

Studie van koud plasma SF-ICP-MS vs. hot plasma SF-ICP-MS voor de bepaling van Fe-56 (als proxy voor de kritische nuclide Fe-55)

KANDIDAAT

Siebe Janssens

MENTOR

Dr. A. Dobney

Drs. T. Tindemans

SCK•CEN

Instrumentele Analyse Eenheid – Radiochemische Analyse Groep

STAGEBEGELEIDER

Dr. D. Wambeke

Opleiding

Bachelor in de industriële wetenschappen: chemie

2010-2011



Dankwoord

In de eerste plaats wil ik de mensen bedanken die met tijdens deze stage van dichtbij opgevolgd hebben.

Bij het SCK•CEN gaat mijn speciale dank uit naar Andrew Dobney en Tom Tindemans om mij perfect te begeleiden gedurende deze tijd. De vele vragen die ik had werden enthousiast en bondig beantwoord. Zij maakten mij wegwijs in een wereld die voor mij nog zo goed als vreemd was. Betere mentors kan ik mij niet voorstellen. Verder dank ik ook graag al de andere collega's bij SCK•CEN die me hebben geholpen tijdens zowel technische als praktische problemen.

Ook wil ik de Artesis Hogeschool bedanken om mij de kans te geven deze bachelorproef te doen, met in het bijzonder Linda Beenaerts en Dorine Wambeke voor hun uitstekende coördinatie en opvolging.

SAMENVATTING

In dit onderzoek is getracht om de sector veld ICP-MS van het SCK•CEN te karakteriseren voor gebruik bij de langlevende radioactieve nucliden ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni . Door karakterisatie moeten deze nucliden, afkomstig van radioactief afval, beter gedetecteerd kunnen worden. Aangezien de stabiele isotopen ^{55}Mn , ^{59}Co en ^{63}Cu dezelfde nominale massa's hebben dan respectievelijk ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni zijn deze gebruikt voor de karakterisatie.

Verder worden de koud plasma condities vergeleken met de warm plasma condities. Een goede optimalisatie is dan vereist, waardoor de signaal/achtergrond verhoudingen tot een minimum beperkt blijven.

Na de optimalisatie zijn verscheidene standaarden aangemaakt om kalibratiecurves op te stellen. Deze kalibratiecurves zijn vervolgens statistisch verwerkt tot representatieve waarden om een goede vergelijking te kunnen maken tussen koud en warm plasma.

Ondanks de veelbelovende resultaten van het koud plasma blijkt warm plasma toch gebruiksvriendelijker te zijn.

INHOUDSOPGAVE

HOOFDSTUK 1: INLEIDING	1
HOOFDSTUK 2: ICP-MS	2
2.1 Inleiding	2
2.2 Het instrument: SF-ICP-MS	3
2.2.1 Monsterinductiesysteem (verstuiver + verstuiverkamer)	3
2.2.2 Plasma	4
2.2.3 Interface	5
2.2.4 Elektrostatisch lenzensysteem	6
2.2.5 Massaspectrometer	6
2.2.6 Detector	7
2.3 Resolutie	8
2.4 Interferenties	9
2.4.1 Spectrale interferentie	9
2.4.2 Niet-spectrale interferentie	11
2.5 Koud vs. warm plasma	11
HOOFDSTUK 3: EXPERIMENTEN	13
3.1 Staalvoorbereiding	13
3.2 Karakterisatie van het koud plasma	13
3.2.1 Optimalisatie bij verschillende RF vermogens	13
3.2.2 Invloed op oxides en dubbel geladen ionen	14
3.2.3 Invloed op de interferenties	16
3.2.4 Gemeten signalen bij verschillende RF vermogens	16
3.3 Detectielimieten	17
3.3.1 Instellingen ICP-MS	17
3.3.2 Kalibratiecurves	18
3.3.3 Statistische verwerking resultaat	20
3.3.4 Resultaten	21
HOOFDSTUK 4: ALGEMEEN BESLUIT	23

Symbolen- en afkortingenlijst

ICP-MS	Inductief gekoppeld plasma – massaspectrometrie
RF	Radiofrequent
AAS	Atomaire absorptiespectrometrie
ICP-AES	Inductief gekoppeld plasma – atomaire-emissiespectrometrie
SF-ICP-MS	Sector veld – inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie
Q-ICP-MS	Quadrupool – inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie
ppm	Parts per million
ppb	Parts per billion
ppt	Parts per trillion
SCK•CEN	Studiecentrum voor kernenergie of Centre d'étude de l'énergie nucléaire
HDPE	Hoge Dichtheid Polyethyleen

FIGUREN- EN TABELLENLIJST

Figuur 2.1: 'Element 2' SF-ICP-MS.....	3
Figuur 2.2: Verstuiver + verstuiverkamer	4
Figuur 2.3: Plasmatoorts	4
Figuur 2.4: Interface	5
Figuur 2.5: Elektrostatisch lenzensysteem	6
Figuur 2.6: Secondaire elektronenvermenigvuldiger.....	8
Figuur 2.7: Traditionele definitie resolutie	9
Figuur 2.8: Invloed van spectrale interferentie op de kalibratiecurve	10
Figuur 2.9: Invloed van niet-spectrale interferenties op de kalibratiecurve.....	11
Figuur 3.1: Invloed op de oxides.....	15
Figuur 3.2: Invloed op de dubbel geladen ionen	15
Figuur 3.3: Invloed op de interferenties	16
Figuur 3.4: Gemeten signalen bij verschillende RF vermogens	15
Figuur 3.5: Kalibratiecurves metingen 16/03/2011.....	19
Figuur 3.6: Kalibratiecurves metingen 22/03/2011.....	16
Figuur 3.7: Kalibratiecurves metingen 23/03/2011.....	19
Figuur 3.8: Accuratesse & precisie	20
Tabel 3.1: Optimalisatie koud plasma bij verschillende RF vermogens.....	14
Tabel 3.2: Instellingen ICP-MS	17
Tabel 3.3: Resultaten	21

Hoofdstuk 1: Inleiding ^[1]

Het doel van deze bachelorproef is een studie die zich richt op het vergelijken van koud plasma en warm plasma voor het gebruik bij een sector veld ICP-MS. De radionucliden ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni en het stabiele isotoop ^{56}Fe moeten worden onderzocht bij beide plasmacondities.

Deze radionucliden zijn afkomstig van enerzijds radioactieve processen en anderzijds de activering van omgevingsmaterialen. Enkele van deze radionucliden zijn op een eenvoudige en snelle manier te meten, terwijl anderen enkel kunnen gemeten worden via tijdrovende en complexe chemische en radiochemische analyses. De meest gebruikte technieken hiervoor zijn bijvoorbeeld alfa-, bèta- en gammaspectrometrie. Door de opkomst van nieuwe massaspectrometrische technieken (zie hoofdstuk 2) moeten nieuwe analyseprocedures bepaald worden om dergelijke radionuclides sneller en doeltreffender te kunnen bepalen.

De uitdaging is een analyseprocedure voor een sector veld ICP-MS te vinden waarbij getracht wordt matrixeffecten, achtergrondverstoring en vooral spectrale interferenties tot een minimum te beperken en herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en detectielimieten te optimaliseren. Vooral het vergelijken van koud plasma en warm plasma is zeer interessant, daar de resultaten bij koud plasma nog niet volledig gekend zijn bij het SCK•CEN.

Hoofdstuk 2: ICP-MS

2.1 Inleiding ^[1-6]

Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICP-MS) geldt als een krachtige analysemethode die voornamelijk aangewend wordt voor sporenanalyse (tot zelfs ultraspoorenanalyse) en reeds meer dan 25 jaar in gebruik is. Het succes is te danken aan de algemene voordelen ten opzichte van andere analytische technieken, zoals bijvoorbeeld AAS of ICP-AES, nl:

- Extreem lage detectielimieten
- Hoge analysesnelheid
- Groot lineair bereik
- Overzichtelijke spectra
- Uitgesproken multi-elementkarakter
- Geeft informatie over de isotopische samenstelling van elementen

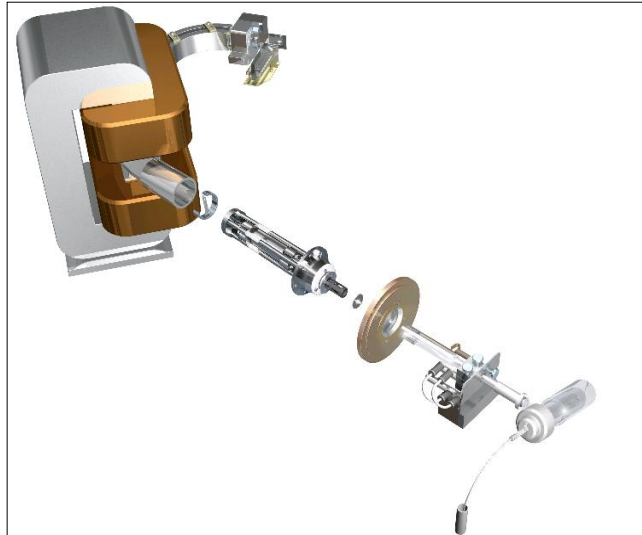
Rond 1983 werd het eerste ICP-MS instrument gecommercialiseerd waarbij gebruik gemaakt werd van een quadropool massaspectrometer (Q-ICP-MS). Deze techniek maakt het mogelijk een groot aantal nuclides te bepalen bij zeer lage concentraties. De voordelen van dit type instrument zijn de eenvoud, robuustheid, lage kostprijs (ten opzichte van een SF toestel) en hoge scansnelheid.

De ontwikkeling staat echter niet stil, rond 1989 werd dan ook de eerste sector veld ICP-massaspectrometer (SF-ICP-MS) gecommercialiseerd. Dit type ICP-MS maakt gebruik van een dubbelfocuserende sector veld massaspectrometer en is in staat te werken bij hogere resoluties dan een Q-ICP-MS. Bijkomende voordelen zijn bovendien de hogere gevoeligheid en lagere detectielimieten. Dit laatste is te wijten aan het gebruik van een gebogen magnetische sector (verlagen ruis). Als nadeel geldt echter de verhoogde kostprijs. Vandaar dat vandaag de dag nog altijd Q-ICP-MS op grotere schaal toegepast wordt. Ook de scansnelheid van de SF-ICP-MS toestellen is trager dan die van quadropool toestellen.

Door de jaren heen zijn nog meer types ICP-MS instrumenten ontwikkeld, zoals TOF-ICP-MS en Multi-Collector Sector Veld ICP-MS. Aangezien Q-ICP-MS en SF-ICP-MS instrumenten veruit de populairste varianten zijn, wordt hier in dit werk niet verder op andere instrumenten ingegaan. Op het SCK•CEN beschikt men over een SF-ICP-MS en enkele Q-ICP-MS instrumenten. Het SF-ICP-MS instrument (Element 2, Thermo Scientific) werd gebruikt bij de experimenten voor deze bachelorproef.

2.2 Het instrument: SF-ICP-MS ^{[1],[2]}

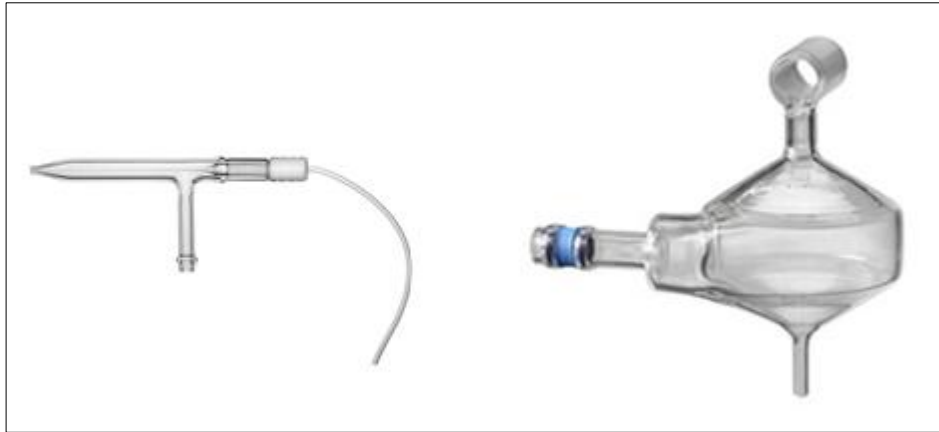
Zoals elk massaspectrometrisch systeem bestaat een ICP-MS instrument uit drie belangrijke onderdelen. In de eerste plaats gaat het om een ionenbron, in dit geval een inductief gekoppeld plasma. Daarnaast is er ook een massaspectrometer aanwezig, die de analietionen van elkaar (en andere matrix elementen) scheidt op basis van hun massa/lading (m/z) verhouding. Tenslotte worden de hoeveelheden aan analietionen bepaald door middel van een detector.



Figuur 2.1: 'Element 2' SF-ICP-MS ^[7]

2.2.1 Monsterinroductiesysteem (verstuiver + verstuiverkamer) ^[2]

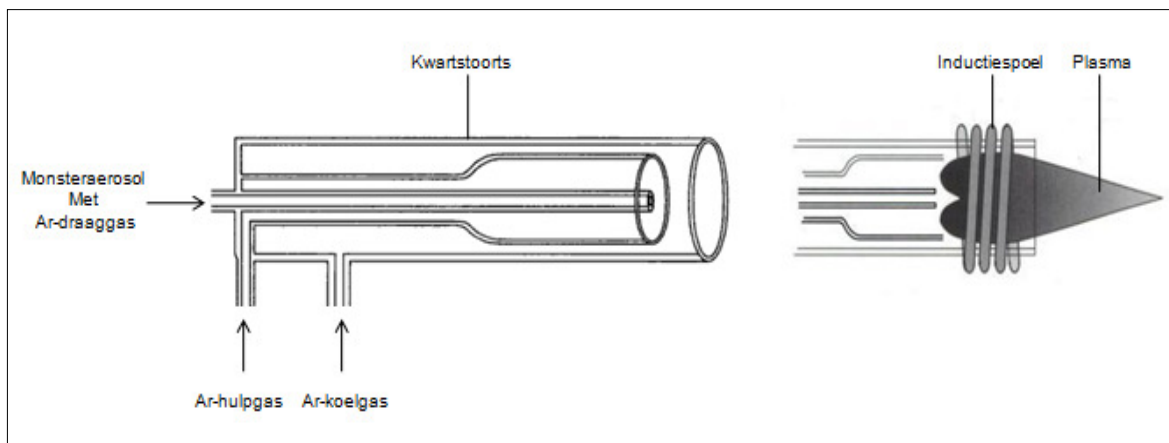
Het te analyseren monster wordt allereerst getransporteerd naar een verstuiver, meestal door middel van een peristaltische pomp. Een andere mogelijkheid is door zelf-aspiratie, zoals bij een concentrische verstuiver. Bij dit type verstuiver wordt het vloeibare staal automatisch aangezogen onder invloed van het venturi-effect. In de verstuiver wordt het vloeibare staal omgezet in een fijn aerosol. Het verstuivergas, meestal argon, splitst het vloeibare staal op in kleine druppels met variërende grootte. Een verstuiverkamer zorgt er vervolgens voor dat enkel de kleinste druppeltjes geselecteerd en verder getransporteerd worden naar het ICP-MS instrument. Hierdoor verhoogt de ionisatie-efficiëntie en wordt instabiliteit van het plasma vermeden (door overbelading). Er zijn ook alternatieve monsterinroductiesystemen beschikbaar, bijvoorbeeld voor de analyse van vaste stalen (e.g. laser ablatie).



Figuur 2.2: Verstuiver + verstuiverkamer [8],[9]

2.2.2 Plasma

De kleine druppeltjes van het aerosol worden vervolgens getransporteerd naar de plasmatoorts door het dragergas. Aan het uiteinde van deze toorts wordt het plasma gegenereerd. Dit plasma kan beschouwd worden als een zeer hete elektrische vlam. Rond de toorts is een koperen, met water gekoelde, inductiespoel die een systeem van drie concentrische kwartsbuizen omsluit, waardoor argongas stroomt. De eerste gasstroom (het koelgas) stroomt tussen de buitenste twee buizen. Hij voert voldoende gas aan om het plasma in stand te houden en een thermische afdichting te vormen tussen het plasma en de buitenste kwartsbuis. De tweede gasstroom (het hulpgas) stroomt tussen de binnenste en middelste kwartsbuizen en wordt gebruikt om de positie het plasma te regelen. Langs heen de centrale buis wordt het monsteraerosol door de derde gasstroom, het dragergas, in het plasma geïnjecteerd.



Figuur 2.3: Plasmatoorts [1]

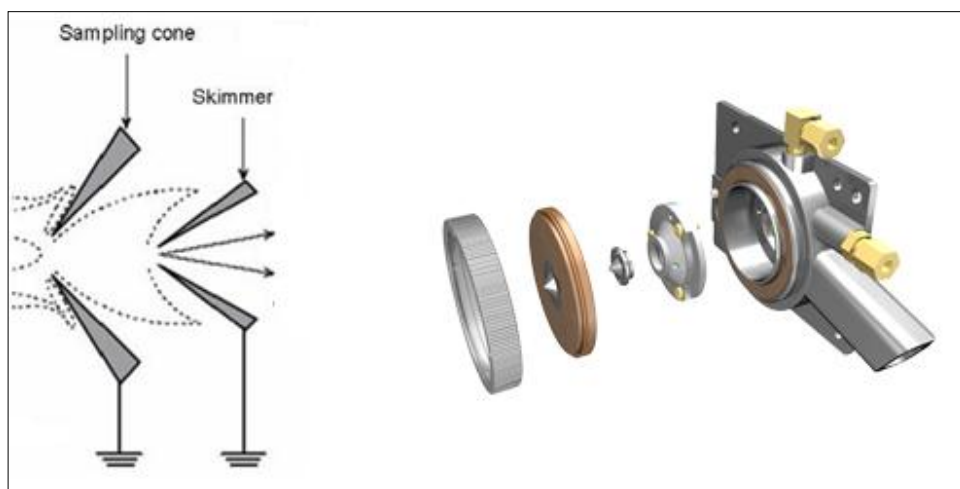
Een inductief gekoppeld plasma wordt in stand gehouden door een hoog-frequent wisselend magnetisch veld. Door middel van een hoogspanningsvonk wordt een gedeelte van het argon geïoniseerd bij het opstarten van het plasma. De argonionen en vrije elektronen die op deze wijze ontstaan, worden gevangen door het wisselende magnetische veld en beschrijven hierin cirkelvormige banen. Deze ionen en elektronen kunnen dan tegen andere argon atomen botsen en indien ze genoeg energie bezitten kunnen ze deze op hun beurt ioniseren. De aldus ontstane kettingreactie houdt het plasma in stand.

Het dragergas transporteert het monster aerosol door het midden van dit plasma. Hier worden in een eerste stap de aerosol druppels gedevolteerd. Vervolgens worden de analietionen geatomiseerd, geëxciteerd en tenslotte geïoniseerd.

2.2.3 Interface ^{[1],[2],[11],[12]}

De op deze manier geproduceerde ionen moeten nu op een efficiënte manier naar de massaspectrometer getransporteerd worden. Vermits het inductief gekoppeld plasma bij een gewone atmosferische druk werkt en in de massaspectrometer een hoog vacuüm vereist is, moet hierbij een groot drukverschil overbrugd worden. Hierdoor wordt een interface gekoppeld tussen het plasma en het elektrostatisch lenzensysteem. Deze interface is opgebouwd uit twee coaxiaal geplaatste, watergekoelde kegels met een centrale opening: de sampling cone en de skimmer.

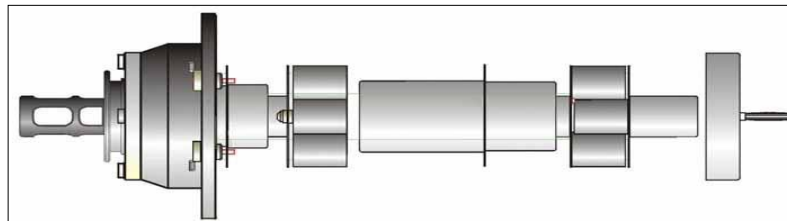
Het plasmagas stroomt de expansiekamer, de ruimte tussen de sampling cone en de skimmer, binnen en expandeert ten gevolge van het drukverschil. Het centrale gedeelte van deze bundel verlaat de expansiekamer via de opening van de skimmer. Een goede plaatsing van zowel skimmer als sampling cone is belangrijk om een hoge transmissie-efficiëntie te bekomen. Als materiaal wordt meestal gekozen voor nikkel of platina omwille van hun sterkte, resistentie en goede thermische geleidbaarheid.



Figuur 2.4: Interface ^[10]

2.2.4 Elektrostatisch lenzensysteem ^{[1],[2],[11]}

Nadat de ionen de interface verlaten, zorgen een reeks elektrostatische lenzen voor de nodige manipulaties van de ionenbundel. Hierdoor worden de in het plasma gevormde ionen zo efficiënt mogelijk naar de massaspectrometer geleid. De overgebleven deeltjes (ook neutrale deeltjes) worden verwijderd met behulp van een vacuümpomp. Ook bevat dit systeem een fotonstop. Deze heeft als functie de door het plasma uitgezonden fotonen zoveel mogelijk tegen te houden opdat ze niet op de detector zouden invallen en aanleiding geven tot een hoger achtergrondsignaal. De ionen moeten echter rond deze fotonstop geleid worden, hetgeen nadelig is voor de stabiliteit van de ionenbundel en de transmissie-efficiëntie.



Figuur 2.5: Elektrostatisch lenzensysteem ^[13]

2.2.5 Massaspectrometer ^{[2],[10]}

Een massaspectrometer scheidt vervolgens de ionen op basis van hun massa/lading verhouding. De 'Element 2' ICP-MS bevat een dubbelfocuserende massaspectrometer van omgekeerde Nier-Johnson geometrie, waarbij de magnetische sector zich voor de elektrostatische sector bevindt. Voordeel van deze geometrie is dat het grootste gedeelte van de ionenbundel reeds geëlimineerd wordt vooraleer deze de elektrostatische sector binnenkomt, wat gunstig is voor het achtergrondsignaal.

Allereerst worden de ionen met massa m versneld tot snelheid v onder invloed van de versnellingspotentiaal V in het elektrostatisch lenzensysteem, waarna ze via een ingangsspleet in de magnetische sector binnengeleid worden. De kinetische energie van de ionen op dat moment wordt gegeven door:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} = qV$$

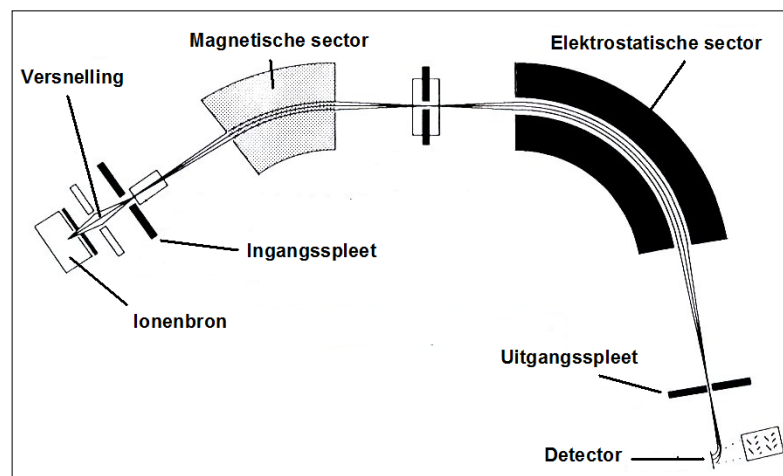
Door het daar aanwezige magneetveld (met magnetische veldsterkte B) gaan de ionen, onder invloed van de Lorentzkracht, een cirkelvormige baan beschrijven met een straal die afhankelijk is van de verhouding van de massa en de lading van het ion. De straal van de cirkel die de ionen beschrijven (r) wordt groter naarmate de ionen zwaarder (m) zijn en ze met hogere snelheid het magneetveld worden ingestuurd (v), terwijl ze kleiner wordt met de

lading van het ion (q) en de sterkte van het magnetisch veld (B). De straal kan dan beschreven worden als:

$$r = \frac{mv}{qB} = \frac{\sqrt{2Vm}}{\sqrt{qB}}$$

Hierdoor wordt duidelijk dat ionen met verschillende massa (of massa/lading verhouding) een verschillende cirkelvormige baan gaan beschrijven en in de ruimte van elkaar gescheiden worden. Slechts enkele ionen kunnen zich, bij een bepaalde magnetische veldsterkte, een stabiele weg doorheen de magnetische sector banen en dus door de uitgangsspleet de sector verlaten. Wanneer enkel éénwaardig positief geladen ionen worden beschouwd, met dezelfde kinetische energie, dan is bij een gegeven versnellingspotentiaal en magnetische veldsterkte de straal r enkel afhankelijk van de ionenmassa m . Vermits er in de praktijk altijd een zekere spreiding op de kinetische energie zit, wordt de bereikbare resolutie op nadelige wijze beïnvloed. Een electrostatische sector kan deze spreiding echter corrigeren.

Een electrostatische sector bestaat uit twee gebogen platen met één negatieve en één positieve potentiaal. Ionen die doorheen deze sector bewegen, ondervinden hierdoor een electrostatische kracht en beschrijven een cirkelvormige baan die afhankelijk is van de kinetische energie van de binnentredende ionen. Hoe hoger de energie van het ion, des te groter de straal. Dit betekent dat ze gefocuseerd worden in verschillende punten. Door een electrostatische sector voor of achter de magnetische sector te plaatsen, kan men een zogenaamde dubbel focuserende opstelling verkrijgen. Hiermee kan zowel een richtings- als energiefocussing verwezenlijkt worden voor analietionen met eenzelfde massa/lading verhouding (figuur 6). Het toevoegen van een electrostatische sector aan de opstelling zal de resolutie gevoelig verbeteren, terwijl de invloed op de transmissie-efficiëntie beperkt blijft.

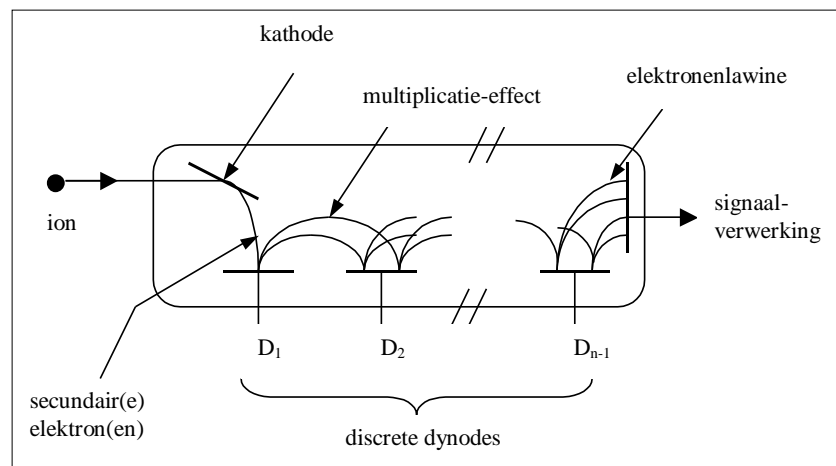


Figuur 2.6: Omgekeerde Nier-Johnson massaspectrometer ^[14]

2.2.6 Detector ^{[2],[10]}

Nadat de ionen de massaspectrometer verlaten hebben, dienen ze geteld te worden door een detectiesysteem. Het 'Element 2' instrument maakt hiervoor gebruik van een secundaire elektronenvermenigvuldiger. Dit type is uitgerust met een kathode en een reeks discrete dynodes, die op een opeenvolgende hogere potentiaal gebracht zijn.

De ionen die de massaspectrometer verlaten worden eerst via een lens afgebogen, in de richting van de kathode. Op deze kathode, die op een negatieve spanning is gebracht, worden elektronen losgeslagen en telkens versneld van de ene naar de daarop volgende dynode. Door botsing met deze dynodes gaan telkens opnieuw bijkomende elektronen vrijgemaakt worden, wat uiteindelijk aanleiding geeft tot een lawine van elektronen. Op deze manier wordt het signaal significant versterkt, waarna elk invallend ion geteld kan worden (pulse counting mode). Een bijkomend voordeel van dit type detector is de mogelijkheid om bij zeer intense bundels de stroom te meten op één van de eerste dynodes (analog mode), om snelle slijtage van de detector te vermijden.^[2] De automatische omschakeling van pulse counting naar analog mode laat een lineair dynamisch bereik toe over tien grootteordes (0.2 cps – 2.5×10^9 cps). Als nadeel voor dit type detector geldt echter de relatief beperkte levensduur.



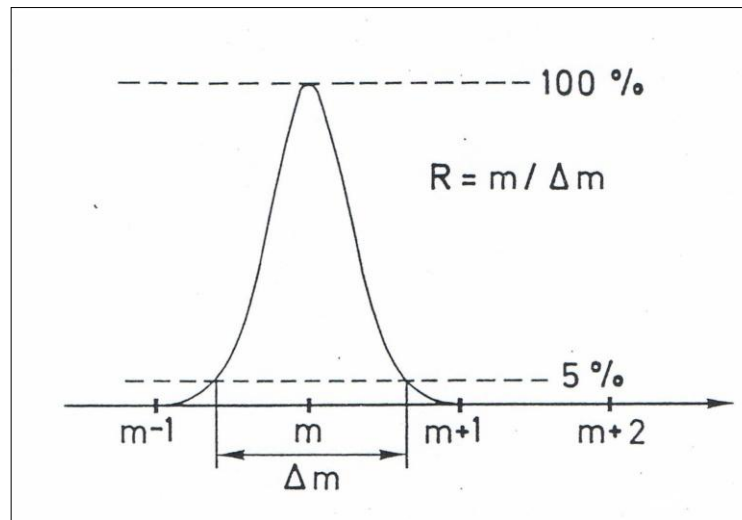
Figuur 2.6: Secundaire elektronenvermenigvuldiger^[2]

2.3 Resolutie^{[1],[2]}

De resolutie is een maat voor de mogelijkheid van een massaspectrometer om twee aangrenzende pieken van elkaar te scheiden, zoals bijvoorbeeld de interferenties. Voor het berekenen van de massa-resolutie wordt volgende formule gehanteerd:

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

met Δm de breedte van de piek bij massa m op 5% van de maximale hoogte (figuur 2.7). Uit deze formule valt af te leiden dat de pieken breder worden bij zwaardere elementen, gezien de resolutie constant blijft bij een meting.



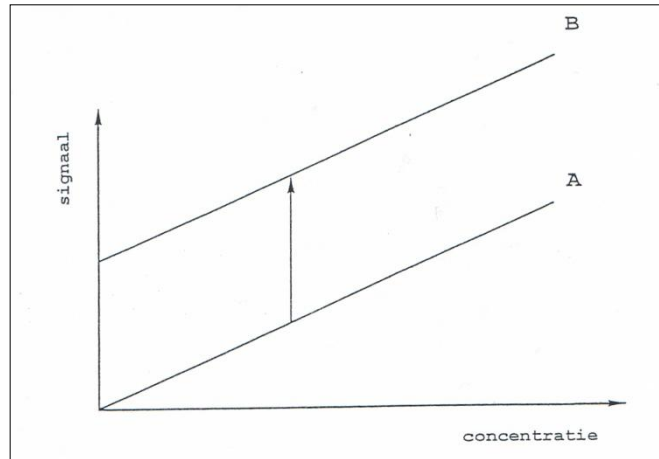
Figuur 2.7: Traditionele definitie resolutie ^[2]

Het 'Element 2' instrument maakt het mogelijk om metingen uit te voeren bij drie verschillende resolutie-instellingen. Deze zijn respectievelijk lage ($R = 300$), medium ($R = 4000$) en hoge resolutie ($R = 10000$). De resolutie-instelling is afhankelijk van de breedte van de ingangs- en uitgangsspleet die pneumatisch wordt ingesteld.

2.4 Interferenties ^{[1],[2]}

2.4.1 Spectrale interferentie

Een ICP geldt niet als een ideale ionenbron. Naast de gewenste enkel geladen analietionen ontstaan in en na het plasma ook dubbel geladen ionen, polyatomische ionen, argongebaseerde polyatomische ionen uit het plasma en ionen afkomstig van de matrix. Spectrale interferentie treedt op als het signaal van een analiet niet (volledig) gescheiden is van het signaal van een ander ion, waarvan de m/z verhouding slechts in beperkte mate afwijkt van die van het analietion. In dergelijk geval spreekt men van overlapping van de signalen. Op deze manier zal het waargenomen analietsignaal hoger zijn en wordt het resultaat voor één analiet beïnvloed. Het optreden van deze spectrale interferenties leidt tot een laterale verschuiving van een kalibratiecurve (figuur 2.8).



Figuur 2.8: Invloed van spectrale interferentie op de kalibratiecurve ^[2]

Er bestaan verschillende soorten spectrale interferentie:

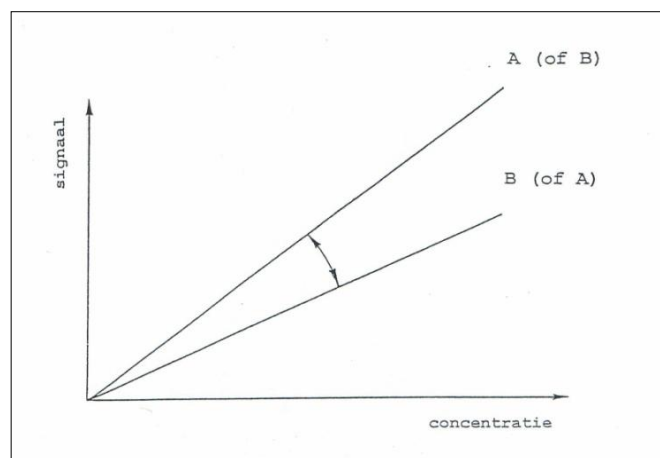
- Allereerst zijn er de spectrale interferenties afkomstig van dubbel geladen ionen. Elementen met een tweede ionisatie-energie lager dan die van argon kunnen in het plasma dubbel geladen ionen vormen. Deze ionen geven aanleiding tot interferentie bij een m/z verhouding die de helft bedraagt van de massa van het dubbel geladen ion. Een voorbeeld hiervan is het interfereren van $^{138}\text{Ba}^{2+}$ met $^{69}\text{Ga}^+$.
- Overlap van twee isotopen van verschillende elementen wordt isobare spectrale interferentie genoemd. Voordeel is dat deze vorm van overlap makkelijk te voorspellen is, althans bij stalen die enkel elementen bevatten met een natuurlijke isotopische samenstelling, waardoor er mathematische correcties kunnen toegepast worden. Een voorbeeld hiervan is de interferentie van ^{58}Fe met ^{58}Ni .
- Polyatomische ionen veroorzaken spectrale interferenties afkomstig van het analietion zelf, het plasma en/of de matrix van het staal. Ze ontstaan door combinatie van atomen met de natuurlijke isotopen van zuurstof, waterstof en stikstof. Argon uit het plasma zal bijvoorbeeld sterk polyatomisch interfereren met ^{54}Fe en ^{56}Fe door respectievelijk $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ en $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ te vormen door contact met zowel de matrix als omgevingslucht.

Het grootste deel van spectrale interferenties kan vermeden worden door het gebruik van een hogere resolutie. Indien er dan nog spectrale interferenties voorkomen, is het aangeraden het monster eerst voor te behandelen. Argon gebaseerde polyatomische interferenties kunnen geëlimineerd/verminderd worden door te werken onder koud plasma condities.

2.4.2 Niet-spectrale interferentie

Niet-spectrale interferenties, ook wel matrixeffecten of multiplicatieve interferenties genoemd, kunnen aanleiding geven tot zowel een verhoging als een verlaging van het analietsignaal. Deze interferenties zijn niet analietspecifiek, maar beïnvloeden alle analietsignalen. Deze invloed hoeft evenwel niet gelijk te zijn voor elk element. Er zijn een aantal belangrijke effecten die hierbij samenwerken. Een verschil in fysische eigenschappen tussen verschillende monsters onderling of tussen monster en standaard kunnen een invloed hebben op de analyse. zoals viscositeit, concentratie, diffusie, ...

Waar spectrale interferenties leiden tot laterale verschuivingen in de kalibratiecurve, leiden niet-spectrale interferenties tot verandering in de helling van de curve (figuur 2.9).



Figuur 2.9: Invloed van niet-spectrale interferenties op de kalibratiecurve ^[2]

Matrixeffecten kunnen gecorrigeerd worden door toevoeging van een interne standaard, zoals bijvoorbeeld rhodium of indium. Deze interne standaard wordt in gelijke mate toegevoegd aan alle oplossingen. Een geschikte interne standaard vertoont dezelfde signaalonderdrukking of -verhoging als de analietelementen en werkt met de verhouding van de signaalintensiteiten ($I_{\text{analiet}}/I_{\text{inwendige standaard}}$) in plaats van met de signaalintensiteiten zelf. Bovendien corrigeert men op deze manier ook de stabiliteit en de signaaldrift. Deze drift is het veranderen van de gevoeligheid van de ICP-MS doorheen de tijd.

2.5 Koud vs. warm plasma ^{[1],[2]}

Het onderscheid tussen koud en warm (of normaal) plasma wordt gedefinieerd door het radiofrequent (RF) vermogen van het plasma. Bij normale condities wordt bij warm plasma gewerkt bij een vermogen gelegen tussen 1000W en 1400W. Bij een koud plasma wordt het vermogen beperkt tussen 500W en 900W. Dit RF vermogen bepaalt niet rechtstreeks de toestand van het plasma. Twee verschillende ICP-MS instrumenten kunnen bij verschillende

vermogens toch eenzelfde plasma genereren.

Dit verschil in vermogen gaat het aandeel van argongebaseerde polyatomische ionen aanzienlijk veranderen. Daar waar bij warme plasma condities het massaspectrum van een analyse hoofdzakelijk gedomineerd wordt door Ar^+ en Ar-bevattende polyatomische ionen, treedt bij koude plasma condities een sterke intensiteitsdaling van deze ionen op. Een koud plasma heeft minder energie om moleculen of atomen te ioniseren. Aangezien argon een eerste ionisatiepotentiaal heeft die twee keer zo groot is dan bijvoorbeeld ijzer, zal het veel moeilijker ioniseren. Door de beperkte verandering van het te analyseren analiet bij verandering van het RF vermogen zal de signaal/achtergrond verhouding stijgen. Hoe hoger deze verhouding, hoe beter de detectielimieten.

Hoofdstuk 3: Experimenten

3.1 Staalvoorbereiding

Bij analyses in het ppb- en ppt-gebied is het belangrijk dat de gebruikte stalen zo min mogelijk contaminatie bevatten, opdat deze de resultaten gaan beïnvloeden in negatieve zin.

Een eerste belangrijk aspect van staalvoorbereiding is het constante gebruik van ultrapuur water (Sartorius - arium[®] 611). Dit ultrapuur water heeft een zodanig laag niveau aan ionen, waardoor de geleidbaarheid laag is. De gebruikelijke norm is $> 18.2 \text{ MOhm.cm}$. Kraantjeswater en zelfs demi-water (rond 15 MOhm.cm) bevatten een te hoog gehalte aan sporelementen en zijn dus niet geschikt voor dergelijke analyses.

Het reinigen van de gebruikte materialen voor de bereiding van stalen gebeurt met een 10 % v/v salpeterzuur oplossing. Flessen (Nalgene, HDPE) en flacons (Becton Dickinson Blue Max 50ml, Polypropyleen) moeten minstens 24u gevuld blijven met deze oplossing, zodanig dat alle sporelementen losgemaakt (gestript) kunnen worden en vervolgens uitgespoeld met het ultrapuur water.

Na het goed reinigen van de materialen worden de standaarden gravimetrisch verdund met 2 % v/v HNO_3 , uitgaande van 1000ppm mono-element standaarden (Spex). Door deze bereiding weet men de exacte hoeveelheden van de sporelementen in het staal. Bij deze bereiding moet goed gelet worden op mogelijk contaminaties. Breng de stalen dus niet in contact met mogelijk pollutiebronnen. In dit geval werd 65% HNO_3 (Merck - Suprapur[®]) en het nog betere ($< 20 \text{ ppt}$ aan sporelementen) 67-69% HNO_3 (Fisher Scientific - Optima[®]) gebruikt bij het bereiden van de oplossingen.

3.2 Karakterisatie van het koud plasma

3.2.1 Optimalisatie bij verschillende RF vermogens

Bij experimenten bij koud plasma is niet enkel het gebruik van een laag RF vermogen van belang. In principe is dit wel zo. Probleem is dat bij verschillende RF vermogens het plasma andere afmetingen heeft. Dit negeren levert verschillende resultaten op. Daarom moeten twee andere belangrijke parameters op punt gesteld worden om tot een zo goed mogelijke optimalisatie te komen, namelijk de positie van de toorts ten opzichte van de interface en het verstuiverdebiet. Op deze manier wordt getracht argongebaseerde interferenties te reduceren en een zo hoog mogelijke gevoeligheid van de ionen te bekomen. Vaak is het een compromis zoeken tussen beide parameters.

De positie van de toorts wordt geregeld volgens drie assen (X,Y,Z) en is van groot belang om het plasma efficiënt naar de interface (sampling cone) te richten. De bedoeling hiervan is een

zo groot mogelijk aantal ionen door te laten. Bij het veranderen van het RF vermogen gaat het plasma groter en kleiner worden bij een respectievelijke toename en afname van het RF vermogen. De positie van het plasma zal dus telkens moeten aangepast worden met de software van het instrument.

Het verstuiverdebiet is het debiet van het centrale draaggas dat het aerosol bevat. Deze blijkt een grote invloed uit te oefenen op de ionen. Bij een laag verstuiverdebiet blijven de ionen langer in het plasma, bij een hoog verstuiverdebiet net korter. Daarnaast heeft het verstuivergasdebiet ook een grote invloed op de efficiëntie waarmee het vloeibare monster naar het inductief gekoppeld plasma wordt getransporteerd. De reacties in het plasma zijn bij elk verstuiverdebiet dus anders.

De optimalisatie van het koude plasma werd uitgevoerd met een 10 ppb standaardoplossing van verschillende elementen. Binnen de RF vermogens van 550W – 800W werden volgende parameters verkregen (tabel 1):

Tabel 3.1: Optimalisatie koud plasma bij verschillende RF vermogens

RF Vermogen (W)	Verstuivergasdebiet (l/min)	Z-positie toorts (mm)
550	1,100	0,5
600	1,100	0,5
650	0,760	-2
700	0,760	-2
750	0,775	-2
800	0,810	-2

De X- en Y- waarden van de toorts werden constant gehouden aangezien geen verandering in gevoeligheid optrad. De afwijkende waarden van zowel het verstuiverdebiet als de Z-positie van de toorts bij 550W en 600W zijn te wijten aan het herhaaldelijk uitvallen van het plasma bij lagere verstuivergasdebieten. Uitgaande van de literatuur werd echter verwacht dat er bij een koud plasma steeds zou moeten gewerkt worden met hogere verstuivergasdebieten dan bij een warm plasma (1250-1400W, 1.1l/min). Een mogelijke verklaring voor het gebruik van andere instellingen is dat bij een laag verstuiverdebiet alle deeltjes langer in het plasma verblijven waardoor de kans groter is dat ze geïoniseerd worden. Dit compenseert dan voor het feit dat bij een laag RF vermogen het plasma dan weer minder energie bezit om de deeltjes te ioniseren.

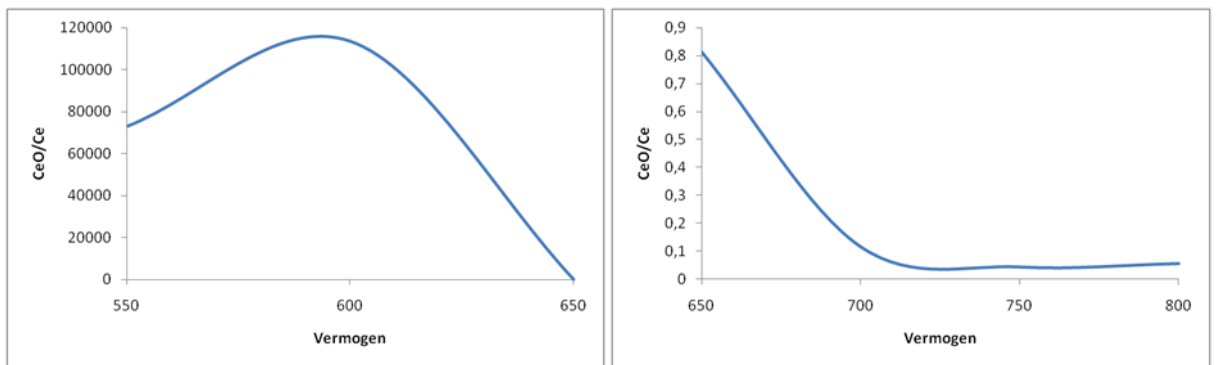
3.2.2 Invloed op oxides en dubbel geladen ionen

Oxides en dubbel geladen ionen spelen een grote rol als interferenties bij analyses en zijn de

oorzaak van minder goede detectielimieten indien een analietion voor een groot deel in zijn oxidevorm voorkomt. Daarom is het belangrijk de invloed hiervan te bepalen. Cerium en barium worden respectievelijk gebruikt om de aanwezigheid van oxides en dubbel geladen ionen na te gaan. De stabiele nuclide ^{140}Ce geeft de neiging tot vorming van $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$. De stabiele nuclide ^{137}Ba bezit dan weer een uiterst lage tweede ionisatiepotentiaal en zal, mits voldoende energie, ioniseren tot $^{137}\text{Ba}^{++}$. Vaak wordt 3% gebruikt als richtwaarde voor maximaal toegelaten hoeveelheden oxides en dubbel geladen ionen.

Vermoed wordt dat dubbel geladen ionen bij kouder plasma minder aanwezig zullen zijn dan bij minder koud plasma, omdat er minder energie aanwezig is om het ^{137}Ba een tweede keer te kunnen ioniseren. De hoeveelheid oxides zal waarschijnlijk toenemen bij koudere plasma's, daar de bindingen minder goed gebroken worden.

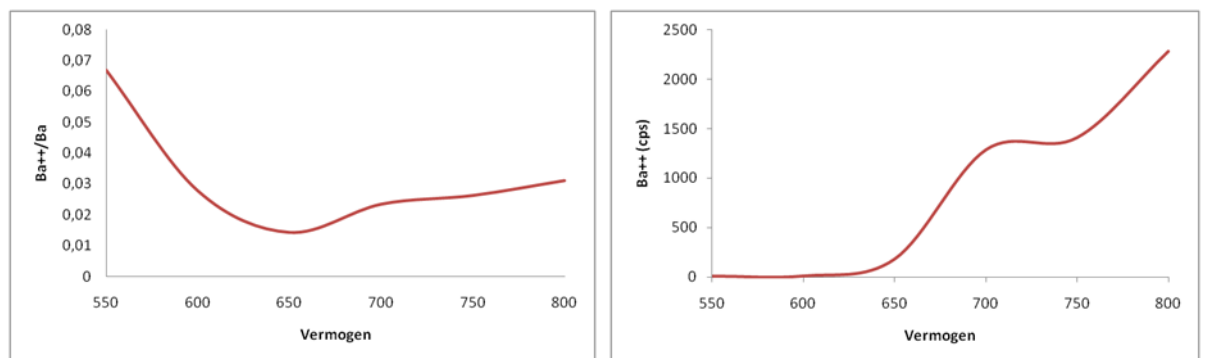
In onderstaande figuren is de invloed op de oxides weergegeven.



Figuur 3.1: Invloed op de oxides

Bij 550W – 600W is een enorm grote verhouding CeO/Ce waar te nemen. Vrijwel geen Ce wordt waargenomen (0 - 0,5 cps), terwijl het plasma onvoldoende energie bezit om CeO te breken. Ook de hoge verstuivergasdebieten dragen bij tot deze waarden, omdat de verblijftijd in het plasma daardoor kleiner wordt. Vanaf 650W verkrijgt men meer Ce ionen in verhouding met CeO. Vanaf 700W stabiliseert de verhouding.

In onderstaande figuren is de invloed op de dubbel geladen ionen weergegeven.

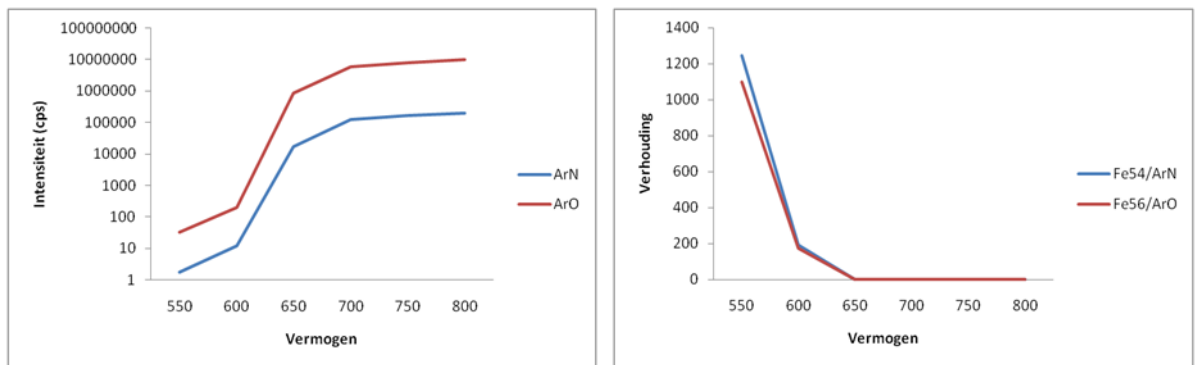


Figuur 3.2: Invloed op de dubbel geladen ionen

Bij 550W – 600W is de verhouding Ba^{++}/Ba iets groter dan de daaropvolgende vermogens. Dit heeft niets te maken met de verstuivergasdebieten, maar komt wel door het feit dat er amper ^{137}Ba -ionen geïoniseerd worden bij dergelijke vermogens. Vanaf 650W is er dan lichte stijging van de verhouding Ba^{++}/Ba , de ^{137}Ba -ionen worden beter geïoniseerd. Het aantal dubbel geladen ionen stijgt conform volgens de vermogens.

3.2.3 Invloed op de interferenties

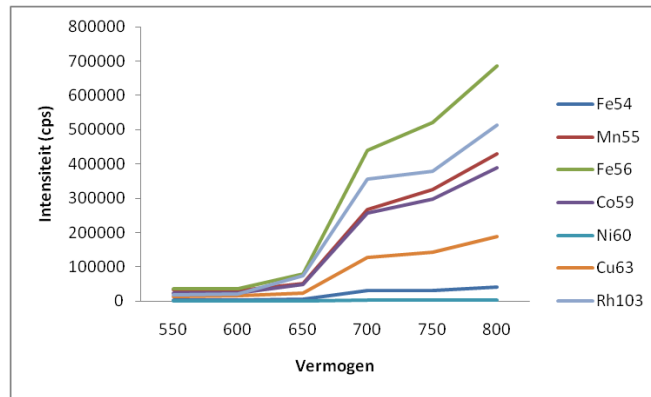
De bedoeling is de signaal/achtergrond verhouding zo groot mogelijk te houden, ten voordele van de detectielimieten. Door te werken in medium resolutie onder koud plasma condities, kan er duidelijk vastgesteld worden wat de relatieve bijdrage van de argongebaseerde interferenties zal worden aan de pieken in lage resolutie. In figuur 3.3 (links) wordt de aanwezigheid van polyatomische ionen bij verschillende vermogens weergegeven. Door het RF vermogen van het plasma te verlagen gaat de hoeveelheid argongebaseerde polyatomische ionen aanzienlijk verminderd worden. In de figuur 3.3 (rechts) is te zien dat de signaal/achtergrond verhouding bijgevolg groter wordt naarmate het plasma kouder wordt.



Figuur 3.3: Invloed op de interferenties

3.2.4 Gemeten signalen bij verschillende RF vermogens

In volgende figuur zijn de intensiteiten (counts per second) bij de verschillende vermogens uitgezet. Het aantal counts per second is het aantal pulsen die de detector 'telt' per seconde. Het is de bedoeling dit zo hoog mogelijk te houden. Het spreekt voor zich dat betere statistische waarden verkregen wordt bij een hogere telling. In figuur 3.4 zijn deze waarden uitgezet volgens RF vermogen.



Figuur 3.4: Gemeten signalen bij verschillende RF vermogens

Er is duidelijk te zien dat de intensiteit stijgt volgens toenemende vermogens doordat meer ionen in een warmer plasma gegenereerd worden. Opmerkelijk is de significante stijging bij de overgang van 650W naar 700W. Waarschijnlijk is dit een drempelpunt waarbij ionisatie makkelijker optreedt.

3.3 Detectielimieten

3.3.1 Instellingen ICP-MS

Interferenties hebben een zeer grote invloed op detectielimieten. Vandaar dat er werd gekozen voor een RF vermogen van 550W en lage resolutie voor het gebruik van koud plasma. Deze vertoont de beste signaal/achtergrond verhouding. Als warm plasma werd gekozen voor 1250W en medium resolutie.

Het verstuiervgasdebiet en extractielens (*) (zie tabel 3.2) moeten ook dagelijks geoptimaliseerd worden voor lithium, indium en uranium (quasi uitersten).

Tabel 3.2: Instellingen ICP-MS

Instelling	Koud Plasma	Warm Plasma
Resolutie	Laag - 300	Medium - 4000
Plasma vermogen (Watt)	550	1250
X-positie toorts (mm)	-0,1	-0,1
Y-positie toorts (mm)	0,5	0,5
Z-positie toorts (mm)	0,5	-0,9
Draaggasdebiet (l/min)	0,7	0,7
Koelgasdebiet (l/min)	16	16
Verstuiervgasdebiet (*) (l/min)	1,1	1,1
Extractielens (*) (V)	-2000	-2000
Focus (V)	-1700	-1700

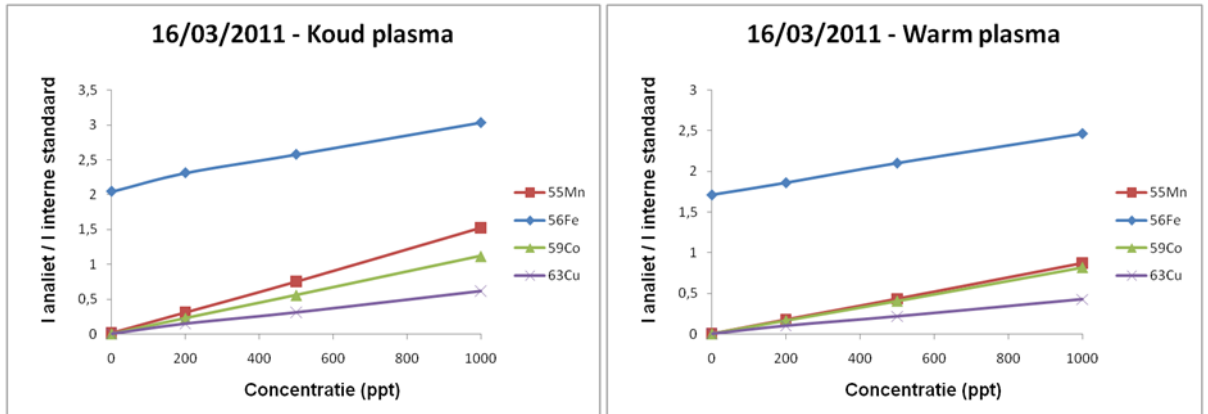
Het enige verschil (buiten het vermogen) is de Z-positie van de toorts. Bij 550W zijn de afmetingen van het plasma kleiner, waardoor de toorts dichter bij de interface geplaatst wordt (toename op z-as). Bij 1250W wordt de toorts verder weg geplaatst door het grotere plasma.

3.3.2 Kalibratiecurves

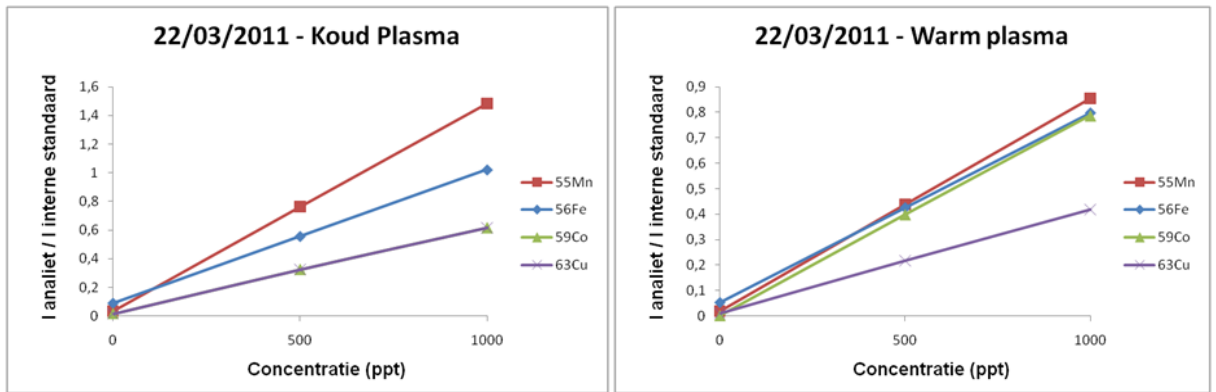
Detectielimieten worden berekend uit opgestelde kalibratiecurves. Om kalibratiecurves te bepalen worden enkele standaardoplossingen aangemaakt die de te analyseren elementen bevatten met gekende concentraties. Zo zijn 3 oplossingen aangemaakt die respectievelijk 200, 500 en 1000 ppt bevatten van ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co en ^{63}Cu . Aan deze standaarden is bovendien een gelijke hoeveelheid interne standaard toegevoegd (^{103}Rh) om de matrixeffecten te onderdrukken.

Deze kalibratiecurve is opgesteld zodanig dat in de ordinaat de verhouding staat tussen de analietsignalen en de signalen voor de interne standaard. Wanneer keer op keer hetzelfde staal gemeten wordt, gaan variaties optreden in de gevoeligheid van het toestel. Hierdoor gaat het signaal lichtjes op en neer springen. Indien de interne standaard zich op een gelijkaardige manier gedraagt als het analiet, zal dit signaal in dezelfde mate op en neer springen. De verhouding van deze twee signalen zal dus constant blijven.

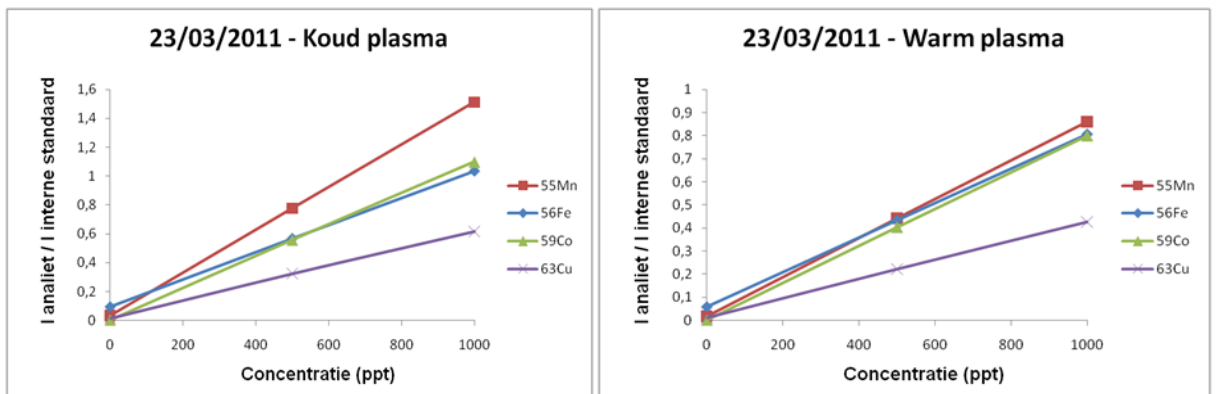
Tijdens meting 16/03/2011 (zie figuur 3.5) blijkt een opmerkelijke kalibratiecurve te zijn bekomen voor ^{56}Fe . De reden hiervoor is de te hoge hoeveelheid ijzer aanwezig in de oplossing. De waarden voor ^{56}Fe zijn dan ook weggelaten bij de resultaten (zie tabel 3). Bij zowel 22/03/2011 als 23/03/2011 (figuren 3.6 en 3.7) is echter geen 200 ppt standaardoplossing in de kalibratiecurve opgenomen, ook hier door afwijkende waarden. Het is dan ook beter ze niet op te nemen in de berekening van de detectielimieten, daar ze deze beïnvloedt in negatieve zin.



Figuur 3.5: Kalibratiecurves metingen 16/03/2011



Figuur 3.6: Kalibratiecurves metingen 22/03/2011



Figuur 3.7: Kalibratiecurves metingen 23/03/2011

3.3.3 Statistische verwerking resultaat

Detectielimieten geven de laagste concentratie weer, waarvoor een signaal verkregen wordt dat significant van de blanco verschilt. Ze kunnen op twee verschillende manieren berekend worden uit de kalibratiecurves. Als detectielimiet kan zowel de limit of detection (LOD) of de limit of quantitation (LOQ) gebruikt worden. De LOD is de meest voor de hand liggende en wordt berekend volgens:

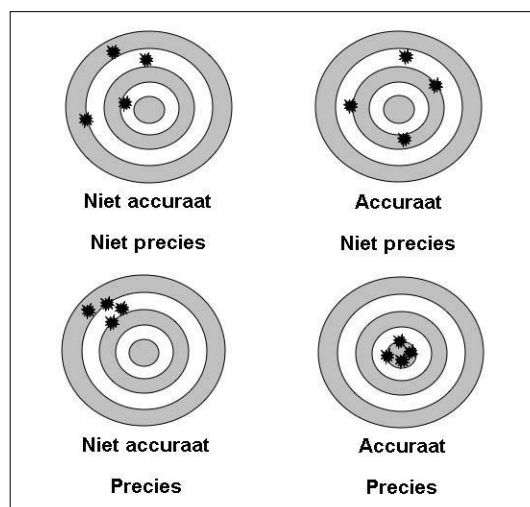
$$\text{LOD} = |\text{concentratie standaard}| + 3 \times \text{standaardafwijking blankosignaal}$$

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

$$\text{LOQ} = |\text{concentratie standaard}| + 10 \times \text{standaardafwijking blankosignaal}$$

De standaardafwijking wordt verkregen door een blanco oplossing enkele maal achtereenvolgens te meten en hiervan de gemiddelden van de concentraties te berekenen. Nadien worden op deze gemiddelden de standaardafwijkingen bepaald.

Een Pearson-correlatiecoëfficiënt wordt berekend om de sterkte van de lineaire samenhang tussen de grootheden van de kalibratiecurves te meten. Deze waarde benadert best 1, aangezien er dan een lineair verband is tussen beide variabelen. Ook accuratesse en precisie zijn belangrijke begrippen bij de interpretatie van resultaten. Accuratesse is de graad van overeenkomst tussen de gemeten concentratie en de werkelijke concentratie. Ze geeft het verschil aan in welke mate de gevonden waarde afwijkt van hetgeen verwacht wordt (negatief voor een lagere waarde, positief voor een hogere waarde). De precisie daarentegen is de graad van overeenkomst tussen herhaalde metingen van dezelfde concentratie. Ze geeft dus een maat voor de reproduceerbaarheid of herhaalbaarheid van de analyse. Zie figuur 3.8 voor het verschil tussen beide statistische parameters.



Figuur 3.8: Accuratesse en precisie

3.3.4 Resultaten

Tabel 3.3: Resultaten

16/03/2011 - KOUD (550W) - LAGE RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		6,2	72,0	3,9	35,5
LOQ (ppt)		7,4	175,6	11,8	93,7
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99998	0,99688	0,99999	0,99921
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	1,04	0,40	1,09	4,52
	Bij 40 pg/ml	4,24	26,06	11,30	37,80
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	1,39	1,55	1,1	0,95
	Bij 40 pg/ml	5,72	5,11	7,72	7,69
16/03/2011 - WARM (1250W) - MEDIUM RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		2,4	130,2	3,7	35,6
LOQ (ppt)		4,2	209,0	9,5	93,2
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99998	0,99966	0,99998	0,99918
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	1,31	10,78	0,47	2,66
	Bij 40 pg/ml	6,27	213,00	0,67	22,58
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	0,75	3,38	0,42	1,03
	Bij 40 pg/ml	0,54	13,34	0,65	2,19
22/03/2011 - KOUD (550W) - LAGE RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		4,2	24,7	4,5	11,7
LOQ (ppt)		9,7	56,3	6,2	36,4
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99996	0,99677	0,99850	0,99976
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	6,32	4,93	6,62	2,73
	Bij 40 pg/ml	-33,81	66,70	5,79	-12,60
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	1,38	1,44	1,04	0,94
	Bij 40 pg/ml	5,52	2,81	4,09	7,36
22/03/2011 - WARM (1250W) - MEDIUM RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		4,1	12,4	3,8	13,2
LOQ (ppt)		8,1	20,1	5,4	41,7
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99995	0,99636	0,99861	0,99990
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	3,70	-1,70	1,80	2,64
	Bij 40 pg/ml	-39,63	-28,48	-43,08	-9,92
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	0,54	0,5	0,56	0,39
	Bij 40 pg/ml	2,94	6,68	2,31	1,57
23/03/2011 - KOUD (550W)- LAGE RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		5,0	31,4	4,0	23,4
LOQ (ppt)		9,9	78,6	6,0	72,8
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99996	0,99695	0,99887	0,99979
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	3,94	3,69	5,74	4,51
	Bij 40 pg/ml	-37,52	74,23	3,63	-9,55
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	0,82	2,07	1,08	2,01
	Bij 40 pg/ml	10,75	6,33	2,75	9,95
23/03/2011 - WARM (1250W) - MEDIUM RESOLUTIE		⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶³ Cu
LOD (ppt)		6,0	36,6	2,8	32,9
LOQ (ppt)		14,7	120,2	3,6	103,7
Pearson - correlatiecoëfficiënt		0,99995	0,99604	0,99862	0,99991
Accuratesse (%)	Bij 400 pg/ml	3,86	2,73	4,69	2,20
	Bij 40 pg/ml	-35,43	65,71	6,70	-12,60
Precisie (%)	Bij 400 pg/ml	0,48	1	0,36	0,68
	Bij 40 pg/ml	2,46	1,95	2,28	1,82

De resultatentabel geeft de verschillende resultaten weer bij 3 verschillende dagen. De eerste dag (16/03/2011) werden metingen uitgevoerd met blanco's die een te hoog ijzergehalte bevatten. Deze metingen worden dus niet gebruikt om vergelijkingen mee te maken.

Vergelijking van de detectielimieten geeft aan dat er geen significant verschil zit tussen het gebruik van koud plasma en warm plasma. Ook omdat hier in laag ppt-gebied gewerkt wordt kan een klein verschil al snel optreden. Net zoals bij de detectielimieten is bij de Pearson-correlatiecoëfficiënt en accuratesse geen opmerkelijk verschil te zien. Enkel bij de precisie blijkt dat een warm plasma betere resultaten oplevert dan een koud plasma. Eén enkele uitschieter (ijzer, 22/03/2011) wordt dan ook als uitschieter beschouwd. Meer reproduceerbare resultaten worden dus bekomen bij warme plasma condities.

Deze interpretatie van de resultaten kan dan ook moeilijk de beste conditie van het plasma naar voor schuiven. Daarom moet worden verder gezien naar andere factoren die de analyses beïnvloeden. Een eerste voorbeeld daarvan is het herhaaldelijk uitvallen van het 'Element 2' instrument bij het gebruik van koud plasma. Omdat veel tijd verloren gaat bij het herhaaldelijk opstarten, verliest men ook veel tijd bij de analyses. Het toestel wordt ook telkens opgestart bij een RF vermogen van 1100W. Het telkens aanpassen naar koud plasma vraagt ook tijd.

Al bij al kan dus gesteld worden dat warm plasma nog steeds interessanter lijkt voor de analyse van de radionucliden ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni .

Hoofdstuk 4: Algemeen besluit

Tijdens deze beperkte tijd van stage bij het SCK•CEN zijn toch enkele belangrijke vaststellingen gedaan.

Een eerste vaststelling is het belang van de staalvoorbereiding bij analyses in het ppb- en ppt-gebied. De minste contaminatie kan een analyse zeer sterk beïnvloeden, waardoor kalibratiecurves en detectielimieten afwijken van de werkelijke waarden.

Bij de optimalisatie van het koud plasma blijkt een RF vermogen van 550W het meest geschikt bij het gebruik van koud plasma. De interferenties beperken zich hier tot een minimum, met betere detectielimieten tot gevolg. Vergelijking van deze detectielimieten met deze van een warm plasma van 1250W levert gelijkaardige resultaten op. Ook de Pearson-correlatiecoëfficiënten en accuratesses liggen in de buurt van die van het warm plasma.

Opmerkelijk is dat bij het 'Element 2' instrument een koud plasma van 550W zich zeer onstabiel gedraagt, waardoor het toestel kan uitvallen. Telkens het toestel opnieuw opstarten voor analyses vergt kostbare tijd. Verder blijken de verhoudingen CeO/Ce en Ba⁺⁺/Ba hogere waarden aan te nemen dan bij warmere plasma's. Dit leidt tot meer achtergrondverstoring. Ook de reproduceerbaarheid is minder goed.

Het afwegen van deze voor- en nadelen leidt tot de conclusie dat warm plasma makkelijker is in gebruik voor de detectie van de radionucliden ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni en ⁶³Ni. Aan deze interessante conclusie kan echter in de toekomst nog verder gewerkt worden. Nog betere kalibratiecurves en aanpassing van enkele factoren (RF vermogen, optimalisatie, oplossingen, ...) moet het mogelijk maken om tot betere resultaten te komen.

REFERENTIELIJST

- [1] Wijnen M., *Vorbereidende studie van de koud plasma modus van een ICP-QMS voor de bepaling van ^{55}Fe , ^{59}Ni en ^{63}Ni* , Artesis Hogeschool Antwerpen, 2009.
- [2] Vanhaecke F., *Cursus Anorganische Massaspectrometrie*, 2000, Universiteit Gent.
- [3] *Inductief Gekoppelde Plasma Massa Spectrometrie*, Katholieke Universiteit Leuven, <http://www.chem.kuleuven.ac.be/research/LPAC/pdf/ICP_MS.pdf>, [Geraadpleegd 23/02/2011].
- [4] Rouessac F., Rouessac A., *Chemical Analysis*, Wiley, Le Mans, France, 2007.
- [5] De Prins M., *Studie van interferenties bij de analyse van kritische radionucliden in radioactief afval met SF-ICP-MS*, Artesis Hogeschool Antwerpen, 2009.
- [6] Thomas R., *Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners*, CRC Press, Londen, Verenigd Koninkrijk, 2008.
- [7] Thermo Fisher Scientific, *Element 2 High Resolution ICP-MS: Hardware*, Powerpoint-file, [Geraadpleegd 16/03/2011].
- [8] Verstuiver, [WEBPAGINA], <<http://www.precisionglassblowing.com/catalog/images/500-70QD.jpg>>, [Geraadpleegd 28/02/2011].
- [9] Verstuiverkamer, [WEBPAGINA] <<http://las.perkinelmer.co.uk/ProductCatalogTrack/Templates/EnlargeImgPopUp.aspx?ImagePath=%2fContent%2fImages%2flargeImages%2fN8122188.jpg&AltText=N8122188.jpg>>, [Geraadpleegd 28/02/2011].
- [10] Van Lierde V., *Evaluatie van capillaire elektroforese gekoppeld aan inductief gekoppeld plasma sector veld massaspectrometrie voor biomedische toepassingen*, Universiteit Gent, 2007.
- [11] Balcaen L., *Bulk- en puntanalyse van materialen uit de beeldvormende industrie via ICP-massaspectrometrie*, Universiteit Gent, 2005.
- [12] Rogiers P., *Spoorelementanalyse van metallische objecten van de archeologische site Ed-Dur (VAE, Umm Al-Qaiwain) middels ICP-massaspectrometrie*, Universiteit Gent, 2006.
- [13] Thermo Fisher Scientific, *Element 2 High Resolution ICP-MS: Hardware*, Powerpoint-file, [Geraadpleegd 16/03/2011].

- [14] Omgekeerde Nier-Johnson massaspectrometer, [WEBPAGINA],
<<http://home.postech.ac.kr/~livesi/research/img/fab1.JPG>>, [Geraadpleegd op 31/03/2011].
- [15] Precisie & accuratesse, [WEBPAGINA],
<http://celebrating200years.noaa.gov/magazine/tct/accuracy_vs_precision_556.jpg>, [Geraadpleegd op 24/03/2011]

