

# **Vorbereidende studie van de koud plasma modus van een ICP-QMS voor de bepaling van $^{55}\text{Fe}$ , $^{59}\text{Ni}$ en $^{63}\text{Ni}$**

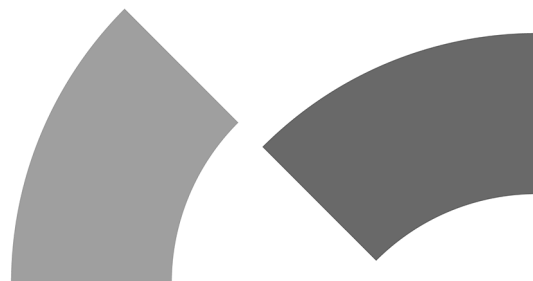
**KANDIDAAT**  
Michiel Wijnen

**MENTOR**  
Dr. A. Dobney  
SCK•CEN  
Instrumentele Analyse Eenheid - Radiochemische Analyse Groep

**STAGEBEGELEIDER**  
Dr. P. Vanderauwera

**Opleiding**  
**Master in de industriële wetenschappen: chemie**

**2008-2009**





# Vorbereidende studie van de koud plasma modus van een ICP-QMS voor de bepaling van $^{55}\text{Fe}$ , $^{59}\text{Ni}$ en $^{63}\text{Ni}$

**KANDIDAAT**  
Michiel Wijnen

**MENTOR**  
Dr. A. Dobney  
SCK•CEN  
Instrumentele Analyse Eenheid - Radiochemische Analyse Groep

**STAGEBEGELEIDER**  
Dr. P. Vanderauwera

**Opleiding**  
Master in de industriële wetenschappen: chemie

**2008-2009**



## **Dankwoord**

Allereerst wil ik mijn hogeschoolpromotor Paul Vanderauwera bedanken om mij bij te staan gedurende het volledige jaar. Dankzij zijn gerichte coördinatie, was ik geneigd om voortdurend met de masterproef bezig te zijn en mijn werk steeds bij te houden. Ook wil ik hem bedanken voor het veelvuldig nalezen van mijn masterproef met telkens uitgebreide opmerkingen en uitleg.

Vervolgens zou ik eerst Mireille Gysemans willen danken om mij de kans te geven om stage te lopen op het SCK•CEN en op die manier kennis te maken met de professionele onderzoekswereld.

Mijn bijzondere dank gaat uit naar Andrew Dobney, mijn rechtstreekse bedrijfspromotor, die voortdurend klaarstond om vragen te beantwoorden, informatie te verschaffen, mijn werk na te lezen en voornamelijk mee hielp om naar oplossingen te zoeken in verband met vragen die zich voordeden in de loop van het onderzoek. Ook Peter Van Bree, die mij steeds kon verder helpen met technische en praktische aspecten i.v.m. ICP-MS en de vele uren die hij mij begeleid heeft gedurende het uitvoeren van de experimenten.

Verder wil ik nog alle collega's van het SCK•CEN bedanken voor de aangename werksfeer en specifiek Patrick Lyke en Luc Gelens die mij ook continu hebben begeleid tijdens het uitvoeren van experimenten.

Tot slot wil ik nog een woordje van dank richten tot mijn vriendin en mijn familie, voor hun steun en hun bereidheid te luisteren naar al wat ik te vertellen had i.v.m. mijn stage.

Bedankt allemaal!

## Samenvatting

In dit onderzoek is getracht om het gencucleariseerd ICP-MS toestel van het SCK•CEN te karakteriseren, met als doel de langlevende radionucliden  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  en  $^{129}\text{I}$  te detecteren. Gaandeweg is de nadruk gelegd op koud plasma techniek, een techniek die in het verleden reeds gebruikt werd voor de detectie van stabiele isotopen. Hierbij wordt een plasma met een laag RF vermogen toegepast zodat argongebaseerde interferenties afkomstig uit het plasma beperkt blijven. Deze techniek is onderzocht voor  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$  omdat deze voldoen aan de hoofdvereiste voor het gebruik van koud plasma techniek, namelijk een lage ionisatie-energie zodat ze nog voldoende geïoniseerd worden in het koude plasma.

Om het koude plasma in kaart te brengen is allereerst een optimalisatie uitgevoerd, waarbij gezocht is naar een optimaal RF vermogen, zodat de signaal-achtergrond verhouding maximaal blijft. Daarnaast zijn de relevante instrumentele parameters geoptimaliseerd om andere achtergrondspecies (zoals oxideverbindingen) te beperken.

Naast de optimalisatie zijn een aantal experimenten uitgevoerd om de doeltreffendheid van het koude plasma na te gaan. Hiervoor komen de stabiele isotopen  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  in aanmerking, daar deze dezelfde nominale massa's bezitten als de vooropgestelde radionucliden. Kalibratiecurves werden opgesteld met bijbehorende detectielimieten, stabiliteitsmetingen werden uitgevoerd, de invloed van verschillende bronnen van interferenties werd nagegaan ( $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ ,  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$  alsook de zuurtegraad) én werkelijke stalen werden nagebootst om de nauwkeurigheid, de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid onder koud plasma condities te bepalen.

Aangezien niet alle interferenties op instrumentele wijze kunnen verwijderd of gereduceerd worden is een eenvoudige scheidingsprocedure onderzocht. Hierbij is onderzocht of ijzer en nikkel kunnen geïsoleerd worden uit de rest van de matrix van een reëel staal.

Dit onderzoek toont aan dat koud plasma, in combinatie met een eenvoudige scheidingsprocedure, een veelbelovende techniek is voor de detectie van deze drie radionucliden. Door de scheiding worden de isobare interferenties geïsoleerd die onmogelijk instrumenteel te reduceren zijn. Op instrumentele wijze wordt ervoor gezorgd dat de argongebaseerde interferenties in beperkte mate invloed uitoefenen op de analyses zodat uiteindelijk voldoende lage detectielimieten worden bekomen.

## Résumé

L'objectif de cette recherche était de caractériser le spectromètre de masse à torche plasma (ICP-MS) installé au SCK•CEN en vue de la détection des radionucléides à vie longue suivants:  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  et  $^{129}\text{I}$ . Au cours de cette étude, l'accent a été mis sur la technique du plasma froid, essentiellement utilisée, à ce jour, pour la détection d'isotopes stables. Dans cette technique, une puissance basse RF est appliquée, celle-ci réduit la formation d'ions contenant de l'argon. Dans le cadre de ce travail, cette technique a été investiguée pour les radionucléides  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  et  $^{63}\text{Ni}$  car ceux-ci répondent à l'exigence principale de la technique du plasma froid, à savoir un potentiel d'ionisation faible.

La première étape était d'optimiser les conditions opérationnelles du plasma froid. Pour ce faire, une optimisation de la puissance RF en vue de l'obtention d'un signal optimal par rapport au bruit de fond était nécessaire. Par après, les paramètres instrumentaux appropriés ont été optimisés afin de supprimer d'autres espèces induisant un bruit de fond.

Une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier l'efficacité du plasma froid. Celle-ci a été effectuée en utilisant comme substituts aux radionucléides, les isotopes stables  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  et  $^{63}\text{Cu}$ , ayant les mêmes masses nominales que les radionucléides d'intérêt. Des courbes d'étalonnage ont été établies avec des limites de détection respectives. La stabilité du plasma a été mesurée. L'influence de différentes sources d'interférences a été étudiée ( $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ ,  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$  ainsi que l'acidité). L'analyse d'échantillons réels a été simulée afin d'examiner l'exactitude, la précision et la reproductibilité dans des conditions de plasma froid.

Comme il est impossible d'éliminer ou de réduire toutes les interférences par les moyens instrumentaux, une procédure simple de séparation a été testée en vue de voir si le fer et le nickel pouvaient être séparés de la matrice d'un échantillon réel potentiel.

La conclusion générale est que, combiné à une procédure simple de séparation, le plasma froid est une technique prometteuse pour la détection des radionucléides à vie longue considérés dans cette étude. En effet, la procédure de séparation supprime les interférences isobares qui ne peuvent être réduites par les moyens instrumentaux. Tandis que la technique de plasma froid est utilisée pour supprimer les interférences à base d'argon. Cette combinaison devrait permettre d'obtenir des limites de détection suffisamment basses en vue de l'analyse des radionucléides considérés.

## Abstract

The goal of this research was to characterize the nuclearized ICP-MS instrument at SCK•CEN, for the detection of the long-lived radionuclides  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{129}\text{I}$ . In the course of this investigation the emphasis came to be placed on the cold plasma technique, a technique already used in the past for the detection of stable isotopes. In this technique a lower RF power is used, which leads to the suppression of argon based interferences arising from the plasma. This technique was investigated for  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  and  $^{63}\text{Ni}$  because they meet the main requirement for applying the cold plasma technique, namely a low ionization potential.

The first step was to optimize the cold plasma conditions. This included optimization of the RF power for an optimal signal to background ratio. In addition, relevant instrumental parameters were optimized in order to suppress other background species (such as oxides).

Once optimized, a number of experiments were conducted to investigate the efficacy of the cold plasma. This was accomplished by using the stable isotopes  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  and  $^{63}\text{Cu}$  as substitutes for the radionuclides, since they have the same nominal masses as the radionuclides in question. Calibration curves were established with corresponding detection limits, the plasma stability was measured, the influence of different interferences sources was investigated ( $^{39}\text{K}^{16}\text{O}$ ,  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ,  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$  as well as the acidity) and the analysis of real samples was simulated in order to examine the accuracy, the precision and reproducibility under cold plasma conditions.

Since not all interferences can be eliminated or reduced by instrumental means, a simple separation procedure was examined to see whether iron and nickel could be isolated from the matrix of a potential real sample.

The general conclusion is that combined with a simple separation procedure, cold plasma is a promising technique for the detection of the three radionuclides in question. The separation procedure removes the isobaric interferences which cannot be reduced by instrumental means. The cold plasma technique itself is used to suppress argon based interferences. This combination should lead to sufficiently low detection limits for the analysis of these radionuclides.

# Inhoudsopgave

Lijst van symbolen, afkortingen, terminologie en omrekeningsfactoren.....	I
Lijst van figuren en tabellen.....	III
<b>1. INLEIDING .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introductie van het SCK•CEN.....	1
1.2. Situering.....	2
1.3. Doelstelling.....	2
<b>2. KERNCENTRALES EN RADIOACTIEF AFVAL.....</b>	<b>3</b>
2.1. Algemene werking van een kerncentrale.....	3
2.2. Verschillende reactortypes.....	5
2.3. Beschrijving en classificatie van radioactief afval.....	6
2.4. <sup>55</sup> Fe, <sup>59</sup> Ni, <sup>63</sup> Ni, <sup>94</sup> Nb, <sup>99</sup> Tc en <sup>129</sup> I in kerncentrales.....	7
2.4.1. Activatieproducten.....	7
2.4.2. Fissieproducten.....	8
<b>3. ANALYSEMETHODES.....</b>	<b>10</b>
3.1. Klassieke radiochemische analysetechnieken.....	11
3.1.1. $\alpha$ -verval.....	11
3.1.2. $\beta$ -verval.....	11
3.1.3. Elektronvang (EC).....	12
3.2. Massaspectrometrische technieken.....	13
3.3. Vergelijking.....	13



<b>4. ICP-MS</b>	<b>14</b>
4.1. Techniek	14
4.1.1. Overzicht	14
4.1.2. Monsterintroductiesysteem	15
4.1.3. Ionenbron	18
4.1.4. Interface	21
4.1.5. Ionenlenzen	22
4.1.6. Quadrapool massaspectrometer	23
4.1.7. Ionendetector	26
4.2. Interferenties	28
4.2.1. Spectrale interferenties	28
4.2.2. Niet-spectrale interferenties	29
4.2.3. Corrigeren van interferenties	30
4.2.4. Omzeilen of reduceren van interferenties	32
4.2.5. Koud plasma techniek	32
<b>5. EXPERIMENTEEL</b>	<b>35</b>
5.1. Karakterisering van de koud plasma techniek op de VG PQ3-N	35
5.1.1. Behalen van koud plasma	35
5.1.2. Optimalisatie van koud plasma	36
5.1.2.1. Het RF vermogen en de <i>sampling depth</i>	36
5.1.2.2. Het verstuiverdebiet	40
5.1.3. Gedrag van koud plasma i.v.m. oxides en dubbel geladen ionen	42
5.1.4. Kalibratiecurves en detectielimieten voor $^{55}\text{Mn}$ , $^{59}\text{Co}$ en $^{63}\text{Cu}$	48
5.1.5. Stabiliteitsmeting voor koud plasma	54
5.1.6. Invloed van mogelijke interferenties bij koud plasma	55
5.1.6.1. Invloed van mogelijke matrixelementen	55
5.1.6.2. Invloed van de zuurtegraad	56
5.1.7. Nauwkeurigheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid onder koud plasma	59
5.2. Scheidingsprocedure voor Fe, Ni, Mn, Co en Cu matrix	66
5.3. Opmerkingen bij het uitvoeren van experimenten	68
<b>6. ALGEMEEN BESLUIT</b>	<b>69</b>
Bijlagen	71
Literatuurlijst	80

## Lijst van symbolen, afkortingen, terminologie en omrekeningsfactoren

SCK•CEN:	Studiecentrum voor kernenergie
ICP-MS:	Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie
PWR:	Pressurised water reactor
BWR:	Boiling water reactor
CEM:	Channel Electron Multiplier
GWe:	Gigawatt - Electric Eenheid die wordt gebruikt om de capaciteit aan elektrische energie aan te duiden die een (kern)centrale opwekt.
i.f.v.:	in functie van
cps:	counts per second
amu:	atomic mass unit, een eenheid die de massa van atomen of moleculen weergeeft.
radionuclide:	Onstabiele isotopen van elementen die door radioactief verval overgaan naar een ander element, een andere isotoop van hetzelfde element of een stabiele kern van dezelfde isotoop.
langlevend:	Radionucliden met een grote halfwaardetijd.
halfwaardetijd ( $t_{1/2}$ ):	De tijdsduur waarin de helft van de kernen van een radionuclide verval. (eenheid: s)
verval:	De spontane overgang van een nuclide in een andere nuclide of in een energietoestand van dezelfde nuclide. Ieder vervalproces wordt gekarakteriseerd door een bepaalde halveringstijd.
specifieke activiteit :	De activiteit per massa-eenheid (eenheid: Bq/g)
activiteit:	Het aantal spontane atoomkernmutaties in een hoeveelheid radioactieve stof per tijdseenheid. (eenheid: becquerel Bq)

elektronvolt (eV):	De energieverandering van een vrij deeltje met een eenheidslading dat in een elektrisch veld een weg aflegt tussen twee punten met een potentiaalverschil van 1 volt.
positron ( $e^+$ ):	Een positron is een deeltje met dezelfde massa als een elektron, maar met tegengestelde lading.
neutrino:	Een elementair (kan niet worden gesplitst), subatomair deeltje zonder lading, met zeer kleine massa en bezit een spin van $\frac{1}{2}$ . Komt vrij tijdens $\beta^-$ -verval.
antineutrino:	Een gelijkaardig deeltje als een neutrino. Dit komt vrij tijdens $\beta^+$ -verval.
spooelementen:	Elementen met een concentratie gelegen in het lage ppm gebied. Deze definitie is niet absoluut, ze is afhankelijk van het vakgebied en de tijd.
ultraspoelementen:	Elementen met een concentratie gelegen in het ppb gebied en lager. Analoge opmerking als hierboven, ultraspoelementen van nu waren vroeger bijvoorbeeld niet te detecteren.
ionaire partitiefunctie:	De genormaliseerde verdeling van een bepaald element in geïoniseerde toestand.
atomaire partitiefunctie:	De genormaliseerde verdeling van een bepaald element in neutrale toestand.
unit mass resolution:	In geval van ICP-MS wil dit zeggen dat de massaspectrometer ionen kan onderscheiden die 1 amu van elkaar verschillen.
temperatuur:	$T[\text{K}] = T[^\circ\text{C}] + 273,17$
druk:	$P[\text{Pa}] = 1 \cdot 10^{-5} [\text{bar}] = 9.8692 \cdot 10^{-6} [\text{atm}]$
volumedebiet:	$F_v[\text{m}^3/\text{s}] = 6 \cdot 10^4 [\text{l}/\text{min}]$
concentratie:	1 ppm (parts per million) = 1000 ppb (parts per billion) = $1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$

## Lijst van figuren en tabellen

Fig. 1.1 Luchtfoto van het SCK•CEN.....	1
Fig. 2.1 PWR (boven) en BWR (onder).....	4
Tabel 2.1 Verschillende reactortypes.....	5
Fig. 2.2 Schematisch overzicht fissieproducten.....	9
Fig. 3.1 Specifieke activiteit i.f.v. halveringstijd.....	10
Fig. 4.1 Schematisch overzicht ICP-MS.....	14
Fig. 4.2 Meinhard verstuiver.....	15
Fig. 4.3 Cross-Flow verstuiver.....	16
Fig. 4.4 Double-pass Scott verstuiverkamer.....	17
Fig. 4.5 Impact-bead spray chamber.....	17
Fig. 4.6 Kwartstoorts met inductiespoel en plasma.....	18
Tabel 4.1 Ionisatiepotentialen van natuurlijk voorkomende elementen.....	19
Fig. 4.7 Interface.....	21
Fig. 4.8 Ionenlenzen.....	22
Fig. 4.9 Quadrupoleenheid.....	23
Fig. 4.10 Stabiliteitsdiagram met diverse scanlijnen voor een bepaald stabiliteitsregio.....	25
Fig. 4.11 Channel Electron Multiplier (CEM).....	26
Fig. 4.12 Detector met afzonderlijke dynodes.....	27
Fig. 4.13 Invloed van spectrale en niet-spectrale interferentie op een kalibratiecurve.....	29
Tabel 5.1 Instellingen van de instrumentele parameters voor de VG PQ3-N.....	36
Fig. 5.1 Optimalisatie van de sampling depth i.f.v. het RF vermogen.....	38
Fig. 5.2 Spectra bij verschillende RF vermogens en een constante sampling depth van 750...39	39

Fig. 5.3 Optimalisatie van het verstuiverdebiet bij verschillende RF vermogens.....	40
Tabel 5.2 Optimaal verstuiverdebiet i.f.v. het RF vermogen (sampling depth = 750).....	41
Fig. 5.4 Spectra bij verschillende RF vermogens met geoptimaliseerde instellingen.....	41
Fig. 5.5 Invloed van het verstuiverdebiet op oxides en dubbel geladen ionen.....	42
Fig. 5.6 Signaalsterkte i.f.v. het verstuiverdebiet voor 1 µg/l Ce,Ba oplossing (1).....	44
Fig. 5.7 Signaalsterkte i.f.v. het verstuiverdebiet voor 1 µg/l Ce,Ba oplossing (2).....	45
Fig. 5.8 Verhouding van de signalen CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup> en Ba <sup>2+</sup> /Ba <sup>+</sup> i.f.v. het verstuiverdebiet.....	46
Tabel 5.3 Optimale instellingen koud plasma.....	47
Tabel 5.4 Gemeten signalen voor de verdunningsreeks van Mn, Co en Cu op 08-04-2009.....	49
Tabel 5.5 Gemeten signalen voor de verdunningsreeks van Mn, Co en Cu op 21-04-2009.....	49
Fig. 5.9 kalibratiecurves voor <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co en <sup>63</sup> Cu bij 750 W en 1400 W.....	50
Tabel 5.6 Resultaten van bovenstaande kalibratiecurves.....	50
Tabel 5.7 Berekende concentraties voor QC standaarden op 08-04-2009.....	51
Tabel 5.8 Berekende concentraties voor QC standaarden op 21-04-2009.....	51
Tabel 5.9 LOD, LOQ en BEC voor de kalibratiecurves van 08- en 21-04-2009.....	52
Tabel 5.10 Stabiliteit op korte termijn voor <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co en <sup>63</sup> Cu op 750 W.....	54
Tabel 5.11 Stabiliteit op lange termijn voor <sup>55</sup> Mn, <sup>59</sup> Co en <sup>63</sup> Cu op 750 W.....	54
Tabel 5.12 De invloed van K, Ca en Na als mogelijke interferentie.....	55
Tabel 5.13 Stijgende HNO <sub>3</sub> concentratie bij 750 W en 1400 W.....	57
Fig 5.10 invloed van de zuurtegraad op de signalen op m/z = 54 en 55.....	57
Fig 5.11 kalibratiecurves voor <sup>57</sup> Fe en <sup>60</sup> Ni bij 750 W en 1400 W.....	59
Tabel 5.14 Resultaten van de kalibratiecurves voor <sup>57</sup> Fe en <sup>60</sup> Ni.....	60
Tabel 5.15 Gegevens van de kalibratiecurves voor precisie en reproduceerbaarheid.....	61
Tabel 5.16 Gemiddelde LOD waarden voor <sup>55</sup> Mn, <sup>57</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni en <sup>63</sup> Cu.....	61

Tabel 5.17 Experimenteel bepaalde samenstellingen van de metaallegeringen.....	62
Tabel 5.18 Nauwkeurigheid onder koud plasma condities.....	63
Tabel 5.19 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid onder koud plasma condities.....	64
Fig. 5.12 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid voor referentielegering 316L.....	65
Tabel 5.20 Massa's van de verschillende isotopen voor en na de scheiding.....	67

## 1. INLEIDING

### 1.1. Introductie van het SCK•CEN <sup>[1]</sup>

Het SCK•CEN (Studiecentrum voor Kernenergie), opgericht in 1952, is een stichting van openbaar nut onder voogdij van de Belgische federale minister van Energie.

Het is één van de grootste niet-universitaire onderzoekscentra in België met laboratoria in Mol en maatschappelijke zetel in Brussel en telt ongeveer 600 werknemers. Het SCK•CEN zet zich in voor allerlei onderzoek i.v.m. ioniserende straling, dit zowel voor de industriële als de academische wereld.

Het SCK•CEN houdt zich voornamelijk bezig met onderwerpen zoals:

- Veiligheid van kerninstallaties
- Stralingsbescherming
- Veilige behandeling en berging van radioactief afval
- Strijd tegen ongecontroleerde proliferatie van splijtbaar materiaal
- Strijd tegen nucleair terrorisme

Het onderzoek naar de analysemethode van langlevende radionucliden vindt plaats bij de expert groep 'Radiochemische Analyse' gesitueerd op de site in Mol.



Fig. 1.1 Luchtfoto van het SCK•CEN <sup>[1]</sup>

## 1.2. Situering

Tijdens de ontmanteling van een kernreactor voor de productie van elektriciteit zijn diverse types radioactieve afvalstromen aanwezig waarmee rekening moet worden gehouden. De belangrijkste afvalstromen in dit verband zijn onderdelen zoals filters, evaporator concentraten en ionenwisselaarharsen. Deze zijn afkomstig van de zuivering van het water in het primaire koelcircuit van de kernreactor. Om een correcte behandeling, conditionering en uiteindelijk ook een veilige berging van dit afval te kunnen garanderen, is een behoorlijke karakterisering van de langlevende en radiotoxische radionucliden in dit afval noodzakelijk.

Deze radionucliden, of 'kritische' nucliden, zijn afkomstig van enerzijds het fissieproces in de kernreactor en anderzijds de activering van omgevingsmaterialen. Een aantal van deze radionucliden zijn gammastralers die op een eenvoudige en niet-destructieve manier kunnen worden gemeten, maar verscheidene andere worden momenteel enkel bepaald via complexe en tijdrovende destructieve en chemische- of radiochemische analyse. De meest gebruikte technieken hiervoor zijn meettechnieken zoals alfa- , bèta- en gammaspectrometrie.

Sinds enkele jaren groeit de belangstelling naar het gebruik van een massaspectrometrische techniek, ICP-MS (Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie), voor de bepaling van langlevende radionucliden <sup>[2],[3]</sup>. Met deze techniek zijn reeds positieve resultaten behaald in het verleden, verder onderzoek zal uitwijzen of deze techniek een valide alternatief vormt binnen dit onderzoeksdomein.

## 1.3. Doelstelling

Het doel van deze masterproef bestaat erin een optimale analyseprocedure van langlevende radionucliden met ICP-MS te bestuderen. De vooropgestelde radionucliden zijn ijzer-55, nikkel-59, nikkel-63, niobium-94, technetium-99 en jood-129. Respectievelijk voorgesteld door <sup>55</sup>Fe, <sup>59</sup>Ni, <sup>63</sup>Ni, <sup>94</sup>Nb, <sup>99</sup>Tc en <sup>129</sup>I. Vanuit gepubliceerde artikels wordt voor elk van deze radionucliden nagegaan welke resultaten er in het verleden zijn behaald met ICP-MS. Op basis van die gegevens wordt verder onderzoek verricht naar een meer optimale analysemethode door verschillende parameters te bestuderen zoals spectrale en niet-spectrale interferenties, matrixeffecten, mogelijke geheugeneffecten, haalbare detectielimieten, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid. Voornamelijk het omzeilen en/of corrigeren van spectrale interferenties met als doel lagere detectielimieten te bereiken is de uitdaging van deze masterproef.



## 2. KERNCENTRALES EN RADIOACTIEF AFVAL

### 2.1. Algemene werking van een kerncentrale <sup>[4],[5]</sup>

Kerncentrales verschillen van gewone thermische centrales in de manier waarop ze energie opwekken. Fossiele brandstoffen zijn in kerncentrales vervangen door splijtstoffen om energie te produceren. De gebruikte splijtstoffen zijn mengsels van uranium- en/of plutoniumoxides. Om energie op te wekken voor het aandrijven van een generator, maken kerncentrales gebruik van kernsplijting, waarbij de splijtstoffen worden 'gebombardeerd' met neutronen. Door het absorberen van die neutronen worden de splijtstoffen instabiel en vallen ze uit elkaar in meerdere kleinere kernen en twee of drie neutronen. Bij dit proces komt ontzettend veel energie vrij. Er komen meer neutronen vrij dan er verbruikt worden, waardoor de reactie zichzelf onderhoudt. Dit komt neer op een kettingreactie.

De splijtstoffen bevinden zich in een met gedemineraliseerd water gevulde reactor. Dit water wordt met een pomp rondgestuurd en komt in contact met de splijtstofelementen. Door de energie die vrijkomt bij kernsplijting warmen de splijtstofelementen op en verwarmen op hun beurt het reactorwater. Met behulp van regelstaven kan de warmte in de reactor geregeld worden.

De regelstaven bestaan uit neutronabsorberende elementen die er voor zorgen dat op korte termijn de kernsplijtingreactie onder controle blijft. Door neutronen te absorberen zal het aantal neutronen die fissie tot gevolg hebben dalen. Bij volledig uitgetrokken regelstaven produceert de reactor zijn maximale energie. Als de regelstaven tussen de splijtstofelementen komen vermindert het vermogen. Wanneer de regelstaven volledig in de reactor worden neergelaten, stopt het splijtingsproces en start de koelprocedure. Bij een reactor waar de hoeveelheid neutronen gecontroleerd wordt, spreekt men van een reactor die wordt uitgebraat in *sub-critical-mode*. Dit in tegenstelling tot een reactor in *super-critical-mode* of *out-of-control-mode* waar de kernsplijting ongecontroleerd verloopt.

Het reactorwater, opgewarmd door de splijtstofelementen, wordt vervolgens onder hoge druk (320 °C, 150 bar) afgevoerd zodanig dat het niet verdampt. De reactor samen met de stoomgenerator vormen de primaire kringloop. Het warme reactorwater zal in een warmtewisselaar (stoomgenerator) het water van een tweede kringloop omzetten in stoom.

Wanneer de stoomgeneratie op deze manier plaatsvindt spreekt men van een *Pressurised Water Reactor* (PWR). Bij een *Boiling Water Reactor* BWR daarentegen ontstaat stoom in de reactor door het reactorwater zelf. De gevormde stoom zal uiteindelijk de turbine aandrijven die vervolgens de alternator in werking zet. Het elektrische en mechanische gedeelte (turbine, alternator en condensor) zijn analoog als bij klassieke thermische centrales.

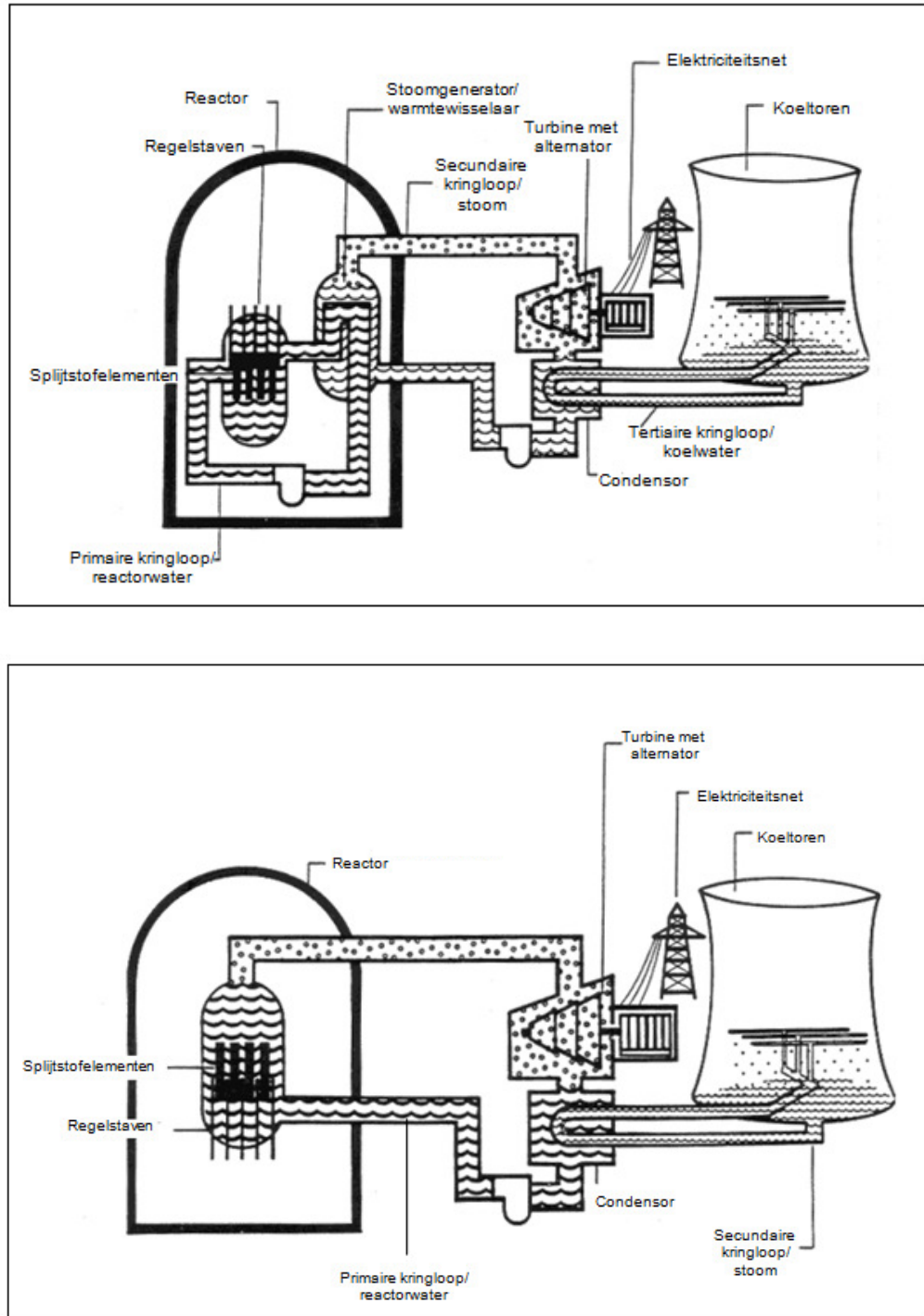


Fig. 2.1 PWR (boven) en BWR (onder) [6],[7]

## 2.2. Verschillende reactortypes <sup>[4],[8]</sup>

Kerncentrales verschillen van elkaar op basis van het type reactor dat men in gebruik neemt. Hierboven zijn reeds twee soorten reactoren beschreven, namelijk de PWR en de BWR. Ongeveer 80% van alle kerncentrales zijn gebaseerd op PWR of BWR (voornamelijk PWR). Het type reactor wordt hoofdzakelijk bepaald door de componenten aanwezig in de reactor, namelijk de brandstof, de moderator en het koelmiddel. Bepaalde reactoren hebben ook specifieke elementen die in andere niet worden teruggevonden (zoals bij de PWR bijvoorbeeld een drukvat om het reactorwater onder hoge druk te zetten).

De **brandstof** (of splijtstof) bestaat uit uraniumoxide of een mengsel van uranium- en plutoniumoxide (isotopen  $^{235}\text{U}$  en  $^{239}\text{Pu}$ ), in staven geassembleerd in splijtelementen die zich bevinden in de reactorkern. De **moderator** remt de neutronen afkomstig van de kernsplijting af, door hun energie gedeeltelijk te absorberen. Op die manier kunnen omliggende kernen deze neutronen vangen, zodat de verdere kernreactie gegarandeerd is. Het **koelmiddel** neemt de warmte geproduceerd in de splijtelementen op zodat deze in een later stadium kan worden omgezet in mechanische en elektrische energie. Op basis van deze drie componenten onderscheidt men verschillende typen reactoren zoals weergegeven in tabel 2.1. Hier wordt verder in deze masterproef niet dieper op ingegaan.

**Tabel 2.1 Verschillende reactortypes <sup>[8]</sup>:**

Reactortype	Landen (hoofdzakelijk)	Aantal	Vermogen (GWe)	Brandstof	Mod-erator	Koel-middel
Pressurised Water Reactor (PWR)	VS, Frankrijk, Japan, Rusland	264	250,2	Aangerijkt $\text{UO}_2$	Water	Water
Boiling Water Reactor (BWR)	VS, Japan, Zweden	94	86,4	Aangerijkt $\text{UO}_2$	Water	Water
Pressurised Heavy Water Reactor (PHWR)	Canada	43	23,6	Natuurlijk $\text{UO}_2$	Zwaar water	Zwaar water
Gas-cooled Reactor (AGR & Magnox)	Engeland	18	10,8	Natuurlijk U, Aangerijkt $\text{UO}_2$	Grafiet	$\text{CO}_2$
Light Water Graphite Reactor (RBMK)	Rusland	12	12,3	Aangerijkt $\text{UO}_2$	Grafiet	Water
Fast Neutron Reactor (FBR)	Japan, Frankrijk, Rusland	4	1,0	$\text{PuO}_2$ en $\text{UO}_2$	Geen	Vloeibaar Natrium
Andere	Rusland	4	0,05	Aangerijkt $\text{UO}_2$	Grafiet	Water

### 2.3. Beschrijving en classificatie van radioactief afval <sup>[9],[10],[11]</sup>

De productie van kernenergie brengt hoe dan ook afval voort, afval dat radioactief of mogelijk radioactief is. Behalve radioactief afval uit kerncentrales is er ook een aandeel afkomstig uit de medische wereld, zoals bijvoorbeeld bij het opsporen van kanker m.b.v. radionucliden. Het radioactief afval wordt volgens strikte normen geïnclassificeerd in verschillende categorieën.

Bij nucleaire toepassingen is de grootste hoeveelheid afval afkomstig van technologisch afval. Het betreft materialen gebruikt in zogenaamde gecontroleerde zones, die per definitie verdacht zijn van radioactieve besmetting. Voorbeelden hiervan zijn overkleding, handschoenen, papier, labo materiaal, glas, kabels en andere materialen in gebruik genomen bij onderhoudswerken of transformaties binnen deze zones. Na behandeling van deze materialen worden ze verpakt en vastgezet in beton, bitumen of kunststof en uiteindelijk opgeslagen in vaten. De vaste verpakkingen vormen het gros van radioactief afval van **categorie A**. Dit is laagactief afval met een korte halveringstijd.

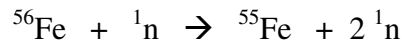
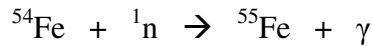
Het koelwater van de primaire kringloop is radioactief besmet vanwege het rechtstreeks contact met de splijtstofelementen. Door corrosie en erosie verschijnen deeltjes van structurele materialen en onderdelen zoals filters, evaporators, spuitkranen, harsen enzovoort meegevoerd worden met het koelmiddel. In de reactorkern vindt activering plaats van deze materialen ten gevolge van neutronenopname (neutronen afkomstig van de kernsplijting) en worden radioactief besmet. Vandaar de benaming activatieproducten. Het geheel van deze activatieproducten noemt men *procedé afval*. Dit is veel minder omvangrijk dan het technologisch afval. De activatieproducten worden verwerkt, verhard en verpakt samen met het technologisch afval en vormen deels afval van categorie A en deels laag- of middelactief afval van **categorie B**, dat een langere halveringstijd heeft.

De verbruikte splijtstof van de splijtstofelementen bevat na gebruik nog restsplijtstoffen en andere onbruikbare producten. Bij deze onbruikbare producten maakt men onderscheid tussen splijttingsproducten en transuraniemelementen. De splijttingsproducten of fissieproducten zijn de kleinere kernen die ontstaan bij kernsplijting van de brandstof. Transuraniemelementen ontstaan door neutronenopname van uranium en de splijttingsproducten in de reactorkern zelf. Deze bevatten slechts een klein percentage van de totale hoeveelheid aan onbruikbare producten. Het geheel van onbruikbare producten wordt via een behandeling gescheiden van de restsplijtstoffen. De restsplijtstoffen worden vervolgens verder verwerkt en terug gerecycleerd. De splijttingsproducten vormen samen met de transuraniemelementen radioactief afval van **categorie C**, dat zeer hoogactief is, maar in geringe hoeveelheid voorkomt.

## 2.4. $^{55}\text{Fe}$ , $^{59}\text{Ni}$ , $^{63}\text{Ni}$ , $^{94}\text{Nb}$ , $^{99}\text{Tc}$ en $^{129}\text{I}$ in kerncentrales <sup>[9],[10]</sup>

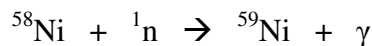
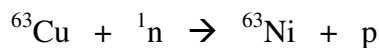
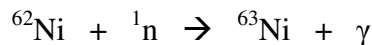
### 2.4.1. Activatieproducten <sup>[12]</sup>

Het radionuclide  $^{55}\text{Fe}$  is een activatieproduct dat ontstaat door neutronenreacties vanuit twee zeer belangrijke natuurlijke isotopen  $^{54}\text{Fe}$  en  $^{56}\text{Fe}$  volgens de reacties:



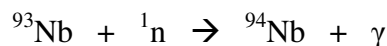
Aangezien ijzer de hoofdcomponent is in staal komt het in zeer grote mate voor op verschillende plaatsen in kerncentrales. De meest gebruikte staalsoorten in kerncentrales zijn de zogenaamde ‘316L’ en ‘T91’.

$^{63}\text{Ni}$  en  $^{59}\text{Ni}$  zijn net zoals ijzer ook activatieproducten die ontstaan door neutronenreacties uit de natuurlijke isotopen  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  en  $^{58}\text{Ni}$  volgens de reacties:



$^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  en  $^{58}\text{Ni}$  komen ook voor in bovenstaande staalsoorten, maar in lagere concentratie dan  $^{55}\text{Fe}$ . De meest gebruikte nikkel- en koperbevattende legeringen die voorkomen in structurele materialen van kerncentrales zijn de algemeen bekende ‘Zircaloy-2’- en ‘Zircaloy-4’ legeringen. Dit zijn zirkonium gebaseerde legeringen die in de nucleaire industrie toepassing vinden als omhulsel van splijtstofelementen. Zirkonium is namelijk een element dat, als belangrijke eigenschap, een zeer lage absorptie vertoont voor neutronen zodat in splijtstofelementen de splijtstof gescheiden blijft van het moderator/koelmiddel systeem.

$^{93}\text{Nb}$  is een element dat ook in kleine hoeveelheden voorkomt in zirkoniumlegeringen.  $^{94}\text{Nb}$  ontstaat door neutronopname volgens:



De activering van natuurlijk ijzer, nikkel, koper en niobium tot  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  en  $^{94}\text{Nb}$  kan op twee manieren plaatsvinden. De voornaamste activering vindt plaats bij materialen die rechtstreeks in contact komen met de neutronen afkomstig van de kernsplijting. Deze worden rechtstreeks door blootstelling aan neutronen geactiveerd. Een tweede oorzaak (maar in mindere mate) is dat het reactorwater van het primaire koelcircuit corrosiedeeltjes meevoert van verschillende componenten waarmee het in aanraking komt. Op de splijtstofelementen vindt vervolgens een depositie plaats van deze deeltjes met als gevolg een activering van de verschillende atomen in deze deeltjes.

Zoals in de doelstelling vermeld, is het omzeilen of reduceren van interfererende species een belangrijk facet van dit onderzoek. Het is dan ook niet onbelangrijk om een juiste samenstelling te kennen van de reeds aangehaalde structurele componenten. De samenstelling van de hierboven aangehaalde staalsoorten en metaallegeringen zijn weergegeven in bijlage 1 en bijlage 2 <sup>[B1],[B2]</sup>. Aan de hand hiervan is een eerste overzicht van mogelijk interfererende elementen die aanwezig kunnen zijn in stalen afkomstig van radioactief afval mogelijk.

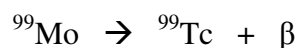
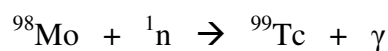
#### 2.4.2. Fissieproducten <sup>[13]</sup>

In hoofdstuk 2.1. “Algemene werking van een kerncentrale”, is reeds beschreven dat bij de kernsplijting van de nucleaire brandstof naast neutronen ook kleinere kernen ontstaan, namelijk de fissieproducten.

$^{99}\text{Tc}$  en  $^{129}\text{I}$  zijn twee van deze fissieproducten die ontstaat bij de kernsplijting van uranium volgens de globale reactie:



Voor  $^{99}\text{Tc}$  moet bijkomend vermeld worden dat het in mindere mate ook ontstaat door activering van molybdeen ( $^{98}\text{Mo}$ ) of door verval van molybdeen ( $^{99}\text{Mo}$ ) volgens:



Molybdeen is een element aanwezig in staal dat op verschillende plaatsten in de kernreactor voorkomt. De activering van  $^{98}\text{Mo}$  gebeurt op een analoge manier zoals bij de activeringsproducten reeds beschreven. Maar uiteindelijk zal het fissieproduct  $^{99}\text{Tc}$  de belangrijkste rol spelen.

Naar analogie met de structurele materialen, zullen ook andere aanwezige fissieproducten in de verbruikte nucleaire brandstof als mogelijke bron van interferentie kunnen optreden. Vandaar is het tevens noodzakelijk de samenstelling van verbruikte nucleaire brandstof te kennen.

In figuur 2.2 is een schematisch overzicht gegeven van de opbouw van de splijtelementen met daarin de samenstelling van de nucleaire brandstof. Een typisch massaspectrum van verbruikte nucleaire brandstof is weergegeven in bijlage 3 <sup>[B3]</sup>.

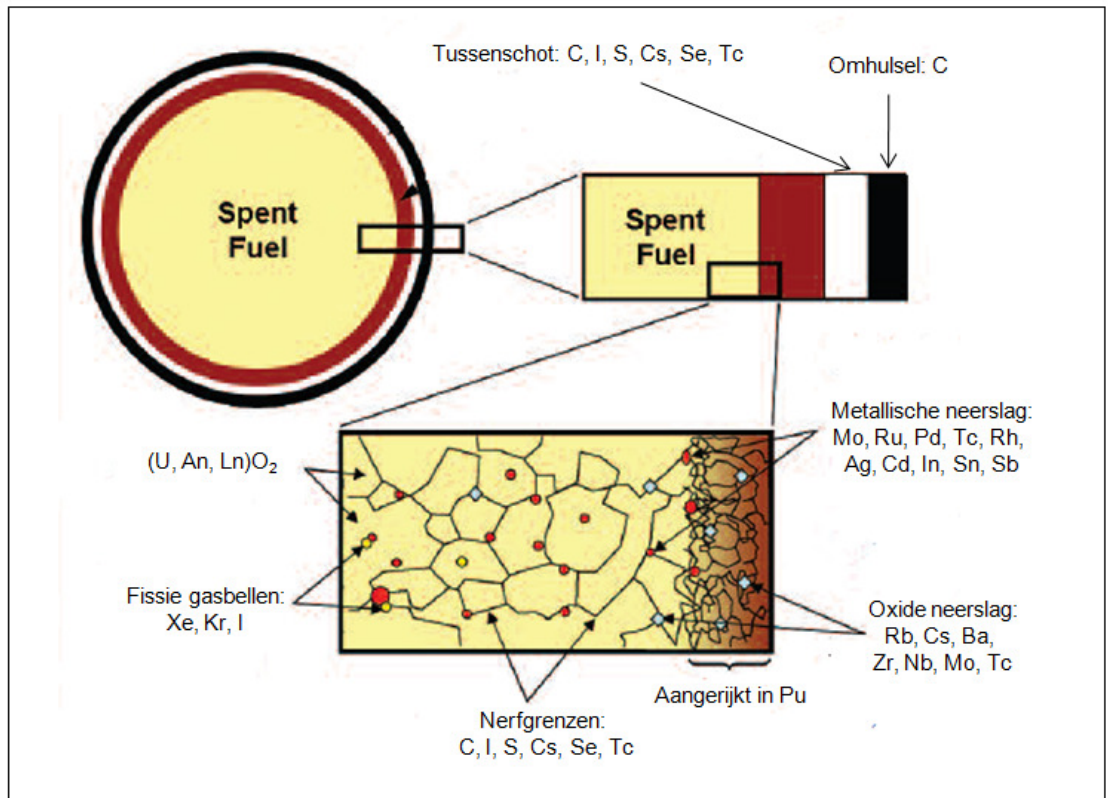


Fig. 2.2 Schematisch overzicht fissieproducten <sup>[13]</sup>

### 3. ANALYSEMETHODES

Radionucliden zijn in het verleden meestal gemeten volgens hun karakteristieke straling, met behulp van **radiometrische analysetechnieken** <sup>[2],[12],[14],[15]</sup>. Deze methodes steunen op het meten van radioactief verval van het beschouwde radionuclide. Via de halveringstijd van het radionuclide kan men dan het atoomnummer bepalen.

Oorspronkelijk zijn **massaspectrometrische technieken** ontwikkeld om de massa's van atomen nauwkeurig te meten. Gaandeweg werden ze ook gebruikt voor het scheiden en aanreiken van radionucliden. Sinds de ontwikkeling van grootschalige centrifuges voor voorgaande toepassing, worden ze hoofdzakelijk gebruikt voor het meten van natuurlijk voorkomende isotopen. Tegenwoordig is er echter meer onderzoek verricht naar het gebruik van massaspectrometrische technieken om radionucliden nauwkeurig te detecteren <sup>[16]-[18]</sup>.

De interesse in massaspectrometrische technieken resulteert uit volgend principe. Wanneer de specifieke activiteit uitgezet wordt in functie van de halveringstijd voor verschillende radionucliden, zoals weergegeven in figuur 3.1, stelt men vast dat de activiteit afneemt bij een stijgende halveringstijd. Dit houdt in dat de gevoeligheid van radiochemische analysemethoden afneemt met stijgende halveringstijd <sup>[2]</sup>.

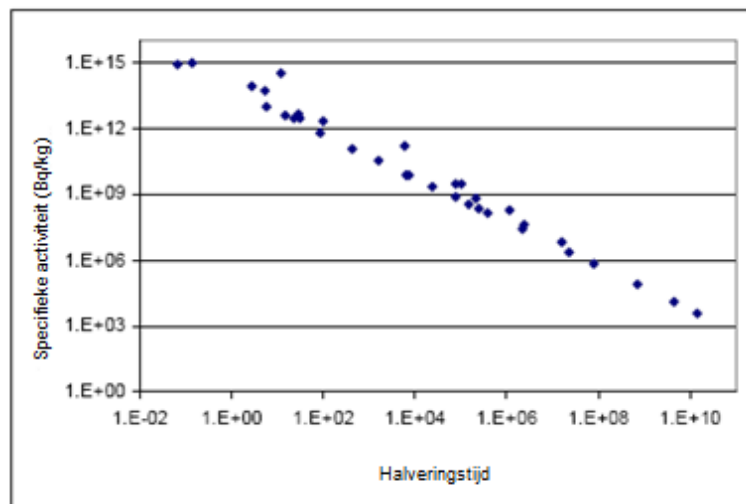


Fig. 3.1 Specifieke activiteit i.f.v. halveringstijd <sup>[2]</sup>

Het blijkt dat voor radionucliden met relatief korte halveringstijden radiochemische analysemethoden nog steeds de aangewezen technieken zijn om ze te detecteren. Voor langere halveringstijden bestaat er een trend om over te schakelen naar massaspectrometrische technieken. De gevoeligheid van deze technieken voor radionucliden met een langere halveringstijd ligt hoger en het voordeel is ook dat het atoomnummer van een specifiek radionuclide waarin men geïnteresseerd is, rechtstreeks wordt gemeten.



Er zijn verschillende massaspectrometrische technieken die zich lenen tot het detecteren van deze radionucliden, zoals: ‘accelerator massaspectrometrie’ (AMS), ‘thermische ionisatie massaspectrometrie’ (TIMS), ‘inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie’ (ICP-MS), en andere <sup>[2]</sup>. In dit onderzoek wordt enkel gebruik gemaakt van inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie.

Hierna wordt dieper ingegaan op de mogelijkheden van de verschillende technieken die in aanmerking komen voor het detecteren van deze langlevende radionucliden, van belang voor deze masterproef, met een kort overzicht van de voor- en nadelen. De exacte werking van al deze technieken blijft buiten beschouwing van deze scriptie.

### 3.1. Klassieke radiometrische analysetechnieken <sup>[2]</sup>

Radionucliden ontstaan zoals reeds vermeld tijdens kernsplijting en door activering van verschillende materialen. De gevormde isotopen zijn echter onstabiel en vervallen na een bepaalde tijd naar een stabielere toestand. Er zijn verschillende manieren waarop een radionuclide kan vervallen. Deze zijn voornamelijk gebaseerd op  $\alpha$ -verval,  $\beta$ -verval, elektronvang (*Electron Capture*, EC) en  $\gamma$ -straling. Het gebeurt ook regelmatig dat een radionuclide verschillende vervalprocessen kent. Deze vervalprocessen laten toe radionucliden op verschillende manieren te detecteren.

#### 3.1.1. $\alpha$ -verval

Bij  $\alpha$ -verval wordt er straling uitgezonden onder de vorm van  $\alpha$ -deeltjes ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ -kernen) met een specifieke energie (meestal gelegen tussen 4 en 6 MeV). Dit soort straling kan gemeten worden met behulp van  $\alpha$ -spectrometrie. Geen van de te onderzoeken radionucliden zijn  $\alpha$ -stralers, waardoor in dit werk niet verder wordt ingegaan op  $\alpha$ -spectrometrie <sup>[19]</sup>.

#### 3.1.2. $\beta$ -verval

Bij  $\beta$ -verval kan een radionuclide op twee manieren vervallen, namelijk door emissie van een elektron ( $\beta^-$ ) of door emissie van een positron ( $\beta^+$ ). Dit proces gebeurt in combinatie met het uitzenden van een neutrino of antineutrino.  $\beta$ -straling kan gemeten worden door een  $\beta$ -teller waarvan een ‘GeigerMüller counter’ (GM) en een ‘Liquid Scintillation counter’ (LSC) de meest gebruikte zijn. Bij  $\beta^+$ -verval zullen ook twee fotonen worden uitgezonden met een

energie van ongeveer 500 keV, zodat voor dit soort verval ook  $\gamma$ -spectrometrie in aanmerking komt als bijkomende meettechniek.

$^{59}\text{Ni}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  en  $^{99}\text{Tc}$  zijn pure  $\beta$ -stralers en worden meestal m.b.v. GM of LSC gemeten [2],[19]. Vooraleer men deze radionucliden kan meten moet men eerst andere interfererende  $\beta$ -emitterende deeltjes uit de monsters scheiden. Deze scheidingen zijn dikwijls complex en tijdrovend [2]. GM heeft een vrij lage telefficiëntie voor deze radionucliden, waardoor relatief hoge detectielimieten worden bekomen bij lange analysetijden (4-50 uur afhankelijk van het radionuclide) [2]. LSC heeft een betere efficiëntie waardoor lagere detectielimieten worden bekomen na kortere analysetijden [12]. LSC is dan ook de meest gebruikte radiochemische techniek voor het bepalen van deze radionucliden.

$^{94}\text{Nb}$  wordt ook gemeten met  $\gamma$ -spectrometrie [14]. De methode, hiervoor ontwikkeld, vergt terug een complexe scheidingsprocedure, waarbij uiteindelijk vrij beperkte detectielimieten haalbaar zijn.

$^{129}\text{I}$  is een radionuclide met verschillende vervalprocessen:  $\beta$ -straling,  $\gamma$ -straling en een klein gedeelte X-straling [19]. Het kan daarom gemeten worden via  $\gamma$ -spectrometrie en LSC [2].  $\gamma$ -spectrometrie geeft een zeer hoge detectielimiet vanwege de slechte telefficiëntie. Een lagere detectielimiet wordt bekomen door gebruik te maken van LSC met bepaalde scheidingsmethodes als voorbehandeling van het monster.

### 3.1.3. Elektronvang (EC)

EC is een vervalproces waarbij een elektron uit de binnenste schil van het atoom wordt gevangen door de kern. Dit is in principe het omgekeerde van  $\beta^+$ -verval. De binnenste schil wordt vervolgens opgevuld door een elektron met een hogere energie afkomstig van een hoger gelegen schil. Het energieverval wordt uitgezonden onder de vorm van X-stralen of door het uitzenden van een elektron (Auger elektron). Vandaar kan men EC detecteren door de specifieke X-straling te meten met een X-stralen spectrometer of door gebruik te maken van LSC die de Auger elektronen meet [2].

$^{55}\text{Fe}$  en  $^{59}\text{Ni}$  zijn radionucliden die volgens EC vervallen [19]. Ze kunnen dan ook gemeten worden m.b.v. LSC of een X-stralen spectrometer [2]. Een X-stralen spectrometer heeft een slechte telefficiëntie, waardoor zeer beperkte detectielimieten worden bekomen. Daarom wordt meestal voor LSC geopteerd waarbij weer relatief lage detectielimieten worden bekomen in een relatief korte analysetijd.

Het nadeel is hier net zoals bij de  $\beta$ -emitterende radionucliden dat er ook hier complexe scheidingsprocedures moeten worden gehanteerd. Voor  $^{59}\text{Ni}$  is er een bijkomend probleem,

namelijk dat in monsters van radioactief afval deze altijd samen aanwezig is met  $^{63}\text{Ni}$ , dat in veel grotere concentraties voorkomt. Deze twee radionucliden zijn praktisch niet van elkaar te scheiden, waardoor  $^{59}\text{Ni}$  niet te detecteren is met LSC.

### 3.2. Massaspectrometrische technieken <sup>[2]</sup>

Zoals hierboven reeds aangehaald blijkt dat het meten van radionucliden mogelijk is met behulp van massaspectrometrische technieken. Er zijn verschillende massaspectrometrische technieken die reeds onderzocht zijn voor verschillende radionucliden <sup>[2]</sup>. ICP-MS blijkt een veel belovende techniek te zijn als het gaat over het karakteriseren van radionucliden afkomstig uit radioactief afval <sup>[2]</sup>. Een nadeel is wel dat ICP-MS nog de nodige aanpassingen moet ondergaan om het gebruik- en onderhoudsvriendelijk te maken voor onderzoek met radioactieve stalen <sup>[20]</sup>. In de meeste radiochemische labo's (net zoals bij het SCK•CEN) heeft men echter al een ICP-MS ter beschikking voor het analyseren van radioactieve stalen <sup>[2]</sup>. De specificaties van de verschillende types ICP-MS ter beschikking op het SCK•CEN zijn weergegeven in bijlage 4 <sup>[B4]</sup>.

Uit de resultaten van vroeger uitgevoerde experimenten blijkt dat voor een aantal radionucliden steeds lagere detectielimieten worden bereikt met ICP-MS, meestal bij kortere analysetijden of vergelijkbaar met de analysetijden behaald bij LSC <sup>[2],[21]</sup>. Net zoals bij radiochemische technieken zijn er verschillende interferenties die kunnen optreden. De aard van deze interferenties komt later nog aan bod. In het verleden heeft men al verschillende methodes gehanteerd om deze interferenties te omzeilen of te corrigeren, telkens met resultaat, maar nog niet voldoende reproduceerbaar om ICP-MS als volwaardige techniek aan te duiden voor dit onderzoeksdomein. Het doel van dit onderzoek bestaat erin om de interferenties optimaal te reduceren of te corrigeren om op die manier nog lagere detectielimieten en reproduceerbare resultaten te bekomen.

### 3.3. Vergelijking

Wanneer de voor- en nadelen van radiometrische technieken t.o.v. ICP-MS worden vergeleken kan men besluiten dat voor kortlevende radionucliden de radiochemische technieken nog steeds de aangewezen technieken zijn om radionucliden te meten. In het kader van het onderzoek op het SCK•CEN, blijkt dat de gevoeligheid van radiochemische technieken afneemt met de leeftijd van de radionucliden, vandaar dat er verder onderzoek wordt uitgevoerd naar ICP-MS en minder tijdrovende methodes voor staalvoorbereiding. Indien de interferenties omzeild kunnen worden zouden lagere detectielimieten, kortere analysetijden en reproduceerbare resultaten haalbaar moeten zijn met ICP-MS.

## 4. ICP-MS

### 4.1. Techniek

#### 4.1.1. Overzicht <sup>[22],[23],[24]</sup>

Inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie is een relatief goedkope (door kortere analyseprocedures) en krachtige analytische techniek die sinds 1983 commercieel beschikbaar is. Vooral voor de bepaling van spoor- en ultraspoorelementen is ICP-MS de techniek bij uitstek. De efficiëntie van deze techniek is voornamelijk toe te schrijven aan het inductief gekoppeld plasma als ionenbron in combinatie met het groot scheidingsvermogen van de massaspectrometer. Het inductief gekoppeld plasma kan omwille van zijn hoge kinetische energie, die veel hoger is dan de ionisatie-energie van de atomen en moleculen in het staal, praktisch alle atomen en moleculen ioniseren. De ICP-MS heeft als voordelen o.a. lage detectielimieten (ng/l), een groot lineair dynamisch bereik, eenvoudige spectra, de mogelijkheid om isotopen van een bepaald element te onderscheiden en verschillende metingen uit te voeren binnen een relatief kort tijdsinterval.

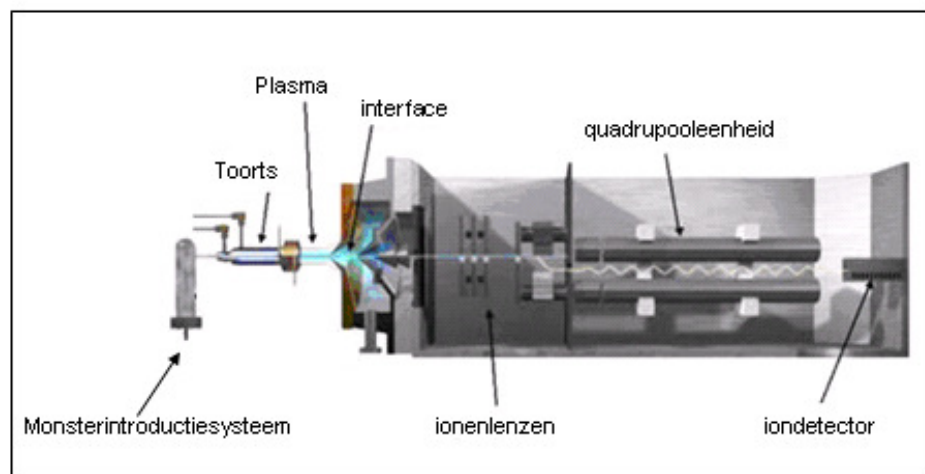


Fig. 4.1 Schematisch overzicht ICP-MS <sup>[25]</sup>

Een geschikt **monsterinroductiesysteem** is nodig om het te onderzoeken monster in het plasma te introduceren. Het plasma fungeert als **ionenbron** en wordt gegenereerd aan het uiteinde van de toorts. Dit kan beschouwd worden als een zeer hete elektrische vlam. Zodra het monsteraërosol het plasma bereikt, ondergaat het desolvatatie (droging), atomisatie (breken van bindingen), excitatie en ionisatie. Vervolgens worden de geproduceerde ionen naar de massaspectrometer getransfereerd. Hiervoor is een **interface** nodig om het drukverschil tussen het ICP-gedeelte en het MS-gedeelte te overbruggen. De combinatie van **ionenlenzen** en een **quadrupoleenheid** zorgen ervoor dat de positieve ionen van de rest gescheiden en doorgelaten worden. De **iondetector** detecteert uiteindelijk met behulp van een elektronenvermenigvuldiger de doorgelaten ionen.

#### 4.1.2. Monsterinroductiesysteem <sup>[22],[23],[24]</sup>

Het monsterinroductiesysteem dient om een representatieve hoeveelheid van het monster in de ionenbron te introduceren. Afhankelijk van het type monster kunnen verschillende soorten monsterinroductiesystemen gebruikt worden.

- Directe introductie indien het monster gasvormig is.
- Laser ablatie voor vaste stoffen en oppervlakken.
- Elektrothermische verdamping voor slurries.
- Vloeistofverneveling voor vloeistoffen.

In de standaardconfiguratie maakt men gebruik van vloeistofverneveling die bestaat uit een pneumatische verstuiver en een verstuiverkamer (VG PQ3-N).

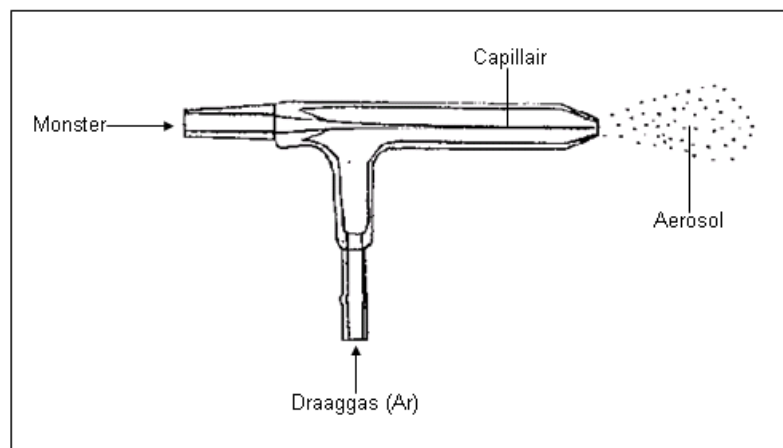


Fig. 4.2 Meinhard verstuiver <sup>[24]</sup>

Bij de *Meinhard* verstuiver (een concentrische verstuiver) wordt het vloeibare monster via een pomp in het capillair van de verstuiver gepompt, die omgeven is door een argongasstroom. Aan het uiteinde van de verstuiver is een vernauwing waardoor het argongas sneller stroomt. Omwille van het Venturi-effect ontstaat een onderdruk waardoor het vloeibare monster wordt aangezogen en verstoven tot een aërosol met druppels van verschillende groottes. De pomp is noodzakelijk om een constant vloeistofdebiet te onderhouden, zodat een constant signaal verzekerd wordt. Een nadeel hierbij is dat het capillair, door bijvoorbeeld de aanwezigheid van zouten in het staal, geleidelijk aan dichtslibt, waardoor de gevoeligheid van de ICP-MS daalt. Meestal draait de ICP-MS echter onder condities waar dit vermeden wordt.

Een ander type verstuiver is een *Cross-Flow* verstuiver (ELAN 5000). Hierbij wordt het monster weer aangevoerd met behulp van een pomp om een constant debiet te verzekeren. Het monster stroomt door een capillair vervaardigd uit glas of kwarts. Het argon draaggas stroomt door eenzelfde soort capillair dat onder een rechte hoek is geplaatst t.o.v. het andere capillair. Door de kruisstroom van het gas met het monster zal het monster verneveld worden. Het voordeel van dit type verstuiver is dat deze meer resistent is tegen verstoppingen.

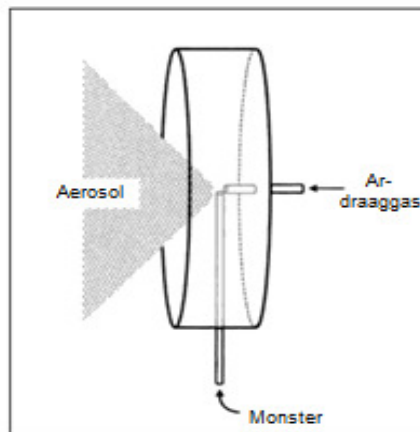


Fig. 4.3 Cross-Flow verstuiver <sup>[26]</sup>

Omdat enkel de kleinste druppels aanleiding geven tot desolvatatie, atomisatie en vervolgens ionisatie worden de kleine druppels ( $<10\mu\text{m}$ ) gescheiden van de grote in een verstuiverkamer. De grote druppels worden onvoldoende geïoniseerd omdat ze een langere tijd nodig hebben om het proces van desolvateren, atomiseren en uiteindelijk ioniseren te doorlopen.

De meest gebruikte verstuiverkamer is het *double-pass Scott* type (Elan 5000). Hierbij vallen in eerste instantie de grotere, zware druppels op de binnenste concentrische buis onder invloed van de zwaartekracht en vloeien op die manier richting de afvoer. De druppels die doorheen het eerste gedeelte raken zullen vervolgens nog een sterke bocht moeten nemen richting het plasma. Een aantal grotere druppels zullen de bocht niet kunnen maken en tegen de wand van de buitenste concentrische buis botsen en op die manier ook naar de afvoer vloeien. Enkel de kleinste en lichtste druppels die het gemakkelijkst te ioniseren zijn worden uiteindelijk afgezogen naar de plasmatoorts.

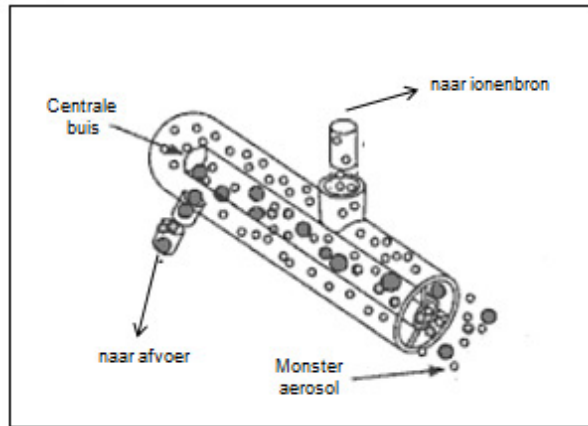


Fig. 4.4 Double-pass Scott verstuiverkamer<sup>[27]</sup>

Het grote nadeel van dit type monsterinleidingsysteem is dat slechts 1-2% van het oorspronkelijke monster uiteindelijk het plasma bereikt. Om deze reden moet een grote hoeveelheid monster ter beschikking zijn. Deze voorwaarde is noodzakelijk om nadien in het plasma een grote procentuele verhouding aan ionen te verkrijgen. Een ander nadeel is een gelijktijdige introductie van analiet en matrix in het ICP wat aanleiding kan geven tot interferenties en de beperking tot vloeibare monsters. Voordelen zijn dan weer de lage kostprijs van dit monsterinleidingsysteem, de instrumentele eenvoud, de hoge *sample throughput* en de goede stabiliteit.

Een andere soort verstuiverkamer die men ook hanteert op het SCK•CEN is een *impact-bead spray chamber* (VG PQ3-N). Het enige fundamentele verschil met de vorige is dat hier een grote porseleinen bol zorgt voor het verwijderen van de grotere druppels, terwijl de kleinere druppels er gemakkelijk omheen kunnen.

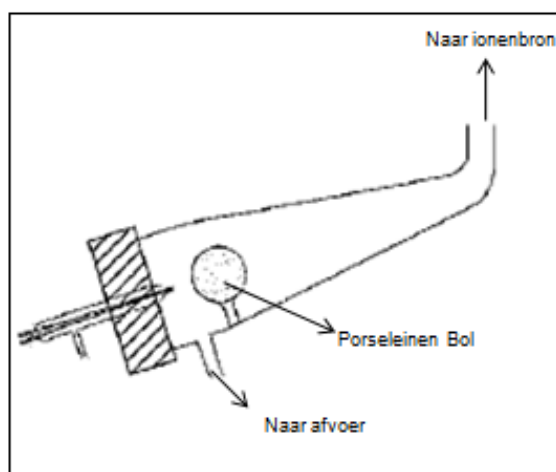


Fig. 4.5 Impact-bead spray chamber<sup>[28]</sup>

### 4.1.3. Ionenbron <sup>[22],[23],[24],[26]</sup>

Een plasma is een gasmengsel bij hoge temperatuur dat uit moleculen, atomen, ionen en elektronen bestaat. Door de aanwezigheid van geladen deeltjes wordt een plasma door inductie van energie voorzien.

Het plasma wordt gegenereerd aan het uiteinde van een kwartstoorts die is opgebouwd uit drie concentrische buizen waardoor argongas stroomt. Het koelgas (met een debiet van ongeveer 15 l/min.) houdt het plasma in stand en zorgt voor thermische afscherming tussen het plasma en de buitenste buis. Het hulpgas (met een debiet tussen 0 - 1,5 l/min.) regelt de positie van het plasma zodanig dat het hete plasma uit de buurt blijft van de tip van de centrale buis van de toorts. Tenslotte zorgt het centrale draaggas (met een debiet van ongeveer 1 l/min.) voor de introductie van het monsteraërosol in het plasma.

Aangezien het argongas aanvankelijk niet-geleidend is, wordt het ICP opgestart door een hoogspanningsvonk afkomstig van een Tesla spoel. Daardoor ontstaan elektronen in het gas. Rond de toorts bevindt zich een met water- of gasgekoelde inductiespoel, met twee tot vier windingen van zuiver koper, waardoor een hoogfrequente wisselstroom wordt gestuurd. Door deze wisselstroom ontstaat een wisselend of tijdsafhankelijk magneetveld dat de elektronen versnelt en in een cirkelvormige baan doet bewegen. Door botsingen tussen elektronen en argonatomen treedt ionisatie op, waardoor het plasma in stand wordt gehouden.

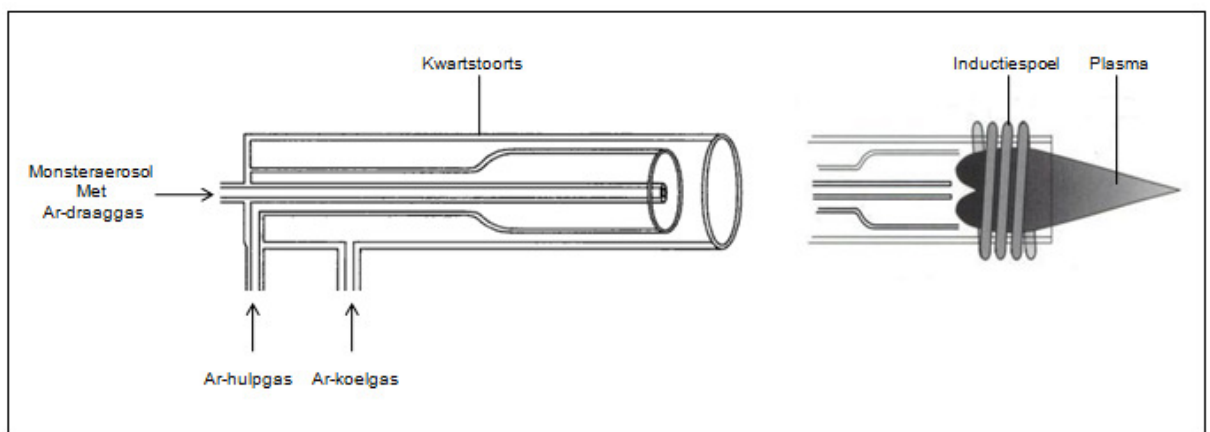


Fig. 4.6 Kwartstoorts met inductiespoel en plasma <sup>[3]</sup>



In het inductief gekoppelde plasma vindt er eerst desolvatie plaats van het aerosol met het staal. Vervolgens worden de verbindingen geatomiseerd, de afzonderlijke atomen geëxciteerd en ten slotte geïoniseerd.

Argon heeft een hoge ionisatiepotentiaal van 15,8 eV. Dit zorgt ervoor dat het argon plasma een goede bron is voor de vorming van eenwaardig positieve ionen met weinig dubbel geladen positieve ionen of moleculaire ionen. Eenwaardig positieve ionen ontstaan bij elementen waarvan de eerste ionisatiepotentiaal lager ligt dan de ionisatiepotentiaal van argon. Elementen met een tweede ionisatiepotentiaal lager dan de eerste ionisatiepotentiaal van argon kunnen ook nog een tweede maal geïoniseerd worden, ter vorming van dubbel geladen ionen. Dubbel geladen ionen zijn ook een mogelijke oorzaak van interferenties (hier wordt later nog op teruggekomen). Dit is ook één van de redenen dat argon een uitstekend gas is om te gebruiken voor ICP-MS, omdat er veel minder elementen zijn met een tweede ionisatiepotentiaal lager dan de eerste van argon.

**Tabel 4.1 Ionisatiepotentialen van natuurlijk voorkomende elementen** <sup>[29]</sup>:

Ionisatiepotentiaal (eV)	1 <sup>e</sup> ionisatie	2 <sup>e</sup> ionisatie
<15,8	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Th, U, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi, B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Be, Zn, Te, As, Se, Au, P, S, I, Hg, Rn, C, Br, Xe, H, O, Cl, Kr, N	Ba, La, Ce, Pr, Nd, Ra, Ca, Sr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Th, U, Sc, Y, Gd, Ac, Ti, Zr, V, Nb, Hf, Mg, Mn
15,8	Ar	/
>15,8	He, F, Ne	Overige elementen

Gewone vlammen kunnen slechts een temperatuur bereiken van 2200-3500 K, hierdoor kunnen minder elementen geïoniseerd worden. In een plasma daarentegen loopt de temperatuur op tot ongeveer 10000 K. Dit is voldoende om praktisch alle elementen te ioniseren. Uit de Saha-formule <sup>[22]</sup> (*Vergelijking 1*), waaruit de ionisatiegraad kan berekend worden, volgt verder dat de elementen met een ionisatie-energie kleiner dan 8 eV (ongeveer twee derde van de elementen) een ionisatiegraad hebben van meer dan 90% (*Vergelijking 2*) <sup>[22],[29]</sup>.

De Saha evenwichtsconstante voor ionisatie van element M wordt gegeven door Vergelijking1:

$$K_m = \frac{n_i n_e}{n_a} = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \left( 2\pi m_e k \frac{T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{V_i}{kT}\right) \quad \text{Vergelijking1}$$

- $K_m$  de Saha evenwichtsconstante
- $n_i$  de iondensiteit
- $n_e$  de elektrondensiteit
- $n_a$  de atoomdensiteit
- $Z_i$  de ionaire partitiefunctie
- $Z_a$  de atomaire partitiefunctie
- $m_e$  de elektronmassa
- $k$  de constante van Boltzman
- $T$  de ionisatietemperatuur
- $h$  de constante van Planck
- $V_i$  de ionisatie-energie van element M

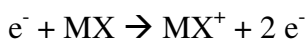
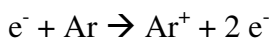
Uit de evenwichtsconstante kan vervolgens de ionisatiegraad  $\alpha$  berekend worden:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{\frac{n_i n_e}{n_a}}{\frac{n_i n_e}{n_a} + n_e} = \frac{K_m}{K_m + n_e} \quad \text{Vergelijking2}$$

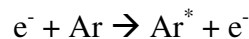
De belangrijkste parameters voor het bepalen van de ionisatiegraad zijn de elektrondensiteit, de temperatuur en de ionisatie-energie. In Jarvis et al. [22] zijn diverse bronnen aangehaald waar de ionisatiegraad berekend is, ieder bij een verschillende ionisatietemperatuur en elektrondensiteit voor een ionisatie-energie van 8eV. Hierbij wordt telkens een ionisatiegraad van ongeveer 90% gevonden.

De mogelijke processen die optreden in het ICP zijn [30]:

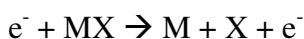
**Ionisatie:**



**Excitatie:**



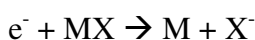
**Dissociatie:**



**Dissociatieve ionisatie:**

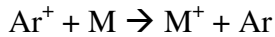
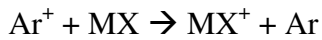


**Dissociatieve captatie:**



De gevormde argonionen of aangeslagen atomen kunnen ionen vormen via niet-elastische botsingen <sup>[30]</sup>.

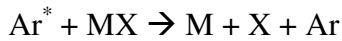
**Ladingstransfer:**



**Penning ionisatie:**



**Penning dissociatie:**



Het plasma heeft regio's met een verschillende concentratie aan één- of meerwaardige ionen en neutrale atomen afhankelijk van de energie. Het gasdebiet, het plasmavermogen en de afstand van de toorts tot de introductiekegel kunnen geregeld worden om ervoor te zorgen dat de regio met zoveel mogelijk eenwaardig positief geladen ionen de introductiekegel bereikt.

**4.1.4. Interface** <sup>[22],[23],[24]</sup>

Om het inductief gekoppeld plasma te kunnen combineren met een massaspectrometer is een degelijke interface noodzakelijk. De interface vormt de overgang tussen de ionenbron, die op atmosferische druk en hogere temperatuur werkt en het massaspectrometergedeelte dat in het vacuüm werkt. De schematische voorstelling van de interface is weergegeven in figuur 4.7.

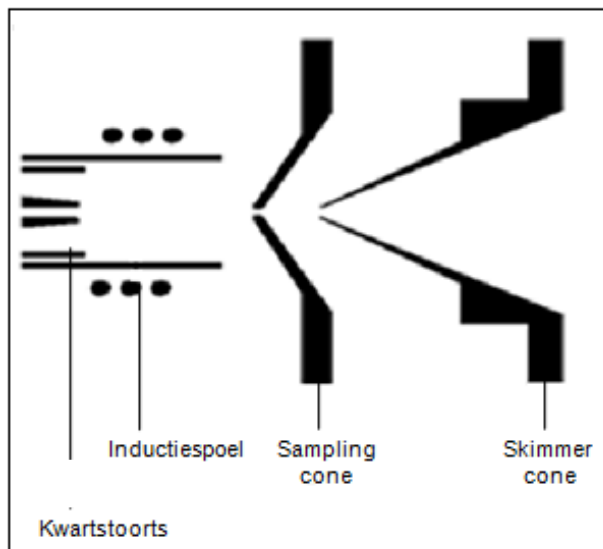


Fig. 4.7 Interface <sup>[31]</sup>

De interface is opgebouwd uit twee coaxiaal geplaatste kegels met een kleine centrale opening, namelijk de *sampling cone* en de *skimmer cone*. Beide kegels vormen een overgang naar een volgend vacuümniveau.

De *sampling cone* scheidt het centrale kanaal van het plasma (met hoogste concentratie aan ionen, elektronen en neutrale deeltjes) van het overtollige plasma. Eens het centrale kanaal door de opening stroomt, expandeert het zeer sterk ten gevolge van het drukverschil. Na de *sampling cone* daalt de druk substantieel m.b.v. een rotatiepomp, tot een factor 100 afhankelijk van het toestel. Vervolgens stroomt het centrale gedeelte verder doorheen de opening van de *skimmer cone*, waar de druk verder verlaagt, m.b.v. turbomoleculaire pompen, tot ongeveer een factor 10 afhankelijk van het toestel. Door beide kegels op de juiste wijze t.o.v. elkaar te positioneren kan een goede transmissie-efficiëntie bekomen worden. Door gebruik te maken van extractie lenzen, die achter de *skimmer cone* opgesteld staan, verbetert de transmissie-efficiëntie door een directe elektrostatische aantrekking tussen de ionenstraal en de extractie lens.

De *sampling*- en *skimmer cone* zijn meestal vervaardigd uit nikkel of platina omwille van hun goede thermische geleidbaarheid, mechanische sterkte en resistentie tegen eventueel gebruikte zuren. De kegels worden ook continu gekoeld met water. Indien de kegels vervangen of gereinigd moeten worden, kan men het massaspectrometergedeelte met een klep afsluiten, zodat het vacuüm behouden blijft.

#### 4.1.5. Ionenlenzen <sup>[22],[23],[24]</sup>

Na de *skimmer cone* komen de ionen in het hoogvacuümgebied van de massaspectrometer terecht. Hier worden de eenwaardig positieve ionen gescheiden van neutrale deeltjes en fotonen (vanuit de omgeving). Dit gebeurt door middel van ionenlenzen.

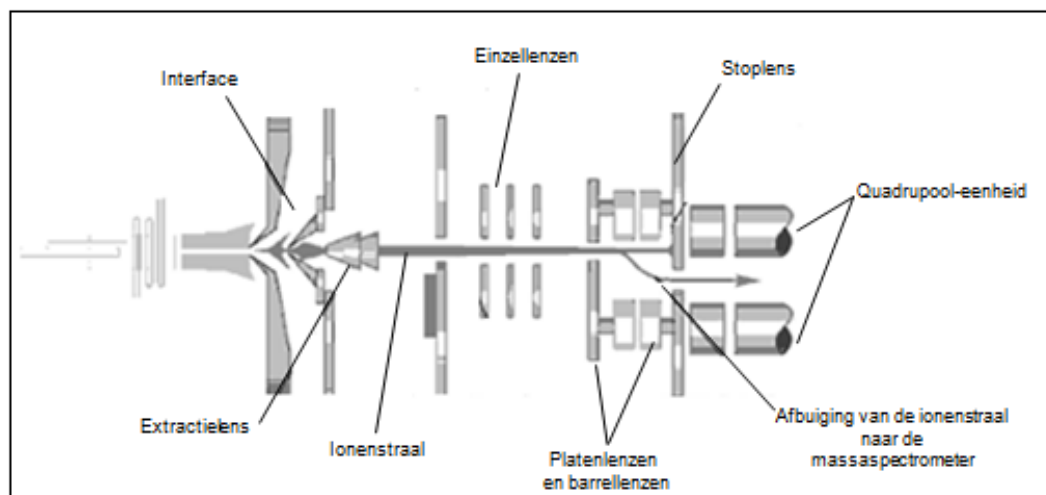


Fig. 4.8 Ionenlenzen <sup>[31]</sup>

De ionen worden eerst gefocuseerd in een nauwere bundel met behulp van cilindrische lenzen, de Einzel lenzen. Vervolgens buigen de positieve ionen elektrostatisch rondom een stoplens, door een combinatie van platenlenzen en cilindrische barrellenzen (ELAN 5000). In modernere ICP-MS toestellen worden tegenwoordig minder lenzen gebruikt om hetzelfde doel te bereiken (VG PQ3-N).

De fotonen en neutrale deeltjes buigen niet af en botsen recht tegen de stoplens, om het transport richting de quadrupoleenheid te vermijden. Het is noodzakelijk om deze te stoppen omdat ze een te hoog achtergrondsignaal veroorzaken. Vervolgens focuseren de ionenlenzen de ionen naar de massafilter en uiteindelijk naar de detector van de massaspectrometer.

#### 4.1.6. Quadrupool Massaspectrometer <sup>[22],[23],[24],[32]</sup>

De quadrupool massaspectrometer of quadrupoolfilter scheidt de overgebleven positieve ionen op basis van hun massa/lading verhouding ( $m/z$  verhouding).

De quadrupool bestaat uit vier evenwijdige metalen staven (ongeveer 20 cm lang en een diameter van 1 cm) waarop een wisselend elektromagnetisch veld is aangelegd. De tegenover elkaar liggende staven zijn met elkaar verbonden en hierop wordt een gelijkspanning  $V_{DC}$  en een wisselspanning  $V_{rf}$  aangelegd. Voor één set staven is dit een positieve spanning en voor de andere set een negatieve spanning. Dit resulteert in een oscillerend veld waardoor de ionen op hun beurt ook een welbepaalde oscillerende baan volgen waarvan de  $x$ - en  $y$ -richting afhankelijk zijn van hun massa en lading.

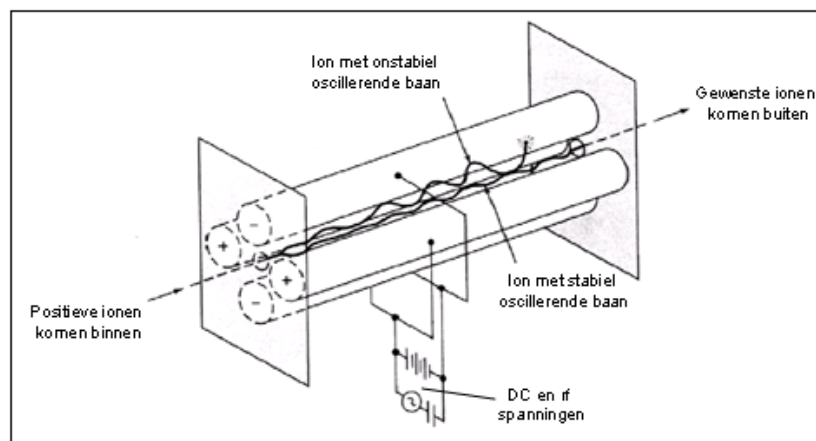


Fig. 4.9 Quadrupoleenheid <sup>[32]</sup>

Wanneer op een bepaalde massa/lading verhouding gemeten wordt, zullen zwaardere ionen de neiging hebben om af te buigen richting de negatief geladen staven terwijl lichtere ionen afbuigen richting de positief geladen staven. Door combinatie van deze twee effecten beschrijven ionen met een  $m/z$  verhouding gelegen binnen het stabiliteitsgebied van het

elektrisch veld een stabiele baan en bereiken de detector. Ionen met een andere verhouding beschrijven een andere baan en botsen tegen de quadrupoolstaven waardoor ze geneutraliseerd worden. Deze neutrale deeltjes worden weggepompt met een vacuümpomp.

Door variatie van  $V_{DC}$  en  $V_{rf}$ , waarbij de verhouding van de twee constant blijft, kan men de stabiel oscillerende  $m/z$  verhouding wijzigen en worden ionen met deze  $m/z$  verhouding doorgelaten. Door deze variaties in aangelegde spanningen kan men het volledige massabereik van alle elementen aftasten (massascan). De doorgelaten  $m/z$  verhouding neemt lineair toe met stijgende  $V_{DC}$  en  $V_{rf}$ .

Via de Mathieuvergelijkingen (*Vergelijking3* en *Vergelijking4*) kunnen de spanningen  $V_{DC}$  en  $V_{rf}$  berekend worden voor verschillende  $m/z$  verhoudingen.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega^2}{4} (a + 2q\cos\omega t) x = 0 \quad \text{\underline{Vergelijking3}}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{\omega^2}{4} (a + 2q\cos\omega t) y = 0 \quad \text{\underline{Vergelijking4}}$$

- $\omega$  hoekfrequentie van de wisselspanning
- $x, y$  afstand langs de x- of y-as
- $a, q$  parameters om de vergelijking te vereenvoudigen
- $t$  tijd

Deze vergelijkingen beschrijven de trajecten van een ion in het veld van de quadrupool. Er bestaan twee soorten oplossingen. Enerzijds de oplossingen die de stabiele trajecten beschrijven en anderzijds de oplossingen voor de onstabiele trajecten, waarbij het ion verloren gaat. Of een ion al dan niet verloren gaat is afhankelijk van de parameters  $a$  en  $q$ .

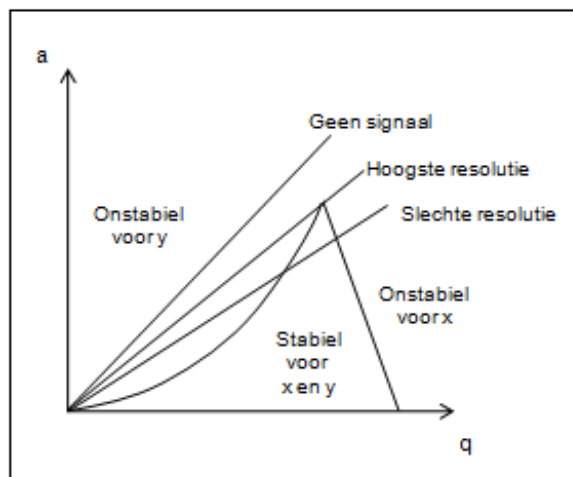
$$a = \frac{4eV_{DC}}{\omega^2 r_0^2 m} \quad \text{\underline{Vergelijking5}}$$

$$q = \frac{2eV_{rf}}{\omega^2 r_0^2 m} \quad \text{\underline{Vergelijking6}}$$

- $e$  lading van het ion
- $V_{DC}$  amplitude van de gelijkspanning
- $V_{rf}$  amplitude van de wisselspanning
- $\omega$  hoekfrequentie van de wisselspanning
- $r_0$  afstand tussen de centrale as en het elektrodeoppervlak
- $m$  massa van het ion

De informatie die deze vergelijkingen bevatten, kunnen grafisch worden weergegeven in een  $a - q$  stabiliteitsdiagram zoals geïllustreerd in figuur 4.10. Voor een bepaalde quadropool zijn  $\omega$  en  $r_0$  constant,  $a$  en  $q$  zijn dan respectievelijk recht evenredig met  $V_{DC}$  en  $V_{rf}$ . De verhouding van  $a/q$  (gelijk aan de verhouding  $2 V_{DC}/V_{rf}$  afgeleid uit *Vergelijking5* en *Vergelijking6*) wordt dan weergegeven door de rechte lijn door de oorsprong die de scanlijn wordt genoemd.

Omwille van de constante verhouding komt elk punt op de scanlijn overeen met een bepaalde  $m/z$  verhouding. Zoals reeds vermeld kan men de waarde van  $V_{DC}$  en  $V_{rf}$  afzonderlijk aanpassen. Hierdoor verandert de hellingsgraad van de scanlijn waardoor heel het massaladingsgebied kan worden afgescand. Op elke  $m/z$  verhouding wordt enkele milliseconden gemeten. Het volledige massaladingsgebied kan zeer snel doorlopen worden.



**Fig. 4.10 Stabiliteitsdiagram met diverse scanlijnen voor een bepaald stabiliteitsregio**

Een bepaald ion volgt een stabiel traject volgens de x- en y-richting en heeft bijgevolg een welbepaalde stabiliteitsregio (dat voor elk ion verschillend is), ook weergegeven in figuur 4.10. Wanneer de hellingsgraad van de scanlijn wordt aangepast, zal ze langs de verschillende stabiliteitsregio's van de verschillende ionen passeren, waardoor de ionen gedetecteerd worden. De optimale hellingsgraad voor een bepaald ion is daar waar de scanlijn de top van de stabiliteitsregio snijdt, omdat men op dat moment de hoogst mogelijke resolutie bereikt.

#### 4.1.7. Iondetector <sup>[22],[23],[24],[32]</sup>

Voor het detecteren van ionen is de Elan 5000 ICP-MS op het SCK•CEN uitgerust met een *Channel Elektron Multiplier* (CEM). Dit is een elektronenvermenigvuldiger met continue dynode. De CEM bestaat uit een gebogen hoorn, vervaardigd uit speciaal gedopeerd glas en binnenin gecoat met een materiaal dat elektronen emitteert wanneer een ion botst op het oppervlak van de CEM. De voorzijde wordt onder een grote negatieve spanning gehouden, gaande van -3 kV tot -5 kV om positieve ionen aan te trekken. Deze elektrische geleiding wordt verzekerd door middel van metalen strips die zich aan de buitenzijde van de hoorn bevinden.

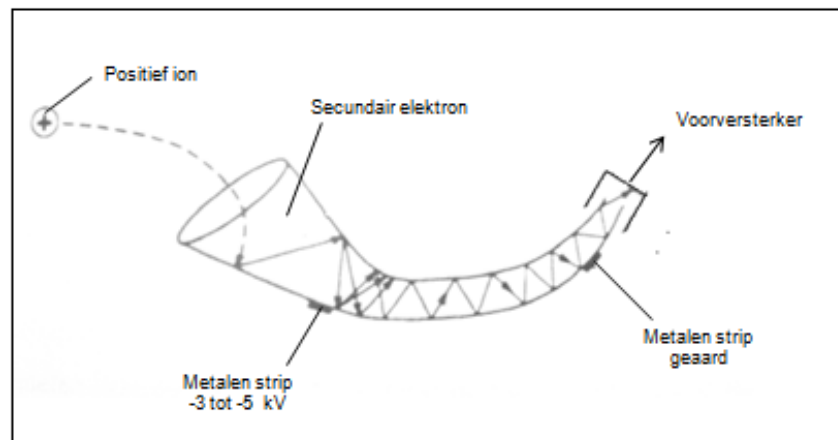


Fig. 4.11 Channel Elektron Multiplier (CEM) <sup>[22]</sup>

Wanneer een positief ion de quadropoleenheid verlaat, wordt het eerst doorheen een deflector elektrode geleid naar de ingang van de CEM. In de CEM zal het ion botsen tegen het gecoate oppervlak van de hoorn. Als het ion voldoende energie bezit worden één of meerdere secundaire elektronen uitgezonden. De potentiaal doorheen de hoorn varieert continu met de plaats, de secundaire elektronen verplaatsen zich verder doorheen de hoorn en botsen tegen een andere regio van het gecoate oppervlak. Er worden meer secundaire elektronen uitgezonden. Dit proces blijft zich herhalen zodanig dat de elektronen zich verder en verder bewegen doorheen de hoorn. Aan het einde van de hoorn komt een lawine aan elektronen vrij die resulteert in een elektrische puls van ongeveer 20 mV en 20 ns. Dit signaal wordt vervolgens versterkt in een voorversterker en via elektronische weg gemeten. De gegevens worden opgeslagen op een computer.

Een vergelijking van deze signalen met standaardoplossingen laat toe de concentraties in verschillende monsters te bepalen.



In de VG PQ3-N ICP-MS is een detector voorzien met een *discreted dynode*. De werking van deze detector steunt op hetzelfde principe als de CEM. Het verschil zit voornamelijk in de opbouw van de detector. De gebruikte materialen zijn analoog, maar in plaats van één gehele dynode is een *discreted dynode* opgebouwd uit afzonderlijke dynodes. Een schematisch overzicht hiervan wordt weergegeven in figuur 4.12.

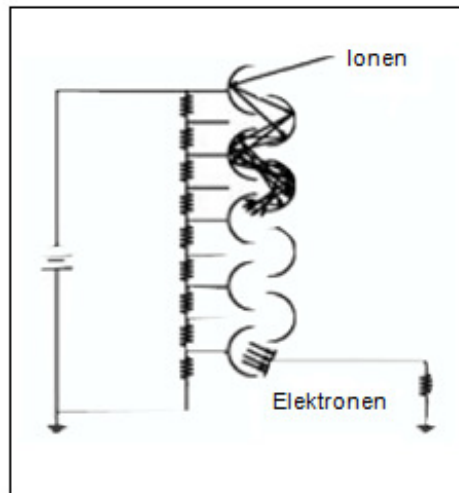


Fig. 4.12 Detector met afzonderlijke dynodes<sup>[22]</sup>

## 4.2. Interferenties

### 4.2.1. Spectrale Interferenties <sup>[22],[23],[33]</sup>

Een ICP is ondanks zijn vele voordelen geen perfecte ionenbron. Naast de gewenste enkel geladen ionen ( $z=1$ ) ontstaan in én na het plasma ook dubbel geladen ionen ( $z=2$ ), poly-atomische ionen en ionen afkomstig uit de matrix. Wanneer de nominale  $m/z$  verhouding van één van deze ionen samenvalt met de  $m/z$  verhouding van het te onderzoeken analiet, spreekt men van spectrale interferenties. Het gevolg is dat de signaalintensiteit wijzigt met een verkeerde respons als resultaat. Op basis van het ion dat voor overlapping zorgt met de  $m/z$  verhouding van het analiet, onderscheidt men verschillende soorten spectrale interferenties.

Men spreekt van een isobare spectrale interferentie wanneer deze plaatsvindt tussen het gewenste enkel geladen analiet-ion en een mono-atomisch ion afkomstig van een natuurlijke voorkomende stabiele isotoop of in mindere mate van een radionuclide. Een voorbeeld hiervan voor  $^{55}\text{Fe}$  is de natuurlijke isotoop  $^{55}\text{Mn}$ , die aanleiding kan geven tot een sterke isobare interferentie. Een voordeel van deze interferenties in het algemeen is dat ze gemakkelijk te voorspellen zijn en dat correctie mogelijk is.

Spectrale interferenties afkomstig van dubbel geladen ionen treden op wanneer het dubbel geladen ion een massa heeft die het dubbele is van de massa van het analiet-ion. Aangezien de quadropool massaspectrometer ionen scheidt op basis van de  $m/z$  verhouding, d.w.z. dat de massaspectrometer in normale omstandigheden werkt met *unit mass resolution*, is er tussen deze ionen geen onderscheid mogelijk. Een voorbeeld hiervan is de overlapping tussen  $^{138}\text{Ba}^{2+}$  en  $^{69}\text{Ga}^+$ . Spectrale interferenties vanuit dubbel geladen ionen komen praktisch minder voor, aangezien het plasma maar in beperkte mate deze dubbel geladen ionen voortbrengt. Doorgaans wordt een grenswaarde van 3% toegestaan.

Poly-atomische ionen zijn spectrale interferenties van moleculen afkomstig uit het analiet, de matrix en/of het plasma. De grootste problemen treden hier op bij atomen die combineren met de natuurlijke isotopen van zuurstof, waterstof en stikstof afkomstig uit de omgevingslucht (aangezien het ICP een atmosferisch plasma is) én natuurlijke isotopen van argon afkomstig uit het plasma of door combinatie van isotopen onderling. Voorbeelden hiervan zijn de interferentie van  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  met  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$  met  $^{62}\text{Ni}^+$  of  $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^+$  met  $^{59}\text{Ni}^+$ . Interferenties door poly-atomische ionen zijn meestal minder waarschijnlijk omdat de verhouding  $\text{MO}^+/\text{M}^+$  doorgaans minder dan 3% bedraagt. In het kader van dit onderzoek zullen ze echter wel een belangrijke rol spelen. Met het oog op het bereiken van lage detectielimieten zullen zeer lage concentraties aan analiet gemeten worden, waardoor de gevoeligheid sterk afneemt. De poly-atomische verbindingen afkomstig van de lucht of het plasma zullen echter een onveranderd signaal hebben, waardoor ze een meer significante rol zullen spelen als spectrale interferentie.

Interferenties door de matrix worden veroorzaakt door de gebruikte oplosmiddelen. Wanneer er bijvoorbeeld  $^{35}\text{Cl}$  in de matrix aanwezig is door gebruik van zoutzuur of perchloorzuur als oplosmiddel kan dit aanleiding geven tot de poly-atomische interferentie  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ . Aangezien arseen mono-isotopisch is op massa 75 kan deze niet gemeten worden.

Een laatste interferentie die een grote rol kan spelen, is de zogenaamde piektailing, waarmee elke instrumentele techniek geconfronteerd wordt. In het kader van dit onderzoek kan dit mogelijk problemen opleveren. Er worden namelijk metingen uitgevoerd van radioactieve isotopen, ontstaan uit natuurlijke isotopen die in bepaalde materialen in een kernreactor voorkomen.  $^{55}\text{Fe}$  wordt bijvoorbeeld gevormd uit  $^{54}\text{Fe}$ . In het monster kan nog een aanzienlijke hoeveelheid  $^{54}\text{Fe}$  en ook  $^{56}\text{Fe}$  aanwezig zijn, die aanleiding kunnen geven tot grote en brede pieken als signaal. Hierdoor zal het signaal van  $^{55}\text{Fe}$  voor een gedeelte overlappen, waardoor de meting waardeloos wordt. De aanwezigheid van  $^{54}\text{Fe}$  en  $^{56}\text{Fe}$  in het analiet heeft te maken met zijn natuurlijke abundantie. De abundantie van een isotoop is de procentuele hoeveelheid van een isotoop van een bepaald element t.o.v. de totale hoeveelheid aan isotopen van dat element. IJzer heeft bijvoorbeeld vier isotopen die natuurlijk voorkomen met elk een eigen abundantie, namelijk  $^{54}\text{Fe}$  voor 5,8%;  $^{56}\text{Fe}$  voor 91,72%;  $^{57}\text{Fe}$  voor 2,2% en  $^{58}\text{Fe}$  voor 0,28%.

#### 4.2.2. Niet-spectrale interferenties <sup>[22],[23],[33]</sup>

Niet-spectrale interferenties wijzigen net zoals spectrale interferenties de signaalintensiteit. Bij niet-spectrale interferenties gebeurt dit niet op een specifieke m/z verhouding, maar over het ganse massagebied. Het verschil tussen spectrale en niet-spectrale interferenties kan ook duidelijk worden vastgesteld a.h.v. kalibratiecurves. Spectrale interferenties zorgen voor een toename van de afsnede of *intercept* (door een groter signaal), terwijl niet-spectrale interferenties verantwoordelijk zijn voor een verandering van de helling of *slope* van de kalibratiecurve (meestal verkleint de richtingscoëfficiënt).

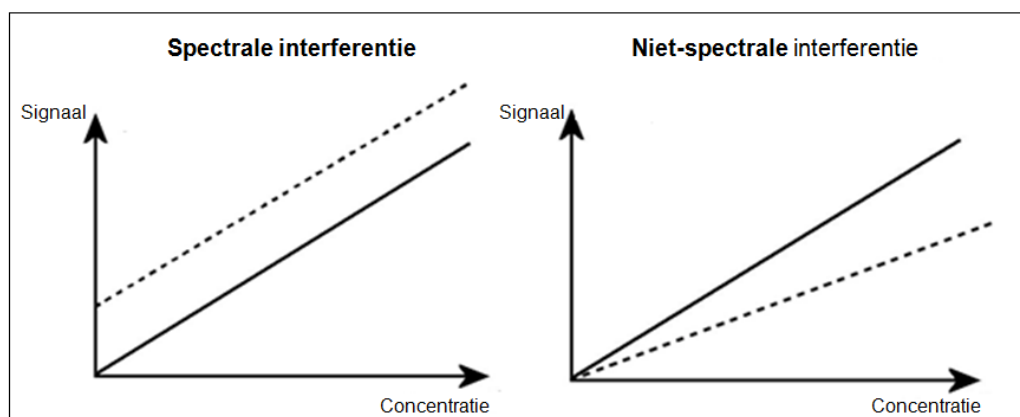


Fig. 4.13 Invloed van spectrale en niet-spectrale interferentie op een kalibratiecurve <sup>[33]</sup>

Bij spectrale interferenties onderscheidt men twee soorten: fysische effecten door opgeloste of niet-opgeloste vaste stoffen in een staal en ruimteladingseffecten.

Door te hoge concentraties van vaste stoffen op te lossen worden vaste deeltjes afgezet op de opening van de sampler kegel. Hierdoor komen minder ionen binnen in de ICP-MS waardoor signaalonderdrukking optreedt.

Ruimteladingseffecten in de interface kunnen ook aanleiding geven tot signaalonderdrukking. Deze effecten zijn het gevolg van hoge concentraties aan ionen, die zich in een klein volume bevinden. Ionen met een zelfde lading stoten elkaar af omwille van een elektrostatische kracht. De mate van onderdrukking is afhankelijk van de kinetische energie van de ionen. Vandaar dat zware ionen hier minder effect van ondervinden, maar stoten lichte ionen in af, zodat deze uit hun stabiele baan worden gestoten.

Een overzicht van verschillende mogelijke interferenties voor de zes vooropgestelde radionucliden zijn weergegeven in bijlage 5 <sup>[B5]</sup>. In deze tabel is, ten eerste, rekening gehouden met de mogelijke herkomst van de monsters die zullen gemeten worden, zoals beschreven in hoofdstuk 2.4. “<sup>55</sup>Fe, <sup>59</sup>Ni, <sup>63</sup>Ni, <sup>94</sup>Nb, <sup>99</sup>Tc en <sup>129</sup>I in kerncentrales”. Ten tweede zijn ook de halveringstijden van interferenties op basis van radionucliden van belang. Als deze radionucliden relatief kortlevend zijn, zal het aandeel van deze radionucliden als interferentie verwaarloosbaar zijn omdat ze voor analyse reeds zijn vervallen naar andere stabiele kernen.

#### 4.2.3. Corrigeren van interferenties <sup>[22],[23],[33]</sup>

Spectrale interferenties kunnen vaak vermeden worden door een andere isotoop van het analiet te meten. Wanneer men een bepaald element in een oplossing wil detecteren, zal men opteren voor een natuurlijke isotoop van dat element dat zo weinig mogelijk hinder ondervindt van spectrale interferenties. Een vereiste hiervoor is dat de abundanties van de verschillende natuurlijke isotopen gekend zijn, waarbij voor deze verschillende abundanties andere detectielimieten zullen gevonden worden. In het kader van dit onderzoek gaat deze methode echter niet op, aangezien bij radionucliden de interesse uitgaat naar een radionuclide op één specifieke massa. We kunnen deze redenering wel op een andere manier opvatten zodat deze methode toch kan toegepast worden.

<sup>129</sup>I ondervindt bijvoorbeeld interferentie door <sup>129</sup>Xe. Behalve <sup>129</sup>Xe heeft xenon ook een andere isotoop <sup>131</sup>Xe met een vrij hoge abundantie. Het voordeel van <sup>131</sup>Xe is dat er op deze massa geen andere natuurlijke isotopen voorkomen en dus ook geen interferenties optreden. Wanneer men dan <sup>131</sup>Xe in het staal meet, kan op een wiskundige manier via de

abundanties van  $^{129}\text{Xe}$  en  $^{131}\text{Xe}$ , de bijdrage van  $^{129}\text{Xe}$  aan het signaal op massa 129 in rekening worden gebracht.

Deze techniek lijkt zeer elegant, maar vergt soms enig rekenwerk en is niet bruikbaar wanneer het storend signaal veel groter is dan het analytisch signaal (wegens de onzekerheid op het storend signaal).

Correctie voor niet-spectrale interferentie gebeurt ook zeer frequent door middel van een inwendige standaard (IS) <sup>[21]</sup>, die oorspronkelijk niet of slechts in zeer beperkte mate aanwezig is in het staal. In het ideale geval gedraagt deze verbinding zich volledig analoog aan het analytisch en ondervindt het dezelfde effecten. Voor ICP-MS kiest men meestal voor een IS met ongeveer dezelfde massa en gelijkaardige eerste ionisatiepotentiaal. In de praktijk voegt men aan monsters, blanco's en standaarden een zelfde concentratie aan IS toe en definieert men het gecorrigeerde signaal ( $I_{corr}$ ) als de verhouding van het analytisch signaal ( $I_{analyt}$ ) en dat van de IS ( $I_{IS}$ ) <sup>[20]</sup>:

$$I_{corr} = \frac{I_{analyt}}{I_{IS}} \quad \text{Vergelijking 7}$$

Het is niet noodzakelijk dat de concentratie aan IS in alle stalen dezelfde is. Indien deze verschilt, wordt het signaal van de IS gedeeld door de concentratie aan IS die gebruikt is bij die bepaalde meting ( $c_{IS}$ ). Een meer algemene formule wordt dan <sup>[33]</sup>:

$$I_{corr} = \frac{I_{analyt}}{I_{IS}} \cdot c_{IS} \quad \text{Vergelijking 8}$$

Een andere manier om een correctie uit te voeren is door gebruik te maken van *matrix matching*. Hierbij tracht men voor blanco en/of standaard de chemische samenstelling van het monster te benaderen. Op deze manier worden spectrale en niet-spectrale interferentie tussen monster en blanco of standaard geneutraliseerd. *Matrix matching* wordt vaak ook uitgevoerd in combinatie met een interne standaard.

Standaard additie is de meest tijdrovende, maar ultieme vorm van *matrix matching*, omdat naast de basismethode van *matrix matching*, een extra standaard wordt toegevoegd aan het monster <sup>[34]</sup>.

#### 4.2.4. Omzeilen of reduceren van interferenties <sup>[22],[23],[33]</sup>

Een veel gebruikte methode om interferenties te omzeilen bestaat erin om het analiet van de interfererende elementen te isoleren. Dit kan op voorhand gebeuren, wat de analyse meer arbeidsintensief maakt of door middel van bijvoorbeeld aërosoldesolvatie kan dit ook online worden toegepast.

Men kan ook gebruik maken van Hoge-Resolutie ICP-MS waarbij isotopen met een minimaal verschil in  $m/z$  verhouding gescheiden kunnen worden (verschil van 0,005  $m/z$ ). Op de details van deze techniek en bijkomende voor- en nadelen wordt hier verder niet op ingegaan. Voor meer informatie hieromtrent wordt verwezen naar De Prins M <sup>[35]</sup>.

Een alternatieve benadering om spectrale interferenties te omzeilen, houdt het wijzigen in van bepaalde parameters, zoals bijvoorbeeld de plasmakarakteristieken. Storende ionen bereiken vervolgens de detector niet of krijgen de kans niet om te ontstaan. Hierop zal later nog worden teruggekomen.

Niet-spectrale interferenties worden vermeden door geen overdreven hoeveelheden vaste stof op te lossen of door het analiet voldoende te verdunnen. Ook afscheiden van storende elementen kan hier een oplossing bieden. Een nadeel hierbij is dat dit ten koste gaat van de detectielimieten. De matrix op voorhand afscheiden laat wel een preconcentratie stap toe, waardoor de detectielimieten terug verbeteren.

#### 4.2.5. Koud plasma techniek

In het voorgaande hoofdstuk is kort aangehaald dat het doelgericht wijzigen van bepaalde instrumentele parameters kunnen leiden tot een reductie van spectrale interferenties. Een veel onderzochte methode, die wordt toegepast is een techniek waarbij een aantal parameters van het ICP zodanig worden gewijzigd en geoptimaliseerd, zodat interferenties afkomstig uit de achtergrond van het plasma sterk worden gereduceerd. Deze techniek heet koud plasma.

De belangrijkste ICP-parameter hiervoor verantwoordelijk, is het **Radio Frequent (RF) vermogen** van het plasma. Bij normale condities wordt gewerkt bij een vermogen van ongeveer 1000 W tot 1400 W. Terwijl bij een koud plasma het RF vermogen gelegen is tussen ongeveer 600 W tot 900 W. Deze grenzen liggen relatief ver uit elkaar omdat het RF vermogen sterk afhankelijk is van het type ICP-MS toestel <sup>[36],[37]</sup>. Het RF vermogen is in principe slechts een parameter die onrechtstreeks een indicatie geeft van de toestand van het plasma, m.a.w. het RF vermogen bepaalt niet rechtstreeks de toestand van het plasma. Twee verschillende ICP-MS toestellen kunnen bij twee verschillende RF vermogens bijvoorbeeld eenzelfde koud plasma genereren. De toestand van het plasma wordt

voornamelijk gedefinieerd door zijn energie, maar dit is veel complexer om weer te geven. Spectrale interferenties afkomstig uit de achtergrond van het plasma zijn zoals beschreven in hoofdstuk 4.2.1. de argongebaseerde verbindingen. Deze treden op als isobare interferentie (bv.  $^{40}\text{Ar}^+$ ) of als poly-atomische interferentie in combinatie met de omgeving (bv.  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ) of met de matrix van het monster (bv.  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ).

Het klassieke literatuurvoorbeeld <sup>[38]</sup> om deze techniek te beschrijven, is de detectie van  $^{56}\text{Fe}$ , de meest abundante isotoop van ijzer. Op deze massa zal de poly-atomaire argonverbinding  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  afkomstig uit het plasma, de omgevingslucht en de matrix van het monster zeker optreden als een spectrale interferentie voor  $^{56}\text{Fe}$ .

In een experiment van C. Cãmare et al. <sup>[39]</sup> is vastgesteld dat bij een koud plasma met een RF vermogen van 700 W het signaal afkomstig van  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  zeer sterk afneemt, terwijl het signaal afkomstig van  $^{56}\text{Fe}$  in veel mindere mate afneemt. De reden hiervoor is te verklaren door het verschil in energie tussen het gewone plasma en het koud plasma. Een koud plasma heeft minder energie beschikbaar om moleculen of atomen te ioniseren. Zoals blijkt uit bijlage 6 <sup>[B6]</sup>, heeft ijzer een relatief lage eerste ionisatiepotentiaal waardoor het nog efficiënt kan worden geïoniseerd bij het laag energetische plasma. Argon daarentegen heeft een eerste ionisatiepotentiaal die twee keer zo groot is als die van ijzer, waardoor het veel moeilijker ioniseert. Dit resulteert in een grotere *signal to background ratio* (signaal-achtergrond verhouding), waardoor lagere detectielimieten kunnen bereikt worden dan bij een gewoon plasma.

Deze techniek is in verschillende andere experimenten ook getest op andere argongebaseerde spectrale interferenties zoals  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  die interfereert op  $m/z = 54$  bij de detectie van  $^{54}\text{Fe}$  <sup>[37]</sup>,  $^{40}\text{Ar}^+$  die interfereert op  $m/z = 40$  bij de detectie van  $^{40}\text{Ca}$  <sup>[4]</sup> en  $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$  die interfereert op  $m/z = 39$  bij de detectie van  $^{39}\text{K}$  <sup>[40]</sup>. Vanuit deze gegevens kan worden geconcludeerd dat koud plasma een efficiënte techniek is om dergelijke interferenties te reduceren.

Zoals elke techniek voordelen heeft, vertoont ook koud plasma een aantal nadelen. Een eerste nadeel van koud plasma is dat het belang van oxideverbindingen groter wordt. Omwille van het minder energetische plasma zullen moleculen moeilijker het proces van desolvatie, atomisatie en ionisatie doorlopen. Hierdoor zullen meer oxideverbindingen (waarbij zuurstof afkomstig is van het water in de aerosol druppels) aanwezig zijn en een grotere invloed hebben als spectrale interferentie. Bij  $^{56}\text{Fe}$  is dit het geval voor  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ .

Een tweede nadeel van koud plasma condities is het ontstaan van zogenaamde secundaire ontladingen <sup>[36]</sup>. Deze ontladingen brengen een aantal ongewenste effecten met zich mee zoals:

- Zeer hoge achtergrond in het massaspectrum, afkomstig van fotonen, metastabiele argon atomen en snelle elektronen.
- Kortere levensduur van de *sampling cone*.
- Ontstaan van *orifice ions*, dit zijn ionen die afkomstig zijn van het *cone* materiaal die op hun beurt ook zorgen voor een hoger achtergrondsignaal.
- Hoog energetische ionen, die een daling van de resolutie tot gevolg hebben.
- Onverwachte hoeveelheden aan dubbel geladen ionen.

Met behulp van een gebalanceerde inductiespoel of door gebruik te maken van een zogenaamde *shield torch*, een elektrisch schild, kan het ontstaan van secundaire ontladingen sterk worden gereduceerd.

Om koud plasma verder te optimaliseren, met als doel een zo hoog mogelijke signaal-achtergrond verhouding te bekomen en de ongewenste effecten te minimaliseren, zijn nog twee andere parameters van belang: Het **verstuiwerdebiet** en de *sampling depth*. Het verstuiwerdebiet is het debiet van het centrale draaggas dat de monsteraërosol bevat. De *sampling depth* is een maat voor de afstand tussen de toorts en de *sampling cone*. Beide parameters oefenen elk hun invloed uit op het signaal en de aanwezigheid van ongewenste effecten <sup>[36]-[38]</sup>.

In de literatuur zijn geen gegevens teruggevonden i.v.m. toepassingen van koud plasma om radionucliden te detecteren. De enige informatie hieromtrent behandelt de detectie van natuurlijke isotopen. Aangezien koud plasma gebaseerd is op het verwijderen van spectrale argoninterferenties omwille van de beperkte ionisatie-efficiëntie van argon bij een laag RF vermogen, lijkt het toch interessant om deze techniek te onderzoeken voor een aantal van de vooropgestelde radionucliden.

<sup>55</sup>Fe, <sup>59</sup>Ni en <sup>63</sup>Ni komen in aanmerking om te detecteren met koud plasma. Ten eerste bezitten deze drie radionucliden een relatief lage ionisatiepotentiaal <sup>[B6]</sup> waaruit volgt dat ze nog steeds voldoende geïoniseerd worden in een koud plasma. Ten tweede ondervinden ze alle drie spectrale interferentie door een argonverbinding <sup>[B5]</sup> die een grote rol speelt bij het bereiken van lage detectielimieten. Vandaar wordt het effect van koud plasma op deze elementen in het experimenteel luik verder onderzocht. <sup>94</sup>Nb, <sup>99</sup>Tc en <sup>129</sup>I zijn verder buiten beschouwing gelaten, aangezien het onderzoek i.v.m. koud plasma voor <sup>55</sup>Fe, <sup>59</sup>Ni en <sup>63</sup>Ni volledig de tijdsduur van het experimentele luik van dit onderzoek in beslag heeft genomen.



## 5. EXPERIMENTEEL

### 5.1. Karakterisering van de koud plasma techniek op de VG PQ3-N

#### 5.1.1. Behalen van koud plasma

Alle experimenten zijn uitgevoerd op het VG PQ3-N ICP-MS toestel <sup>[B4]</sup>, dat is aangepast voor nucleaire toepassingen. Het bron gedeelte van het toestel, d.w.z. het monsterintroductiesysteem, de kwartstoorts met inductiespoel en de interface naar de massaspectrometer is gelegen in een nucleaire handschoenkast. Het toestel bevindt zich binnen een gecontroleerde zone (zoals de relevante wetgeving voorziet). Ook de niet actieve stalen worden hiermee gemeten omdat het van belang is om net dat toestel te optimaliseren voor de detectie van de beschouwde radionucliden.

Vermits in het verleden op het SCK•CEN de techniek koud plasma niet werd toegepast, moeten eerst een aantal voorbereidende stappen worden uitgevoerd.

Vooreerst is nagegaan of de VG PQ3-N kan functioneren bij lagere RF vermogens. In normale omstandigheden werkt deze bij een effectief RF vermogen van ongeveer 1400 W. In kleine stappen wordt vervolgens het RF vermogen verlaagd tot 600 W, waarbij het toestel normaal blijft functioneren. Normaal gezien zou 600 W een voldoende laag RF vermogen moeten zijn om van een koud plasma te spreken voor de VG PQ3-N, aangezien 600 W in de literatuur als koud plasma wordt beschouwd voor toestellen die in normale omstandigheden bij ongeveer 1100 W werken.

Het toestel moet wel in normale omstandigheden worden opgestart. Het toestel kan vanuit zijn instellingen onmogelijk worden opgestart bij een RF vermogen beneden 1100 W.

Bij een RF vermogen van 600 W positioneert het plasma zich niet meer in een juiste horizontale (z-as) en verticale positie (y-as) t.o.v. de *sampling cone* (visueel op te merken). De reden hiervoor is waarschijnlijk dat de toorts in zijn geheel niet volledig recht zit in de toortsdoo. Dit heeft als gevolg dat het centrale kanaal van het plasma, met de hoogste concentratie aan ionen, onvolledig wordt getransfereerd doorheen de cones. Deze twee posities moeten daarom losstaand van het koud plasma geoptimaliseerd worden. Tijdens het monitoren van een ionen bundel (op een willekeurig gekozen m/z verhouding), wordt via de software de y- en z-as posities aangepast. Bij de geoptimaliseerde horizontale en verticale positie van de toortsbox wordt meteen een gevoeligheid teruggevonden die 2,5 keer hoger ligt dan bij de oorspronkelijke instellingen.

De instellingen van de verschillende parameters die uiteindelijk als startpositie worden genomen om het koud plasma te optimaliseren, zijn weergegeven in tabel 5.1.

**Tabel 5.1 Instellingen van de instrumentele parameters voor de VG PQ3-N:**

Parameter	Instelling
Extractie lens	- 273 V
Collimeter	10,8 V
Lens 2	7,4 V
Lens 3	0,6 V
Lens 4	- 153,7 V
Polebias	7,2
Koelgasdebiet	13 l/min
Draaggasdebiet	0,86 l/min
Verstuiwerdebiet	0,86 l/min
Sampling Depth (x-as)	603 (stappen van de stappenmotor/numeriek)
Horizontaal (z-as)	- 114 (idem)
Verticaal (y-as)	584 (idem)

### 5.1.2. Optimalisatie van koud plasma

Tijdens experimenten uit het verleden is vastgesteld dat bij koud plasma behalve het RF vermogen nog twee andere parameters moeten worden geoptimaliseerd, namelijk het verstuiwerdebiet en de *sampling depth* <sup>[36]-[41]</sup>. In dit gedeelte worden deze parameters geoptimaliseerd, met als doel een voldoende gevoelig analietsignaal en een zo sterk mogelijke reductie van argoninterferenties te bekomen. Deze optimalisatie wordt telkens univariant uitgevoerd, waarbij men één parameter laat variëren terwijl de andere constant worden gehouden. Voor sommige parameters is het eerder een compromis zoeken tussen positieve en negatieve effecten, i.p.v. optimaliseren (bv. voor de oxides).

#### 5.1.2.1. Het RF Vermogen en de *sampling depth*

Voor het RF vermogen zou men de waarde kunnen vastleggen op 600 W. Hierbij is koud plasma gegarandeerd en zal de invloed op de argongebaseerde interferenties sowieso geminimaliseerd zijn. Maar het is interessanter om te onderzoeken vanaf welk RF vermogen de argon interferenties voldoende gereduceerd worden. Hierdoor kan misschien op een hoger vermogen dan 600 W worden gewerkt waardoor er minder verlies aan signaal is en de gevoeligheid t.o.v. het analietsignaal zo min mogelijk afneemt.

Op elk RF vermogen zal de afmeting van het plasma en het centrale kanaal van het plasma wijzigen. Lagere RF vermogens hebben een kleiner plasma als gevolg. Bij een RF vermogen van 600 W is bijvoorbeeld duidelijk zichtbaar dat het plasma amper de *sampling cone* bereikt.

Vandaar wordt de *sampling depth* (x-as) telkens in functie van het RF vermogen geoptimaliseerd zodanig dat het centrale kanaal van het plasma een optimale ligging krijgt t.o.v. de *sampling cone*. Gedurende deze experimenten blijft het verstuiwerdebiet op de oorspronkelijke waarde van 0,86 l/min.

De optimalisatie van deze twee parameters is gebaseerd op het klassieke experiment voor ijzer. Om conclusies te trekken i.v.m. argongebaseerde interferenties, in combinatie met de lucht en de matrix van de oplossing, wordt op  $m/z = 56$  de interferentie door  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  bekeken en bijkomend ook de interferentie door  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  op  $m/z = 54$ . Om het analietsignaal op te volgen wordt hier niet gekozen voor een standaard ijzer oplossing. Wanneer conclusies getrokken moeten worden voor het analietsignaal zou men voor elke nieuwe instelling telkens een standaardoplossing van ijzer moeten meten en een blanco oplossing zonder ijzer, aangezien op  $m/z = 56$  of  $m/z = 54$  (de twee meest abundante, stabiele isotopen van ijzer) sowieso de spectrale interferenties van de argonverbindingen zitten. Vanuit de blanco zou rechtstreeks informatie kunnen gehaald worden i.v.m. de invloed van de parameters op de argon interferenties, maar om de invloed te kennen op het analietsignaal zelf (van ijzer), zou telkens het signaal van de ijzeroplossing moeten worden vergeleken met de signalen van de blanco om bij de ijzeroplossing rekening te houden met de achtergrond van de argoninterferenties die van nature aanwezig zijn in het plasma.

Om deze optimalisatie eenvoudiger en minder tijdrovend te maken wordt daarom gekozen om de metingen uit te voeren met een kobalt oplossing. Kobalt heeft één stabiele isotoop op  $m/z = 59$  waar geen andere isobare interferenties voorkomen. Hierdoor kan duidelijk de invloed van het RF vermogen op het signaal van het analiet afgeleid worden, zonder een vergelijking te moeten maken t.o.v. een blanco oplossing. Een tweede reden om kobalt te gebruiken is omdat verondersteld kan worden dat kobalt en ijzer een gelijkaardige gedrag vertonen bij koud plasma. Deze veronderstelling is het gevolg van een gelijkaardige ionisatiepotentiaal en ionisatiegraad voor beide elementen <sup>[B6],[22]</sup> en ook omdat beide nucliden ongeveer dezelfde massa bezitten.

Er is een standaardoplossing aangemaakt van 1 mg/l Co in 2% (v/v) waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing (zie bijlage 7 voor productgegevens) <sup>[B7]</sup>. Bij deze concentratie is experimenteel aangetoond dat de gevoeligheid voor het signaal op  $m/z = 59$  voldoende hoog ligt bij een RF vermogen van 600 W om verder te kunnen optimaliseren.

Vervolgens wordt het RF vermogen gevarieerd van 600 W tot 900 W waarbij op elk vermogen de *sampling depth* gevarieerd wordt van de maximale numerieke waarde 750 (kleinste afstand tussen toorts en *sampling cone*) tot een waarde van ongeveer 400 (grotere afstand tussen toorts en *sampling cone*). Op elke instelling is een massascan uitgevoerd over een bereik gaande van  $m/z = 41$  tot  $m/z = 85$ . Tussen elke variatie van het RF vermogen is een stabilisatietijd voorzien van 5 minuten en tussen elke wijziging van de *sampling depth* een stabilisatietijd van 30 seconden. De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in figuur 5.1.

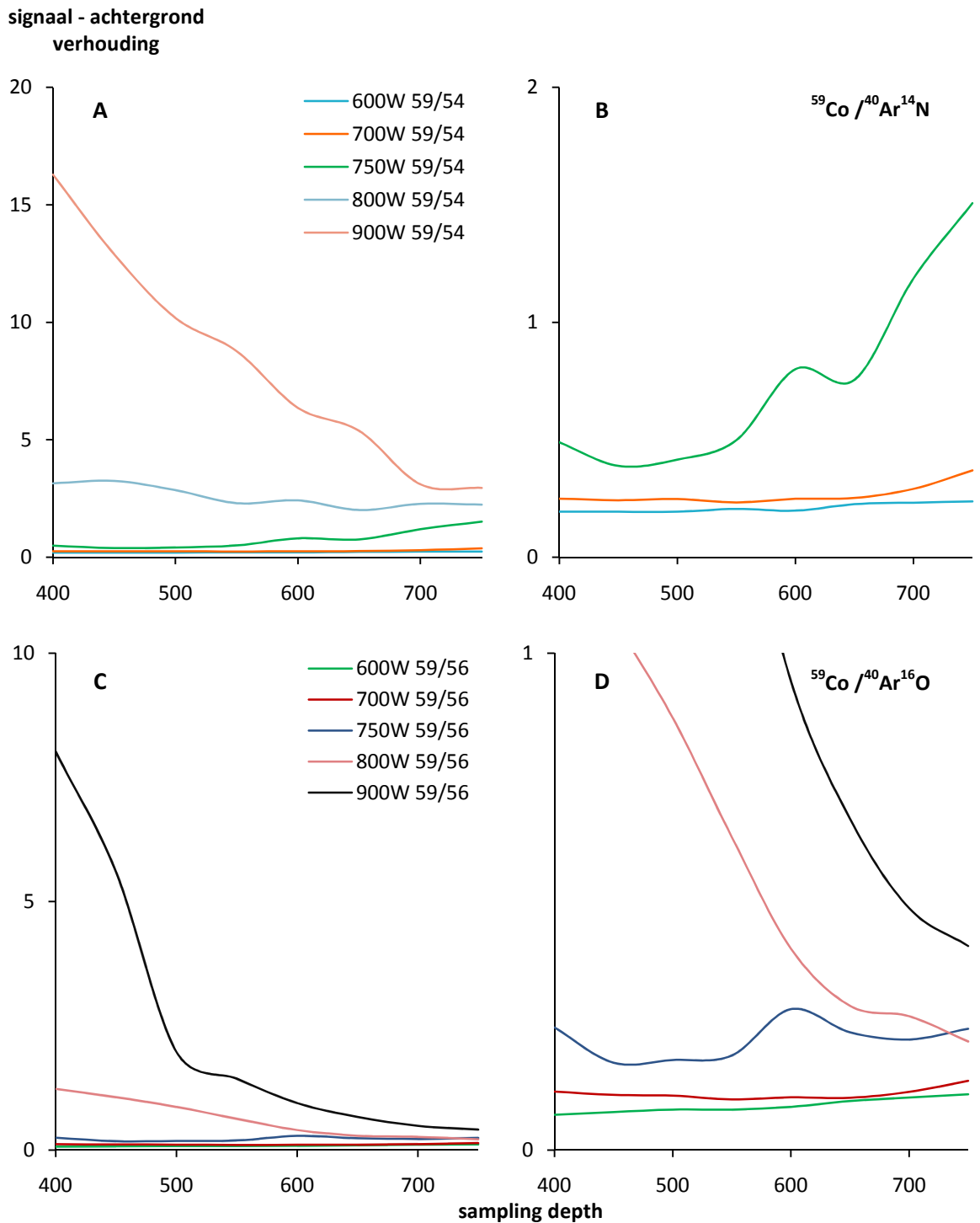


Fig. 5.1 Optimalisatie van de sampling depth i.f.v. het RF vermogen

Om de resultaten van dit experiment te bespreken wordt de signaal-achtergrond verhouding i.f.v. de numerieke waarden van de *sampling depth* uitgezet. De signaal-achtergrond verhouding is telkens de verhouding van de signaalintensiteit van  $^{59}\text{Co}^+$  t.o.v. de signaalintensiteit van  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  en deze van  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ . De optimale numerieke waarde van de

*sampling depth* ligt daar waar de signaal-achtergrond verhouding maximaal is, zodat een zo groot mogelijke gevoeligheid voor het analiet wordt gevonden t.o.v. zo klein mogelijke signalen van de achtergrondinterferenties door argon. Op figuur 5.1 B en D (gedetailleerde weergaven van respectievelijk A en C) kan voor de laagste RF vermogens van 600 W en 700 W een lichte stijging in signaal-achtergrond verhouding worden waargenomen bij toenemende *sampling depth* (zo klein mogelijke afstand tussen toorts en *sampling cone*). Dit resultaat is zoals verwacht, aangezien bij lagere RF vermogens het plasma en het centrale kanaal van het plasma veel kleiner wordt, zodat voor een efficiënte introductie het centrale kanaal dichtbij moet worden gebracht. Een *sampling depth* van 750 blijkt voor deze twee RF vermogens dan het optimum te zijn. Anderzijds is het aannemelijk dat de vorm van het plasma hier zo klein is, dat het optimum in werkelijkheid bij een nog hogere *sampling depth* gelegen is (vandaar de zeer beperkte toename), maar 750 is de maximale waarde die kan worden ingesteld (limiet stappenmotor).

Voor het RF vermogen van 750 W kan duidelijk geconcludeerd worden dat de *sampling depth* zijn optimum vertoont bij een numerieke waarde van 750. De schommelingen in bovenstaande grafieken zijn afkomstig van de onstabiele van het gemeten signaal (afwijkingen gelegen tussen 5% tot 10%).

Vanaf 800 W en zeker bij 900 W krijgt de grafiek van de *sampling depth* (figuur 5.1) een andere vorm. Hier blijkt het omgekeerde, namelijk dat de *sampling depth* optimaal is bij een lagere waarde. Een belangrijke opmerking hierbij is wel dat de gemeten signalen vanaf 800 W in zeer sterke mate toenemen, zoals weergegeven in figuur 5.2. Zelfs bij de minder optimale instelling van 750 voor de *sampling depth* bij 800 W en 900 W wordt een toename van de respons vastgesteld.

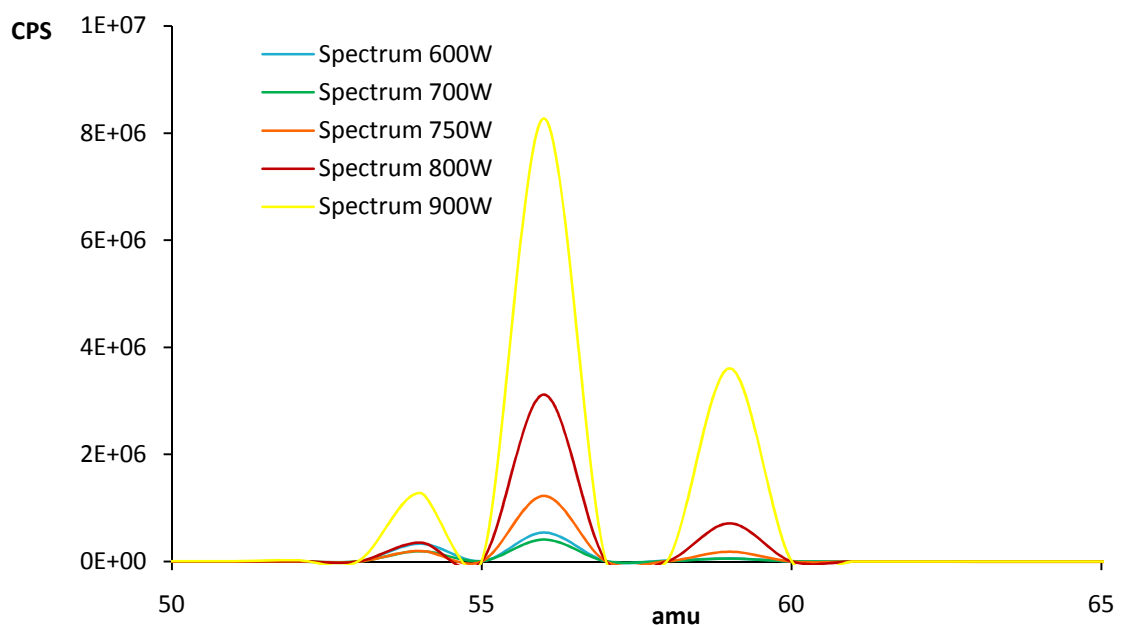


Fig. 5.2 Spectra bij verschillende RF vermogens en een constante *sampling depth* van 750

De conclusie die hieruit wordt getrokken is dat vanaf 800 W niet meer kan gesproken worden van een koud plasma voor de VG PQ3-N. Voor de RF vermogens van 600 W tot 750 W die nog in aanmerking komen als koud plasma ligt de optimale *sampling depth* op een numerieke waarde van 750. Verdere conclusies worden hier voorlopig niet uit getrokken, aangezien het verstuiverdebiet nog een grotere invloed uitoefent.

#### 5.1.2.2. Het verstuiverdebiet

Het volgende experiment bestaat uit het optimaliseren van het verstuiverdebiet, waarbij de verschillende RF vermogens uit het vorige experiment worden ingesteld, met telkens de bijbehorende *sampling depth*. Hoewel eerder is geconcludeerd dat 800 W en 900 W niet in aanmerking komen voor koud plasma, worden ze toch mee opgenomen in dit experiment, maar gemakshalve is gekozen om voor elk vermogen een constante *sampling depth* van 750 toe te passen.

Om dit te onderzoeken wordt met dezelfde 1 mg/l Co-oplossing gewerkt. Na een eerste aftasten van het verstuiverdebiet wordt gekozen voor een bereik tussen 0,50 l/min tot 0,90 l/min (afhankelijk van het RF vermogen) omdat buiten dit bereik de gemeten signalen een plateau bereiken. Afhankelijk van het vermogen is dit gebied wel aangepast. Het verstuiverdebiet wordt telkens in stappen van 0,02 l/min gevarieerd aangezien het een zeer gevoelige parameter blijkt te zijn. Tussen elke variatie van het debiet wordt telkens weer een stabilisatieperiode ingevoerd van 30 seconden. Na 30 seconden is in de software zichtbaar dat de signalen voldoende zijn gestabiliseerd. Bij wijziging van het RF vermogen wordt ook hier weer gedurende vijf minuten gestabiliseerd. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in figuur 5.3.

signaal - achtergrond  
verhouding

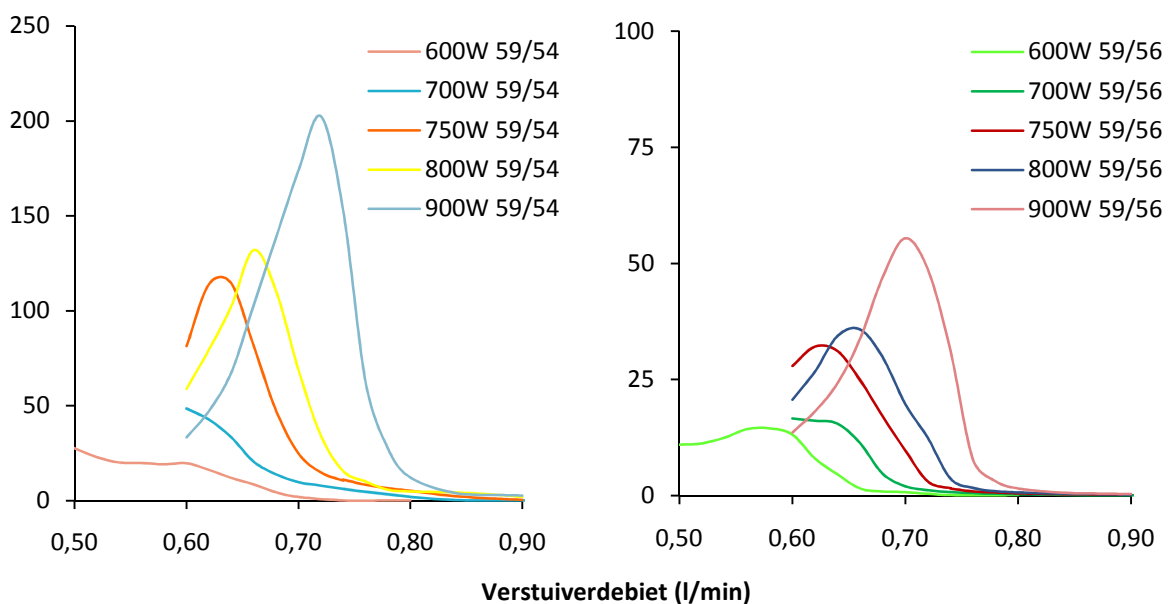


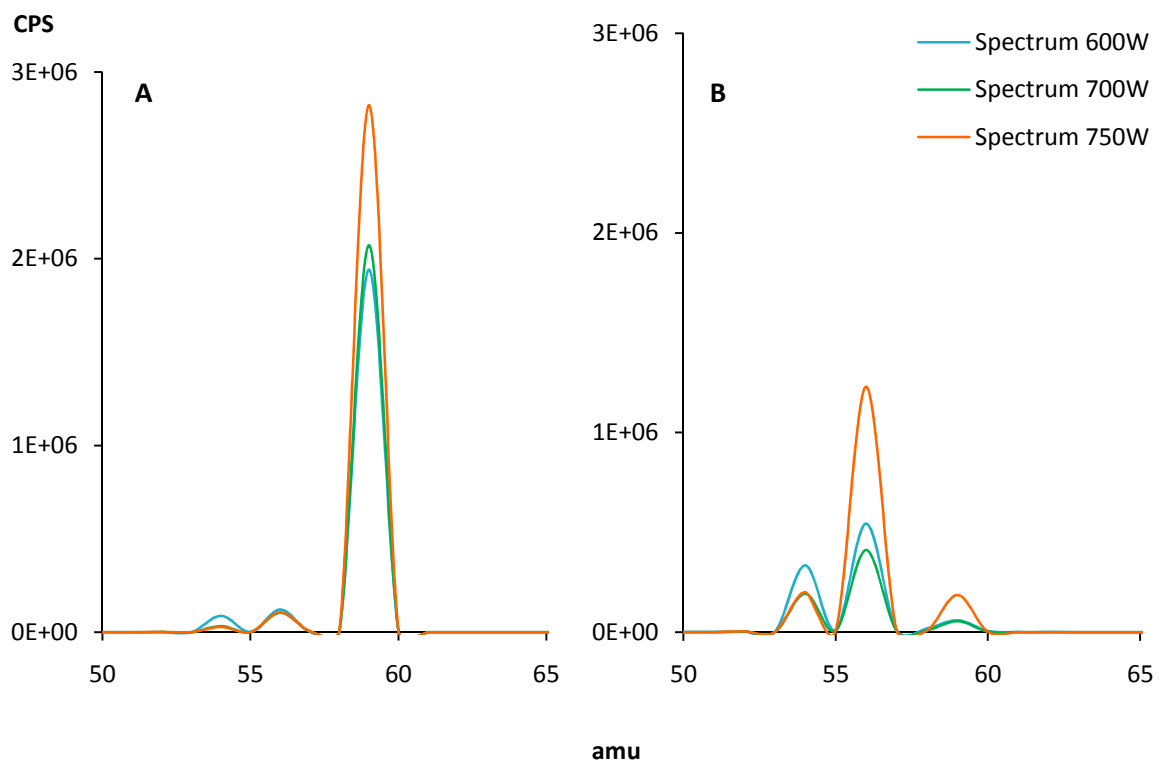
Fig. 5.3 Optimalisatie van het verstuiverdebiet bij verschillende RF vermogens

Het optimum is hier net zoals bij de *sampling depth* ook gevonden a.h.v. de maximale signaal-achtergrond verhouding. Zoals de grafiek illustreert vormt zich op elk RF vermogen telkens een maximum op dezelfde positie, zowel voor de 59/56 verhouding als voor de 59/54 verhouding. Behalve bij een RF vermogen van 600 W blijkt dit niet zo te zijn. Een echte verklaring hiervoor is nog onduidelijk, maar aangezien het optimale verstuiverdebiet zich over de andere RF vermogens lineair gedraagt, zoals blijkt uit tabel 5.2, wordt voor 600 W de lijn doorgetrokken en het optimum gedefinieerd waar zich het maximum van de 59/56 verhouding bevindt.

**Tabel 5.2 Optimaal verstuiverdebiet i.f.v. het RF vermogen (sampling depth = 750):**

RF Vermogen (W)	Verstuiverdebiet (l/min)
600	0,57
700	0,60
750	0,63
800	0,66
900	0,72

De spectra bij de verschillende RF vermogens met constante *sampling depth* van 750 en bijbehorende geoptimaliseerde verstuiverdebieten zijn weergegeven in figuur 5.4 A, hier wordt een volledig ander beeld bekomen dan bij de spectra bekomen voor de optimalisatie zoals geïllustreerd in figuur 5.2 (hier als herhaling weergegeven in figuur 5.4 B). Om de grafiek duidelijker te maken zijn de signalen van 800 W en 900 W buiten beschouwing gelaten.



**Fig. 5.4 Spectra bij verschillende RF vermogens met geoptimaliseerde instellingen**

Figuur 5.4 illustreert dat het analietsignaal van kobalt een factor 2,5 gevoeliger is na optimalisatie van het verstuiverdebiet, terwijl de interferenties op  $m/z = 54$  en  $56$  sterk afgenomen zijn.

Uit figuur 5.4 volgt dat een RF vermogen van 750 W optimaal blijkt te zijn voor een koud plasma. Het signaal van kobalt op massa 59 heeft de grootste signaalintensiteit van de drie RF vermogens en is dus het gevoeligst, terwijl de interferenties door argon op massa 54 en 56 het sterkst zijn afgenomen.

### 5.1.3. Gedrag van koud plasma i.v.m. oxides en dubbel geladen ionen

Naarmate het RF vermogen verlaagd wordt, zal de aanwezigheid van oxides als achtergrondspecies een grotere rol spelen (4.2.5). Om de toepasbaarheid van het geoptimaliseerde koud plasma na te gaan bij 750 W met geoptimaliseerde instellingen en deze definitief vast te leggen, moet worden nagegaan of de oxides geen al te grote invloed hebben.

Dubbel geladen ionen zullen bij koud plasma waarschijnlijk in mindere mate voorkomen dan bij normale condities, omdat in een koud plasma te weinig energie ter beschikking is om een atoom een tweede maal te ioniseren. Om deze veronderstelling te onderbouwen wordt dit in eenzelfde experiment samen met de oxideverbindingen onderzocht.

Om dit na te gaan wordt een experiment uitgevoerd waarbij het verstuiverdebiet over een bepaald bereik varieert. Naarmate het verstuiverdebiet varieert, neemt de concentratie van ofwel de oxides ( $MO^+$ ), ofwel het enkel geladen ion ( $M^+$ ), ofwel de dubbel geladen ionen ( $M^{2+}$ ) toe. Om dit te illustreren is vanuit de literatuur de volgende figuur weergegeven.

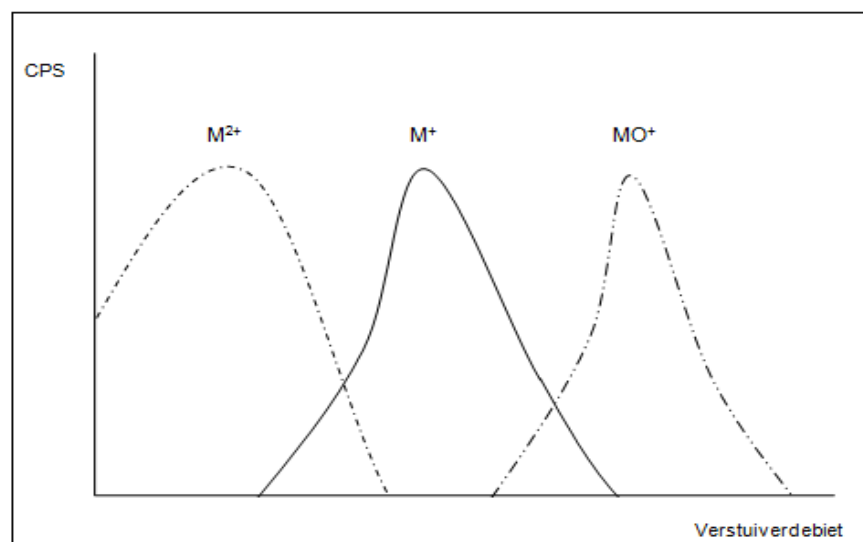


Fig. 5.5 Invloed van het verstuiverdebiet op oxides en dubbel geladen ionen <sup>[41]</sup>



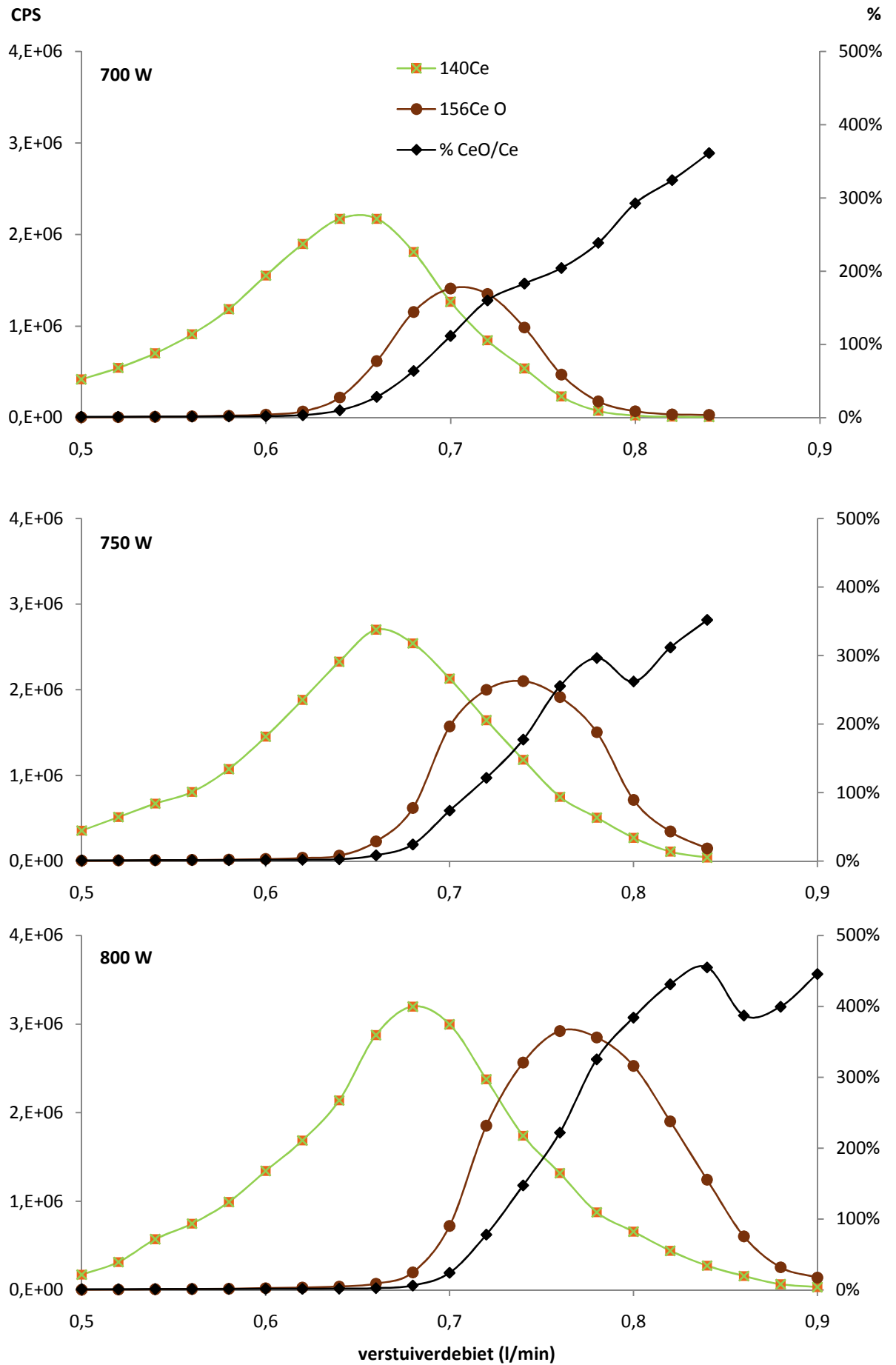
Bij een laag verstuiverdebiet verblijven alle deeltjes een langere tijd in het plasma waardoor de kans groter wordt dat ze een tweede maal geïoniseerd worden. Vandaar komen dubbel geladen ionen meer voor bij een laag verstuiverdebiet. Bij een groot verstuiverdebiet zullen de aërosoldeeltjes minder tijd hebben om te desolvateren en te atomiseren, waardoor meer oxideverbindingen aanwezig blijven en geïoniseerd worden. Het optimale verstuiverdebiet ligt intermediair waarbij de vorming van zowel dubbel geladen ionen als oxideverbindingen minimaal is. Dit is m.a.w. een compromis tussen dubbel geladen ionen en oxideverbindingen en niet zozeer een optimalisatie.

Cerium <sup>[42]</sup> en barium <sup>[43]</sup> worden respectievelijk gebruikt om de aanwezigheid van oxides en dubbel geladen ionen na te gaan <sup>[B7]</sup>.

Er wordt een multi-component oplossing bereid van 1 µg/l Ce,Ba in 2% (v/v) waterige HNO<sub>3</sub>-oplossing. Deze oplossing wordt op 700 W, 750 W en 800 W gemeten, met respectievelijk de overeenkomstige geoptimaliseerde instellingen. Voor cerium wordt bij elke instelling gemeten op m/z = 140 en 156 respectievelijk voor het signaal van <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> en <sup>140</sup>Ce<sup>16</sup>O<sup>+</sup>. Voor barium wordt telkens gemeten op m/z = 69 en 138 voor het signaal van respectievelijk het dubbel geladen ion <sup>138</sup>Ba<sup>2+</sup> en het enkel geladen ion <sup>138</sup>Ba<sup>+</sup>. De resultaten hiervan zijn weergegeven in figuur 5.6 i.v.m. de oxides en in figuur 5.7 i.v.m. de dubbel geladen ionen.

Overeenkomstig de literatuurgegevens blijkt dat bij koud plasma eenzelfde verloop wordt gevonden i.v.m. de signalen van het oxide t.o.v. het ‘moedersignaal’ van het enkel geladen ion. Anderzijds wordt voor de dubbel geladen ionen dit verloop niet teruggevonden. Hier blijkt namelijk dat het maximum signaal van het dubbel geladen ion telkens ongeveer samenvalt met het maximum signaal van het enkel geladen ion. Net zoals bij de optimalisering van het RF vermogen schuiven de maxima van de verschillende signalen telkens op in de richting van een stijgend verstuiverdebiet, bij toename van het RF vermogen.

Vergelijking van de signalen van de oxides bij verschillende RF vermogens, toont aan dat de hoeveelheid oxides toeneemt bij stijgend vermogen, wat in tegenspraak is met de stelling dat de hoeveelheid oxides daalt bij stijgend RF vermogen. Deze stelling is slechts van toepassing bij een constant verstuiverdebiet. Vandaar is de procentuele verhouding van de concentratie aan oxides t.o.v. de concentratie aan enkel geladen ionen weergegeven op de secundaire as. Als vervolgens wordt gekeken naar een verstuiverdebiet van 0,7 l/min blijkt dat deze procentuele verhouding afneemt bij stijgend RF vermogen m.a.w. dat de hoeveelheid oxides afneemt bij stijgend RF vermogen t.o.v. het moedersignaal van het enkel geladen ion.

Fig 5.6 Signaalsterkte i.f.v. het verstuiverdebiet voor 1  $\mu\text{g/l}$  Ce,Ba – oplossing (1)

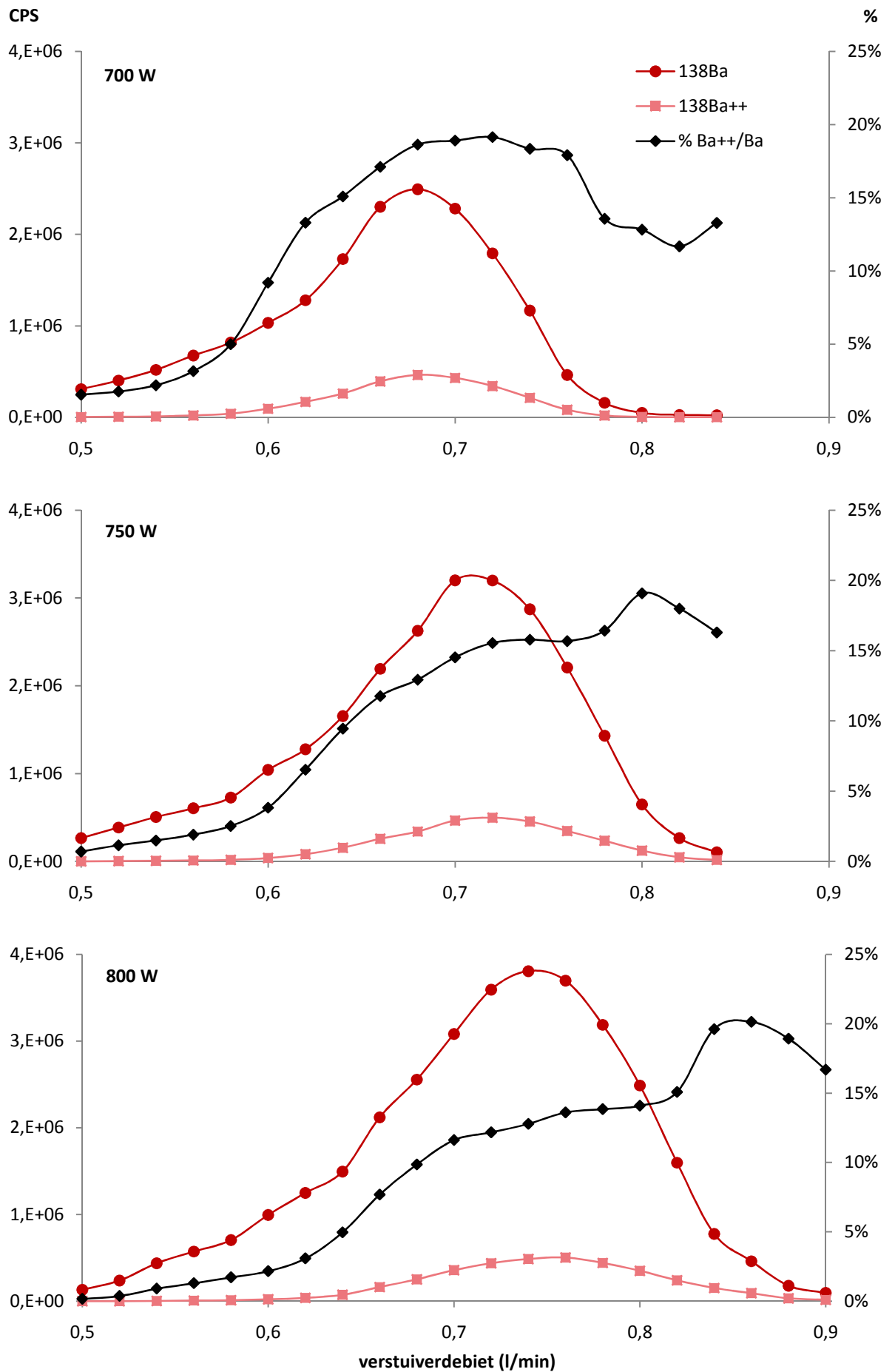


Fig 5.7 Signaalsterkte i.f.v. het verstuiverdebiet voor 1 µg/l Ce,Ba - oplossing (2)

Voor de dubbel geladen ionen valt op dat de maximum signaalintensiteit weinig verandert bij een toenemend RF vermogen. De signalen van de dubbel geladen ionen zijn ook steeds relatief beperkt t.o.v. het moedersignaal van het enkel geladen ion. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de onderzochte RF vermogens wel een beperkte hoeveelheid aan dubbel geladen ionen voortbrengen, maar dat deze hoeveelheid te klein is om rekening mee te houden. Waarschijnlijk zijn deze RF vermogens nog veel te laag om effectief voldoende dubbel geladen ionen te produceren.

Op basis van de bekomen resultaten wordt de procentuele verhouding van  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  en van  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$  uitgezet in één grafiek (figuur 5.8). Vanuit de specificaties voor de VG PQ3-N is meegegeven dat bij normale condities deze verhoudingen bij de standaardinstellingen niet meer mogen bedragen dan 3%. Er wordt dan ook nagegaan of bij de verschillende RF vermogens met hun geoptimaliseerde instellingen deze grenswaarde niet overschreden wordt.

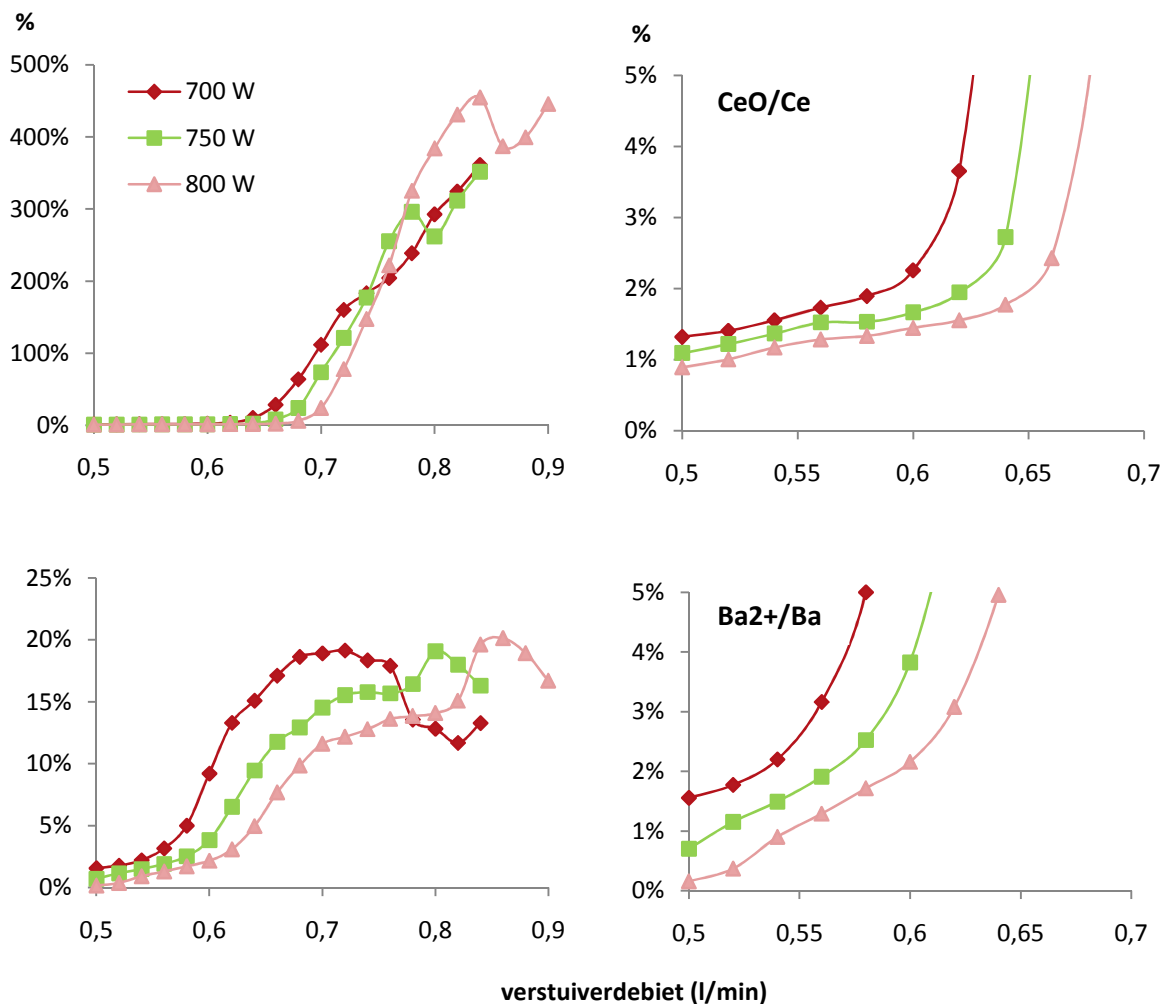


Fig 5.8 Verhouding van de signalen  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$  en  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$  i.f.v. het verstuiverdebiet

In figuur 5.8 zijn links telkens de volledige verlopen weergegeven van de procentuele verhoudingen in functie van het verstuiverdebiet met rechts telkens een gedetailleerde weergave.

Bij de RF vermogens van 700 W, 750 W en 800 W bedragen de optimale verstuiverdebieten respectievelijk 0,60 l/min, 0,63 l/min en 0,66 l/min. Bij deze debieten blijkt dat de  $CeO^+/Ce^+$  verhouding telkens gelegen is rond de 2%. Deze vallen binnen de grenswaarde opgegeven in de specificaties van het toestel. Voor de  $Ba^{2+}/Ba^+$  valt deze waarde telkens boven de 3%, hoewel er eerder geconcludeerd is dat de concentratie aan dubbel geladen ionen verwaarloosbaar is t.o.v. het moedersignaal. Dit heeft te maken met de daling in gevoeligheid van het moedersignaal van barium.

Er wordt verder gekeken naar een RF vermogen van 750 W omdat dit eerder gedefinieerd is als het optimale koud plasma vermogen. Hiervoor bedraagt de  $Ba^{2+}/Ba^+$  verhouding op ongeveer 6%. Hoewel dit een factor twee groter is dan de opgegeven grenswaarde, wordt dit toch als verwaarloosbaar beschouwd. Dit experiment is uitgevoerd met barium, het element dat het meeste aanleiding geeft tot dubbel geladen ionen. In het kader van dit onderzoek gaat het echter over ijzer en nikkel, die in mindere mate dubbel geladen ionen gaan voortbrengen bij dezelfde omstandigheden. De verhouding zal dan dichter naar de grenswaarde toe liggen.

Uit deze experimenten wordt geconcludeerd dat het geoptimaliseerde koud plasma zich analoog gedraagt als een normaal plasma i.v.m. oxides en dat deze bij de geoptimaliseerde instellingen kunnen verwaarloosd worden t.o.v. het moedersignaal waarin men geïnteresseerd is. De dubbel geladen ionen gedragen zich anders dan bij een normaal plasma, maar kunnen net zoals de oxides verwaarloosd worden. De instellingen voor het koud plasma bij verdere experimenten zijn weergegeven in onderstaande tabel.

**Tabel 5.3 Optimale instellingen koud plasma:**

Parameter	Instelling
RF Vermogen	750 W
Sampling depth	750
Verstuiverdebiet	0,63 l/min

#### 5.1.4. Kalibratiecurves en detectielimieten voor $^{55}\text{Mn}$ , $^{59}\text{Co}$ en $^{63}\text{Cu}$

Om de resultaten van volgende experimenten op een valide manier te verwerken en om een eerste indruk te krijgen van de detectielimieten (op de massa's van de beschouwde radionucliden), worden drie kalibratiecurves opgesteld. Deze kalibratiecurves worden opgesteld a.h.v. mangaan, kobalt en koper. Deze elementen bezitten respectievelijk een stabiel isotoop op  $m/z = 55, 59$  en  $63$  ( $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$ ) en bezitten daarmee een zelfde nominale massa als  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$ . Bovendien bezitten Mn, Co en Cu ook over een gelijkaardige ionisatiepotentiaal als Fe en Ni. Vandaar zijn ze uitermate geschikt om als stabiele nucliden te gebruiken in de volgende experimenten, ter vervanging van de beschouwde radionucliden. Dit maakt het verloop van de experimenten eenvoudiger, terwijl de resultaten bij benadering analoog zijn.

Om de kalibratiecurves op te stellen wordt een multi-component stockoplossing aangemaakt van  $10 \text{ g/l}$  Mn, Co en Cu in  $2\%$  (v/v) waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing<sup>[B7]</sup>. Hieruit wordt een verdere verdunningsreeks aangemaakt van  $0$  (blanco);  $0,1$ ;  $0,5$ ;  $1$ ;  $2$ ;  $5$ ;  $20$  en  $50 \text{ }\mu\text{g/l}$  Mn, Co en Cu telkens in  $2\%$  (v/v) waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing.

Ter controle van de kalibratiecurves wordt een onafhankelijke standaard als *QC control* genomen die Mn, Co en Cu in gekende oplossing bevat (*Multi element standard solution 2*<sup>[B7]</sup>). Hiervan worden twee verdunningen gemaakt van  $10$  en  $20 \text{ }\mu\text{g/l}$  in  $2\%$  (v/v) waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing. Hiervan wordt de response gemeten en a.h.v. de kalibratiecurves wordt vervolgens berekend of de gemeten concentratie afwijkt van de gekende concentratie.

De verdunningsreeks en de controleoplossingen worden gemeten bij het geoptimaliseerde RF vermogen van  $750 \text{ W}$  en bij de standaardinstellingen op  $1400 \text{ W}$ . Voor elk staal worden telkens vijf runs uitgevoerd om na te gaan dat er geen abnormale afwijkingen worden opgemerkt op de gemeten signalen. De kalibratiecurves zijn twee maal opgemeten. Bij de eerste meting werd geconstateerd dat in de handschoenkast relatief snel contaminatie optreedt waarmee onvoldoende rekening werd gehouden. Tussen het wisselen van elke oplossing is telkens een stabilisatietijd van twee minuten ingesteld.

De gemeten signalen zijn weergegeven in onderstaande tabellen en de overeenkomstige kalibratiecurves zijn geïllustreerd in figuur 5.9. De trendlijnen doorheen de meetpunten, zijn geforceerd doorheen de blanco oplossing van  $0 \text{ }\mu\text{g/l}$  in  $2\%$  waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing, waardoor de lagere concentraties meer gewicht uitoefenen en de kalibratiecurve nauwkeuriger wordt bij de lagere concentraties.

Tabel 5.4 Gemeten signalen voor de verdunningsreeks van Mn, Co en Cu op 08-04-2009:

750 W			
Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	Signaal 55Mn (cps)	Signaal 59Co (cps)	Signaal 63Cu (cps)
0	3536	433	328
0,1	4020	822	495
0,5	5661	2760	1500
1	8014	5313	2797
2	12373	10053	5274
5	26216	24879	12918
20	92625	96709	50920
50	219215	235332	125447
1400 W			
Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	Signaal 55Mn (cps)	Signaal 59Co (cps)	Signaal 63Cu (cps)
0	4947	1066	3206
0,1	6200	2108	6805
0,5	10670	6385	8837
1	16470	11868	11819
2	27857	22690	17704
5	60734	54960	34561
20	215904	205074	116904
50	494788	479306	274866

Tabel 5.5 Gemeten signalen voor de verdunningsreeks van Mn, Co en Cu op 21-04-2009:

750 W			
Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	Signaal 55Mn (cps)	Signaal 59Co (cps)	Signaal 63Cu (cps)
0	3405	507	574
0,1	3456	654	715
0,5	5128	2382	1953
1	6900	4470	2629
2	10958	8748	4849
5	22322	21111	11539
20	78281	81857	43957
50	188402	201964	110446
1400 W			
Concentratie ( $\mu\text{g/l}$ )	Signaal 55Mn (cps)	Signaal 59Co (cps)	Signaal 63Cu (cps)
0	5489	958	3382
0,1	6295	1446	3122
0,5	10831	5748	5379
1	16033	10858	7174
2	27221	21239	12925
5	57589	50278	28575
20	203967	191532	106963
50	461697	441037	251509

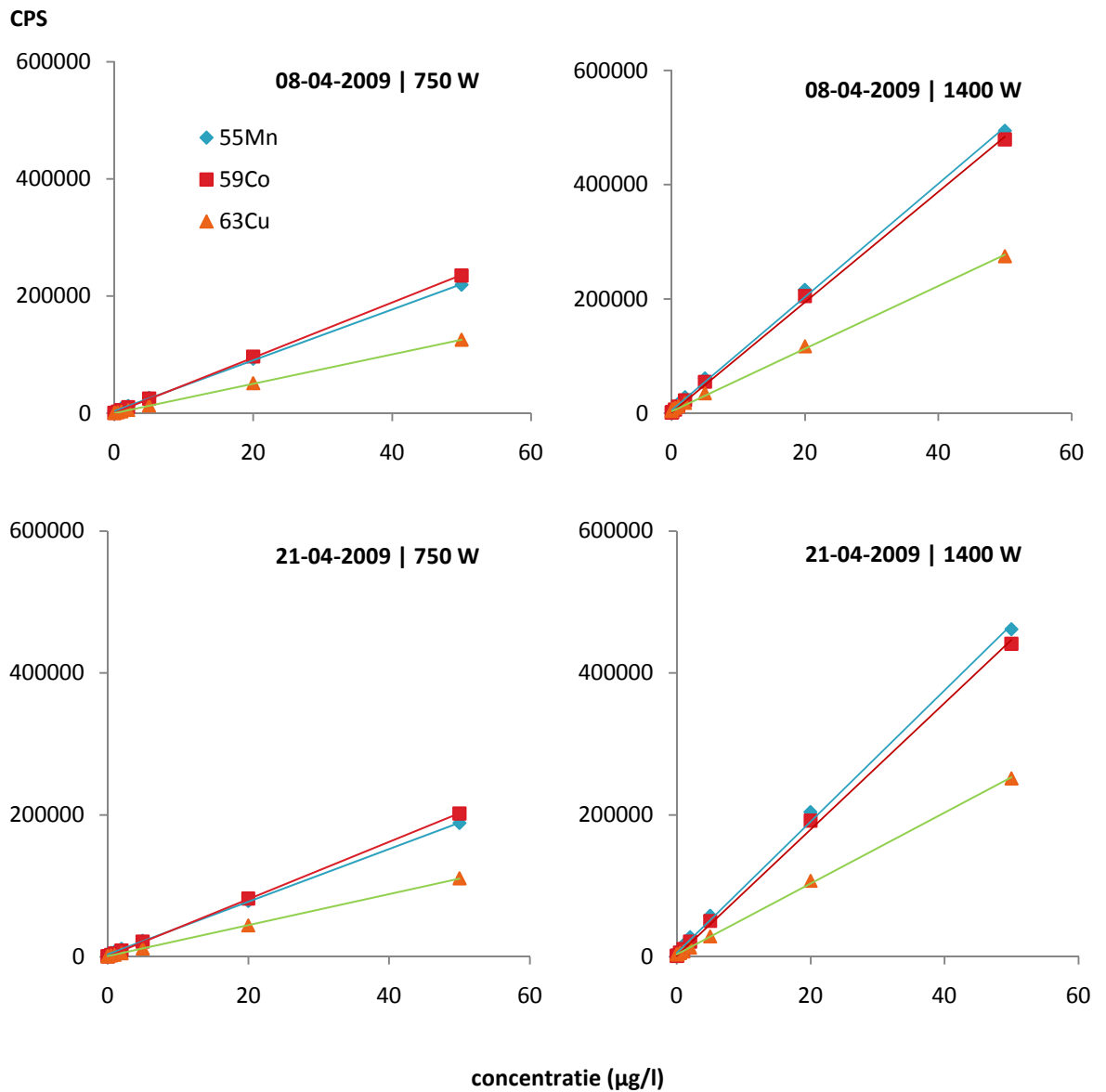


Fig 5.9 kalibratiecurves voor <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co en <sup>63</sup>Cu bij 750 W en 1400 W

Tabel 5.6 Resultaten van bovenstaande kalibratiecurves:

Kalibratie	Label	<sup>55</sup> Mn	<sup>59</sup> Co	<sup>63</sup> Cu
08-04-2009   750 W	intercept	3536	433	328
	slope	4335	4716	2506
	correlatie	0,99992	0,99995	0,99999
08-04-2009   1400 W	intercept	4947	1066	3206
	slope	9914	9664	5479
	correlatie	0,99955	0,99965	0,99984
21-04-2009   750 W	intercept	3405	507	574
	slope	3707	4035	2194
	correlatie	0,99998	0,99999	0,99998
21-04-2009   1400 W	intercept	5489	958	3382
	slope	9247	8912	4992
	correlatie	0,99942	0,99948	0,99983



Kalibratiecurves opgenomen met hetzelfde RF vermogen, maar op verschillende tijdstippen leveren gelijkaardige resultaten op, waaruit besloten wordt dat de bekomen kalibratiecurves correct zijn opgenomen.

Om de nauwkeurigheid van deze kalibratiecurves na te gaan zijn ook telkens twee QC standaarden gemeten van 10 µg/l en 20 µg/l. De berekende concentraties via bijbehorende kalibratiecurves zijn in onderstaande tabellen weergegeven.

**Tabel 5.7 Berekende concentraties voor QC standaarden op 08-04-2009:**

08-04-2009   750 W			
Concentratie (µg/l)	Concentratie 55Mn (µg/l)	Concentratie 59Co (µg/l)	Concentratie 63Cu (µg/l)
10	10,98	10,79	10,83
20	21,54	21,12	21,14
08-04-2009   1400 W			
Concentratie (µg/l)	Concentratie 55Mn (µg/l)	Concentratie 59Co (µg/l)	Concentratie 63Cu (µg/l)
10	11,61	11,38	11,46
20	22,37	22,01	21,77

**Tabel 5.8 Berekende concentraties voor QC standaarden op 21-04-2009:**

21-04-2009   750 W			
Concentratie (µg/l)	Concentratie 55Mn (µg/l)	Concentratie 59Co (µg/l)	Concentratie 63Cu (µg/l)
10	11,10	10,92	10,67
20	21,38	21,07	20,71
21-04-2009   1400 W			
Concentratie (µg/l)	Concentratie 55Mn (µg/l)	Concentratie 59Co (µg/l)	Concentratie 63Cu (µg/l)
10	11,67	11,57	10,87
20	22,14	22,01	21,28

Om te verifiëren of de concentraties hier berekend nauwkeurig zijn moet informatie gekend zijn over de meetonzekerheid die zich kan voordoen bij het bepalen van een concentratie. De theoretische meetonzekerheid op de concentratie wordt bepaald a.h.v. de gegevens van de kalibratiecurves. De gebruikte berekeningsmethode hiervoor toegepast is gebaseerd op Miller et al. <sup>[44]</sup>. De exacte berekeningen zijn niet weergegeven, daar deze veel overbodige informatie zouden geven.

Bijvoorbeeld voor de kalibratierechte van mangaan op de 21<sup>e</sup> voor 750 W wordt een constante meetfout berekend van 0,12 µg/l. Deze fout geeft voor de laagst gemeten concentratie van 0,1 µg/l een relatieve afwijking van 120%, wat zeer groot is, maar bij de hoogste concentratie van 50 µg/l slechts een relatieve afwijking van 0,2%. De fout op een concentratie is m.a.w. afhankelijk van de concentratie en gedraagt zich niet lineair over het verloop van de kalibratiecurve. Dit verschijnsel wordt *heteroscedicity* genoemd. Door de kalibratiecurves te forceren door de blanco zal de relatieve afwijking op lagere concentraties veel kleiner worden

(dit wordt automatisch in de software van de VG PQ3-N berekend). In de praktijk wordt bij ICP-MS echter een meetonzekerheid van 5% tot 10% toegepast. Bovenstaande resultaten van de QC standaarden vallen voor de meeste metingen binnen dit interval. De kalibratierechten worden daarom aanvaard om verdere berekeningen op uit te voeren i.v.m. detectielimieten.

Door een blanco oplossing vijf maal achtereenvolgens te meten en hiervan de gemiddelden van de concentraties en de standaardafwijkingen op deze gemiddelden te berekenen kunnen de instrumentele detectielimieten van het toestel voor deze m/z-verhoudingen bepaald worden. Deze instrumentele detectielimieten geven een theoretische detectielimiet weer, aangezien er met zuivere standaardoplossingen is gewerkt voor het opstellen van de kalibratiecurves. Er wordt m.a.w. geen rekening gehouden met de invloed van eventuele achtergrondspecies uit het monster, maar enkel met achtergrondspecies aanwezig vanuit het plasma en de omgeving.

Er kunnen twee verschillende instrumentele detectielimieten berekend worden, namelijk de *limit of detection* (LOD) en de *limit of quantitation* (LOQ). De LOD is de meest optimistische detectielimiet en wordt als volgt berekend <sup>[44]</sup>:

$$LOD = |gemiddelde\ conc.| + 3 \cdot standaardafwijking \quad \text{Vergelijking 9}$$

De LOQ geeft een ruimere detectielimiet en wordt als volgt berekend:

$$LOQ = |gemiddelde\ conc.| + 10 \cdot standaardafwijking \quad \text{Vergelijking 10}$$

Naast deze instrumentele detectielimieten kan ook de *background equivalent concentration* (BEC) bepaald worden. Bij een lage achtergrond (intercept) zal de BEC ongeveer analoog zijn als de LOQ. Bij een hogere achtergrond zal de BEC veel hoger liggen, maar zal het toch mogelijk zijn om lagere concentraties te meten dan deze weergeeft. De BEC wordt als volgt berekend:

$$BEC = Intercept / Slope \quad \text{Vergelijking 11}$$

De resultaten hiervan voor de vier verschillende kalibratiecurves zijn weergegeven in tabel 5.9.

Bij een vergelijking tussen de LOD's en de LOQ's van de metingen op verschillende tijdstippen, blijkt dat deze waarden afwijken. Op de 8<sup>e</sup> ligt de LOD op 750 W voor <sup>55</sup>Mn ongeveer een factor 2 lager dan op de 21<sup>e</sup>, voor <sup>59</sup>Co een factor 4 lager en voor <sup>63</sup>Cu een factor 10 hoger. Voor het RF vermogen van 1400 W, ligt de LOD voor <sup>55</sup>Mn op de 8<sup>e</sup> ongeveer een factor 2 hoger, voor <sup>59</sup>Co een factor 5 hoger en voor <sup>63</sup>Cu een factor 17 hoger. Voor de LOD waarden worden ook zeer uiteenlopende resultaten gevonden. De reden van deze grote afwijkingen is te vinden in de eerder gemaakte opmerking i.v.m. contaminatie in de handschoenkast. Bij de metingen op de 8<sup>e</sup> is onvoldoende rekening gehouden met

eventuele contaminatie in de handschoenkast. De blanco is vanaf het begin van de opname van de kalibratiecurve geopend blijven staan in de handschoenkast, waardoor de blanco oplossingen reeds sterke contaminatie heeft opgelopen (zie verder in hoofdstuk 5.3), bij het achtereenvolgens meten van de blanco voor het bepalen van deze detectielimieten. Tijdens de metingen is het opvallend dat het signaal op  $m/z = 63$  snel gecontamineerd wordt.

**Tabel 5.9 LOD, LOQ en BEC voor de kalibratiecurves van 08- en 21-04-2009:**

<i>Kalibratie</i>	<i>Label</i>	<i><sup>55</sup>Mn</i>	<i><sup>59</sup>Co</i>	<i><sup>63</sup>Cu</i>
08-04-2009   750 W	<i>LOD (µg/l)</i>	0,068	0,0092	0,29
	<i>LOQ (µg/l)</i>	0,20	0,028	0,36
	<i>BEC (µg/l)</i>	0,82	0,092	0,14
08-04-2009   1400 W	<i>LOD (µg/l)</i>	0,077	0,043	0,91
	<i>LOQ (µg/l)</i>	0,15	0,072	1,1
	<i>BEC (µg/l)</i>	0,50	0,12	0,59
21-04-2009   750 W	<i>LOD (µg/l)</i>	0,11	0,038	0,039
	<i>LOQ (µg/l)</i>	0,26	0,12	0,09
	<i>BEC (µg/l)</i>	0,92	0,13	0,27
21-04-2009   1400 W	<i>LOD (µg/l)</i>	0,035	0,0089	0,054
	<i>LOQ (µg/l)</i>	0,11	0,028	0,15
	<i>BEC (µg/l)</i>	0,60	0,11	0,68

Anderzijds worden steeds detectielimieten bekomen die gelegen zijn in een gebied met relatief lage concentraties variërende van 0,01 µg/l tot 1,0 µg/l. Binnen dit gebied leveren zowel koud plasma condities als normale condities gelijkaardige detectielimieten op. Dit betekent dat hoewel het koud plasma een relatief groot verlies lijdt qua gevoeligheid, er toch gelijkaardige detectielimieten bekomen worden als bij normale condities.

Omwille van de contaminatie van de blanco's bij de metingen op de 8<sup>e</sup> wordt een meer realistische vergelijking gevormd door de BEC waarden te vergelijken, daar deze niet berekend worden op basis van de achtereenvolgende metingen van de blanco. Bij vergelijking van de metingen van de 8<sup>e</sup> en de 21<sup>e</sup> blijkt dat er een maximale afwijking van een factor twee wordt gevonden, zelfs in veel gevallen een afwijking rond de 10%. Wanneer hiervoor de vergelijking wordt gemaakt tussen 750 W en 1400 W, blijkt dat voor <sup>55</sup>Mn en <sup>59</sup>Co ongeveer dezelfde BEC wordt gevonden, terwijl voor <sup>63</sup>Cu een BEC wordt gevonden die een factor 4 lager ligt voor koud plasma. Op basis van de BEC waarden wordt geconcludeerd dat koud plasma gelijkaardige prestaties levert vergeleken met een normaal plasma.

Bij elke analyse is het aangewezen telkens opnieuw kalibratiecurves op te stellen om rekening te houden met de gevoeligheid van het toestel op het tijdstip van de metingen. Rekening houdend met het lineair bereik van bovenstaande kalibratiecurves wordt de herkalibratie beperkt tot twee meetpunten en een blanco oplossing om de tijdsduur in te korten. Voor ICP-MS gebruikt men voor kalibratiecurves dikwijls slechts één meetpunt naast de blanco, maar om toch een controle uit te oefenen op de lineariteit, wordt hier gebruik gemaakt van twee meetpunten naast de blanco.

### 5.1.5. Stabiliteitsmeting voor koud plasma

Bij het optimale RF vermogen van 750 W met bijbehorende instellingen wordt nagegaan of de gemeten signalen voldoende stabiel zijn. Om deze stabiliteit te meten wordt een oplossing gemaakt van 100 µg/l Mn, Co en Cu in 2% (v/v) waterige HNO<sub>3</sub>-oplossing. Van deze oplossing wordt telkens op m/z = 55 het signaal van <sup>55</sup>Mn gemeten, op m/z = 59 het signaal van <sup>59</sup>Co en op m/z = 63 het signaal van <sup>63</sup>Cu. Net zoals bij voorgaande experimenten zijn deze elementen gekozen om te onderzoeken i.v.m. de beschouwde radionucliden.

Vooreerst wordt de stabiliteit op korte termijn onderzocht. Gedurende 30 minuten worden tien metingen uitgevoerd, met telkens vijf runs, enkel op de beschouwde massa's (*Peak Jump Mode*). Voor elke meting is dan telkens een gemiddelde signaalintensiteit met procentuele standaardafwijking gekend a.h.v. de vijf runs per meting. Van deze gemiddelde waarden wordt terug een gemiddelde berekend met procentuele standaardafwijking. Deze procentuele standaardafwijking is een maat voor de stabiliteit van de signalen op m/z = 55, 59 en 63 over een tijdsinterval van 30 minuten en zegt iets over de stabiliteit gedurende het meten van een staal.

**Tabel 5.10 Stabiliteit op korte termijn voor <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co en <sup>63</sup>Cu op 750 W:**

<i>Label</i>	<i>55Mn</i>	<i>59Co</i>	<i>63Cu</i>
<i>gemiddeld signaal (cps)</i>	437818	466935	255036
<i>St Dev (cps)</i>	5931	6578	3630
<i>%RSD</i>	1,4%	1,4%	1,4%

De drie signalen vertonen een afwijking van 1,4%, wat aanvaardbaar is aangezien de stabiliteit bij een RF vermogen van 1400 W een variatie mag hebben tussen 0% en 5%.

De stabiliteit op lange termijn wordt bepaald over een periode van vier uur. Dit experiment is volledig analoog als het voorgaande, maar hier zijn 24 metingen uitgevoerd gedurende de vier uur. Een periode van vier uren wordt in het kader van ICP-MS beschouwd als een aanvaardbare tijdsinterval voor de stabiliteit op lange termijn. Dit zegt vervolgens iets over het meten van een reeks stalen. De stabiliteit valt hier net buiten de opgelegde grenzen bij 1400 W, maar wordt nog als aanvaardbaar beschouwd.

**Tabel 5.11 Stabiliteit op lange termijn voor <sup>55</sup>Mn, <sup>59</sup>Co en <sup>63</sup>Cu op 750 W:**

<i>Label</i>	<i>55Mn</i>	<i>59Co</i>	<i>63Cu</i>
<i>gemiddeld signaal (cps)</i>	448518	478537	262754
<i>St Dev (cps)</i>	23752	26401	15596
<i>%RSD</i>	5,3%	5,5%	5,9%

### 5.1.6. Invloed van mogelijke interferenties bij koud plasma

#### 5.1.6.1. Invloed van mogelijke matrixelementen

Naast de achtergrondspecies afkomstig uit het plasma of de omgeving kunnen andere elementen in een reëel staal in combinatie met argon of zuurstof als interferentie optreden. Om de efficiëntie van koud plasma na te gaan wordt gezocht naar de mate waarin deze elementen interfereren op de beschouwde massa's.

Calcium is een element dat in monsters afkomstig van beton (dat op veel plaatsen in de reactor voorkomt), in grote concentraties aanwezig is. Bijgevolg kan  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  in relatief grote hoeveelheden gevormd worden en interferentie geven voor de bepaling van  $^{59}\text{Ni}$ . Natrium en kalium kunnen in het water van het koelcircuit aanwezig zijn en interfereren onder de vorm van  $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$  en  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$  voor de detectie van respectievelijk  $^{55}\text{Fe}$  en  $^{63}\text{Ni}$ . Deze elementen geven mogelijk een probleem bij de analyse van geactiveerde metaallegeringen die in contact komen met water van het primaire koelcircuit.

Om de invloed van deze interferenties bij een koud plasma te onderzoeken wordt een verdunningsreeks opgesteld van Na, K en Ca in een hoog concentratiegebied van 50 mg/l tot 2000 mg/l <sup>[B7]</sup>, waarbij wordt verondersteld dat deze hoge concentraties aanleiding geven tot een relevante hoeveelheid  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$  en  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ . Deze verdunningsreeks wordt gemeten bij 1400 W en 750 W, wat een vergelijking toelaat van de invloed van deze interferenties en hun concentratie. De concentraties van  $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  en  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$  worden bepaald a.h.v. kalibratiecurves van respectievelijk  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$ . Er worden m.a.w. concentraties bekomen voor  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  die teveel worden gemeten indien er een bepaalde hoeveelheid K, Ca en Na aanwezig is in het monster.

**Tabel 5.12 De invloed van K, Ca en Na als mogelijke interferentie:**

RF vermogen W	conc. Na, Ca, K gemeten mg/l	conc. op m/z = 55 µg/l	conc. op m/z = 59 µg/l	conc. op m/z = 63 µg/l
750	50	0	0,32	0
	100	0	0,67	0
	500	0	3,09	0
	1000	0	5,70	0,12
	2000	0	/	0,68
1400	50	0	0,29	0
	100	0	0,67	0,44
	500	0	3,05	1,79
	1000	0	5,79	3,73
	2000	0	/	11,03

Het signaal op  $m/z = 55$  ondervindt op de beide RF vermogens geen invloed van  $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ .

Op massa 59 verloopt de invloed voor 750 W en 1400 W analoog. Aangezien het hier gaat over  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , een oxideverbinding, is dit een positief resultaat voor koud plasma. Aangezien koud plasma in principe minder presteert i.v.m. oxides, blijkt dat de optimalisatie bij aanvang van de experimenten toch zodanig uitgevoerd is dat koud plasma zich (toch voor deze oxideverbinding) analoog gedraagt als het normale plasma.

De interferentie van  $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$ , is bij het koud plasma minder uitgesproken vergeleken met een normaal plasma. Bij 750 W oefent natrium pas een invloed uit bij een relatief hoge concentratie en zelfs dan slechts in zeer beperkte mate. Terwijl bij 1400 W, is de invloed meteen zichtbaar en stijgt zeer sterk bij stijgende concentratie aan natrium.

$^{55}\text{Fe}$  kan onder koud plasma condities bijgevolg gemeten worden in aanwezigheid van 2000 mg/l (of misschien zelfs meer) kalium.  $^{59}\text{Ni}$  ondervindt reeds interferentie door calcium vanaf 50 mg/l, maar de interferentie blijft relatief beperkt.  $^{63}\text{Ni}$  kan onder koud plasma condities zonder problemen gemeten worden in aanwezigheid van 500 mg/l natrium. Ook bij hogere concentraties aan natrium blijft de invloed verwaarloosbaar.

#### 5.1.6.2. Invloed van de zuurtegraad

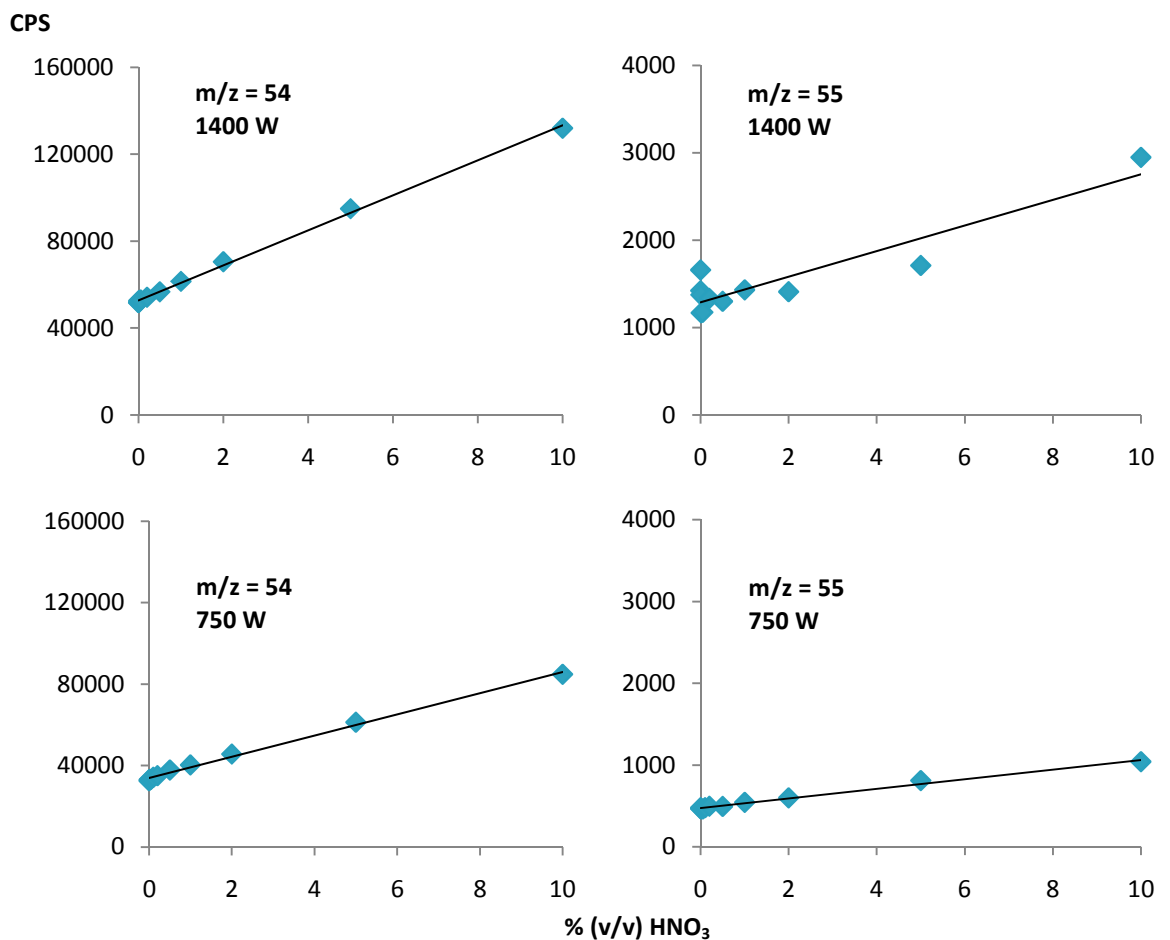
Alle oplossingen die met de VG PQ3-N gemeten worden, worden verdund in een bepaald percentage geconcentreerd salpeterzuur omdat de ionisatie en ion transmissie in zuiver water anders en onregelmatig verloopt. Meestal wordt daarom 2%  $\text{HNO}_3$  genomen omdat hierbij de ionisatie relatief constant verloopt. In sommige gevallen wordt bij het oplossen van bepaalde metalen hogere concentraties aan zuur gebruikt.

Met stijgende concentraties aan salpeterzuur zal ook het aandeel aan  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$  en  $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$  groter worden, mogelijke interferenties voor de detectie van  $^{55}\text{Fe}$ . Vandaar wordt nagegaan in welke mate dit plaatsvindt en of er een verschil op te merken valt tussen koud plasma en normaal plasma. De literatuur vermeldt dat de invloed reeds vanaf zeer lage concentraties aan salpeterzuur waarneembaar is <sup>[38]</sup>. Vandaar wordt in kleine stappen gemeten vanaf voldoende lage concentraties salpeterzuur. De gemeten signalen bij de verschillende vermogens zijn in onderstaande tabel weergegeven. Hier is telkens op  $m/z = 54$  gemeten, aangezien  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$  meer abundant is én als referentie kan gebruikt worden en op  $m/z = 55$  voor de mogelijke interferenties  $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$  en  $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ . In tegenstelling tot het voorgaande experiment verlopen de signalen hier telkens nagenoeg lineair. Vandaar worden de resultaten van dit experiment grafisch weergegeven om een duidelijker beeld te scheppen.

Figuur 5.10 illustreert een afname van de gevoeligheid voor deze interferenties bij een RF vermogen van 750 W, zoals te verwachten is. Bovendien valt op dat de interferentie op  $m/z = 55$  in mindere mate toeneemt bij stijgende zuurtegraad, een indicatie dat het koude plasma zorgt voor een beperktere invloed van de zuurtegraad als mogelijke interferentie voor  $^{55}\text{Fe}$ .

**Tabel 5.13** Stijgende  $\text{HNO}_3$  concentratie bij 750 W en 1400 W :

concentratie $\text{HNO}_3$ (% v/v)	Signaal 750 W		Signaal 1400 W	
	$m/z = 54$	$m/z = 55$	$m/z = 54$	$m/z = 55$
0	32461	478	51690	1659
0,001	32913	467	51656	1422
0,005	33017	464	52398	1374
0,05	33194	462	52609	1168
0,1	34232	478	52815	1174
0,2	34962	495	54133	1334
0,5	37783	493	56608	1300
1	40251	543	61444	1431
2	45602	597	70463	1410
5	61302	809	94935	1710
10	84886	1040	132033	2948



**Fig 5.10** invloed van de zuurtegraad op de signalen op  $m/z = 54$  en  $55$

Het verloop van de vier omstandigheden gedraagt zich lineair. Enkel bij 1400 W in het lagere concentratiegebied valt een spreiding van de meetpunten op. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de eerder gemaakte opmerking voor water waarin ionisatie in het plasma, alsook ion transmissie in het monsterintroductiesysteem onregelmatig en anders verloopt. Een concentratie van 2%  $\text{HNO}_3$  die gebruikt wordt voor het meten van verdunningsreeksen en monsters blijkt noodzakelijk om een stabiel en betrouwbaar signaal te genereren.



### 5.1.7. Nauwkeurigheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid onder koud plasma

Om de nauwkeurigheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van koud plasma na te gaan zijn een aantal metingen uitgevoerd over een bepaalde periode met verschillende monsters. Het betreft hier niet actieve monsters van verschillende metaalsoorten, zodat een matrix aanwezig is, die zou kunnen voorkomen in een werkelijk radioactief staal.

Vooraleer dit experiment van start is gegaan, is eerst een kalibratiecurve opgesteld voor  $^{57}\text{Fe}$  en  $^{60}\text{Ni}$  met bijbehorende detectielimieten <sup>[B7]</sup>. Aangezien deze elementen mee gemeten zullen worden i.v.m. dit experiment, is het goed om te weten dat deze elementen ook een lineair verloop vertonen over een bepaald concentratiegebied. Op die manier kan men voor  $^{57}\text{Fe}$  en  $^{60}\text{Ni}$  net zoals voor  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  in het begin van een experiment eenvoudig de kalibratiecurve opstellen a.h.v. twee meetpunten en een blanco. De resultaten van de kalibratiecurves voor  $^{57}\text{Fe}$  en  $^{60}\text{Ni}$  zijn weergegeven in onderstaande tabel en geïllustreerd in figuur 5.11.

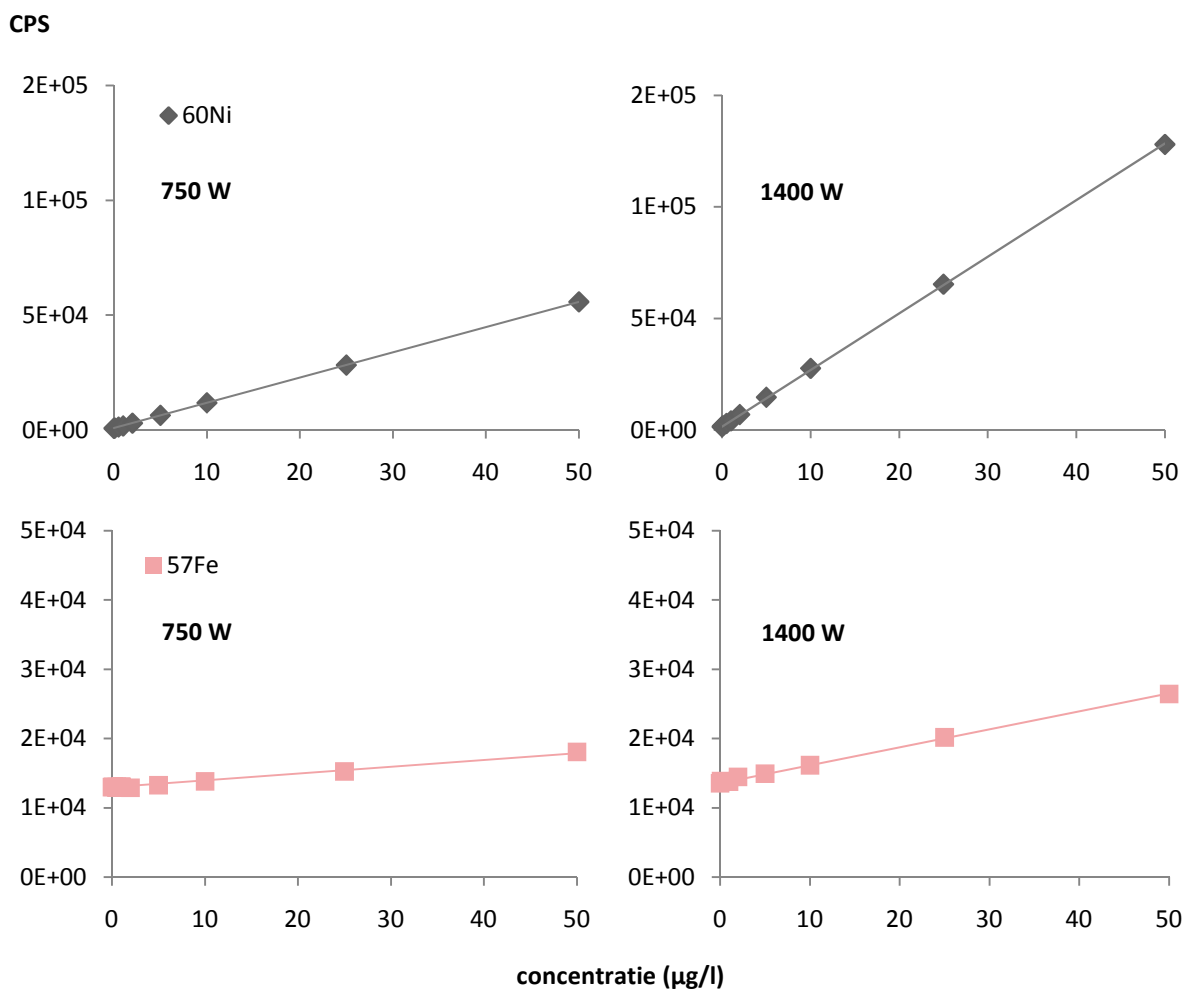


Fig 5.11 Kalibratiecurves voor  $^{57}\text{Fe}$  en  $^{60}\text{Ni}$  bij 750 W en 1400 W

Tabel 5.14 Resultaten van de kalibratiecurves voor  $^{57}\text{Fe}$  en  $^{60}\text{Ni}$ 

Label	750 W		1400 W	
	$^{57}\text{Fe}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{60}\text{Ni}$
<i>intercept (cps)</i>	12996	811	13559	1412
<i>slope (cps)</i>	98	1098	260	2540
<i>correlatie</i>	0,99040	0,99999	0,99820	0,99920
<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	9,6	0,43	3,4	0,044
<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	21	1,1	6,2	0,13
<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	133	0,74	52	0,56

De kalibratiecurves vertonen een voldoende lineariteit, zodat in volgende experimenten gebruik te maken van twee meetpunten en een blanco oplossing om de kalibratiecurves op te nemen.

Drie metaallegeringen werden gebruikt om nauwkeurigheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid te bepalen: een 316L legering waarvan een certificaat ter beschikking is en als referentiemateriaal kan gebruikt worden, een onbekende 316L legering waar geen gegevens van beschikbaar zijn en een nikkel/chroom/molybdeen legering waar ook een certificaat van ter beschikking is <sup>[B8],[B9]</sup>. Over een periode van een week zijn deze drie legeringen op drie dagen gemeten telkens bij 1400 W en 750 W. Het verloop wordt hieronder verder beschreven.

Op elk vermogen zijn voor elke meting eerst telkens de vereenvoudigde kalibratiecurves opgesteld met bijbehorende detectielimieten, zodat voor elke dag de gevoeligheid van het toestel in rekening kan worden gebracht. De algemene gegevens van de kalibratiecurves zijn in tabel 5.15 weergegeven. Net zoals vermeld bij het hoofdstuk i.v.m. kalibratierechten moet hier ook rekening gehouden worden met de meetonzekerheid van 5% tot 10% op berekende concentraties.

Zoals te zien a.h.v. de correlatiecoëfficiënten gedragen alle kalibratiecurves zich relatief lineair over het gemeten concentratiegebied (0 - 50  $\mu\text{g/l}$ ). De verschillende detectielimieten wijken van dag tot dag wel af. Het intercept van de verschillende metingen zijn een maat voor de contaminatie, aangezien deze het signaal van de blanco weergeeft. Zoals weergegeven in de tabel valt op dat deze waarde voor bepaalde elementen varieert over de verschillende metingen. Dit verklaart ook meteen de verschillen in detectielimieten die worden bekomen tussen de verschillende experimenten. Het blijkt noodzakelijk om bij elk experiment een nieuwe kalibratie uit te voeren, om rekening te houden met een variërende gevoeligheid van het toestel. Daarnaast moeten ook verse propere standaarden gebruikt worden om rekening te houden met eventuele contaminatie.

Hoewel de LOD waarden verschillen wordt een gemiddelde berekend over de verschillende meetdagen. De gemiddelde waarden hiervan zijn weergegeven in tabel 5.16. Deze gemiddelde waarden geven typische te verwachten LOD waarden weer.

Bij deze gemiddelde waarden zijn ook de eerder gevonden LOD waarden in rekening gebracht (tabel 5.9 en 5.12), behalve de meting van 8 april voor  $^{63}\text{Cu}$  waar eerder de opmerking i.v.m. contaminatie is gemaakt.

**Tabel 5.15 Gegevens van de kalibratiecurves voor precisie en reproduceerbaarheid:**

meting	RF vermogen W	Label	$^{55}\text{Mn}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{63}\text{Cu}$
DAG 1	750	<i>intercept (cps)</i>	797	11534	316	485	448
		<i>slope (cps)</i>	4403	101	4493	1056	2331
		<i>correlatie</i>	0,9994	0,9983	0,9995	0,9999	0,9998
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,021	5,7	0,057	0,091	0,036
		<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,049	23	0,15	0,28	0,11
	<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,18	114	0,070	0,46	0,19	
	1400	<i>intercept (cps)</i>	5756	13492	423	1740	4755
		<i>slope (cps)</i>	10470	262,03	10048	2540	5547
		<i>correlatie</i>	0,9976	0,9983	0,9976	0,9995	0,9995
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,39	2,4	0,016	0,29	0,064
<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>		0,99	6,1	0,043	0,71	0,16	
<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,55	51	0,042	0,69	0,86		
DAG 2	750	<i>intercept (cps)</i>	696	9910	131	513	346
		<i>slope (cps)</i>	4214	106	4440	1077	2330
		<i>correlatie</i>	0,9992	0,9999	0,9993	0,9999	0,9996
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,025	1,8	0,010	0,034	0,013
		<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,066	5,7	0,034	0,069	0,030
	<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,17	93	0,030	0,48	0,15	
	1400	<i>intercept (cps)</i>	1742	13128	390	2543	6464
		<i>slope (cps)</i>	9351	234	8886	2250	4881
		<i>correlatie</i>	0,9977	0,9996	0,9982	0,9999	0,9992
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,019	1,2	0,010	0,21	0,17
<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>		0,050	2,8	0,030	0,62	0,47	
<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,19	56	0,044	1,1	1,3		
DAG 3	750	<i>intercept (cps)</i>	5120	11214	226	397	272
		<i>slope (cps)</i>	4316	111	4499	1085	2338
		<i>correlatie</i>	0,9991	0,9957	0,9999	0,9998	0,9994
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,068	3,6	0,035	0,059	0,023
		<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,21	7,8	0,099	0,14	0,069
	<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	1,2	101	0,050	0,37	0,12	
	1400	<i>intercept (cps)</i>	9446	13189	166	1172	1356
		<i>slope (cps)</i>	9959	248	9824	2484	5416
		<i>correlatie</i>	0,9972	0,9991	0,9973	0,9997	0,9987
		<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,26	2,6	0,0037	0,093	0,18
<i>LOQ (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>		0,86	6,4	0,011	0,27	0,49	
<i>BEC (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,95	53	0,017	0,47	0,25		

**Tabel 5.16 Gemiddelde LOD waarden voor  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Cu}$ :**

		$^{55}\text{Mn}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{59}\text{Co}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{63}\text{Cu}$
750 W	<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,058	5,154	0,030	0,153	0,028
1400 W	<i>LOD (<math>\mu\text{g/l}</math>)</i>	0,157	2,401	0,016	0,156	0,119

Na het opstellen van de kalibratiecurves zijn telkens de drie metaallegeringen gemeten. Voor elke metaallegering is telkens de hoeveelheid ijzer, mangaan, nikkel en eventueel koper bepaald a.h.v. de isotopen ( $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Cu}$ ). De isotopen  $^{55}\text{Mn}$  en  $^{63}\text{Cu}$  dienen in dit experiment niet meer als ‘placebo’ voor  $^{55}\text{Fe}$  en  $^{59}\text{Ni}$ . Het gaat hier om het meten van deze elementen en bepalen of dit nauwkeurig, herhaalbaar en reproduceerbaar kan gebeuren onder koud plasma condities. Om de metaallegeringen in oplossing te brengen is een bepaalde procedure gehanteerd. Als voorbeeld wordt de procedure stapsgewijs weergegeven in bijlage 10 <sup>[B10]</sup>. Aan de hand van de berekende concentraties aanwezig in de oplossingen, worden twee verschillende verdunningen gemaakt om te meten met ICP-MS <sup>[B10]</sup>, telkens in een 2% (v/v) waterige  $\text{HNO}_3$ -oplossing. Eén verdunning A met een hoge verdunningsfactor, zodat ijzer ongeveer binnen het lineaire gebied van de kalibratiecurve valt. Daarnaast een verdunning B met een lage verdunningsfactor voor componenten die in lagere concentratie aanwezig zijn zodat ze ongeveer binnen het lineaire gebied van hun overeenstemmende kalibratiecurve vallen. Voor de onbekende 316L legering en de nikkel/chroom/molybdeen legering wordt dezelfde procedure en dezelfde verdunningsfactoren toegepast.

Vanuit de stockoplossingen zijn de verdunningen A en B elke meetdag opnieuw aangemaakt en telkens gemeten met ICP-MS bij 750 W en 1400 W. Voor elke legering wordt in de verschillende verdunningen de concentraties berekend uit de kalibratiecurves in tabel 5.13. Door de oplossingsprocedure in omgekeerde volgorde te volgen kan voor elke meting de samenstelling van de verschillende legeringen bepaald worden. De uiteindelijke experimenteel bepaalde samenstellingen zijn weergegeven in tabel 5.17.

**Tabel 5.17 Experimenteel bepaalde samenstellingen van de metaallegeringen**

meting	RF vermogen W	monster	Fe % (m/m)	Ni % (m/m)	Mn % (m/m)	Cu % (m/m)
DAG 1	1400	316L ref.	76,43	12,05	0,02	0,00
		316L onbekend	79,49	15,63	2,11	0,00
		Ni/Cr/Mo	100,58	1,62	0,81	0,17
	750	316L ref.	75,78	11,70	0,02	0,00
		316L onbekend	73,86	15,37	2,06	0,00
		Ni/Cr/Mo	99,52	1,61	0,75	0,15
DAG 2	1400	316L ref.	79,79	12,28	0,03	0,00
		316L onbekend	84,10	16,11	2,19	0,00
		Ni/Cr/Mo	101,92	1,66	0,84	0,16
	750	316L ref.	74,53	11,49	0,02	0,00
		316L onbekend	78,68	15,25	2,11	0,00
		Ni/Cr/Mo	98,95	1,60	0,77	0,16
DAG 3	1400	316L ref.	69,09	11,62	0,05	0,00
		316L onbekend	71,63	15,60	2,08	0,00
		Ni/Cr/Mo	94,03	1,57	0,90	0,16
	750	316L ref.	64,34	11,27	0,06	0,00
		316L onbekend	62,71	15,06	2,82	0,00
		Ni/Cr/Mo	82,01	1,56	1,50	0,15

Allereerst wordt voor koud plasma de nauwkeurigheid van de experimenteel bepaalde samenstellingen nagegaan door de een vergelijking te maken met de gekende gecertificeerde waarden. Dit voor het referentiemateriaal 316L en de Ni/Cr/Mo legering. In tabel 5.18 zijn de samenstellingen van op de certificaten weergegeven <sup>[B8],[B9]</sup> en de resultaten gemeten bij koud plasma op de verschillende dagen, overgenomen uit tabel 5.17.

**Tabel 5.18 Nauwkeurigheid onder koud plasma condities:**

component	samenstelling % (m/m)							
	316L referentielegering				Ni/Cr/Mo legering			
	cert.	dag 1	dag 2	dag 3	cert.	dag 1	dag 2	dag 3
<i>Fe</i>	69,67	75,78	74,53	64,34	96,13	99,52	98,95	82,01
<i>Ni</i>	10,22	11,7	11,49	11,27	1,54	1,61	1,6	1,56
<i>Mn</i>	0,74	0,02	0,02	0,06	0,69	0,75	0,77	1,5
<i>Cu</i>	/	/	/	/	0,13	0,15	0,16	0,15

De resultaten van de 316L referentielegering komen overeen met de certificaten, behalve voor Fe en Mn. Het certificaat van deze legering geeft voor Fe en Mn andere waarden. De reden is niet te wijten aan een systematische fout, waarbij een globale verhoging van de respons van Fe en Mn te wijten zou zijn aan nog aanwezige achtergrondsignalen. Op het SCK•CEN bestaat echter twijfel over de juistheid van het certificaat, misschien is dit de verklaring voor afwijkende resultaten. Het is ook zo dat bij 1400 W analoge resultaten worden bekomen.

Er wordt daarom eerst gekeken naar de Ni/Cr/Mo legering. Behalve meetdag 3 voor ijzer en mangaan zijn de bekomen samenstellingen praktisch analoog als deze vermeld in de certificaten, wanneer wordt rekening gehouden met de afwijking op de certificaatgegevens van de Ni/Cr/Mo legering (ongeveer 2 % (m/m)). Deze resultaten blijken nauwkeurig te zijn.

Omwille van de nauwkeurige resultaten bekomen bij de Ni/Cr/Mo legering, wordt aangenomen dat het certificaat van de 316L referentielegering onjuist is. Omwille van gelijkaardige resultaten bekomen over de verschillende meetdagen en bij de verschillende RF vermogens wordt voor de 316L referentielegering ook geconcludeerd dat deze resultaten nauwkeurig zijn.

Vervolgens wordt per meetdag voor elke component de verhouding genomen van de samenstelling bij 750 W t.o.v. de samenstelling bij 1400 W. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 5.19. Voor de 316L referentielegering met certificaat worden m.b.v. de relatieve standaarddeviaties uit de ruwe meetdata de precisis berekend.

Herhaalbaarheid precisie of herhaalbaarheid is de onzekerheid op de meting uitgevoerd in analoge omstandigheden <sup>[44]</sup>. Dit wordt berekend a.h.v. de relatieve standaardafwijkingen, uit de ruwe meetdata van vijf achtereenvolgende metingen, op de verhoudingen in tabel 5.18. De omstandigheden van deze meting blijven dezelfde, namelijk dezelfde oplossingen worden achtereenvolgens gemeten én het gebeurt op zulke korte termijn zodat het plasma juist

dezelfde vorm bezit. De verhouding van de 316L referentielegering met deze procentuele afwijking wordt per element weergegeven in figuur 5.12 (weergegeven voor de gemeten isotoop van het beschouwde element). Zo is voor elk element per meetdag een afwijking gekend, die een indicatie geeft van de herhaalbaarheid precisie van de meetgegevens.

Het beschouwde interval over de drie meetdagen (tabel 5.19) geeft een indicatie van de reproduceerbaarheid precisie of reproduceerbaarheid. Over deze drie dagen zijn de omstandigheden niet meer dezelfde, aangezien er dagelijks verse en propere standaarden zijn aangemaakt én de vorm van het plasma van dag tot dag varieert. Behalve voor koper is dit niet gebeurd aangezien hiervoor in de referentielegering geen gegevens ter beschikking zijn.

Vervolgens kunnen de twee ‘onbekende’ monsters, 316L onbekend en Ni/Cr/Mo getoetst worden aan deze voorwaarden, door de berekende verhoudingen te vergelijken met de intervallen voor herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid (tabel 5.19). Voor Fe worden bij elke meting aanvaardbare resultaten binnen de 5% bekomen. De onbekende monsters vallen hier soms buiten, maar zijn telkens gelegen binnen het reproduceerbaarheidsinterval, behalve bij meetdag 3. Voor Ni vallen de waarden voor elke meetdag steeds binnen de bekomen herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid. Voor Mn liggen de waarden praktisch elke keer buiten de herhaalbaarheid precisie. Voor meetdag 1 en 2 zijn deze afwijkingen nog relatief aanvaardbaar, maar voor meetdag 3 variëren ze enorm. Mn komt in de drie legeringen slechts in beperkte mate voor, vandaar worden grote afwijkingen bekomen op de berekende resultaten. Voor Cu zijn te weinig gegevens beschikbaar, maar de resultaten van de Ni/Cr/Mo legering vallen over de drie meetdagen binnen een interval van 10%, wat als aanvaardbaar wordt beschouwd voor zulke lage concentraties (tabel 5.17). De slechte resultaten voor de derde meetdag zijn moeilijk te verklaren, maar tijdens de meting viel op dat de signalen sterk variëerden. Dit kan een instrumentele oorzaak hebben of eventueel door contaminatie.

**Tabel 5.19 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid onder koud plasma condities:**

meting	Label	Fe	Ni	Mn	Cu
		<i>verhouding samenstelling bij 750 W/1400 W (%)</i>			
DAG 1	<b>316L ref.</b>	<b>99%</b>	<b>97%</b>	<b>100%</b>	
	<i>316L onbekend</i>	93%	98%	97%	
	<i>Ni/Cr/Mo</i>	99%	99%	93%	91%
	<b>herhaalbaarheid</b>	<b>2%</b>	<b>2%</b>	<b>1%</b>	<b>/</b>
DAG 2	<b>316L ref.</b>	<b>93%</b>	<b>94%</b>	<b>91%</b>	
	<i>316L onbekend</i>	94%	95%	96%	
	<i>Ni/Cr/Mo</i>	97%	96%	91%	99%
	<b>herhaalbaarheid</b>	<b>2%</b>	<b>2%</b>	<b>1%</b>	<b>/</b>
DAG 3	<b>316L ref.</b>	<b>93%</b>	<b>97%</b>	<b>110%</b>	
	<i>316L onbekend</i>	88%	97%	136%	
	<i>Ni/Cr/Mo</i>	87%	99%	167%	96%
	<b>herhaalbaarheid</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>/</b>
	<b>reproduceerbaarheid</b>	<b>89%-100%</b>	<b>92%-101%</b>	<b>/</b>	<b>/</b>

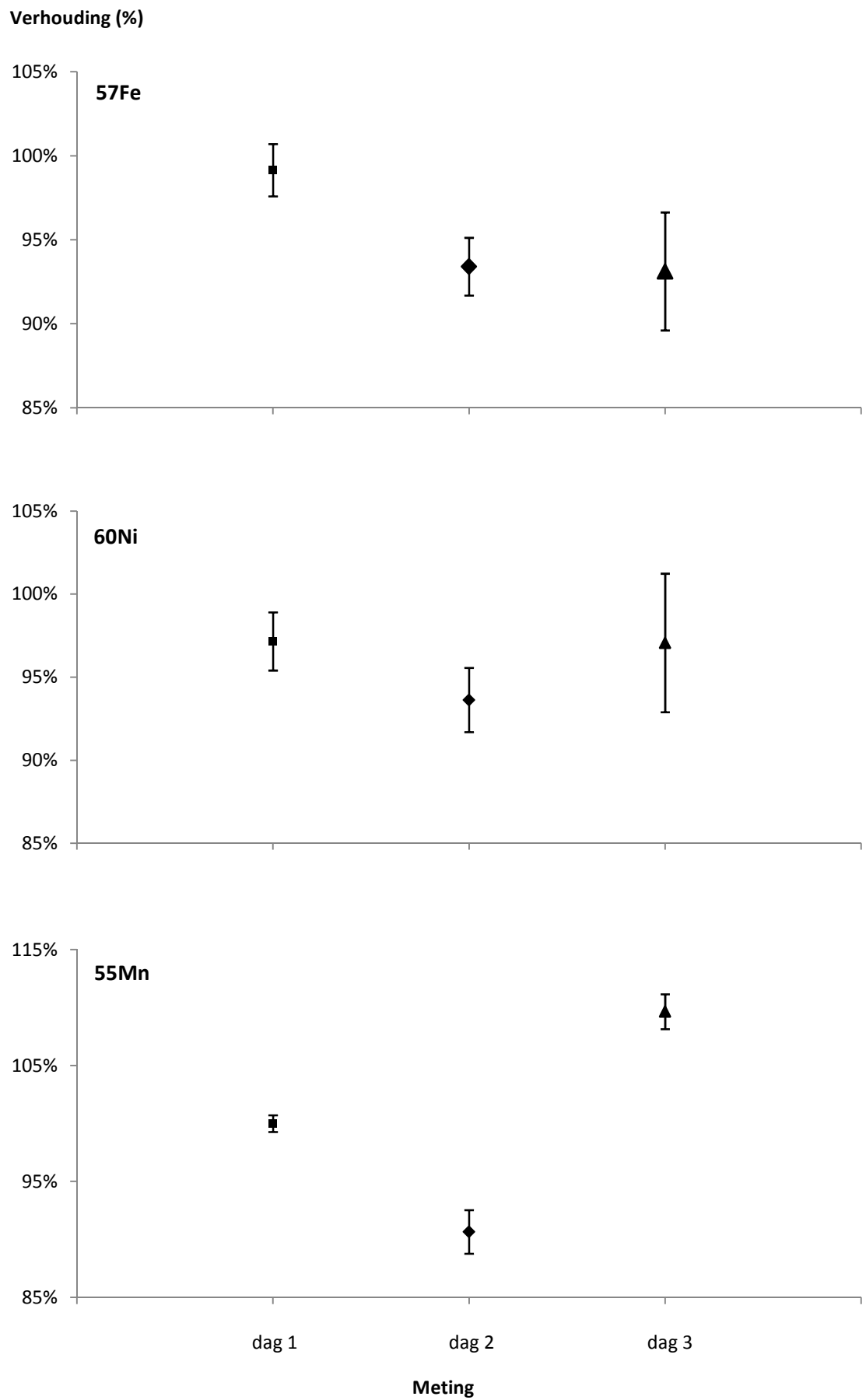


Fig. 5.12 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid voor referentielegering 316L

## 5.2. Scheidingsprocedure voor Fe, Ni, Mn, Co en Cu matrix

Niet alle mogelijke interferenties kunnen op een instrumentele manier verwijderd of gereduceerd worden met ICP-MS. Zelfs met hoge resolutie ICP-MS is het onmogelijk om bepaalde isobare interferenties te onderscheiden van het isotoop waarin men geïnteresseerd is [43].

Voor  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$  zullen voornamelijk  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  problemen opleveren als isobare interferentie. Zowel mangaan, kobalt en koper zijn elementen die in metaallegeringen aanwezig kunnen zijn. Vandaar het belang deze elementen uit de matrix van een reëel staal te verwijderen. Het voordeel van scheidingen voor ICP-MS i.v.m. toepassing op radionucliden is dat meestal een ander element moet worden afgescheiden. Bij klassieke radiochemische analysetechnieken moet men voor nikkel bijvoorbeeld  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$  van elkaar scheiden om een juiste analyse uit te voeren, die veel complexer is.

De scheidingsprocedure die onderzocht wordt, is één die reeds bestaat op het SCK•CEN. Deze scheidingsprocedure is in het verleden enkel onderzocht op de mate waarin ijzer en nikkel van elkaar gescheiden worden, maar niet voor de mate waarin andere matrixelementen, worden afgescheiden. De scheidingen zijn uitgevoerd door Pieter De Vriese [45]. De scheidingsprocedure is schematisch weergegeven in bijlage 11 [B11]. De hoeveelheden worden omwille van confidentialiteit niet vermeld. De verschillende effluenten die worden bekomen zijn de volgende:

- kobalt effluent
- nikkel effluent
- ijzer effluent 1 en 2
- nikkel 1, 2 en 3 uit het nikkel effluent

Om de scheidingsprocedure uit te voeren wordt dezelfde 316L metaallegering met certificaat gebruikt, als diegene gebruikt voor de precisie- en reproduceerbaarheidmetingen. Op die manier wordt er een monster gebruikt met een matrix die ook representatief is voor een werkelijk monster. Van de oorspronkelijke oplossing van 316L wordt een bepaalde hoeveelheid genomen met toevoeging van een aantal standaarden van Mn, Fe, Ni en Cu om een voldoende representatieve hoeveelheid componenten van elkaar te scheiden. Om de rendementsbepaling beknopt weer te geven wordt telkens de inzet voor elke scheiding van elke element weergegeven in tabel 5.16.



Om de verschillende fracties te meten met ICP-MS, worden ze om dezelfde reden als bij het experiment i.v.m. precisie en reproduceerbaarheid verdund naar twee verschillende verdunningen C en D. Omdat enkel de rendementsbepaling bij deze scheidingen van belang is, worden de stalen enkel gemeten op 1400 W. De signalen bekomen bij de metingen worden omgezet naar concentraties a.h.v. een kalibratiecurve die voor het experiment is uitgevoerd. Deze worden via de verdunningsfactoren terug omgezet naar de totale concentratie die aanwezig is in de verschillende fracties. In combinatie met de gegevens van de scheiding kan de massa van de verschillende componenten worden bepaald in de verschillende fracties. Vervolgens kunnen de rendementen berekend worden. Een bondig overzicht van alle gegevens wordt weergegeven in tabel 5.20.

**Tabel 5.20 Massa's van de verschillende isotopen voor en na de scheiding:**

	55Mn		massa 57Fe		massa 60Ni		massa 63Cu	
<b>Fe SCHEIDING</b>								
	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>
<b>INZET</b>	1,2489		22,8529		4,2209		1,0195	
<b>Co-effluent</b>	0,2666	21,3	11,0631	48,4	0,0195	0,5	0,1182	11,6
<b>Fe-1 effluent</b>	0,0928	7,4	5,5465	24,3	0,0044	0,1	0,0070	0,7
<b>Fe-2 effluent</b>	0	0,0	0	0	0,0124	0,3	0,0218	2,1
<b>Ni-effluent</b>	1,4239	114,0	0	0	4,1712	98,8	1,4900	146,1
<b>TOT. EFFLUENT</b>	1,7833	142,8	16,6096	72,7	4,2076	99,7	1,6370	160,6
<b>Ni SCHEIDING</b>								
	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>	<i>massa (g)</i>	<i>rend. (%)</i>
<b>INZET</b>	0,3560		0		1,0428		0,3725	
<b>Ni-1</b>	0,1401	39,3568	0	/	0,9701	93,0253	0,3735	100,2612
<b>Ni-2</b>	0	/	0	/	0,0320	3,0681	0,0063	1,6820
<b>Ni-3</b>	0	/	0	/	0,0045	0,4342	0,0040	1,0767
<b>TOT. EFFLUENT</b>	0,1401	39,3568	0	/	1,0066	96,5276	0,3837	103,0199

De scheiding wordt eerst bekeken vanuit het standpunt om  $^{55}\text{Fe}$  te meten. IJzer wordt slechts voor een vierde geëluëerd in de ijzer fracties. Er blijft ongeveer een vierde achter in de oorspronkelijke oplossing en ongeveer de helft komt terecht in het kobalt effluent. De interferentie  $^{55}\text{Mn}$  komt hoofdzakelijk in het nikkel effluent terecht. De reden dat het rendement in deze fractie zo hoog ligt is onduidelijk. Voor  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$  vormt dit verder geen probleem. Een aanzienlijk percentage van mangaan is ook aanwezig in de Fe-1 fractie waar het meeste ijzer in aanwezig is.

De scheiding blijkt onvoldoende om  $^{55}\text{Fe}$  nauwkeurig te detecteren. De aanzienlijke resthoeveelheid  $^{55}\text{Mn}$  vormt een probleem in deze fractie. Door de procedure van de scheiding na te gaan en eventueel aanpassingen uit te voeren kan worden nagegaan of betere resultaten bereikbaar zijn.

Wanneer de scheiding voor  $^{63}\text{Ni}$  wordt bekeken, worden positieve resultaten bekomen qua rendement. In het nikkel effluent wordt in een eerste stap een rendement van praktisch 100% bekomen en ook bij verdere scheiding in kleinere fracties. Hoewel het rendement behoorlijk is wordt koper volledig mee geëluëerd in de nikkel fracties, telkens ongeveer in dezelfde mate.

De hoge rendementen van  $^{63}\text{Cu}$  zijn mogelijk te verklaren doordat  $^{62}\text{Ni}$  met een abundantie van ongeveer 3,6% voldoende abundant is om met de grote hoeveelheid nikkel aanwezig in het nikkel effluent voor een gedeelte als interferentie op te treden als  $^{62}\text{Ni}^1\text{H}$ . Dit verklaart gedeeltelijk het hoge rendement, maar kan onwaarschijnlijk voor 40% overmaat signaal zorgen.

Voor  $^{59}\text{Ni}$  kunnen hier geen resultaten besproken worden aangezien er geen kobalt in het staal zat voor de scheiding.

### 5.3. Opmerkingen bij het uitvoeren van experimenten

Een eerste opmerking is dat de wastijden na het meten van een bepaalde oplossing van groot belang zijn. Voor de elementen ijzer en nikkel is tijdens de experimenten vastgesteld dat ze lang in het ICP-MS toestel blijven en verantwoordelijk zijn voor geheugeneffecten bij verdere experimenten. Het is belangrijk van voldoende te wassen tussen verschillende stalen en in de *realtime display* in de software van de VG PQ3-N de signalen voortdurend op te volgen. Desnoods kan men voor het meten van een nieuw staal een aantal blanco oplossingen meten om te kijken of bepaalde signalen nog afnemen in aantal counts.

Er is ook vastgesteld dat contaminatie in de handschoenkast zeer snel kan gebeuren. Vooral voor metallische elementen. Dit gebeurt waarschijnlijk door het gebruik van zuren in de handschoenkast en zeer geleidelijke aantasting van onderdelen in de handschoenkast. Het is daarom beter om telkens nieuwe blancs en oplossingen te maken en in de handschoenkast te brengen, zodanig dat de metingen zo min mogelijk beïnvloed worden door contaminatie.

## 6. ALGEMEEN BESLUIT

Door het optimaliseren van het koud plasma is voor het toestel een conditie bekomen waarin argongebaseerde interferenties zeer sterk gereduceerd worden, zonder al te veel aan gevoeligheid in te boeten. Ongewenste effecten toe te schrijven aan oxidevorming of vorming van dubbel geladen ionen zijn gelegen binnen de marge van 3%, die voor een normaal plasma zijn toegelaten. Het geoptimaliseerde koud plasma blijkt ook voldoende stabiel te zijn om betrouwbare analysesresultaten te bekomen.

Door de geoptimaliseerde instellingen van het RF vermogen werden detectielimieten behaald, vergelijkbaar aan deze van normaal plasma en voor sommige elementen zelfs lager. De gemiddelde LOD waarden bekomen voor  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  uit tabel 5.16 worden via de specifieke activiteiten  $^{[B13]}$  omgezet naar detectielimieten van  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$ . Voor  $^{55}\text{Fe}$  wordt dit een  $\text{LOD} = 5,2 \cdot 10^6 \text{ Bq.l}^{-1}$ , voor  $^{59}\text{Ni}$  een  $\text{LOD} = 9,0 \cdot 10^1 \text{ Bq.l}^{-1}$  en voor  $^{63}\text{Ni}$  een  $\text{LOD} = 5,9 \cdot 10^4 \text{ Bq.l}^{-1}$ . De handschoenkast als bijkomende bron van contaminatie belet waarschijnlijk de laagst mogelijke detectielimieten te bekomen.

Interferenties uit werkelijke stalen in combinatie met argon, oefenen pas bij hogere concentraties in de matrix invloed uit op het signaal. Voor elementen in combinatie met zuurstof zijn zeer positieve resultaten behaald. Hoewel de literatuur vermeldt dat oxides een grotere invloed hebben bij een lager RF vermogen, blijkt na optimalisatie dat oxidegebaseerde interferenties zich hetzelfde gedragen bij koud plasma als bij normaal plasma.

Vanuit de nauwkeurigheid-, precisie- en reproduceerbaarheidmetingen is vastgesteld dat onder koud plasma condities wel degelijk nauwkeurig, precies en reproduceerbaar kan gewerkt worden. Enkel voor elementen die in zeer lage concentratie aanwezig zijn worden de afwijkingen groter.

Als conclusie voor het instrumentele aspect van deze masterproef, blijkt koud plasma een geschikte methode te zijn om verder te onderzoeken voor de detectie van  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Ni}$  en  $^{63}\text{Ni}$ . De koud plasma modus blijkt een ideale manier om instrumenteel bepaalde poly-atomaire interferenties te vermijden. In de toekomst zal het interessant zijn om deze resultaten na te gaan met effectieve radionucliden en monsters die verschillende matrices bevatten. Om de invloed van matrixelementen na te gaan kan gebruikt gemaakt worden van de standaard additie methode om na te gaan of de helling van de verschillende kalibratiecurves afwijkt van deze bekomen bij een externe kalibratie.

De nauwkeurigheid-, precisie- en reproduceerbaarheidmetingen zullen gevalideerd moeten worden door meer metingen uit te voeren. Wegens tijdsgebrek zijn deze metingen onvoldoende uitgevoerd om de resultaten wetenschappelijk te onderbouwen, maar door de eerste metingen hiervoor uitgevoerd, is reeds een eerste inzicht verkregen om in verder experimenten op te bouwen.

Om de isobare interferenties  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$  en  $^{63}\text{Cu}$  te verwijderen uit een werkelijk staal zal verder gezocht moeten worden naar een geschikte scheidingsprocedure. De onderzochte scheidingsprocedure levert relatief goede rendementen op, zeker voor nikkel, maar scheidt onvoldoende de interfererende elementen af.

De efficiëntie van deze methode om kobalt uit de matrix te scheiden is nog niet onderzocht, misschien kan het hiervoor wel een efficiënte procedure zijn. Dit kan in de toekomst verder onderzocht worden. Het is ook interessant om de concentraties en hoeveelheden aan gebruikte zuren te wijzigen om na te gaan welk effect dit heeft op de rendementen en de scheiding van interfererende elementen.

Indien hieruit geen positieve resultaten behaald worden, zal verder gezocht moeten worden naar een andere scheidingsprocedure, aangezien koud plasma alleen nooit voldoende kan zijn om werkelijke stalen te analyseren.

## Bijlagen

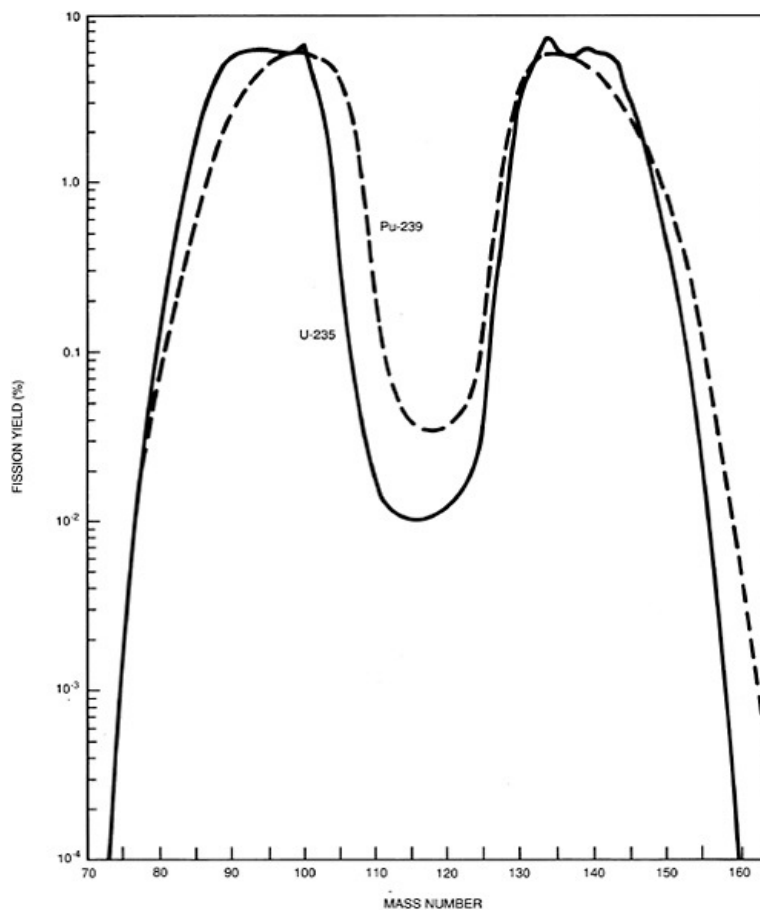
**B1.** Componenten aanwezig in staalsoorten '316L' en 'T91' volgens analyse door fabrikant *Industeel*:

<b>316L</b>	Fe, C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Ni, Al, Cu, Nb, Ti, V, W, Pb, Sn, As, Zr, B, N
<b>T91</b>	Fe, C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Ni, Al, Cu, Nb, Ti, V, W, Pb, Sn, As, B, N

**B2.** Componenten aanwezig in legeringen 'zircaloy-2' en 'zircaloy-4' volgens analyse door fabrikant *Allegheny Technologies*:

<b>Zircaloy-2</b>	Zr, Sn, Fe, N, O, Cr, Al, B, C, Ca, Cd, Cl, Cu, H, Hf, Mg, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Ti, U, V, W
<b>Zircaloy-4</b>	Zr, Cr, Fe, Ni, O, Sn, Al, B, C, Cd, Co, Cu, H, Hf, Mg, Mn, Mo, N, S, Ti, U, W

**B3.** Typerend massaspectrum (op basis van de *fission yield*) van verbruikte nucleaire brandstof:



**B4. Specificaties van de ICP-MS toestellen van het SCK•CEN:**

Pu-vleugel (gecontroleerde zone)	Normale zone
Thermo VG PlasmaQuad 3 ICP-MS (VG PQ3-N) (N = genucleariseerd toestel)	Perkin-Elmer SCIEX - ELAN 5000 ICP-MS

**B5. Mogelijke interferenties:**

RADIONUCLIDE	INTERFERENTIE	
<sup>55</sup> Fe	isobaar	<b>MASSA 55:</b> Mn (100%), Co, Ni, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 39:</b> Ti, Sc, Ca, K (93%), Ar, Cl, S, P, Si, Al
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 54:</b> Ni, Co, Fe (6%), Mn, Cr (2%), V, Ti, Sc, Ca, K
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 15:</b> O, N (<1%), C, B
	andere	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>20</sup> Ne <sup>35</sup> Cl, <sup>24</sup> Mg <sup>31</sup> P
<sup>59</sup> Ni	isobaar	<b>MASSA 59:</b> Co (100%), Fe, Mn, Cr, V, Ti, Cu, Zn, Ga, Ge
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 43:</b> Cr, V, Ti, Sc, Ca (<1%), K, Ar, Cl, S, P
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 58:</b> Ge, Ga, Zn, Cu, Ni (68%), Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 19:</b> Na, Ne, F (100%), O, N, C, B
	andere	<sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>24</sup> Mg <sup>35</sup> Cl, <sup>27</sup> Al <sup>32</sup> S, <sup>28</sup> Si <sup>31</sup> P
<sup>63</sup> Ni	isobaar	<b>MASSA 63:</b> As, Ge, Ga, Zn, Cu (69%), Co, Fe, Mn, Cr, V
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 47:</b> Fe, Mn, Cr, V, Ti (7%), Sc, Ca, K, Ar, Cl, S
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 62:</b> As, Ge, Ga, Zn, Cu, Ni (4%), Co, Fe, Mn, Cr, V
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 23:</b> Si, Al, Mg, Na (100%), Ne, F, O, N
	andere	<sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca, <sup>28</sup> Si <sup>35</sup> Cl, <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H
<sup>94</sup> Nb	isobaar	<b>MASSA 94:</b> Ag, Pd, Rh, Ru, Tc, Mo (9%), Nb, Zr (17%), Y, Sr, Rb, Kr, Br
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 78:</b> Y, Sr, Rb, Kr (<1%), Br, Se (24%), As, Ge, Ga, Zn, Cu, Ni
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 93:</b> Rh, Ru, Tc, Mo, Nb (100%), Zr, Y, Sr, Rb, Kr, Br
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 54:</b> Ni, Co, Fe (6%), Mn, Cr (2%), V, Ti, Sc, Ca, K
	andere	<sup>80</sup> Se <sup>14</sup> N, <sup>89</sup> Co <sup>35</sup> Cl, <sup>62</sup> Ni <sup>32</sup> S, <sup>63</sup> Cu <sup>31</sup> P
<sup>99</sup> Tc	isobaar	<b>MASSA 99:</b> In, Cd, (Ag), Pd, Rh, Ru (13%), Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 83:</b> Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Kr (12%), Br, Se, As, Ge, Ga
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 98:</b> In, Cd, Ag, Pd, Rh, Ru (2%), Tc, Mo (24%), Nb, Zr, Y, Sr, Rb
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 59:</b> Co (100%), Fe, Mn, Cr, V, Ti, Cu, Zn, Ga, Ge
<sup>129</sup> I	isobaar	<b>MASSA 129:</b> Pm, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Cs, Xe (26%), Te, Sb, Sn, In, Cd
	<sup>16</sup> O	<b>MASSA 113:</b> Cs, Xe, I, Te, Sb, Sn, In (4%), Cd(12%), Ag, Pd, Rh, Ru, Tc, Mo
	<sup>1</sup> H	<b>MASSA 128:</b> Pm, Nd, Pr, Ce, La, Ba, Cs, Xe(2%), I, Te(32%), Sb, Sn, In, Cd
	<sup>40</sup> Ar	<b>MASSA 89:</b> Rh, Ru, Tc, Mo, Nb, Zr, Y(100%), Sr, Rb, Kr, Br, Se, As
	andere	<sup>115</sup> In <sup>14</sup> N, <sup>97</sup> Mo <sup>32</sup> S, <sup>98</sup> Mo <sup>31</sup> P, <sup>112</sup> Cd <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>127</sup> I <sup>1</sup> H <sub>2</sub>

**B6.** Ionisatiepotentialen van een aantal elementen <sup>[46]</sup>:

<b>Element</b>	<b>1° Ionisatiepotentiaal (eV)</b>
F	17,42282
Ar	15,75962
N	14,53414
Kr	13,99961
O	13,61806
H	13,59884
Se	9,75238
Zn	9,39420
Fe	7,90240
Co	7,88100
Cu	7,72638
Ni	7,63980
Mn	7,43402
Mo	7,09243
Ti	6,82810
Cr	6,76650
Nb	6,75885
Zr	6,63390
Ca	6,11316
Na	5,13980
K	4,34066

## B7. Productgegevens:

<b>type</b>	<b>component</b>	<b>gegevens</b>	<b>fabrikant</b>
<b>zuren</b>	<i>geconcentreerd HNO</i>	65 % pro analyse 1 l = 1,39 kg	Merck KGaA
	<i>HNO3 (8 M)</i>	65 % "Baker Analyzed"	J.T. Baker
	<i>HCl (4 M, 6 M, 9 M)</i>	37 % pro analyse	Merck KGaA
	<i>geconcentreerd HF</i>	38 % "Baker Analyzed"	J.T. Baker
<b>standaarden</b>	<i>kobalt</i>	1000 ppm Co/2% HCl	SPEX
	<i>mangaan</i>	1000 ppm Mn/2% HNO3	SPEX
	<i>koper</i>	1000 ppm Cu/2% HNO3	SPEX
	<i>calcium</i>	1000 ppm Ca/2% HCl	SPEX
	<i>nikkel</i>	1000 ppm Ni/2% HNO3	SPEX
	<i>ijzer</i>	1000 ppm Fe/2% HNO3	SPEX
	<i>natrium</i>	10000 ppm Na/5% HCl	SPEX
	<i>barium</i>	1000 ppm Ba/2% HNO3	SPEX
	<i>kalium</i>	10000 ppm K/5% HNO3	SPEX
	<i>cerium</i>	1000 ppm Ce/2% HNO3	SPEX
	<i>multi-element solution standard 2</i>	10 ppm/5% HNO3 Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, a, Cd, Co Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr	

## B8. Certificaatgegevens 316L referentie metaallegering:

INOX 316L afkomstig van *TUBEXACT*

<b>Samenstelling % (m/m)</b>								
<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>
0,026	0,68	0,038	0,004	0,74	10,22	16,57	2,05	69,672

## B9. Certificaatgegevens nikkel/chroom/molybdeen metaallegering:

B.C.S. No. 225/1 Ni-Cr-Mo STEEL afkomstig van *British Chemical Standards*

<b>Samenstelling % (m/m)</b>									
<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
1,54	1,14	0,3	0,585	0,165	0,012	0,019	0,69	0,13	96,134



**B10.** Voorbeeld oplossingsprocedure en berekeningen voor 316L referentielegering:

component	massa	werkelijk volume
	<i>g</i>	<i>ml</i>
<b>316L</b>	0,5635	/
<b>30 ml HCl (6M)</b>	33,0863	30,13
<b>6 ml HNO<sub>3</sub> (8M)</b>	7,4927	6,17
<b>6 ml HF (38%)</b>	6,6705	5,90
<b>TOTAAL</b>	/	42,21

- Een bepaalde hoeveelheid legering wordt opgelost in bovenstaande volumes zuren en gedurende 30 minuten verwarmd.
- Via de gegevens van de zuren <sup>[B7]</sup> kan het werkelijk volume en de zuurtegraad van elk zuur en het totaal volume berekend worden.

component	concentratie	
	<i>g/ml</i>	<i>ppm</i>
<b>Fe</b>	0,009301	9301
<b>Ni</b>	0,001364	1364
<b>Mn</b>	0,000099	99
<b>Cu</b>	0	0
<b>TOTAAL</b>	0,013350	

- De totale concentratie van 316L in oplossing wordt berekend a.h.v. de afgewogen massa 316L en het werkelijk totaal volume.
- Via de certificaatgegevens <sup>[B8]</sup> kan voor elke component een procentuele hoeveelheid van de totale concentratie berekend worden zodat de concentratie van elke component afzonderlijk gekend is.

component	concentratie na verdunning (ppb)		
	<i>stock (0,1 ml/50 ml)</i>	<i>A (0,1 ml/50 ml)</i>	<i>B (1 ml/10 ml)</i>
<b>Fe</b>	18602	<b>37,2</b>	1860
<b>Ni</b>	2729	<b>5,5</b>	273
<b>Mn</b>	198	0,4	<b>19,8</b>
<b>Cu</b>	0	0	0

- Eén stockoplossing wordt gemaakt om dagelijks de andere verdunningen A en B uit te maken.
- De vetgedrukte concentraties geven aan in welke verdunning een bepaalde component wordt opgespoord.

**B11.** Scheidingsprocedure voor Fe, Ni, Mn, Co en Cu matrix:Fe scheiding

- Voeg aan een hoeveelheid monster 1000 mg/l inactieve Ni-carrier toe.
- Damp het staal in tot het bijna droog is.
- Los het vervolgens op in 9 M HCl.
- Maak een DOWEX <sup>[B12]</sup> 1 x 8 mesh anion kolom en conditioneer met 9 M HCl.
- Voeg het staal over de kolom. Ni zal door de kolom percoleren en opgevangen worden.
- Was de kolom na met 9 M HCl.
- Was de kolom vervolgens met 4 M HCl (om kobalt te verwijderen)
- Fe wordt vervolgens van de kolom geëluëerd met 8 M HNO<sub>3</sub> tot de gele kleur bijna verdwenen is bij het elueren.

Ni scheiding

- Het Ni effluent wordt ingedampt en opgenomen in 0,2 M ammoniumcitraat.
- Kolom conditioneren met 0,2 M ammoniumcitraat tot pH 10-11.
- Staal op de kolom brengen, men verkrijgt een roze band.
- Twee maal wassen met 0,2 M ammoniumcitraat pH 10-11.
- Elueren met 3 M HNO<sub>3</sub> en opvangen in 3 fracties

## B12. DOWEX Datasheet:

## X.1 Dowex® 1X8 chloride form. (www.sigmaaldrich.com)

217425

Sigma-Aldrich

## Dowex® 1X8 chloride form

100-200 mesh

## Price and Availability

[Click For Pricing and Availability](#)

Synonyms: Dowex® 1X8-200 Ion Exchange Resin

CAS Number: [69011-19-4](#)Linear Formula:  $(C_{10}H_{12} \cdot C_{10}H_{10} \cdot C_8H_8 \cdot C_3H_9N)_x$ MDL number: [MFCD00132718](#)[Specifications](#)  
[Related Products](#)  
[References](#)Description

<b>Application</b>	Strongly basic (type I) anion exchange resin for fine chemical processing; meets requirements of FDA Food Additive Regulation 21 CFR 173.25.
<b>Features and Benefits</b>	strongly basic anion.
<b>Other Notes</b>	This ion-exchange resin has not been specially processed nor cleaned. We suggest that it be treated to a suitable preliminary elution and wash.
<b>Packaging</b>	100, 500 g in poly btl 2.5 kg in poly btl
<b>Legal Information</b>	®Registered trademark of Dow Chemical Co. DOWEX is a registered trademark of Dow Chemical Co.

Properties

<b>crosslinking</b>	8 % cross-linked
<b>limit</b>	66 °C max. temp.
<b>cross-linkage</b>	8%
<b>matrix</b>	styrene-divinylbenzene (gel)
<b>particle size</b>	100-200 mesh
<b>operating pH</b>	0 - 14
<b>capacity</b>	1.2 meq/mL by wetted bed volume

**B13. Algemene informatie radionucliden** <sup>[47],[48]</sup>.

<b>ijzer</b>	
<b>Algemeen Fe</b>	
<i>tb</i> (°C)	3000
<i>tm</i> (°C)	1535
<i>dichtheid</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	7,86
<i>R &amp; S</i>	/
<i>Toxicology</i>	Schadelijk bij inademen
<b>Specifiek Fe55</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	2,7
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	8,92.10 <sup>13</sup>
<i>emissie</i>	25% gammastraling 61% elektronvang
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	gewone zone: trekkast = 7.10 <sup>7</sup>    normaal = 7.10 <sup>6</sup> gecontroleerde zone: handschoenkast = 5.10 <sup>9</sup>    trekkast = 2.10 <sup>8</sup>    normaal = 2.10 <sup>7</sup>
<i>bescherming</i>	plastic + staal of lood <1mm

<b>nikkel</b>	
<b>Algemeen Ni</b>	
<i>tb</i> (°C)	2732
<i>tm</i> (°C)	1453
<i>dichtheid</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	8,9
<i>R &amp; S</i>	R10,17,36,37,38,40,42,43    S16,22,26,36
<i>Toxicology</i>	carcinogeen    toxisch bij alle vormen van opname    irriteert bij huidcontact
<b>Specifiek Ni59</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	7500
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	2,995.10 <sup>9</sup>
<i>emissie</i>	X-straling    elektronvang
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	/
<i>bescherming</i>	/
<b>Specifiek Ni63</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	100
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	2,10.10 <sup>12</sup>
<i>emissie</i>	bètastraling
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	gewone zone: normaal = 0    trekkast = 1.10 <sup>6</sup> gecontroleerde zone: normaal = 0    trekkast = 1.10 <sup>6</sup>    handschoenkast = 1.106
<i>bescherming</i>	glas of plastic <1mm

<b>niobium</b>	
<b>Algemeen Nb</b>	
<i>tb</i> (°C)	/
<i>tm</i> (°C)	/
<i>dichtheid</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	/
<i>R &amp; S</i>	/
<i>Toxicology</i>	/
<b>Specifiek Nb94</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	2031
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	6,93.10 <sup>9</sup>
<i>emissie</i>	bètastraling
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	/
<i>bescherming</i>	/

<b>technetium</b>	
<b>Algemeen Tc</b>	
<i>tb</i> (°C)	4265
<i>tm</i> (°C)	2157
<i>dichtheid</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	/
<i>R &amp; S</i>	/
<i>Toxicology</i>	/
<b>Specifiek Tc99</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	21300
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	6,36.10 <sup>8</sup>
<i>emissie</i>	bètastraling   gammastraling
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	gewone zone: normaal = 2.10 <sup>6</sup>   trekkast = 2.10 <sup>7</sup> gecontroleerde zone: normaal = 5.10 <sup>6</sup>   trekkast = 5.10 <sup>7</sup>   handschoenkast = 5.10 <sup>9</sup>
<i>bescherming</i>	glas of plastic < 1mm + lood < 1mm of staal < 1cm

<b>jood</b>	
<b>Algemeen I</b>	
<i>tb</i> (°C)	183
<i>tm</i> (°C)	113-114
<i>dichtheid</i> (g.cm <sup>-3</sup> )	4,93
<i>R &amp; S</i>	R20,21,24,34,50   S23,25
<i>Toxicology</i>	letaal bij overdreven opname   corrosief   veroorzaakt brandwonden   irriteert
<b>Specifiek I129</b>	
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (jaar)	1570000
<i>specifieke activiteit</i> (Bq.g <sup>-1</sup> )	6,53.10 <sup>6</sup>
<i>emissie</i>	bètastraling   X-straling   elektronen
<i>toegelaten activiteit</i> (Bq)	gewone zone: normaal = 0   trekkast = 1.10 <sup>4</sup> gecontroleerde zone: normaal = 0   trekkast = 4.10 <sup>4</sup>   handschoenkast = 4.10 <sup>6</sup>
<i>bescherming</i>	glas of plastic < 1mm + lood < 1mm of staal < 1cm (aangeraden)

## Literatuurlijst

1. SCK•CEN, [Webpagina],  
< <http://www.sckcen.be/nl/About-SCK-CEN>>, [Geraadpleegd 15/11/2008].
2. Hou X.L. , Roos P., Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples, *Analytica Chimica Acta*, 608 (2), 2008, p. 105-139.
3. Becker S.J., Massa spectrometry of long-lived radionuclides, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 2003, p. 1757-1784.
4. Hoenraet C., *De energiebronnen en kernenergie: vergelijkende analyse en esthetische reflecties*, ACCO CVBA, Leuven, België, 1999.
5. Neeb K.H., *The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors*, Walter de Gruyter, Berlijn, Duitsland, 1997.
6. *Pressurised Water Reactor: Schematic*, Nuclear Regulatory Commission, [Webpagina],  
<<http://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/teachers/images/pwr-schematic.gif>>,  
[Geraadpleegd 15/11/2008].
7. *Boiling Water Reactor: Schematic*, Nuclear Regulatory Commission, [Webpagina],  
< <http://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/teachers/images/bwr-schematic.gif>>,  
[Geraadpleegd 15/11/2008].
8. World Nuclear Association, [Webpagina], 12/11/2008,  
< <http://www.world-nuclear.org/info/inf32.html>>, [Geraadpleegd 16/11/2008].
9. Lin C.C., *Radiochemistry in nuclear power reactors*, The National Academy Press, Washington, Verenigde Staten, 1996.
10. Bess C.E., *Waste characterization of activation product radionuclides in High Level Waste (HLW) Supernate (U)*, Westinghouse Savannah River Company, [Online], 1994,  
<<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10185973-N0nLT0/webviewable/10185973.PDF>>, [Geraadpleegd 16/11/2008].

11. Nuclear Regulatory Commission, [Online], <<http://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/teachers/10.pdf>>, [Geraadpleegd 16/11/2008].
12. Hou X., Ostergaard L.F., Nielsen S.P., Determination of  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting, *Analytica Chimica Acta*, 535, 2005, 297-307.
13. Bruno J., Ewing R.C., Spent Nuclear Fuel, *Elements*, 2, 2006, 343-349.
14. Szabolcs O., Vajda N., Molnár Z., Determination of long-lived Nb isotopes in nuclear power plant wastes, *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 2008, p. 24-27.
15. P.E. Warwick, I.W. Croudace, Isolation and quantification of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in reactor effluents using extraction chromatography and liquid scintillation analysis, *Analytica Chimica Acta*, 567, 2006, 277-285.
16. Becker S.J., Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides, *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 2005, p. 183-195.
17. Rupprecht M., Probst T., Employing multivariate calibration for the determination of radionuclides by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 359, 1997, p. 442-445.
18. Lariviere D., Taylor V.F., Evans D.R., Cornett J.R., Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 2006, p. 877-904.
19. Delacroix D., Guerre J.P., Leblanc P., Hickman C., *Radionuclide and radiation protection data handbook 2002, biological and nuclear waste samples*, Nuclear Technology Publishing, 2002.
20. D. Potter, A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 2008, 690-693.
21. Bienvune Ph., Brochard E., Excoffier E., Piccione M., Determination of iodine 129 by ICP-QMS in environmental samples, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 49 No. 6, 2004, p. 423-428

22. Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Viridian Publishing, Surrey, Verenigd Koninkrijk, 2003.
23. Vanhemelryck F., *Ontwikkeling van een ontsluitingsprocedure en analysemethode voor grafiet*, Departement Industriële wetenschappen en technologie, XIOS Hogeschool Limburg, 2007-2008.
24. De Schrijver I., *Gebruik van chemische resolutie in een dynamische reactiecel bij isotopische analyse door middel van inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie*, Faculteit Wetenschappen, Vakgroep Analytische Chemie, Universiteit Gent, 2001-2002.
25. *ICP-MS: Schematisch*, ESSLAB, [Webpagina], <<http://www.esslab.com/images/icp-ms.jpg>>, [Geraadpleegd 16/10/2008].
26. Taylor H.E., *Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry: Practices and Techniques*, Academic Press, 2001.
27. Thomas R., *Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners*, CRC Press, Londen, Verenigd Koninkrijk, 2008.
28. Barshick C.M., Duckworth D.C., Smith D.H., *Inorganic Mass Spectrometry: Fundamentals and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, Verenigde Staten, 2000.
29. S-J. Jiang, R.S. Houk, M.A. Stevens, Alleviation of Overlap Interferences for Determination of Potassium Isotope Ratios bij Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 60, 1988, 1217-1221.
30. *Inductief Gekoppelde Plasma Massa Spectrometrie*, Katholieke Universiteit Leuven, <[http://www.chem.kuleuven.ac.be/research/LPAC/pdf/ICP\\_MS.pdf](http://www.chem.kuleuven.ac.be/research/LPAC/pdf/ICP_MS.pdf)>, [Geraadpleegd 16/10/2008].
31. *Interface: Schematisch*, [Webpagina], <<http://www.icp-ms.de/tech/img/interface.gif>>, [Geraadpleegd 21/10/2008].
32. *Presentatie over Massaspectrometrie*, Universiteit Antwerpen, [Online], <[http://webh01.ua.ac.be/mitac4/spectro\\_h3e.pdf](http://webh01.ua.ac.be/mitac4/spectro_h3e.pdf)>, [Geraadpleegd 16/10/2008].



33. Vercauteren J., *Organotinspeciatie milieumonsters door middel van GC-ICP-MS*, Faculteit Wetenschappen, Vakgroep Analytische Chemie, Universiteit Gent, 2002.
34. Tipper E.T., Louvat P., Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method, *Chemical Geology*, 257, 2008, 65-75.
35. De Prins M., *Studie van interferenties bij de analyse van kritische radionucliden in radioactief afval met SF-ICP-MS*, Artesis Hogeschool Antwerpen, 2009.
36. S-J. Jiang, R.S. Houk, M.A. Stevens, Alleviation of Overlap Interferences for Determination of Potassium Isotope Ratios bij Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 60, 1988, 1217-1221.
37. L-S. Huang, K-C. Lin, Detection of iron species using inductively coupled plasma mass spectrometry under cold plasma temperature conditions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 2001, 123-128.
38. Tanner S.D., Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'cold' plasma mass spectrometry, *J. Anal. A. Spectrom.*, 10, 1995, 905-921.
39. M. Segura, Y. Madrid, C. Cámara, Elimination of calcium and argon interferences in iron determination by ICP-MS using desferrioxamine chelating agent immobilized in sol-gel and cold plasma conditions, *J. Anal. A. Spectrom.*, 18, 2003, 1103-1108.
40. D. Wollenweber, S. Straburg, G. Wünsch, Determination of Li, Na, Mg, K, Ca and Fe with ICP-MS using cold plasma conditions, *Anal. Chem.*, 363, 1999, 433-437.
41. A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, George Washington University, Wiley – VCH, Washington D.C. 20052, USA, 1998.
42. Simpson L.A., Thomsen M., A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, 2001, 1375-1380.
43. Pupyshev A., Semenova E., Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectrometry*, 56, 2001, 2397-2418.
44. Miller J.N., Miller J.C., *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Pearson Education Limited, Harlow, Verenigd Koninkrijk, 2000.

45. De Vriese P., *Ontwikkeling van analytische procedures voor de karakterisatie van bestraald lood-bismunt*, KAHO, Sint-Lieven, 2009.
46. Lide D.L., ed., *CRC Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, FL, 2005.
47. The physical and theoretical chemistry laboratory, Oxford University, [Online], <<http://msds.chem.ox.ac.uk/>>, [Geraadpleegd 16/12/2008].
48. Delacroix D. et al, *Radionuclide and radiation protection handbook*, Nuclear Technology Publishing, Frankrijk, 2002.