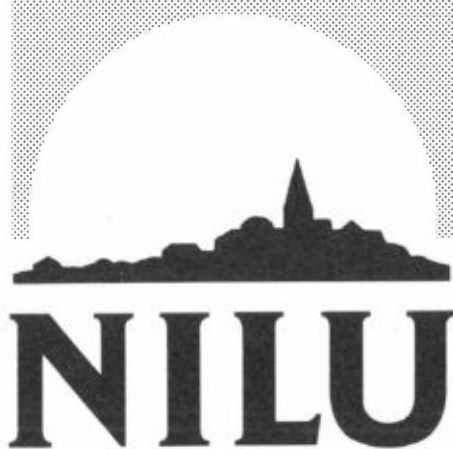


NILU TR: 15/91

NILU TR : 15/91  
REFERANSE : E-8768  
DATO : DESEMBER 1991  
ISBN : 82-425-0318-4

# Sammenligning av målinger av elementer i plantemateriale med ICP-MS og ICP-AES

O. Røyset og M. Vadset



**NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING**  
**Norwegian Institute for Air Research**  
POSTBOKS 64 — N-2001 LILLESTRØM — NORWAY

## FORORD

Planteprovne som inngår i dette datamaterialet ble samlet inn sommeren 1988 av Norsk institutt for skogforskning (NISK). Materialet ble stilt til rådighet for analyse med ICP-MS ved NILU av forsker Dan Aamlid og forskningssjef Gunnar Ogner ved NISK.

Prøvene ble analyserte med ICP-AES ved NISK av Magne Opem.

ICP-MS-analysene ble utført ved NILU av Marit Vadset som også foretok den statistiske bearbeidingen av resultatene. Den grafiske bearbeidingen ble foretatt av Jan Erik Skjelmoen og Asle Kibsgaard ved NILU.

**INNHOLD**

	Side
FORORD .....	1
SAMMENDRAG .....	3
1 INNLEDNING .....	4
2 METODER .....	5
2.1 Prøvepreparering .....	5
2.2 Instrumentelle metoder .....	5
2.3 Analysebetingelser .....	6
3 RESULTATER OG DISKUSJON .....	7
4 KONKLUSJON .....	10
5 REFERANSER .....	12
VEDLEGG .....	13

## SAMMÉNDRAG

Rapporten beskriver en metodesammenlikning for bestemmelse av 15 forskjellige elementer i ca. 300 prøver av forskjellig plantemateriale (bjørkeblader, furunåler, lav og mose). Prøvene ble analysert ved hjelp av de to analyseteknikkene ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) og ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry). Resultatene oppnådd med de to teknikkene ble sammenlignet for 15 elementer: Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr og Zn.

Det var i hovedtrekk god overensstemmelse mellom resultatene oppnådd med de to teknikkene for de fleste av de 15 elementene. For de 2 elementene Zn og B var det en del store avvik spesielt ved lave konsentrasjonsnivå der ICP-MS ga høyere resultater enn ICP-AES. For elementene Ba, Sr og Fe var sammenhengen mellom resultatene oppnådd med de to teknikkene svært god.

## SAMMENLIGNING AV MÅLINGER AV ELEMENTER I PLANTEMATERIALE MED ICP-MS OG ICP-AES

### 1 INNLEDNING

I 1988 ble det av Norsk institutt for skogforskning (NISK) samlet inn ca 300 prøver av bjørkeblader, furunåler, etasjemose og kvitkrull (lav) (Aamlid, 1991). Prøvene ble analyserte på NILU med analyseteknikken ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Prøvene ble etterpå også analyserte på NISK med ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).

Både ICP-MS og ICP-AES er multielement-analyseteknikker der et stort antall elementer kan måles samtidig. ICP-MS har høyere følsomhet enn ICP-AES, vanligvis er deteksjonsgrensene 10-100 ganger bedre for ICP-MS enn for ICP-AES. I ICP-MS benyttes plasmaet som ionekilde. De positive ionene ekstraheres fra plasmaet, forkuseres via elektromagnetiske linser, separeres i et kvadropol massespektrometer og måles med en elektronmultiplikator. I ICP-AES benyttes plasmaet som emisjonskilde. Atomemisjonen fra hvert element separeres i et optisk spektrometer der et diffraksjonsgitter benyttes til å spalte opp lyset i de enkelte bølgelengder som så måles med en fotomultiplikator.

Ved NILU ble det målt 35 elementer med ICP-MS, mens det ble målt 32 elementer med ICP-AES på NISK. Det var mulig å sammenlikne resultatene oppnådd med de to teknikkene for de 15 elementene Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr og Zn. For de andre elementene var konsentrasjonene så lave at det ikke var mulig å foreta en sammenlikning da en stor del av resultatene lå under deteksjonsgrensene for en eller begge av teknikkene.

## 2 METODER

### 2.1 PRØVEPREPARERING

Planteprovne ble tørket og knust ved NISK. Prøveoppslutningen ble foretatt ved NILU med teflonbomber (PTFE, TIPAC A/S). 0,5 g prøve ble tilsatt 5 ml konsentrert  $\text{HNO}_3$  (Suprapure, Merck). Bombene ble lukket og oppsluttet ved  $150^\circ\text{C}$  i 4 timer. Etter avkjøling ble prøvene fortynnet til 50 ml og tilsatt 50 ppb In som intern standard. For ICP-MS analyse ble prøvene ytterligere fortynnet 10 ganger slik at matrixen inneholdt ca 1%  $\text{HNO}_3$  (vol/vol).

### 2.2 STANDARDER

Standardene benyttet for ICP-MS ble laget fra 1000 mg/l metallstandarder (Spektrascan, Teknolab A/S, Drøbak). Det ble laget multielementstandarder som inneholdt 38 elementer. Disse ble preparert i 1%  $\text{HNO}_3$  (vol/vol) slik at matrixen hadde samme syrekonsentrasjon som de oppsluttede planteprovne etter fortynning. Det ble benyttet 2 punkts kalibrering med 10  $\mu\text{g/l}$  og 50  $\mu\text{g/l}$  multielementstandarder. For elementene Na, Mg, Ca og Fe ble det også kalibrert med 250  $\mu\text{g/l}$  og 1000  $\mu\text{g/l}$ . Alle standardene inneholdt 50  $\mu\text{g/l}$  In som intern standard.

For ICP-AES ble prøvene analysert direkte i løsningen etter oppslutning, slik at matrixen inneholdt 10%  $\text{HNO}_3$  (vol/vol). Standardene som ble benyttet var laget med en blanding av 10% (vol/vol) av  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  (3:1, vol/vol). Matrixen i standarden var derfor noe forskjellig fra prøvene. Det ble benyttet 2-punkts kalibrering med standarder på 5 og 10 mg/l.

### 2.3 INSTRUMENTELLE METODER

For både ICP-MS og ICP-AES introduseres prøven til plasmaet via en peristaltisk pumpe/nebulizer. Både ICP-MS og ICP-AES benytter et Ar-plasma til atomisering av prøven, der plasma-betingelsene er relativt like. Teknikkene er beskrevet i en rekke tekstbøker innen kjemisk analyse, se f.eks. Thompson og Walsh (for ICP-MS) og Monthaser og Golightly (for ICP-AES).

Et Plasmaquad ICP-MS-instrument (VG Elemental), England, ble benyttet ved NILU. Ionelinse ble fokusert på isotopen  $^{115}\text{In}$ . Ved analysene var følgende ionelinsebetingelser typiske:

Collector	: 4,68
Extraction	: 0,28
Linse 1	: 4,86
2	: 3,52
3	: 4,82
4	: 3,44
Differential aperture:	0,76
Front plate	: 5,06
Pole bias	: 4,98
Prefilter	: 5,0

En 27,1 MHz RF-generator ble benyttet til å generere plasmaet. Påsatt effekt var 1350 Watt. Gasshastighetene var:

Nebulizer: 0,70 l/min.  
 Kjølegass: 0,40 l/min.  
 Plasma : 13,5 l/min.

En Meinhardt nebulizer ble benyttet med prøveintroduksjon via en peristaltisk pumpe.

Opptak av massespektret ble utført ved å sveipe over masseområdet fra 6 til 248 amu 100 ganger med 600  $\mu\text{sek}$  integrasjonstid pr kanal. Massespektrometeret har 2048 kanaler slik at total integrasjonstid var ca 120 sek. pr prøve.

For ICP-AES-analysene ble et Thermo Jarrell-Ash 1100 ICPAP vacuum spektrometer benyttet. Påsatt effekt var 1100 Watt og observasjonshøyden i plasmaet var 16 mm over "coil". Gasshastighetene for plasmagassene var om lag som for ICP-MS. En cross-flow nebulizer ble benyttet med prøveintroduksjon via en peristaltisk pumpe.

Tabell 1: Analysebetingelser for ICP-MS og ICP-AES og typiske deteksjonsgrenser for bestemmelse av elementer i plantemateriale med de to teknikkene.

ICP-MS			ICP-AES	
	Masse	Deteksjonsgrense mg/kg*	Bølgelengde**	Deteksjonsgrense mg/kg*
Al	27	0,1	396,6	1,0
B	11	0,1	249,6	1,0
Ba	138	0,01	493,4	0,7
Ca	44	1	393,3	1,2
Co	59	0,01	228,6	1,2
Cr	52	0,1	267,7	1,0
Cu	65	0,01	324,7	1,3
Fe	57	1	259,9	1,1
Mg	25	0,1	279,5	1,1
Mn	55	0,1	257,6	1,1
Na	23	1	588,9	10,4
Ni	58	0,1	231,6	1,2
Pb	208	0,01	220,3	2,1
Sr	88	0,01	421,5	0,9
Zn	64	0,1	213,8	1,3

\* Deteksjonsgrensene er beregnet ut fra den fortykning som ble benyttet.

\*\* Bakgrunnskorreksjon og interferenskorreksjon for overlapp ble benyttet.

### 3 RESULTATER OG DISKUSJON

Figurer som viser sammenligningen av målingene med ICP-MS og ICP-AES framstilt grafisk i X-Y-plott er presentert som vedlegg. Aksene på figurene er dimensjonert slik at de viser det konsentrasjonsområdet som inneholder de fleste resultatene. For



de fleste datasettene er det et fåtall målinger som ligger vesentlig høyere enn storparten av målingene. Dersom disse skulle bli vist i figurene, ville den største delen av målingene ligge klemt sammen i nedre venstre hjørne av figuren. Figurene ville dermed ikke bli så informative og anvendelige til en mer detaljert grafisk analyse av datasettene.

Målingene er behandlet statistisk med linjær regresjonsanalyse ved hjelp av statistikkpakken SPSS. Resultatene for den linjære regresjonsanalysen er presentert i tabell 3. For de fleste elementene er det foretatt 2 adskilte linjære regresjonanalyser. For den ene regresjonsanalysen er det valgt det konsentrasjonsområdet som er benyttet i figurene. For den andre regresjonsanalysen er alle målingene tatt med, også de målingene som ligger i det området over det som er vist i figurene. I de fleste datasettene er det en del målinger som faller under bestemmelsegrensen for ICP-AES. I de fleste tilfellene kan disse måles med ICP-MS. De målingene som faller under deteksjongrensen for ICP-AES, er ikke tatt med i regresjonsanalysen.

Tabell 3 viser resultatene for regresjonsanalysen. Korrelasjonskoeffesienten (R) ligger mellom 0.95 og 1.00 for alle elementer unntatt Cr, Pb, Zn og B. Det er mellom 250 og 300 målinger med i de fleste beregningene. Korrelasjonskoeffesienten vil da oftest bli liggende i området 0.95 - 0.99 med mindre det er stor spredning på målingene (som for Zn og B) eller få observasjoner (Cr og Pb). Stigningskoeffesienten (slope, (A)) gir det beste uttrykket for hvor god samvariasjonen er.

I tabell 2 er elementene gruppert ut fra hvor mye stigningskoeffesienten avviker fra 1.00. Den beste sammenhengen oppnås for elementene Ba, Sr, Fe og Co. Spesielt for elementene Ba og Sr er sammenhengen svært god. Disse elementene har svært god følsomhet med ICP-AES, og spektralinjene er svært rene. Erfaringen med bruk av ICP-MS for bestemmelse av disse to elementene er også svært gode. Det er ikke noen problematiske masseoverlapp. Elementene har isotopmasser i nærheten av den interne standard på masse 115, noe som gjør at langtidsstabiliteten er

god. Det er mer overraskende at det oppnås så god sammenheng for Fe. På grunn av bakgrunn fra ArO- molekylionet kan ikke det viktigste isotopen for Fe på masse 56 benyttes. Isteden må den relativt lavfrekvente Fe-isotopen på masse 57 benyttes. For Co er det bare 14 prøver med målinger som ligger over deteksjonsgrense for ICP-AES. Det er verdt å merke seg at sammenhengen mellom målingene oppnådd med de 2 teknikkene er god for de få målingene vi har for Co. Isotopen 59 som benyttes for Co er følsom og relativt ren for masseoverlapp. Det er ikke overlapp fra CaO-molekylioner som ellers skaper problemer for bestemmelse av lave konsentrasjoner av Ni på masse 58 og 60.

Det er verdt å merke seg at det oppnås brukbar sammenheng for Ni. Plasma-prøveintroduksjonssystemet for ICP-MS er laget av nikkel noe som medfører at Ni-bakgrunnen er en del høyere enn for andre elementer. I dette tilfellet er trolig nikkelinholdet i prøvene i gjennomsnitt så høyt at denne bakgrunnen ikke betyr noe.

Også for elementene Ca, Mg, Mn og Cu er sammenhengen mellom målingene oppnådd med de to teknikkene brukbar. For Ca må en benytte den relativt lavfrekvente isotopen 44 for bestemmelsen med ICP-MS. Dette kan i denne sammenheng synes som en fordel da det linjære arbeidsområdet utvides med en faktor på minst 10 for ICP-MS.

Den er dårligst sammenheng for elementene B, Pb, Cr og Zn. For Pb og Cr ligger målingene svært nær deteksjonsgrensen for ICP-AES. De er bare et fåtall (20 - 40) målinger for ICP-AES som kommer med i sammenligningen. For B og Zn er det en klar forskjell mellom de to analyseteknikkene for en stor del av målingene. ICP-MS gir systematisk høyere verdi for en del av prøvene spesielt i det lave konsentrasjons-området. For B skyldes forskjellen trolig en del drift i responsen i det lave masseområdet i løpet av en analyseserie for ICP-MS. Dette medfører vanligvis at en del målinger spesielt i slutten av analysserier blir for høye. For Cr er det også et overlapp fra molekylionet ArC på masse 52, noe som kan medføre for høye Cr-

verdier ved bruk av ICP-MS. For Zn er det vanskeligere å finne en rimelig forklaring på det store avviket. Noe kan skyldes et masseoverlapp fra svovel (ionet S<sup>2-</sup> overlapper masse 64 som ble benyttet for Zn). Dette vil slå sterkest ut på de prøvene som inneholder lite sink men mye svovel. Dette kan trolig ikke være hele forklaringen, da innholdet av S vanligvis ikke er så mye høyere enn av Zn at det skal gi så store utslag.

Tabell 2: Sammenfatning av regresjonsanalysen for sammenligningene av målingene av metaller i plantemateriale med ICP-MS og ICP-AES.

Sammenheng	Prosent avvik basert på stigningskoeffisienten	Elementer
Svært god	mindre enn 5% avvik	Ba, Sr, Fe, Co
God	5-10% avvik	Mg, Cu, Ca
Middels god	10-15% avvik	Ni, Mn
Brukbar	15-20% avvik	Na, Al
Dårlig	over 20% avvik	B, Cr, Pb, Zn

#### 4 KONKLUSJON

ICP-AES er nå en veletablert analyseteknikk for analyse av hovedelementer i planteprøver og kan betraktes som en referanseanalyseteknikk for hovedelementanalyser i slike prøver. Resultatene i denne metodesammenligningen viser at ICP-MS gir sammenlignbare resultater med ICP-AES for bestemmelse av en rekke elementer i plantemateriale slik som Ba, Sr, Fe, Co, Mg, Mn, Cu, Ca og Ni. Resultatene for målingene av elementene B og Zn er høyere for ICP-MS enn for ICP-AES, noe som tilskrives problemer med målingene med ICP-MS. Disse problemene kan trolig løses med bedre kontroll med langtidsstabiliteten for analysene (for B) og et mer skjønnsomt valg av isotop for bestemmelse (for Zn).

ICP-MS har betydelig høyere følsomhet enn ICP-AES. Mens det ved bruk av ICP-AES er vanskelig å komme noe særlig under 1 mg element/kg tørrstoff, er det ved bruk av ICP-MS mulig å måle elementer ned til konsentrasjoner på 0.01 mg element/kg tørrstoff. ICP-MS har derfor et større potensiale for å fremskaffe data for elementer av miljømessig interesse som forekommer i konsentrasjoner under 1 mg/kg tørrstoff i plantemateriale. Dette omfatter elementer som Pb, Co, Cr, Ni, Cd, As, Sb, Bi, Tl, Hg, mm.

Tabell 3: Resultater fra lineær regresjonsanalyse for målingene av metaller med ICP-MS og ICP-AES. Målingene med ICP-MS er brukt som uavhengig variabel og målingene med ICP-AES er avhengig variabel.

Element	N	Min.	Maks.	A	SE A	B	SE B	R
Al	253	1,1	600	0,83	0,014	8,7	3,6	0,966
Al	261	1,1	1400	0,84	0,011	7,0	3,2	0,978
B	239	1,1	50	0,68	0,021	2,2	0,48	0,900
B	242	1,1	100	0,72	0,019	1,5	0,45	0,924
Ba	261	0,5	50	1,02	0,007	0,08	0,11	0,994
Ba	279	0,5	100	1,03	0,007	0,04	0,16	0,993
Ca	202	100	5000	0,87	0,013	-8,3	38	0,978
Ca	308	100	18000	0,93	0,007	-141	39	0,989
Co	29	1,3	5	1,03	0,041	-0,02	0,11	0,978
Co	33	1,3	14	1,05	0,018	-0,10	0,07	0,995
Cr	25	1,1	6	0,67	0,088	-0,50	0,34	0,835
Cr	29	1,1	16	0,53	0,092	0,08	0,53	0,734
Cu	302	1,4	100	0,94	0,006	0,13	0,11	0,993
Cu	307	1,4	250	0,96	0,004	-0,03	0,11	0,996
Fe	302	1,2	2000	0,97	0,008	-35	3,3	0,989
Fe	308	1,2	4200	0,97	0,005	-36	3,0	0,995
Mg	298	1,2	5000	0,92	0,007	2,9	13	0,992
Mg	308	1,2	9000	0,96	0,008	-50	18	0,991
Mn	276	1,2	1000	1,06	0,010	-14	4,4	0,989
Mn	308	1,2	4000	1,19	0,108	-56	11	0,965
Na	264	10	500	0,82	0,010	-1,8	1,7	0,978
Na	268	10	1000	0,86	0,009	-4,6	1,7	0,984
Ni	260	1,3	200	0,87	0,005	-1,1	0,19	0,995
Ni	262	1,3	400	0,88	0,004	-1,3	0,18	0,997
Pb	44	2,2	21	0,65	0,040	0,58	0,34	0,914
Sr	292	1,0	50	0,96	0,005	0,19	0,08	0,995
Sr	297	1,0	250	0,98	0,005	0,05	0,14	0,994
Zn	297	1	250	0,85	0,020	-6,8	1,9	0,920
Zn	307	1	600	0,74	0,025	1,9	2,8	0,857

Min. = minimumsverdi

Maks. = maksimumsverdi

N = antall observasjoner

A = stigningskoeffisient (slope)

B = konstantledd (intercept)

SE A = standard error for A

SE B = standard error for B

R = korrelasjonskoeffisient

#### 4 LITTERATURREFERANSER

Monthaser, A. and Golightly, D.W. (1987) Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectroscopy. Weinheim, VCH publishers.

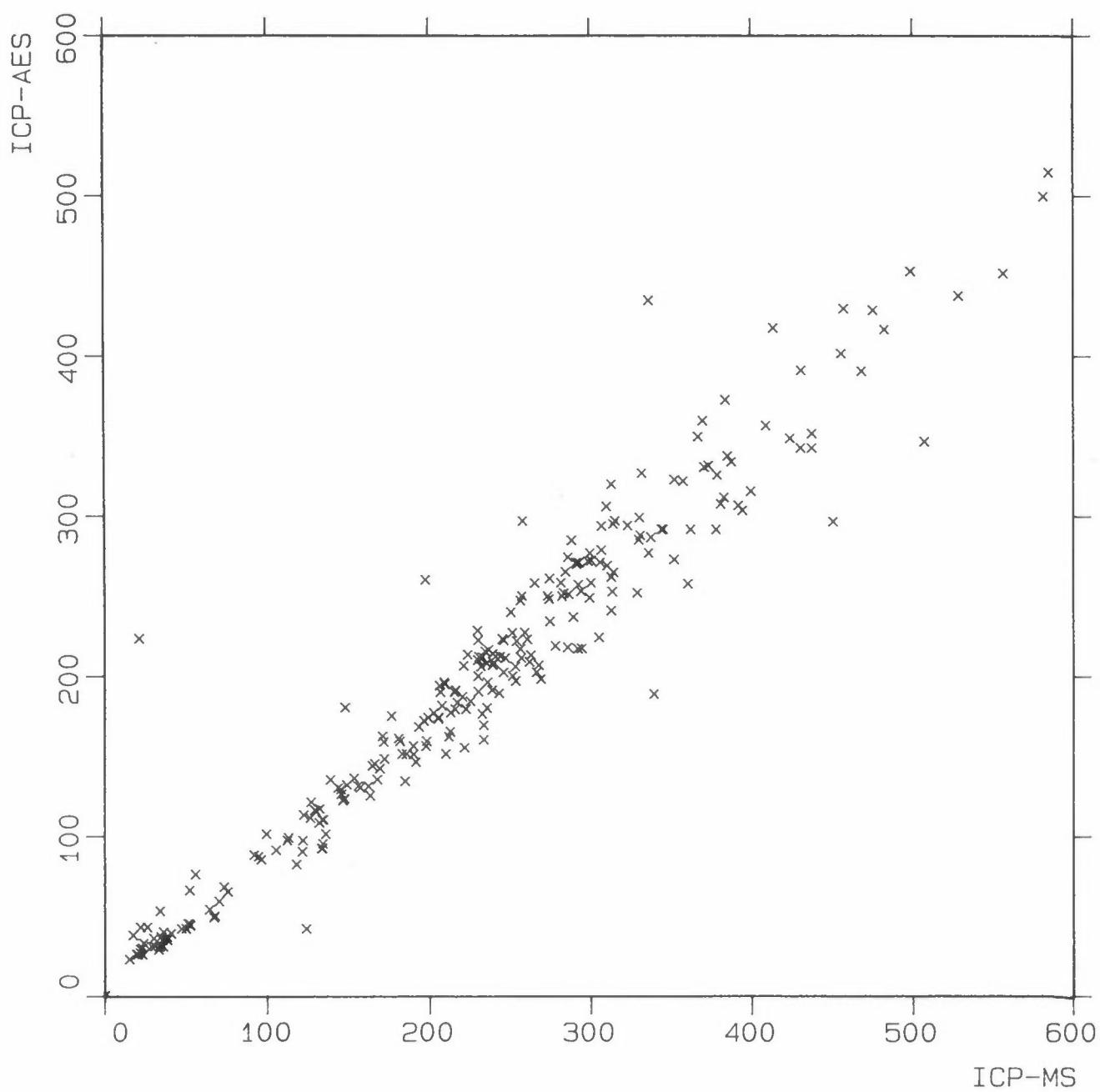
Thompson, M. and Walsh, J.N., (1989), Handbook of inductively coupled plasma spectrometry. London, Blackie & son. Ltd.

Aamlid, D. (1991) Skogskadeovervåking i Østre Finnmark. Statusrapport 1 - 1989, (utkast 1991). Ås, Norsk institutt for skogforskning.

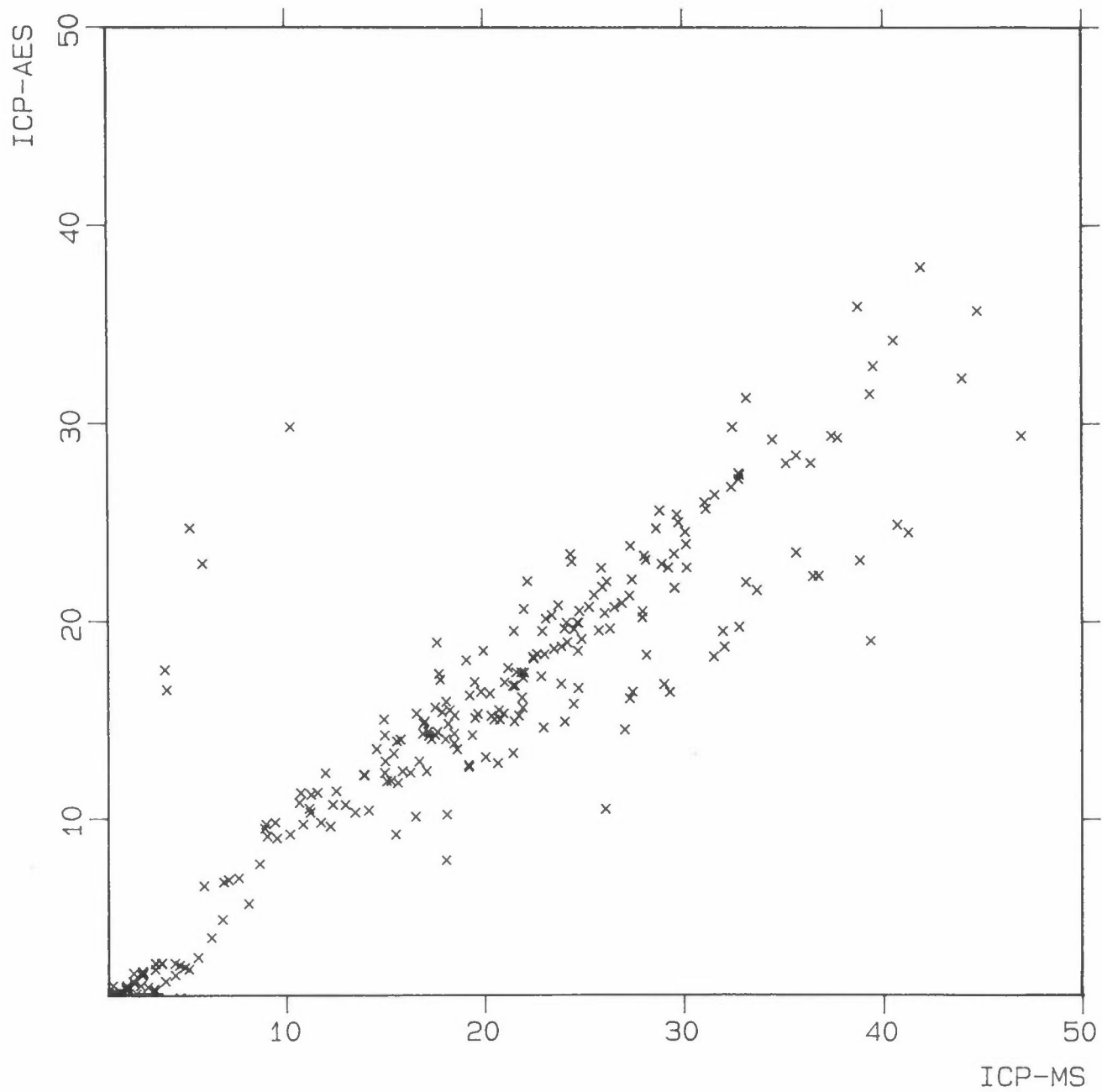
## VEDLEGG

15 figurer som viser sammenhengen mellom målingene av elementer i plantemateriale med de to teknikkene ICP-MS og ICP-AES. Figurene ligger i følgende rekkefølge: Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr og Zn

COMPONENT: A1  
UNIT: MG/KG

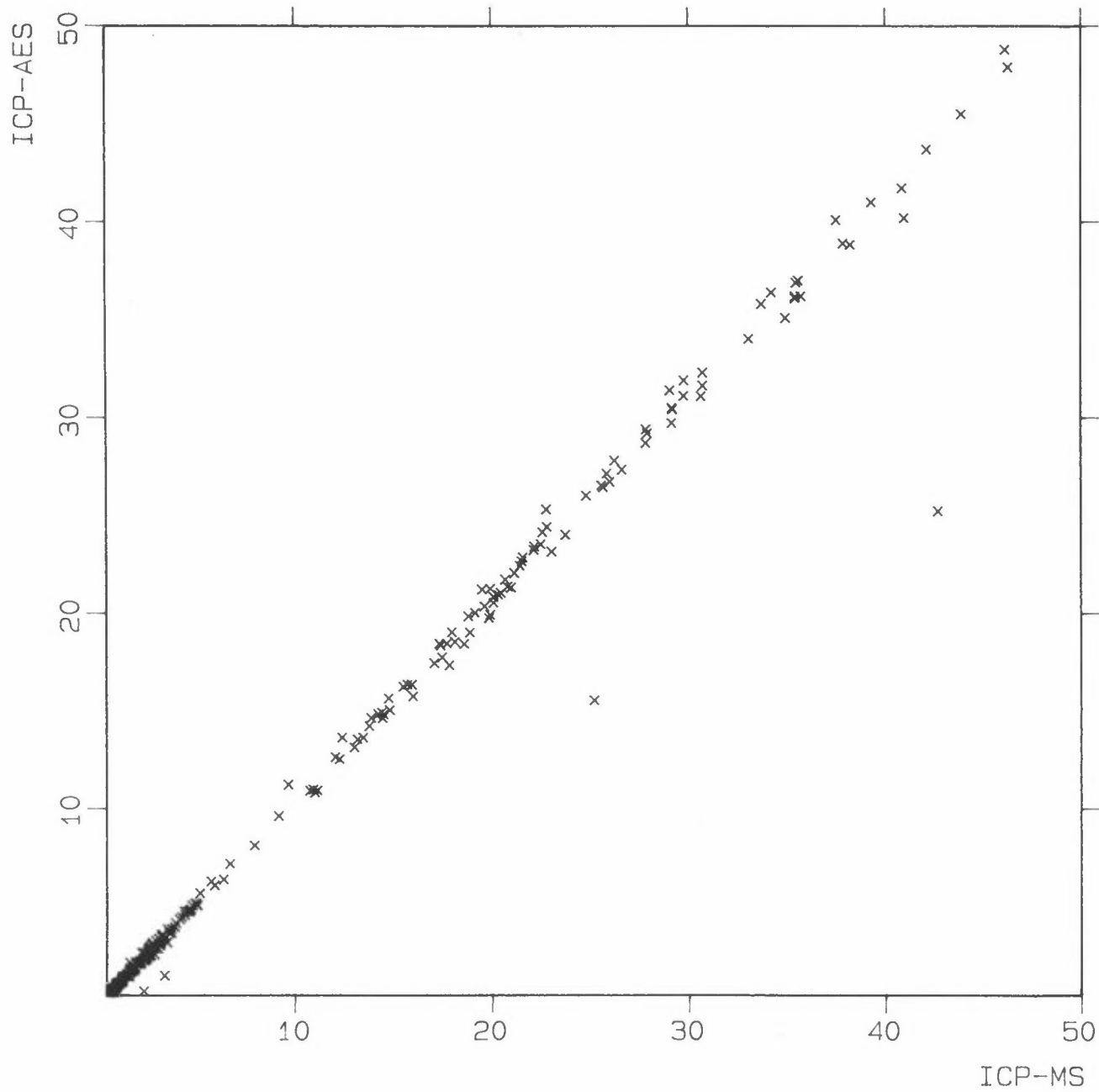


COMPONENT: B  
UNIT: MG/KG

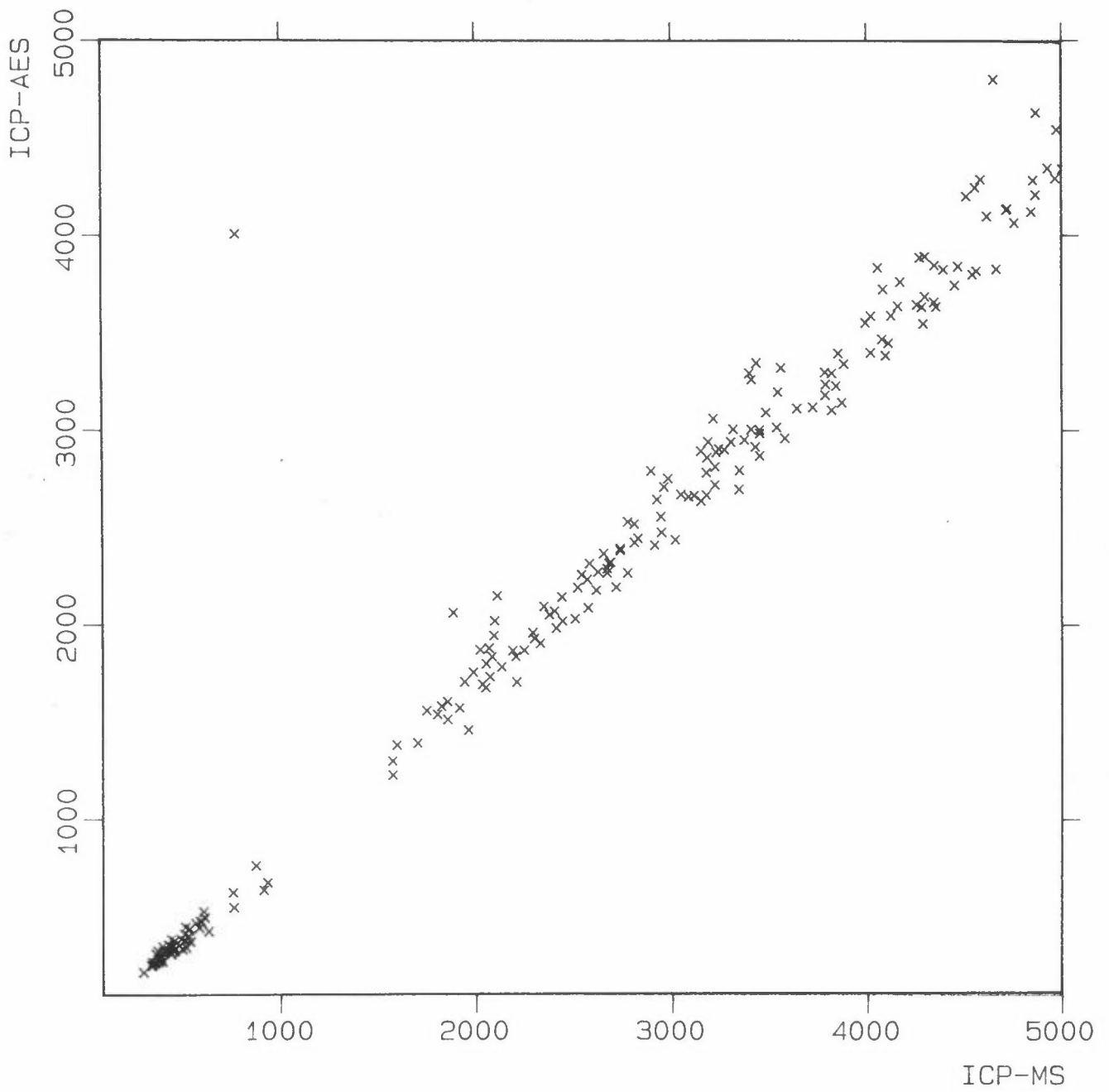




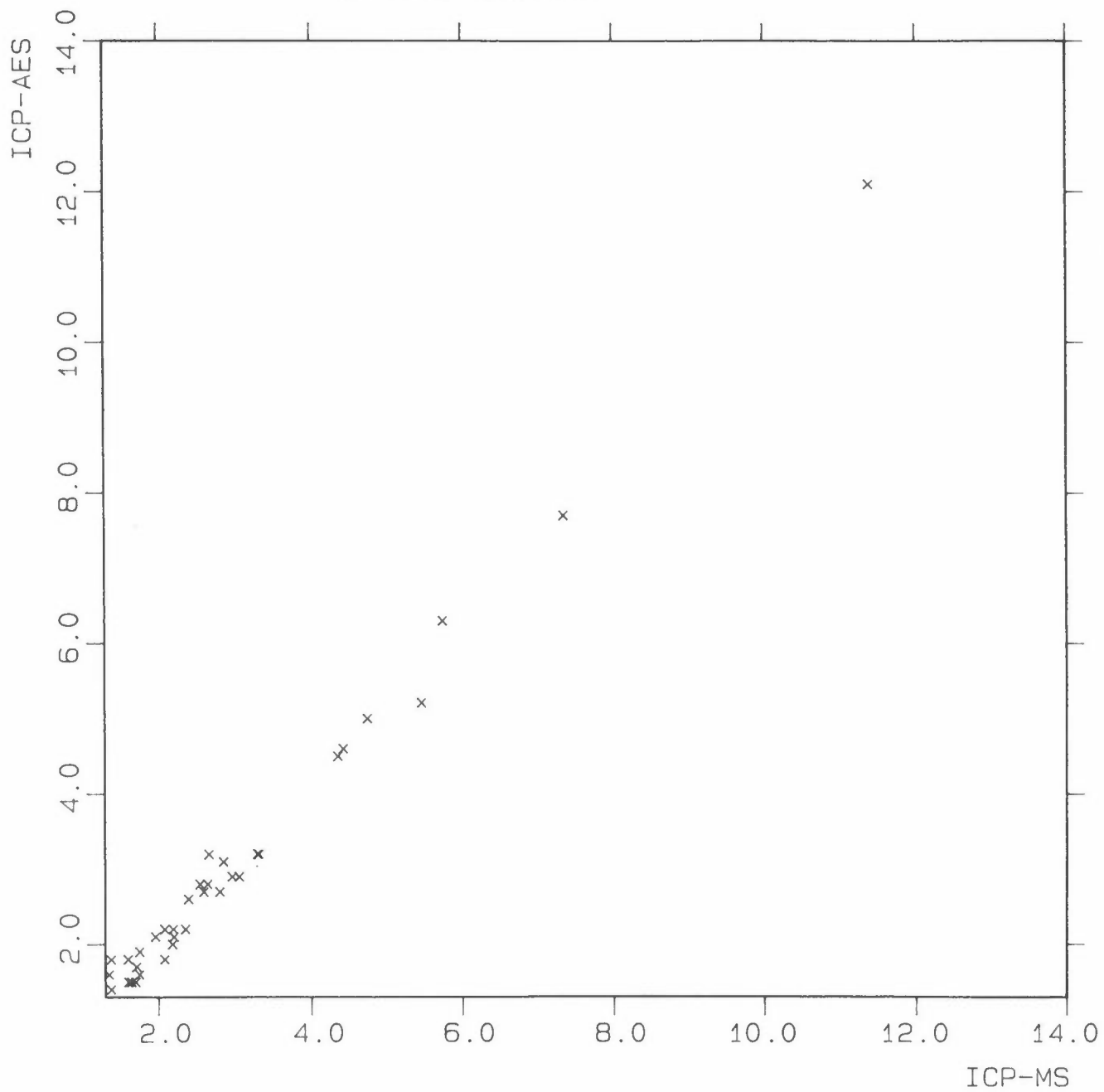
COMPONENT: Ba  
UNIT: MG/KG



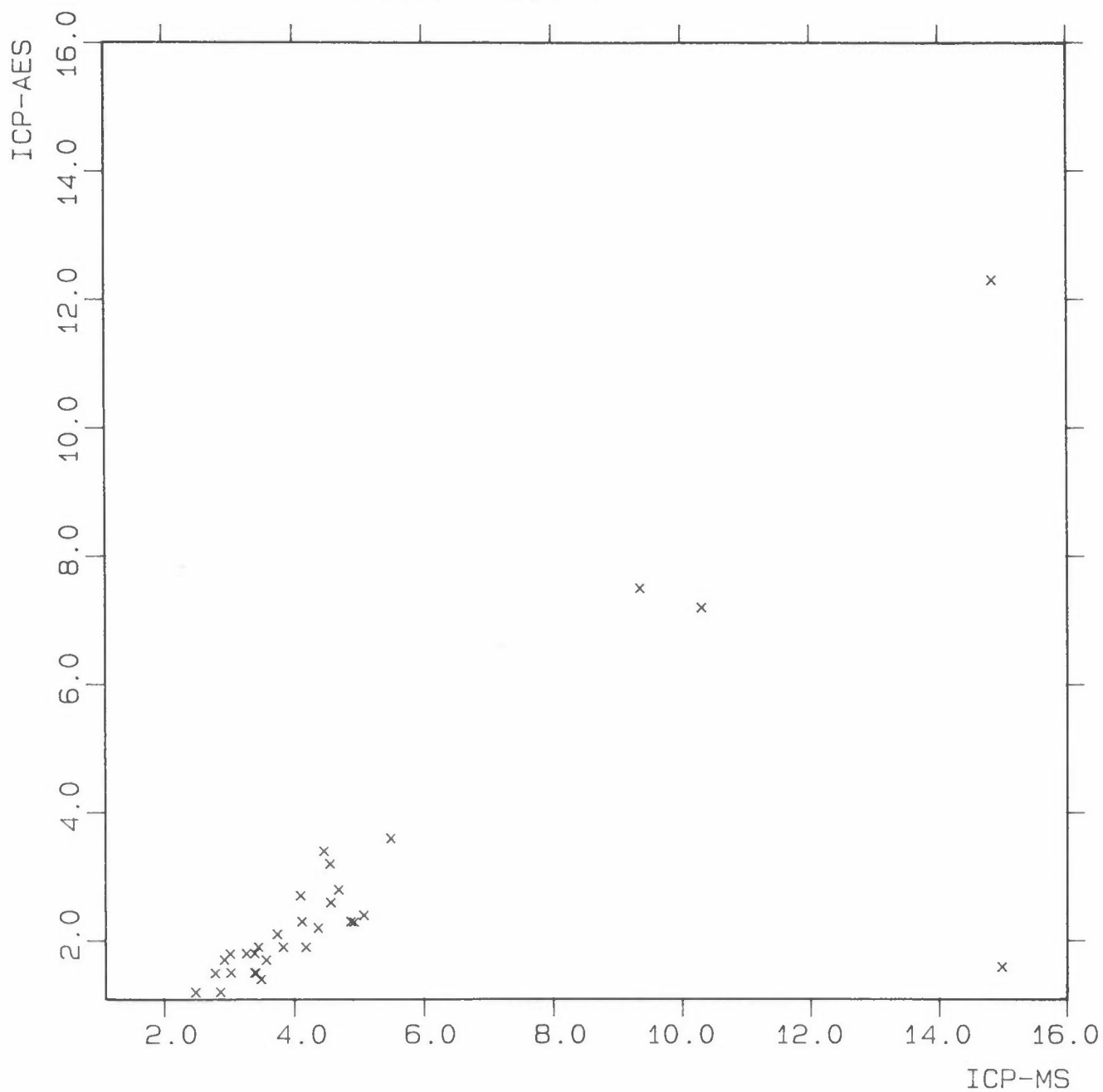
COMPONENT: Ca  
UNIT: MG/KG



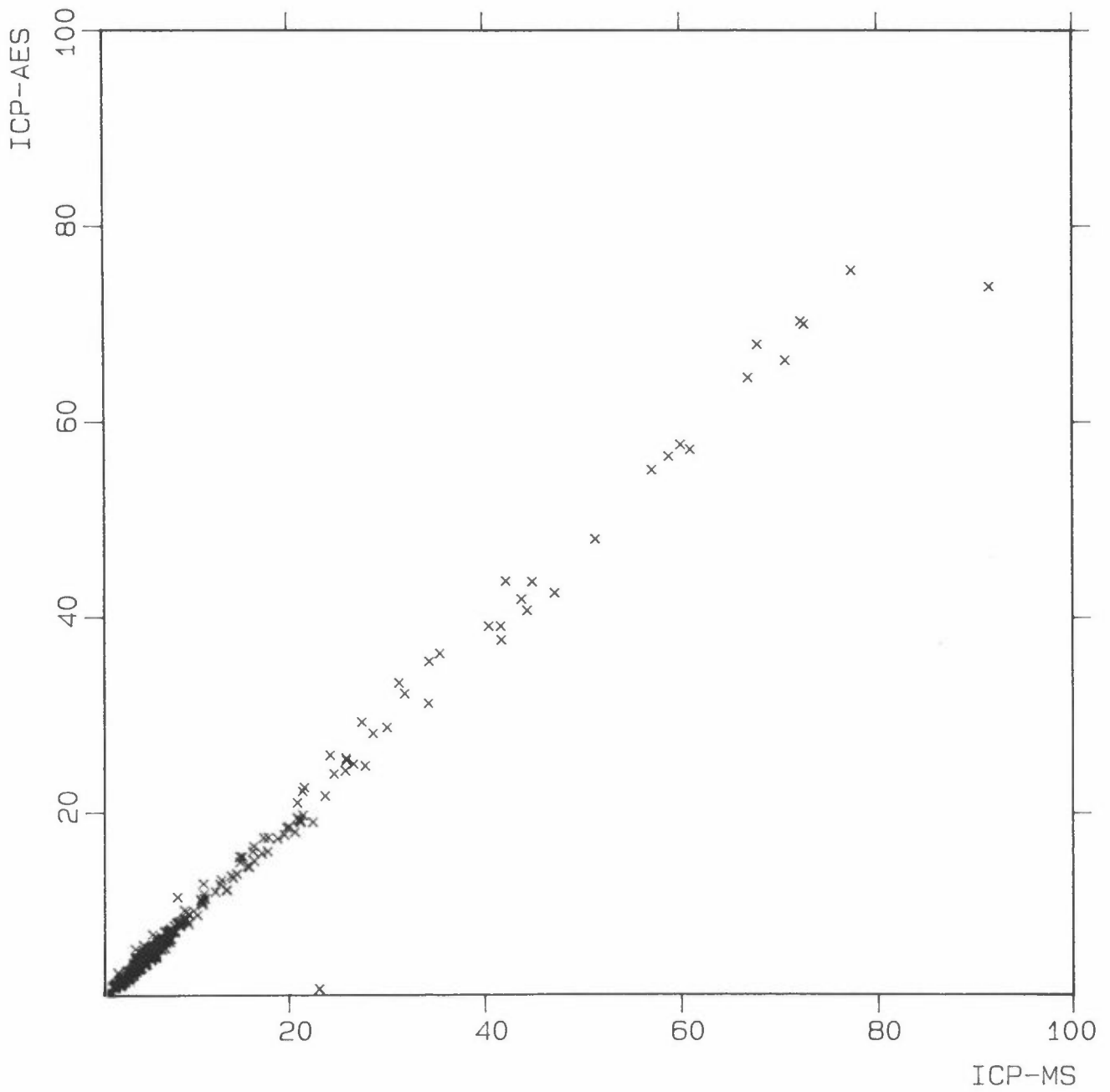
COMPONENT: Co  
UNIT: MG/KG



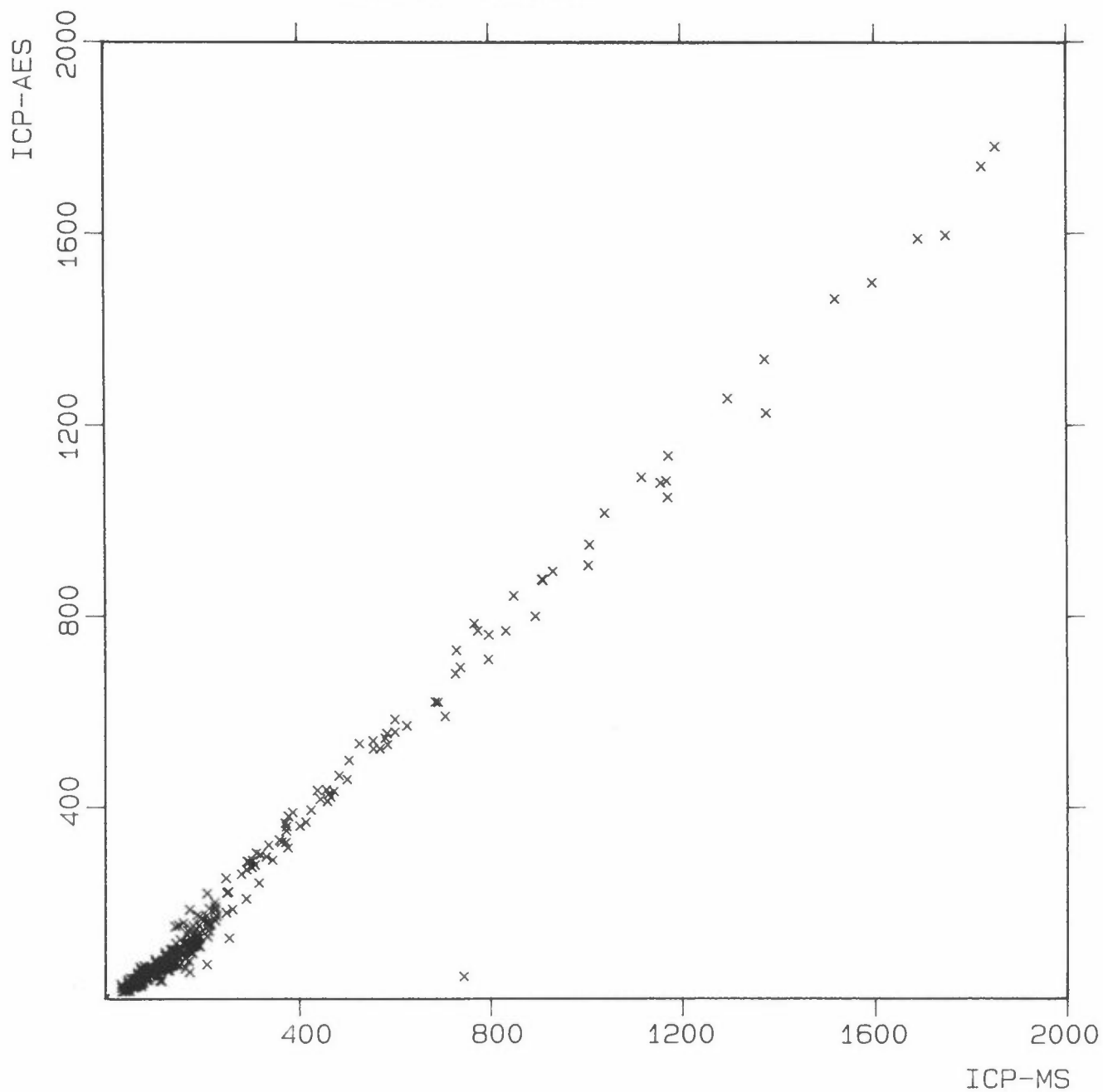
COMPONENT: Cr  
UNIT: MG/KG



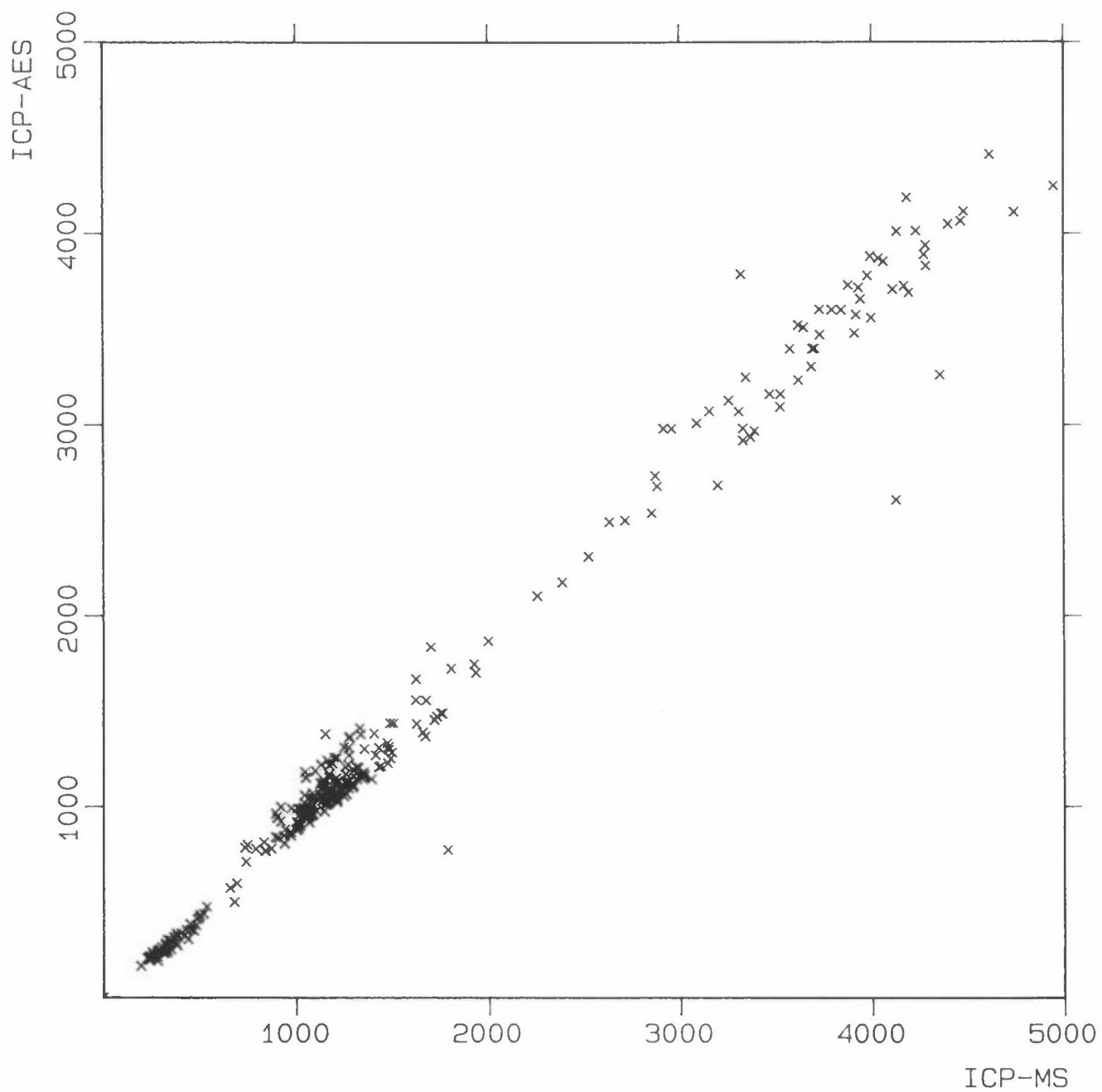
COMPONENT: Cu  
UNIT: MG/KG



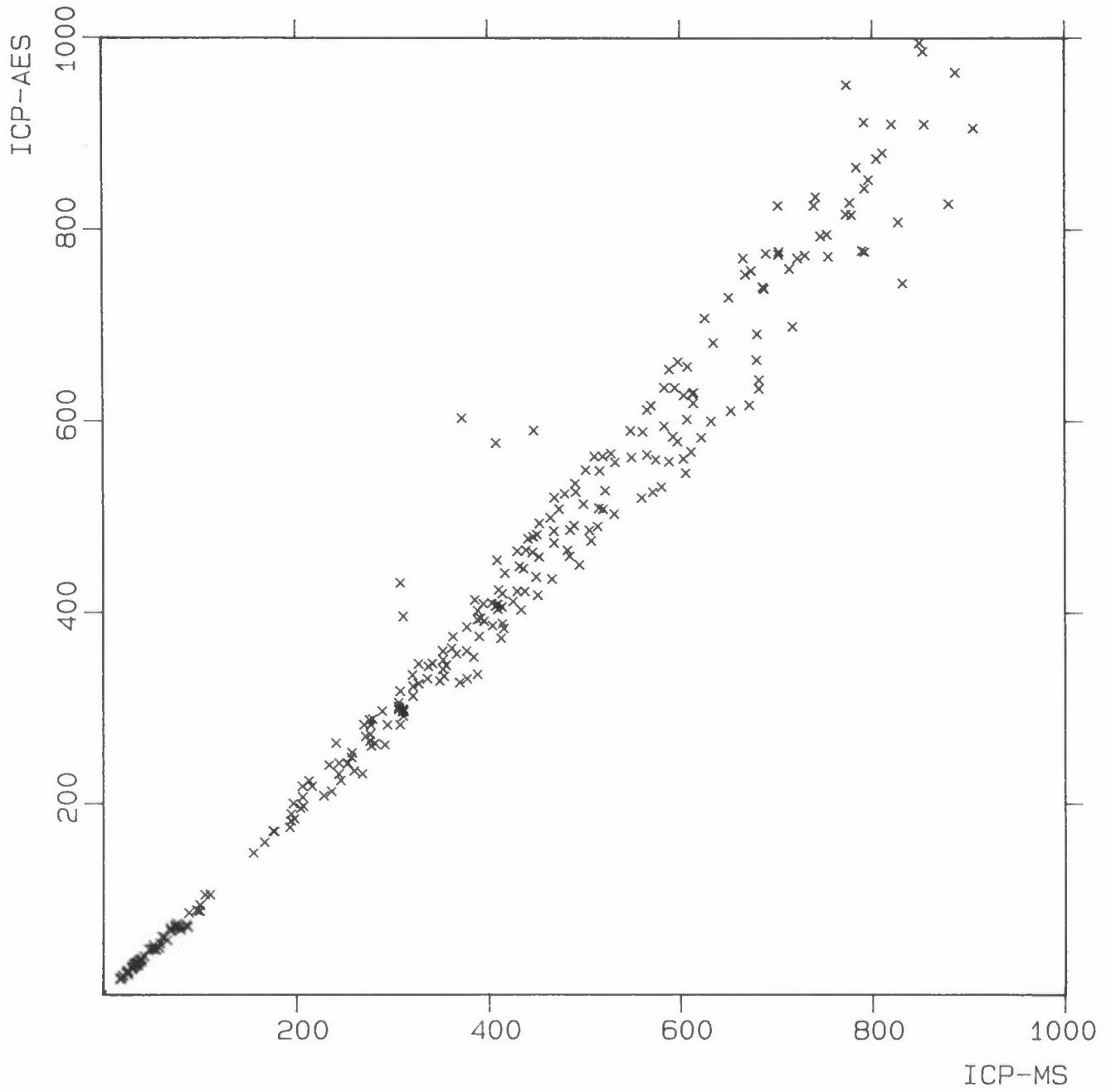
COMPONENT: Fe  
UNIT: MG/KG



COMPONENT: Mg  
UNIT: MG/KG

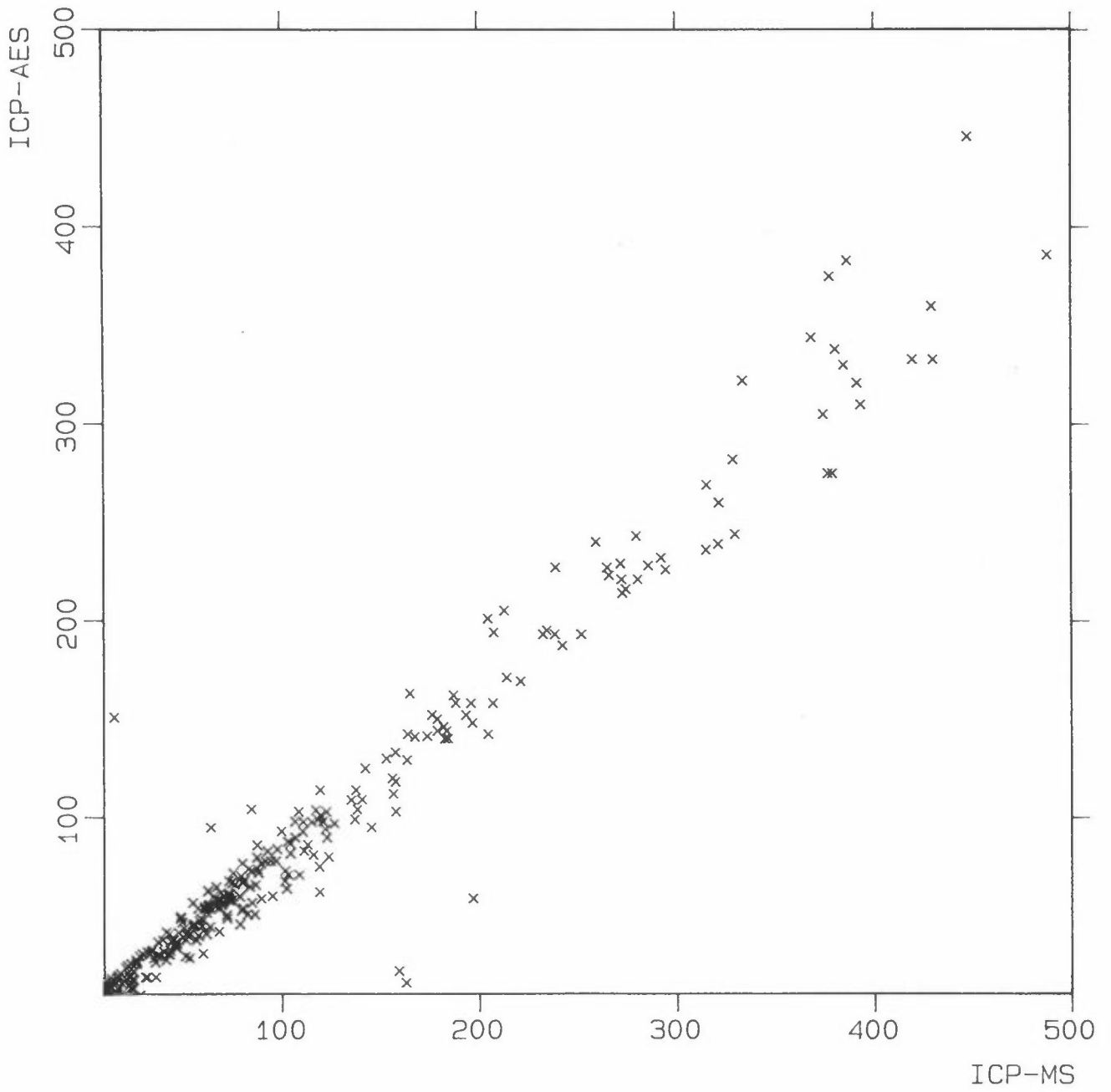


COMPONENT: Mn  
UNIT: MG/KG

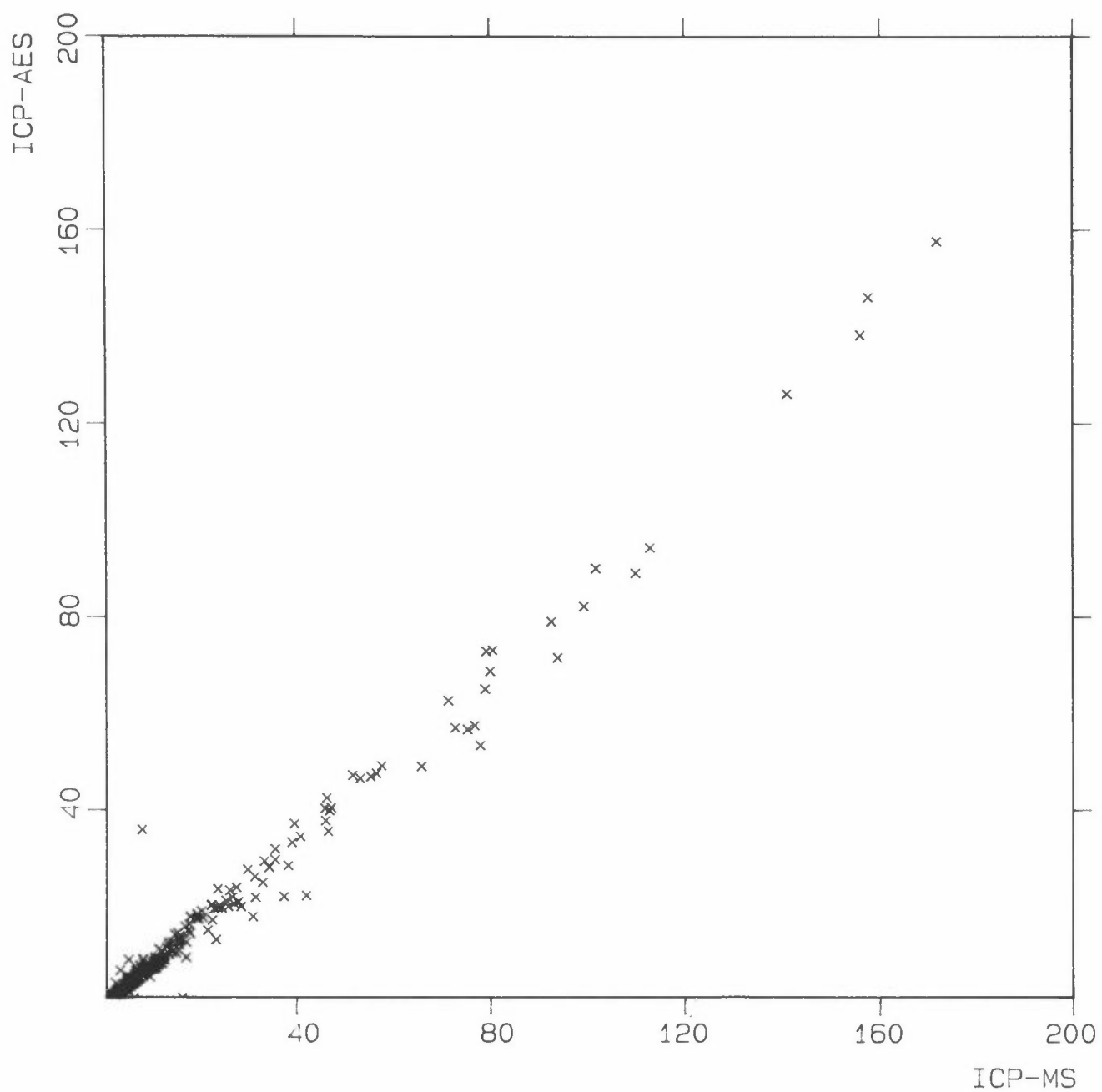




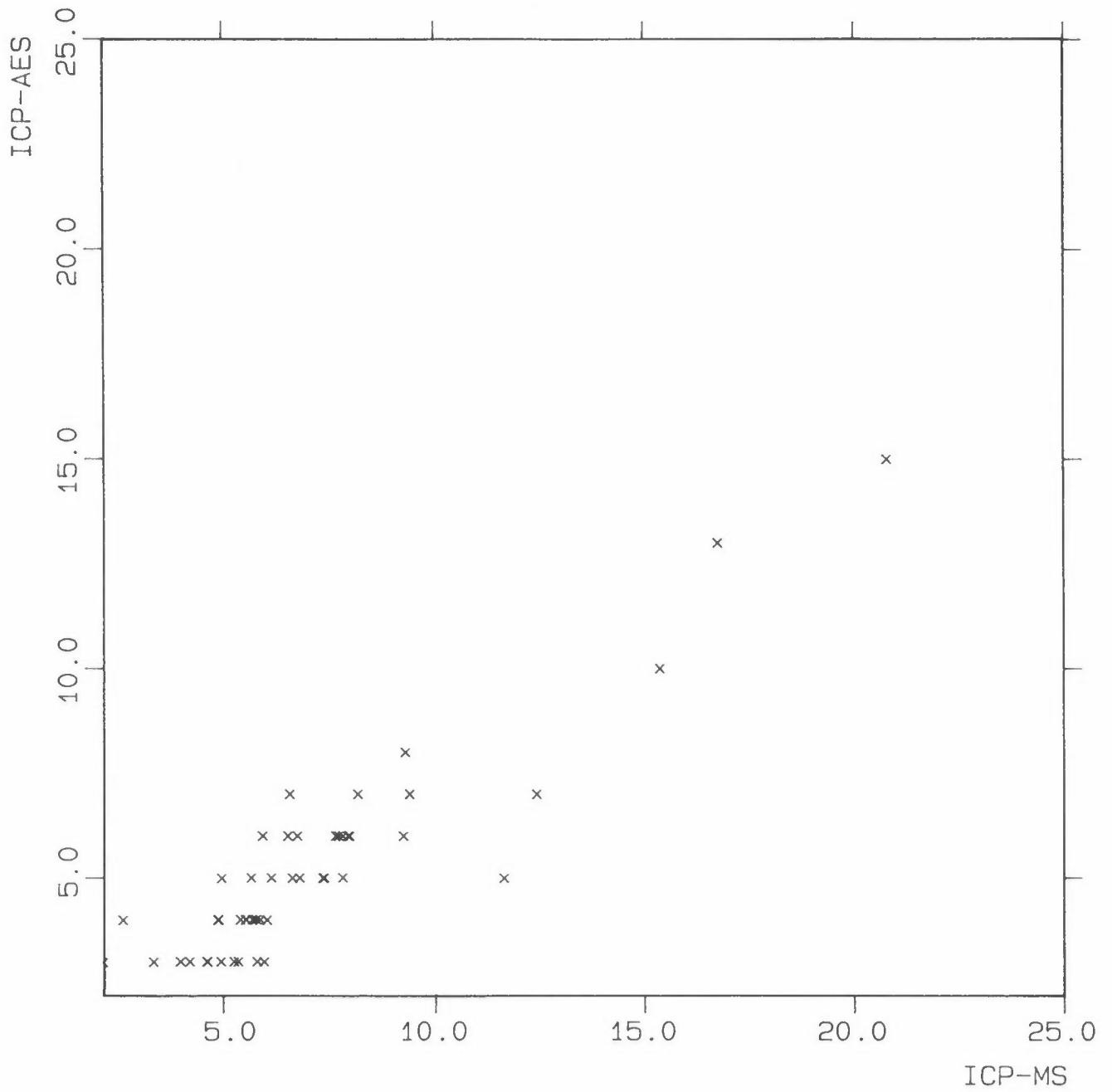
COMPONENT: Na  
UNIT: MG/KG



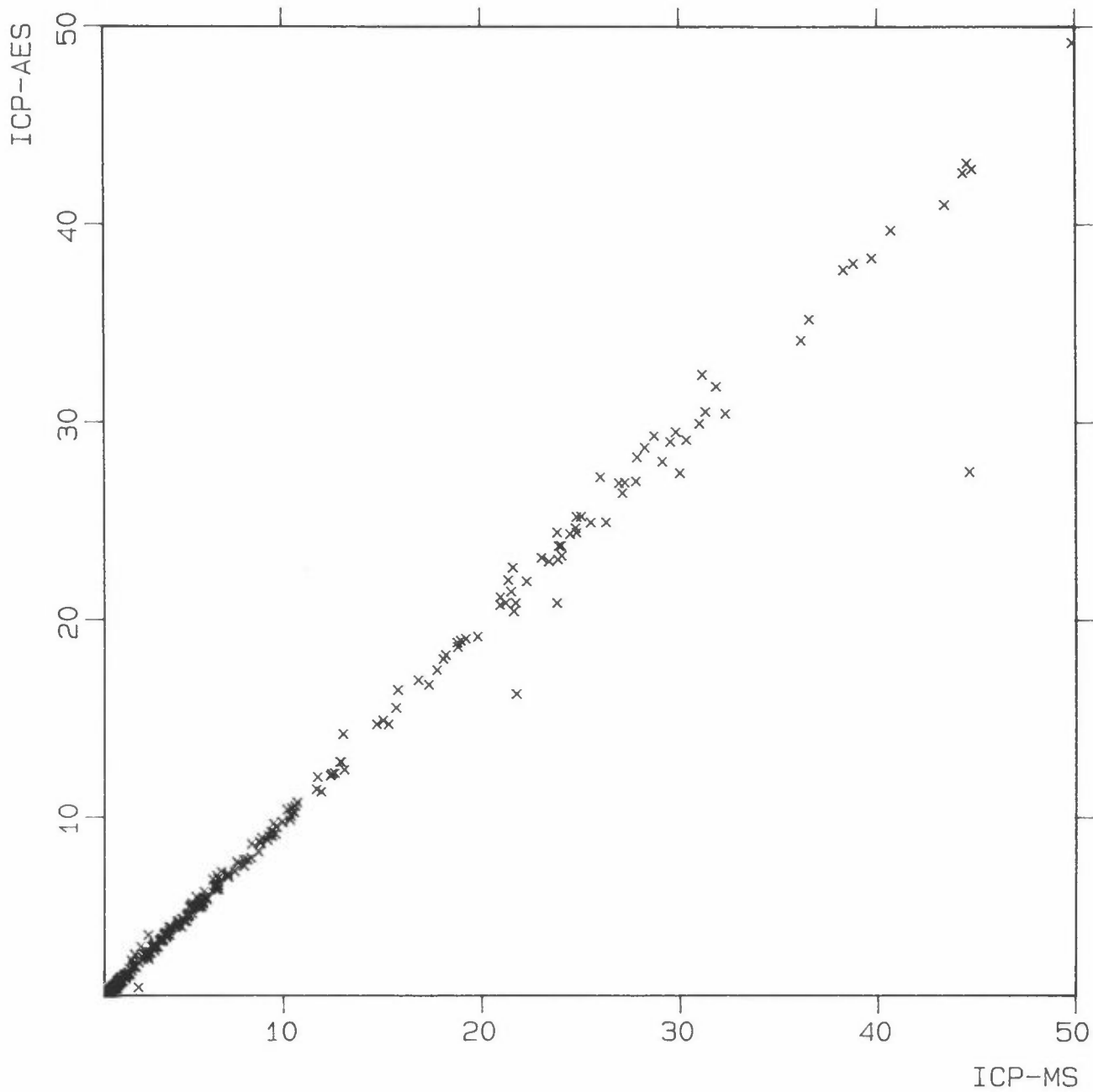
COMPONENT: Ni  
UNIT: MG/KG



COMPONENT: Pb  
UNIT: MG/KG



COMPONENT: Sr  
UNIT: MG/KG



COMPONENT: Zn  
UNIT: MG/KG

