

NILU: TR 3 /2000  
REFERANSE: Q-303  
DATO: JANUAR 2000  
ISBN: 82-425-1152-7

**Studie av induktivt koplet  
plasma massespektrometri  
med ultralydforstøver**  
**Hovedfagsoppgave i analytisk kjemi**

**Ahmad Zahoor**



## Forord

Hovedfagsoppgaven ble gjennomført i perioden mars 1998 – oktober 1999 ved Norsk institutt for luftforskning (NILU), Kjeller.

Dr. Oddvar Røyset, NILU, har vært ekstern veileder, mens oppgaven å være veileder ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo ble på beste vis utført av 1. amanuensis Grethe Wibetoe. Jeg vil benytte anledningen til å takke Grethe, som formidlet denne interessante oppgaven til meg, og som kom med mange gode råd og tips både for det praktiske arbeidet og under skrivingen. Jeg er også stor takk skyldig overfor Oddvar som har vært en engasjert veileder gjennom hele arbeidet.

Jeg vil benytte muligheten til også å takke seniorforsker dr. scient. Per Varskog, IFE, for å ha brakt til veie prøver for Tc-analyser, samt for oppslutting av disse prøvene.

Videre takker jeg Marit Vadset og Katrine Aspmo, som alltid var der for å hjelpe meg når det var nødvendig. En spesiell takk til Katrine for samarbeid og best mulig opplegg for det praktiske arbeidet, enda det til tider kunne være ganske hektisk. Takk også til Finn Bjørklid og Kirsten Gram ved tegnekontoret som alltid var villige til å hjelpe meg ved behov, og til May som mang en gang måtte overbringe beskjed.

Jeg vil takke Torunn Berg, Katrine Aspmo, Rita Hvistendahl og Hans Tjernshaugen for korrekturlesing av oppgaven, og for mange nyttige tips og råd i forbindelse med skrivingen.

Til slutt vil jeg takke alle NILUister, og spesielt ansatte ved avdeling for kjemisk analyse, som gjorde det mulig for meg å utføre denne oppgaven i særdeles hyggelige omgivelser.

Takk til trykkeriet ved NILU som velvillig trykket oppgaven.

Kjeller, oktober 1999

***Zahoor Ahmad***



**Liste over forkortelser anvendt i denne oppgaven:**

<b>BEC</b> =	Bakgrunnsekvivalent konsentrasjon
<b>cps</b> =	antall tellinger per sekund
<b>DL</b> =	Deteksjonsgrense
<b>ETV</b> =	Elektrotermisk fordampning
<b>ICP-AES</b> =	Induktivt koplet plasma atomemisjonsspektroskopi
<b>ICP-MS</b> =	Induktivt koplet plasma massespektrometri
<b>IFE</b> =	Institutt for energi teknikk
<b>MES</b> =	Multielement Standard
<b>NILU</b> =	Norsk institutt for luftforskning
<b>PN</b> =	Pneumatisk forstøver
<b>USN</b> =	Ultralydforstøver



# Innhold

	Side
<b>Forord</b> .....	<b>1</b>
<b>Innhold</b> .....	<b>5</b>
<b>Sammendrag</b> .....	<b>7</b>
<b>Summary</b> .....	<b>9</b>
<b>1 Innledning</b> .....	<b>11</b>
1.1 Mål og bakgrunn .....	11
1.2 Bestemmelse av spor- og ultraspormetaller .....	12
1.3 Utslipp av tungmetaller .....	12
1.4 Technetium – <sup>99</sup> Tc.....	12
1.4.1 Fysikalske, kjemiske og biologiske egenskaper.....	12
1.4.2 Utslipp .....	13
1.4.3. Bestemmelse av <sup>99</sup> Tc.....	13
1.5 Prøveopparbeidelse .....	13
1.6 Analysemetoder.....	14
1.6.1 Innføring av analytt .....	14
1.6.2 Redusert trykk i ekspansjonskammer.....	17
1.6.3 Sammenheng mellom økning i følsomhet og deteksjonsgrenser .....	18
<b>2 Eksperimentelt</b> .....	<b>19</b>
2.1 Instrumentering .....	19
2.2 Prøveintroduksjon og Instrumentelle parametre .....	22
2.3 Generelt laboratorieutstyr.....	22
2.4 Kjemikalier.....	22
<b>3 Prosedyrer</b> .....	<b>24</b>
3.1 Syrevask av plast- og glassutstyr.....	24
3.2 Vaskeprosedyrer for koner og torch.....	24
3.3 Standarder .....	24
3.3.1 Multielement standarder for kalibrering.....	24
3.3.2 Testløsning for Rb og Sr-oksider.....	25
3.4 Prøvepreparering .....	25
3.5 Analysemetode .....	25
3.5.1 Kalibrering og optimalisering av ICP-MS.....	26
3.6 Kvalitetssikring, rådata og journalføring .....	26
<b>4 Resultater og diskusjon</b> .....	<b>27</b>
4.1 Studie av parametre som påvirker følsomheten .....	27
4.1.1 Hastighet på forstøvergassen.....	27
4.1.2 Prøvens opptakshastighet .....	30
4.1.3 Reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret .....	34
4.2 Carry-over og utvaskingtid.....	37
4.3 Bakgrunnsekvivalente konsentrasjoner .....	38
4.4 Beregning av deteksjonsgrenser.....	41
4.5 Anvendelse av ultralydforstøver for reelle prøver .....	44

4.6	Bestemmelse av metaller i nedbørprøver .....	44
4.6.1	Kommentarer til analyseresultater .....	45
4.7	Bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$ i tangprøver .....	48
4.7.1	Formeler for bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$ .....	48
4.7.2	Interferenser ved bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$ .....	49
4.7.2	Data for $^{99}\text{Tc}$ .....	52
4.7.3	Kritisk nivå av $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ved bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$ .....	54
<b>5</b>	<b>Konklusjon</b> .....	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>Videre arbeid</b> .....	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Referanser</b> .....	<b>60</b>
	<b>Vedlegg A</b> .....	<b>63</b>
	<b>Vedlegg B</b> .....	<b>67</b>
	<b>Vedlegg C</b> .....	<b>73</b>
	<b>Vedlegg D</b> .....	<b>85</b>



## Sammendrag

Målet med oppgaven var å utvikle en analysemetode for induktivt koplet plasma massespektrometri hvor ved man kan oppnå deteksjonsgrenser på 0,01 – 0,1 pg/ml for en del tungmetaller av miljømessig interesse. For å oppnå dette målet ble det benyttet ultralydforstøver (USN) som prøve-introduksjonsenhet og en ekstra pumpe for reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret. Dette ble studert på et Fisons Plasma Quad 2+ instrument.

Forskjellige analyse parametre for ultralydforstøver ble studert med hensyn til deres effekt på følsomhet. Dette omfattet hastighet på forstøvergassen, utvaskingtid og opptakshastigheten av analytt. Effekt på følsomheten av disse parametre ved reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret ble også undersøkt.

Økning i følsomhet som skyldtes ultralydforstøver var antatt å være minst 10 ganger. Dette viste seg å være i god overensstemmelse med resultatet oppnådd. I dette arbeidet var økning i følsomheten ved anvendelse av ultralydforstøver 10 ganger eller bedre. Det viste seg at følsomheten var sterkt avhengig av hastighet på forstøvergassen.

Tidligere arbeid har vist at reduksjon av trykket i interface mellom sampler kon og skimmer kon, kan gi en økning i følsomhet på en faktor ca. 4 (Chiappini *et al*, 1996). Selv om en oppnådde stort sett de samme driftsbetingelser som i spesifikasjonen fra leverandør av et kommersielt tilgjengelig redusert trykk-interface, viste det seg at økning i følsomhet for de fleste grunnstoffer bare var på en faktor 1,5 – 2. For visse grunnstoffer ble likevel registrert en høyere økning i følsomhet, f. eks. for Zn ble det registrert en økning på faktor 4 i følsomhet. Trykket var imidlertid ikke konstant over tid, og dermed forårsaket ustabilitet i systemet. Alternativet med redusert trykk i ekspansjonskammeret kunne derfor ikke anvendes i det videre praktiske arbeidet.

Bakgrunnsekvivalente konsentrasjoner (BEC-verdier) for de fleste grunnstoffer ble undersøkt med henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver. På grunnlag av disse BEC-verdiene ble det utregnet deteksjonsgrenser (DL-verdier) for begge forstøvere, og resultatene ble sammenliknet. Reduksjon i deteksjonsgrenser ved bruk av ultralydforstøver for mange grunnstoffer var 3 ganger eller mer sammenliknet med pneumatisk forstøver.

Metoden ble anvendt på nedbørprøver, hvor resultatene ble sammenliknet med NILUs verdier oppnådd ved bruk av pneumatisk forstøver. Resultater for de fleste grunnstoffer var i god overensstemmelse. Grunnstoffer med konsentrasjoner i område 0,1 – 1 pg/ml ga negative verdier for pneumatisk forstøver, siden konsentrasjonsnivået er under deteksjonsgrense for forstøveren. Ultralydforstøver ga derimot positive verdier ved bestemmelse av grunnstoffer i konsentrasjonsområde 0,1 – 1 pg/ml.

Metoden ble også anvendt for bestemmelse av Technetium ( $^{99}\text{Tc}$ ) i tangprøver etter oppslutting. Resultatene for  $^{99}\text{Tc}$  var i god overensstemmelse med de foreløpige verdier oppgitt i en internasjonal interkalibrering (Workshop Technetium – 98).

Metoden har gode muligheter for videre utvikling slik at den kan benyttes for bestemmelse av grunnstoffer i konsentrasjonsområdet 0,1 – 1 pg/ml.

**Stikkord:** Induktivt koplet plasma massespektrometri, ultralydforstøver, redusert trykk-interface, sporelementer, deteksjonsgrenser i område 0,01 – 0,1 pg/ml, technetium.

## Summary

The objective of this work was the development of an analytical method to achieve detection limits of 0,01 – 0,1 fg/ml for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the determination of heavy metals of environmental interest. To achieve this goal an ultrasonic nebulizer (USN) and a reduced pressure–interface were studied on a Fisons Plasma Quad 2+ instrument.

Different analytical parameters such as the nebulizer flow, wash–out time and the sample uptake rate for the ultrasonic nebulizer were studied. Dependence of the sensitivity on these parameters and the pressure in the expansion chamber were also investigated.

Increase in the sensitivity due to ultrasonic nebulizer has been expected to be a factor of at least 10. This expectation was in good agreement with the result obtained. Increase in the sensitivity due to use of ultrasonic nebulizer in this work was always 10 or better. Though, the sensitivity was very dependent on nebulizer flow.

Earlier work has proved that pressure reduction in the interface between sampler cone and skimmer cone, leads to an increase in the sensitivity of a factor about 4 (Chiappini *et al*, 1996). Even though the conditions specified by the producer of one commercially available reduced pressure interface were almost achieved, the increase in the sensitivity was not more than a factor 1,5 – 2 for most elements. Though, for certain elements there was a higher enlargement. For example Zn showed an increase in the sensitivity of about a factor 4. The pressure in the expansion chamber was not stable over time and this alternative was therefore not further investigated.

Furthermore background equivalent concentrations (BEC–values) for most elements were studied by use of both ultrasonic and pneumatic nebulizer. Detection limits (DL–values), based on the BEC–values acquired, were also calculated for both nebulizers, and the values were compared. Reduction in the detection limits obtained by use of ultrasonic nebulizer for many elements was 3 times or more compared to pneumatic nebulizer.

The method was applied to rainwater samples, and the results were compared to values achieved by Norwegian Institute for Air Research (NILU) by use of a pneumatic nebulizer. The results obtained by use of both pneumatic and ultrasonic nebulizer for many elements were in good agreement. Negative values were obtained for elements at a concentration level of 0,1 – 1,0 pg/ml by use of pneumatic nebulizer, since the concentration level is beyond the detection limit for this nebulizer. On the other hand, positive values were obtained with ultrasonic nebulizer for determination of elements at a concentration level of 0,1 – 1,0 pg/ml.

The method was furthermore applied to the determination of Technetium (<sup>99</sup>Tc) in samples of seaweed after digestion, and the results obtained were in good

agreement with the so far values presented in an international intercalibration (Workshop Technetium – 98).

There are good possibilities regarding further development of the method, so that the method can be used for determination of elements in the concentration range 0,1 – 1,0 pg/ml.

**Keywords:** Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ultrasonic nebulizer, high vacuum interface, trace elements, femtogram range and technetium.

# Studie av induktivt koplet plasma massespektrometri med ultralydforstøver

## Hovedfagsoppgave i analytisk kjemi

### 1 Innledning

#### 1.1 Mål og bakgrunn

Formålet med oppgaven var å utvikle en analysemetode for induktivt koplet plasma massespektrometri (ICP-MS) hvor ved man kan oppnå deteksjonsgrenser på 0,01 – 0,1 pg/ml for en del tungmetaller av miljømessig interesse. Det tenkes å analyseres først og fremst vandige prøver med denne teknikken, og helst uten noen form for oppkonsentrering av analyttene.

ICP-MS er for tiden den mest følsomme teknikken innen uorganisk sporelement analyse. ICP-MS, basert på kvadropol, brukes for rutinemessige analyser i stor grad, hvor deteksjonsgrensene for de fleste grunnstoffer ligger mellom 1 – 100 pg/ml, men også deteksjonsgrenser ned mot 0,1 pg/ml er mulig for visse grunnstoffer. Disse deteksjonsgrensene er i en del tilfeller for høye til å kunne fremskaffe reelle data for en rekke tungmetaller av miljømessig interesse. Dette gjelder særlig for V, Cr, Fe, Ni, Co, As, Se, Mo, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, U i vandige prøver som nedbør, overflatevann og grunnvann.

Det er mulig å anvende dobbelt-fokuserende ICP-MS, også kalt høy oppløselig ICP-MS (HR-ICP-MS), ved bestemmelse av disse grunnstoffene, og man oppnår da enda lavere deteksjonsgrenser. Deteksjonsgrenser for mange grunnstoffer er i området 1 – 100 fg/ml (Yamasaki *et al*, 1994). Et HR-ICP-MS instrument er imidlertid ganske dyr i forhold til kvadropol-instrument. Det har derfor vært lite brukt for rutinemessige analyser.

Videre har det vist seg at ICP-MS også er et reelt alternativ til radiokjemiske metoder basert på  $\alpha$ - og  $\beta$ -telling ved måling av langlivede radionuklider i miljøprøver som Pu, Tc, m.fl. (Chiappini *et al*, 1996; Tagami *et al*, 1998)

Forsøk på å utvikle ICP-MS teknikk med økt følsomhet er gjort blant annet av Chiappini *et al* (1996) hvor det ble tatt i bruk en type av høyeffektiv pneumatisk forstøver for introduksjon av prøven, samtidig som et forbedret plasma-massespektrometer interface, kalt "S-option" fra Fisons Instruments, ble anvendt. Denne høyeffektive forstøveren, kalt Mistral av produsenten (Fisons Instruments), virker på den måten at løsningsmiddelet fordampes i et oppvarmet kammer. Overskudd av vanddampen fjernes i en kondensator, og det genereres en tørr aerosol som introduseres til plasma. Netto resultatet er at man får effektiv aerosoldannelse, transport effektiviteten av prøven øker, og løsningsmiddelet fjernes. Følgelig minker bakgrunnen og man får økning i analytt signalet. Følsomheten øker med omtrent en faktor 10 (Montaser *et al*, 1998, 173 - 175).

Med denne teknikken ble det oppnådd deteksjonsgrenser i det lave fg/ml området for aktinider, slik som U, Pu, Am (Chiappini *et al*, 1996).

## 1.2 Bestemmelse av spor- og ultraspormetaller

Spormetall og ultraspormetall bestemmelse er viktig i vitenskapelige felt som miljø, biologi, geologi, medisin, toksikologi, halvleder industrien (Jiang *et al*, 1993).

ICP-MS brukes i stort omfang for geologiske analyser. Kjerne-industrien har også anvendt ICP-MS i en årrekke. Dette skyldes at ICP-MS gir informasjon om både konsentrasjon og isotop forhold. Også i klinisk sammenheng øker interessen for ICP-MS idet mange grunnstoffer av interesse som Mn, As, Cd, Pb, Cu, og Zn i blodprøver kan bestemmes med denne teknikken. ICP-MS er videre den eneste teknikken som tilfredsstiller deteksjonskravene fra halvleder industrien (Tyler, 1997).

## 1.3 Utslipp av tungmetaller

I de senere årene har det vært en økende interesse for konsentrasjonsnivået av spor- og ultraspormetaller i vandige prøver (Yamasaki *et al*, 1994). Mange tungmetaller er tilstede i elver og innsjøer på grunn av forvitningsprosesser. Når regn eller smeltevann kommer i kontakt med jord, endres vannets innhold, og det blir tilført metallioner (Seip, 1993). Rundt 40 ultraspormetaller ble bestemt i ferskvann, og det er mulig å bestemme rundt 40 ultraspormetaller i regnvann på rutinebasis (Yamasaki *et al*, 1994).

Tungmetaller er videre tilstede i elver og innsjøer som et resultat av industrielle menneskelige aktiviteter. Tungmetaller kan ikke nedbrytes biologisk, og blir en del av næringskjeden på forskjellige måter. Akkumulering av disse tungmetallene i det vandige miljøet kan føre til toksiske konsentrasjoner av disse grunnstoffene. De vil blant annet kunne interferere med en rekke livsviktige prosesser (Veado *et al*, 1997).

Lav er en viktig del av vegetasjon i mange økosystemer. De har stor evne til å akkumulere og lagre metallioner, og har blitt brukt i forbindelse med overvåking av tørr- og våtavsetning fra luft i industrielle områder og forskning om mekanismer for akkumulering av metaller (Bettinelli *et al*, 1996).

Av grunnstoffer som ble studert i dette arbeidet er det flere som er giftige i selv lave konsentrasjoner. Dette omfatter blant annet Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, As, Pb og Hg. Andre grunnstoffer som Co, Mo, Se er nødvendige for biologiske funksjoner, men samtidig toksiske. Forskjellen mellom det nødvendige daglige inntaket og den toksiske verdien kan være liten. For å forstå deres mobilitet, opptak og toksisitet, er det nødvendig med bestemmelse av disse (Jiang *et al*, 1995).

## 1.4 Technetium – 99

### 1.4.1 Fysikalske, kjemiske og biologiske egenskaper

<sup>99</sup>Tc er et langlivet radioaktivt grunnstoff. Det er en  $\beta$ -emitter ( $E_{\beta\max} = 293$  keV) med en halveringstid på 213 000 år (Brown *et al*, 1998). De viktigste oksidasjonstrinn for Tc er IV og VII. Den viktigste forbindelsen er  $\text{TcO}_4^-$ , som løst i vann gir sur løsning og er fargeløs (Kofstad, s. 396 – 397, 1992).

$^{99}\text{Tc}$  absorberes av mikroorganismer på grunn av sin høye affinitet for sulfhydryl ligander.  $^{99}\text{Tc}$  danner også komplekser med naturlig forekommende ligander som humus syrer (Jurrison *et al*, 1997). Den tas opp av sjødyr som reker, hummer, krabbe og blåskjell (Furuly, 1998). Individuelle stråledoser som skyldes konsum av sjømat fra norske havområder er lave, bl. a. på grunn av lav  $^{99}\text{Tc}$ -nivå i marin biota og den lave dosekonverteringsfaktor for  $^{99}\text{Tc}$ .

Usikkerheten om virkning av stråledoser fra  $^{99}\text{Tc}$  er likevel tilstede på grunn av manglende data og kunnskap om overføringsfaktorer for  $^{99}\text{Tc}$  i ulike biota ved likevekt, og om oppførsel av  $^{99}\text{Tc}$  i det norske marine miljø. Det er videre manglende informasjon om den norske befolknings kostholdsvaner når det gjelder sjømat. For å kunne gi et fullstendig estimat av stråledoser til mennesker og miljø fra den nåværende og fremtidige  $^{99}\text{Tc}$ -forurensning må disse spørsmålene besvares (Brown *et al*, 1998). Energidepartementet i USA har likevel satt en grense for  $^{99}\text{Tc}$  på 0,24  $\mu\text{g/L}$  for eksponering av mennesker gjennom drikkevann (Jurrison *et al*, 1997).

#### **1.4.2 Utslipp**

Tc finnes bare i spormengder i uranmalmer og dannes som fisjonsprodukt i atomreaktorer (Kofstad, s. 396, 1992). Utslipp fra atomgjenvinningsanlegget i Sellafield, Storbritannia, er sannsynligvis den viktigste årsaken til det høye innholdet av  $^{99}\text{Tc}$  målt ved den norske- og irske-kysten (Furuly, 1998). Utslipp av  $^{99}\text{Tc}$  i miljøet er også av bekymring fordi den har stor mobilitet i aerobiske miljøer i form av  $\text{TcO}_4^-$ . Det er kjent at utslipp fra Sellafield blir transportert med havstrømmer til norskekysten, og det antydes at transporttiden er på kun 2 ½ år (Brown *et al*, 1998).

#### **1.4.3 Bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$**

$^{99}\text{Tc}$  bestemmes vanligvis ved  $\beta$ -telling, men i den siste tiden har man også anvendt ICP-MS for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  (Tagami *et al*, 1998). Ved bruk av ICP-MS instrument med kvadropol er det imidlertid behov for økt følsomhet for å kunne bestemme  $^{99}\text{Tc}$  i miljøprøver. For å øke følsomheten kan man benytte ultralydforstøver eller en annen høyeffektiv forstøver. Det er også mulig å anvende elektrotermisk fordampning for dette formålet. Ved bruk av ultralydforstøver eller andre høyeffektive forstøvere vil det i en del tilfeller være nødvendig med separasjon av  $^{99}\text{Tc}$  fra matriks. Behovet for separasjon vil øke med synkende konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$ .

### **1.5 Prøveopparbeidelse**

Prøveopparbeidelse er avhengig av flere faktorer, blant annet prøvemateriale og analytt. Videre er det også av betydning hvilken analysemetode og analyseteknikk man velger. Ved anvendelse av ICP-MS er det vanligvis nødvendig at prøven er i løsningsform og dette benyttes i de fleste tilfeller ved analyse av tungmetaller i miljøprøver.

Det er dog mulig å introdusere prøven i fast form, og det finnes forskjellige teknikker for det. For å innføre prøven i fast form benyttes gjerne elektrotermisk grafittovn som introduksjonsenhet. Prøven kan også innføres

ved forstøvning og/eller partikkeldannelse ved hjelp av gnist. Argon brukes som bæregass for å føre prøven inn i plasma. Det er også mulig å innføre prøven i fast form ved å bestråle med laser og forstøve en del av prøven, som føres ved hjelp av argon bæregass inn i plasma hvor atomisasjon og ionisasjon finner sted (Montaser *et al*, s. 185 – 194, 1998). Prøven kan også innføres i form av suspensjon ved hjelp av elektrotermisk fordampning (Montaser *et al*, s. 219, 1998).

## 1.6 Analysemetoder

ICP–AES oppfyller deteksjonskravene ved bestemmelse av grunnstoffer i konsentrasjonsområdet 0,1 µg og oppover. Senking i deteksjonsgrenser ved utvikling av aksial ICP–AES har gjort det mulig å utføre analyser til en rimelig pris i mange tilfeller. Den aksielle ICP–AES har forbedret deteksjonsgrenser på en faktor 5 – 20 i forhold til den vanlige radielle ICP–AES instrumentet. Deteksjonsgrenser for de fleste metaller med aksial ICP–AES er i område 0,1 – 10 ng/ml. Dette gjør det mulig å bruke denne analyseteknikken for rutinemessige analyser av metaller i miljøprøver (Tyler, 1997).

Mange av de miljømessig interessante tungmetaller, ligger gjerne i konsentrasjons området 1,0 ng/ml og nedover. For å oppnå dette målet kunne det tenkes at en kunne benytte metoden av instrumentell nøytronaktiverings analyse, hvor deteksjonsgrenser for mange grunnstoffer, og spesielt tungmetaller, er sammenlignbare med ICP–MS (Veado *et al*, 1997). En ulempe ved denne metoden ifølge Skoog *et al* (1992) er at den krever forholdsvis dyrt utstyr og er tidkrevende.

ICP–MS er derfor velegnet både med hensyn til de lave konsentrasjoner av tungmetaller og tidsforbruk per prøve. Selv om det er nødvendig å investere en stor sum for anskaffelse av instrumentet, kan det lønne seg i det lange løp, idet man kan spare betydelige utgifter i forbindelse med tidsforbruket per prøve.

Følsomheten av ICP–MS har dessuten hele tiden økt, og dagens systemer er mer enn 30 ganger mer følsomme enn de første kommersielle instrumentene, samtidig som bakgrunnsnivået har gått ned med en faktor på 10. Disse forbedringene har resultert i at deteksjonsgrensene er redusert (Denoyer *et al*, 1999).

### 1.6.1 Innføring av analytt

Det er mulig å anvende elektrotermisk grafittovn som prøveintroduksjons-system ved analyse av tungmetaller. Dette vil gjøre det mulig å senke deteksjonsgrensene ned til noen få femtogram. Elektrotermisk fordampning (ETV) som prøveinnføring er imidlertid vanskelig å anvende siden den introduserer mange problemer som reproduserbarhet og memory effekter (Chiappini *et al*, 1996). Av den grunn brukes teknikken sjelden for rutinemessige analyser. Andre ulemper ved bruk av ETV for prøveinnføring i ICP–MS ifølge Houk *et al* (1992) er følgende:



- Analyse tar lengre tid og er avhengig av antall grunnstoffer som skal bestemmes
- Signifikant reduksjon i følsomhet ved bestemmelse av flere grunnstoffer samtidig ved bruk av "peak-jump" eller sveip-metoden i forhold til "Single Mass Monitoring"
- Komplisert utstyr

De fleste prøver som analyseres på ICP-MS er ofte i løsningsform og innføres via en forstøver i form av aerosol. Den mest anvendte forstøver for introduksjon av prøven i ICP-MS er sannsynligvis den enkle glasskonsentriske forstøveren fra Meinhard. ICP-MS instrumenter med pneumatisk forstøvere brukes mye (Jarvis *et al*, 1992, s. 58 – 59). Dette skyldes at pneumatisk forstøvere har bra presisjon og lite memoryeffekter (Thomas *et al*, 1989). Bruk av pneumatisk forstøver med ICP-MS oppfyller de generelle kravene til deteksjonsgrenser og presisjon ved analyse av prøver. ICP-MS instrument med pneumatisk forstøver har god nøyaktighet og gir gode resultater for rutinemessige analyser (Bettinelli *et al*, 1996).

Ultralydforstøver ble tatt i bruk så tidlig som i 1977 for innføring av analytt i ICP. Kommersielt ble den tilgjengelig for noen år siden. Dette skyldtes sannsynligvis det faktumet at ultralydforstøver hadde ry for å kunne anvendes kun på veldig rene prøver. I dag, som en følge av utvikling er det slik at ultralydforstøver gir minst ti ganger økning i følsomhet på reelle prøver (Thomas *et al*, 1989).

I en ultralydforstøver blir væsken som skal forstøves påført en piezoelektrisk *transducer* (omformer elektrisk energi til lydbølge energi). Denne transduceren arbeider ved en frekvens på mellom 0,2 – 10 Mhz (Jarvis *et al*, s. 67, 1992). Transduceren blir plassert slik at den står vinkelrett på grensesnittet mellom gassen og væsken som skal omdannes til aerosol. Ved overføring av lydbølge energi produseres trykk på grunn av partikkelbevegelse, og dermed skjer aerosol dannelse (Thomas *et al*, 1989).

Effektiviteten av aerosol dannelse er uavhengig av hastigheten på forstøvergassen, og høyere enn ved bruk av pneumatisk forstøver. Dette gjør det mulig å innføre analytt i plasma ved en lavere hastighet for forstøvergassen når man anvender ultralydforstøver. Hastigheten på forstøvergassen er lavere enn for pneumatisk forstøver og fører til en økning i følsomhet og reduksjon i deteksjonsgrenser, idet analyttene har en lengre oppholdstid i plasma (Jarvis *et al*, s. 67, 1992).

Effektiviteten av ultralydforstøver for aerosol dannelse er så høy at prøveløsningen må fjernes før den når plasma, ellers vil den kunne slukke plasmaet. Av den grunn er det nødvendig å innebygge en enhet som fjerner løsningen, en desolvatiseringsenhet. Dette gjøres i praksis ved å oppvarme løsningen til 140 °C, og deretter raskt avkjøle den til 0 °C. På denne måten fjernes løsningen, og det er mulig å innføre forholdsvis tørr analytt i plasma (Thomas *et al*, 1989).

Produsenter hevder at ultralydforstøvere er 20 til 50 ganger mer effektiv enn vanlig pneumatisk forstøver, og at man derfor har minst 10 ganger forbedring i deteksjon (Thomas *et al*, 1989). På grunn av økt transport av analytt per tidsenhet til plasmaet øker følsomheten, idet effektiviteten på forstøver øker fra 1 % for pneumatisk til 10 – 20 % for ultralydforstøver. Ifølge Chiappini *et al* (1996) øker følsomheten ytterligere ved å innføre tørrere analytt aerosol.

Mengden av analytt som transporteres gjennom plasma og instrumentet til detektor kan beskrives ved funksjonen:

$$f(x) = \text{målt ionestrøm i detektor (atomer/sek.)}$$

$$f(x) = C_a \times O \times E_n \times I \quad [1]$$

hvor:

- $C_a$  = Konsentrasjon av analytt (atomer/ml)  
 $O$  = Opptakshastighet av analytt med peristaltisk pumpe (ml/sek)  
 $E_n$  = Effektivitet av anvendt forstøver  
 $I$  = Ionetransmisjon gjennom plasma og instrumentet

Ved å anta at deteksjonsgrense (DL) for et grunnstoff med atomvekt 100 g/mol er 1,0 pg/ml, vil deteksjonsgrensen kunne uttrykkes slik:

Konsentrasjonsenhet i mol/ml:

$$\frac{10^{-12} \text{ g / mL}}{100 \text{ g / mol}} = 10^{-14} \text{ mol/ml}$$

Uttrykket for deteksjonsgrensen i enheten atomer/ml:

$$6,0 \times 10^{23} \text{ atomer/mol} \times 10^{-14} \text{ mol/ml} = 6,0 \times 10^9 \text{ atomer/ml}$$

Ved anvendelse av pneumatisk forstøver har man en forstøver effektivitet på ~1 %, dvs.  $E_n = 0,01$ . Vanlig opptakshastighet for en forstøver er ca. 1 ml/min. Funksjonen i henhold til likning 1 ovenfor blir da:

$$f(x) = 6,0 \times 10^9 \text{ atomer/ml} \times 1 \text{ ml/min} \times 1 \text{ min/60 sek} \times 0,01 \times I$$

$$= 10^6 \text{ atomer/sek} \times I$$

Man kan anta at deteksjonsgrense for ICP-MS er ca. 1,0 pg/ml. Ved denne konsentrasjonen har man en tellehastighet på ca. 10 - 50 tellinger per sekund (cps) for en kvadropol ICP-MS instrument med vanlig følsomhet. Beregning ovenfor viser at ved denne konsentrasjonen innføres ca.  $10^6$  atomer/sek til plasmaet, mens man finner igjen bare 10 - 50 atomer/sek ved detektor. Tapet er altså 99,99 % (999 990 av  $10^6$  atomer) fra introduksjon i plasma til atomene når detektoren. Ionetransmisjon fra plasma inntil detektor er avhengig av flere faktorer, blant annet:

1. ionisasjonsgrad av det enkelte grunnstoff i plasmaet
2. diameter på sampler kon
3. diameter på skimmer kon
4. trykket i ekspansjonskammer
5. trykket i linse- og kvadropol kammer
6. potensialer på linsene (fokusering av ionestrålen)
7. kvadropolens transmisjonsegenskaper

Ionisasjonsgraden av analytten er avhengig av ioniseringsforhold i plasmaet og ioniseringsenergi til analytten. Ionisasjonsgraden minker med økende ioniseringsenergi. Grunnstoffer med ioniseringsenergi mindre enn 7 eV ioniseres nesten 100 %, mens for grunnstoffer med ioniseringsenergi mellom 7 og 11 eV varierer ionisasjonsgraden fra 100 % ned til ca. 1 %. Grunnstoffer med ioniseringsenergi større enn 12 eV har en ionisasjonsgrad < 1% (Jarvis *et al*, s. 17, 1992).

Prøven introduseres til plasmaet gjennom injektor røret av torchen som har en diameter på ca. 1,0 mm. Diameteren på ionestrålen idet den treffer sampler kon er ca. 5 mm, avhengig av avstanden fra torch til sampler kon (Jarvis *et al*, s. 18, 1992). Hullet i sampler kon er ca. 1 mm. Andel av ionestrålen som kommer gjennom sampler kon er gitt ved forhold mellom arealet på ionestrålen og åpning i sampler kon:

$$\pi r_{(\text{sampler kon})}^2 / \pi r_{(\text{ionestrålen})}^2 = \pi (0,5)^2 / \pi (2,5)^2 = 0,04 = 4 \%$$

Ved å anta at diameter på ionestrålen ved sampler kon overflate er 5 mm, viser beregningen at bare 4 % av analytten kommer i gjennom sampler konen og at resterende 96% forblir i plasmaet. Det er et relativt stort ionetransmisjonstap i område mellom sampler kon og skimmer kon (ekspansjonskammer). Ved å redusere trykket i dette området har man funnet at ionetransmisjon økes med en faktor 2 - 5. Derfor ble også dette alternativet studert i dette arbeidet.

### 1.6.2 Redusert trykk i ekspansjonskammer

Muligheten for å senke trykket i ekspansjonskammeret mellom sampler kon og skimmer kon ble også testet ut av Service Mixte de Surveillance Radiologique et Biologique de l'homme et de l'environnement-laboratoriet i Frankrike (SMSRB-laboratoriet). Den vanlige instrument konfigurasjonen ble forandret. Chiappini *et al* (1996) fikk Plasma Quad 2+ modifisert av produsenten, hvor en ekstra pumpe på 40 m<sup>3</sup>/time var installert i tillegg til den vanlige 25 m<sup>3</sup>/time pumpen som kontrollerte vakuum i sampler kon-skimmer konen interface. Ifølge Chiappini *et al* (1996) ble interface trykket senket fra 1,8 × 10<sup>-3</sup> til 0,85 × 10<sup>-3</sup> bar. Dette nye interface er tilgjengelig som ekstra utstyr fra produsenten. Denne forandringen førte til 3 ganger økning i følsomhet og 3 ganger redusert bakgrunnstøy.

Økning i følsomhet skyldes høyere trykkforskjell mellom plasma og ekspansjonskammeret. Ekstraksjon av ioner skjer ved at de suges gjennom sampler konen til ekspansjonskammeret på grunn av forskjell i trykket. Dette suget forårsaker supersonisk jet av ioner. Skimmer konen er plassert slik at den sentrale delen av jeten går gjennom denne. Den ekstraherte gassen som

inneholder ionene, oppnår supersoniske hastigheter i ekspansjonskammeret og når skimmer konen i løpet av noen få millisekunder (ms). Det antas at analyttionenes natur eller deres innbyrdes forhold forandrer seg lite ved ekstraksjon (Jarvis *et al*, s. 21 – 22, 1992).

Ionestrømmen gjennom sampler konen pleier å være ganske høy, rundt 0,1 A, og typisk verdi for ionestrømmen gjennom skimmer konen er 1 mA. I plasma og supersonisk jet er denne strømmen av positive ioner utlignet av en elektron strøm, og strålen av positive ioner oppfører seg som om den var nøytral. Idet strålen forlater skimmer konen blir elektroner frastøtt av det elektriske feltet etablert av ionelinsene, mens de positive ionene pakkes sammen enda tettere. Den gjensidige frastøtning av ioner med lik ladning setter begrensning på det totale antallet av ioner som kan pakkes sammen i en stråle av en gitt størrelse. Denne høye ionetettheten forårsaker romladnings (*space-charge*) effekter, og disse blir betydelige allerede ved en ionestrøm på 1  $\mu\text{A}$ , mens man i virkeligheten har en strøm på rundt 1 mA gjennom skimmer konen (Jarvis *et al*, s. 35 – 36, 1992).

Utregninger viser at slike romladnings effekter får ionestrålen til å ekspandere. Denne ekspansjonen gjør det vanskelig å samle alle ionene som forlater skimmer konen, og er sannsynligvis en stor kilde til tap av ioner i massespektrometri generelt, og ICP-MS spesielt. Videre er det slik at hvis de samme romladnings effektene påvirker alle ioner, vil de lette ionene påvirkes mest og avbøyes i større grad enn de tyngre ionene. En større del av de lette ionene havner således utenfor ionelinsenes område enn tilfellet er for de tyngre ionene. Dette kan bidra til generelt dårligere følsomhet for de lette grunnstoffene (Jarvis *et al*, s. 36 – 37, 1992).

Dette vil altså si at gjennomstrømningen av ioner gjennom linsene er avhengig av den totale ionestrålen og massen til ionene som denne ionestrålen består av. Det viser seg at selv små forandringer i den totale ionestrålen kan forandre andel av analyttioner som kommer gjennom linsene til detektoren. Man må videre også ta i betraktning romladnings effekter (Jarvis *et al*, s. 29 og 37, 1992).

Ved lavere trykk og bedre supersonisk stråle, minker denne ekspansjonen som forårsakes av romladnings effekter, slik at tapet av ioner minker. Dette vil medføre en økning i følsomhet.

### **1.6.3 Sammenheng mellom økning i følsomhet og deteksjonsgrenser**

Ved økning i følsomhet kan man ofte også få reduksjon i deteksjonsgrenser, avhengig av økning i følsomhet og bakgrunnssignal. Den generelle formelen for sammenheng mellom bakgrunnstøy, følsomhet og deteksjonsgrense kan uttrykkes som:

$$\frac{3\sigma}{S} = DL \quad [2]$$

hvor:

$\sigma$  = standardavvik for bakgrunnstøy  
 S = følsomhet (sensitivity)  
 DL = deteksjonsgrense (detection limit)

Ved samme økning i følsomhet og bakgrunn, vil man kunne få en reduksjon i deteksjonsgrense som tilsvarer kvadratrot av økningen. Derimot hvis økning i bakgrunn er mindre enn økning i følsomhet, vil man få ytterligere reduksjon i deteksjonsgrense (se vedlegg 1). Mindre bakgrunnsstøy og økt følsomhet er derfor ønskelig idet dette medfører reduksjon i deteksjonsgrenser.

Instrumentet er vanligvis satt til å måle på det isotopet av et grunnstoff som har størst forekomst og er mest mulig interferens fri. Foruten In har alle grunnstoffer minst en isotop uten isobar interferens. En oversikt over valgte isotoper og mulige interferenser er vist i tabell 2. Isotoper med molekylion interferenser vil kunne få lavere deteksjonsgrense ved økende følsomhet dersom molekylion interferenser ikke øker i takt med følsomheten.

## 2 Eksperimentelt

### 2.1 Instrumentering

Isotoper av de forskjellige grunnstoffer i prøver og standarder ble bestemt ved anvendelse av en Plasma Quad 2+ ICP–MS instrument med kontinuerlig elektronmultiplikator detektor. Data for de mest følsomme og interferens frie isotoper av de forskjellige grunnstoffer ble samlet inn. En oversikt over valgte isotoper og en del av de viktigste interferenser er vist i tabell 2.

En Gilson minipuls peristaltisk pumpe koblet til en prøveveksler (Gilson 222) ble benyttet for å kontinuerlig pumpe prøve– og standardløsning. Teflonslanger ble brukt for å føre prøve– og standardløsninger til og fra pumpen. Prøveveksleren ble anvendt ved analyse av nedbørprøver.

En Cetac U–5000 AT ultralydforstøver med vannavkjølingssystem ble brukt til forstøvning av prøver og standarder. Teflonslange fra peristaltisk pumpe ble koblet til PEEK–slange, og denne ble videre brukt for å føre prøve– og standardløsning inn i forstøveren. Oppvarming til 140 °C og avkjøling til 5 °C ble benyttet til først å fordampe, deretter kondensere og fjerne mest mulig av vannet fra løsningen. En tygonslange ble brukt som gassoverføringslange fra ultralydforstøver til ICP–MS torch. Også en pneumatisk forstøver av typen Meinhard ble benyttet til forstøvning av prøver ved sammenlikning av forstøvere.

En pumpe av typen ULVAC DMB 050 ble anvendt for reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret. Pumpen ble koblet til ICP–MS instrumentet ved hjelp av en t–kobling. En skjematisk framstilling av ICP–MS systemet tilkoblet ekstra pumpen for reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret er vist i figur 8. Detaljer ved benyttet utstyr, og de optimaliserte parametre for ICP–MS, ultralydforstøver og pumpen er oppsummert i tabell 1.

Tabell 1: Oversikt over benyttet utstyr og parametre for ICP-MS, ultralyd-forstøver, og pumpen anvendt for trykkreduksjon

<b>ICP-MS system</b>	ICP-MS Detektor	Plasma Quad 2+ Fisons Instruments, Windsford, Cheshire, UK Chaneltron, Galileo Corp., USA
	RF effekt Plasmagass Hjelpegass Forstøvergass	1350 W 13,8 L/min 0,9 L/min 0,89 L/min
	Sampler – kon Skimmer – kon	10 % m/m Rhodium-Platina, 1,1 mm åpning Nikkel, 0,9 mm åpning
	Kvadropol-trykk Trykk i ekspansjons- kammer Vanlig: Redusert:	1,0 × 10 <sup>-6</sup> bar  1,7 – 1,8 mbar 1,5 mbar
	Datainnsamling	Scanning modus
	Datamaskin Skjerm Skriver Programmer	IBM PS/2 486 DX (IBM) Philips (Philips, Taiwan) NEC pinwriter PQ Vision, versjon 4.1.1 Fisons Instruments, Windsford, Cheshire, UK
<b>Forstøversystem</b>	Ultralydforstøver  Transducer RF-kilde Oppvarming Avkjøling Opptakshastighet	Cetac U-5000 AT Cetac Technologies Inc., Omaha, Nebraska, USA Kvartsbelagt piezokeramisk plate, luftkjølt 1,35 MHz, 35 W 140 °C, regulert av PID-varme- regulator 5 °C, konstant temperatur- avkjølingssystem 1,8 ml/min
	Pneumatisk Forstøver	Meinhard Glass Expansion Ltd., Australia
	Peristaltisk pumpe Prøveveksler	Gilson Minipulse Gilson 222, Gilson Medical Electronics Inc., Villiers-Le-Bel, Frankrike
<b>Ekstra pumpe for trykk-reduksjon</b>	Pumpe Pumpehastighet Temp. område Arbeidstrykk	ULVAC DMB 050 Sinko Kiko, Japan 50 m <sup>3</sup> / time 7 – 40 °C 40 mbar
<b>Datamaskin og programmer</b>	Datamaskin Operativsystem Beregningsprogram  Tekstbehandlings- program	IBM PS/2 Pentium 100 (IBM) Windows 98, Microsoft Corporation, USA Microsoft Excel, versjon 5.0 Microsoft Corporation, USA Microsoft Word, versjon 6.0 og 97 Microsoft Corporation, USA

Tabell 2: Oversikt over valgte isotoper og en del av de viktigste interferenser

Isotop	Interferens	Isotop	Interferens
Li – 7		Be – 9	
B – 11		Na – 23	
Mg – 25	C <sub>2</sub>	Al – 27	
P – 31	CO, N <sub>2</sub> H, NO	S – 34	O <sub>2</sub>
Cl – 35		Ca – 43	ArH <sub>2</sub> , K, MgO
Sc – 45	MgOH, CO <sub>2</sub> , SiOH	Ti – 48	Ca, CO <sub>2</sub> , SiOH, NO <sub>2</sub> , SO
V – 51	SO, ArC, Cr, ArN	Cr – 52	SO, ArC, V, ArN
Cr – 53	ArC, V, ArN	Fe – 54	Cr, ArN, ArNH, ArO
Mn – 55	ArN, ArNH, ArOH	Fe – 57	ArO
Ni – 58	ArO, ArOH, Fe, CaO	Co – 59	ArOH, CaOH, ArNa
Ni – 60	CaO, CaOH	Ni – 62	CaO
Cu – 63	CaOH, ArNa, SO <sub>2</sub>	Cu – 65	CaOH, ArNa, SO <sub>2</sub> , ArCO
Zn – 66	SO <sub>2</sub> , ArCO	Ge – 70	ArCO, Ce <sup>2+</sup> , Cl <sub>2</sub> , ArCl
Ga – 71	ArCO, Ba <sup>2+</sup> , Ce <sup>2+</sup>	As – 75	ArCl, CaO <sub>2</sub>
Se – 77	ArCl, Ar <sub>2</sub> , CaO <sub>2</sub>	Se – 78	Ar <sub>2</sub> , CaO <sub>2</sub> , Ar <sub>2</sub> H
Se – 82		Br – 79	ArK
Rb – 85		Sr – 86	Kr
Y – 89		Zr – 90	
Nb – 93		Mo – 95	
Tc – 99	Ru	Ru – 101	
Ru – 102		Rh – 103	ArCu
Pd – 106	Cd	Ag – 107	
Cd – 111		In – 115	Sn
Sn – 118	U <sup>2+</sup>	Sn – 120	
Sb – 121		Te – 125	UO <sup>2+</sup>
Te – 126	UO <sup>2+</sup> , Xe	I – 127	UO <sup>2+</sup> , Xe
Cs – 133		Ba – 135	
Ba – 138	Ce, La	La – 139	
Ce – 140		Pr – 141	
Nd – 146		Sm – 147	
Eu – 151	BaO	Gd – 157	LaO
Tb – 159		Dy – 162	
Ho – 165		Er – 166	
Tm – 169		Yb – 174	
Lu – 175		Hf – 178	
Ta – 181		W – 182	
Re – 185		Os – 190	Pt
Os – 192	Pt	Ir – 193	
Pt – 195		Au – 197	
Hg – 202		Tl – 205	
Pb – 208		Bi – 209	
Th – 232		U – 238	

## 2.2 Prøveintroduksjon og Instrumentelle parametre

I forbindelse med det praktiske arbeidet ble det anvendt to forskjellige typer forstøvere for introduksjon av prøve i plasma. Den ene var pneumatisk forstøver og den andre ultralydforstøver. Analysebetingelser for ultralydforstøver ble optimalisert og anvendt i det videre arbeidet. Pneumatisk forstøver ble anvendt ved bestemmelse av tungmetaller i nedbørprøver for sammenlikning med ultralydforstøver.

Instrumentelle parametre for ICP–MS ble optimalisert med hensyn til lantanider og anvendt i det videre arbeidet.  $^{115}\text{In}$  ble brukt for å optimalisere potensialer på linsene og kollektor, og derved følsomheten hver gang. Resultater av studie er gitt under kapittel 4, Resultater og Diskusjon.

## 2.3 Generelt laboratorieutstyr

Utstyr benyttet i forbindelse med det praktiske arbeidet:

Finnpipette Digital Automatpipetter 40 – 200  $\mu\text{l}$ , 200 – 1000  $\mu\text{l}$  og 1 – 5 ml  
 Plasthansker  
 Reagensrør i glass, 15 ml  
 Polyetylen plastflasker og korker  
 Vekt, Mettler PG 503 Delta Range med måleusikkerhet på 1 mg  
 Generelt glassutstyr

All utstyr ble syrevasket før bruk, se kapittel 3.1. for syrevaskingsprosedyre.

## 2.4 Kjemikalier

I arbeidet ble det anvendt kjemikalier som angitt i tabell 3:

Tabell 3: Benyttede kjemikalier

Reagens	Kvalitet*	Leverandør
Salpetersyre	65 % m/m, Scan Pure	Chem Scan A/S, Elverum
Multielement stamløsning A (10 $\mu\text{g/ml}$ ): Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn (Matriks: 2,5 % $\text{HNO}_3$ med spor av HCl)	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak
Multielement stamløsning B (10 $\mu\text{g/ml}$ ): Be, Mo, Sb, Sn, Te, Y (Matriks: 1,0 % HCl)	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak
Multielement stamløsning C (10 $\mu\text{g/ml}$ ): Ge, Hf, Nb, Si, Ta, Ti, W, Zr (Matriks: 1% HCl)	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak



Tabell 3 forts.:

Multielement stamløsning D (10 µg/ml): La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Matriks: 2,5 % HNO <sub>3</sub> )	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak
Multielement løsning 1	p.a. >99 %	Spex Certiprep. Inc.
Multielement løsning 2A	p.a. >99 %	Spex Certiprep. Inc.
Multielement løsning 4	p.a. >99 %	Spex Certiprep. Inc.
Enkelt element løsning av Bi	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak
Enkelt element løsning av Rb	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak
Enkelt element løsning av Sr	p.a. >99 %	Spectrascan, Teknolab A/S, Drøbak

\* p.a. står for *pro analysis*, det vil si at løsning er kvalifisert for å kunne anvendes ved analyser, etterfølgende prosent andel angir graden av renhet av løsningen.

Multielement løsninger 1, 2A og 4 fra Spex Certiprep. Inc, inneholdt omtrent 50 tungmetaller. Disse løsningene ble benyttet for å kontrollere kalibreringsstandardene.

### Vann

Det ble benyttet avionisert vann levert fra Millipore omvendt osmose anlegg (Millipore MilliRX 45). Før bruk ble alt vann videre rensert i et Millipore Milli-Q Pluss ionebytte anlegg, som også var utstyrt med et aktivt kullfilter og et partikkelfilter for fjerning av partikler større enn 0,1 µm.

Etter rensing på Milli-Q Pluss enheten har vannet, ifølge instrumentets spesifikasjoner, følgende kvalitet:

Tungmetaller	< 0,01 µg/ml
Silikater	< 0,01 µg/ml
Totalt organisk karbon	< 0,05 µg/ml
Mikroorganismer	< 1,0 cfu/ml
Spesifikk motstand (ved 25 °C)	18,2 Mohm·cm

Alt vann som ble benyttet var tappet fra Milli-Q Pluss enheten.

### Syrer

HNO<sub>3</sub>, av type Scan Pure (se tabell 3), er en syre som er rensert ved destillasjon. Kvaliteten av denne syren har blitt sammenliknet med andre høy rene syrer. Nivået av tungmetaller ligger på om lag samme nivå som for Merck Suprapur (Røyset, pers. kom.).

### 3 Prosedyrer

#### 3.1 Syrevask av plast- og glassutstyr

All volumetrisk utstyr av plast og glass ble lagt i omlag 10 % v/v salpetersyre i minimum ett døgn. Deretter ble utstyret skylt gjentatte ganger med avionisert vann før bruk.

#### 3.2 Vaskeprosedyrer for koner og torch

Torchen ble rensset med 1 – 2 % flussyre i 4 – 5 minutter til man så at et brunt lag forsvant fra torchens overflate. Sampler konen og skimmer konen ble rensset i 10% salpetersyre i ultralydbad i 5 minutter, skylt rikelig med ionebyttet vann, tørket godt og pusset rent fysisk etter på. Disse kan også vaskes med konge vann.

#### 3.3 Standarder

##### 3.3.1 *Multielement standarder for kalibrering*

Multielement standarder (MES) for kalibrering ble laget fra stamløsninger A, B, C og D, som angitt i tabell 3. Det ble laget en mellomstandard med en konsentrasjon på 10,0 ng/ml som inneholdt alle stamløsningene A, B, C og D med til sammen 53 grunnstoffer. Fra denne mellomstandard ble det laget tre forskjellige bruksstandarder i området 0 – 1,0 ng/ml (0,1; 0,5; 1,0). Sc, In, og Re med konsentrasjon på 10,0 ng/ml ble brukt som intern standard i alle løsninger. De samme standardene ble benyttet ved anvendelse av begge forstøvere for studium av deres effekt på følsomhet, og ved sammenlikning av analyseresultater av reelle prøver.

For å lage multielement standard på 0,1 ng/ml ble det tatt 5,0 ml av mellomstandard. Denne ble tilsatt 5,0 ml 65 % m/m HNO<sub>3</sub> av typen Scan Pure, og 0,5 ml av intern standard med konsentrasjon på 10,0 µg/ml. Det ble fortynnet til 500 ml ved å fylle opp til merke med avionisert vann. Resten av multielement standardene på henholdsvis 0,5 og 1,0 ng/ml ble laget på tilsvarende måte.

Ved tillaging av blindprøve ble det tilsatt 0,5 ml av intern standard med konsentrasjon på 10,0 µg/ml, og 5,0 ml 65 % m/m HNO<sub>3</sub> av typen Scan Pure, deretter ble det fortynnet til 500 ml ved å fylle opp til merke med avionisert vann.

Stamløsninger med enkelt grunnstoffer som Sc, In og Re ble levert av Teknolab A/S. Disse løsningene hadde en konsentrasjon på 1000 µg/ml av grunnstoffet. En mellomstandard med konsentrasjon 10,0 µg/ml ble laget fra disse ferdig leverte enkelt grunnstoff stamløsninger. Mellomstandard inneholdt alle tre grunnstoffer, Sc, In og Re. Intern standard for bruk ble laget fra denne mellomstandard ved å ta ut 0,5 ml av mellomstandard, tilsette 5,0 ml 65 % m/m HNO<sub>3</sub> av typen Scan Pure og fortynne til 500 ml ved å fylle opp til merke med avionisert vann.

### 3.3.2 Testløsning for Rb og Sr-oksider

Signalet fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  påvirker signalet for  $^{101}\text{Ru}$  ved masseoverlapp, og signalet for  $^{102}\text{Ru}$  påvirkes av signalet for  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$ .  $^{101}\text{Ru}$  og  $^{102}\text{Ru}$  spiller imidlertid en viktig rolle ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$ . Det var derfor nødvendig å bestemme andel av oksidnivået. For å gjøre dette ble det laget standarder for Rb og Sr med konsentrasjon på 100 ng/ml.

Standardene ble laget på følgende måte:

Det ble tatt 1,0 ml av stamløsningen med Rb, konsentrasjon 1000 µg/ml, og fortynnet til 100 ml. 1,0 ml av intern standard med konsentrasjon 100 ng/ml og 1,0 ml 65 % m/m  $\text{HNO}_3$  av typen Scan Pure ble tilsatt før fortynning med avionisert vann opp til merke. Denne løsningen hadde en konsentrasjon på ca. 10 µg/ml.

Fra denne løsning ble det igjen tatt 1,0 ml og fortynnet til 100 ml. Også denne løsningen ble tilsatt 1,0 ml intern standard med konsentrasjon 100 ng/ml og 1,0 ml 65 % m/m  $\text{HNO}_3$  av typen Scan Pure. Denne siste løsningen hadde en konsentrasjon på 100 ng/ml av Rb, og denne ble brukt i det videre praktiske arbeidet.

Standard for Sr med konsentrasjon 100 ng/ml ble laget på samme vis.

### 3.4 Prøvepreparering

For metoden under utvikling var det vanligvis ikke nødvendig med prøveopparbeidelse for prøver benyttet i forbindelse med det praktiske arbeidet, idet de allerede var i løsnings form. Nedbørprøver benyttet for analyse i dette arbeidet var konservert i 1 %  $\text{HNO}_3$  og oppbevart i polyetylen flasker. Videre ble det foretatt prøvepreparering ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i tangprøver.

Prøvene, 2 stk. merket D og E, for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  var tilberedt av tang med relativt høyt innhold av  $^{99}\text{Tc}$ . Disse ble oppluttet med 65 % m/m  $\text{HNO}_3$ . 1,0 g tørrprøve ble tilsatt ca. 10 ml 65 % m/m  $\text{HNO}_3$  og oppvarmet i rundkolbe til koking. Salpetersyren ble dampet av og residuet ble deretter løst i 20 ml 10 %  $\text{HNO}_3$ . Oppslutningen ble utført av Per Varskog, avdeling for miljø og strålevern, Institutt for energiteknikk (IFE), og prøveløsningene ble levert til NILU.

Det ble tatt 1,0 ml av hver av løsningene D og E, og fortynnet til 100 ml. Det ble tilsatt 1,0 ml 65 % m/m  $\text{HNO}_3$  av typen Scan Pure, og 1,0 ml av 0,1 µg/ml intern standard før det ble fylt opp til merke med avionisert vann. Det ble laget to paralleller av begge prøvene med betegnelser D-1, D-2, E-1 og E-2.

### 3.5 Analysemetode

Tillaging av multielement standarder og prøvepreparering ble gjennomført som beskrevet i kapittel 3.3 og kapittel 3.4. Instrumentet ble kalibrert og optimalisert som redegjort i kapittel 3.5.1. Studium av følsomhetens

avhengighet av hastighet på forstøvergassen, opptakshastighet av prøven, og reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret er gitt i kapittel 4, Resultater og Diskusjon.

De optimaliserte parametre, oppsummert i tabell 1, ble anvendt for analyse av nedbørprøver og  $^{99}\text{Tc}$ -prøver.  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{115}\text{In}$  og  $^{183}\text{Re}$  ble brukt som intern standarder. Isotoper av de forskjellige grunnstoffer ble ionisert i plasma og deres konsentrasjon ble bestemt i forhold til multielement standarder.

Verken NILU eller IFE disponerte egne metallstandarder med  $^{99}\text{Tc}$ . Mengden av Tc ble derfor kvantifisert ved å sammenligne med signalet for intern standard  $^{115}\text{In}$ . En må da anta at ionisasjonsgraden av  $^{99}\text{Tc}$  er omtrent det samme som for  $^{115}\text{In}$ . Ionisasjons potensialet for  $^{99}\text{Tc}$  er 7,28 eV, mens det for  $^{115}\text{In}$  er 5,79 eV.  $^{115}\text{In}$  blir tilnærmet 100 % ionisert og er dermed en brukbar kalibreringsstandard for  $^{99}\text{Tc}$ . Man kan da anta at  $^{99}\text{Tc}$  er mer enn 90 % ionisert.

### 3.5.1 Kalibrering og optimalisering av ICP-MS

Instrumentet ble kalibrert daglig med hensyn til masse ved hjelp av en multielement standard med konsentrasjon på 10,0 ng/ml. Kalibreringen av masse ble utført med hensyn til grunnstoffer som Be, Co, In, La og Pb. Likeledes ble instrumentet også kalibrert med hensyn til analog detektor ved hjelp av en multielement standard som inneholdt Be, Co, In, La og Pb i en konsentrasjon på 50 ng/ml. Instrumentelle prosedyrer for både masse kalibrering og detektor kalibrering er innlagt i programvaren for instrumentet (se tabell 1).

Plasmaet ble tent minst ½ time før instrumentet ble tatt i bruk. Hver gang, før instrumentet ble anvendt, ble dets følsomhet optimalisert til maksimalt signal med hensyn til intern standard  $^{115}\text{In}$ . Optimaliseringen omfattet blant annet avstand mellom torch og sampler kon, spenningen på linser, kollektor, osv.

Spesielle parametre som ble benyttet ved kalibrering av instrumentet er vist i tabell 4, andre parametre er som oppsummert i tabell 1.

Tabell 4: Parametre benyttet ved kalibrering av ICP-MS

Datainnsamling	Scanning modus
Sveip/avlesning	1
Avlesning/replikater	1
Antall replikater	3
Punkt per masse	1
Lesetid/sveip	820 ms
Antall sveip	120

### 3.6 Kvalitetssikring, rådata og journalføring

Arbeidet ble utført i henhold til gjeldende standard operasjonsprosedyrer for NILU, som innbefatter bruk av systemer, vedlikehold, kalibrering og kontroll av analyseinstrumenter. Alle eksperimentelle forsøk og deres prosedyrer ble

lagret på NILUs nettverk. Instrumentelle parametre for ICP–MS ble nedskrevet i ICP–MS laboratoriejournal for hver dag, i henhold til gjeldende standard operasjonsprosedyre for NILU. Elektroniske rådata for metodeutvikling og analyser ble lagret på NILUs nettverk, under område tildelt studenten.

## **4 Resultater og diskusjon**

### **4.1 Studie av parametre som påvirker følsomheten**

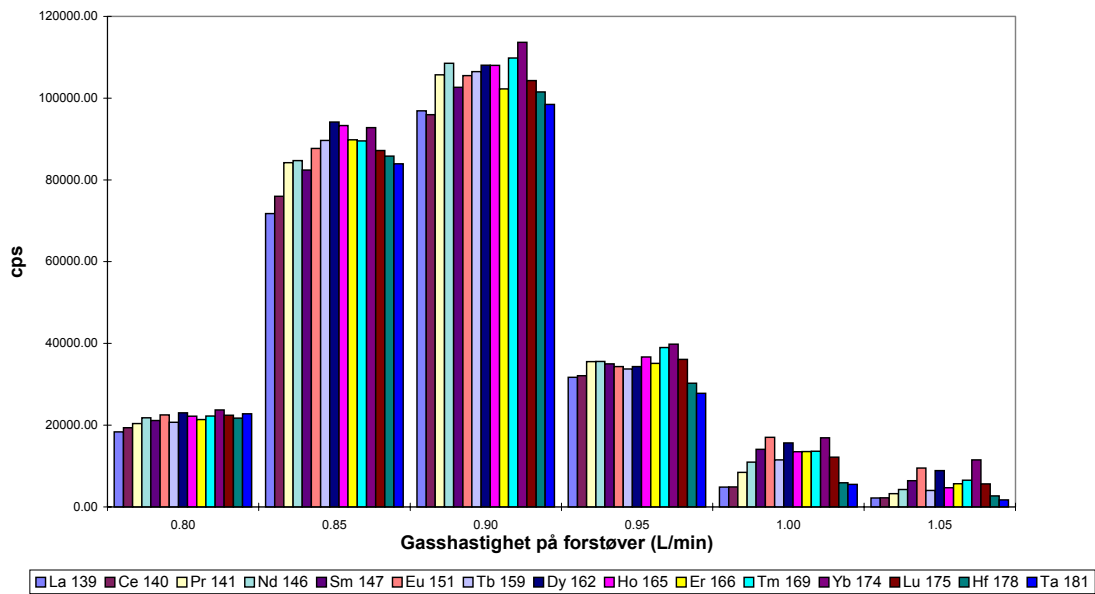
Arbeidet begynte med å finne ut hvilke parametre som bestemte følsomheten for instrumentet. Det var nødvendig å undersøke parametre som:

- hastighet på forstøvergassen
- prøvens opptakshastighet
- reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret
- utvaskingtid

De forskjellige parametre og følsomheten på instrumentet ble undersøkt med lantanider som eksempel gjennom hele arbeidet, idet disse har vist seg å gi god stabilitet i følsomhet over tid og har lite molekylion interferenser.

#### ***4.1.1 Hastighet på forstøvergassen***

Det ble undersøkt hvilken effekt hastigheten på forstøvergassen ved anvendelse av ultralydforstøver hadde på følsomheten. Optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1) ble benyttet og hastigheten på forstøvergassen ble variert fra 0,80 L/min til 1,05 L/min. Figur 1 viser hvordan følsomheten med hensyn til lantanider varierer ved forskjellige hastigheter på forstøvergass. Resten av figurene er vist i vedlegg 2.

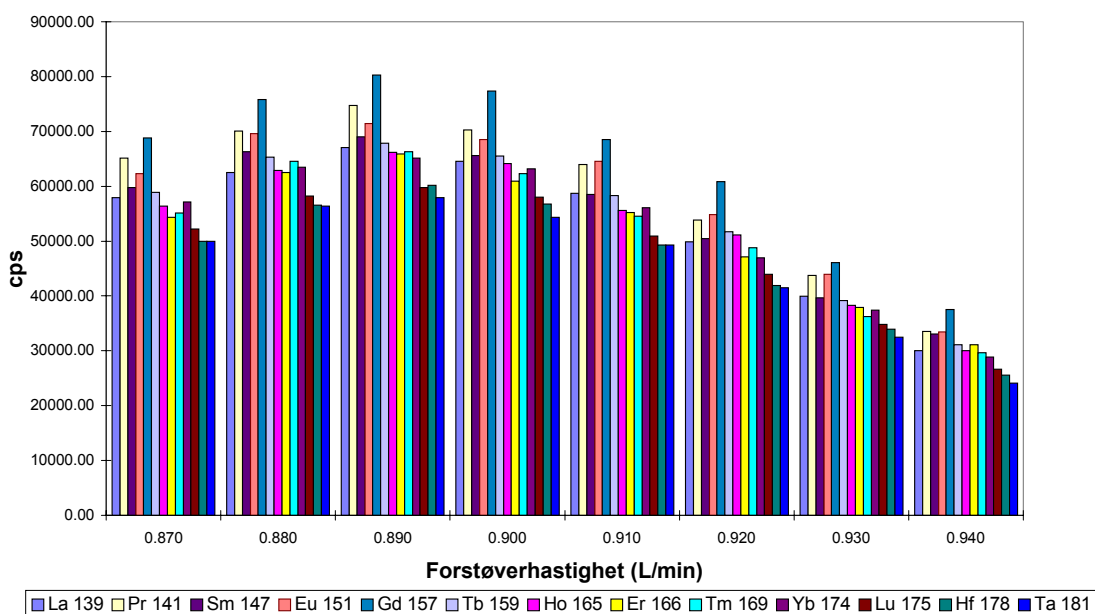


Figur 1: Variasjon i følsomhet for lantanider ved forskjellig hastighet av forstøvergass på ultralydforstøver ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).

Ifølge McCurdy (1998) vil en høy hastighet på forstøvergass medføre nedkjøling av plasmaet, redusere tålegrensen for matriks og øke dannelsen av oksid-forbindelser. En optimal hastighet på forstøvergass bør derfor anvendes for alle prøver.

Det viste seg at maksimal følsomhet var sterk avhengig av hastighet på forstøvergassen. Fra figur 1 kan man se økning i følsomheten for lantanider med økende hastighet på forstøvergassen. Effekt på følsomheten for andre grunnstoffer er vist i figur 17 i vedlegg 2. Imidlertid synker følsomheten drastisk når hastigheten på forstøvergassen er høyere enn 0,90 L/min. Det ble derfor tatt en nærmere undersøkelse i område 0,87 L/min til 0,94 L/min (se figur 2).

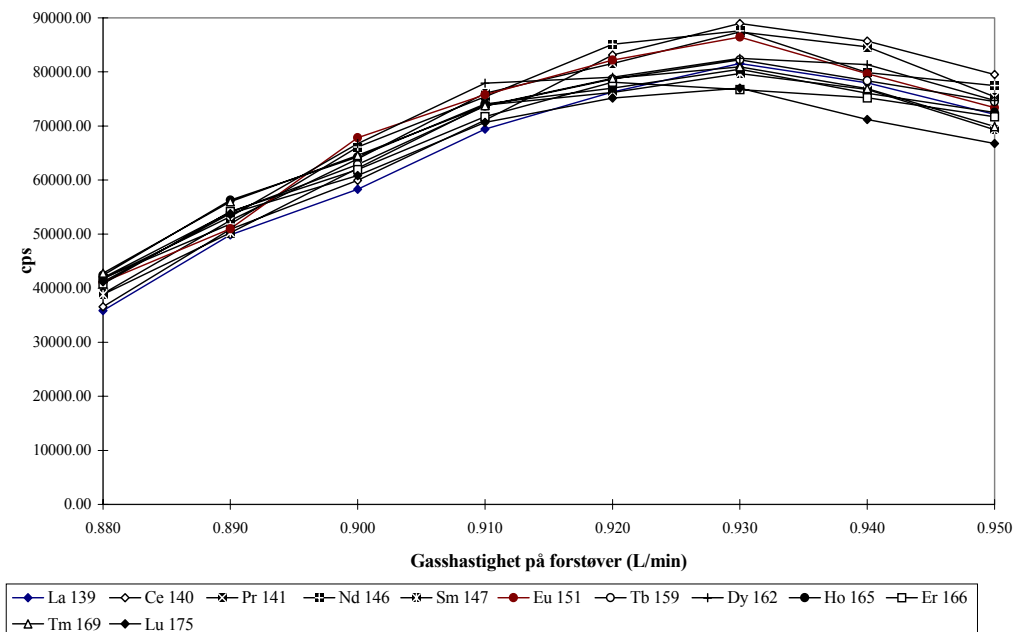
Figurene 18 og 19 i vedlegg 2 viser den videre undersøkelsen av variasjon i følsomhet som følge av varierende hastighet på forstøvergassen i området 0,870 L/min til 0,940 L/min for andre grunnstoffer. Variasjon i følsomhet på grunn av varierende hastighet på forstøvergass med hensyn til lantanider er vist i figur 2.



Figur 2: Variasjon i følsomhet mht. lantanider på grunn av varierende hastighet på forstøvergass ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).

Som man kan se av figur 2, ligger den optimale hastighet på forstøvergassen for lantanider på 0,890 l/min. Denne verdien er i god overensstemmelse med verdier oppgitt i en del litteratur (Chiappini *et al* (1996), Jurrison *et al* (1997)). Denne optimale hastigheten på forstøvergassen ble anvendt i det videre arbeidet. Det ble imidlertid ikke undersøkt om hastigheten på forstøvergassen varierte over tid.

Ved reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret ble det på nytt studert hvordan følsomheten varierte ved forskjellige hastigheter på forstøvergassen ved anvendelse av ultralydforstøver. Variasjon i følsomhet som skyldtes varierende hastighet på forstøvergassen med hensyn til lantanider er vist i figur 3.



Figur 3: Variasjon i følsomhet med hensyn til lantanider på grunn av forskjellig hastighet på forstøvergass ved reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret. Undersøkelsen ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1).

Figur 3 viser at optimal følsomhet med hensyn til lantanider nå ble oppnådd ved høyere hastighet på forstøvergass enn før. Dette kommer av at suget i ekspansjonskammeret er sterkere enn før, og det er derfor nødvendig med høyere hastighet på forstøvergass for å oppnå optimal følsomhet. Resten av figurer for dette studiet finnes i vedlegg 2.

#### 4.1.2 Prøvens opptakshastighet

I praktisk analysesammenheng kan det ofte være interesse for å bruke minst mulig analyttløsning av forskjellige grunner som:

1. tidkrevende prøvepreparering p.g.a. lang renseprosedyre
2. kostbart prøvemateriale
3. prøven er lite tilgjengelig

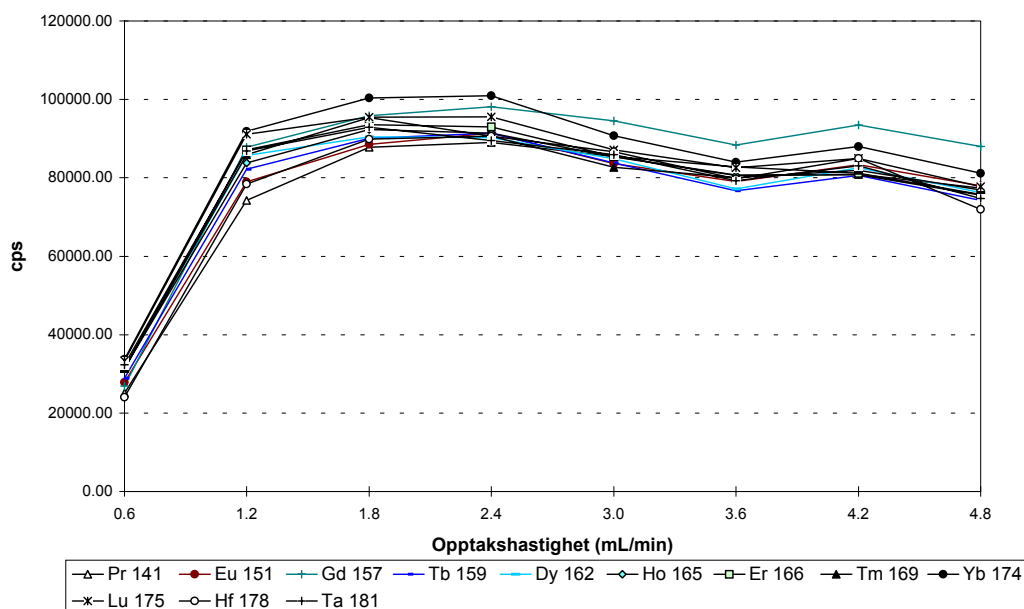
Det ble derfor også undersøkt hvilken effekt prøvens opptakshastighet ved bruk av ultralydforstøver hadde på analytt signal. Opptakshastigheten ble variert fra ca. 0,6 ml/min til 4,8 ml/min. Undersøkelsen ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).

Ifølge McCurdy (1998) bør vannmengden innført i plasma minkes i forhold til analytt aerosol. Ved å minke vannmengden, vil mindre energi fortapes ved å tørre analytt aerosol, slik at mer energi er tilgjengelig for matriks dekomponering og ionisasjon av analytt.

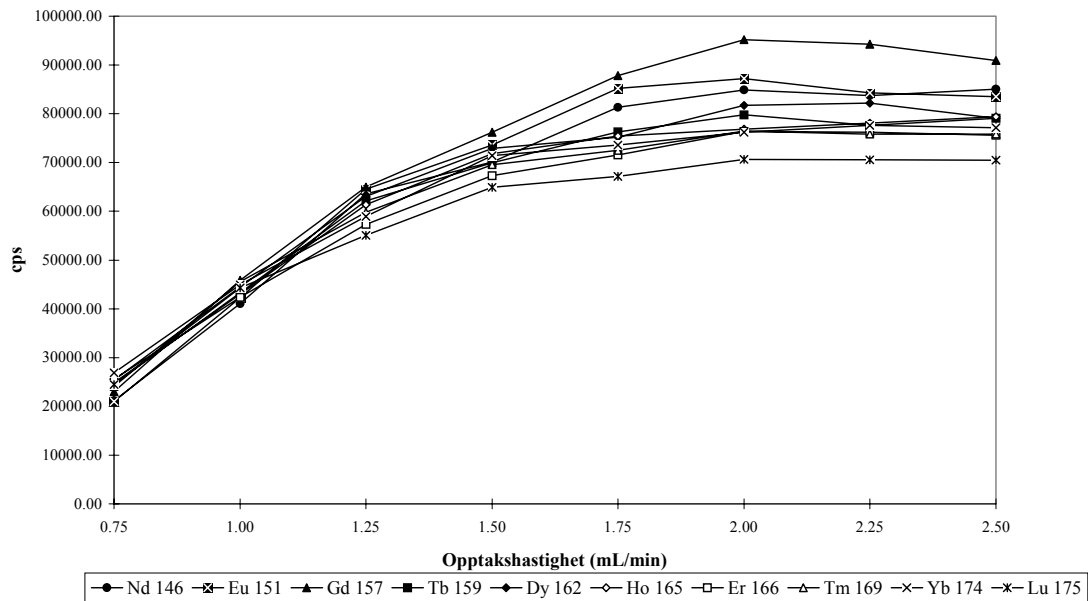


Også opptakshastigheten av prøven bør være lav. For på samme måte som vanddamp, vil også økende mengde av analytt aerosol forårsake nedkjøling av plasma. Enhver analytt aerosoldråpe må tørres og spaltes av plasma, som fører til en kald region rundt hver dråpe. Jo flere analytt aerosoldråper det er tilstede, desto mer vil temperaturen synke og dermed vil effektivitet ved tørring og dekomponering av aerosoldråper minke. Høyeffektivitets forstøvere virker ofte ved å innføre en større del av analytt aerosoldråper til plasmaet. Det innføres samtidig en større del av store analytt aerosoldråper, som forårsaker enda sterkere nedkjøling av plasmaet, noe som medfører at en del interferenser, som matriks interferenser, kan øke (McCurdy, 1998).

Effekt av opptakshastighet på følsomhet med hensyn til lantanider er vist i figur 4.

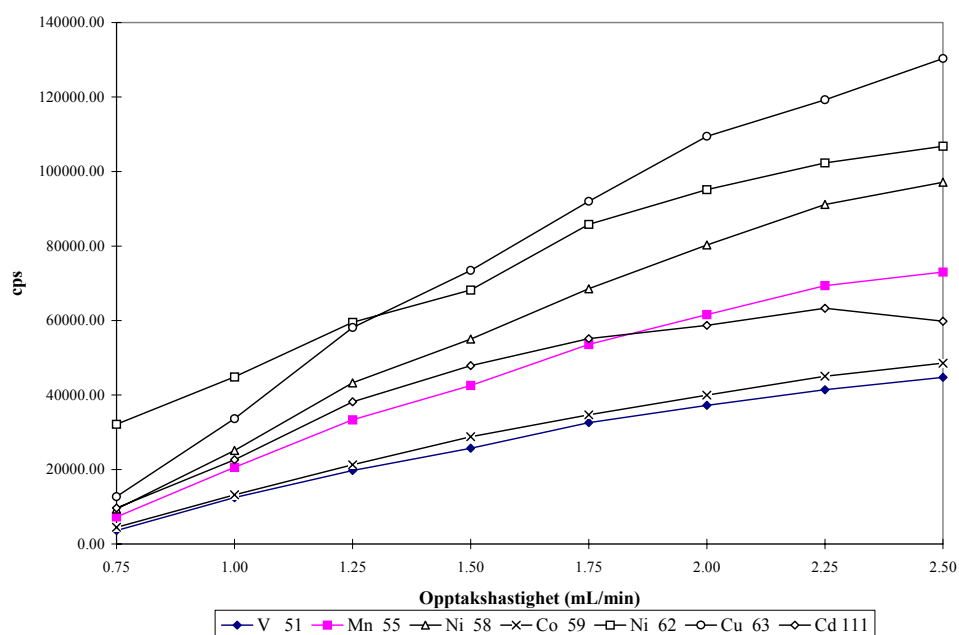


Figur 4: Effekt av opptakshastighet av analytt på følsomhet med hensyn til lantanider ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).



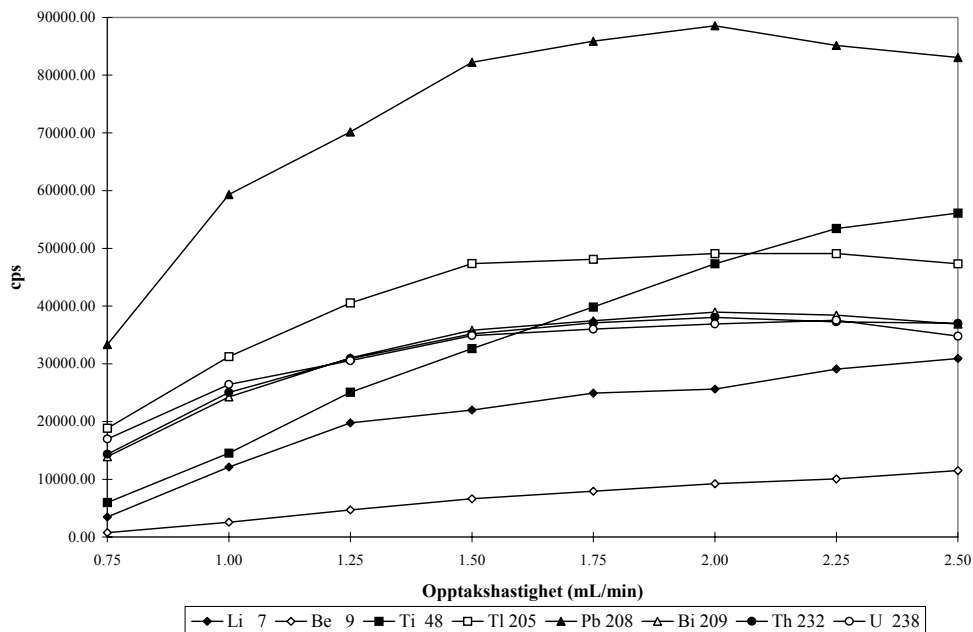
Figur 5: Effekt av opptakshastighet på følsomheten med hensyn til lantanider ved reduksjon av trykk i ekspansjonskammer og ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1).

Ifølge figur 4 har lantanider en høyere optimal følsomhet uten reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret enn med reduksjon. Av figur 5 kan man se at følsomheten fortsetter å øke med økende opptakshastighet av analytt for de fleste lantanider til en viss opptakshastighet, og deretter avtar den. Følsomheten for de lette grunnstoffene fortsetter å øke med økende opptakshastighet (se figur 6 og 7).



*Figur 6: Effekt av opptakshastighet på følsomheten for noen forholdsvis lette grunnstoffer ved reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret. Undersøkelsen ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).*

Sammenlikning av lette og tyngre grunnstoffer viser at følsomheten er forholdsvis stabil for de tyngre grunnstoffer som thallium, bly, vismut, thorium og uran over en viss opptakshastighet, mens den fortsette å øke for de lette grunnstoffene som litium, beryllium og titan (se figur 7).

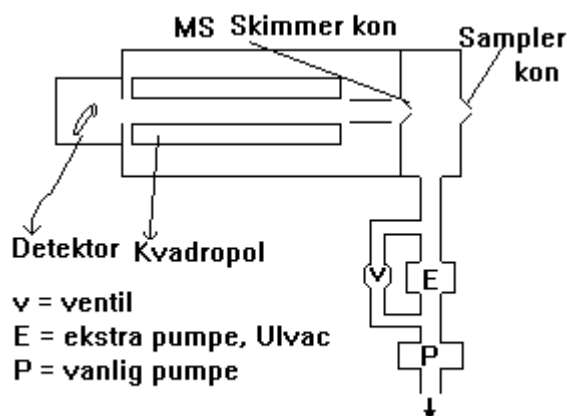


Figur 7: Effekt av opptakshastighet på følsomheten for noen lette og tyngre grunnstoffer ved reduksjon av trykk i ekspansjonskammer og ved optimale betingelser for instrumentet (se tabell 1).

Av figur 5 kan man se at for å få optimal følsomhet ved reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret er den laveste opptakshastigheten som nå kan anvendes uten tap av følsomhet ca. 2,0 ml/min. Denne optimale følsomheten er likevel lavere, både for lantanider og andre tyngre grunnstoffer, enn følsomheten uten reduksjon av trykket.

#### 4.1.3 Reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret

Det ble undersøkt hvilken effekt reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret hadde på følsomheten ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1). Pumpen, for å redusere trykket, ble koblet til standard rotorpumpe på 25 m<sup>3</sup>/t ved hjelp av en t-kobling. En skjematisk framstilling av ICP-MS systemet med ekstra pumpen er vist i figur 8.

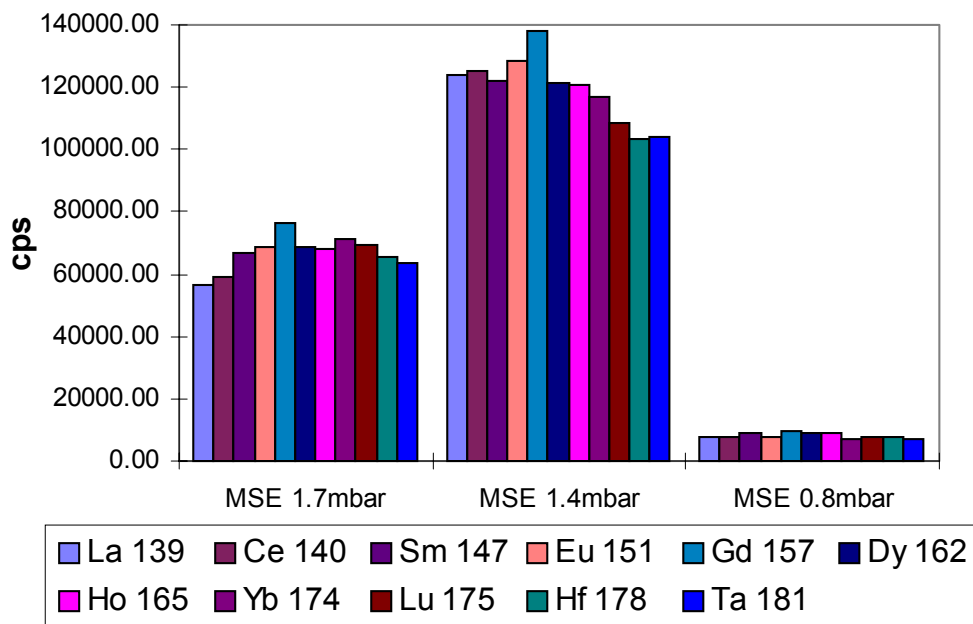


Figur 8: Skjematisk framstilling over kobling av ekstra pumpen med ICP-MS instrumentet, for å redusere trykket i ekspansjonskammeret.

Ekstra pumpen, som ble anvendt, kunne bare reguleres i tre trinn:

Trykk i ekspansjonskammer	Tilstand av ventil	Tilstand av ekstra pumpen
1,7 mbar	Åpen	Av / uten tilkobling
1,5 – 1,4 mbar	Åpen	På / Parallell tilkoblet
0,8 mbar	Lukket	På / direkte tilkoblet

Trykket i ekspansjonskammeret ble variert fra 1,7 mbar til 0,8 mbar på den måten at uten tilkobling av ekstra pumpen var trykket i ekspansjonskammeret 1,7 mbar. Deretter ble ekstra pumpen koblet inn og trykket i ekspansjonskammeret sank til 1,4 mbar. Ved full effekt var ventilen lukket og ekstra pumpen var direkte koblet. Trykket i ekspansjonskammeret var på dette tidspunktet 0,8 mbar. Effekt av trykket i ekspansjonskammeret på følsomhet med hensyn til lantanider er vist i figur 9.



Figur 9: Effekt av reduksjon av trykket i ekspansjonskammeret på følsomhet med hensyn til lantanider. Trykket ble variert fra 1,7 mbar – 0,8 mbar ved hjelp av ekstra pumpen. Undersøkelsen ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1).

Resten av figurene for dette eksperimentet er vedlagt i vedlegg 2. Figur 9 viser hvordan følsomheten varierer med trykket i ekspansjonskammeret, og som man kan se av figuren, får man en økning i signalet idet man parallell kobler ekstra pumpen.

Ved parallell tilkobling av ekstra pumpen sank trykket ned til 1,4 mbar. Analyttsignalet avtok etter som man økte effekt og direkte koblet ekstra pumpen. Ved full effekt på pumpen, var ventilen stengt og trykket i ekspansjonskammeret var 0,8 mbar. Analyttsignalet på dette tidspunktet var bare 1/14 av analyttsignalet ved 1,4 mbar.

Enda det ble oppnådd omtrent samme driftsbetingelser som oppgitt av leverandør av et kommersielt tilgjengelig redusert trykk-interface (S-option fra Fisons Instruments, UK), viste det seg at økning i følsomhet for de fleste grunnstoffer bare var på en faktor 1,5 – 2. For enkelte grunnstoffer ble det likevel registrert høyere økning i følsomhet, f. eks. for Zn ble det registrert fire ganger økning i følsomhet.

Av det kommersielle systemet var det forventet at følsomheten skulle øke en faktor 5 – 10 med minkende trykk i ekspansjonskammeret. Det ble funnet for systemet under betraktning at følsomheten først økte med minkende trykk i ekspansjonskammeret, men sank deretter. Trykket i ekspansjonskammeret hvor følsomheten var høyest for alle grunnstoffer, var 1,4 mbar.

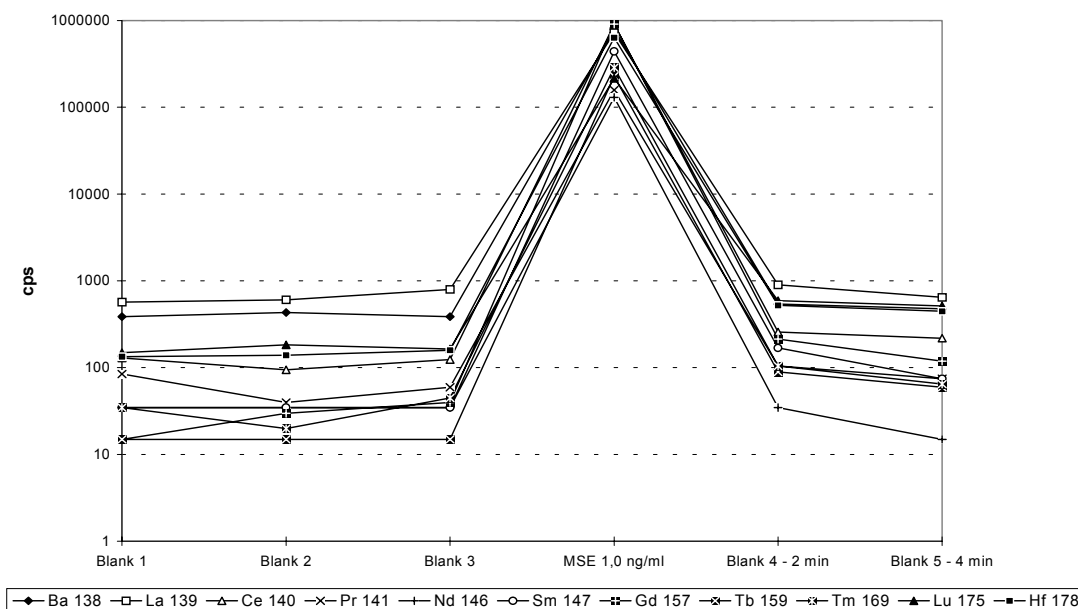
Det kan være flere grunner til at det ikke ble funnet tilsvarende økning i følsomhet som ventet. Blant annet kan avstanden mellom sampler konen og skimmer konen ha en del å si. Videre er det mulig at suget i ekspansjonskammeret var for sterkt slik at ionene ble sugd før de fikk passert skimmer konen, og dermed gikk tapt. Følgelig sank analyttsignalet.

Problemet som videre oppsto, var at trykket i ekspansjonskammeret var ustabil, og økte etterhvert fra 1,4 mbar til 1,5 mbar, enda ekstra pumpen fortsatt var aktiv. Siden trykket i ekspansjonskammeret var ustabil, og analyttsignalet var trykk avhengig, ble det funnet at ekstra pumpen ikke kunne anvendes i det videre praktiske arbeidet.

## 4.2 Carry-over og utvaskingtid

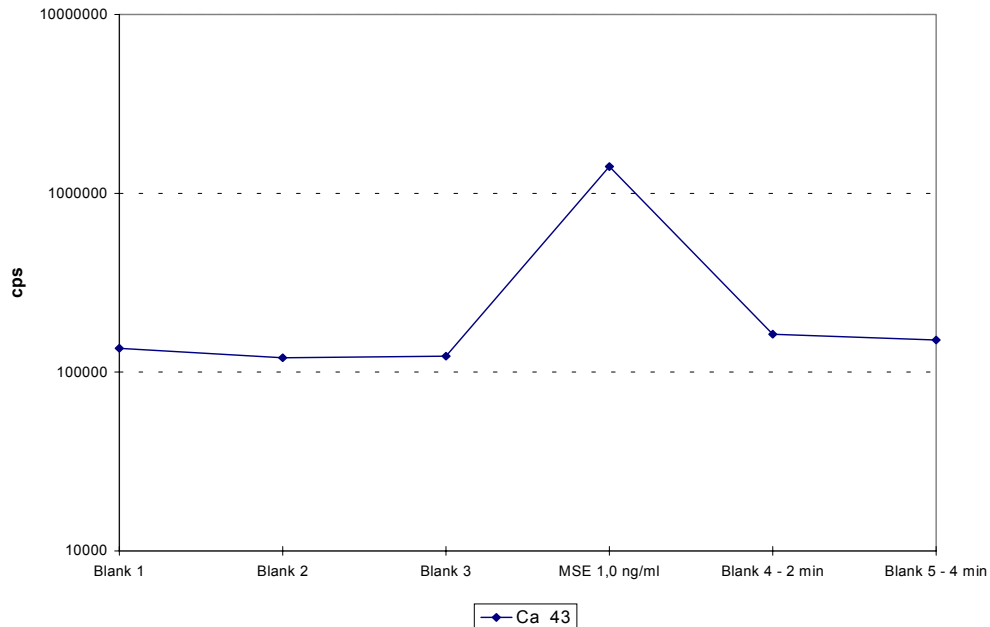
Carry-over og utvaskingtid for de forskjellige grunnstoffer ble også studert. Studium ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1). Instrumentets følsomhet ble optimalisert med hensyn til intern standard  $^{115}\text{In}$ . For å observere carry-over ble det innført multielement standardløsning på 1,0 ng/ml.

Først ble det innført tre blindprøver og deretter multielement standardløsning på 1,0 ng/ml. Det ble benyttet en og samme blindprøve løsning. På nytt ble det innført blindprøve, og det ble tatt scan etter henholdsvis to og fire minutter. Carry-over og utvaskingtid med hensyn til lantanider er vist i figur 10. Resten av figurer for denne undersøkelsen er vist i vedlegg 2.



Figur 10: Undersøkelsen av carry-over og utvaskingtid med hensyn til lantanider etter henholdsvis 2 og 4 minutter ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1), foruten at opptakshastighet av prøveløsning var på 2,5 ml/min.

Av figur 10 kan man se at for mange av lantanider er signalet tilbake til omtrent samme nivå allerede etter 2 minutter. Resultater oppnådd antyder at for de fleste grunnstoffer er det ikke nødvendig med utvaskingtid på mer enn 2 minutter ved en konsentrasjon på 1,0 ng/ml. Carry-over og utvaskingtid for  $^{43}\text{Ca}$  etter henholdsvis to og fire minutter er vist i figur 11.



Figur 11: Carry-over og utvaskingtid for kalsium 43 etter henholdsvis 2 og 4 minutter ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet (se tabell 1), foruten at opptakshastighet av prøveløsning var på 2,5 ml/min.

Ifølge figur 11 er det nødvendig med lengre utvaskingtid for  $^{43}\text{Ca}$  enn for lantanider, og selv etter 4 minutter er ikke signalet tilbake til bakgrunnsnivået. Figur 26 i vedlegg 2 viser utvaskingtid for noen andre grunnstoffer av interesse. Man må imidlertid huske at ved multielement bestemmelse må utvaskingtiden bestemmes etter det grunnstoffet som krever lengst tid, og i dette tilfelle var det  $^{43}\text{Ca}$ . Siden utvaskingtiden også avhenger av konsentrasjon, kan det derfor være nødvendig med lengre utvaskingtider ved høye konsentrasjoner.

### 4.3 Bakgrunnsekvivalente konsentrasjoner

Bakgrunnsekvivalent konsentrasjon (BEC-verdi) er den konsentrasjon som bakgrunnssignalet tilsvarer i konsentrasjonsenhet for det enkelte grunnstoff. Den generelle formelen for å regne ut bakgrunnsekvivalent konsentrasjon er som følger:

$$\frac{B}{S/C} = \text{BEC} - \text{verdi} \quad [3]$$



hvor:

- B = Bakgrunnssignalet for grunnstoffet  
 S = Signalet for grunnstoffet ved en bestemt konsentrasjon  
 C = Konsentrasjon av grunnstoffet

Ved et bakgrunnssignal på 500 tellinger per sekund (*cps*) når signalet for grunnstoffet er 100 000 *cps* ved 1,0 ng/ml, får man en bakgrunnsekvivalent konsentrasjon på:

$$\frac{500}{100000/1.0 \text{ ng/mL}} = 0.005 \text{ ng/mL}$$

Ved utregning av BEC-verdier ble først antall bakgrunnstillinger av et grunnstoff korrigert med hensyn til intern standard  $^{115}\text{In}$ , deretter ble konsentrasjon av grunnstoffet utregnet.

For eksempel har Li 873 bakgrunnstillinger per sekund. Intern standard 1,0 ng/ml  $^{115}\text{In}$  i samme løsning gir 42515 *cps*.  $^{115}\text{In}$  i 1,0 ng/ml multielement standard (MES) gir 38877 *cps*. Bakgrunnstillinger for Li korrigert med hensyn til  $^{115}\text{In}$  blir:

$$\frac{873 \text{ cps} \times 42515 \text{ cps}}{38877 \text{ cps}} = 955 \text{ cps}$$

Videre har man at 1,0 ng/ml Li i MES gir 14238 *cps*. BEC-verdi for Li i denne blank blir:

$$\frac{955 \text{ cps}}{14238 \text{ cps}} = 0,067 \text{ ng/ml}$$

I tabell 5 er det gjengitt gjennomsnittlige BEC-verdier for en del grunnstoffer av interesse utregnet ved anvendelse av henholdsvis pneumatisk og ultralydforstøver. Det ble kjørt 3 prosedyrer med 5 analyser hver, slik at det totale antall analyser blir 15. Alle 15 analyser med hver av forstøverne ble gjort samme dagen ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1). Instrumentets følsomhet ble optimalisert med hensyn til intern standard  $^{115}\text{In}$ . Bakgrunnsekvivalente konsentrasjonsverdier for alle grunnstoffer er vist i form av tabell 16 i vedlegg nr. 3.

Tabell 5: Gjennomsnittlige BEC-verdier utregnet for et utvalg av grunnstoffer av miljømessig interesse. Verdiene er gjennomsnittet av 3 prosedyrer med 5 analyser hver kjørt med henholdsvis pneumatisk og ultralydforstøver. Alle verdier oppgitt er i ng/ml.

4.3.1.1.0.1 G r u n n s t o f f	PN 1	PN 2	PN 3	USN 1	USN 2	USN 3
Vanadium	0,0377	0,0176	0,0159	0,0027	0,0046	0,0048
Krom	0,2447	0,1464	0,1388	0,0236	0,0274	0,0240
Kobolt	0,0126	0,0045	0,0041	0,0008	0,0007	0,0006
Arsen	0,0309	0,0097	0,0111	0,0023	0,0035	0,0050
Molybden	0,0064	0,0055	0,0034	0,0019	0,0024	0,0035
Kadmium	0,0040	0,0033	0,0037	0,0013	0,0012	0,0016
Bly	0,0661	0,0430	0,0429	0,0474	0,0443	0,0465
Vismut	0,0008	0,0020	0,0028	0,0002	0,0007	0,0009
Thorium	0,0011	0,0041	0,0056	0,0003	0,0010	0,0011
Uran	0,0006	0,0010	0,0005	0,0003	0,0004	0,0003

Ifølge tabell 5 og tabell 16 i vedlegg 3 er BEC-verdiene som oftest lavere ved ultralydforstøver for de fleste grunnstoffer. Dette skyldes blant annet innføring av forholdsvis tørr analytt aerosol, og høyere forstøver effektivitet for ultralydforstøver i forhold til pneumatisk forstøver. Dette gjør at økningen i bakgrunnen er beskjeden i forhold til økningen i signalet for grunnstoffet.

For de fleste grunnstoffer var bakgrunnen mindre enn 1000 cps ved innføring av blindprøven. På enkelte grunnstoffer som  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  har vi bakgrunn fra  $^{40}\text{Ar}$  og  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ . Disse massene ble følgelig ikke brukt. En oversikt over valgte isotoper og mulige interferenser er vist i tabell 2. Interferens ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  og korreksjonsprosedyre er gitt i kapittel 4.7.2., s. 62.

BEC-verdier for bly er imidlertid omtrent like høye for begge forstøvere. Det ble observert en høy bly bakgrunn, som sank betydelig når torchen ble skiftet ut med en ny en, men det gikk ofte ikke mer enn noen uker før bakgrunnen var like høy. En mulig forklaring kan være at bly på et eller annet vis binder seg til de aktive Si-setene på overflaten av torchen, og dette gir en forhøyet bakgrunn av bly.

#### 4.4 Beregning av deteksjonsgrenser

Deteksjonsgrenser (DL-verdier) i denne oppgaven ble beregnet på grunnlag av verdier for bakgrunnsekvivalente konsentrasjoner (BEC-verdier). Deteksjonsgrensen for et enkelt grunnstoff ble beregnet ved å multiplisere standardavvik for BEC-verdiene for det grunnstoffet med 3. Den generelle formelen blir:

$$C_{DL} = 3 \times S_{blind} \quad [4]$$

Ved beregning av deteksjonsgrense for Li har vi f.eks. fem forskjellige BEC-verdier i en enkel prosedyre. Disse er som følger:

0,067 ng/ml; 0,090 ng/ml; 0,089 ng/ml; 0,079 ng/ml; 0,096 ng/ml

Standardavviket for disse verdiene er: 0,0114 ng/ml.

Deteksjonsgrense for Li er da:  $3 \times \text{standardavvik} = 3 \times 0,0114 \text{ ng/ml} = 0,034 \text{ ng/ml}$  for denne ene prosedyren. Deteksjonsgrenser for resten av grunnstoffene ble beregnet på samme vis. Deteksjonsgrenser, oppgitt i vedlegg 3, er gjennomsnittet for tre slike prosedyrer, og har sitt grunnlag i 15 BEC-verdier.

Beregnete deteksjonsgrenser på grunnlag av BEC-verdier er gjengitt for et utvalg av grunnstoffer i tabell 6. Disse er beregnet for henholdsvis pneumatisk og ultralydforstøver. Deteksjonsgrenser for alle grunnstoffer er vist i form av tabell 16 i vedlegg 3.

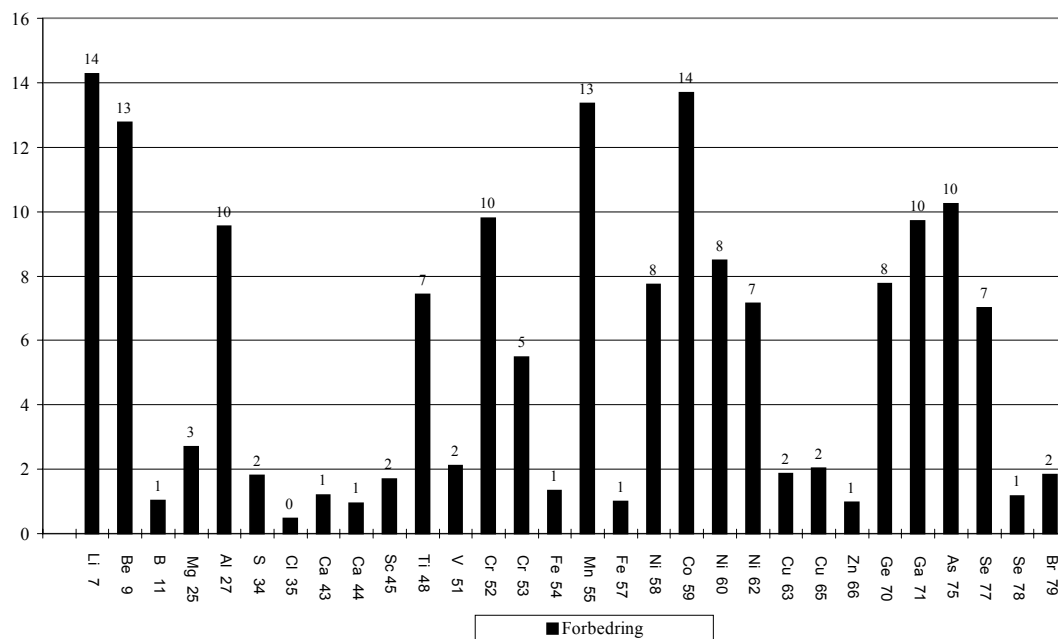
*Tabell 6: Beregnede deteksjonsgrenser på grunnlag av standardavvik for BEC-verdier for et utvalg av grunnstoffer ved henholdsvis pneumatisk og ultralydforstøver. Alle verdier oppgitt er i pg/ml.*

Grunnstoff	PN	USN	Forbedring i deteksjonsgrense
Vanadium	6,7	3,2	2,1
Krom	42,2	7,7	5,5
Kobolt	4,8	0,3	16,0
Arsen	18,3	1,8	10,2
Molybden	6,3	1,7	3,7
Kadmium	7,1	1,0	7,1
Bly	20,4	7,3	2,8
Vismut	2,0	1,6	1,3
Thorium	3,4	1,4	2,4
Uran	1,1	0,2	5,5

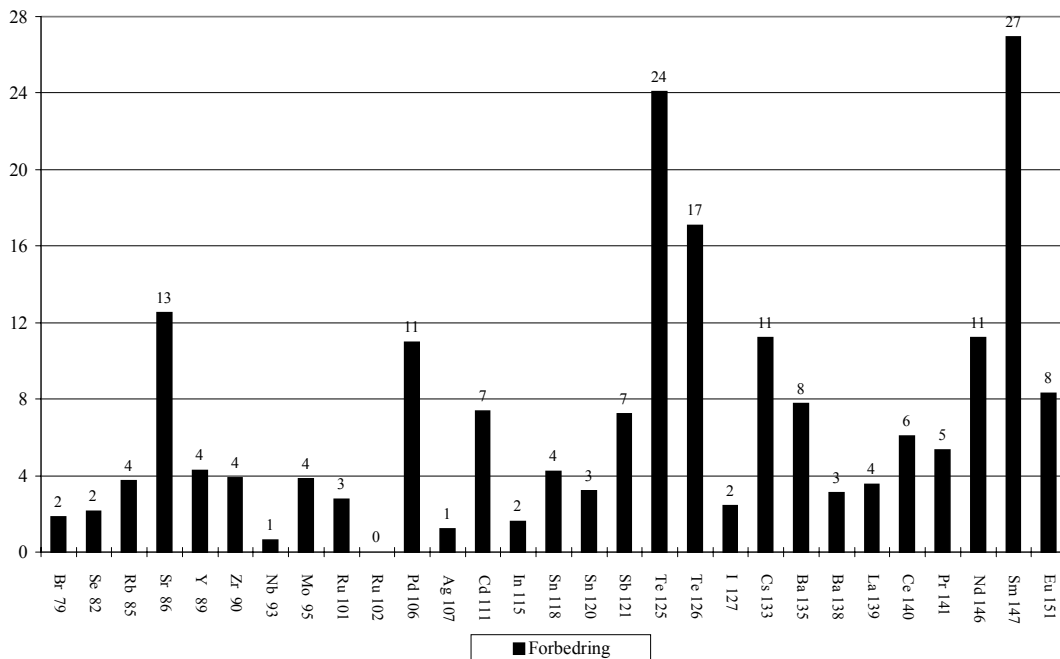
Ifølge tabell 6 og tabell 16 i vedlegg 3 er deteksjonsgrensene generelt lavere for de fleste grunnstoffer ved anvendelse av ultralydforstøver sammenliknet

med pneumatisk forstøver. Verdier for deteksjonsgrensene ligger i området 1 – 10 pg/ml for mange grunnstoffer, og for lantanider i området 0,1 – 1 pg/ml. Ifølge tabell 6 er reduksjon i deteksjonsgrenser ved anvendelse av ultralydforstøver sammenliknet med pneumatisk forstøver en faktor 2 til 16.

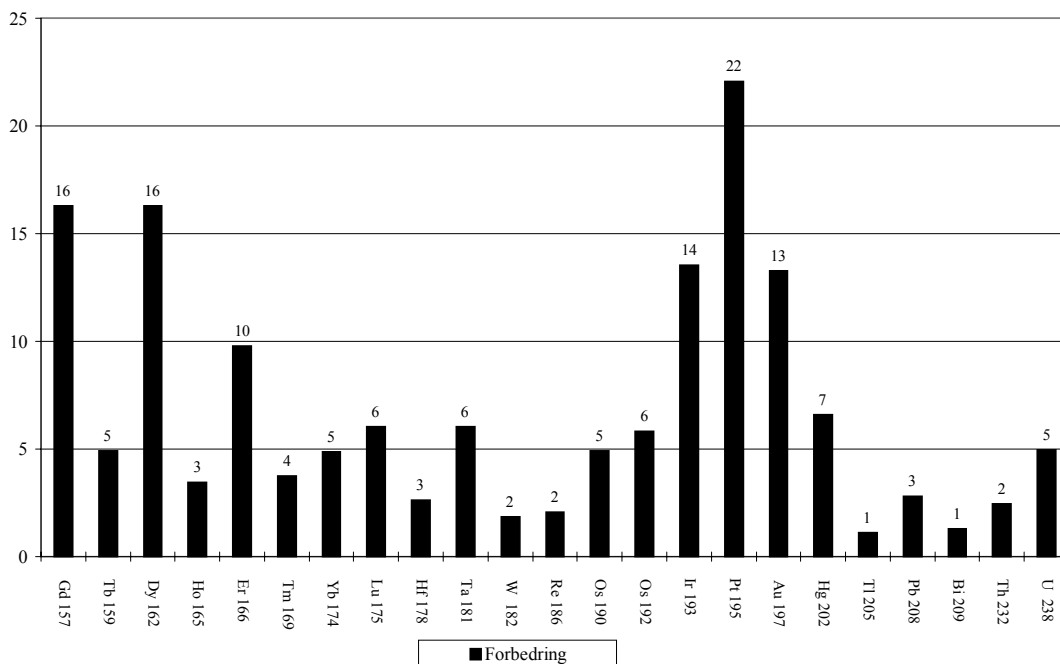
Forbedring i deteksjonsgrenser for alle grunnstoffer ved anvendelse av ultralydforstøver sammenliknet med pneumatisk forstøver er vist nedenfor i figur 12, 13 og 14. Eksperimentet ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for ICP-MS instrumentet vist i tabell 1.



Figur 12: Reduksjon i deteksjonsgrenser med USN i forhold til PN for  ${}^7\text{Li}$  –  ${}^{79}\text{Br}$ .



Figur 13: Reduksjon i deteksjonsgrenser med USN i forhold til PN for  $^{82}\text{Se}$  –  $^{151}\text{Eu}$



Figur 14: Reduksjon i deteksjonsgrenser med USN i forhold til PN for  $^{157}\text{Gd}$  –  $^{238}\text{U}$

Som man kan se av figurene 12, 13 og 14 er reduksjon i deteksjonsgrenser med ultralydførstøver, i forhold til pneumatisk førstøver, for mange grunnstoffer på en faktor 10 – 15. For visse grunnstoffer som Te, Sm, Gd, Dy og Pt, var det enda større reduksjon i deteksjonsgrenser. Variasjon i forbedringen er fra en

faktor 1 – 27, det vil si fra ingen forandring i deteksjon til 27 ganger lavere deteksjon i forhold til pneumatisk forstøver.

For visse isotoper som B, Ca, Fe, Zn, Nb, Tl og Bi ble det likevel registrert at økningen i bakgrunnsstøy var mye mer forsterket enn økningen i følsomheten. Og som forklart tidligere under kapittel 1.5.3, sammenheng mellom deteksjonsgrenser og økning i følsomhet, s. 22, ble det ikke oppnådd noen reduksjon i deteksjonsgrenser. Det ble ikke klart hva som forårsaket denne forsterkede økningen i bakgrunnen.

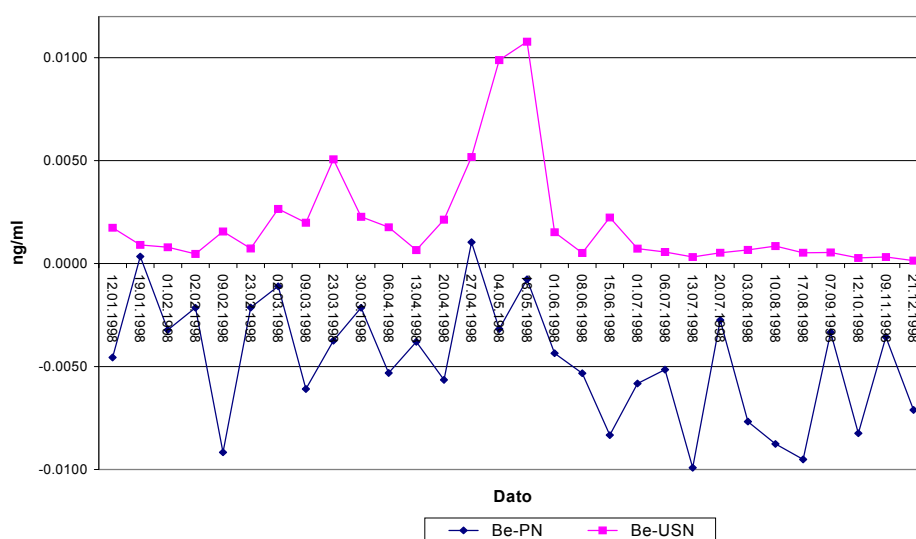
#### 4.5 Anvendelse av ultralydforstøver for reelle prøver

Til slutt ble oppnådde resultateter fra eksperimenter anvendt for analyse av reelle prøver. Ultralydforstøver tilkoblet ICP-MS instrument, med optimaliserte betingelser vist i tabell 1, ble benyttet ved bestemmelse av tungmetaller i nedbørprøver og ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i oppsluttede tangprøver.

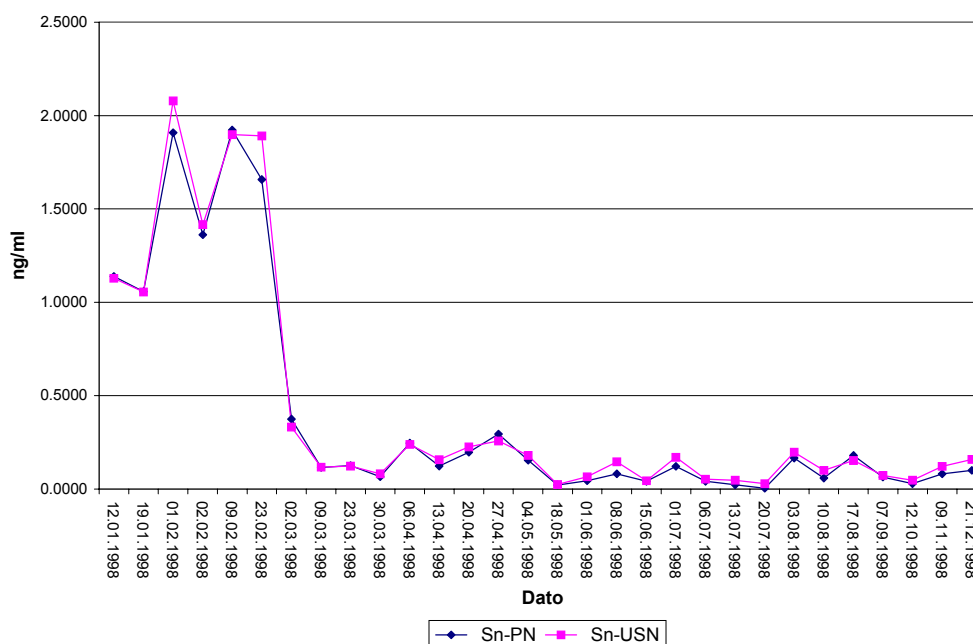
Resultatene for nedbørprøvene ble sammenliknet med NILUs verdier for de samme prøvene oppnådd ved anvendelse av vanlig pneumatisk forstøver. Verdier for interkalibreringsprøver av  $^{99}\text{Tc}$  ble sammenliknet med de foreløpige verdier oppgitt ved en internasjonal konferanse (Workshop Technetium – 1998).

#### 4.6 Bestemmelse av metaller i nedbørprøver

Metoden ble anvendt på reelle nedbørprøver hvor det på forhånd var klart at konsentrasjon av analyttene var ganske lav. Resultatene oppnådd ble sammenliknet med resultater oppnådd ved bruk av pneumatisk forstøver. Et utvalg av disse resultatene er vist i figur 15 og 16, resten av resultatene er vist i vedlegg 4.



Figur 15: Sammenlikning av resultater for Be oppnådd ved henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver ved bestemmelse med ICP-MS instrument.



Figur 16: Sammenlikning av resultater for Sn oppnådd ved henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver ved bestemmelse med ICP-MS instrument.

Ifølge figurene 15 og 16 er det generelt god overensstemmelse mellom tendensen ved bestemmelse av henholdsvis pneumatisk forstøver og ultralydforstøver. Negative verdier oppnådd ved bestemmelse med pneumatisk forstøver er under deteksjonsgrense for forstøveren. Med visse unntak er det for mange av grunnstoffene god overensstemmelse mellom verdier oppnådd ved pneumatisk og ultralydforstøver. Ved lave konsentrasjoner i området 0,01 – 0,001 ng/ml er det likevel ultralydforstøver som gir positive verdier, og gir således det beste resultatet sammenliknet med pneumatisk forstøver.

#### 4.6.1 Kommentarer til analyseresultater

Konsentrasjoner for alle grunnstoffer, bestemt ved ultralydforstøver, er høyere enn sine respektive deteksjonsgrenser beregnet på grunnlag av BEC-verdier. Resultater for grunnstoffer nevnt nedenfor er vist i form av figurer i vedlegg 4.

**Al:** Grafen viser at verdier for Al ved bestemmelse med ultralydforstøver er lavere enn verdier for pneumatisk forstøver, tendensen er likevel den samme som for ultralydforstøveren. Det er stor variasjon i konsentrasjon for Al. Med visse unntak er konsentrasjon av Al i området 1 – 10 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver, mens ved bestemmelse med pneumatisk forstøver er den i området 10 – 40 ng/ml. Respektive deteksjonsgrense ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0087 ng/ml og 0,0830 ng/ml.

**As:** Foruten noen unntak er det generelt god overensstemmelse mellom verdiene oppnådd ved ultralydforstøver og pneumatisk forstøver. I noen tilfeller er verdiene for As ved bestemmelse med ultralydforstøver noe lavere enn for pneumatisk forstøver. Det er stor variasjon i konsentrasjon til As. Med visse unntak er konsentrasjon av As i området 0,01 – 0,12 ng/ml ved

bestemmelse med ultralydforstøver, mens for pneumatisk forstøver er den i området 0,01 – 0,18 ng/ml. Deteksjonsgrense for As ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er henholdsvis 0,0018 ng/ml og 0,018 ng/ml.

**Be:** Verdier for pneumatisk forstøver er negative og følgelig utenfor deteksjonsområdet til forstøveren. Ultralydforstøver gir derimot positive verdier. Konsentrasjon for Be er i området 0,001 – 0,005 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver. Deteksjonsgrense for Be ved bestemmelse med henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0004 ng/ml og 0,0050 ng/ml.

**Bi:** Ifølge grafen gir ultralydforstøver positive verdier for Bi ved lave konsentrasjoner i området 0,002 – 0,010 ng/ml, mens pneumatisk forstøver gir negative verdier siden konsentrasjonsnivået av Bi er under deteksjonsgrense for forstøveren. Deteksjonsgrense for Bi ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er henholdsvis 0,0016 ng/ml og 0,0020 ng/ml.

**Cd:** Verdiene for Cd oppnådd ved begge forstøvere er godt i overensstemmelse med hverandre. Ved lave konsentrasjoner, i området 0,001 – 0,004 ng/ml, gir pneumatisk forstøver negative verdier idet konsentrasjonsnivået er under deteksjonsgrense for forstøveren. Ultralydforstøver derimot gir positive verdier. Det er stor variasjon i konsentrasjon av Cd i prøvene. Med visse unntak er konsentrasjon av Cd i området 0,004 – 0,04 ng/ml for begge forstøvere. Respektiv deteksjonsgrense for Cd ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,001 ng/ml og 0,007 ng/ml.

**Co:** Grafen viser at det er god overensstemmelse mellom verdiene for Co oppnådd ved henholdsvis pneumatisk forstøver og ultralydforstøver. Med noen unntak er konsentrasjon for Co i område 0,02 – 0,06 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver, mens den er i område 0,02 – 0,04 ng/ml ved bestemmelse med pneumatisk forstøver. Deteksjonsgrense ved bestemmelse med henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0003 ng/ml og 0,0050 ng/ml.

**Cu:** Ifølge grafen er det god overensstemmelse mellom verdier oppnådd ved pneumatisk og ultralydforstøver. Det er stor variasjon til konsentrasjon av Cu. Konsentrasjon for Cu varierer i området 0,1 – 3,0 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver og i området 0,2 – 3,1 ng/ml for pneumatisk forstøver. Respektiv deteksjonsgrense for Cu ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,005 ng/ml og 0,010 ng/ml.

**Mn:** Grafen viser at verdiene oppnådd med begge forstøvere er i god overensstemmelse med hverandre. Verdiene for ultralydforstøver er noe høyere enn for pneumatisk forstøver, som skyldes lavere deteksjonsgrense for denne forstøveren. Med to unntak er verdiene for Mn ved bestemmelse med både ultralydforstøver og pneumatisk forstøver i konsentrasjonsområdet 0,030 – 0,480 ng/ml. Deteksjonsgrense for Mn er henholdsvis 0,0037 ng/ml og 0,0495 ng/ml.



**Mo:** Ifølge grafen er verdiene oppnådd ved ultralydforstøver høyere enn oppnådd ved pneumatisk forstøver for Mo. Tendensen for Mo, bestemt ved ultralydforstøver, er imidlertid den samme som for Mo bestemt ved pneumatisk forstøver, og ved lave konsentrasjoner gir ultralydforstøver positive verdier. Ultralydforstøver gir tilsynelatende det beste resultatet sammenliknet med pneumatisk forstøver. Foruten noen unntak er konsentrasjon av Mo i område 0,01 – 0,03 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver, og i området 0,01 – 0,05 ng/ml for pneumatisk forstøver. Deteksjonsgrense for Mo ved bestemmelse med henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,002 ng/ml og 0,006 ng/ml.

**Pb:** Grafen viser at det er god overensstemmelse mellom verdiene for pneumatisk og ultralydforstøver. Verdiene oppnådd ved ultralydforstøver er noe lavere enn verdier for pneumatisk forstøver. Med to unntak er konsentrasjon av Pb i område 0,1 – 1,6 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver, mens den er i området 0,2 – 2,2 ng/ml for pneumatisk forstøver. Respektiv deteksjonsgrense for Pb ved ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0070 ng/ml og 0,020 ng/ml.

**Sb:** Ifølge grafen er verdiene for ultralydforstøver noe høyere enn for pneumatisk forstøver. Tendensen er likevel den samme. Det er stor variasjon i konsentrasjon av Sb i prøvene. Konsentrasjon av Sb varierer i område 0,01 – 0,22 ng/ml ved bestemmelse med ultralydforstøver, mens for pneumatisk forstøver varierer den i området 0,01 – 0,19 ng/ml. Respektiv deteksjonsgrense for Sb ved bestemmelse med henholdsvis ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0004 ng/ml og 0,0030 ng/ml.

**Sn:** Grafen viser at verdiene for Sn oppnådd ved ultralydforstøver er i god overensstemmelse med verdier for pneumatisk forstøver. Med noen unntak er konsentrasjon for Sn i område 0,1 – 0,3 ng/ml for begge forstøvere. Deteksjonsgrense for Sn ved bestemmelse med ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er henholdsvis 0,005 ng/ml og 0,020 ng/ml.

**Ti:** Man kan se at verdiene for Ti oppnådd ved ultralydforstøver er lavere enn verdier for pneumatisk forstøver. Tendensen er imidlertid godt i overensstemmelse for begge forstøvere. Konsentrasjon av Ti varierer sterkt i prøvene. Ved bestemmelse med ultralydforstøver er variasjon i området 0,024 ng/ml – 1,483 ng/ml, mens for pneumatisk forstøver varierer den i området 0,127 ng/ml – 3,539 ng/ml. Deteksjonsgrense for Ti ved ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er henholdsvis 0,0024 ng/ml og 0,0178 ng/ml.

**Tl:** Grafen viser at verdiene oppnådd ved ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er i god overensstemmelse med hverandre. Det er noe variasjon i konsentrasjon til Tl i prøvene, og med to unntak varierer verdiene i område 0,0010 ng/ml – 0,0080 ng/ml for begge forstøvere. Deteksjonsgrense for både ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er omtrent 0,0015 ng/ml. Imidlertid gir pneumatisk forstøver negative verdier i konsentrasjonsområdet 0,0005 ng/ml – 0,0010 ng/ml, mens ultralydforstøver også her gir positive verdier.

**U:** Ifølge grafen er det god overensstemmelse mellom tendensen for verdiene av U oppnådd ved pneumatisk og ultralydforstøver. Med noen unntak er verdiene for U oppnådd ved ultralydforstøver høyere enn for pneumatisk forstøver. Dessuten gir pneumatisk forstøver negative verdier ved lave konsentrasjoner i området 0,0002 ng/ml til 0,0020 ng/ml, mens ultralydforstøver gir positive verdier. Respektive deteksjonsgrenser for ultralydforstøver og pneumatisk forstøver er 0,0002 ng/ml og 0,0010 ng/ml.

**Zn:** Grafen viser at det er god overensstemmelse mellom tendensen for verdiene av Zn oppnådd ved ultralydforstøver og pneumatisk forstøver. Verdier for ultralydforstøver er noe lavere enn for pneumatisk forstøver. Med to unntak er konsentrasjon av Zn ved bestemmelse med ultralydforstøver i området 1 – 5 ng/ml, mens for pneumatisk forstøver er den i området 2 – 12 ng/ml. Deteksjonsgrense for begge forstøvere er 0,030 ng/ml.

Deteksjonsgrense for denne metoden, med ultralydforstøver, er i området 0,1 – 1,0 pg/ml for de fleste grunnstoffer, mens deteksjonsgrense for metoden med pneumatisk forstøver er i området 1,0 – 10 pg/ml.

## 4.7 Bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$ i tangprøver

### 4.7.1 Formeler for bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$

Konsentrasjon av et grunnstoff, i dette tilfelle  $^{99}\text{Tc}$ , bestemmes i forhold til intern standard etter likning 5:

$$\frac{\frac{IS}{f_{IS}}}{C_{IS}} = \frac{G}{f_G} \Rightarrow C_G = \frac{G}{\frac{IS}{f_{IS}}} \times C_{IS} \quad [5]$$

hvor:

IS	= Signalet for intern standard
$f_{IS}$	= forekomst av intern standard
$C_{IS}$	= konsentrasjon av intern standard
G	= Signalet av grunnstoffet som skal bestemmes i forhold til intern standard
$f_G$	= forekomst av grunnstoffet
$C_G$	= konsentrasjon av grunnstoffet som skal bestemmes

Dersom signalet for G har overlapp av signalet fra et annet isobar isotop, kan signalet for G korrigeres dersom overlappende isotop også har et annet isotop der signalet kan måles. Hvis signalet ved det andre isotop er  $G_1$ , og forekomst av isotopet er  $f_1$ , mens forekomst av  $G_1$  er  $f_2$  ved den aktuelle masse som måles, kan signalet for G korrigeres ved likning 6:

$$G_{\text{kor}} = G - \left( \frac{G_1}{f_1} \times f_2 \right) \quad [6]$$

Hvis prøveløsningen har blitt fortynnet bestemmes konsentrasjon i den opprinnelige prøveløsning etter likning 7:

$$C_G \times F = K \quad [7]$$

hvor:

$C_G$  = konsentrasjon til grunnstoffet

F = Fortynningsfaktor

K = konsentrasjon av analytt i den opprinnelige prøven

Deretter omregnes konsentrasjonen av  $^{99}\text{Tc}$  til aktiviteten av  $^{99}\text{Tc}$  etter formelen for omregning mellom aktivitet og konsentrasjon gitt ved likning 8:

$$C = \frac{K \times \ln 2 \times N}{M \times S \times T_{1/2}} \quad [8]$$

hvor:

C = konsentrasjon i Bq/L

K = konsentrasjon i g/L

N = Avogadros tall =  $6,022 \times 10^{23}$

M = molekylvekt til isotopet i gram/mol; for  $^{99}\text{Tc}$  er den 100 g/mol.

S = sekunder i året = 31 556 736 sekunder

$T_{1/2}$  = halveringstida for isotopet i år; for  $^{99}\text{Tc}$  er den  $2,1 \times 10^5$  år.

Til slutt omregnes konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  fra Bq/L til Bq/kg gitt ved:

$$\frac{C \times V}{m} \quad [9]$$

hvor:

C = konsentrasjon i Bq/l

V = volum av prøveløsning i l

m = innveid mengde tørrprøve i kg

Den siste formelen ble også brukt for å utregne konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i tørrprøve i konsentrasjonsenhet ng/g. Utregning av konsentrasjonen og aktiviteten for  $^{99}\text{Tc}$  i en av tangprøvene, betegnet D er vist i vedlegg 5.

#### 4.7.2. *Interferenser ved bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$*

$^{99}\text{Tc}$  ble kvantifisert i forhold til intern standard  $^{115}\text{In}$ . For å bestemme mengden av  $^{99}\text{Tc}$  var det nødvendig å korrigere  $^{99}\text{Tc}$ -signalet for mulig isotop overlapp fra  $^{99}\text{Ru}$ . Isotoper av Ru og deres relative forekomst, samt mulige interferenser er vist i tabell 7.

Tabell 7: Forekomst av Ru-isotoper og mulige interferenser

Isotop	<sup>96</sup> Ru	<sup>98</sup> Ru	<sup>99</sup> Ru	<sup>100</sup> Ru	<sup>101</sup> Ru	<sup>102</sup> Ru	<sup>104</sup> Ru
Forekomst (%)	5,52	1,88	12,7	12,6	17,0	31,6	18,7
Mulige interferenser	Mo, Zr, SeO	Mo, SeO	Tc, MoH	Mo, SrO	RbO	SrO	SrO

Data i tabell 7 viser at isotoper for Ru hvor man har minst mulig interferens, er <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru eller <sup>104</sup>Ru. Signalet for <sup>99</sup>Ru bestemmes derfor ved hjelp av signalet for <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru eller <sup>104</sup>Ru, og isotop forholdet mellom <sup>99</sup>Ru og <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru eller <sup>104</sup>Ru. Man må imidlertid bestemme andel av spektral overlapp fra henholdsvis <sup>85</sup>Rb<sup>16</sup>O, <sup>85</sup>Sr<sup>16</sup>O og <sup>88</sup>Sr<sup>16</sup>O på <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru og <sup>104</sup>Ru. Forekomst av <sup>85</sup>Rb, <sup>86</sup>Sr og <sup>88</sup>Sr er henholdsvis 72,2 %, 9,86 % og 82,6 %.

Det ble derfor gjort et eksperiment for å bestemme oksidnivå av <sup>85</sup>Rb, <sup>86</sup>Sr og <sup>88</sup>Sr. Det ble foretatt 5 sveip av de samme prøvene med konsentrasjon 100 ng/ml av henholdsvis Rb og Sr. Det ble ikke foretatt noen optimalisering, og prøvene ble analysert ved optimaliserte betingelser for instrumentet, vist i tabell 1, foruten at opptakshastigheten av prøveløsning var 2,5 ml/min. Resultatet for eksperimentet er vist i tabell 8.

Tabell 8: Oksidnivå av  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ,  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ 

Isotop	måling	Telletall moderion		Telletall oksid		Forhold $\text{MO}^+/\text{M}^+$
	nr.	masse	cps	masse	cps	
$^{85}\text{Rb}$	1	85	24 656 396	101	223	0,000009
$^{85}\text{Rb}$	2	85	23 488 268	101	74	0,000003
$^{85}\text{Rb}$	3	85	22 187 402	101	74	0,000003
$^{85}\text{Rb}$	4	85	23 514 818	101	223	0,000009
$^{85}\text{Rb}$	5	85	23 302 432	101	149	0,000006
Gjennomsnitt			23 429 863		149	0,000006
Standardavvik			876 778		75	0,000003
Relativ std.avvik						48,0
$^{86}\text{Sr}$	1	86	3 514 256	102	744	0,000212
$^{86}\text{Sr}$	2	86	3 567 934	102	1116	0,000313
$^{86}\text{Sr}$	3	86	3 754 688	102	595	0,000158
$^{86}\text{Sr}$	4	86	3 407 861	102	898	0,000264
$^{86}\text{Sr}$	5	86	3 327 825	102	446	0,000134
Gjennomsnitt			3 514 513		760	0,000216
Standardavvik			163 375		261	0,000074
Relativ std.avvik						34,1
$^{88}\text{Sr}$	1	88	30 808 800	104	2827	0,000092
$^{88}\text{Sr}$	2	88	31 994 026	104	2232	0,000070
$^{88}\text{Sr}$	3	88	31 509 160	104	2530	0,000080
$^{88}\text{Sr}$	4	88	29 812 132	104	2282	0,000077
$^{88}\text{Sr}$	5	88	29 408 076	104	2827	0,000096
Gjennomsnitt			30 706 439		2 540	0,000083
Standardavvik			1 095 245		286	0,000011
Relativ std.avvik						13,1

Siden det ikke var noe ruthenium i prøven, antas at alle tellinger på massen 101, 102 og 104 skyldes enten instrumentell bakgrunn eller  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ,  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ .

Fra tabell 8 kan man se at ved å anta at alle tellinger på massen 101, 102 og 104 skyldes henholdsvis  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ,  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ , er forholdet mellom  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  og  $^{85}\text{Rb}$   $0,000006 \pm 0,000003$ , mens forholdet mellom  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{86}\text{Sr}$  er  $0,000216 \pm 0,000074$ . Forholdet mellom  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{86}\text{Sr}$  kan også kontrolleres ved å anta at alle tellinger på massen 104 skyldes  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$ , og da viser tabell 8 at forholdet mellom  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}$  og  $^{88}\text{Sr}$  er  $0,000083 \pm 0,000011$ . Forholdet mellom  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O} / ^{86}\text{Sr}$  er høyere enn forholdet mellom  $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O} / ^{88}\text{Sr}$ . Dette kan skyldes en ukjent interferens på masse 102. For Sr gir antakelig signalet på masse 104 det beste uttrykket for oksidforholdet.

Korreksjon ble utført ved  $^{101}\text{Ru}$  siden overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  er minst. Imidlertid var konsentrasjon av  $^{85}\text{Rb}$  i prøvene D og E henholdsvis  $2,80 \pm 0,03$  og  $3,61 \pm 0,07$  ng/ml.

Beregning av overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på  $^{101}\text{Ru}$  i tilfellet av prøven D, gjøres nedenfor:

Signal på massen 101 korrigeres ved likning 10:

$$S_{101\text{korr}} = S_{101\text{Ru}} - [S_{85\text{Rb}} \times (\text{Forhold}_{85\text{Rb}^{16}\text{O}/85\text{Rb}})] \quad [10]$$

$$S_{101\text{korr}} = 327 \text{ cps} - [2\,477\,562 \text{ cps} \times (0,000009)] = 327 - 17 = 310 \text{ cps}$$

Deretter korrigeres signalet på massen 99 for overlapp fra  $^{99}\text{Ru}$ , ved forholdet mellom forekomst av isotop  $^{99}\text{Ru}$  og  $^{101}\text{Ru}$ :

$$S_{99\text{korr}} = S_{99\text{Tc}} - [S_{101\text{korr}} \times (f_{99}/f_{101})] \quad [11]$$

$$S_{99\text{korr}} = 10367 \text{ cps} - [310 \text{ cps} \times (0,127 / 0,17)] = 10367 - 232 = 10135 \text{ cps}$$

Signalet på massen 101 og  $^{85}\text{Rb}$ , samt beregnet signal for  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ,  $^{99}\text{Ru}$  og korrigert signal på massen 101, er vist i tabell 9.

Overlapp av signalet fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på signalet for massen 101 varierer fra omtrent 3 % til 5 %. Ifølge tabell 8 er forholdet mellom  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  og  $^{85}\text{Rb}$  maksimalt 0,000009 ved en konsentrasjon på 100 ng/ml, mens konsentrasjon av  $^{85}\text{Rb}$  i prøvene D og E var henholdsvis 2,80 og 3,61 ng/ml. Siden konsentrasjonene er så lave, er det rimelig å anta at det beregnede forholdet mellom  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  og  $^{85}\text{Rb}$  også gjelder for disse prøvene. Det ble derfor observert en minimal effekt av  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på signalet for  $^{101}\text{Ru}$ .

Tabell 9: Data for beregning av signalet for  $^{99}\text{Ru}$

Prøve	$S_{101}$	$S_{85\text{Rb}}$	$^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^*$	$S_{101\text{korr}}$	$S_{99\text{Ru}}$
D – 1	327	1906405	17	310	232
D – 2	401	1900396	17	384	287
E – 1	580	2477562	22	558	417
E – 2	643	2434815	22	621	464

\* Beregnet fra forholdet  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}/^{85}\text{Rb} = 0,000009$ , se tabell 8.

#### 4.7.2 Data for $^{99}\text{Tc}$

Ekspimentelle data, nødvendig for å beregne konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i tangprøvene, er vist i tabell 10.

Tabell 10: Signalet for  $^{115}\text{In}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{99}\text{Ru}$  og  $^{99}\text{Tc}_{\text{korr}}$ , samt konsentrasjon av  $^{115}\text{In}$ .

Prøve	$^{115}\text{In}$	$^{99}\text{Tc}$	$^{99}\text{Ru}$	Konsentrasjon av $^{115}\text{In}$	$^{99}\text{Tc}_{\text{korr}}$
D – 1	685745	10367	232	1,0 ng/ml	10135
D – 2	673416	10084	287	1,0 ng/ml	9797
E – 1	677405	66653	417	1,0 ng/ml	66236
E – 2	684452	67836	464	1,0 ng/ml	67372

\*  $^{99}\text{Ru}$  ble beregnet i henhold til data i tabell 9.

Det beregnede signalet for  $^{99}\text{Ru}$  varierer fra 0,6 % til ca. 3 % av signalet for  $^{99}\text{Tc}$ . Siden overlapp fra  $^{99}\text{Ru}$  på  $^{99}\text{Tc}$  er så lite, bør man bør vurdere om det er behov for korreksjon i dette tilfelle. Imidlertid kan signalet for  $^{99}\text{Ru}$  være kritisk for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  ved lavere konsentrasjoner.

Beregnete konsentrasjoner av  $^{99}\text{Tc}$  for de to prøvene er gjengitt i tabell 11. Tallene gitt nedenfor er beregnet på samme vis som for prøve D, se vedlegg 5.

Tabell 11: Beregnede konsentrasjoner og aktiviteter av  $^{99}\text{Tc}$  i løsning og tørrprøve med korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  og  $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$

Prøve	Mengde prøve innveid	Volum av løsning	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$ i prøveløsning	Beregnet mengde av $^{99}\text{Tc}$ i prøveløsning	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$ i tørrprøve
	g	ml	ng/ml	ng	Bq/L	Bq/kg
D-1	1,13	20,0	1,414	28,29	900,3	15934
D-2	1,13	20,0	1,392	27,85	886,1	15684
E-1	1,00	20,0	9,358	187,15	5955,6	119112
E-2	1,00	20,0	9,420	188,40	5995,3	119906

Beregnete verdier for konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i tørrprøve, uten korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på massen 101, er vist i tabell 12:

Tabell 12: Beregnede konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i tørrprøve uten korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på massen 101.

Prøve	Mengde prøve innveid	Volum av løsning	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$ i prøveløsning	Beregnet mengde av $^{99}\text{Tc}$ i prøveløsning	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$	Beregnet kons. av $^{99}\text{Tc}$ i tørrprøve
	g	ml	ng/ml	ng	Bq/L	Bq/kg
D-1	1,13	20,0	1,447	28,94	920,8	16298
D-2	1,13	20,0	1,433	28,66	912,1	16143
E-1	1,00	20,0	9,416	188,33	5993,1	119861
E-2	1,00	20,0	9,485	189,70	6036,6	120732

Siden prøvene D – 1 og D – 2 er paralleller, ble det tatt middelverdi av beregnede verdier for disse to prøvene ved sammenlikning med oppgitte verdier. Det samme ble gjort for prøvene betegnet E – 1 og E – 2. Sammenlikningen av disse verdiene er gitt i tabell 13.

Tabell 13: Sammenlikning av de oppgitte og beregnede verdier for  $^{99}\text{Tc}$

Prøve	Oppgitt verdi	Minste verdi	Maksimum verdi	RSD	Standard avvik	Beregnet middelverdi	Avvik
	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	%	Bq/kg	Bq/kg	%
D	18000	13000	23000	18	3240	15809	12
E	120000	102000	172000	18	21600	119509	1

Tabell 13 viser at avviket mellom den oppgitte verdien og resultater oppnådd med ICP-MS for prøven E er på ca. 1 %, mens avviket for prøven D er på ca. 12 % av oppgitt verdi.

T-test ble utført for å se om det var signifikant forskjell mellom de oppgitte og de beregnede verdiene. T-testen ble utført i henhold til Miller & Miller (1993).

Ved å sette inn middelverdi for prøven D med korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  får man:

$$|t| = \frac{(15809 - 18000) \times \sqrt{2}}{176} = 17,61$$

Den kritiske verdien for  $|t|$  ved 98% konfidens intervall for to-sidet test, fra tabell A-1 i Miller & Miller (1993, s. 222), er 31,82. T-Test ble utført på samme vis for prøven E med korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ . Den beregnede  $|t|$ -verdien er: 1,24 og den kritiske verdien er fortsatt den samme. Siden  $|t|$ -verdiene er mindre enn den kritiske  $|t|$ -verdien, konkluderes det med at det ikke er signifikant forskjell mellom de oppgitte og de beregnede resultatene med korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  ved en konfidens intervall på 98 %.

T-test ble utført på de beregnede resultater uten korreksjon for overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på massen 101. Beregningene viste at det ikke var signifikant forskjell mellom de oppnådde og oppgitte verdiene ved 98 % konfidens intervall.

#### 4.7.3 Kritisk nivå av $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ ved bestemmelse av $^{99}\text{Tc}$

Signalet på massen 101 skyldes enten  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  eller  $^{101}\text{Ru}$ . Konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  oppgis til å være 175 Bq/kg i tang ved den norske kysten, imidlertid antas at stråleverdiene vil nærme seg ca. 1000 Bq/kg i tang (Furuly, 1998). Ved de konsentrasjoner man har ved den norske kysten, vil signalet fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  og/eller  $^{101}\text{Ru}$  antakelig være så høyt at det vil gjøre det vanskelig å korrigere



riktig. Det vil derfor være nødvendig med separasjon og oppkonsentrering av  $^{99}\text{Tc}$ .

La oss anta at man veier inn en prøvemengde på 1,0 g, oppslutter og fortynner til et volum på 100 ml. Derneft fortynner man prøveløsningen 1, 5 eller 10 ganger før analyse med ICP-MS. Med disse forutsetningene vil man få konsentrasjoner av  $^{99}\text{Tc}$ , i enhet pg/ml, som vist i tabell 14.

Tabell 14: Konsentrasjoner av  $^{99}\text{Tc}$  ved de gitte forutsetningene

Antatt Konsentrasjon	Innveid mengde	Volum	Fortynnings faktor	Tc - kons.	Tc - kons.	Rb - kons.*
Bq/kg	kg	l		Bq/ml	pg/ml	ng/ml
100	0,001	0,1	1	1	1,59	60,0
			5	0,2	0,32	12,0
			10	0,1	0,16	6,0
1000	0,001	0,1	1	10	15,9	60,0
			5	2	3,20	12,0
			10	1	1,59	6,0

Ved beregning av Rb konsentrasjon i løsning antas det at Rb konsentrasjon i tang er ca. 6  $\mu\text{g/g}$ .

Videre antas at:

1. Signal på massen 101, som skyldes  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  eller  $^{101}\text{Ru}$ , forblir konstant.
2. Forholdet mellom  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}/^{85}\text{Rb}$  forblir konstant (se tabell 8).
3. Følsomhet for pneumatisk forstøver er 50 MHz pr  $\mu\text{g/ml}$ , og 500 MHz per  $\mu\text{g/ml}$  for ultralydforstøver.

Med de gitte antagelser sammenliknes disse to forstøvere, ved sine optimale følsomheter, for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i tabell 15. Bidraget fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på massen 101 regnes ut ifølge likning 5.

Tabell 15: Sammenlikning av kritisk nivå av  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  ved USN og PN i henhold til forutsetninger i tabell 14.

Antatt kons. av $^{99}\text{Tc}$	Fortynningsfaktor	Kons. av $^{99}\text{Tc}$	Telletall på masse 99 (cps)		Telletall på masse 101 (cps)	
			PN	USN	PN	USN
Bq/kg		Pg/ml				
100	10	0,16	2-10	80-160	3	30
100	5	0,32	3-16	160-320	6	60
100	1	1,59	16-80	795-1590	30	300
1000	10	1,59	16-80	795-1590	3	30
1000	5	3,20	32-160	1590-3200	6	60
1000	1	15,9	159-795	7950-15900	30	300

Man kan se at jo lavere konsentrasjon det er av  $^{99}\text{Tc}$ , desto større betydning har bakgrunnen ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$ . Ved anvendelse av pneumatisk forstøver vil det ikke være mulig kunne å bestemme  $^{99}\text{Tc}$  direkte med ICP-MS ved en

konsentrasjon på ca. 1,0 pg/ml, mens man kan bestemme  $^{99}\text{Tc}$  ved 1,0 pg/ml med relativt større sikkerhet ved å bruke ultralydforstøver.

Under forutsetning av at antagelsene i tabell 15 er gyldige for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i tangprøver, vil det være vanskelig å bestemme  $^{99}\text{Tc}$  med ICP-MS, selv med den følsomheten man oppnår med ultralydforstøver. I slike tilfeller vil Rb og Ru gi så stort bidrag på  $^{99}\text{Tc}$ -signalet at feil i  $^{99}\text{Tc}$ -måling blir uforholdsmessig stor. Da vil det være nødvendig å separere  $^{99}\text{Tc}$  fra Rb og Ru.

Imidlertid vil det være mulig å bestemme  $^{99}\text{Tc}$  når konsentrasjonen er høyere enn ca. 1000 Bq/kg og Rb konsentrasjonen i tang forblir konstant. Da vil bidraget fra Rb og Ru være så lav at det vil ha mindre effekt ved bestemmelsen av  $^{99}\text{Tc}$ , og behovet for separasjon av  $^{99}\text{Tc}$  fra Rb og Ru blir mindre.

Man kan se fra tabell 9 at overlapp av  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$  på  $^{101}\text{Ru}$  var minimal i dette arbeidet for beregning av  $^{99}\text{Tc}$ -konsentrasjon i prøve D, under kapittel 4.7.3. Data for  $^{99}\text{Tc}$ . Imidlertid blir denne overlappen avgjørende ved bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i konsentrasjonsområdet 1,0 pg/ml og ned over, selv når det ikke er ruthenium i prøven.

## 5 Konklusjon

Bruk av ultralydforstøver som prøveintroduksjonssystem for ICP-MS har blitt studert i denne oppgaven. Det har blitt utviklet en analysemetode hvor økning i følsomheten for induktivt koplet plasma massespektrometri med hensyn til de fleste grunnstoffer er på en faktor 10 – 15.

De optimale analysebetingelser med hensyn til følsomhet ble studert. Det ble funnet at følsomheten var sterkt avhengig av hastighet på forstøvergassen. Det er derfor viktig å ha kontroll med hastigheten på forstøvergassen. Den optimale hastighet på forstøvergassen ble funnet å være 0,89 l/min.

Effekt av opptakshastighet av prøven på følsomheten var ikke merkbar over en hastighet på 1,5 – 2 ml/min. Ved analyse av prøver der prøvemengden er liten, kan en opptakshastighet ned til 1,2 ml/min anvendes med forholdsvis lite tap i følsomhet.

Ved anvendelse av ekstra pumpen for trykkreduksjon i ekspansjonskammeret, ble det optimale trykket funnet å være 1,4 mbar. Trykket var imidlertid ikke stabilt over tid med det systemet som ble testet i oppgaven. Derfor ble ikke alternativet med redusert trykk i ekspansjonskammeret studert i det videre praktiske arbeidet.

Bakgrunnsekvivalente konsentrasjoner ble beregnet for både pneumatisk- og ultralydforstøver. Verdiene ble sammenliknet, og det viste seg at BEC-verdiene generelt er lavest for ultralydforstøver. BEC-verdiene ble redusert med en faktor 5 – 6 for de fleste grunnstoffer ved bruk av ultralydforstøver i forhold til pneumatisk forstøver.

Deteksjonsgrenser oppnådd ved anvendelse av analysemetoden er i området 0,1 – 1 pg/ml for spormetaller av miljømessig interesse. Grunnstoffer med forbedret deteksjon omfatter blant andre Cr, Mn, Co, Ni, As, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, lantanider, Ta, Pt og Hg. Deteksjonsgrenser ble redusert med en faktor 10 – 15 for de fleste grunnstoffer ved bruk av ultralydforstøver i forhold til pneumatisk forstøver. Metoden er godt egnet for analyse av vandige prøver av spormetaller på konsentrasjonsnivå 0,1 – 1 pg/ml.

Sammenlikning av resultater oppnådd ved anvendelse av henholdsvis pneumatisk- og ultralydforstøver ved analyse av nedbørprøver viste god overensstemmelse for mange grunnstoffer. Ved lave konsentrasjoner gir imidlertid ultralydforstøver positive og reelle verdier, og således det beste resultatet sammenliknet med pneumatisk forstøver for de fleste grunnstoffer.

Metoden ble anvendt på oppsluttede prøver av  $^{99}\text{Tc}$  i tang. De oppnådde resultatene ble sammenliknet med de foreløpige verdier av den internasjonale interkalibreringen, oppgitt ved en internasjonal konferanse (Workshop Technetium – 98). Resultater oppnådd med ICP-MS ved høy konsentrasjon (ca. 120 000 Bq/kg) var innenfor ca. 1 % av verdien oppgitt, mens ved lav konsentrasjon (ca. 18 000 Bq/kg) var verdiene innenfor ca. 12 %. Tosidig T-test viste at ved 98 % konfidens intervall var det ingen signifikant forskjell mellom de oppgitte og de beregnede resultatene.

For bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i tang viste det seg at det er nødvendig med korreksjon for isotop overlapp fra  $^{99}\text{Ru}$ , basert på  $^{101}\text{Ru}$ . Signalet for  $^{101}\text{Ru}$  må imidlertid korrigeres for masse overlapp fra  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ , og dette blir mer kritisk jo lavere konsentrasjon det er av  $^{99}\text{Tc}$  i prøven. For bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  i reelle prøver vil det være nødvendig med separasjon fra Rb og Ru, samt oppkonsentrering av  $^{99}\text{Tc}$ .

## 6 Videre arbeid

Alternativet med redusert trykk i ekspansjonskammeret bør undersøkes videre med hensyn til årsaker til ustabilitet i systemet, og hvordan disse kan omgås eller elimineres. Anvendelse av massestrømningsmåler for plasmagass og hjelpegass bør også undersøkes for å holde trykket i ekspansjonskammeret stabilt ved trykkreduksjon. Forandring av avstanden mellom sampler kon og skimmer konen, og derved forandring i trykket i ekspansjonskammeret, er også en aktuell ide som bør studeres videre.

Muligheten for å minke innføring av analytt aerosol i plasma bør også undersøkes. Dette vil medføre økt effektivitet ved dekomponering av aerosol, ionisasjon av analytt og fjerning av en del spektral interferenser (McCurdy, 1998).

Videre kan det også være aktuelt å anvende metoden på langlivede radionuklider av miljømessig interesse og bestemme deres deteksjonsgrenser. For å bestemme  $^{99}\text{Tc}$  i reelle prøver er det nødvendig å separere  $^{99}\text{Tc}$  fra Rb, Sr og Ru. I den forbindelse bør anvendelse av kompleksdannere og sterke anionbyttere undersøkes (Jurrison *et al*, 1997; McLeod *et al*, 1998). En selektiv ionebytter kolonne for  $^{99}\text{Tc}$ , kalt TEVA•Spec, fra firmaet EiChrom Industries, har vært brukt

for bestemmelse av  $^{99}\text{Tc}$  (Tagami *et al*, 1998), og er et alternativ som bør vies oppmerksomhet.

Det er også mulighet for å anvende ETV-ICP-MS. Fordelene er blant annet:

- Effektiviteten av prøveinnføring øker
- Bruk av liten prøvemengde, typisk 10  $\mu\text{l}$  eller 10 mg.
- Temperaturprogrammering slik at man får oppkonsentrering av analytt og fjerner matriks.
- Sterk reduksjon i andel av molekylion forbindelser som oksider, og dermed mindre spektrale interferenser.

Dette vil føre til at man kan oppnå deteksjonsgrenser på ned til noen få fg/ml for disse spormetallene. Men reduksjon i deteksjonsgrenser er avhengig av analyttens termokjemiske egenskaper. Videre er det nødvendig å optimalisere et større antall av eksperimentelle parametre. Reduksjon i spektral interferenser, som skyldes reduksjon i dannelse av molekylioner, er dessuten sterk avhengig av plasma betingelser (Montaser *et al*, 1998, 150 – 155).

## 7 Referanser

- Barnes, R. M., Lu Q. (1996) Evaluation of an Ultrasonic Nebulizer interface for capillary electrophoresis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem.*, J. 54, 129 – 143.
- Bettinelli M., Spezia S., Bizzarri G. (1996) Trace element determination in Lichens by ICP-MS. *At. Spectrosc.*, 17, 133 – 141.
- Brenner I. B., Zander A., Plantz M., Zhu J. (1997) Characterization of an ultrasonic nebulizer-membrane separation interface with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements by solvent extraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 273 – 279.
- Brown J., Kolstad A. K., Lind B., Rudjord A. L., Strand P. (1998) Technetium-99 contamination in the North Sea and in Norwegian coastal areas 1996 and 1997. Østerås (NRPA report 1998:3)..
- Chiappini, R., Jean-Michel T., Brebion S. (1996) Development of a high sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometer for actinide measurement in the femtogram range. *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 497 – 503.
- Crain, J. S., Alvarado J. (1994) Hydride interference on the determination of minor actinide isotopes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 1223 – 1227.
- Creed, J. T., Martin T. D., Brockhoff C. A. (1995) Ultrasonic nebulization and arsenic valance state considerations prior to determination via inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, 443 – 447.

- Denoyer, E. R., Tanner S. D., Voellkopf U. (1999) A New Dynamic Reaction Cell for Reducing ICP–MS Interferences using chemical resolution. *At. Spectrosc.* 20, 43 – 54.
- Furuly, J.G. (1998) Spor etter radioaktive utslipp i tang og reker. *Aftenposten*, 7. januar, p. 2.
- Hieftje, G. M., Yang P., Li G., Myers P. D. (1994) An inductively coupled plasma–time–of–flight mass spectrometer for elemental analysis. Part I: Optimization and characteristics. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 5, 1008 – 1016.
- Hietje, M. G., Potyrailo A. R., Ray J. S., Pack W. B. (1998) Evaluation of ultrasonic nebulization for the analysis of transient samples: a theoretical model and practical considerations. *Appl. Spectrosc.*, 52, 12, 1515 – 1521.
- Houk, R. S., Thompson J. J., Fritz S. J., Palmieri D. M. (1986) Separation of Trace Rare Earths and other metals from uranium by liquid–liquid extraction with quantitation by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 184, 187 – 196.
- Houk, R. S., Olivares A. J. (1986) Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 58, 20 – 25.
- Houk, R. S., Smith G. F., Fritz S. J., Plantz R. M. (1989) Separation of trace metal complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 61, 149 – 153.
- Jarvis, K. E., Gray A. L., Houk, R. S. (1992) Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. Glasgow, Blackie.
- Jiang, S., Huang C. (1993) Speciation of mercury by reversed–phase liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.*, 8, 681 – 686.
- Jiang, S., Yang K. (1995) Determination of selenium compounds in urine samples by liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry with an ultrasonic nebulizer. *Anal. Chim. Acta*, 307, 109 – 115.
- Jurrison, S. S., Koirttyohann S. R., Richter C. R. (1997) Determination of Technetium–99 in aqueous solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry: Effects of chemical form and memory. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 557 – 562.
- Kofstad, P. (1992), *Uorganisk kjemi*, En innføring i grunnstoffenes kjemi. 3. utg. Oslo, Tano.
- McCurdy, E. (1998) Optimizing the HP 4500 ICP–MS for high sample matrix analysis with minimal interferences. Hewlett Packard, Manchester.

- McLeod, W. C., Eroglu E. A., Leonard S. K., McCubbin D. (1998) Determination of Technetium in sea-water using ion exchange and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 875 – 878.
- Miller, J. C. og Miller, J. N. (1988), Statistics for analytical chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. Chichester, Ellis Horwood.
- Montaser, A., Tan H., Ishii I., Nam S., Cai M. (1991) Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic, and pneumatic nebulization. *Anal. Chem.*, 63, 22, 2660 – 2665.
- Montaser, A. (1998) Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York, Wiley.
- Nickel, H., Broekaert J. A. C. (1999) Some topical applications of plasma atomic spectrochemical methods for the analysis of ceramic powders. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 363, 145 – 155.
- Olesik, W. J., Stewart I. I. (1998) The effect of nitric acid concentration and nebulizer gas flow rates on aerosol properties and transport rates in inductively coupled plasma sample introduction. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1249 – 1256.
- Røyset, O. (1999) NILU, personlig kommentar.
- Seip, H. M. (1993) Jordkjemi (KJ304). Universitetet i Oslo, Kjemisk Institutt
- Skoog, D. A. og Leary, J. J. (1992) Principles of instrumental analysis. 4.ed. USA, Saunders College.
- Tagami, K., Uchida S., Garcia-León M. (1998) Comparison of a radiation counting method and ICP-MS for the determination of <sup>99</sup>Tc in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 234, 147 – 151.
- Technetium 1998. Workshop 8. – 9. april. Southampton, UK.
- Thomas, R. J., Anderau C. (1989) Evaluation of an ultrasonic nebulizer using Perkin–Elmer sequential ICP instrumentation. *At. Spectrosc.*, 10, 71 – 73.
- Tyler, G. (1997) Applications in ICP–AES and ICP–MS. *Int. Labmate*, 22, 1, 28 – 30.
- Veado, M. A. R. V., Pinte G., Oliveira A. H., Revel G. (1997) Application of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma–mass spectrometry to studying the river pollution in the State of Minas Gerais. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 207, 101 – 106.
- Yamasaki, S., Tsumura A., Takaku Y. (1994), Ultratrace elements in terrestrial water as determined by high–resolution ICP–MS. *Microchem. J.*, 49, 305 – 318.

## **Vedlegg A**





La oss betrakte to forskjellige systemer med forskjellig følsomhet: den ene med vanlig følsomhet (system A) og den andre med 10 ganger bedre følsomhet (system B).

System A har en bakgrunn på 875 tellinger per sekund, *cps* (counts per second), mens følsomheten er 35 000 000 *cps* per  $\mu\text{g/ml}$ . Analytt signalet ved 100  $\text{pg/ml}$  er da 3500 *cps*. Standardavvik for bakgrunnen, la oss kalle det bakgrunnsstøy, er da  $\sqrt{875} = 29,6$  *cps*.

Grunnen til at vi kan anta at bakgrunnsstøy =  $\sqrt{\text{bakgrunn}}$  er at i systemer hvor man teller partikler per tidsenhet, er telle tallene fordelt etter Poisson fordelingen. Ifølge Skoog & Leary (1992) kan det vises at:

$$\sigma_M = \sqrt{M}$$

hvor M er antall tellinger for et gitt tidsperiode, og  $\sigma_M$  er standardavviket.

Deteksjonsgrense kan da utregnes som:

$$\frac{(3 \times 29,6 \text{ cps}) \times 100 \text{ pg / ml}}{3500 \text{ cps}} = 2,5 \text{ pg / ml}$$

System B har 10 ganger bedre følsomhet. Dette gir oss 8750 *cps* i bakgrunn, mens standardavviket for bakgrunnen blir 94 *cps*. Deteksjonsgrensen blir da:

$$\frac{(3 \times 94 \text{ cps}) \times 100 \text{ pg / ml}}{35000 \text{ cps}} = 0,8 \text{ pg / ml}$$

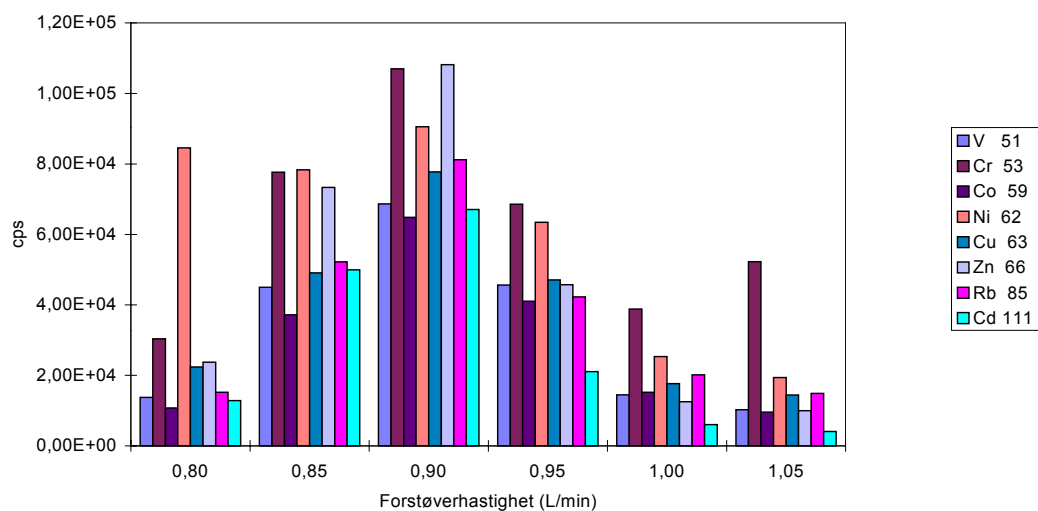
Vi ser at deteksjonsgrense for system B blir ca 3 ganger lavere ved en økning på 10 ganger i følsomhet (Denoyer *et al*, februar 1999).



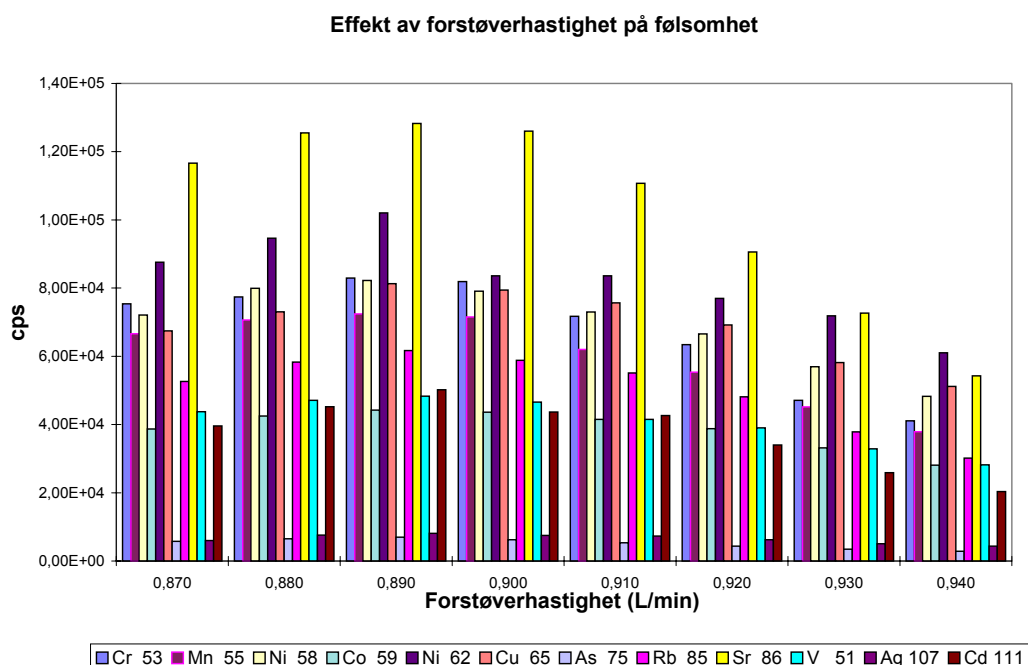
## **Vedlegg B**



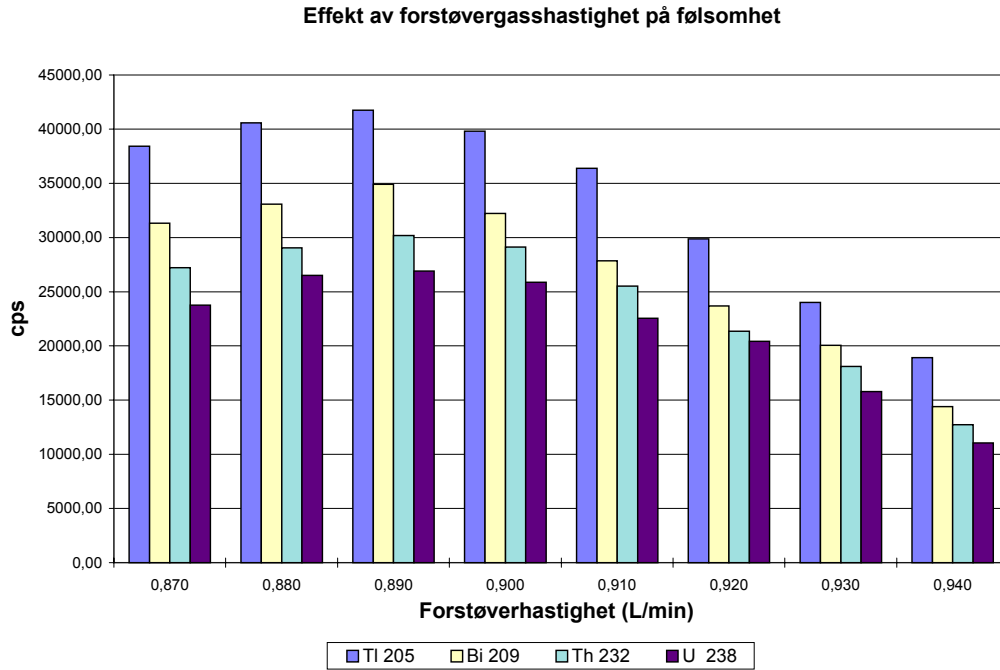
1. Variasjon i følsomhet som følge av varierende hastighet på forstøvergass
2. Effekt av varierende opptakshastighet av prøveløsning på følsomhet
3. Studium av carry-over og utvaskingtid



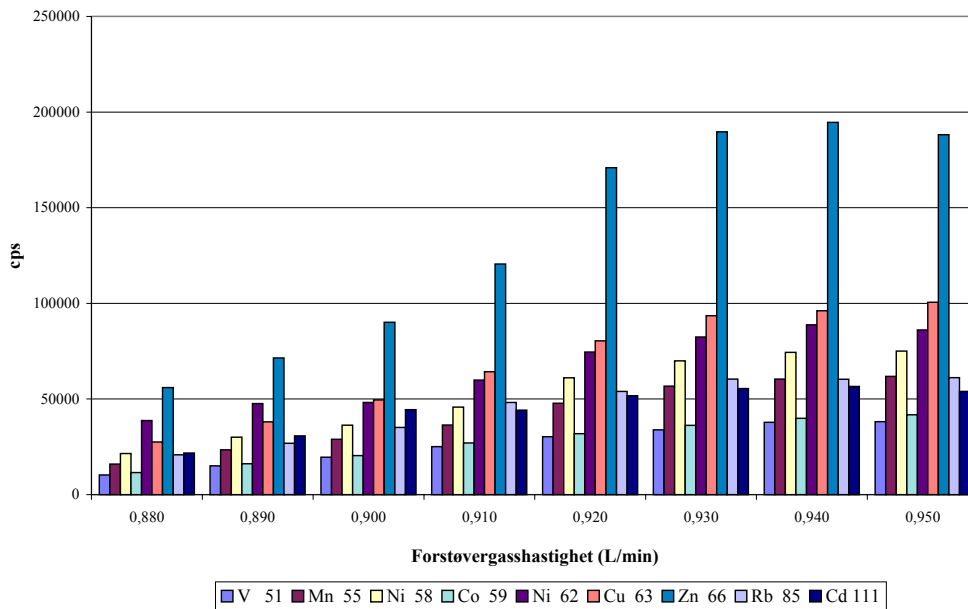
Figur 17: Variasjon i følsomheten for en del metaller p.g.a hastigheten på forstøvergass i området 0,80 l/min – 1,05 l/min.



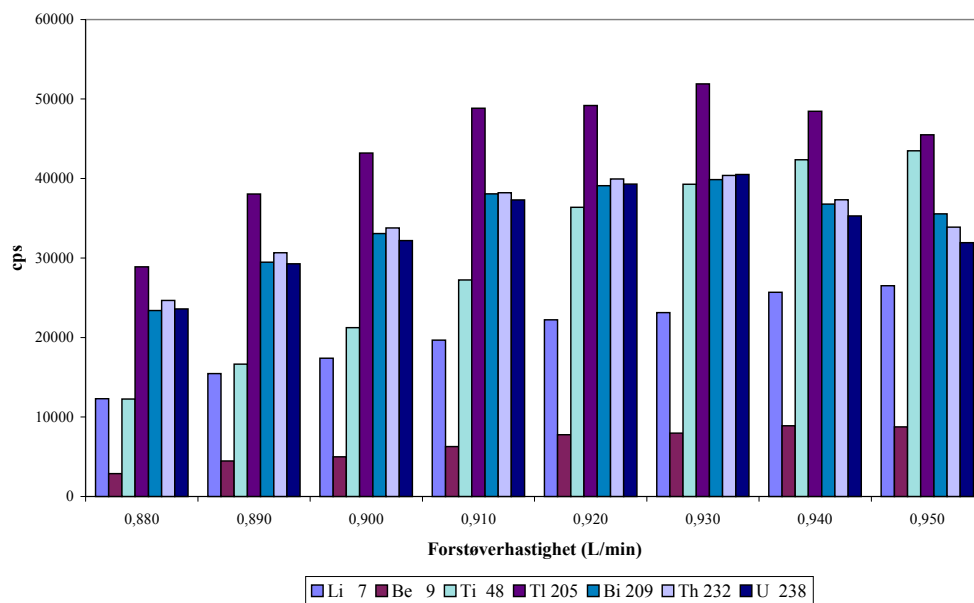
Figur 18: Nærmere undersøkelse av forandring i følsomheten for en del metaller p.g.a hastigheten på forstøvergass i området 0,87 l/min – 0,94 l/min.



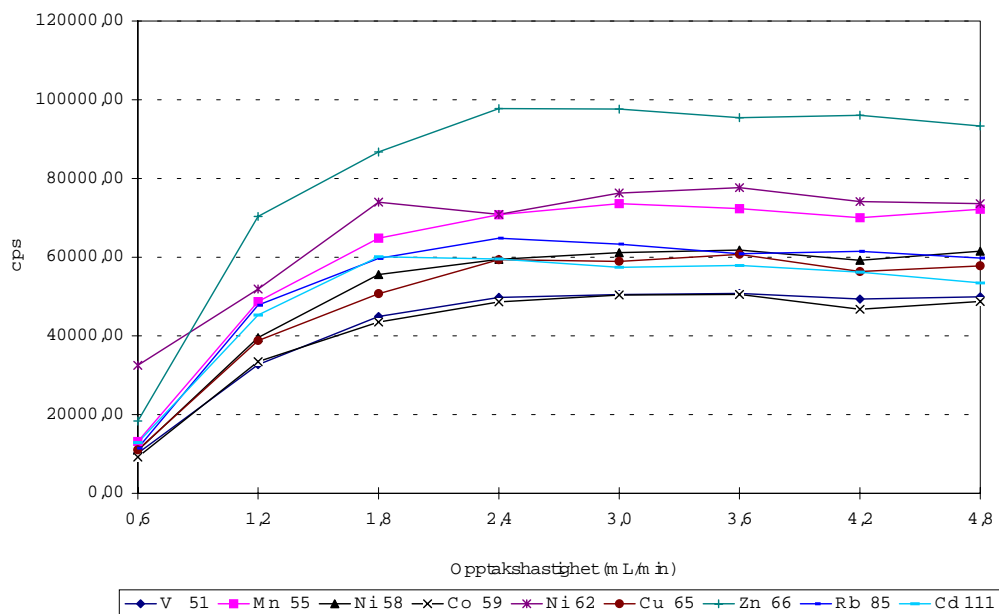
*Figur 19: Nærmere undersøkelse av forandring i følsomheten for noen tungmetaller p.g.a. hastigheten på forstøvergass i området 0,87 l/min – 0,94 l/min.*



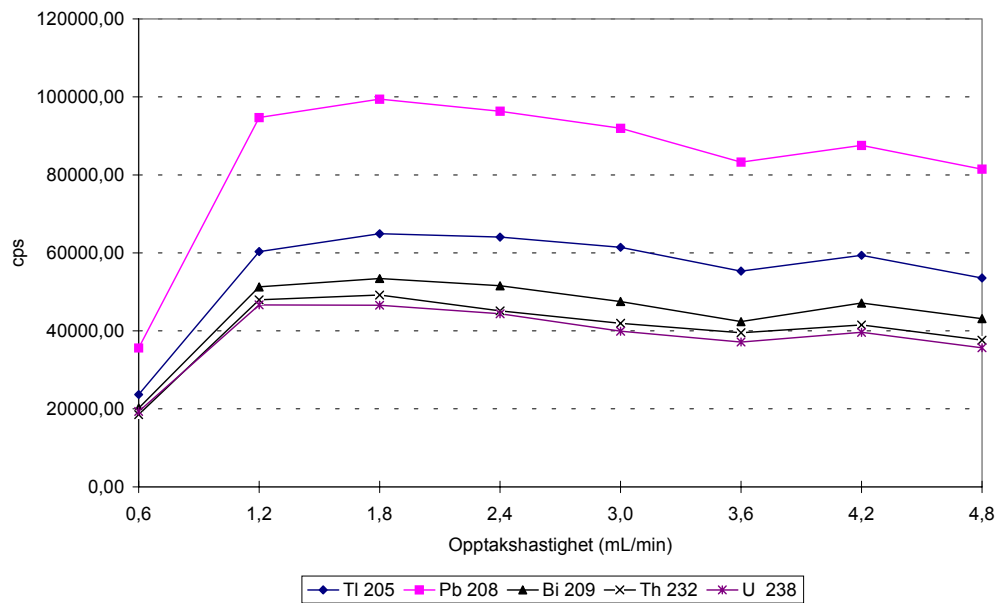
*Figur 20: Effekt av varierende hastighet på forstøvergassen, ved anvendelse av ekstra pumpen for reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret, på følsomhet for en del metaller.*



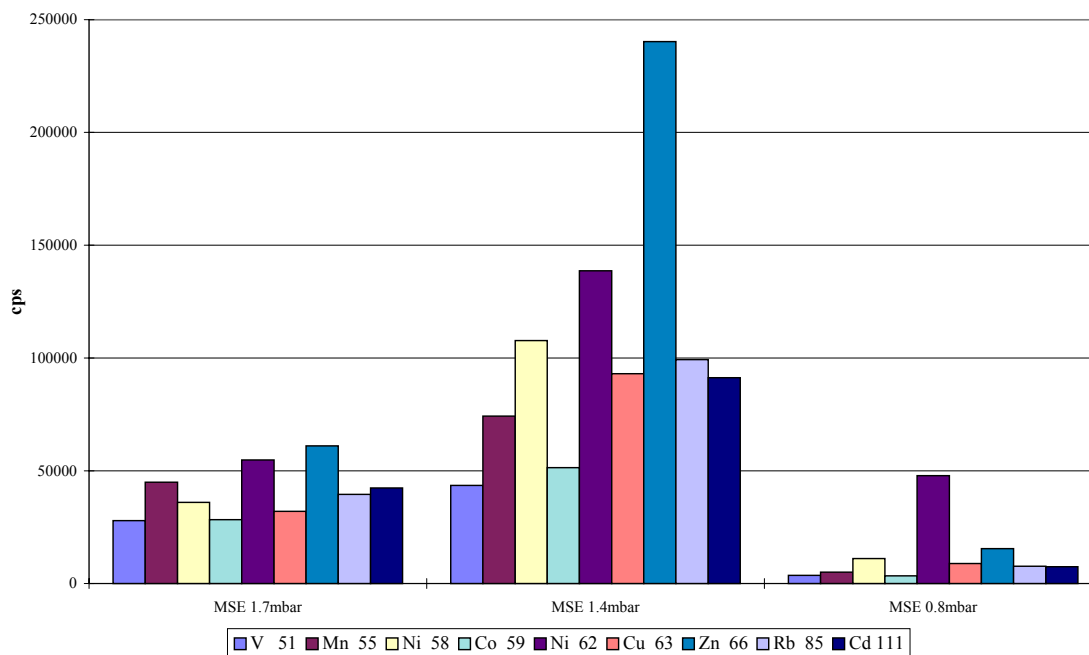
Figur 21: Effekt av varierende hastighet på forstøvergassen, ved anvendelse av ekstra pumpen for reduksjon av trykk i ekspansjonskammeret, på følsomhet for noen lette og tungmetaller.



Figur 22: Effekt av varierende opptakshastighet av prøveløsning på analytt signalet for en del metaller.

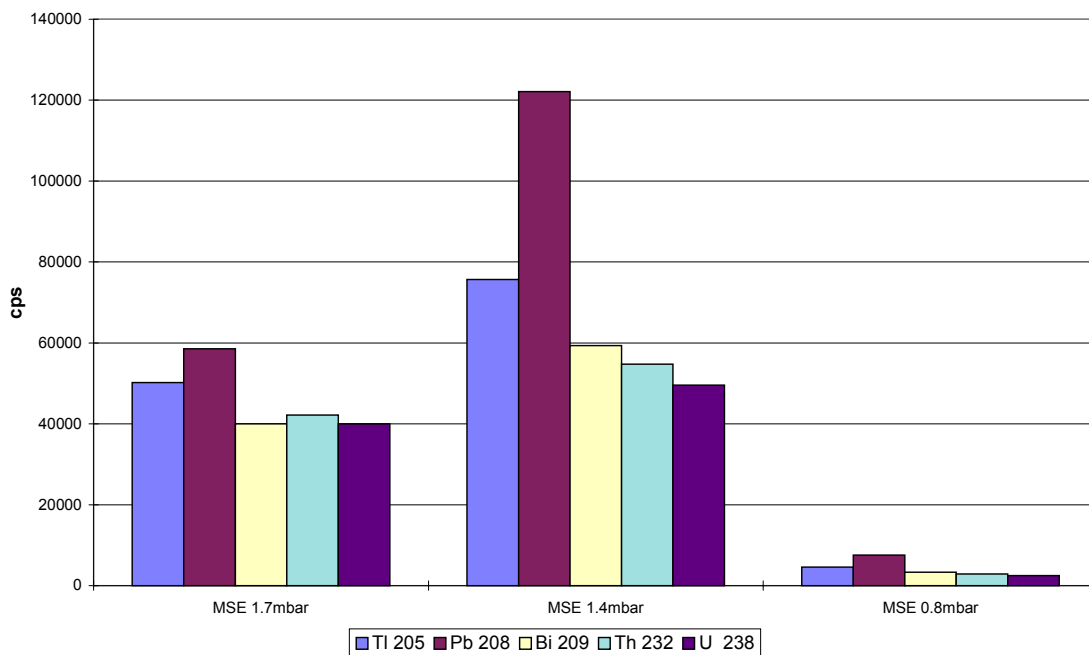


Figur 23: Effekt av varierende opptakshastighet av prøveløsning på analytt signalet for noen tungmetaller.

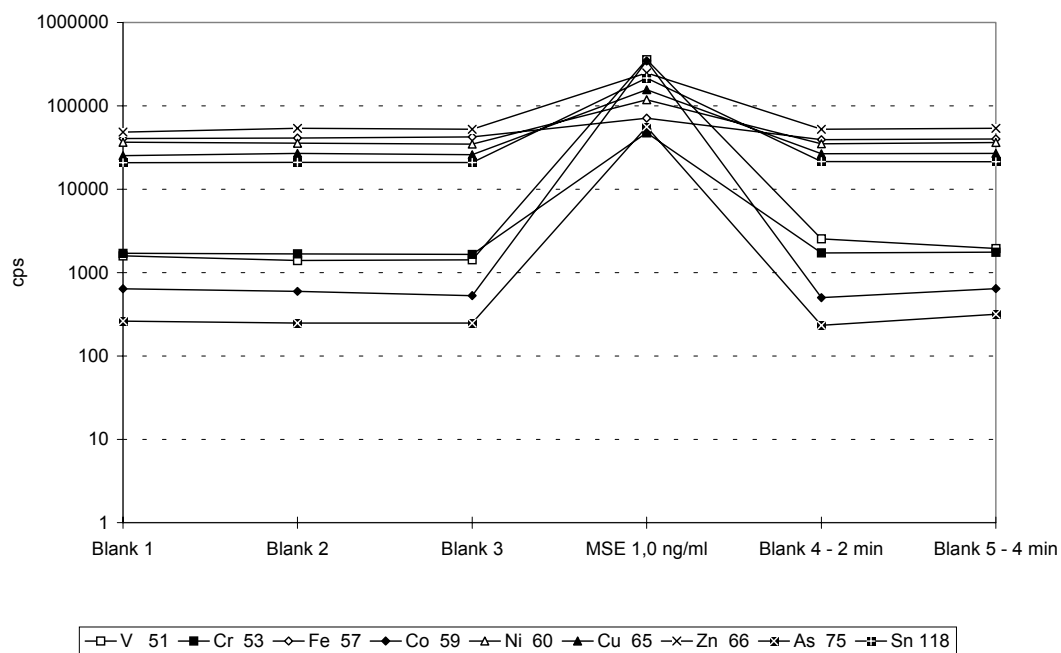


Figur 24: Effekt av varierende trykk i ekspansjonskammeret på følsomhet for en del metaller ved optimal hastighet på forstøvergass og opptakshastighet av prøveløsning.





Figur 25: Effekt av varierende trykk i ekspansjonskammeret på følsomhet for noen tungmetaller ved optimal hastighet på forstøvergass og opptakshastighet av prøveløsning.



Figur 26: Carry-over og utvaskingtid for et utvalg av metaller.

Disse eksperimentene ble gjennomført ved optimaliserte betingelser for instrumentet (tabell 1).



## **Vedlegg C**



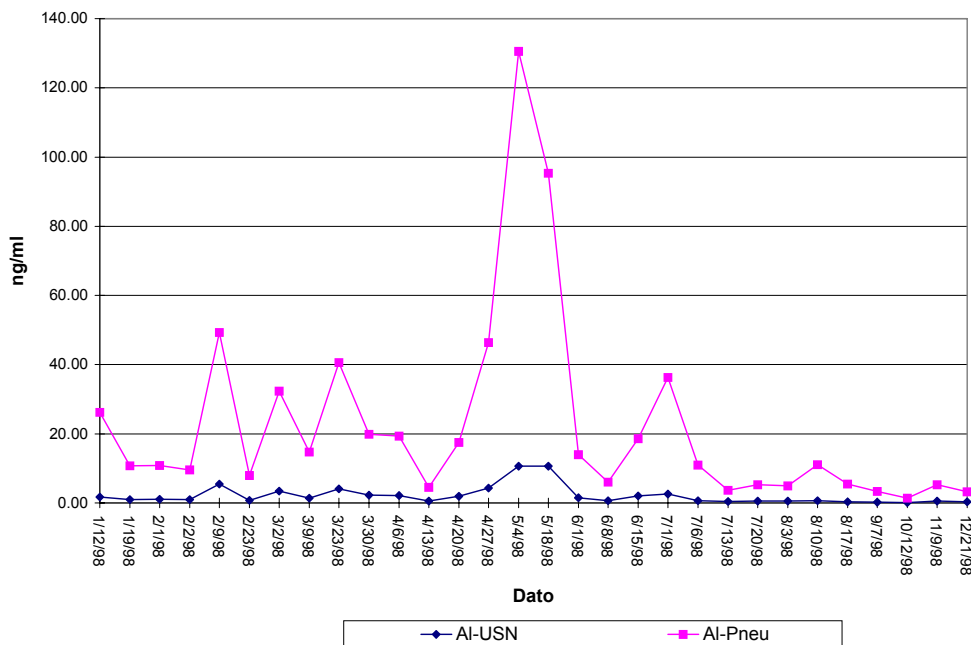
Bakgrunnsekivalente konsentrasjoner og deteksjonsgrenser, beregnet på grunnlag av disse verdiene, er vist nedenfor i tabell 16. Disse ble oppnådd ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1).

Tabell 16.

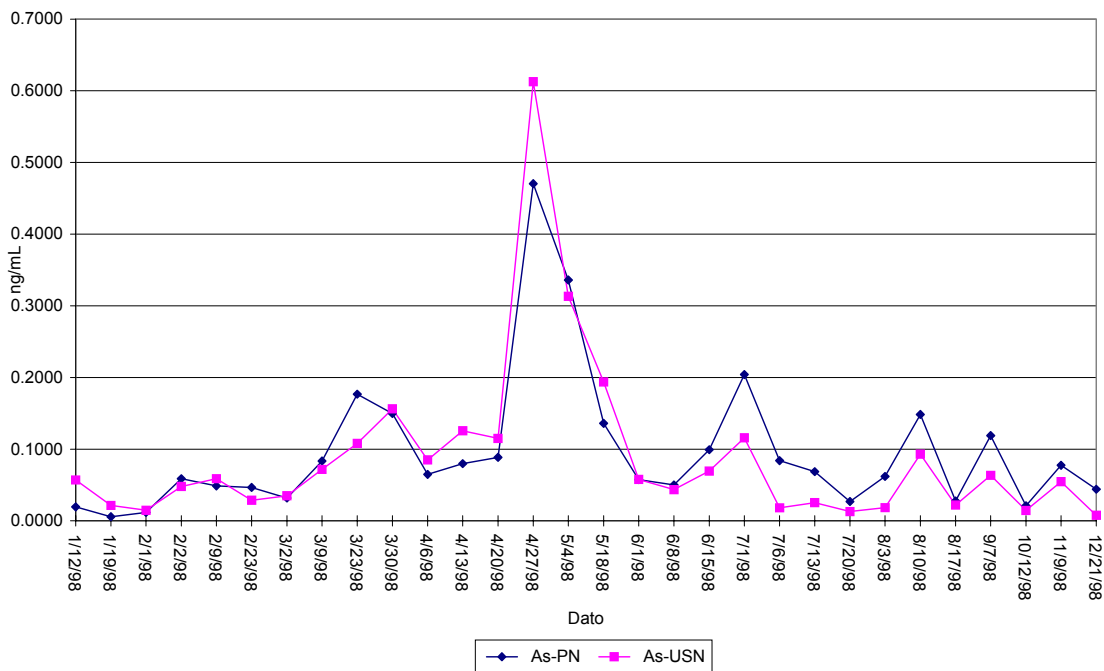
Grunnstoff	BEC - verdier		Deteksjonsgrense (pg/mL)		Forbedring
	PN	USN	PN	USN	
Li 7	0,0323	0,0067	13,5	0,9	14,3
Be 9	0,0056	0,0005	4,7	0,4	12,8
B 11	0,7388	0,9098	176,9	173,7	1,0
Mg 25	0,1749	0,0750	54,6	20,2	2,7
Al 27	0,4030	0,0983	82,6	8,7	9,5
S 34	1,0006	0,9536	190,5	104,6	1,8
Cl 35	0,2176	0,0919	30,9	64,9	0,5
Ca 43	0,8916	0,5064	114,9	96,2	1,2
Ca 44	1,0002	0,8972	136,8	144,6	0,9
Sc 45	1,0267	0,7780	153,2	91,0	1,7
Ti 48	0,0656	0,0092	17,8	2,4	7,4
V 51	0,0237	0,0040	6,7	3,2	2,1
Cr 52	0,3447	0,0401	53,1	5,4	9,8
Cr 53	0,1766	0,0250	42,2	7,7	5,5
Fe 54	0,9126	0,6959	125,0	93,0	1,3
Mn 55	0,2291	0,0342	49,5	3,7	13,3
Fe 57	0,9147	0,6567	143,2	144,9	1,0
Ni 58	0,3023	0,0561	47,0	6,1	7,7
Co 59	0,0071	0,0007	4,8	0,3	13,7
Ni 60	0,1248	0,0388	46,4	5,5	8,5
Ni 62	0,1842	0,0612	94,1	13,2	7,2
Cu 63	0,0342	0,0288	9,7	5,2	1,9
Cu 65	0,0298	0,0283	12,9	6,3	2,0
Zn 66	0,1039	0,1356	29,9	31,0	1,0
Ge 70	0,0308	0,0137	17,2	2,2	7,8
Ga 71	0,0032	0,0002	3,9	0,4	9,7
As 75	0,0172	0,0036	18,3	1,8	10,2
Se 77	0,3983	0,0848	318,8	45,5	7,0
Se 78	0,9706	0,9004	134,2	113,5	1,2
Br 79	0,9004	0,7054	226,5	123,5	1,8
Se 82	0,8343	0,6126	266,3	125,6	2,1
Rb 85	0,0098	0,0041	5,6	1,5	3,7
Sr 86	0,2419	0,0301	73,2	5,8	12,5
Y 89	0,0006	0,0001	0,9	0,2	4,3
Zr 90	0,0126	0,0021	8,1	2,1	3,9
Nb 93	0,0013	0,0007	0,6	1,0	0,6
Mo 95	0,0051	0,0026	6,3	1,7	3,8
Ru 101	2,0119	0,4594	2796,4	1018,5	2,7
Pd 106	0,0264	0,1508	42,2	3,9	11,0

Grunnstoff	BEC - verdier		Deteksjonsgrense (pg/mL)		Forbedring
	PN	USN	PN	USN	
Ag 107	0,0980	0,2582	108,4	89,5	1,2
Cd 111	0,0037	0,2330	7,1	1,0	7,4
In 115	0,9656	0,4950	168,2	104,7	1,6
Sn 118	0,0424	0,0331	20,5	4,9	4,2
Sn 120	0,0406	0,0222	13,8	4,3	3,2
Sb 121	0,0025	0,0007	3,0	0,4	7,2
Te 125	0,0134	0,0005	23,2	1,0	24,1
Te 126	0,0096	0,2785	16,0	0,9	17,1
I 127	0,6533	0,5662	199,8	82,1	2,4
Cs 133	0,0018	0,0017	1,4	0,1	11,2
Ba 135	0,0125	0,0043	19,8	2,5	7,8
Ba 138	0,0042	0,0028	3,1	1,0	3,1
La 139	0,0006	0,0002	0,6	0,2	3,5
Ce 140	0,0006	0,0002	1,2	0,2	6,1
Pr 141	0,0006	0,0001	1,0	0,2	5,3
Nd 146	0,0019	0,0002	3,1	0,3	11,2
Sm 147	0,0036	0,0001	6,1	0,2	26,9
Eu 151	0,0010	0,0001	1,8	0,2	8,3
Gd 157	0,0025	0,0001	4,7	0,3	16,3
Tb 159	0,0004	0,0001	0,9	0,2	4,9
Dy 162	0,0014	0,0001	2,7	0,2	16,3
Ho 165	0,0006	0,0001	0,6	0,2	3,4
Er 166	0,0014	0,0001	1,8	0,2	9,8
Tm 169	0,0003	0,0001	0,6	0,2	3,8
Yb 174	0,0010	0,0001	0,9	0,2	4,9
Lu 175	0,0005	0,0007	1,0	0,2	6,1
Hf 178	0,0056	0,0012	6,0	2,3	2,6
Ta 181	0,0028	0,0009	3,7	0,6	6,0
W 182	0,0032	0,2318	2,8	1,5	1,9
Re 186	0,9609	0,5495	217,9	106,3	2,1
Os 190	0,6104	0,1775	868,4	177,5	4,9
Os 192	0,3374	0,0376	411,1	70,7	5,8
Ir 193	0,2415	0,0140	300,0	22,1	13,5
Pt 195	0,5933	0,0148	748,1	33,9	22,1
Au 197	0,1140	0,1356	135,1	10,2	13,3
Hg 202	0,6454	0,2490	546,4	82,9	6,6
Tl 205	0,0013	0,0028	1,5	1,4	1,1
Pb 208	0,0506	0,0461	20,4	7,3	2,8
Bi 209	0,0019	0,0006	2,0	1,6	1,3
Th 232	0,0036	0,0008	3,4	1,4	2,5
U 238	0,0007	0,0003	1,1	0,2	5,0

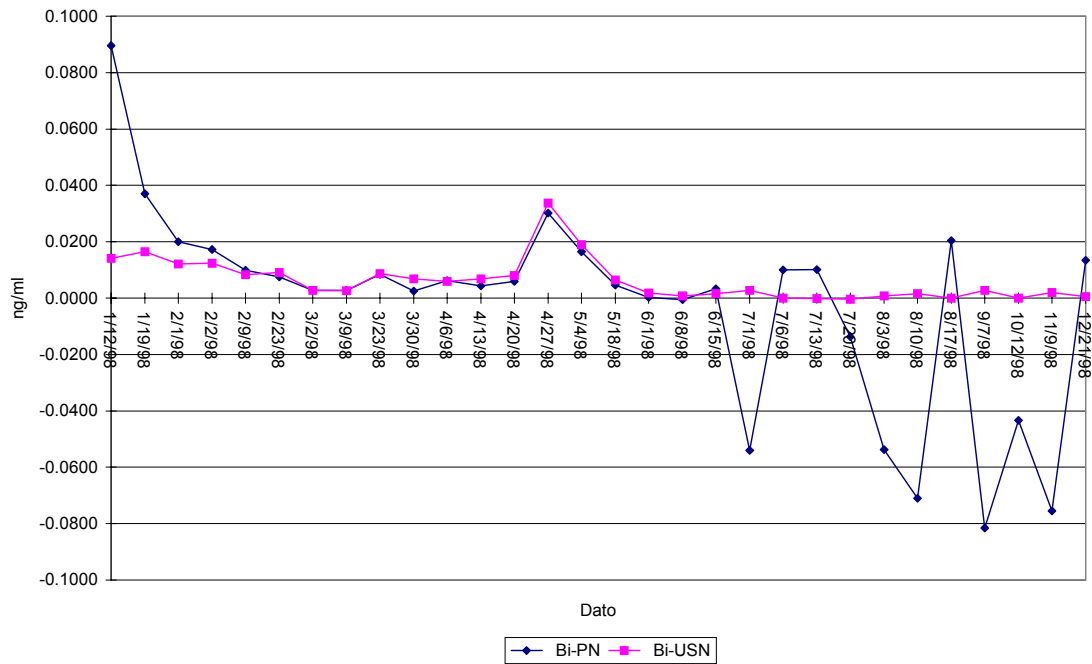
Figurer over oppnådde verdier for nedbørsprøver fra Osen, ved anvendelse av ultralyd- og pneumatisk forstøver, ved optimaliserte betingelser for instrumentet (se tabell 1)



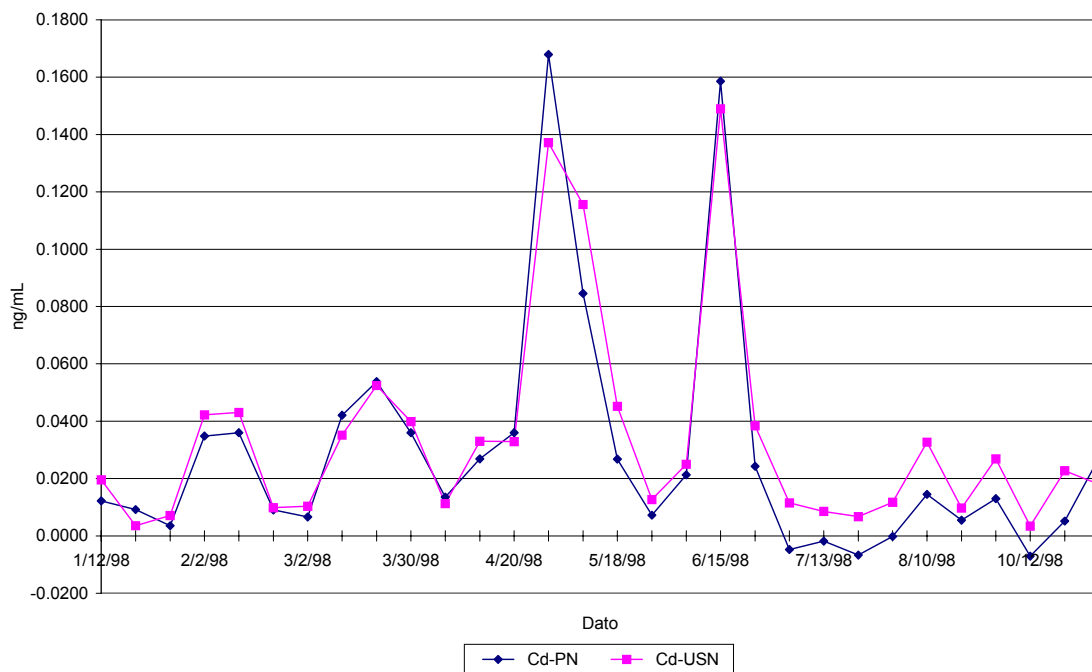
Figur 27: Sammenlikning av resultater for Al.



Figur 28: Sammenlikning av resultater for As.

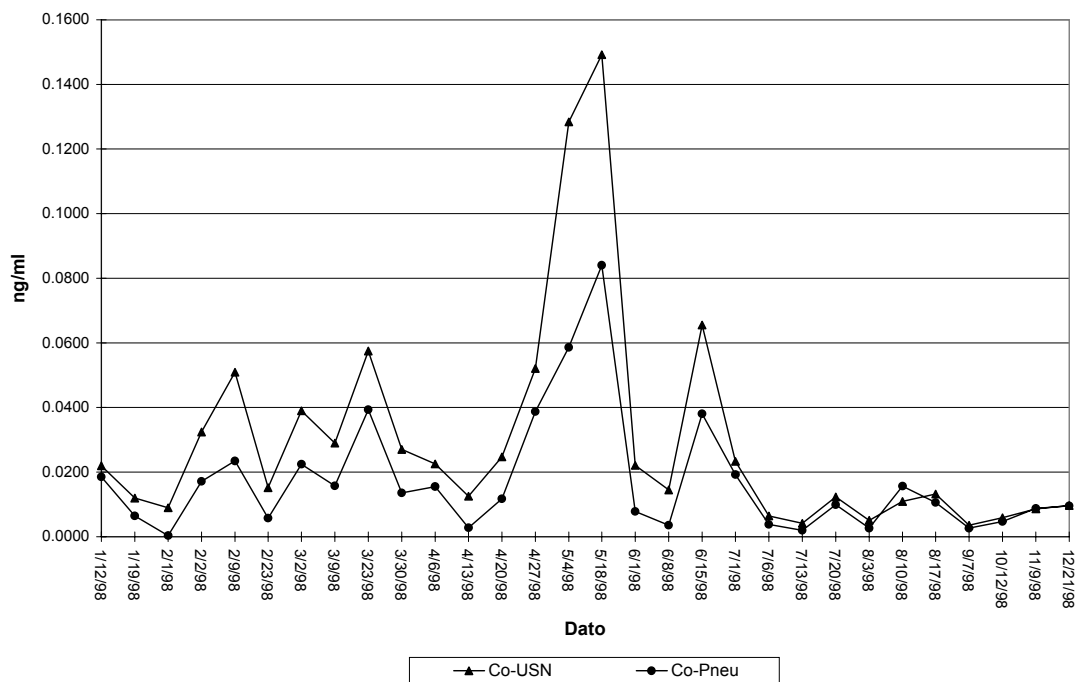


Figur 29: Sammenlikning av resultater for Bi.

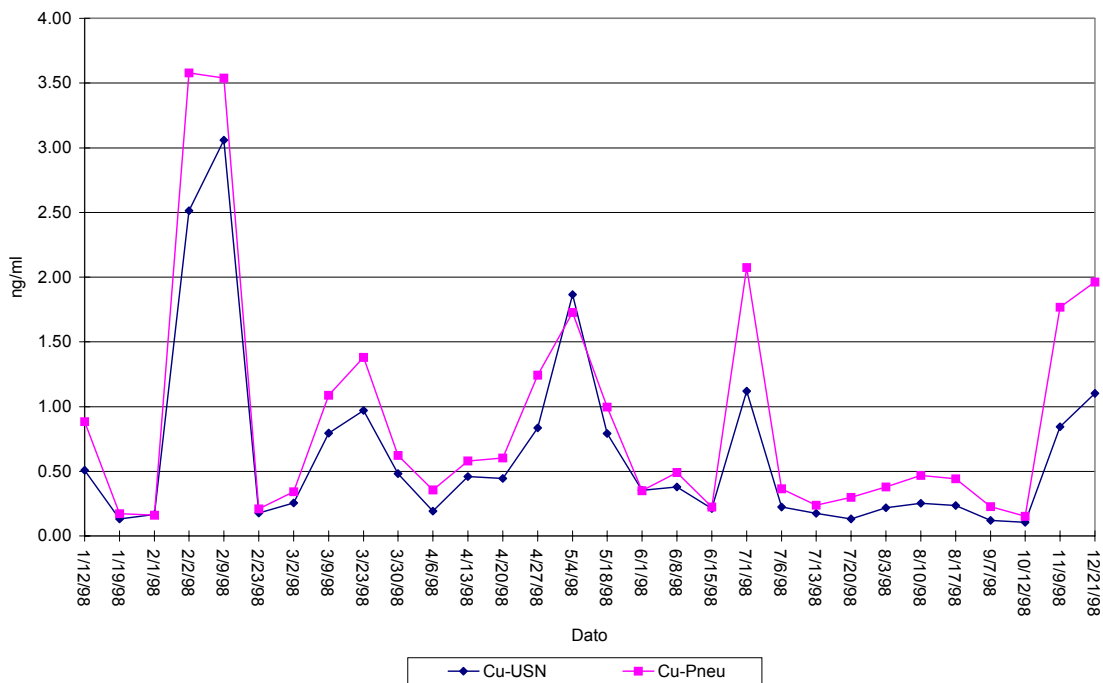


Figur 30: Sammenlikning av resultater for Cd.

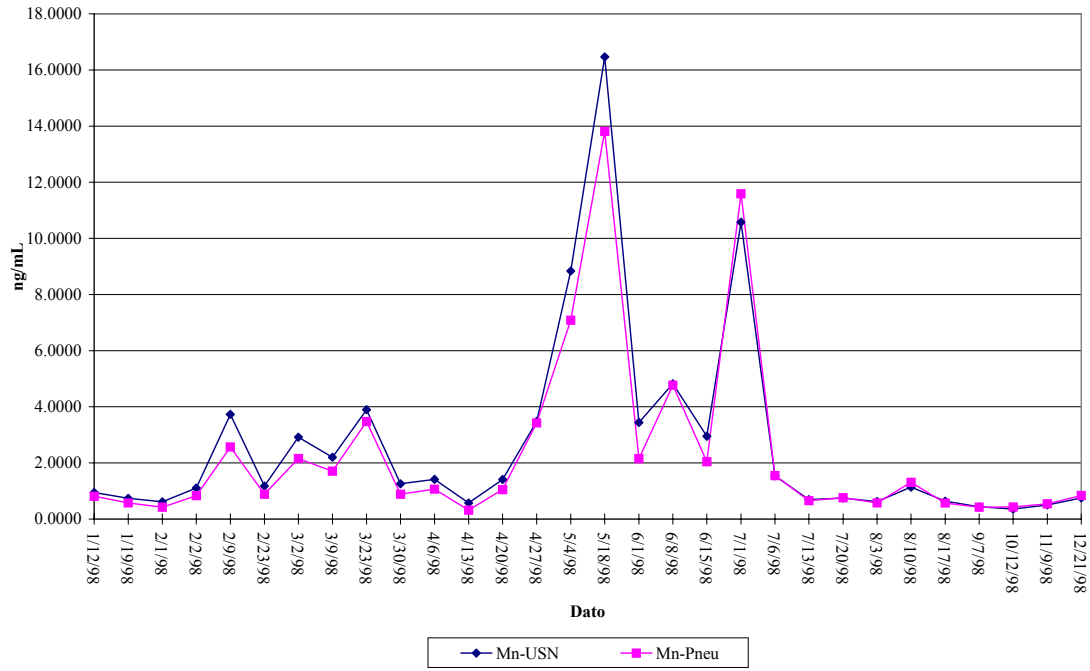




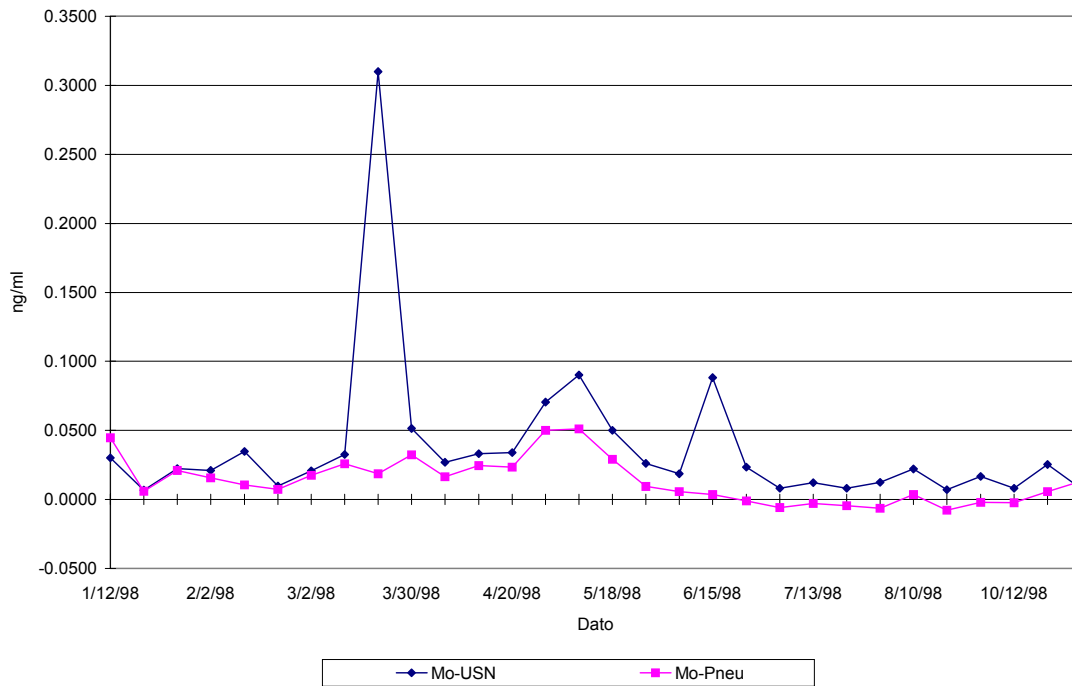
Figur 31: Sammenlikning av resultater for Cd.



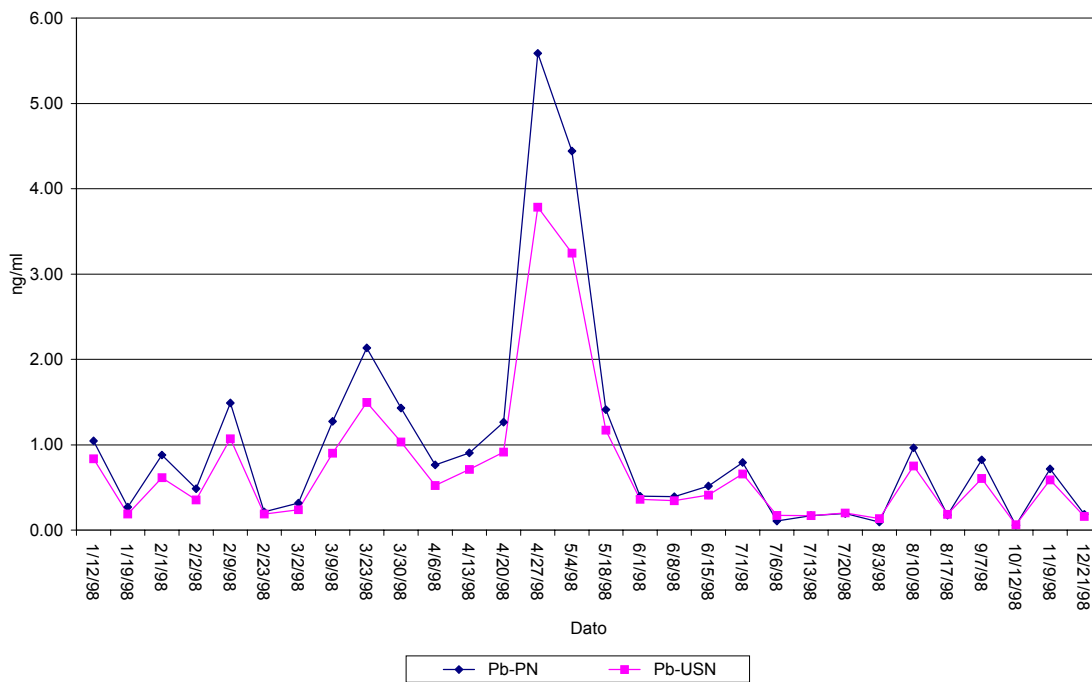
Figur 32: Sammenlikning av resultater for Cu.



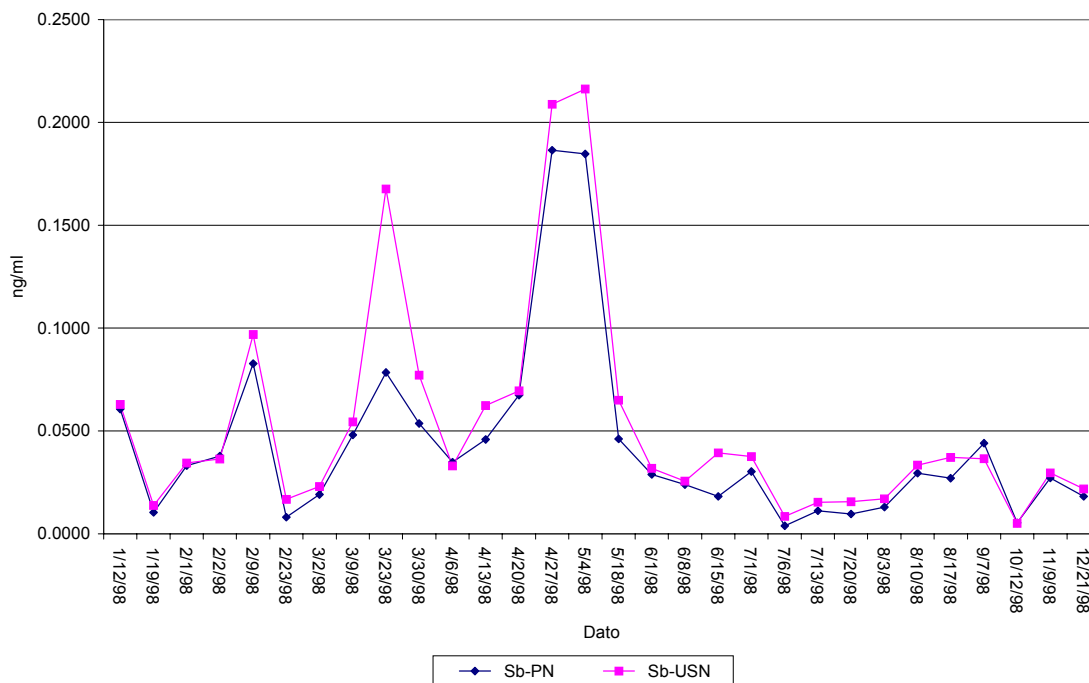
Figur 33: Sammenlikning av resultater for Mn.



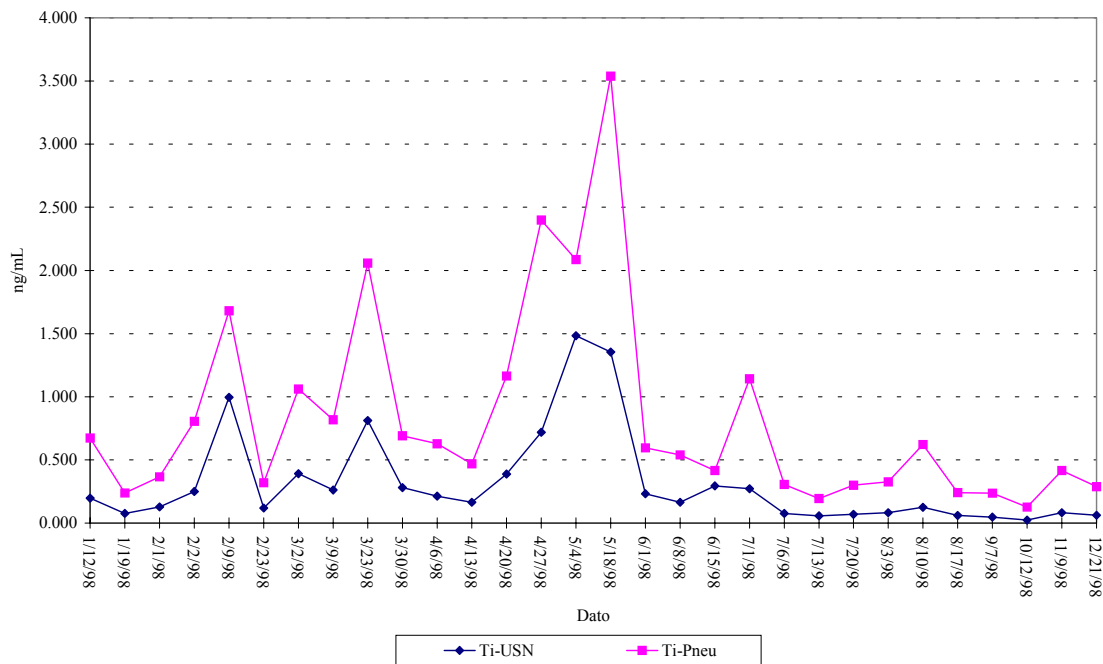
Figur 34: Sammenlikning av resultater for Mo.



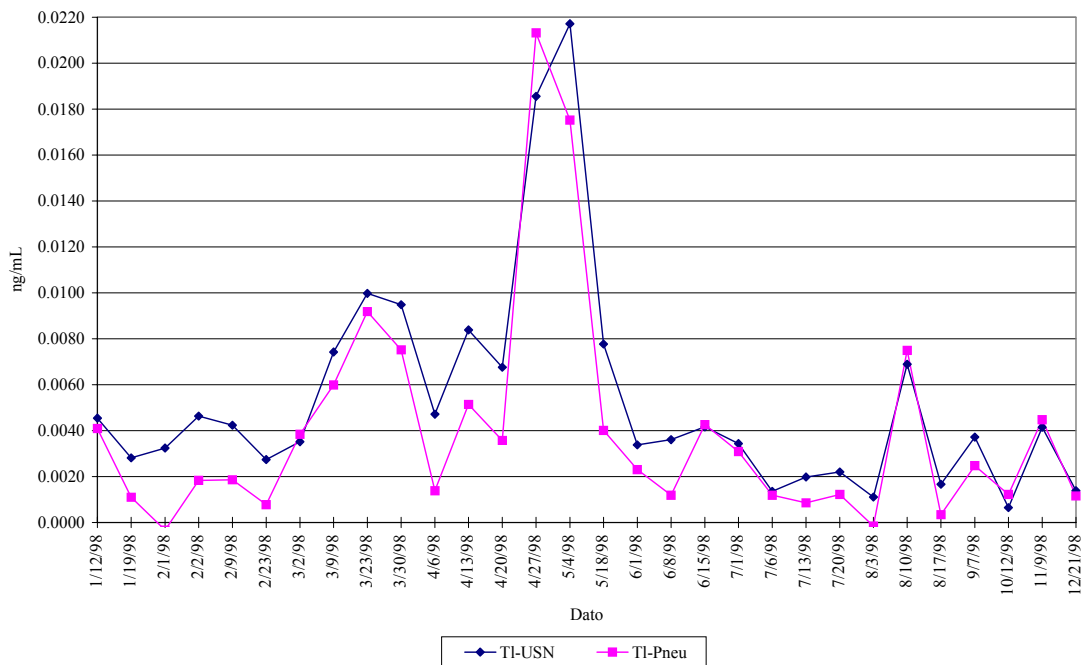
Figur 35: Sammenlikning av resultater for Pb.



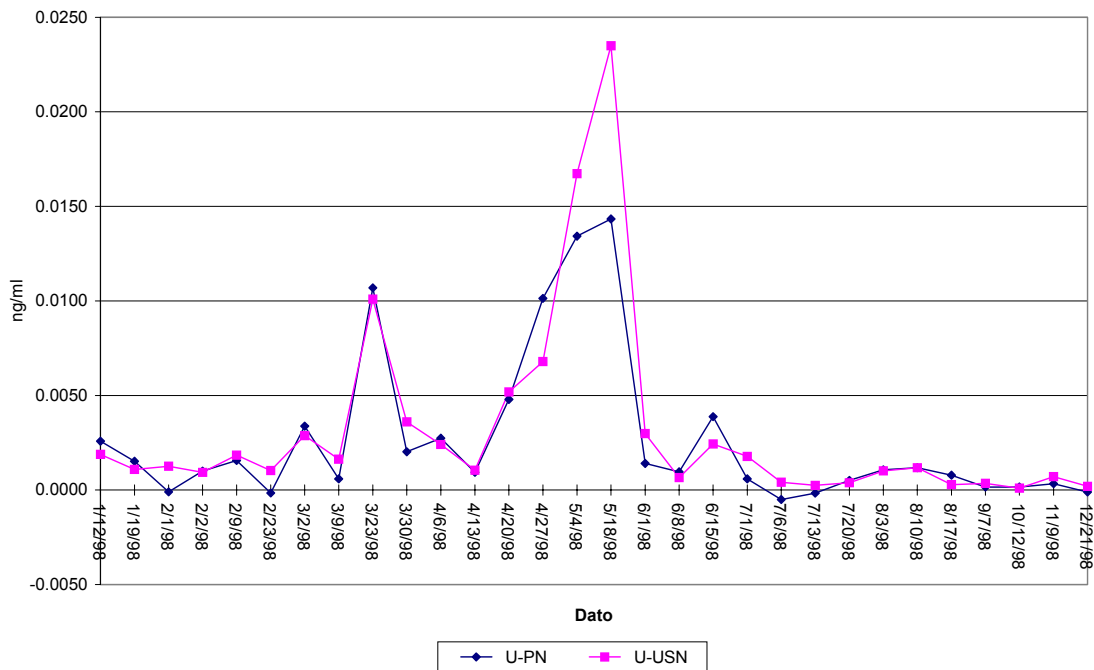
Figur 36: Sammenlikning av resultater for Sb.



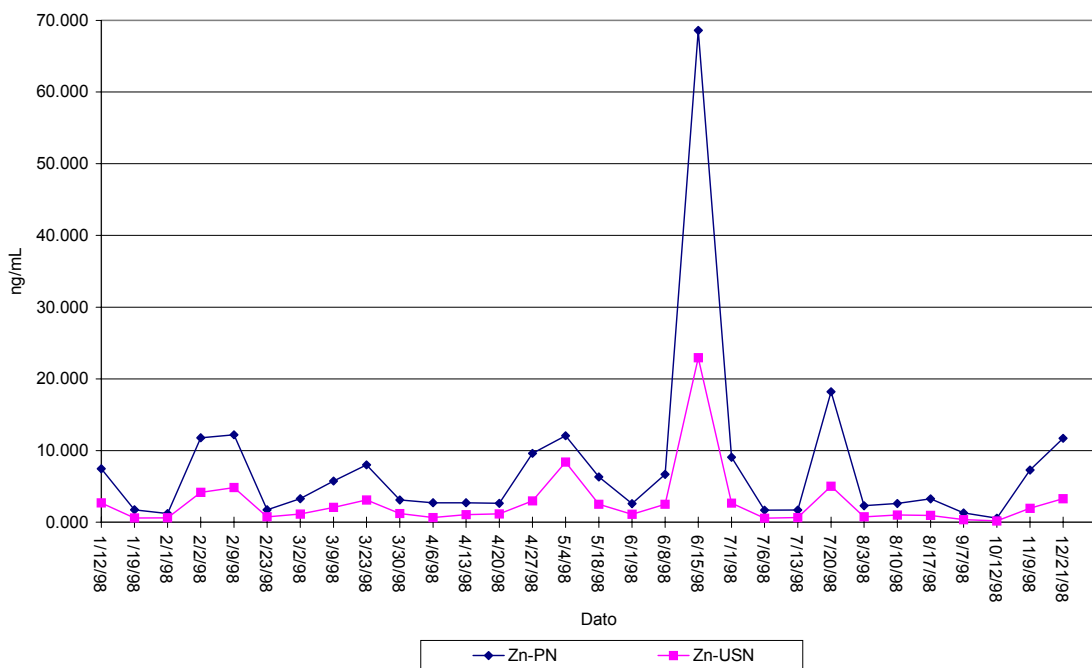
Figur 37: Sammenlikning av resultater for Ti.



Figur 38: Sammenlikning av resultater for TI.



Figur 39: Sammenlikning av resultater for U.



Figur 40: Sammenlikning av resultater for Zn.



## **Vedlegg D**





Signalet for  $^{99}\text{Tc}$  må korrigeres først for overlapp fra  $^{99}\text{Ru}$ , ved å måle signalet for  $^{101}\text{Ru}$ . Imidlertid må man også korrigere signalet på massen 101 for overlapp av  $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ . Korreksjon av signalet på massen 101 er gitt ved likning 10:

$$S_{101\text{kor}} = 327 - [1\,906\,405 \times 0,000009] = 310 \text{ cps}$$

Korreksjon av signalet for  $^{99}\text{Tc}$  er gitt ved likning 11:

$$^{99}\text{Tc}_{\text{kor}} = 10367 - \left( \frac{310}{0,171} \times 0,127 \right) = 10135 \text{ cps}$$

Deretter beregnes konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i den analyserte løsningen ved likning 5:

$$\frac{\frac{685745 \text{ cps}}{0,957}}{1,0 \text{ ng/ml}} = \frac{10135}{C_G} \Rightarrow C_G = \frac{10135}{\frac{685745}{0,957}} \times 1,0 \text{ ng/ml} = 0,01415 \text{ ng/ml}$$

Derneft gjøres korreksjon for fortyning (1:100) av den analyserte løsning fra den opprinnelige løsningen ved likning 7:

$$0,01415 \text{ ng/ml} \times 100 = 1,415 \text{ ng/ml } ^{99}\text{Tc} \text{ i den opprinnelige prøveløsningen}$$

Konsentrasjon av  $^{99}\text{Tc}$  i tørrprøve, fra hvilken prøveløsningen var laget, beregnes ved likning 8:

$$^{99}\text{Tc} \text{ i tørrprøve} = \frac{1,415 \text{ ng/ml} \times 20 \text{ ml}}{1,13 \text{ g}} = 25,04 \text{ } ^{99}\text{Tc} \text{ ng/g tørrprøve}$$

Omregning mellom konsentrasjon og aktivitet av  $^{99}\text{Tc}$  utføres etter likning 10:

$$C = \frac{1,415 \times 10^{-6} \times \ln 2 \times 6,022 \times 10^{23}}{99 \text{ g} \times 31\,556\,736 \times 2,1 \times 10^5} = 900,3 \text{ Bq/l}$$

Beregning av konsentrasjon i tørrprøve:

$$\frac{900,3 \text{ Bq/l} \times 0,020 \text{ l}}{0,00113 \text{ kg}} = 15934 \text{ Bq/kg}$$

Ifølge denne beregningen har tørrprøven D en konsentrasjon på 15934 Bq/kg.



# Norsk institutt for luftforskning (NILU)

Postboks 100, N-2027 Kjeller

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORT NR. TR 3 /2000	ISBN 82-425-1152-7 ISSN 0807-7185	
DATO	ANSV. SIGN.	ANT. SIDER 87	PRIS NOK 135,-
TITTEL Studie av induktivt koplet plasma massespektrometri med ultralydforstøver Hovedfagsoppgave i analytisk kjemi		PROSJEKTLEDER Oddvar Røyset	
		NILU PROSJEKT NR. Q-303	
FORFATTER(E) Ahmad Zahoor		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKSGIVERS REF.	
OPPDRAKSGIVER NILU Her			
STIKKORD Induktivt koplet plasma masse- spektrometri	Ultralydforstøver	Sporstoffanalyse	
REFERAT Bruk av ultralydforstøver (USN) som prøveintroduksjonsenhet i induktivt koplet plasma masse spektrometri (ICP-MS) er studert. Effekten av forstøvergasshastighet, utvaskningstid og prøveopptakshastighet på følsomheten ved bruk av USN er undersøkt. Følsomheten ble funnet å være sterkt avhengig av forstøvergasshastigheten. Optimal forstøvergasshastighet ble funnet å være 0.89 l min <sup>-1</sup> . Variasjon i prøveopptakshastighet i området 1,2 - 1,5 ml min <sup>-1</sup> ga liten endring i følsomhet. Deteksjonsgrensen for Cr, Mn, Co, Ni, As, Zr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ta, Pt, Hg og lantanoidene ble redusert til en tiendedel av deteksjonsgrenser oppnådd ved bruk av pneumatisk forstøver. Metoden er anvendt på nedbørprøver og for bestemmelse av Tc i oppsluttede prøver av tang.			
TITLE A study of ultrasound nebulization as sample introduction technique in inductively coupled plasma mass spectrometry.			
ABSTRACT			

\* Kategorier:    A    Åpen - kan bestilles fra NILU  
                  B    Begrenset distribusjon  
                  C    Kan ikke utleveres