1 mode.

De CCT 1 mode heeft een zeer lage gevoeligheid een middelmatige juistheid voor de bepaling in de matrices (Tabel 2.3). De intercept concentratie is wel laag, en ook de precisie is goed. Voor de LOD en LOQ waarde moet de CCT 1 mode maar nipt onderdoen voor de CCT 2 mode

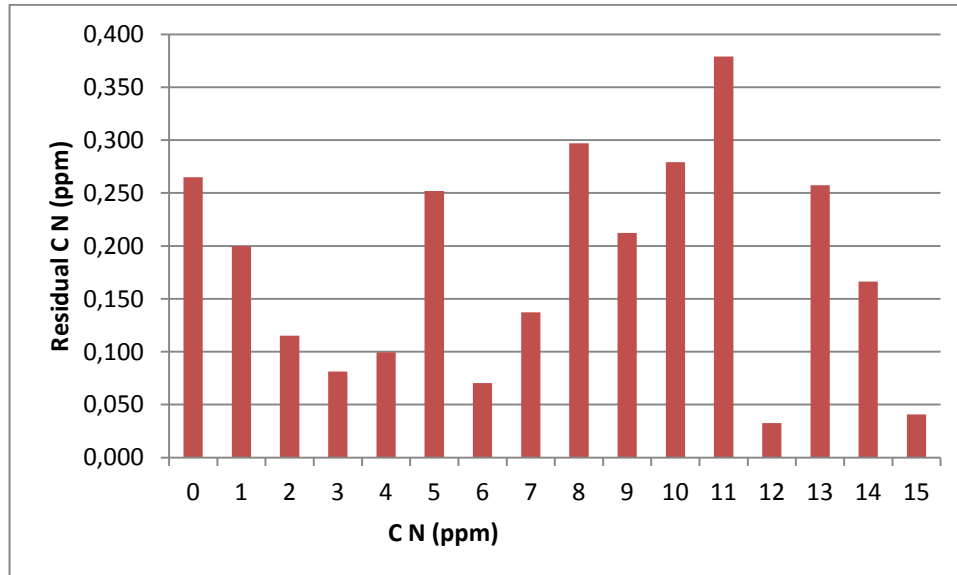
De gevoeligheid van de standaard mode is duidelijk veel hoger. Maar de standaard mode schiet op alle andere vlakken tekort tegenover de CCT modes.

3.2 Stikstof bepaling met IL550 TOC-TN Analyzer

3.2.1 Validatie

3.2.1.1 Lineariteit van de kalibratiecurve

De gemeten concentraties stikstof werden met behulp van formule (10) omgerekend naar de residuals. Deze residuals werden uitgezet op grafiek in functie van de juiste berekende concentratie.



Figuur 30. Residual stikstof concentratie voor bepaling lineariteit

Het is duidelijk dat de afwijking niet random is en steeds te hoog (Figuur 30). Hoewel er geen trend in de reeks zit kunnen we dus besluiten dat de curve wel lineair is, maar steeds een te hoge waarde geeft. Deze te hoge waarde is waarschijnlijk te wijten aan een hardware probleem zoals al vermeld in paragraaf 2.2.1

3.2.1.2 Detectielimiet en bepalingsgrens

De gemiddelde waarde van de blanco's en de standaard deviatie werden berekend.

Tabel 3.11 Resultaten meting blanco's

Gemiddelde	Standaard deviatie
0,030	0,035

Met de formules (11) en (12) werden dan volgende limieten berekend.

Tabel 3.12 Detectie limiet en bepalingsgrens

LOD	LOQ
0.2	0.3

3.2.1.3 Toepasbaarheid

De afgewogen massa's werden omgerekend naar de juiste concentratie die in het gemeten staal aanwezig was. Daarna werd de juiste berekende concentratie vergeleken met de gemeten waarde en met behulp van formule (13) werd de terugvinding berekend.

Tabel 3.13. Resultaten en berekende waarden voor de bepaling van de terugvinding

Stof	Afgewogen massa (g)	Concentratie Berekend (ppm)	Concentratie gemeten (ppm)	Terugvinding
Ureum	0,2143	4,998	5,5	110%
Glycine	0,5370	5,010	5,1	102%
Hydrazine sulfaat	0,4643	4,998	0,5	10,0%
NaNO ₃	0,6067	5,000	4,8	96,0%
Amino sulfonzuur	0,6932	5,001	4,5	90,00%
NH ₄ SO ₄	0,8153	8,643	9,6	111%
Nicotinamide	0,4358	4,999	5,7	114%

Buiten hydrazine sulfaat hebben alle stoffen een goede recovery. Het is dus niet mogelijk om deze stof te meten met deze methode. De andere stoffen zijn goed meetbaar met deze methode.

BESLUIT

De bepaling van totale fosfor met ICP-MS is mogelijk indien er gebruik gemaakt wordt van de botsing en reactie cel. De interferentie van titanium moet wel verder onderzocht worden indien men zuurstof als reactie gas wil gebruiken. De meest ideale IS voor alle modes is cobalt. Hoewel er steeds rekening gehouden moet worden met interferenties vanuit het monster. Indien de IS hier te sterk afwijkt moet er uitgeweken worden naar een andere standaard. De methode is wel flexibel genoeg om hier in te kunnen afwijken.

De interferentie die in de standaard mode werd toegeschreven aan het NOH^+ ion is niet weggewerkt met de CCT modes. De CCT modes hebben beiden wel gezorgd voor een daling in het achtergrond signaal wat dus wil zeggen dat ze toch een gunstig effect hebben.

De validatie van de methode is goed verlopen en zowel de CCT 1 als de CCT 2 mode hebben een aanvaardbare juistheid, detectielimiet, bepalingsgrens en lineariteit. De methode is niet zeer arbeidsintensief, aangezien het aanmaken van oplossingen snel en efficiënt kan gebeuren. Indien de laagste bepalingsgrens niet vereist is, is de CCT 1 mode meer dan voldoende. Als men in het lage concentratie gebied komt rond de 10 ppb fosfor is het aangeraden om te werken in de CCT 2 mode.

De experimenten die uitgevoerd werden met de CCT 1 en CCT 2 mode zouden herhaald kunnen worden voor enkele andere elementen. Zwavel zou bijvoorbeeld ook meetbaar moeten zijn volgens ongeveer dezelfde methodes als fosfor.

De totale stikstof module van de TOC behoeft nog veel verder onderzoek. Door het feit dat het toestel niet altijd functioneel was zijn er niet genoeg experimenten uitgevoerd. De detectielimiet en bepalingsgrens vallen binnen de normen voor het toestel. De onderzochte stoffen zijn allemaal te analyseren met de module behalve dan hydrazine sulfaat. Ook hier is de methode niet arbeidsintensief. De meting duurt wel lang. Het is ook nog niet duidelijk hoe lang een kalibratie geldig blijft, en de meeste validatie parameters zijn niet of onvolledig behandeld.

LITERATUURLIJST

(sd). Opgeroepen op februari 12, 2013, van www.arage24.com:
http://www.arage24.com/index.php?option=com_content&view=section&id=7&layout=blog&Itemid=10&limitstart=21

Agilent Technologies. (2001). *Agilent 7500 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Course Number H8974A Chemstation Revision 01.XX NT Operating System Student Manual Revision 1*. Alpharetta, USA: Agilent Technologies.

Agilent Technologies. (2005). *ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. United States of America: Agilent Technologies.

CLD principles. (2013). Opgeroepen op Maart 14, 2013, van Cambustion:
<http://www.cambustion.com/products/cld500/cld-principles>

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., & Greenberg, A. E. (2005). *Standard methods for the examination of water & wastewater*. Washington DC, USA: American public health association.

Elemental Scientific. (1999). *Cyclonic spray chambers*. Opgeroepen op April 3, 2013, van Elemental scientific: <http://www.icpms.com/products/cyclonic.php>

Horlick, G., & Vaughan, M. (1986). Oxide, Hydroxide, and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 40/4, 434-445.

Lachat instruments. (2005). *IL550 TOC-TN and IL530 TOC-TN Analysis Systems: user manual*. United States of America: Hach company.

Rouse, M. (2008, November). *Thermoelectric cooling*. Opgeroepen op Februari 2, 2013, van <http://searchnetworking.techtarget.com/definition/thermoelectric-cooling>

Schoone, K. (2011). *Statistiek*. Geel: Katholieke Hogeschool Kempen.

SGE Analytical Science Pty Ltd. (sd). *How Electron Multipliers Work*. Opgeroepen op Mei 24, 2013, van SGE : <http://www.sge.com/products/electron-multipliers/how-electron-multipliers-work>

Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy*, 16 (6), 26-30.

Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS part I. *Spectroscopy*, 16 (6), 38-42.

Thomas, R. (2001). A Beginners Guide to ICP-MS Part II: The Sample Introduction System. *Spectroscopy*, 16 (5), 56-60.

Thomas, R. (2001). A Beginners Guide to ICP-MS Part III: The Plasma Source. *Spectroscopy*, 16 (6), 26-30.

Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS Part IV: The Interface Region. *Spectroscopy*, 16 (7), 26-34.

Thomas, R. (2002). A Beginner's Guide to ICP-MS Part IX : Mass Analyzers Collision/Reaction Cell Technology. *Spectroscopy*, 17 (2), 42-48.

Thomas, R. (2001). A Beginner's Guide to ICP-MS Part V: The Ion Focussing System. *Spectroscopy* , 16 (9), 38-44.

Vreysen, S. (2011). *Structuurbepaling - theoriecursus*. Geel: Katholieke Hogeschool Kempen.

Wijnen, M. (2009). *Vorbereidende studie van de koud plasma modus van een ICP-QMS voor de bepaling van ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni* . Antwerpen: Artesis Hogeschool.