

# Atoomspectrometrie als onderdeel van de Instrumentele Revolutie

L. de Galan

(Symposium: Opkomst van de instrumentele chemische analyse, Gent, 2011)

## **Inleiding**

De atoomspectrometrie kan zich er op beroemen de oudste van de moderne instrumentele methoden te zijn. Reeds in 1860 konden Kirchhoff en Bunsen door het verstuiven van zouten in hun 'bunsenbrander' aantonen dat de donkere Fraunhoferlijnen in het zonnespectrum samenvielen met de karakteristieke emissielijnen van verschillende toen bekende elementen en derhalve konden worden verklaard uit de absorptie van het zonlicht door die elementen in de atmosfeer. De letteraanduiding van de Fraunhoferlijnen vinden we nu nog terug in de aanduiding van de *natrium D-lijnen*.

De fotografische registratie van de atoomspectra van verschillende elementen, vooral de karakteristieke Balmer, Lyman, etc. series van waterstof zou de stoot geven tot de atoomtheorie van Bohr en de daarop voortbordurende quantummechanica. Voor ons is belangrijker dat de aanvankelijk louter kwalitatieve interpretatie in de twintiger jaren van de twintigste eeuw werd omgezet in de eerste kwantitatieve analyses. De vlam werd daarbij als emissiebron vervangen door de zoveel krachtiger gelijkstroomboog en wisselstroomvonk, maar de fotografische registratie bleef. Dat was door het noodzakelijk ontwikkelen van de fotografische plaat niet alleen tijdrovend, maar het omzetten van de zwarte afbeelding van de ingangsspleet van de spectrograaf (vandaar de term *spectraallijn*) via een zogenoemde *zwartingskromme* in een kwantitatieve maat voor de atoomconcentratie was gecompliceerd en behept met fouten. Toch zouden de boog- en vonkspectroscopie een belangrijke rol spelen in het *Manhattan* project voor de ontwikkeling van de Amerikaanse atoombom. De voor die tijd ongeëvenaarde gevoeligheid van de atoomspectrometrie in combinatie met het grote oplossend vermogen van de rooster-monochromator maakte het mogelijk verontreinigingen in het complexe spectrum van uranium op te sporen tot op het *ppm*-niveau!

Omgekeerd zijn niet alleen de atoomspectrometrie maar *alle* instrumentele analysemethoden schatplichtig aan de technologische vernieuwingen in de Tweede Wereldoorlog. Vooral de spectaculaire ontwikkelingen in de elektronica vormden een geweldige stimulans. De photomultiplier verving de moeizame fotografische registratie door een lineaire elektrische respons met een ongekend groot dynamisch bereik. De triodebuis (en later de transistor) vormde het hart van de gevoelige versterker die zeer zwakke signalen omzette in kwantitatieve metingen. De microgolfsender van de radar was van onschatbare betekenis voor de NMR. En zo kunnen we doorgaan. Aan de basis van de moderne analysetechnieken lag een *technology push*. Terwijl de wetenschappelijke verschijnselen die eraan ten grondslag liggen soms al ruim voor 1940 waren ontdekt (met uitzondering van de NMR door Purcell en Bloch in 1948), konden deze pas worden omgezet in bruikbare instrumenten door een reeks uitvindingen van academici en instrumentbouwers.

## De pioniers

Samen met de gaschromatografie kan de *atomaire absorptie spectrometrie (AAS)*, die door de Australiër Alan Walsh in 1955 in de open literatuur beschreven werd, beschouwd worden als één van de voorlopers van de instrumentele revolutie. Hoewel de Nederlanders Alkemade en Milatz in hetzelfde jaar ook een artikel over de kwantitatieve absorptie door gasvormige atomen in een vlam publiceerden, wordt Walsh met recht als de uitvinder van de analysemethode beschouwd. Die toeschrijving kan worden teruggevoerd op twee essentiële voordelen van Walsh' opstelling: waar Alkemade en Milatz als lichtbron een tweede vlam gebruikten waarin het te bepalen element werd verstoven, koos Walsh als lichtbron een vacuümbuis, waarin de stralende kathode van het te bepalen element een even krachtige als stabiele lichtbron vormde. Tot op de dag van vandaag is de holle-kathodelamp het kenmerkende onderdeel van de atomaire absorptiespectrometer. De andere verbetering betrof het opstellen van een snel roterende *chopper* tussen lichtbron en vlam, waardoor met een wisselstroomversterker de eigen straling van de atomen in de vlam tegengehouden kon worden.

Toch verliep de introductie van de AAS betrekkelijk moeizaam. De ontvangst was lauw mede door de toen nog gebrekkige verbindingen met Australië en de aanvankelijk primitieve commerciële instrumenten. De echte doorbraak kwam pas in het begin van de zestiger jaren toen de Amerikaanse instrumentenfirma Perkin Elmer een voor iedereen bruikbare tweekanaals AA-spectrometer lanceerde, de fameuze 303, ontworpen door Walter Slavin. Daar kwam bij dat Rachel Carson in datzelfde jaar haar geruchtmakende boek *Silent Spring* publiceerde dat de stoot gaf tot de milieuproblematiek met een grote vraag naar de meting van zware metalen in lage concentraties. AAS gaf daarop een naadloos antwoord, zeker toen de Rus Boris L'vov en de Duitser Massmann in de zestiger jaren de vlam vervingen door een grafietoven waarmee de metallische elementen tot een voordien ongekend laag *ppb*-niveau konden worden bepaald. Aanvankelijk waren de bepalingen met de grafietoven nogal grillig en onberekenbaar, maar met de introductie van het L'vov-platform en de Zeemancorrectietechniek voor achtergrond absorptie ontwikkelde het zich in de tachtiger jaren tot een betrouwbare analysemethode. Twintig jaar na de originele publicatie van Walsh was de AAS inderdaad volwassen geworden. Een Nobelprijs was alleszins verdiend geweest, maar in plaats daarvan koos de commissie in 1981 de Zweed Kai Siebahn voor diens Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), een atoomspectrometrisch stiefkind waarvan sindsdien niets meer is vernomen.

## De terugkeer van de atomaire emissiespectrometrie

Hoewel de gelijkstroomboog en de wisselstroomvonk nog zeker twee decennia na WO II een rol zouden blijven spelen (de auteur is er nog in 1965 op gepromoveerd!), werden ze toch snel overvleugeld door de zoveel wendbaarder en eenvoudiger atomaire absorptie spectrometrie. Het leek alsof de atomaire emissie een onherstelbare slag was toegebracht. Maar de AAS heeft één serieus nadeel: elk element vergt zijn eigen holle-kathodelamp en om in één monster verschillende elementen te bepalen moet dus steeds van lamp gewisseld worden, een tijdrovende handeling waarvoor geen eenvoudige remedie bestond. Opstellingen met meerdere lampen of met meer elementen in één holle kathode lamp bleken geen succes en van een continue lichtbron kon met de toenmalige monochromators al helemaal geen sprake zijn. Twee onderzoekers grepen daarom toch weer terug op de atomaire emissie. In 1966

introduceerden de Brit Greenfield en de Amerikaan Fassel het *inductief gekoppelde plasma* (ICP), dat in de navolgende jaren vooral door de laatste hevig werd gepropageerd. En met succes, want het RF-plasma bleek veel stabielere dan de klassieke boog en vonk en zeker zo gevoelig. Hieraan droeg bij dat Fassel in tegenstelling tot Greenfield het verstoven monster met een relatief lage centrale argonstroom van 1 l/min in het plasma bracht. Dat bleek een gelukkige greep want daarmee werd de plasmatemperatuur hoger en evenwichtiger, waardoor de chemische interferenties sterk afnamen.

De eerste commerciële instrumenten volgden spoedig, maar waren groot en prijzig, omdat ze teruggrepen op de meerkanaals-uitvoering, waarbij tot twintig elementen gelijktijdig gemeten konden worden door evenzoveel photomultipliers op de juiste posities van de Rowland circle van de roostermonochromator. Daarbij kwam dat de twintig elementen vooraf gekozen moesten worden, wat voor routine-analyses met de vonkspectrometer in de staalindustrie geen probleem was, maar in de kleinere laboratoria met een wisselende probleemstelling ondoenlijk bleek. De doorbraak kwam ook hier van Perkin Elmer waar Sabina Slavin rond 1980 een sequentiële spectrometer ontwikkelde met een handzame monochromator die volautomatisch, snel en accuraat van de ene golflengte naar de andere wisselde. Dit flexibele instrument met bescheidener afmetingen en prijsstelling maakte ICP-AES toegankelijk voor elk laboratorium waarna zijn zegetocht kon beginnen.

### **Vaste stoffen en niet-metalen: röntgenfluorescentiespectrometrie**

Zowel in de atomaire absorptie als in de atomaire emissie spectrometrie moet het monster eerst worden opgelost alvorens het aan de vlam, de grafietoven of het ICP kan worden toegevoerd. Dat bezwaar kleefte niet aan een derde atoomspectrometrische methode, de röntgenfluorescentie. Tot in de vijftiger jaren was deze een ondergeschoven kindje van de zoveel bekendere röntgendiffractie waarmee kristallijne structuren konden worden opgehelderd; met spectaculaire successen, o.a. in de bijdrage aan de dubbele helix van DNA en de structuur van eiwitten waarvoor Dorothy Hodgkin in 1964 de Nobelprijs kreeg. Maar ook de fluorescentie-techniek profiteerde van de sterk verbeterde instrumentatie, zoals de röntgenbuis en de energie-dispersieve detector. In de zestiger jaren verwierf de röntgenfluorescentie zich een vaste plaats voor de directe analyse van vaste stoffen en viskeuze vloeistoffen zoals dieselolie. Een bijkomend voordeel was dat hiermee ook niet-metallische elementen kunnen worden bepaald mits zij zwaarder zijn dan aluminium.

Aan deze ontwikkeling is een belangrijke bijdrage geleverd door de instrumentele divisie van Philips, Nederland. Niet alleen ontwikkelde ze betrouwbare apparatuur, maar ook de software waarmee het lastige kalibratieprobleem werd getemd. Het is immers niet eenvoudig om voor vaste monsters goed overeenkomende standaarden te vinden, te meer waar het röntgenfluorescentiesignaal weliswaar evenredig is met het te meten element, maar op een ingewikkelde manier mede afhangt van de totale samenstelling van het monster. De door Philips-medewerkers ontwikkelde *fundamentele parametertechniek* wist dit probleem op een elegante manier op te lossen. Mede hierdoor werd Philips marktleider in de XRFS.

## Succes of mislukking: de invloed van customer demand

De instrumentele omwenteling in de analytische chemie berust op de spectaculaire technologische vernieuwingen in de jaren vijftig en zestig. Het was dus het resultaat van *technology push*. Maar dat is niet afdoende. Om als nieuw voorgestelde analysemethode te slagen is meer nodig: elke nieuwe methode moest voorzien in een duidelijke behoefte van de bestaande laboratoriumpraktijk. Het is deze *customer demand* die doorslaggevend is om een methode tot een succes te maken. Ook hier leverde de atoomspectrometrie het wellicht oudste voorbeeld. Terwijl de boog- en vonkspectroscopie alleen in de handen van specialisten bruikbare resultaten afwierpen, wist de zoveel bescheidener vlamfotometer zich al voor 1950 een plekje te veroveren in elk klinisch laboratorium vanwege de eenvoudige meting van kalium en natrium, twee elementen die met de klassieke chemische analyse vrijwel niet waren te bepalen.

Voor andere succesvolle methoden kunnen analoge voorbeelden genoemd worden. Atomaire absorptie veroorloofde een eenvoudige meting van calcium en magnesium naast elkaar. Gaschromatografie gaf in een paar uur de volledige samenstelling van verschillende aardoliefracties. NMR bood een kwantitatieve typering van de verschillende gerangschikte waterstofatomen in een organisch molecuul. Deze specifieke voorbeelden kwamen natuurlijk boven de algemene doorbraken in gebruiksgemak, snelheid en gevoeligheid, vooral na de opkomst van de *microcomputer* in de zeventiger jaren.

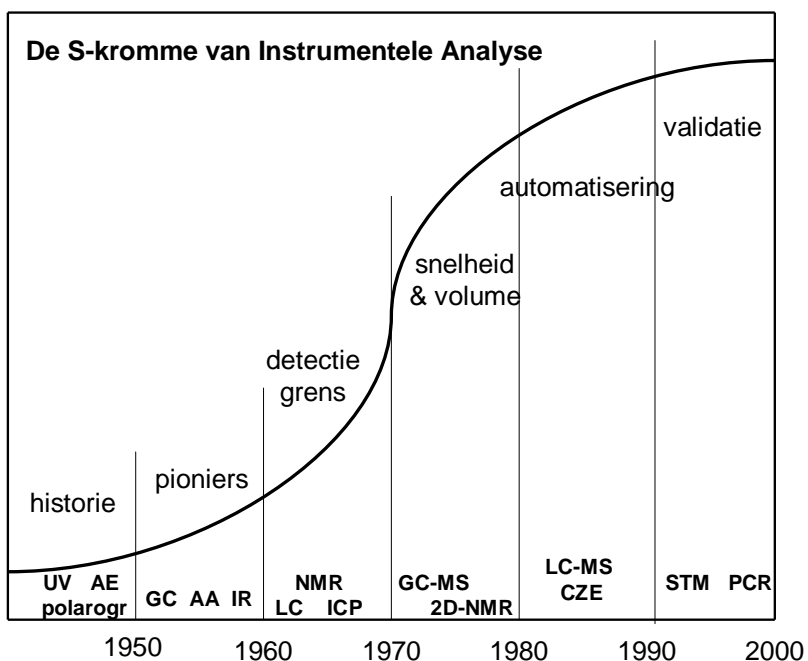
*Customer demand*, of juist gezegd het gebrek daaraan, verklaart ook waarom sommige vernieuwingen geen lang leven beschoren bleek. In de atoomspectrometrie bood de door de Amerikaan Winefordner ontwikkelde atoomfluorescentie-variant geen tastbaar voordeel, waardoor de gecompliceerde instrumentatie een allengs onoverkomelijk bezwaar vormde. Een ander voorbeeld is de polarografie, die ondanks de ontwikkelde wisselstroom- en pulsvarianten al snel door de zoveel gebruiksvriendelijkere AAS overvleugeld werd, hoewel de Tsjech Heyrovsky er in 1960 alsnog de Nobelprijs voor kreeg, veertig jaar na zijn oorspronkelijke publicatie!

## De paradigma-verandering

In breder verband zijn de ontwikkelingen, die hier voor de atoomspectrometrie zijn behandeld ook in de internationale literatuur terecht aangemerkt als een *instrumentele revolutie*. Het gezicht van de analytische chemie werd er radicaal door gewijzigd. Zozeer dat een geheel nieuwe terminologie zijn intrede deed. Voorheen onbekende begrippen deden hun intrede zoals *detectiegrens* (al in 1955 door de Duitser Kaiser voor de boogspectroscopie geïntroduceerd!), *signaal-ruis verhouding*, *interferenties*, *dynamisch bereik*. Maar de principieel meest wezenlijke verandering was toch de *kalibratie* met behulp van *standaarden*. Zeker, ook de klassieke chemische analyse kende zijn titerstelling en geijkte gewichten, maar in wezen zijn de volumetrie en gravimetrie toch *absolute* methoden gebaseerd op atoomgewichten en chemische reacties. De instrumentele analysemethoden daarentegen berusten allemaal op een *relatieve* meting. De veelal elektrische signalen steunen weliswaar op een lineair verband tussen de meetgrootte en de element-concentratie, maar de theoretische uitdrukkingen voor de evenredigheidsfactor (de *gevoeligheid*, ook al zo'n nieuw begrip) bevatten zoveel onzekere grootheden dat het verband alleen empirisch kan worden vastgesteld met behulp van zo goed mogelijk op het monster gelijkende referenties. Dat vormt

in de kern een onzekerheid waarop aan het eind van de twintigste eeuw een heel bouwwerk van toevallige en systematische fouten is verrezen culminerend in commerciële *Standard Reference Samples* en uiteindelijk in *Good Laboratory Practice, ISO-standards* en officiële certificering door accreditatiebureaus om de kwaliteit van onderzoekslaboratoria te waarborgen.

Daarmee was de cirkel rond. Al vanaf de jaren tachtig was de instrumentele revolutie in rustiger vaarwater gekomen. In de atoomspectrometrie deed het ICP-MS zijn intrede die pas rond de eeuwwisseling tot volle wasdom is uitgegroeid en spectaculair lage detectiegrenzen in het *parts per trillion* (nanogram per liter) biedt. Maar de ontwikkelingen waren inmiddels van revolutionair overgegaan in evolutionair.



Ontwikkeling in de tweede helft van de twintigste eeuw met voor elke decade kenmerkende aandachtspunten en nieuwe analysemethoden.

## Nobel prijzen voor Instrumentele Analys

Jaar	Laureaten	Onderwerp
1952	Martin and Syngde	Kolom(vloeistof)chromatografie
1952	Bloch and Purcell	Nuclear Magnetic Resonance
1959	Heyrovsky	Polarografie
1964	Hodgkin	X-Ray Kristallografie
1977	Yalow, Schally and Guillemin	Radio Immuno Assay
1981	Siegbahn	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)
1986	Ruska	Electronenmicroscopie
	Rohrer and Binnig	Scanning Tunneling Microscopy
1991	Ernst	2-Dimensionale NMR
1993	Mullis	Polymerase Chain Reaction



Sir Alan Walsh -- uitvinder van de atomaire absorptie spectrometrie