



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

ICP-MS-LAITTEISTON UUDELLEENVALIDOINTI TALOUS- JA LUONNONVESIEN ALKUAINEMÄÄRITYKSILLE

Milla Hämäläinen

Opinnäytetyö
Huhtikuu 2016
Laboratorioalan koulutusohjelma



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

HÄMÄLÄINEN, MILLA:

ICP-MS-laitteiston uudelleenvalidointi talous- ja luonnonvesien alkuainemäärittäyksille

Opinnäytetyö 68 sivua, joista liitteitä 8 sivua
Huhtikuu 2016

Tämä opinnäytetyö tehtiin Nablabs Oy:lle Jyväskylän ympäristölaboratorioon. Ympäristölaboratoriot palvelevat asiakkaita muun muassa vesien laadun tarkkailussa. Tarkkailua ohjallaan lainsäädännöllä sekä erilaisilla ohjelmilla ja strategioilla, ja sen avulla pyritään takaamaan sekä ihmisen että ympäristön hyvinvointi. Jotta laboratorioissa tehtävät analyysit olisivat luotettavia, tulee käytetyt menetelmät validoida. Näin voidaan taata, että menetelmät soveltuvat haluttuun käyttötarkoitukseen.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli validoida uudelleen Thermo Scientificin induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometrilaitteisto (ICP-MS) talous- ja luonnonvesien alkuainemäärittäyksille. Validoitava menetelmä oli laboratorioissa käytössä oleva Laaja-metodi. Työn tarkoituksena oli suorittaa validointiin valitut testit ICP-MS-laitteistolla käyttäen erilaista referenssimateriaaleja sekä näytteitä. Päättämiseksi oli saavuttaa Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) laatusuosituksen mukaiset määrittämissuorat. Määrittämissuorajien lisäksi testattavia parametreja olivat lineaarisuus ja mittausalue, tarkkuus ja saanto, toistettavuus, uusittavuus ja stabiilisuus. Validoinnin aikana pyrittiin selvittämään myös syytä aika ajoin esiintyvään sisäisen standardin pitoisuuden ryömintään.

Validoinnilla päästiin SYKEN laatusuosituksen mukaisiin määrittämissuorajoihin ja selvästi niiden alle päästiin suurimmalla osalla alkuaineista. Tavoitteen saavuttamiseen ei päästy uraanilla, seleenillä, titaanilla, kadmiumilla eikä arseenilla. Menetelmä oli validoinnin piiriin valituilla alkuaineilla lineaarinen ja luotettava mittausalue ylsi 5–10 kertaa kalibrointia suurempiin pitoisuuksiin. Tarkkuusmittausten perusteella menetelmä oli sekä sisäisesti että ulkoisesti tarkka lyijyä, uraania ja hopeaa lukuun ottamatta. Menetelmän toistettavuus ja uusittavuus olivat erinomaisia tai hyviä kaikilla alkuaineilla lyijyä ja uraania lukuun ottamatta. Sisäisen standardin pitoisuuden ryömintä aiheutti epästabiiliutta varsinkin pitkien validointiajojen aikana. Etenkin holmiumin tasovaihtelu vaikeutti raskaiden alkuaineiden määrittäystä.

Validoinnin perusteella voidaan todeta, että menetelmä soveltuu sellaisenaan hyvin talous- ja luonnonvesinäytteiden alkuainemäärittäykseen, lukuun ottamatta molybdeenia, antimonia, tinaa, talliumia, lyijyä, uraania ja hopeaa. Näille alkuaineille voisi laatia jatkossa oman niille paremmin sopivan menetelmän. Lisäksi tulevaisuudessa pyritään pääsemään SYKEN määrittämissuorajoihin myös niiden alkuaineiden kohdalla, joilla niihin ei tämän validoinnin aikana päästy, sekä määrittämään menetelmälle mittausepävarmuudet.

Alkuaineanalytiikka, validointi, ICP-MS (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri), talousvesi, luonnonvedet

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Science

HÄMÄLÄINEN, MILLA:

Revalidation of ICP-MS for Elemental Analysis of Domestic and Natural Water samples

Bachelor's thesis 68 pages, appendices 8 pages

April 2016

This thesis was carried out for Nablabs Oy, environmental laboratory in Jyväskylä. Environmental laboratories serve customers for example by monitoring the water quality. Monitoring is guided by laws together with national programs and strategies. Monitoring aims to ensure both human and environmental well-being. Analytical methods used by laboratories should be validated to ensure methods to be reliable and suitable for the intended purpose.

The objective of this thesis was to revalidate Thermo Scientific's inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) apparatus for elemental analysis of domestic and natural water samples. The validation involved the Laaja-method, which is used in Nablabs Oy environmental laboratory. The purpose of this thesis was to perform validation tests with the ICP-MS apparatus using different reference materials and samples. The main purpose was to reach the level of recommendations of the Finnish Environment Institute (SYKE) with the limits of determination. In addition, the tested parameters were linearity and range, accuracy and recovery, repeatability, reproducibility and stability. A further goal was to find the reason for the drifting of the internal standard during validation.

With validation, SYKE's recommended limits of determination were reached on most of the elements. The target limits were not reached with uranium, selenium, titanium, cadmium and arsenic. The method was linear for all measured elements, and reliable measurement range reached 5-10 times higher values than calibration. According to accuracy measurements, the method was both internally and externally accurate with the exception of lead, uranium and silver. The repeatability and reproducibility of the method were excellent or good in all of the elements except for lead and uranium. The drift of the internal standard caused instability especially during long validation measurements. In particular, the variation in the level of holmium caused difficulties in the determination of heavy elements. The reason for the drift could not be found.

The result of the validation was that the validated method is suitable for elemental analyzes of domestic and natural water samples, with the exception of molybdenum, antimony, tin, thallium, lead, uranium and silver. For these elements a new, more suitable method should be designed. In addition, in the future the aim is to reach SYKE's recommended limits of determination also with the elements with which they could not be reached during this validation. The measurement uncertainties of the method should also be determined.

Elemental analysis, validation, ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry), domestic water, natural water

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TALOUS- JA LUONNONVESINÄYTTEIDEN ALKUAINESANALYTIikka.....	7
2.1	Talousvesistä määritettävät alkuaineet	7
2.2	Luonnonvesistä määritettävät alkuaineet.....	8
2.3	Alkuainesianalytiikassa käytettäviä laitteistoja.....	9
2.4	Vesianalytiikkaa ohjaavat laitteet, ohjelmat ja strategiat	9
3	ANALYYSIMENETELMÄN VALIDOINTI	12
3.1	Validoinnin tarkoitus ja validointiprosessi	12
3.2	Validoinnin parametrit	13
3.2.1	Toteamis- ja määrittämissrajat	13
3.2.2	Lineaarisuus ja mittausalue	14
3.2.3	Tarkkuus ja saanto.....	16
3.2.4	Toistettavuus, uusittavuus ja stabiilisuus	19
3.2.5	Mittausepävarmuus	20
4	INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA–MASSASPEKTROMETRI... 21	21
4.1	Toimintaperiaate ja käyttöominaisuudet.....	21
4.2	ICP-MS-laitteisto	21
4.3	Häiriöt mittauksessa.....	25
5	KOKEELLINEN OSA	27
5.1	Validoinnissa käytetty laitteisto.....	27
5.2	Esivalmistelut, reagenssit ja validoitava menetelmä	28
5.3	Validoinnin parametrit	31
5.3.1	Määrittämissrajat sekä lineaarisuus ja mittausalue.....	31
5.3.2	Tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus ja saanto	33
5.3.3	Sisäisen standardin ryömintä ja laitteen stabiilisuus.....	35
6	TULOKSET	36
6.1	Määrittämissrajat	36
6.2	Lineaarisuus	37
6.3	Mittausalue.....	38
6.4	Tarkkuus ja saanto	39
6.4.1	QC2- ja LPCS-kontrolliliuokset.....	39
6.4.2	VKI-QC LL1 ja LL2-kontrolliliuokset	43
6.4.3	NIST SRM 1640A-referenssimateriaali.....	44
6.4.4	Saantokokeet	45
6.4.5	Talous- ja luonnonvesinäytteet	47

6.5 Toistettavuus ja uusittavuus.....	48
6.6 Sisäisen standardin ryömintä ja stabiilisuus	51
7 POHDINTA.....	54
LÄHTEET.....	58
LIITTEET	61
Liite 1. Referenssimateriaalien pitoisuudet	61
Liite 2. QC2-kontrolliliuosten tulokset	63
Liite 3. LPCS-kontrolliliuosten tulokset	66

1 JOHDANTO

Ympäristölaboratoriot palvelevat viranomaisia, yrityksiä sekä yksityisiä asiakkaita muun muassa talous- ja luonnonvesien laadun tarkkailussa. Laadun tarkkailulla pyritään edistämään sekä ihmisen että ympäristön hyvinvointia. Laatuseurannan avulla voidaan tehostaa lupamääräysten toteutumista, turvata puhdas ja turvallinen juomavesi, tuottaa tietoa vesien päästöistä sekä varmistaa, että päästöt ja huuhtoutumat luontoon vähenevät jatkuvasti. Talousveden kohdalla halutaan varmistaa veden riittävä laatu eli ettei se sisällä ihmisen terveydelle vaarallisia eliöitä tai aineita. Luonnonvesien seurannalla puolestaan pyritään saamaan tietoa vesistöjen rehevöitymisestä, happitilanteesta ja haitallisten aineiden pitoisuuksista ja näin ollen edistämään vesien hyvää tilaa.

Jotta laboratoriossa saatujen tulosten paikkansapitävyys voidaan varmentaa, tulee käytettyjen määritysmenetelmien olla validoituja. Validoinnilla tarkoitetaan menettelyä, jonka tarkoituksena on osoittaa analyttisen mittausmenetelmän sopivuus haluttuun käyttötarkoitukseen sekä arvioida menetelmän suorituskykyä. Validoinnin laajuus vaihtelee ja kriteerit validoitavalle menetelmälle voi asettaa asiakas, valvova viranomainen tai käyttölaboratorio itse.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on validoida uudelleen Thermo Scientificin ICP-MS-laitteisto talous- ja luonnonvesinäytteiden alkuainemäärityksille. Validoinnin kohteena on vesinäytteiden alkuainemäärityksiin luotu Laaja-metodi. Työn tarkoituksena on suorittaa erilaisia validointitestejä ICP-MS-laitteistolla käyttäen referenssimateriaaleja sekä näytteitä. Päättarkoituksena on päästä määritysrajoissa samalle tasolle Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) laatusuosituksen kanssa. Pieniin määritysrajoihin pääseminen on tärkeää, jotta laboratorion kilpailukyky säilyy samalla tasolla muiden vastaavia analyysijä tarjoavien yritysten kanssa. Muita testattavia parametreja ovat lineaarisuus ja mittausalue, määritysrajat, tarkkuus ja saanto, toistettavuus, uusittavuus ja stabiilisuus. Lisäksi validoinnin aikana pyritään selvittämään syytä aika ajoin esiintyvään sisäisen standardin pitoisuuden ryömintään, joka vaikuttaa ajojen vakauteen ja tulosten luotettavuuteen merkittävästi.

2 TALOUS- JA LUONNONVESINÄYTTEIDEN ALKUAINESANALYTIikka

2.1 Talousvesistä määritettävät alkuaineet

Talousvedellä tarkoitetaan vettä, jota käytetään kotitalouksissa juomavetenä ja ruoan valmistamiseen sekä elintarviketeollisuudessa tuotteiden valmistamiseen (Valvira 2015). Talousvesistä tutkitaan yleisimmin rautaa ja mangaania sekä kalsium- ja magnesiumpitoisuuksia. Rauta on kaivojen yleisin epäpuhtaus, joka voi aiheuttaa esimerkiksi värjäytymiä ja makuhaittoja. Lisäksi suuret rautamäärät voivat tukkeuttaa vesilaitteita sekä ruostuttaa putkia. Mangaani esiintyy usein raudan kanssa yhdessä ja aiheuttaa samankaltaisia haittoja, mutta pienemmissä pitoisuuksissa. Veteen liuenneet kalsium ja magnesium kertovat veden kovuudesta, mutta ne eivät ole ihmiselle haitallisia. (Oy WatMan Ab 2015.)

Joskus talousvesissä saattaa ilmetä terveydelle haitallisia alkuaineita, jotka ovat peräisin maa- ja kallioperästä, päästöistä, kasvinsuojeluaineista, lannoitteista tai yhdyskunta- ja teollisuusjätevesistä. Tällaisia aineita ovat muun muassa raskasmetalleiksi luettavat elohopea, kromi, kupari, lyijy, kadmium ja arseeni sekä uraani. (Keinänen-Toivola, Ahonen & Kaunisto 2007, 43–47.)

Jotkin metallit, kuten kupari ja kolmenarvoinen kromi, ovat ihmiselle tärkeitä hivenaineita, kun taas osa, muun muassa elohopea, lyijy, kadmium ja arseeni ovat suurina määrinä myrkyllisiä sekä elimistöön kertyviä. Elohopea ja sen orgaaniset yhdisteet ovat erittäin myrkyllisiä ja niiden haittavaikutukset kohdistuvat munuaisiin ja hermokudokseen. Suomessa elohopeaa ei juuri esiinny talousvesissä. Lyijyn haittavaikutukset kohdistuvat hermostoon sekä luustoon ja oireina esiintyy ruokahaluttomuutta, anemiaa sekä vatsakipuja. Kadmium kertyy munuaisiin, haimaan sekä luustoon ja sen epäillään olevan karsinogeeninen sekä teratogeeninen myrkky. Arseenin tiedetään aiheuttavan ihosyöpää ja uraanin lisäävän virtsan kalsium-, fosfaatti- ja glukoosipitoisuuksia ja edesauttavan osteoporoosin syntyä. (Keinänen-Toivola ym. 2007, 43–47; Oy WatMan Ab 2015.)

2.2 Luonnonvesistä määritettävät alkuaineet

Luonnonvesillä tarkoitetaan vesistövesiä sekä pohjavesiä. Pintavesistä määritetään useita eri metalleja, joita pääsee vesistöihin esimerkiksi teollisuudesta, kaatopaikoilta, vesiväylien ja satama-alueiden ruoppaamisesta, hulevesien mukana, metallimalmikaivoksista ja turvetuotannosta. Pintavesien laadunvalvonnassa tulee ottaa huomioon myös vesistöjen luontaiset kemialliset muutokset sekä sää- ja vuodenaikaisvaihtelut. Näiden tietojen perusteella arvioidaan todellinen metallikuormitus. (Karvonen ym. 2012, 14, 27–35.)

Yksi tärkeimmistä tutkimuskohteista ovat raskasmetallit. Pintavesissä esiintyviä haitallisia raskasmetalleja ovat kadmium, elohopea, nikkeli ja lyijy sekä näiden eri yhdisteet. Nämä ovat myrkyllisyytensä, pysyvyytensä ja kertyvyytensä vuoksi erityisen haitallisia ympäristölle ja terveydelle. Koska Suomessa luonnonvesien raskasmetallipitoisuudet ovat pääsääntöisesti hyvin pieniä, täytyy laboratorioissa päästä tarpeeksi pieniin määritysrajoihin, jotta vesistöjen metallikuormitusta voidaan luotettavasti arvioida ja seurata. (Karvonen ym. 2012, 17–18, 23; Näykki yms. 2013, 4.)

Pintavesistä tutkitaan myös muun muassa rautakuormitusta, joka aiheutuu lähinnä turvetuotannosta. Tämän lisäksi esimerkiksi kaivostoiminnan vaikutuksesta vesistöihin pääsee raskasmetallien lisäksi muitakin metalleja, kuten alumiinia, sinkkiä ja uraania (Rantajärvi, 2014). Metallit ovat yleensä sitoutuneita humukseen, mutta voivat vapautua hapettomissa olosuhteissa ja näin ollen muuttuvat eliöille myrkyllisiksi. Esimerkiksi kahdenarvoinen ferrorauta muodostaa kalojen kidusten pinnoilla rautahydroksideja, jotka aiheuttavat kalojen tukehtumisen. Alumiini puolestaan heikentää kalojen kasvua ja häiritsee kidusten kaasunvaihtoa. (Palviainen & Finér 2013, 31.)

Pohjaveden osalta seurattavia metalleja ovat muun muassa koboltti, kromi, kupari, nikkeli, sinkki, antimoni, arseni ja rikki. Pohjaveden luontainen laatu vaihtelee suuresti sekä alueellisesti että ajallisesti. Alueellisesti sen kemialliseen laatuun vaikuttaa maa- ja kallioperän mineraalikoostumus ja ajallisesti suurimmat vaihtelut tapahtuvat keväällä ja syksyllä. Jotta pohjaveden pilaantumistapaukset voidaan tunnistaa luontaisesta laadunvaihtelusta, tarvitaan jatkuvaa alkuaineiden luontaisten taustapitoisuuksien seuranta. (Karvonen ym. 2012, 20.)

2.3 Alkuaineanalytiikassa käytettäviä laitteistoja

Alkuaineita määritettäessä on noudatettava erittäin huolellista laboratoriokäytäntöä, koska usein tutkittavat alkuainepitoisuudet ovat hyvin pieniä ja analyysilaitteet herkkiä. Alkuaineita analysoidaan vesinäytteistä pääosin plasmatekniikoilla eli induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospekttri (ICP-OES)- ja induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS)-laitteistoilla. (Nablabs Oy 2016.)

Vanhempaa tekniikkaa alkuaineanalytiikassa edustavat grafiittiuuni atomiabsorptiospektrometri (GAAS)- ja liekkiatomiabsorptiospektrometri (FAAS)-laitteistot. ICP-MS-tekniikan etuna on se, että sillä päästään huomattavasti pienempiin määritysrajoihin kuin esimerkiksi ICP-OES- tai FAAS- ja GAAS-laitteilla. Lisäksi ICP-MS-tekniikka mahdollistaa huomattavasti atomiabsorptiotekniikoita nopeamman näytemittauksen ja samalla kerralla on mahdollista mitata jopa kymmeniä alkuaineita. Elohopeamäärityksissä käytetään muun muassa kylmähöyryatomiabsorptiospektrometri (CVAAS)- ja atomifluoresenssispektrometri-analysointilaitteita (AFS) ja joidenkin näytteiden esikäsittelyssä mikroaaltopolttolaitteistoja. (Näykki yms. 2013, 32; Nablabs Oy 2016.)

2.4 Vesianalytiikkaa ohjaavat lait, ohjelmat ja strategiat

Veden laadun seuranta on tärkeää sekä ihmisen että ympäristön hyvinvoinnin kannalta, ja sitä ohjataan esimerkiksi lainsäädännön sekä erilaisten kansallisten ohjelmien ja strategioiden avulla (Ympäristöhallinto 2015b). Seurannan tavoitteena on lähinnä valvoa lupamääräysten toteutumista, tuottaa tietoa päästöjen vaikutusten arviointiin sekä varmistaa, että päästöt ja huuhtoutumat vähenevät jatkuvasti. Ympäristölaboratoriot palvelevat viranomaisia, yrityksiä sekä yksityisiä asiakkaita vesien laadun tarkkailussa. (Karvonen ym. 2012, 23.)

Talousveden valvonnalla halutaan varmistaa veden riittävä laatu eli taata, ettei se sisällä mitään eliöitä tai aineita ihmisen terveydelle vaarallisia määriä (Valvira 2015). Talousveden laatua koskevasta lainsäädännöstä vastaa sosiaali- ja terveysministeriö, jonka laatima asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (1352/2015) velvoittaa kunnan terveydensuojeluviranomaisia seuraamaan vesilaitosten

toimittaman talousveden laatua säännöllisesti (Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2015). Asetuksessa (1352/2015) annetaan muun muassa laatusuosituksia talousvesien rauta-, mangaani- ja raskasmetallipitoisuuksille sekä säädetään erityistilanteisiin varautumista koskevien suunnitelmien sisällöstä ja laatimisesta. Kaivovesiä varten sosiaali- ja terveysministeriössä on laadittu oma asetus pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (401/2001).

Sosiaali- ja terveysministeriön lisäksi talousveden laadun ja valvonnan ohjaukseen osallistuvat Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL sekä sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto Valvira. THL laatii vuosittain vesilaitosten veden laadusta raportin, joka julkaistaan Valviran verkkosivuilla. Valvira ohjaa myös kuntien terveydensuojeluviranomaisia talousveden laatua ja valvontaa koskevissa asioissa. (Valvira 2015.)

Vesiensuojelun tavoitteena on vesien hyvä kemiallinen tila, jota seuraamalla saadaan tietoa muun muassa vesien rehevöitymisestä, happitilanteesta ja haitallisten aineiden pitoisuuksista. Seurantatuloksia hyödynnetään ympäristöpoliittisessa päätöksenteossa, tutkimus- ja kehittämishankkeissa, vesiensuojelutoimenpiteiden tehokkuuden arvioimisessa sekä uusien toimenpiteiden suunnittelussa. (Ympäristöhallinto 2013; Ympäristöhallinto 2015a.)

Ympäristöhallinnon valtakunnallista ympäristön seurantaan, johon vesiensuojelu kuuluu, ohjaa ympäristöministeriö ja koordinoi Suomen ympäristökeskus SYKE. Alueellisesta ympäristönseurannasta ja velvoitetarkkailun valvonnasta vastaavat elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskukset. Velvoitetarkkailuja tehdään esimerkiksi kaupungeissa, kunnissa sekä teollisuuslaitoksissa ja ne perustuvat ympäristönsuojelulakiin ja vesilakiin. Ympäristönsuojelulainsäädäntö asettaa velvoitteita viranomaisten lisäksi siis myös toiminnanharjoittajille. Kansallista lainsäädäntöä ohjailee EU-lainsäädäntö, josta tärkeimpänä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi yhteisön vesipolitiikan puitteista eli vesipuitediirektiivi (2000/60/EY). (Ympäristöhallinto 2013; Ympäristöhallinto 2015a.)

Vesipuitediirektiivin (2000/60/EY) tarkoituksena on antaa puitteet pinta- ja pohjavesien suojelulle ja asettaa ympäristöpolitiikan tavoitteet. Direktiivin tavoitteena on saavuttaa pinta- ja pohjavesien hyvä kemiallinen tila, mitä varten tietyille kemikaaleille on asetettu

ympäristölaatonormit (EQS). Ympäristölaatonormilla tarkoitetaan sellaista vesiympäristölle haitallisen aineen pitoisuutta, jota ei saa ihmisen terveyden tai ympäristön suojelemiseksi ylittää. Haitalliset aineet ovat hitaasti hajoavia, eliöihin kertyviä tai myrkyllisiä ja aiheuttavat riskin vesiympäristölle tai vesiympäristön välityksellä. Suomessa kansalliset ympäristölaatonormit on asetettu 15 aineelle ja tavoitteena on lopettaa kerralla tai vähentää vaiheittain näiden aineiden aiheuttamat päästöt. (Karvonen ym. 2012, 9, 13; Näykki ym. 2013,11.)

Ympäristönsuojelulain (527/2014) tarkoituksena on muun muassa ehkäistä ja vähentää ympäristön pilaantumista, päästöjä ja jätteiden haitallisuutta sekä tehostaa ympäristöä pilaavan toiminnan vaikutusten arviointia. Lain nojalla on myös annettu ympäristönsuojeluasetus (713/2014) sekä asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista (1022/2006). Näiden asetusten avulla haitallisten aineiden päästöjä säännellään ympäristöluvilla, yleisillä vaatimuksilla, päästökielloilla sekä raja-arvoilla ja määräyksillä. Ympäristönsuojeluasetus sisältää muun muassa luettelon aineista, joiden päästäminen vesiin tai viemäriin edellyttää ympäristölupaa. Vaarallisten aineiden asetuksessa (1022/2006) puolestaan asetetaan päästöraja-arvoja ja ympäristölaatonormeja aineille, jotka on luokiteltu vaarallisiksi tai haitallisiksi vesiympäristössä. Tällaisia ovat esimerkiksi raskasmetallit, joilla ympäristölaatonormin mukainen raja-arvo tarkoittaa niiden liukoista pitoisuutta vesinäytteessä, kun taas muut metallit analysoidaan kokonaispitoisuuksina. (Karvonen ym. 2012, 11.)

Vesilain (587/2011) tarkoitus on edistää vesivarojen ja vesiympäristön kestäväää käyttöä, ehkäistä ja vähentää niiden käytöstä aiheutuvia haittoja ja parantaa vesiympäristön tilaa. Vesilain lisäksi vesiensuojelua edistetään erilaisilla valtakunnallisilla ja alueellisilla ohjelmilla sekä strategioilla. Näitä ovat muun muassa valtioneuvoston periaatepäätös vesiensuojelun valtakunnallisista suuntaviivoista vuoteen 2015, alueelliset vesienhoitosuunnitelmat ja toimenpideohjelmat, valtakunnallinen vesienhoidon toteutusohjelma, vesien kunnostusstrategia sekä ympäristön tilan seurannan strategia 2020. (Karvonen ym. 2012, 14; Ympäristöhallinto 2014.)

3 ANALYYSIMENETELMÄN VALIDOINTI

3.1 Validoinnin tarkoitus ja validointiprosessi

Validoinnilla tarkoitetaan menettelyä, jonka tarkoituksena on osoittaa analyttisen mittausten menetelmän sopivuus haluttuun käyttötarkoitukseen sekä arvioida menetelmän suorituskykyä. Validointi on tärkeä osa laboratorion toimintaa, koska sen avulla voidaan varmentaa käytössä olevien menetelmien ja laitteiden antamien tulosten paikkansapitävyys. Usein validointi liittyy uuden menetelmän kehitysvaiheeseen, mutta sitä voidaan hyödyntää myös jo käytössä olevan menetelmän parantamiseen tai laajentamiseen. Osittaista validointia voidaan käyttää esimerkiksi tilanteissa, joissa validoitua menetelmää alkaa käyttää uusi työntekijä, reagensseja muutetaan tai menetelmä siirretään toiselle mittalaitteelle. Validoinnin laajuus riippuu siis menetelmään tehtyjen muutosten laajuudesta. Kriteerit validoitavalle menetelmälle voi asettaa asiakas, valvova viranomainen tai käyttölaboratorio itse. (Lehtonen & Sihvonen 2004, 94; MIKES 2005, 25–26; Gonzalez & Herrador 2007, 227.)

Standardisoidut menetelmät ovat useimmiten valmiiksi validoituja. Standardimenetelmiä käyttöönotettaessa tulee kuitenkin myös tehdä jonkinasteinen validointi, jolla voidaan varmistaa menetelmän soveltuvuus laboratorion olosuhteisiin ja siellä käsiteltäville näytteille. Menetelmä on validoitu, kun sen voidaan osoittaa tuottavan riittävän tarkkoja tuloksia ja se on tilastollisessa valvonnassa. Validoinnin pätevyyttä seurataan menetelmän käytön yhteydessä ja uudelleenvalidointi suoritetaan tarvittaessa. (MIKES 2005, 25–26; Witick 2015, 1.)

Validointiprosessi sisältää validointisuunnitelman laatimisen, mittaukset, laskelmat, tulosten analysoinnin sekä raportoinnin. Validointisuunnitelmassa määritellään muun muassa validoinnin tarkoitus, laajuus ja soveltamisala, menetelmälle asetettavat kriteerit, mittauslaitteisto ja suoritustapa sekä mitattavat parametrit. Lisäksi suunnitelmaan kirjataan validoinnissa käytettävät testimateriaalit ja muut reagenssit. Validointimittaukset suoritetaan kalibroidulla laitteella, jonka käyttöön mittaajan tulee olla hyvin perehtynyt. Saatujen tulosten avulla voidaan arvioida soveltuuko menetelmä haluttuun analyysiin ja täyttääkö se sille asetetut kriteerit. Tulosten analysoinnin jälkeen validoinnista kirjoitetaan raportti, joka sisältää validoinnin tavoitteen, kuvauksen

toteutuksesta, käytetyistä näytteistä ja parametreista sekä saadut tulokset ja niistä tehdyt päätelmät. Validoinnin jälkeistä menetelmän pätevyyttä voidaan seurata esimerkiksi mittaamalla päivittäin kontrollinäytteitä, osallistamalla Suomen ympäristökeskuksen järjestämiin vertailukokeisiin sekä tarkastelemalla varsinaisten näytteiden rinnakkaistulosten hajontaa. (Päällysaho 2013, 13; Witick 2015, 1-3.)

3.2 Validoinnin parametrit

Validoinnissa käytetään erilaisia parametreja, joiden avulla arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä sekä tulosten tarkkuutta, luotettavuutta ja vertailukelpoisuutta. Validoinnin parametreja ovat esimerkiksi lineaarisuus ja mittausalue, toteamis- ja määrittäysraja, tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus, stabiilisuus, saanto sekä mittausepävarmuus. (MIKES 2005, 25; Päällysaho 2013, 14–15.) Validoinnissa käytettäviä parametreja tai niiden lukumäärää ei ole tarkasti määritelty (Green 2012 40). Validoinnin tekijä päättää validoinnin laajuuden ja valitsee mitattavat parametrit sen mukaan. Lisäksi validoinnissa käytettävä mittauslaitteisto ja menetelmä vaikuttavat siihen, mitkä parametrit kannattaa valita. Tärkeintä on, että valitut parametrit lisäävät analyysin luotettavuutta. (Huber 2010, 14; Päällysaho 2013, 15.)

3.2.1 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja on pienin määritettävän aineen pitoisuus tai ainemäärä, joka voidaan luotettavasti todeta, ja joka tuottaa selvästi nollanäytteestä eli taustasta erottuvan vasteen (kuvio 1, MIKES 2005, 29). Toteamisrajamittaukset tulisi tehdä validointiprosessin alkuvaiheessa ja ne tulee suorittaa uudelleen, jos menetelmään tehdään myöhemmin muutoksia. Toteamisrajat määritetään uudelleen myös esimerkiksi silloin, jos menetelmä siirretään laitteelta toiselle tai jos menetelmä siirtyy laboratorioden välillä. (Green 1996, 308.) Toteamisraja määritetään mittaamalla useita nollanäytteitä peräkkäin ja laskemalla saaduista tuloksista taustalle keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja c_{LOD} voidaan laskea näiden tulosten avulla yhtälön 1 avulla. (MIKES 2005, 29–30.)

$$c_{LOD} = x + 3 \cdot s \quad (1)$$

jossa

x = nollanäytteiden keskiarvo

s = nollanäytteiden keskihajonta

Määrittäysraja on pitoisuuden alin raja, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Määrittäysraja on todenmukaisin silloin, kun mittauksissa on huomioitu myös mahdolliset astioista ja reagensseista peräisin olevat kontaminaatiotekijät. Näin ollen määrittäysraja mitataan yleensä kuten toteamisraja eli mittaamalla nollanäytteitä tai hyvin pieniä pitoisuuksia sisältäviä näytteitä. Usein määrittäysraja c_{LOQ} lasketaan nollanäytteiden keskihajonnan monikertana, jolloin määrittäysrajan katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteiden keskihajonta. Se voidaan laskea myös toteamisrajan avulla (yhtälö 2). Toteamis- ja määrittäysrajan väliin jäävällä alueella voidaan luotettavasti todeta olevan tutkittavaa analyyttiä, mutta sen mittaaminen sisältää merkittävän epävarmuuden. (MIKES 2005, 30; Näykki ym. 2013, 18, 32.)

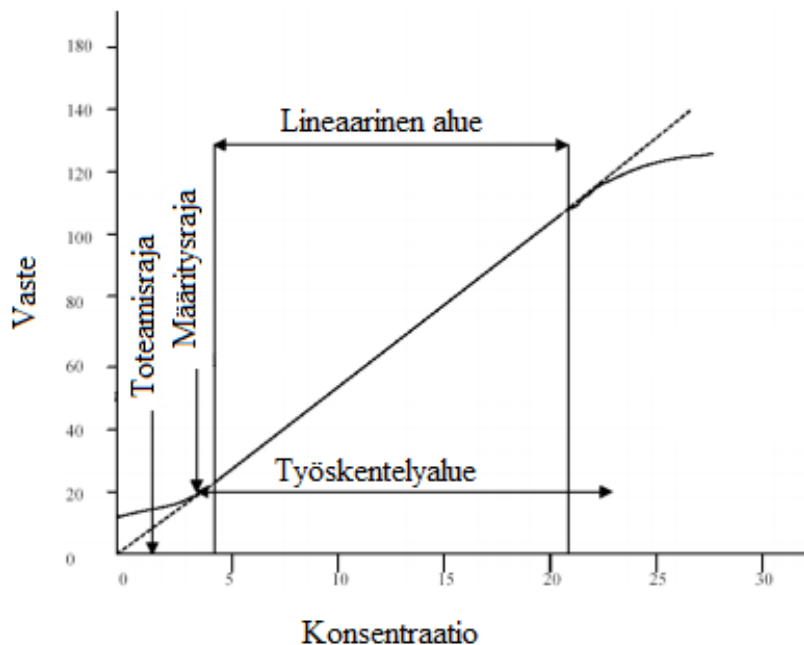
$$c_{LOQ} = 3 \cdot c_{LOD} \quad (2)$$

Alkuainepitoisuudet ovat luonnonvesissä pääsääntöisesti erittäin pieniä. Suomen ympäristökeskuksen laatimien suositusten (Näykki ym. 2013) mukaiset määrittäysrajat kirkkaille luonnonvesille voidaan saavuttaa huolellisella laboratoriotyöskentelyllä ja ICP-MS-tekniikan kaltaisilla herkillä määrittäysmenetelmillä. Koska pitoisuudet ovat pieniä, saattaa näytteiden esikäsitteily, kuten suodatus ja happohajotus, vaikuttaa määrittäysrajaa nostavasti. Esimerkiksi vesinäytteet, joissa on mukana kiintoainetta, vaativat usein happohajotuksen, jolloin määrittäysrajasuositus on kymmenkertainen verrattuna kirkkaisiin vesiin. (Näykki ym. 2013, 32.)

3.2.2 Lineaarisuus ja mittausalue

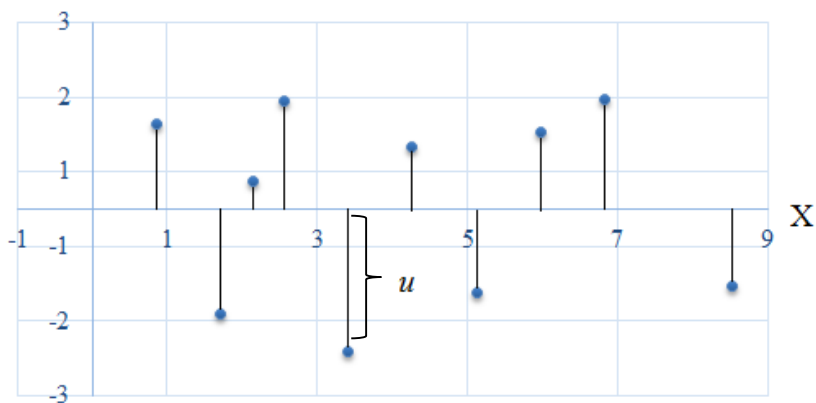
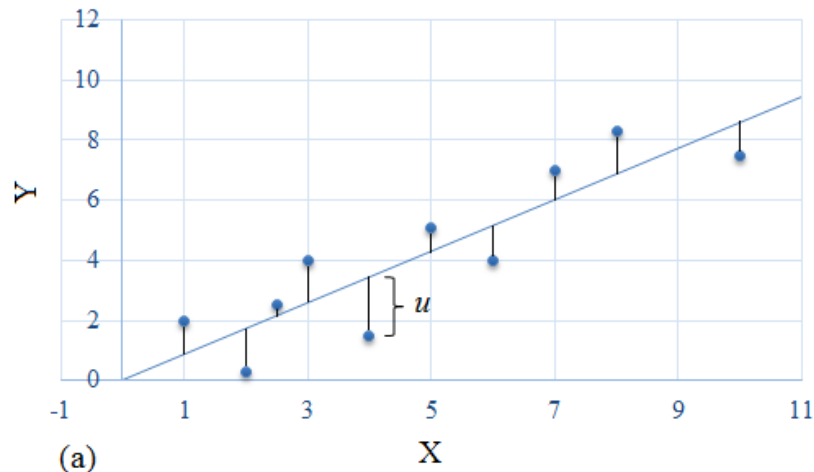
Lineaarisuudella tarkoitetaan mittausmenetelmän kykyä antaa hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteen tutkittavan aineen pitoisuuden välillä tietyllä mittausalueella (MIKES 2005, 28). Hyväksyttävä lineaarisuus saavutetaan, jos suoran

korrelaatiokerroin on suurempi kuin 0,999 (Green, 1996, 307). Lineaarisuus voidaan määrittää käyttämällä mittauksissa nollanäytteen lisäksi vähintään viittä kalibrintistandardia, jotka kattavat koko mittausalueen. Suositeltavaa on, että jokaista kalibrintistandardia mitataan useampia kertoja siten, että mittausarjoissa käytetään aina tuoreita standardiliuoksia. Tuloksista piirretään suora, josta lineaarinen alue voidaan silmämääräisesti arvioida. Kuviossa 1 lineaarinen määrittelyalue on esitetty pitoisuusalueena, jolla kalibrintikäyrä ei vielä lähde kaartumaan (MIKES 2005, 29). Useat nykyaikaiset mittauslaitteet piirtävät kalibrintisuorat automaattisesti sekä laskevat suorille korrelaatiokertoimet, joiden perusteella lineaarisuutta voidaan arvioida. (MIKES 2005, 28–29; Huber 2010, 20)



KUVIO 1. Lineaarisen mittausalueen määrittäminen (MIKES 2005, 29, muokattu)

Lineaarisuuden arvioimisessa voidaan hyödyntää myös residuaalitarkastelua. Residuaali u kuvastaa mittaustuloksen pystysuoraa etäisyyttä regressiosuorasta (kuvio 2a). Residuaalit voidaan piirtää omaan kuvaajaansa, jonka avulla nähdään esiintyvätkö ne tasaisesti nollassa molemmin puolin (kuvio 2b). Jos residuaalit asettuvat tasaisesti nollassa molemmin puolin, mittaustulokset ovat normaalijakautuneet ja suora on lineaarinen. (Huber 2010, 20–22; González & Herrador 2007, 229.)



KUVIO 2. Residuaali u vastaa mittaustuloksen pystysuoraa etäisyyttä regressiosuorasta (a), lineaarisessa suorassa residuaalit esiintyvät nollatason molemmilla puolilla (b)

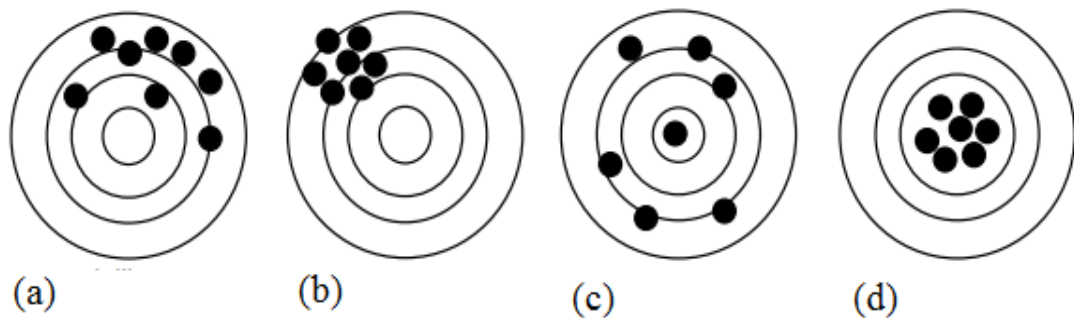
Lineaarisuuden lisäksi arvioidaan yleensä mittausalue, jolla tarkoitetaan mittaussuureen arvojen joukkoa, jolla laitteen virheen tulisi pysyä spesifioituissa rajoissa. Toisin sanoen mittausalue on se alue, jolla voidaan saavuttaa hyväksyttävä tarkkuus. Määrittäminen on usein laajempi kuin lineaarinen alue ja se voidaan määrittää analysoimalla tunnettuja näytteitä, joiden pitoisuus ylittää kalibroinnin. Mittausten perusteella arvioidaan, mihin pitoisuuteen asti suora pysyy lineaarisena ja tämän perusteella todetaan luotettava mittausalue. (MIKES 2005, 28–29.)

3.2.3 Tarkkuus ja saanto

Tarkkuudella tarkoitetaan mitatun tuloksen ja tosiarvon yhteneväisyyttä. Menetelmän validoinnissa tulosten tarkkuutta arvioidaan sekä systemaattisen että satunnaisen virheen

avulla. Näitä voidaan tarkastella tutkimalla mittauksen oikeellisuutta eli ulkoista tarkkuutta sekä toistotarkkuutta eli sisäistä tarkkuutta. Ulkoinen tarkkuus kuvaa systemaattisen virheen osuutta ja sisäinen tarkkuus satunnaista virhettä. (MIKES 2005, 35.) Tarkkuusmittauksissa on suositeltavaa käyttää ainakin yhdeksää mittausta, joissa on mukana vähintään kolme konsentraatioiltaan erilaista liuosta rinnakkaisineen määrättyltä pitoisuusalueelta (Green 2012, 40).

Ihannetilanteessa mittaus on sekä ulkoisesti ja sisäisesti tarkka, jolloin sen antama tulos on lähellä mitatun suureen sovittua todellista arvoa ja mittauspisteiden keskihajonta on pieni (kuvio 3d). Mittaustulos voi olla myös ulkoisesti tarkka, mutta sisäisesti epätarkka (kuvio 3c), jolloin mittauspisteiden keskihajonta on suuri. Tällöin mittauksen keskiarvo osuu kuitenkin lähelle oikeaa tulosta. Kuviossa 3b mittauspisteiden keskihajonta on pieni, mutta mittaus on ulkoisesti epätarkka ja tulos virheellinen. Kuviossa 3a sekä ulkoinen ja sisäinen tarkkuus ovat huonoja ja tulos tämän takia epäluotettava. (MIKES 2005, 36.)



KUVIO 3. Sisäisesti ja ulkoisesti epätarkka (a), sisäisesti tarkka, mutta ulkoisesti epätarkka (b), sisäisesti epätarkka, mutta ulkoisesti tarkka (c) sekä sisäisesti ja ulkoisesti tarkka mittaus (d) (MIKES 2005, 36, muokattu)

Menetelmän sisäistä tarkkuutta eli toistotarkkuutta voidaan arvioida tarkastelemalla mittaustulosten suhteellista keskihajontaa eli RSD-prosenttia. Suhteellinen keskihajonta (RSD %) lasketaan yhtälön 3 avulla. Tarkkuus on erinomainen, jos saavutetaan alle 5 % hajonta ja hyvä, jos hajonta on alle 10 %. Tarkkuuden arviointiin käytetään myös erilaisia pitoisuuksiltaan tunnettuja vertailu- eli referenssimateriaaleja. Näiden avulla saadaan tietoa toistotarkkuuden lisäksi myös menetelmän ulkoisesta tarkkuudesta eli oikeellisuudesta. Oikeellisuus voidaan laskea määrittämällä referenssimateriaalien saantoja ja sen avulla selvittää kuinka paljon arvot eroavat laskennallisesta arvosta. Vertailunäyte tulee valita niin, että se on mahdollisimman samankaltainen tutkittavan

näytteen kanssa. Tarkkuutta voidaan arvioida myös osallistamalla laboratorioden välisiin vertailukokeisiin sekä vertaamalla mittaustuloksia tuloksiin, jotka on saatu jollakin toisella, tarkaksi todetulla, vaihtoehtoisella menetelmällä. (Green 1996, 307; MIKES 2005, 35)

$$\text{RSD}\% = \frac{s}{x} \cdot 100 \quad (3)$$

jossa

x = näytteiden keskiarvo

s = näytteiden keskihajonta

Menetelmän tarkkuutta voidaan arvioida myös saantokokeilla. Saanto kuvaa analyysimenetelmän kykyä havaita tutkittavan aineen esikäsittelyn jälkeinen kokonaismäärä näytteessä. Näytteiden esikäsittelyssä on lähes aina mukana saantoa häiritseviä tekijöitä, minkä vuoksi tutkittavan analyysin saanto on määritettävä menetelmäkohtaisesti. Saannon tutkimiseen on olemassa useita keinoja, kuten saadun tuloksen vertaaminen saannoltaan tunnetun menetelmän tai sertifioidun vertailumateriaalin tuloksiin. Yleisesti käytetään myös lisäysmenetelmää, jossa näytteeseen lisätään tunnettuja pitoisuuksia analyyttia. Tällöin lisäyksiä tulisi olla vähintään kolmen tasoisia. Saanto lasketaan yhtälön 4 avulla ja tulos ilmoitetaan usein prosenttina tunnetun lisäyksen laskennallisesta arvosta. (MIKES 2005, 32–33; Green 2012, 41.)

$$R (\%) = \frac{c_2 - c}{c_1} * 100 \% \quad (4)$$

jossa

R = saantoprosentti

c_2 = useampien tunnetuilla lisäyksillä tehtyjen mittausten keskiarvo

c = alkuperäisen näytteen pitoisuus ilman tunnettua lisäystä

c_1 = tunnetun lisäyksen laskennallinen arvo

3.2.4 Toistettavuus, uusittavuus ja stabiilisuus

Toistettavuudella tarkoitetaan samoissa mittausolosuhteissa tehdyn, saman mitattavan aineen pitoisuuksien peräkkäisten mittaustulosten yhteneväisyyttä. Analyysimenetelmän toistettavuutta voidaan arvioida tekemällä sama analyysi useita kertoja samankaltaisissa mittausolosuhteissa eli samalla laitteella ja reagensseilla sekä saman työntekijän tekemänä. Mittaukset suoritetaan yleensä lyhyellä aikavälillä ja niissä käytetään useita rinnakkaismäärittäyksiä eri pitoisuuksilla eri näytteistä. Käytännössä toistettavuuden arvioinnissa voidaan siis käyttää tarkkuusmittauksissa saatuja tuloksia. Toistettavuutta arvioidaan sekä näytesarjojen sisäisen että niiden välisen vaihtelun avulla. Yleensä vaihtelu näytesarjojen välillä on suurempaa kuin vaihtelu yhden sarjan sisällä. Jos näytesarjojen välinen hajonta poikkeaa merkittävästi sarjojen sisäisestä hajonnasta, on syy yleensä sarjojen välillä tapahtuneet muutokset, kuten lämpötilanvaihtelut. (MIKES 2005, 37; Huber 2010, 26.)

Uusittavuus tarkoittaa saman mitattavan suureen mittaustulosten yhteneväisyyttä muuttuneissa olosuhteissa, joita voivat olla muun muassa mittausaika, -laite, -paikka tai analysoija. Tavoitteena on, että saman näytteen tulokset olisivat joka kerta samat tai hyvin lähellä toisiaan olosuhteista riippumatta. Uusittavuustarkastelu auttaa laboratoriota määrittämään uudelleenvalidoinnin tarpeen yhden tai useamman mittausolosuhteen muuttuessa. Uusittavuutta voidaan tutkia ulkoisesti osallistamalla laboratorioden välisiin vertailukokeisiin ja sisäisesti suorittamalla mittauksia samassa laboratoriossa esimerkiksi pitkän ajan kuluessa. (MIKES 2005, 37; Huber 2010, 26.)

Stabiilisuus kuvaa sitä, kuinka tasaisia tuloksia menetelmällä ja käytetyllä laitteella saadaan ajon aikana. Stabiilisuutta voidaan arvioida mittaamalla samaa näytettä usean tunnin ajan ja tutkimalla mittaustulosten keskihajontaa. Sisäisen standardin avulla stabiilisuutta voidaan arvioida tarkkailemalla sen saantoprosentin vaihtelua ajon aikana. Systeemin stabiilisuuden katsotaan olevan riittävä, jos mittaustulosten suhteellinen keskihajonta ei ylitä 10 prosenttia. (Huber 2010, 27.)

3.2.5 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuudella tarkoitetaan arviota rajoista, joiden sisällä mittaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä laajennettuna mittausepävarmuutena, jolloin käytetään kattavuuskerrointa $k = 2$. Tämä vastaa 95 % merkitsevyystasoa. Mittausepävarmuutta voidaan soveltaa kaikkiin tietyllä menetelmällä saatuihin tuloksiin ja se lasketaan tilastollisia menetelmiä käyttäen. Laboratoriot voivat arvioida mittausepävarmuutta esimerkiksi ilmaisen Measurement Uncertainty Kit (MUKit)-tietokoneohjelmiston avulla. (MIKES 2005, 18–19; Suomen ympäristökeskus 2016.) Mittausepävarmuus koostuu useista eri tekijöistä kuten näytteenotosta, näytematriisin aiheuttamista häiriöistä, ympäristöolosuhteista sekä satunnaisesta vaihtelusta. Pienissä pitoisuuksissa myös näytteiden esikäsittely kuten suodatus tai happohajotus voi lisätä mittausepävarmuutta. Mittausepävarmuus on tärkeä parametri, kun halutaan arvioida, onko mittaustulosten tarkkuus riittävä esimerkiksi päätöksenteon kannalta tai seurattaessa raja-arvojen ja muiden spesifikaatorajojen noudattamista. (Näykki ym. 2013, 19, 32).

Mittausepävarmuus voidaan määrittää tekemällä mittauksia useammalla kuin yhdellä pitoisuusalueella huomioiden myös pienet pitoisuudet. Mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena pitoisuutena määritysrajan tuntumassa ja prosentteina suuremmissa pitoisuuksissa. Luonnonvesistä tehtäviin määrittäisiin sisältyy epävarmuutta johtuen näytteessä olevista häiriöntekijöistä. Suomen ympäristökeskuksen laatiman ohjeistuksen mukaan määritysrajalla ilmoitettava laajennettu mittausepävarmuus saakin olla normaalia korkeampi, kuitenkin enintään 100 %. (Näykki ym. 2013, 29, 32.)

4 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA–MASSASPEKTROMETRI

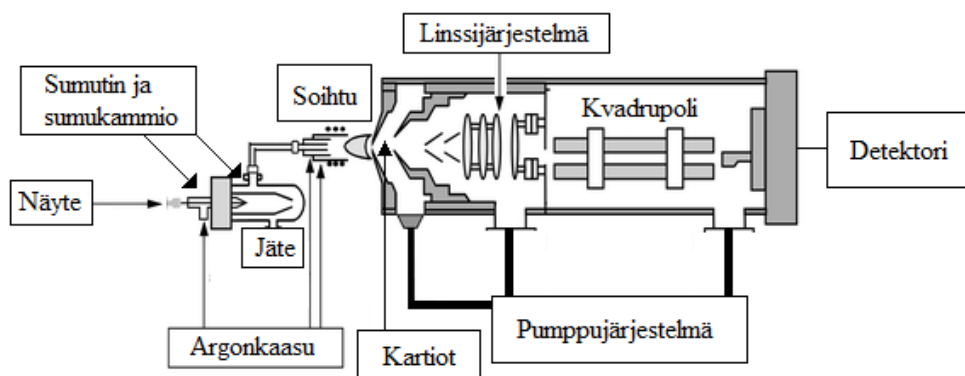
4.1 Toimintaperiaate ja käyttöominaisuudet

ICP-MS on laitteisto, jossa induktiivisesti kytkettyyn plasmaan (ICP) on yhdistetty liitososan avulla massaspektrometri (MS). Näyte johdetaan sumuttimen kautta sumukammioon, jossa se muuttuu kantajakaasun avustamana aerosolimuotoon. Sumukammioista näyteaerosoli siirtyy plasmaan, jossa näytteessä olevat yhdisteet ionisoituvat. Ionit johdetaan massaspektrometriin, jossa ne erotetaan ja tunnistetaan massa-varaussuhteen (m/z) perusteella. Alkuaineen pitoisuus on suoraan verrannollinen ionien lukumäärään. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 5.)

ICP-MS-tekniikalla voidaan mitata tarkasti hyvin pieniä alkuainepitoisuuksia. Korkean erotuskyvyn ICP-MS-laitteistoilla (HR-ICP-MS) on mahdollista päästä jopa 1 ng/l määrittysrajoihin ja tavanomaisilla laitteilla 0,01 µg/l määrittysrajoihin. Myös laajan pitoisuusalueen sekä usean kymmenen alkuaineen mittaaminen samanaikaisesti ja nopeasti on mahdollista, mikä lisää merkittävästi laboratorion analyysitehokkuutta. Tekniikka soveltuu erinomaisesti nestemäisten näytteiden analysointiin, koska korkea mittausherkkyyys mahdollistaa myös erittäin pienten metallipitoisuuksien määrittämisen tarkasti ja toistettavasti. (Jaarinen & Niiranen 2008, 204; Hosmed Oy 2015.)

4.2 ICP-MS-laitteisto

ICP-MS-laitteiston kaaviokuva on esitetty kuviossa 4 (Day ym. 2002). Laitteisto koostuu näytteensyötöstä, soihdusta, liitososasta, linssijärjestelmästä, kvadrupoli-massaerottimesta ja detektorista. Liitososa sisältää kartiot ja on nimensä mukaisesti plasman ja massaspektrometrin välissä. Detektorina laitteistossa on elektronimonistin. Kuvioista 4 on myös nähtävissä laitteiston pumppujärjestelmä sekä argonkaasun syöttöpisteet (Day ym. 2002).



KUVIO 4. ICP-MS-laitteisto (Day ym. 2002, muokattu)

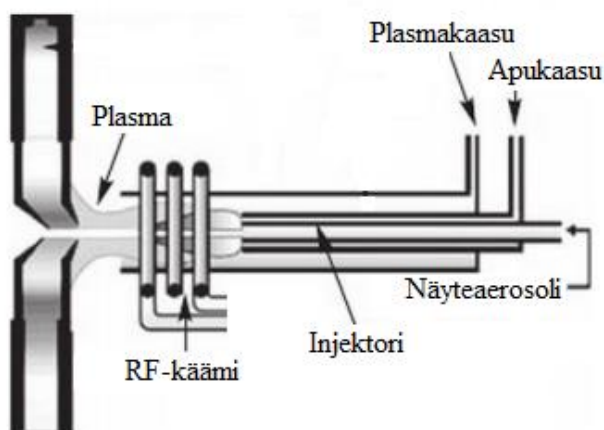
Nestemäinen näyte johdetaan näytteesyötön peristalttisen pumpun avulla sumuttimeen. Peristalttisen pumpun etuna on tasainen näytteen virtausnopeus, jolloin näytteiden mahdolliset viskositeettierot eivät häiritse mittausta. Sumuttimessa näytteeseen sekoittuu argonkaasua, joka toimii kantajakaasuna ja muuttaa näytteen aerosolimuotoon. Näyteaerosolin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa käyttämällä erilaisia sumuttimia sekä muuttamalla kantajakaasun virtausta. Kantajakaasu siirtää näytteen sumukammioon, josta vain pieni osa näyteaerosolista siirtyy injektorin kautta plasmaan ja loppuosa jätteeksi. Sumukammion tarkoituksena on poistaa suuret näytepisarat, mikä parantaa signaalin stabiiliutta sekä pienentää oksiditasoja. Sumukammio toimii myös sumutuksesta aiheutuvien pulssien tasoittajana. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 6; Thermo Scientific 2012a, 18–19; Egorova 2013, 14–15.) Kuvassa 1 on esitetty tarkemmin sumutin, sumukammio, injektori sekä soihtu.



KUVA 1. 1 = sumutin, 2 = sumukammio, 3 = injektori, 4 = soihtu (Thermo Scientific 2012a, 19–20, muokattu)

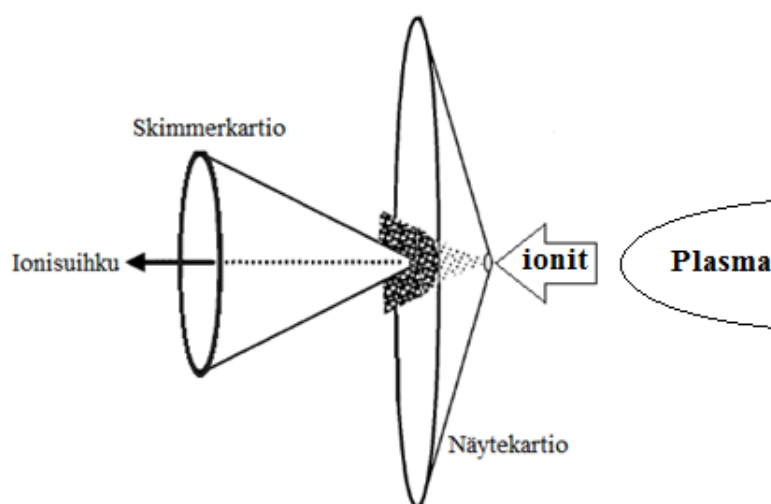
Plasman muodostuksessa ja ylläpitämisessä hyödynnetään radiotaajuista (RF) elektromagneettista kenttää. Plasma muodostetaan soihdussa RF-käämin, RF-

generaattorin sekä argonkaasun avulla. Soihtu koostuu kolmesta kvartsiputkesta (kuvio 5), joista sisimmässä eli injektoriputkessa kulkee näyteaerosoli. Sisimmän ja keskimmäisen putken välissä kulkee apukaasua ja keskimmäisen ja uloimman välissä plasmakaasua. Apukaasu suojaa injektoriputkea plasman kuumuudelta sekä ehkäisee näytteeseen liuenneiden aineiden kertymistä injektioputkeen. Plasmakaasu ylläpitää plasmaa sekä jäähdyttää soihtua. RF-käämi sijoittuu soihdun ympärille ja siihen johdetaan virtaa generaattorin avulla. Tällöin soihdun kärkeen muodostuu voimakas radiotaajuinen värähtelevä elektromagneettinen kenttä, jonka vaikutuksesta argonkaasu ionisoituu synnyttäen korkeaan energian plasmasta. Plasman lämpötila voi olla jopa 6 000–10 000 kelviniä. Kun näyte johdetaan kuumaan plasmaan, näyteaerosoli höyrystyy ja sen sisältämät molekyylit ionisoituvat. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 8; Egorova 2013, 16.)



KUVIO 5. Soihtu ja plasmanmuodostus (Egorova 2013, 16, muokattu)

Plasmasta ionit saapuvat liitososan kahdelle kartiolle, näyte- ja skimmerkartioille (kuvio 6). Liitososa on vesijäähdytteinen ja se erottaa plasmatilan paineen massaspektrometrissa vallitsevasta vakuumpumpun aiheuttamasta paineesta. Kartiot on yleensä valmistettu nikkelistä, mutta myös platinasta tehtyjä kartioita käytetään. Kartioiden keskellä on pienet reiät, joista noin yksi prosentti plasmassa ionisoituneesta näytteestä pääsee läpi. Näytekartion reiän halkaisija on noin 1 mm ja skimmerkartion alle 0,5 mm. Näytekartion läpi ionit ohjautuvat liitososan ensimmäiseen, alennetussa paineessa olevaan vakuumitilaan, josta ne siirtyvät skimmerkartion läpi massaspektrometrin linssijärjestelmään (kuvio 6). (Taylor 2001, 30; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 9.)

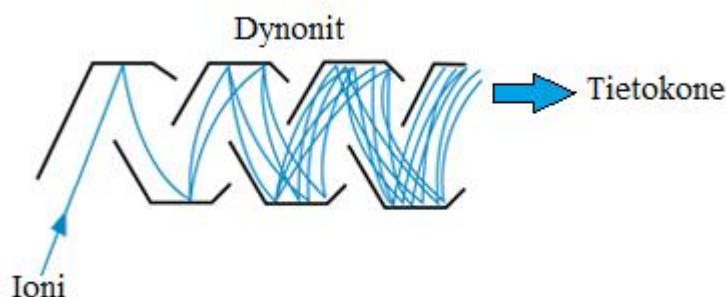


KUVIO 6. Näyte- ja skimmerkartio (Taylor 2001, 31, muokattu)

Massaspektrometri sisältää elektronisen linssijärjestelmän lisäksi myös massa-analysointilinjaa ja detektorin. Linssijärjestelmän tarkoituksena on vähentää häiriötä poistamalla varauksettomat ionit sekä tehostaa ja ohjata ionien kulkeutumista massa-analysointilinjalle. Linssien jälkeen ennen analysaattoria on reaktiokennoja, joita myös käytetään häiriöiden poistamiseen. Kennokaasuna toimii yleensä helium- tai vetykaasu. Törmäyskaasut, kuten helium, poistavat häiriötä törmäämällä näytteen sisältämiin isoihin moniatomisiin ioneihin, jolloin ionit hajoavat tai niiden energia laskee, eivätkä ne pääse etenemään analysaattorille. Reaktiokaasut, kuten vety, törmäävät näytteen ioneihin aiheuttaen reaktiota, joiden seurauksena moniatomiset häiritsevät ionit muuttuvat haitattomiksi. Analysoitava ioni voi myös muuttua toiseksi ioniksi, joka ei ole niin altis häiriöille. (Taylor 2001, 31–32, 134–135; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 9.)

Massa-analysointilinjaa tehtävänä on erottaa ionit massa-varaussuhteen perusteella. ICP-MS-laitteistossa massa-analysointilinjana käytetään yleisesti kvadrupolia. Kvadrupolissa on neljä sauvaa, joista kahdessa kulkee tasavirta ja kahdessa suurtaajuuskenttä. Kvadrupolisauvojen läpi detektorille voi päästä kerralla vain ioneja, joilla on tietty m/z -suhde. Ionit, joilla on haluttua suurempi tai pienempi m/z -suhde törmäävät kvadrupolin sauvoihin ja neutraloituvat. Ionien läpikäymistä voidaan säädellä muuttamalla nopeasti jännitteitä ja taajuuksia, mikä mahdollistaa usean eri alkuaineen analysoinnin yhtäaikaista. Jos näytetausta tai määritettävät alkuaineet ovat hankalasti mitattavia, voidaan tarvita korkeamman erotuskyvyn omaavaa massa-analysointilinjaa. (Taylor 2001, 34–35; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 9.) Tällaisia ovat esimerkiksi magneettisektorilaitte ja harvemmin käytettävät ioniloukku sekä lentoaika-analysointilinja (Jaarinen & Niiranen 2008, 125).

Massa-analyssaattorilta ionit päätyvät detektorille, jonka tarkoituksena on muuntaa niiden energia tietokoneella luettavaksi sähköiseksi signaaliksi. Detektorina ICP-MS-laitteistossa toimii yleensä elektronimonistin (kuvio 7, Gulf Analytical Supplies FZE 2012). Saapuessaan elektronimonistimelle ionit törmäävät sen sisäpinnalla olevaan ensimmäiseen dynodiin. Elektronimonistimen dynodit on valmistettu materiaalista, josta irtoaa helposti sekundäärielektroneja. Jokaista törmäävää ionia kohden dynodista irtoaa vähintään kaksi elektronia. Elektronit jatkavat matkaansa seuraavalle dynodille, josta irtoaa jälleen lisää elektroneja ja näin elektronien signaali vahvistuu. Lopuksi vahvistettu signaali johdetaan tietokoneelle ja sitä verrataan analyssaattorin läpi tulevien ionien määrään. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 10; Jaarinen & Niiranen 2008, 128; Huttula 2013, 51.)



KUVIO 7. Elektronimonistin (Gulf Analytical Supplies FZE 2012, muokattu)

4.3 Häiriöt mittauksessa

Mittauksen aikana esiintyvät häiriöt jakautuvat spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. Spektraaliset häiriöt voidaan edelleen jakaa isobaarisiin ja polyatomisiin häiriöihin. Lisäksi ongelmia voivat aiheuttaa kahdenarvoiset ionit. Suurimmalla osalla alkuaineista on useampia isotooppeja ja usealla on myös yhtäläinen massa-varaussuhde jonkin toisen alkuaineen kanssa. Isobaariset häiriöt aiheutuvat näistä alkuaineista, joilla on sama massa-varaussuhde, koska laite ei pysty erottamaan häiritsevää ja mitattavaa alkuainetta toisistaan. Esimerkiksi ^{64}Ni häiritsee ^{64}Zn :n mittausta ja ^{58}Fe ^{58}Ni :n mittausta. Myös plasmakaasuna toimiva argon voi aiheuttaa häiriöitä joidenkin alkuaineiden mittauksessa. $^{40}\text{Ar}^+$ häiritsee merkittävästi muun muassa $^{40}\text{K}^+$:n ja $^{40}\text{Ca}^+$:n määrittystä. (Taylor 2001, 125–128; Rüdell, Kösters & Schörmann 2011, 7.)

Polyatomisia häiriöitä esiintyy silloin, kun mitattavaa alkuainetta häiritsee jokin polyatominen ioni. Myös näitä ioneja syntyy esimerkiksi plasmakaasun vaikutuksesta, kun kaasun ainesosat muodostavat häiritseviä yhdisteitä näytematriisin kanssa. Tällaisia ovat esimerkiksi $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, joka häiritsee ^{75}As määrittämistä tai $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, joka häiritsee ^{77}Se määrittystä. (Taylor 2001, 128–133; Rüdél ym. 2011, 7.) Myös plasmassa syntyvät oksidit häiritsevät mittausta. Oksideita muodostuu, kun plasmaan pääsee hapetta ilmasta sekä näytteenäytteen kautta. Kahdenarvoisella ionilla tarkoitetaan sellaista ionia, jonka massa-varaussuhde on puolet yhdenarvoisen ionin vastaavasta suhteesta. Esimerkiksi sekä $^{138}\text{Ba}^{2+}$ että $^{69}\text{Ga}^{+}$ antavat signaalin massa-varaussuhteella 69. Kahdenarvoisia ioneja syntyy, jos alkuaineen toinen ionisaatioenergia on pieni. (Jaarinen & Niiranen 2008, 205.)

Ei-spektraalisilla häiriöillä tarkoitetaan yleensä matriisihäiriöitä. Matriisi aiheuttaa ongelmia etenkin, jos näytteessä esiintyy paljon liuenneita aineita, kuten suolaa tai kiintoainetta. Nämä häiriöt vaikuttavat muun muassa analyysin herkkyyteen heikentämällä tai vahvistamalla vastetta. Lisäksi ne aiheuttavat kerrannaisvaikutuksia eli muuttavat kalibrointisuoran kulmakerrointa. Matriisivaikutusten lisäksi joistakin alkuaineista, kuten molybdeenistä, jää helposti jäämiä laitteen letkuihin ja muihin osiin, jolloin ne aiheuttavat muistivaikutuksia seuraavissa näytteissä. (Taylor 2001, 137–139; Rüdél ym. 2011, 8.)

Spektraaliset häiriötekijät poistetaan yleensä käyttämällä mittauksissa häiriövapaata isotooppia tai korjaamalla tulokset matemaattisesti. Joitakin häiriöitä, kuten oksidien muodostumista, voidaan vähentää optimoimalla ajo-olosuhteet sopiviksi. Matriisihäiriöitä korjataan usein laimentamalla näytettä. Lisäksi sekä spektraalisia että ei-spektraalisia häiriöitä voidaan tehokkaasti poistaa törmäyskennojen avulla. (Taylor 2001, 127–138.) Yksi keino korjata näytteiden fysikaalisista ominaisuuksista johtuvaa, plasmassa tapahtuvaa signaalien intensiteetin muutosta, on käyttää sisäistä standardia. Hyvä sisäinen standardi on sellainen alkuaineen isotooppi, jonka massa ja ensimmäinen ionisaatioenergia on samaa luokkaa tutkittavan alkuaineen isotoopin kanssa, mutta jota ei esiinny näytteessä merkittäviä määriä. ICP-MS-ajoissa käytetään sisäisenä standardina useamman alkuaineen yhdistelmiä, koska useita erimassaisia alkuaineita mitataan yhtä aikaa. Sisäiseksi standardiksi hyvin soveltuvia alkuaineita ovat muun muassa $^{45}\text{skandium}$, $^{89}\text{yttrium}$, $^{165}\text{holmium}$. (Jaarinen & Niiranen 2008, 206.)

5 KOKEELLINEN OSA

5.1 Validoinnissa käytetty laitteisto

Validoinnissa käytettiin Thermo Scientificin ICP-MS iCAP Q-laitteistoa, jossa on näytteenvaihtajana Cetac ASX-520. Mikrotietokoneena on Dell Optiplex 990, johon on asennettu käyttäjäystävällinen ja monipuolinen Qtegra-ohjelmisto. Laitteiston mittaussnopeus on parhaimmillaan alle 60 sekuntia näytettä kohti. Laitteiston etuja ovat hyvä mittausherkkyyys, matriisitoleranssi ja häiriönestojärjestelmä. Laitteisto on suunniteltu siten, että laitteiston käyttäjä pääsee vaivattomasti käsiksi osiin, jotka kaipaavat säännöllistä huoltoa ja puhdistusta. Soihtu ja liitososan kartiot on sijoitettu laitteen edestä aukeavan luukun taakse ja osien irrottamiseen on suunniteltu helppokäyttöiset työkalut. Lisäksi plasmatilaa on asennettu kamera, jonka välityksellä plasmaa voidaan seurata tietokoneruudulta (kuva 2). (Thermo Scientific 2012b, 3–4.)



KUVA 2. Plasmatilaa voidaan seurata videokuvan avulla

iCAP Q-laitteiston tekniikka eroaa muista vastaavista laitteista kartiosuunnittelun, linssijärjestelmän ja törmäyskennon ansiosta. Skimmerkartioon on kehitetty erilaisia inserttiosia, joita vaihtelemalla analysoija voi ottaa huomioon vaihtelevat ajo-olosuhteet, kuten erilaiset näytematriisit sekä tarvittavan mittausherkkyyden. Insertti kiinnitetään kartion kärkeen. Linssijärjestelmä koostuu 90 asteen ionioptiikkajärjestelmästä, joka tarjoaa hyvän ionien siirron koko massa-alueella. Linssijärjestelmän 90 asteen kulma taivuttaa ioneja niin, että neutraalit ionit ohjautuvat pois ja mitattavat ionit kulkeutuvat kohti törmäyskennoa. (Thermo Scientific 2012b, 4.)

Törmäyskenno toimii häiriönpoistajana. Siinä yhdistyvät heliumkaasun avulla tapahtuva taustahäiriöiden poisto sekä flatapoli. Lisäksi heliumkaasua käyttämällä voidaan saavuttaa tarvittava mittausherkkyyks myös alhaisen massan omaavilla alkuaineilla kuten litium, beryllium ja boori. Flatapoli, joka koostuu neljästä litteästä sauvasta, mahdollistaa alhaisen massan omaavien partikkelien poiston ja vähentää näin massa-analysaattorille pääsevien häiritsevien partikkelien määrää. Tämä takaa paremman näytteenkäsittelykapasiteetin ja luotettavamman mittauksen myös vaikeimmilla näytematriiseilla sekä mahdollistaa lyhemmät huuhteluajat. Massaerottimena iCAP Q:ssa on kvadrupoli ja detektorina elektronimonistin. (Thermo Scientific 2012b. 4.)

5.2 Esivalmistelut, reagenssit ja validoitava menetelmä

Validointi aloitettiin laatimalla validointisuunnitelma, johon kirjattiin muun muassa validoinnin tarkoitus, laajuus, käytettävät reagenssit sekä validoinnin parametrit. Suunnitelmaa päivitettiin validointiprosessin aikana tarvittaessa. Validointisuunnitelman laatimisen jälkeen koottiin kattava otos erilaisia luonnon- ja talousvesinäytteitä ja valmisteltiin määritysrajamittauksissa käytetyt nollanäytesarjat. Valitut näytteet olivat laboratoriossa aiemmin analysoituja näytteitä, joten ne oli esikäsitelty ja kestävätyt typpihapolla jo niiden saapuessa. Osa näytteistä oli myös suodatettu 0,45 µm suodattimella. Näiden lisäksi validointia varten kerättiin tarvittavat referenssimateriaalit.

Validoinnissa käytetyt reagenssit on koottu taulukkoon 1. iCAP Q-laitteistossa kaasuina toimivat argon sekä helium ja näytteiden kestäväintiin käytettiin tislattua väkevää typpihappoa. Laimennoksissa käytettiin ultrapuhtaasta vedestä valmistettua 0,5 prosentista typpihappoliuosta. Kalibrointistandardit olivat AccuTracen seosliuoksia. Validointiin valittiin useita eri referenssiluoksia, jotta validointi olisi tarpeeksi kattava ja luotettava. Kaikissa ajoissa käytettiin referenssimateriaalina vähintään AccuStandardin LPCS- sekä QC2- kontrolliliuoksia. LPCS-kontrolliliuos sisältää urania lukuun ottamatta kaikki muut menetelmän alkuaineet ja QC2-kontrolliliuos kaikki muut paitsi boorin, strontiumin, litiumin ja titaanin. Sisäinen standardi valmistettiin itse AccuStandardin holmiumin, skandiumin ja yttriumin yksittäisliuoksista. Laitteiston optimointiliuoksina toimivat Romilin Tune B- ja Set Up- liuokset.

TAULUKKO 1. Validoinnissa käytetyt reagenssit

Kaasut	Argon (AGA Instrument Argon 5.0) Helium (AGA Laboratory Helium 5.6)
Esikäsitelyreagenssit	Typpihappo, väk. HNO ₃ (tislattu) Laimennusvetenä ultrapuhdaasta vedestä valmistettu 0,5 % HNO ₃ (tislattu) liuos
Kalibrointistandardit	Seosstandardit (AccuTrace Reference Standards) ICP-MS-CAL2-1 ICP-MS-CAL3-1 ICP-MS-CAL4-1
Referenssimateriaalit	AccuStandard Accutrace LPCS-01R-5 NIST SRM 1640A- Trace Elements in Natural Water VKI-reference materials QC MTALL LL1 (VKI-12-5-0908) VKI-reference materials QC MTALL LL2 (VKI-13-3-0304) AccuStandard Accutrace QC2
Sisäinen standardi	Liuos, jossa 50 µl/l AccuStandard Accutrace (Plasma Emission Standard) Ho, Y, Sc yksittäisliuoksia
Optimointiliuokset	Romil ICP calibration mix IR7, Tune B-liuos Romil ICP calibration mix IQ24, Set Up-liuos
Huuhteluliuos	2 % HNO ₃ -liuos

ICP-MS-laitteistolla tehtävät analyysit perustuvat SFS standardiin 17294–2:2005. Standardin pohjalta iCAP-Q-laitteiston Qtegra-ohjelmistolla on luotu valmiita ajopohjia eli templaatteja, jotka sisältävät eri alkuaineita. Tämän validoinnin kohteena oli Laaja-templaatti, joka sisältää taulukon 2 mukaiset vesistä määritettävät alkuaineet. Ajot suoritettiin luomalla templaatin pohjalta ajosekvenssi. Ajossa käytettiin sisäisenä standardina edellä mainittua holmiumin, skandiumin ja yttriumin yhdistelmäliuosta, jotta koko määritettävien alkuaineiden massa-alue saatiin katettua. Sisäinen standardi lisättiin näytteisiin automaattisesti käyttäen kaksi liuosta yhdistävää T-haaraa.

TAULUKKO 2. Laaja-menetelmän alkuaineet

Analyytti			
Alumiini	Al	Mangaani	Mn
Antimoni	Sb	Molybdeeni	Mo
Arseeni	As	Nikkeli	Ni
Barium	Ba	Rauta	Fe
Beryllium	Be	Seleeni	Se
Boori	B	Sinkki	Zn
Hopea	Ag	Strontium	Sr
Kadmium	Cd	Tallium	Tl
Koboltti	Co	Tina	Sn
Kromi	Cr	Titaani	Ti
Kupari	Cu	Uraani	U
Lyijy	Pb	Vanadiini	V
Litium	Li		

Templaatin parametreja, kuten mittauksessa käytettävää huuhteluaikaa, standardien ja kontrolliliuosten pitoisuuksia sekä resoluutiota voidaan muuttaa tarpeen mukaan. Ajossa käytetään mittaumenetelmänä joko STD- tai KED-moodia. STD- eli standardimoodi tarkoittaa ilman kennokaasua tehtävää mittausta. KED-moodissa kennokaasuna toimii helium ja sitä käytetään lähinnä pienimassaisilla alkuaineilla. Sisäisen standardin mittaustapa on aina sama kuin mitattavalla analyytillä. Sumuttimen kaasuvirtaus on ajon aikana 0,95 l/min ja soihdun etäisyys liitososasta 5 mm. Muut ajo-olosuhteet riippuvat optimoinnista. Automaattioptimointia on mahdollista säätää myös manuaalisesti, jolloin muutetaan yleensä ionioptiikan linssien jännitettä tai soihdun ja liitososan välistä etäisyyttä.

Ennen varsinaista validointia tehtiin muutamia testiajoja nollanäytteillä, joiden avulla tutustuttiin muun muassa laitteen erilaisiin toimintoihin. Testiajojen aikana huomattiin, että korrelaatiokertoimet jäivät alle vaaditun 0,999 molybdeenillä, tinalla ja talliumilla. Näillä alkuaineilla esiintyi testiajoissa voimakasta carry-over eli kertymisilmiötä, joka hankaloitti niiden kalibrointia. Lisäksi antimonin kohdalla kontrolliliuosten pitoisuudet jäivät noin puoleen niiden todellisesta arvosta. Samat ongelmat esiintyivät kaikissa testiajoissa, ja koska tulokset eivät heikon kalibroinnin takia ole luotettavia, päätettiin nämä alkuaineet jättää validoinnin ulkopuolelle. Kertymisilmiötä esiintyi myös jonkin verran muun muassa seleenillä, titaanilla, uraanilla ja arseenilla.

5.3 Validoinnin parametrit

Validoinnin parametreiksi valittiin määrittämissärajat, lineaarisuus ja mittausalue, tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus, saanto ja stabiilisuus. Näiden parametrien todettiin antavan tarpeeksi kattavan kuvan laitteen toimintavarmuudesta ja luotettavuudesta sekä menetelmän soveltuvuudesta talous- ja luonnonvesinäytteiden alkuaineanalyysiin. Mittausepävarmuuksien määrittäminen rajattiin tämän validoinnin ulkopuolelle. Taulukossa 3 on esitetty selkeyden vuoksi validoinnin parametrit, niiden määrittämiseen käytetyt näytteet ja kontrolliliuokset sekä ajokerrat. Ajokerralla tarkoitetaan yhtä ajosekvenssiä.

TAULUKKO 3. Validoinnin parametrit, niiden määrittämiseen käytetyt näytteet ja kontrolliliuokset sekä ajokertojen lukumäärä

	Näytteet	Referenssimateriaalit	Ajokerrat
Määrittämissärajat	30 nollanäytettä	LPCS, QC2	9
Lineaarisuus	6 standardia, valmistettu ICP-MS-CAL2, CAL3, CAL4-liuoksista	-	9
Mittausalue	18 yli kalibroinnin olevaa liuosta (150-1000µg/l), valmistettu LPCS- ja QC2-kantaliuoksista	LPCS, QC2	3
Tarkkuus, saanto, toistettavuus, uusittavuus	86 talous- ja luonnonvesinäytettä, 5 hanavedestä tehtyä saantokoenäytettä A-E	NIST1640A, LL1, LL2, LPCS, QC2	5
Stabiilisuus	1 näyte, jossa jokaista alkuainetta 10 µg/l	LPCS, QC2	1

5.3.1 Määrittämissärajat sekä lineaarisuus ja mittausalue

Määrittämissärajamittauksissa käytettiin 30 nollanäytettä. Nollanäytteet valmistettiin ultrapuhtaasta vedestä ja ne kestäväitettiin typpihapolla. Ajoja tehtiin yhdeksän ja niiden perusteella jokaiselle alkuaineelle laskettiin nollanäytteiden keskiarvo, keskihajonta sekä toteamisrajat. Näiden tietojen avulla laskettiin määrittämissärajat. Kontrolliliuoksina käytettiin

AccuStandardin QC2- sekä LPCS-liuoksia. Osassa ajoista nollanäytteet ajettiin peräkkäin siten, että kontrollit mitattiin vain alussa ja lopussa. Tällä haluttiin tarkastella niin sanottua ”carry over”- eli kertymisilmiötä, jota esiintyy osalla alkuaineista. Lopuissa ajoissa kontrolliliuokset ajettiin 12 näytteen välein. Määrittämissä tavoiteltiin Suomen ympäristökeskuksen laatusuosituksen mukaisia rajoja, jotka on esitetty taulukossa 4. Taulukon 4 alkuaineiden lisäksi määrittämissä rajoja laskettiin myös litiumille.

TAULUKKO 4. SYKEN laatusuosituksen mukaiset määrittämissä rajat luonnonvesille

Analyytti		Tavoite C _{LoQ} µg/l
Alumiini	Al	10
Antimoni	Sb	0,10
Arseeni	As	0,10
Barium	Ba	0,50
Beryllium	Be	0,05
Boori	B	1,00
Hopea	Ag	0,05
Kadmium	Cd	0,01
Koboltti	Co	0,05
Kromi	Cr	0,05
Kupari	Cu	0,05
Lyijy	Pb	0,05
Mangaani	Mn	10*
Molybdeeni	Mo	0,10
Nikkeli	Ni	0,05
Rauta	Fe	10*
Seleeni	Se	0,20
Sinkki	Zn	0,50
Strontium	Sr	0,50
Tallium	Tl	0,10
Tina	Sn	0,10
Titaani	Ti	0,10
Uraani	U	0,01
Vanadiini	V	0,05

*tarvittaessa tulee päästä alhaisempiin määrittämissä rajoihin

Määrittävien alkuaineiden regressiosuorien lineaarisuutta arvioitiin käyttämällä määrittämissä rajoista saatuja kalibrointistandardien pitoisuus- ja intensiteettitietoja. Standardiliuoksia valmistettiin kuusi ja liuosten laskennalliset pitoisuudet on esitetty taulukossa 5. Lineaarisuutta arvioitiin silmämääräisesti jokaisen ajokerran jälkeen laitteen antamien kalibrointisuorien avulla. Standardeista saatua mittausdataa tarkasteltiin useamman ajon perusteella, jotta mukaan saatiin tietoja myös eri viikoilla valmistetuista

liuoksista. Yhdeksän eri ajon tuloksista laadittiin residuaalikuvaajat ja regressiosuorat, joissa esitettiin liuosten intensiteetit pitoisuuden funktiona. Lisäksi tarkasteltiin suorien korrelaatiokertoimia.

TAULUKKO 5. Standardiliuosten laskennalliset pitoisuudet

standardi nro.	pitoisuus µg/l
1	2,5
2	5,0
3	10,0
4	25,0
5	50,0
6	100,0

Mittausalue määritettiin analysoimalla liuoksia, jotka valmistettiin lisäämällä nollanäytteisiin LPCS-kantaliuosta. Uraania varten lisäykset tehtiin uraanin yksittäisliuoksesta. Näytteet valmistettiin siten, että niiden pitoisuus ylitti kalibrintisuoran. Näytteitä tehtiin 18 kappaletta, niin että pitoisuus kasvoi 50 µg/l verrattuna edelliseen liuokseen. Ensimmäisen liuoksen pitoisuus oli 150 µg/l ja viimeisen 1000 µg/l. Kontrolliliuoksina ajoissa käytettiin LPCS- ja QC2- kontrolliliuoksia. Mittausalue määritettiin tarkastelemalla kolmen ajon tulosten keskinäistä hajontaa sekä tuloksen prosentuaalista eroavaisuutta verrattuna laskennalliseen arvoon. Kriteerinä oli, ettei tulos saanut ylittää laskennallista pitoisuutta yli 5 prosentilla eikä eri mittausten välinen suhteellinen keskihajonta saanut ylittää 10 prosenttia.

5.3.2 Tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus ja saanto

Tarkkuus-, toistettavuus-, uusittavuus- ja saantokoemittauksissa käytettiin näytteinä kaikkia referenssimateriaaleja (taulukko 1), hanaveteen valmistettuja saantokoenäytteitä sekä talous- ja luonnonvesinäytteitä. Referenssimateriaalien sertifioidut alkuainepitoisuudet on esitetty liitteessä 1. AccuStandardin QC2- sekä LPCS-kantaliuoksista valmistettiin kuusi pitoisuuksiltaan erilaista liuosta ultrapuhaaseen veteen. NIST SRM 1640A-kontrolli on valmis liuos, jota käytettiin sellaisenaan. VKI-QC LL1- ja LL2-liuokset oli valmistettu vuonna 2014 laimentamalla ne valmistajan ohjeen mukaan tislattuun veteen.

Varsinaisissa saantokokeissa käytettiin näytteenä hanavettä, johon lisättiin kestäväinnin jälkeen tunnettuja pitoisuuksia LPCS-kantaliuosta sekä uraanin yksittäisliuosta. Liuokset nimettiin lisäysten mukaan suurimmasta pienimpään A-E. Jokaista lisäystä varten valmistettiin kolme rinnakkaista näytettä ja lisäksi ajettiin hanavesinäyte ilman lisäyksiä. Tehdyt lisäykset on esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Saantokokeita varten näytteisiin tehdyt tunnetut lisäykset

	reagenssin pitoisuus μg/l	pipetointimäärä μl	lisäyksen lasken. arvo, muut μg/l	lisäyksen lasken. arvo, Ag	liuos
LPCS	20 000 μg/l	250	100,00	25,00	A
		125	50,00	12,50	B
		50	20,00	5,00	C
	1000 μg/l	250	5,00	1,25	D
	100 μg/l	250	0,50	0,125	E
Uraani	1000 μg/l	250	5,00	-	A
		125	2,50	-	B
		50	1,00	-	C
	100 μg/l	250	0,50	-	D

Ajosekvenssi ajettiin viisi kertaa siten, että ajoja tehtiin useana eri päivänä ja eri viikoilla. Tulosten avulla menetelmän sisäistä ja ulkoista tarkkuutta arvioitiin suhteellisten keskihajontojen sekä saantoprosenttien avulla. Tarkkuuden kriteerinä oli, että eri ajojen rinnakkaisten tulosten suhteelliset keskihajonnat jäävät alle viiden prosentin, jolloin menetelmää voidaan pitää sisäisesti erittäin tarkkana. Alle 10 prosentin RSD-arvoilla menetelmää voidaan pitää vielä jokseenkin tarkkana. Referenssimateriaalien saannoissa tavoiteltiin myös alle viiden prosentin eroa laskennalliseen arvoon nähden, koska liuokset tehtiin ultrapuhtaaseen veteen. Tällöin liuos ei sisällä häiritseviä matriisista johtuvia komponentteja, kuten esimerkiksi näytteet. Näytematriisiin tehtyjen saantokokeiden tuloksissa vaatimus alle viiden prosentin eroa laskennalliseen arvoon nähden on usein liian tiukka, koska näytematriisi vaikuttaa saantoon. Näytteeseen tehdyissä saantokokeissa tavoitteena oli enintään 10 prosentin eroavaisuus.

5.3.3 Sisäisen standardin ryömintä ja laitteen stabiilisuus

Aikaisempien käyttökokemusten perusteella oli havaittu sisäisen standardin pitoisuuden ryömintää. Ryöminällä tarkoitetaan sitä, että sisäisen standardin pitoisuus lähtee tasaisesti joko laskemaan tai nousemaan mittauksen aikana. Ihannetilanteessa sisäisen standardin saantoprosentti pysyy sallituissa rajoissa. Saanto ei saa alittaa tai ylittää sadan prosentin tasoa yli 10 prosenttiyksiköllä. Sisäisen standardin tasovaihtelulla on merkittävä vaikutus mittauksen onnistumiseen. Jos taso ei pysy vakaana, myöskään tulokset eivät ole luotettavia.

Menetelmän ja laitteen stabiilisuutta arvioitiin analysoimalla usean tunnin ajan samaa näytettä. Stabiilisuusmittauksessa näytteenä käytettiin liuosta, johon lisättiin LPCS-kantaliuosta sekä uraanin yksittäisliuosta niin, että pitoisuus oli kaikilla alkuaineilla sama 10 µg/l. Lisäksi stabiilisuutta arvioitiin koko validointiprosessin ajan tarkkailemalla sisäisen standardin saantoprosenttien tasoja eri ajojen yhteydessä.

6 TULOKSET

6.1 Määrittärajat

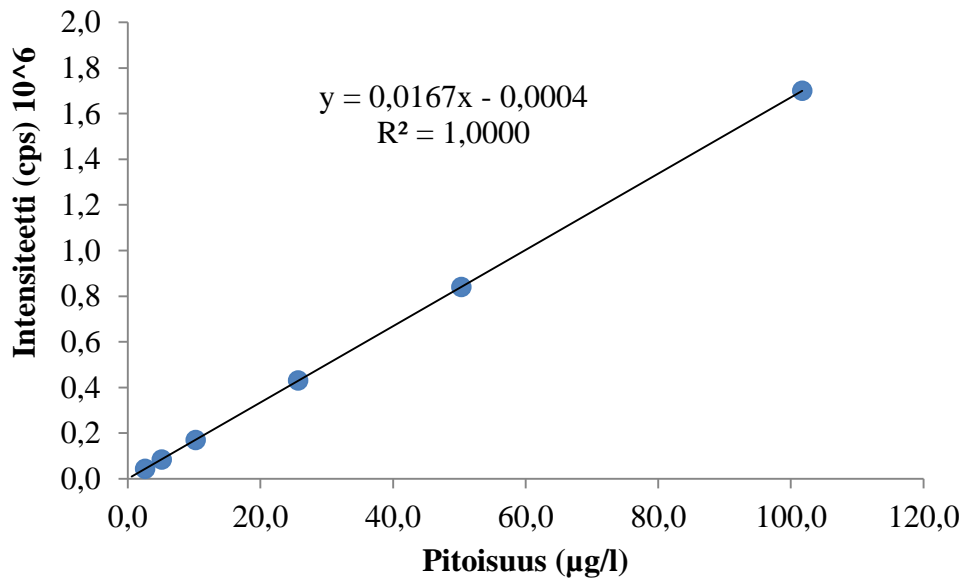
Yhdeksässä määrittärajaja-ajossa mitattujen analyyttien toteamisrajat laskettiin yhtälöllä 1 ja määrittärajat yhtälöllä 2. Koska validoinnissa oltiin kiinnostuneita vain määrittärajajoista, ei toteamisrajoja ole tässä raportissa esitetty. Taulukkoon 7 on koottu vanhat määrittärajat, saavutetut määrittärajat sekä SYKEN määrittärajasuositukset. Taulukkoon on merkitty punaisella ne tulokset, jotka ylittivät tavoitellun SYKE:n määrittärajan. Alkuaineista suuriman osan kanssa päästiin tavoiteltuihin määrittärajoihin ja osalla tavoiteraja alitettiin reilusti. Tavoitteeseen ei kuitenkaan päästy arseenilla, kadmiumilla, seleenillä, titaanilla eikä uraanilla. Arseenilla, titaanilla, uraanilla ja seleenillä rajoihin pääsyä vaikeutti niillä esiintynyt kertymisilmiö, minkä vuoksi nollanäytteissä oli nähtävissä pitoisuusjäämiä suurten kontrollien mittauksen jälkeen.

TAULUKKO 7. Mittausten perusteella lasketut ja tavoitellut määrittärajat

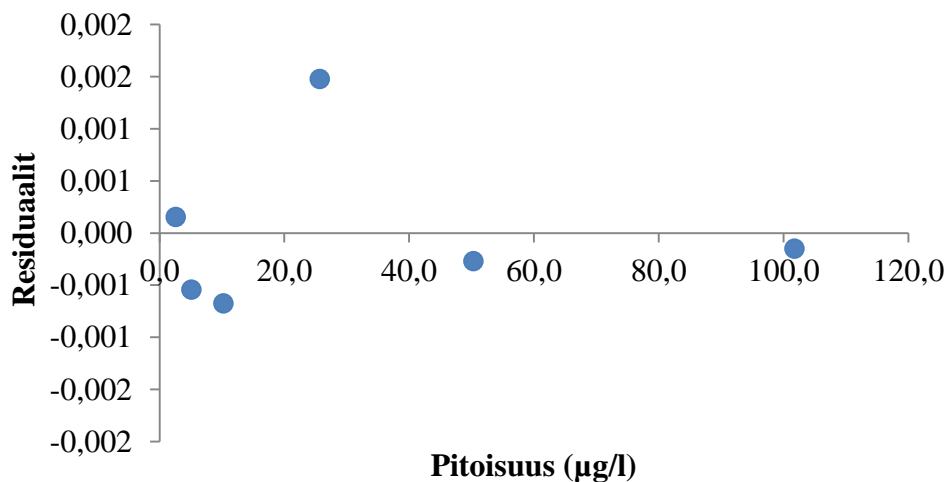
analyytti		käytössä oleva C _{LoQ} µg/l	saavutettu C _{LoQ} µg/l	SYKE C _{LoQ} µg/l
Alumiini	Al	0,50	1,60	10,0
Arseeni	As	0,05	0,40	0,10
Barium	Ba	1,00	0,02	0,50
Beryllium	Be	0,05	0,03	0,05
Boori	B	1,00	0,09	1,00
Hopea	Ag	0,02	0,01	0,05
Kadmium	Cd	0,01	0,02	0,01
Koboltti	Co	0,05	0,01	0,05
Kromi	Cr	0,20	0,02	0,05
Kupari	Cu	0,10	0,04	0,05
Lyijy	Pb	0,05	0,02	0,05
Mangaani	Mn	0,10	0,02	10,0
Nikkeli	Ni	0,20	0,03	0,05
Rauta	Fe	0,50	0,50	10,0
Seleen	Se	0,20	0,40	0,20
Sinkki	Zn	0,50	0,20	0,50
Strontium	Sr	0,10	0,01	0,50
Titaani	Ti	0,10	0,20	0,10
Uraani	U	0,01	0,04	0,01
Vanadiini	V	0,05	0,01	0,05
Litium	Li	0,50	0,06	-

6.2 Lineaarisuus

Standardiliuoksista saatujen tulosten perusteella piirrettyjen regressiosuorien, korrelaatiokerrointen, residuaalitarkastelun sekä silmämääräisen arvioinnin perusteella voidaan todeta, että kaikilla validoinnissa mukana olleilla alkuaineilla suora oli lineaarinen. Lineaarisuudesta kertoi vähintään 0,999 korrelaatiokerroin sekä residuaalitarkastelussa nolllaviivan molemmin puolin sijoittuvat mittauspisteet. Kuviossa 8 ja 9 on esitetty esimerkkinä kuparin regressiosuora, korrelaatiokerroin ja residuaalit.



KUVIO 8. Kuparin regressiosuora ja korrelaatiokerroin



KUVIO 9. Kuparin residuaalitarkastelu

6.3 Mittausalue

Lineaarisen mittausalueen määrittämistä varten tehtyjen ajojen tuloksista laskettiin kullekin alkuaineelle testiliuosten keskiarvopitoisuudet sekä tulosten suhteellinen keskihajonta yhtälöllä 3. Tämän jälkeen laskettiin kuinka monta prosenttia mitattu tuloskeskiarvo erosi liuoksen laskennallisesta arvosta. Lineaarinen mittausalue määritettiin tarkastelemalla tuloksissa kohtaa, jossa laite ei enää pystynyt antamaan tarkkaa tulosta eli suhteellinen keskihajonta ylitti 10 prosenttia tai mitattu arvo erosi laskennallisesta arvosta yli viidellä prosentilla. Tulosten perusteella määritetyt lineaariset mittausalueet kullekin alkuaineelle on esitetty taulukossa 8. Arseenilla, boorilla, raudalla, lyijyllä, strontiumilla, vanadiinilla sekä sinkillä mittausalue oli lineaarinen jopa 1000 µg/l asti ja suurimmalla osalla alkuaineista lineaarisuus ylsi noin viisi kertaa kalibrointia suurempiin pitoisuuksiin. Mittausalueajoissa kontrolliliuosten pitoisuudet pysyivät hyvällä tasolla ja myös sisäisen standardin saantoprosentti pysyi tasaisena.

TAULUKKO 8. Analyyttien lineaariset mittausalueet

Analyytti	Kalibrointi µg/l	Lineaarinen mittausalue µg/l
Al	0–100	0–300
As	0–100	0–1000
Ba	0–100	0–600
Be	0–100	0–550
B	0–100	0–1000
Cd	0–100	0–600
Cr	0–100	0–550
Co	0–100	0–500
Cu	0–100	0–550
Fe	0–100	0–1000
Pb	0–100	0–1000
Mn	0–100	0–1000
Ni	0–100	0–550
Se	0–100	0–150
Ag	0–100	0–550
Sr	0–100	0–1000
U	0–100	0–150
V	0–100	0–1000
Zn	0–100	0–1000
Li	0–100	0–450
Ti	0–100	0–450

6.4 Tarkkuus ja saanto

Menetelmän tarkkuutta arvioitiin viidessä ajossa ajettujen referenssimateriaalien eli LPCS-, QC2-, LL1- ja LL2-kontrollien sekä NIST SRM 1640A-liuoksen avulla. Lisäksi tarkasteltiin hanaveteen valmistettujen varsinaisten saantokokeiden sekä talous- ja luonnonvesinäytteiden tuloksia. Referenssimateriaaleille ja vesinäytteille laskettiin alkuainekohtaiset keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteellinen keskihajonta yhtälöllä 3. Lisäksi yhtälöllä 4 laskettiin saannot sekä referenssimateriaaleille että varsinaisille saantokoenäytteille.

RSD-arvot kertoivat menetelmän toistotarkkuudesta eli sisäisestä tarkkuudesta ja ulkoisen tarkkuuden eli oikeellisuuden mittarina toimi referenssimateriaalien tulosten vertailu niiden laskennalliseen arvoon. Tuloksissa ei otettu huomioon niitä kontrolliliuos- ja näytetuloksia, joiden pitoisuudet jäivät alle määritysrajan. Koska tässä opinnäytetyössä ei määritetty menetelmän mittausepävarmuutta, ei tarkkuutta voida luotettavasti arvioida määritysrajan tuntumassa olevilla näytepitoisuuksilla. Näin ollen tarkkuuden arvioimisessa on käytetty menetelmän vanhoja määritysrajoja, jotka ovat osalla alkuaineista korkeammat, kuin tässä validoinnissa saadut tulokset (taulukko 7). Osalla vanhat käytössä olleet määritysrajat olivat pienemmät, kuin mitä tässä validoinnissa saatiin. Näin ollen alumiinin, arseenin, kadmiumin, seleenin ja titaanin kohdalla on tarkkuuden arvioinnissa käytetty tässä validoinnissa saavutettuja rajoja ottaen huomioon, ettei mittaasepävarmuutta ole määritetty.

6.4.1 QC2- ja LPCS-kontrolliliuokset

QC2- ja LPCS-kontrolliliuosten tarkastelussa huomioitiin viiden pitkän validointiajon, mittausalueajon sekä määritysraja-ajojen alussa mitatut tulokset. QC2-liuosten tulokset on koottu liitteeseen 2 ja LPCS-liuosten liitteeseen 3. Taulukoissa (liite 3) on esitetty kontrolliliuosten sisältämät analyytit, laskennalliset arvot, tulosten keskiarvot ja RSD-arvot, mittausten lukumäärä, saanto sekä poikkeavuus laskennalliseen arvoon nähden.

Taulukossa 9 on esimerkkinä kontrolliliuos QC2 0,5 µg/l tulokset. Suurimmalla osalla alkuaineista sekä RSD- että saantoprosentit ovat erinomaisia tai hyviä. Merkittävän huonoja RSD- ja saantoprosentteja pienissä 0,25 µg/l ja 0,5 µg/l pitoisuuksissa saivat

erityisesti lyijy ja uraani, joilla tarkkuus ylitti 10 % rajan. Tarkkuus kuitenkin parani suurempiin pitoisuuksiin mentäessä. Lisäksi yli viiden prosentin saantopikkeamia ja RSD-arvoja esiintyi hopealla, seleenillä, koboltilla, kadmiumilla ja kuparilla. Näillä tulokset jäivät kuitenkin viiden prosentin tuntumaan eivätkä siis ylittäneet 10 prosentin rajaa. Seleenillä ja kuparilla pienet kontrollipitoisuudet olivat hyvin lähellä määritysrajaa, mikä lisäsi tulosten epävarmuutta. Yli 10 µg/l kontrollipitoisuuksissa ei enää esiintynyt merkittävän suuria RSD- tai poikkeavuusprosentteja, vaan kaikilla alkuaineilla prosentit pysyivät alle viiden tai sen tuntumassa.

TAULUKKO 9. QC2 0,5µg/l tulokset

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
As	0,50	0,51	15	2,6	101,1	1,1
Ba	0,50	0,51	15	4,6	101,3	1,3
Be	0,50	0,51	15	2,8	101,6	1,6
Cd	0,50	0,49	15	6,0	98,00	2,0
Cr	0,50	0,51	15	3,0	101,4	1,4
Co	0,50	0,48	15	3,7	96,60	3,4
Cu	0,50	0,49	15	5,4	97,60	2,4
Pb	0,50	0,45	15	5,9	89,30	10,7
Mn	0,50	0,50	15	2,8	100,7	0,7
Ni	0,50	0,50	15	2,8	100,5	0,5
Se	0,50	0,53	15	6,5	106,2	6,2
Ag	0,50	0,47	15	5,0	94,80	5,2
U	0,50	0,44	15	8,5	87,50	12,5
V	0,50	0,49	15	4,1	98,50	1,5

Taulukossa 10 on esitetty esimerkkinä LPCS 10 µg/l kontrolliliuoksen tulokset. LPCS-kontrollin tulokset (liite 2) ovat samansuuntaiset QC2-kontrolliliuoksen tulosten (liite 3) kanssa. LPCS-kontrolliliuosten tuloksissa suurimmalla osalla alkuaineista sekä RSD- %:t että poikkeavuudet olivat alle viiden tai vähintään alle 10 prosentin kaikissa liuospitoisuuksissa (liite 2). Pienissä, 0,25 µg/l ja 0,5 µg/l, pitoisuuksissa merkittävän suuria RSD- ja poikkeavuusprosentteja esiintyi hopealla ja titaanilla. Titaanilla tuloksiin vaikutti 0,2 µg/l määritysraja. Lisäksi uraanin ja lyijyn tulokset eivät olleet yhtä hyviä pienissä pitoisuuksissa, kuin suurissa. Hieman yli viiden prosentin poikkeavuuksia ja RSD-arvoja esiintyi myös arseenilla, seleenillä, kadmiumilla, kuparilla ja nikkelillä. Arseenilla, seleenillä, kuparilla ja nikkelillä tulokset selittyvät niiden määritysrajoilla, jotka ovat lähellä pieniä kontrollipitoisuuksia. Yli 10 µg/l pitoisuuksissa RSD- ja poikkeavuusprosentit pysyivät alle viiden prosentin tai sen tuntumassa.

TAULUKKO 10. LPCS 10 µg/l liuoksen tulokset

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	10,00	10,27	15	4,7	102,7	2,7
As	10,00	10,20	15	2,7	102,0	2,0
Ba	10,00	10,09	15	3,3	100,9	0,9
Be	10,00	10,22	15	4,1	102,2	2,2
B	10,00	10,31	15	3,2	103,1	3,1
Cd	10,00	9,930	15	5,3	99,30	0,7
Cr	10,00	9,840	15	4,2	98,40	1,6
Co	10,00	9,680	15	3,8	96,80	3,2
Cu	10,00	9,790	15	6,0	97,90	2,1
Fe	10,00	9,740	15	4,1	97,40	2,6
Pb	10,00	9,330	15	5,6	93,30	6,7
Mn	10,00	10,28	15	3,6	102,8	2,8
Ni	10,00	10,03	15	3,6	100,3	0,3
Se	10,00	9,850	15	2,6	98,50	1,5
Ag	2,50	2,480	15	6,1	99,10	0,9
Sr	10,00	10,17	15	1,9	101,7	1,7
V	10,00	10,12	15	3,1	101,2	1,2
Zn	10,00	10,16	15	3,4	101,6	1,6
Li	10,00	10,14	15	3,6	101,4	1,4
Ti	10,00	9,990	15	2,4	99,90	0,1

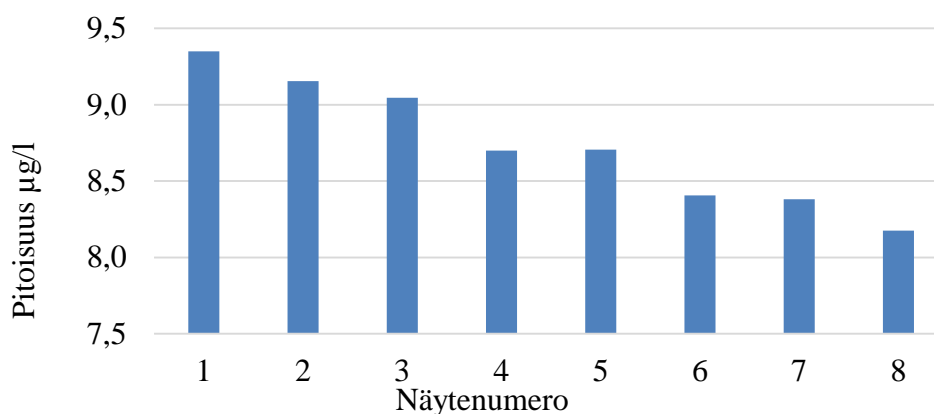
Ajojen alussa mitattujen kontrolliliuosten lisäksi tarkasteluun otettiin myös pitkien validointiajojen aikana, 12 näytteen välein, ajettuja kontrolliliuoksia. Yhden ajon aikana kontrolliliuoksia ajettiin näytesarjojen välissä kahdeksan kertaa. Kontrolliliuoksina käytettiin LPCS- ja QC2-liuoksista pitoisuuksia 10 µg/l ja 50 µg/l. Ajon aikaisia kontrolleja tarkastelemalla arvioitiin liuosten pitoisuuden vaihtelua yhden ajon sisällä sekä sitä, miten tarkkuus säilyi ajon aikana.

Esimerkkinä taulukossa 11 on esitetty yhden validointiajon LPCS 10 µg/l kontrolliliuoksesta lasketut keskiarvot, RSD- ja saantoprosentit sekä poikkeavuus laskennallisesta arvosta. Suurimmalla osalla alkuaineista kontrolliliuosten pitoisuudet pysyivät tasaisina ajojen aikana, mistä kertoo alle viiden prosentin RSD ja hyvä saantoprosentti. Sekä LPCS- että QC2-liuosten tuloksista kävi ilmi, että epävakautta esiintyi eniten lyijyllä, uraanilla ja hopealla. Lyijyn ja uraanin saannot olivat pieniä ja RSD-prosentit suuria kaikissa validointiajoissa. Hopean saanto oli osassa ajoista hyväksyttävissä rajoissa. Osassa ajoista myös esimerkiksi koboltilla, kuparilla, sinkillä, kromilla ja seleenillä esiintyi alarajalla olevia kontrolliliuosten keskiarvopitoisuuksia, mutta pääsääntöisesti näidenkin alkuaineiden kohdalla pitoisuudet pysyivät rajoissa.

TAULUKKO 11. Yhden validointiajon aikana mitatun LPCS 10 µg/l kontrolliliuoksen tulokset

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Al	10	10,04	8	1,9	100,4	0,4
As	10	10,15	8	1,2	101,5	1,5
Ba	10	9,800	8	2,8	98,00	2,0
Be	10	9,900	8	2,3	99,00	1,0
B	10	10,04	8	1,8	100,4	0,4
Cd	10	9,880	8	1,3	98,80	1,2
Cr	10	10,08	8	3,5	100,8	0,8
Co	10	9,840	8	2,2	98,40	1,6
Cu	10	9,880	8	2,0	98,80	1,2
Fe	10	9,920	8	5,4	99,20	0,8
Pb	10	8,380	8	11,6	83,80	16,2
Mn	10	10,10	8	1,6	101,0	1,0
Ni	10	9,910	8	2,6	99,10	0,9
Se	10	9,770	8	1,0	97,70	2,3
Ag	2,5	2,100	8	6,3	84,20	15,8
Sr	10	9,950	8	1,5	99,50	0,5
V	10	10,29	8	2,9	102,9	2,9
Zn	10	10,14	8	2,1	101,4	1,4
Li	10	9,800	8	2,2	98,00	2,0
Ti	10	9,950	8	1,8	99,50	0,5

Validointiajojen aikana jouduttiin tekemään useita uudelleenkalibrointeja, koska usean alkuaineen kontrolliliuosten pitoisuudet tippuivat alle sallittujen rajojen ajon edetessä, jolloin myös menetelmän tarkkuus huononi. Pitoisuudet tippuivat esimerkiksi koboltilla, kromilla, litiumilla, nikkellillä ja kuparilla. Uudelleenkalibroinneilla pyrittiin siis pitämään ajo vakaana ja luotettavana. Ensimmäisessä validointiajossa uudelleenkalibrointeja ei tehty, minkä vuoksi sen tuloksissa näkyi selkeästi ajon aikainen kontrolliliuosten pitoisuuksien aleneminen. Kuviossa 10 on esitetty esimerkkinä koboltin LPCS 10 µg/l kontrollin pitoisuuden tippuminen ensimmäisen ajon aikana. Ajon aikaiset kalibroinnit eivät kuitenkaan parantaneet lyijyn ja uraanin tuloksia.



KUVIO 10. Koboltin LPCS 10 µg/l kontrollin pitoisuuden aleneminen ensimmäisen ajon aikana

6.4.2 VKI-QC LL1 ja LL2-kontrolliliuokset

VKI-QC LL1 ja LL2 kontrolliliuosten tulokset on esitetty taulukoissa 12 ja 13. Taulukoihin on koottu liuoksen sisältämät analyytit, laskennalliset arvot, tulosten keskiarvo ja RDS-prosentti, mittausten lukumäärä sekä saanto- ja poikkeavuusprosentti. Eri ajojen väliset suhteelliset keskihajonnat olivat hyviä lukuun ottamatta kobolttia ja lyijyä. Saantoprosentit olivat erinomaisia kaikilla muilla alkuaineilla paitsi alumiinilla, bariumilla, raudalla ja lyijyllä. Myös mangaanin, koboltin ja strontiumin saantoprosentit ylittivät viiden prosentin rajan.

TAULUKKO 12. LL1-kontrolliliuoksen tulokset

analyytti	sert.arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Al	204,0	239,0	6	5,0	117,1	17,1
As	29,1	29,2	6	4,6	100,4	0,4
Cr	19,5	19,8	6	3,9	101,3	1,3
Cu	19,6	19,1	6	4,2	97,4	2,6
Ni	19,8	19,7	6	4,1	99,3	0,7
V	19,7	19,9	6	5,5	101,2	1,2
Zn	49,9	50,7	6	5,5	101,5	1,5

TAULUKKO 13. LL2-kontrolliliuoksen tulokset

analyytti	sert.arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Ba	112,00	134,96	6	7,4	120,5	20,5
Cd	1,99	2,04	6	7,3	102,3	2,3
Co	51,60	54,83	6	11,9	106,3	6,3
Fe	205,00	242,78	6	6,8	118,4	18,4
Pb	19,80	17,60	6	19,4	88,9	11,1
Mn	50,00	52,99	6	4,9	106,0	6,0
Se	99,10	98,13	6	3,8	99,0	1,0
Ag	5,02	5,09	7	6,5	101,3	1,3
Sr	49,10	52,58	8	5,1	107,1	7,1

Tulosten luotettavuutta heikensi se, että liuokset oli valmistettu vuonna 2014 eli niiden pitoisuudet eivät välttämättä olleet enää tarkkoja kaikkien alkuaineiden osalta. Lisäksi liuosten valmistamisessa on todennäköisesti käytetty tislattua vettä ultrapuhdastaan veden sijaan. Alumiini ja barium ovat ylittäneet sertifioidun arvon myös muilla laitteilla, mikä viittaa liuosten kontaminoitumiseen.

6.4.3 NIST SRM 1640A-referenssimateriaali

NIST SMR 1640A-referenssiluoksen tulokset on esitetty taulukossa 14. Taulukkoon on koottu liuoksen sisältämät alkuaineet, sertifioitu arvo, tulosten keskiarvo, mittausten lukumäärä, suhteellinen keskihajonta, saanto sekä poikkeavuus sertifioidusta arvosta. Tuloksista nähdään, että myös NIST 1640A-liuoksen perusteella menetelmä on erittäin tarkka suurimmalle osalle mitattavista alkuaineista. Yli viiden prosentin poikkeavuutta saannossa ei esiintynyt booria, rautaa, ja lyijyä lukuun ottamatta ja myös RSD-prosenteissa päästiin alle viiden prosentin tavoitteeseen kaikilla muilla paitsi kadmiumilla.

TAULUKKO 14. NIST SMR 1640A-referenssimateriaalin tulokset

analyytti	sert.arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Al	53,00	54,55	6	2,9	102,9	2,9
As	8,08	8,27	6	0,9	102,5	2,5
Ba	151,80	155,79	6	0,2	102,6	2,6
Be	3,03	2,90	6	9,9	95,9	4,1
B	303,10	328,97	6	0,1	108,5	8,5
Cd	3,99	3,93	6	15,4	98,3	1,7
Cr	40,54	40,69	6	0,2	100,4	0,4
Co	20,24	20,07	6	1,1	99,2	0,8
Cu	85,75	83,65	6	0,8	97,6	2,4
Fe	36,80	39,89	6	3,1	108,4	8,4
Pb	12,10	10,32	6	2,1	85,3	14,7
Mn	40,39	40,84	6	1,8	101,1	1,1
Ni	25,32	25,07	6	1,3	99,0	1,0
Se	20,13	20,99	6	3,5	104,3	4,3
Ag	8,08	7,72	6	0,7	95,5	4,5
Sr	126,03	128,98	6	0,7	102,3	2,3
U	25,35	24,21	6	0,5	95,5	4,5
V	15,05	15,18	6	4,8	100,9	0,9
Zn	55,64	55,12	6	0,1	99,1	0,9
Li	0,41	0,40	6	3,6	97,4	2,6

6.4.4 Saantokokeet

Varsinaisten saantokokeiden tulokset on esitetty taulukossa 15. Tuloksissa on otettu huomioon kunkin alkuaineen määritysraja. Näin ollen esimerkiksi alumiinille, bariumille, boorille, raudalle, mangaanille, sinkille ja litiumille ei ole esitetty E-liuoksen saantoja, koska lisäys tähän liuokseen oli 0,5 µg/l. Taulukkoon 15 on koottu saantoprosentit ja eri mittauskerroilla saatujen saantoprosenttien suhteelliset keskihajonnat.

TAULUKKO 15. Saantokokeiden tulokset lisäyksillä A = 100/5 µg/l, B = 50/2,5 µg/l, C = 20/1 µg/l, D = 5/0,5 µg/l ja E = 0,5 µg/l

analyytti	liuos ja RSD %									
	A	RSD %	B	RSD %	C	RSD %	D	RSD %	E	RSD %
Al	95	4,0	98	3,4	97	4,3	99	5,8	-	-
As	102	4,1	103	4,4	104	3,9	102	3,1	94	5,4
Ba	98	5,5	100	4,5	102	5,5	99	8,5	-	-
Be	97	3,7	99	3,2	99	3,9	98	4,2	94	4,0
B	99	5,1	102	4,7	101	5,3	100	6,2	-	-
Cd	96	5,2	97	5,6	97	5,9	96	6,4	95	1,9
Cr	99	5,4	95	3,1	96	3,0	96	2,2	93	3,1
Co	100	6,0	93	3,6	94	3,9	94	4,1	94	5,3
Cu	99	7,4	101	7,0	219	124,4	244	55,9	-7204	470,5
Fe	106	6,1	96	5,4	96	5,4	112	9,3	-	-
Pb	81	11,1	80	8,8	83	5,0	86	5,7	82	2,4
Mn	98	3,3	98	2,7	101	4,9	105	3,2	-	-
Ni	93	4,0	95	2,5	96	3,5	97	2,0	92	3,0
Se	103	5,1	102	5,2	102	3,9	100	3,8	84	14,0
Ag	90	9,6	93	7,9	93	5,6	93	6,9	83	4,1
Sr	101	10,3	96	8,8	99	5,8	96	13,0	81	66,3
V	100	10,6	99	5,4	101	5,8	100	3,4	96	1,7
Zn	109	5,9	108	4,2	136	12,9	111	33,0	-	-
Li	95	4,4	97	5,3	97	5,4	94	5,0	-	-
Ti	98	3,8	99	2,4	98	3,2	99	2,2	99	6,0
U	78	15,9	77	12,9	79	10,1	86	8,0	-	-

Suurimmalle osalle alkuaineista saatiin hyviä saantoprosentteja ja RSD-prosentit olivat alle 10 tai jopa alle viisi prosenttia (taulukko 15). Saannoissa päästiin suurimmaksi osaksi alle 10 prosentin eroihin verrattuna laskennalliseen arvoon. Matalimmat saannot saatiin lyijylle, hopealle ja uraanille. Kuparin epätavallinen tulos pienien lisäysten kohdalla johtuu siitä, että saantokokeissa käytetyn hanaveden kuparipitoisuus oli yli 200 µg/l, mikä on selkeästi yli kalibroinnin. Tämän vuoksi mittalaite ei pysty havaitsemaan pieniä lisäyksiä ja hyviin saantoihin päästään vasta suurissa lisäyksissä. Joillakin alkuaineilla,

kuten kromilla, nikkellillä, seleenillä ja strontiumilla on nähtävissä mittauksen tarkkuuden heikentyminen lähellä määrittärajaa olevissa pitoisuuksissa. Lähellä määrittärajaa laajennettu mittausepävarmuus voi olla jopa 100 %, mikä selittää osittain heikommat saanto- ja RSD-prosentit. Yleisesti ottaen voidaan todeta, että menetelmän tarkkuus paranee, mitä korkeampiin pitoisuuksiin mennään.

6.4.5 Talous- ja luonnonvesinäytteet

Talous- ja luonnonvesinäytteitä tarkasteltiin laskemalla viiden validointiajon alkuainekohtaiset keskihajonnat jokaiselle 89 vesinäytteelle. Tulokset on koottu taulukkoon 16. Lisäksi taulukossa on esitetty näytteiden välillä esiintynyt RSD-arvojen vaihteluväli sekä montako näytettä tarkastelussa oli mukana kunkin alkuaineen kohdalla. Alumiinilla ja raudalla suurin osa näytetuloksista ylitti kalibroinnin ja berylliumilla, hopealla, titaanilla ja kadmiumilla lähes kaikki tulokset alittivat määrittärajaa. Näiden alkuaineiden tuloksia ei tarkasteltu, koska mittausdataa kertyi liian vähän, eikä tarkastelu olisi ollut tarpeeksi kattava ja luotettavia. Uraanin ja lyijyn tuloksia ei tarkasteltu, koska ajojen aikana mitatut kontrolliliuokset eivät pysyneet sallituissa rajoissa.

TAULUKKO 16. Talous- ja luonnonvesinäytteiden tulokset

analyytti	RSD ka %	RSD vaihteluväli %	näytteitä <i>n</i>
As	5,1	1,5–18,3	35
Ba	7,1	3,2–13,9	73
B	6,9	2,9–11,5	85
Cr	5,3	1,1–15,9	39
Co	3,1	0,3–9,7	53
Cu	3,7	0,2–15,1	74
Mn	6,8	0,2–15,7	66
Ni	4,2	0,7–13,8	67
Se	5,4	1,5–11,9	26
Sr	7,4	2,6–11,5	71
V	5,4	1,1–14,7	85
Zn	5,3	0,9–18,4	70
Li	6,2	2,3–11,3	50

Tulosten perusteella voidaan todeta, että menetelmän toistotarkkuus on hyvä tai kohtalainen. Ajojen väliset RSD-arvot olivat pääsääntöisesti hyviä ja jäivät alle 10 prosentin. Tarkasteltujen alkuaineiden tuloksista (taulukko 16) nähdään, että vaihtelua eri

vesinäytteiden RSD-arvojen välillä esiintyi melko paljon jokaisen alkuaineen kohdalla. Keskiarvosta kuitenkin nähdään, että arvot painottuvat pääsääntöisesti vaihteluvälin alkupäähän ja yli 10 prosentin RSD-arvoja esiintyi vain muutamilla näytteillä.

6.5 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuutta arvioitiin tarkastelemalla samalla viikolla tehtyjä ajoja ja uusittavuutta eri viikoilla tehtyjä ajoja keskenään. Tämä tehtiin laskemalla alkuainekohtaiset keskiarvot, RSD-arvot sekä saannot ajojen aikana mitatuille LPCS- ja QC2-referenssimateriaalien 10 µg/l ja 50 µg/l liuoksille. Jokaisella ajokerralla referenssiluoksia mitattiin kahdeksan kertaa. Toistettavuustarkasteluun otettiin mukaan kolme ajoa, jotka tehtiin samalla viikolla ja samoilla standardiliuoksilla. Koska jokaisessa ajossa referenssiluoksia mitattiin kahdeksan kertaa, oli tarkastelussa mukana yhteensä 24 mittauksen tulokset. Taulukkoon 17 on koottu kolmen ajon LPCS 50 µg/l ja taulukkoon 18 QC2 10 µg/l liuosten keskiarvotulokset, ajojen välinen suhteellinen keskihajonta sekä saannot.

TAULUKKO 17. Toistettavuustarkastelun LPCS 50 µg/l liuoksen keskiarvotulokset, ajojen välinen suhteellinen keskihajonta ja saanto

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Al	50,00	50,62	24	3,3	101,2	1,2
As	50,00	51,51	24	1,7	103,0	3,0
Ba	50,00	49,83	24	2,0	99,70	0,3
Be	50,00	50,63	24	3,0	101,3	1,3
B	50,00	50,82	24	2,5	101,6	1,6
Cd	50,00	50,49	24	2,0	101,0	1,0
Cr	50,00	48,73	24	1,6	97,50	2,5
Co	50,00	48,82	24	2,5	97,60	2,4
Cu	50,00	49,61	24	1,7	99,20	0,8
Fe	50,00	49,19	24	0,3	98,40	1,6
Pb	50,00	44,70	24	3,9	89,40	10,6
Mn	50,00	51,16	24	0,8	102,3	2,3
Ni	50,00	49,90	24	2,1	99,80	0,2
Se	50,00	49,79	24	2,0	99,60	0,4
Ag	12,50	12,53	24	1,6	100,3	0,3
Sr	50,00	50,35	24	2,0	100,7	0,7
V	50,00	49,90	24	1,1	99,80	0,2
Zn	50,00	50,77	24	2,6	101,5	1,5
Li	50,00	49,77	24	3,4	99,50	0,5
Ti	50,00	50,22	24	1,5	100,4	0,4

TAULUKKO 18. Toistettavuustarkastelun QC2 10 µg/l liuoksen keskiarvotulokset, ajojen välinen suhteellinen keskihajonta ja saanto

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Al	10,00	10,56	24	3,4	105,6	5,6
As	10,00	9,76	24	2,6	97,60	2,4
Ba	10,00	9,73	24	3,5	97,30	2,7
Be	10,00	9,96	24	2,7	99,60	0,4
Cd	10,00	9,79	24	2,5	97,90	2,1
Cr	10,00	9,78	24	2,4	97,80	2,2
Co	10,00	9,55	24	2,8	95,50	4,5
Cu	10,00	9,56	24	2,3	95,60	4,4
Fe	10,00	9,76	24	4,5	97,60	2,4
Pb	10,00	8,82	24	1,1	88,20	11,8
Mn	10,00	9,93	24	0,9	99,30	0,7
Ni	10,00	9,69	24	2,2	96,90	3,1
Se	10,00	9,33	24	3,7	93,30	6,7
Ag	10,00	9,83	24	2,8	98,30	1,7
U	10,00	8,84	24	1,7	88,40	11,6
V	10,00	9,74	24	2,1	97,40	2,6
Zn	10,00	9,87	24	5,4	98,70	1,3

Tulosten perusteella menetelmän toistettavuus on erittäin hyvä. Tästä kertovat pienet, alle viiden prosentin suhteelliset keskihajonnat. Myös saannot ovat hyviä lyijyä ja uraania lukuun ottamatta. LPCS 10 µg/l ja QC2 50 µg/l kontrollien tulokset mukailevat taulukoissa 17 ja 18 esitettyjä tuloksia. Tuloksista käy ilmi, että vaikka lyijyn ja uraanin saannot jäävät pieniksi, antaa menetelmä niille toistuvasti samaa tulosta, koska RSD-arvot ovat pienet.

Uusittavuustarkasteluun otettiin kaikkien viiden ajon tulokset, jolloin mittauskertoja kertyi 40 kutakin referenssiluosta kohden. Taulukossa 19 on esitetty LPCS 10 µg/l ja taulukossa 20 QC2 10 µg/l referenssiluoksista lasketut eri viikoilla tehtyjen ajojen keskiarvotulokset, niiden välinen suhteellinen keskihajonta sekä saanto. Myös LPCS ja QC2 50 µg/l liuosten tulokset mukailevat taulukoissa 19 ja 20 esitettyjä tuloksia. Tuloksista nähdään, että suhteelliset keskihajonnat jäivät suurimmalla osalla alkuaineista alle viiden prosentin tai sen tuntumaan. Vai uraanilla ja lyijyllä RSD-arvot ylittivät 10 prosentin rajan ja hopean RSD-arvot ovat selkeästi yli viiden prosentin. Myös saannot olivat hyviä uraania ja lyijyä lukuun ottamatta. Menetelmän uusittavuus on siis erinomainen tai hyvä lukuun ottamatta uraania, lyijyä ja hopeaa.

TAULUKKO 19. Uusittavuustarkastelun LPCS 10 µg/l liuoksen keskiarvotulokset, ajojen välinen suhteellinen keskihajonta sekä saanto

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	10,00	10,14	40	4,1	101,4	1,4
As	10,00	10,23	40	1,1	102,3	2,3
Ba	10,00	9,86	40	3,0	98,6	1,4
Be	10,00	10,02	40	3,4	100,2	0,2
B	10,00	10,07	40	2,8	100,7	0,7
Cd	10,00	9,89	40	4,0	98,9	1,1
Cr	10,00	9,72	40	4,0	97,2	2,8
Co	10,00	9,59	40	5,9	95,9	4,1
Cu	10,00	9,80	40	5,3	98,0	2,0
Fe	10,00	9,81	40	3,4	98,1	1,9
Pb	10,00	8,24	40	11,0	82,4	17,6
Mn	10,00	10,11	40	3,1	101,1	1,1
Ni	10,00	9,86	40	4,5	98,6	1,4
Se	10,00	9,72	40	1,3	97,2	2,8
Ag	2,50	2,35	40	8,2	94,1	5,9
Sr	10,00	9,98	40	2,9	99,8	0,2
V	10,00	9,91	40	4,4	99,1	0,9
Zn	10,00	10,14	40	5,6	101,4	1,4
Li	10,00	9,92	40	1,1	99,2	0,8
Ti	10,00	9,91	40	1,4	99,1	0,9

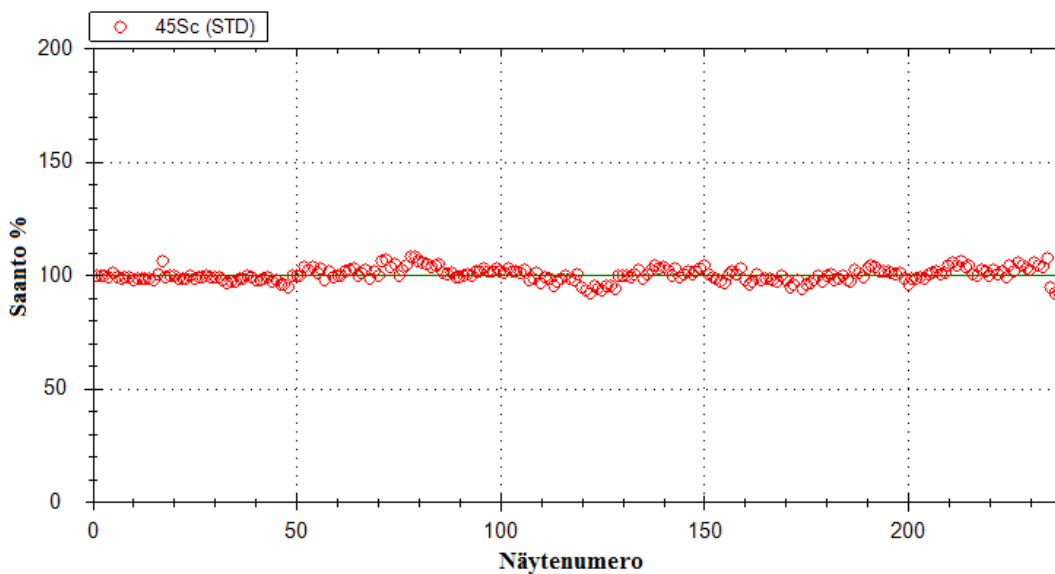
TAULUKKO 20. Uusittavuustarkastelun QC2 10 µg/l liuoksen keskiarvotulokset, tulosten suhteellinen keskihajonta ja saanto

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	10,00	10,39	40	3,5	103,9	3,9
As	10,00	9,77	40	1,8	97,7	2,3
Ba	10,00	9,65	40	2,9	96,5	3,5
Be	10,00	9,85	40	2,9	98,5	1,5
Cd	10,00	9,63	40	3,9	96,3	3,7
Cr	10,00	9,70	40	3,5	97,0	3,0
Co	10,00	9,37	40	5,3	93,7	6,3
Cu	10,00	9,43	40	4,5	94,3	5,7
Fe	10,00	9,70	40	3,4	97,0	3,0
Pb	10,00	8,33	40	9,9	83,3	16,7
Mn	10,00	9,80	40	3,0	98,0	2,0
Ni	10,00	9,55	40	4,7	95,5	4,5
Se	10,00	9,37	40	2,7	93,7	6,3
Ag	10,00	9,31	40	8,1	93,1	6,9
U	10,00	8,03	40	15,3	80,3	19,7
V	10,00	9,62	40	4,2	96,2	3,8
Zn	10,00	9,90	40	3,9	99,0	1,0

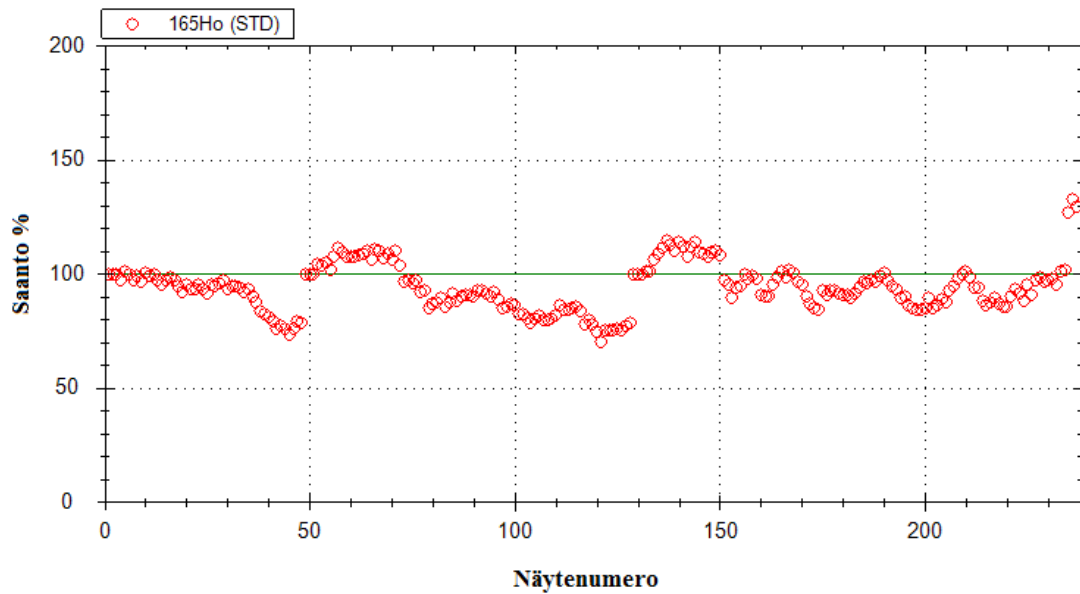
6.6 Sisäisen standardin ryömintä ja stabiilisuus

Sisäisen standardin ryömistä ei tapahtunut määritysraja-ajojen eikä stabiilisuus- tai mittausalueajojen yhteydessä. Näissä ajoissa näytemäärät, kontrolliliuokset mukaan luettuna, olivat melko pieniä ja ajoajat lyhyitä. Näytteitä oli alle 80 ja ajot kestivät noin 3-4 tuntia. Tarkkuutta, toistettavuutta ja saantoja varten ajetuissa pitkissä ajoissa sisäisen standardin saantoprosentti heitteli enemmän. Näiden ajojen kesto oli 8-10 tuntia ja näytteitä kullakin ajokerralla oli kontrollit ja uudelleenkalibroinnit mukaan luettuna yli 200.

Parhaiten hyväksytyin tason pitkissä ajoissa säilytti skandium, joka toimii sisäisenä standardina kevyimmille alkuaineille. Ongelmia aiheutti eniten holmium, jonka tasovaihtelu häiritsi selkeästi raskaimpien alkuaineiden, kuten lyijyn ja uraanin määrittystä. Sisäinen standardin saanto tippui useassa ajossa pian kalibroinnin jälkeen. Saantoprosenttia pyrittiin palauttamaan hyvälle tasolle ajon aikana tehdyillä uudelleenkalibroinneilla. Uudelleenkalibroinnit eivät parantaneet lyijyn ja uraanin tuloksia, vaan kontrollien tasot alkoivat laskea taas kalibroinnin jälkeen. Myöskään holmiumin taso ei pysynyt vakaana. Kuvioissa 11 ja 12 on esitetty mallikuvat skandiumin ja holmiumin käyttäytymisestä pitkien ajojen aikana. Kuviossa 13 on selkeästi nähtävissä uudelleenkalibrointi näytenuumeroiden 50 ja 130 kohdalla.

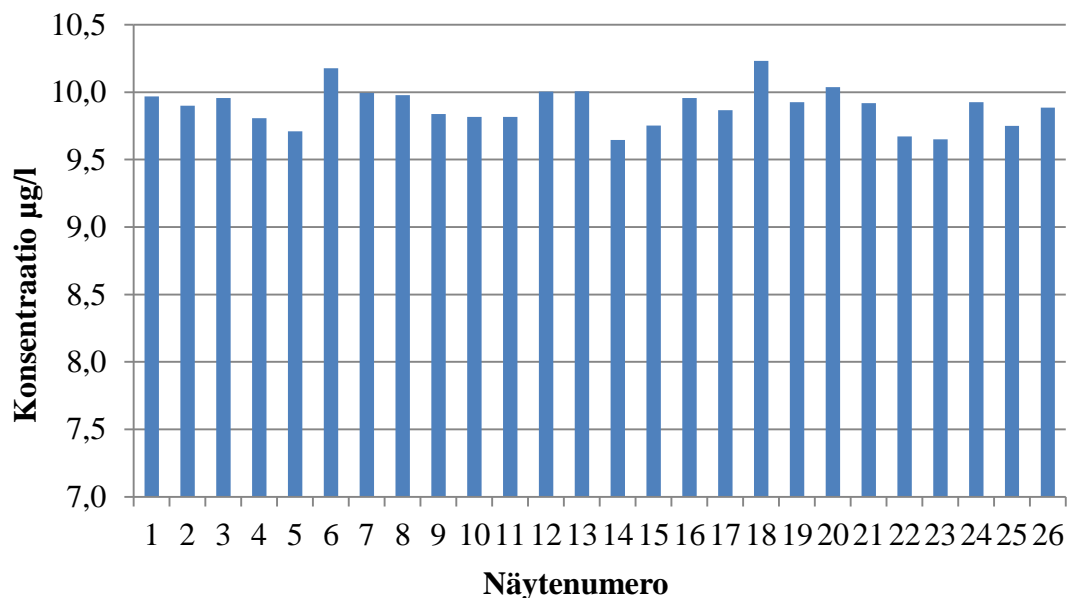


KUVIO 11. Skandiumin tasovaihtelu pitkän validointiajon aikana



KUVIO 12. Holmiumin tasovaihtelu pitkän validointiajon aikana

Varsinaisen stabiiliusmittauksen tuloksia tarkasteltiin laatimalla alkuainekohtaiset pylväsdiagrammit ajon ajalta. Kuviossa 13 on esitetty esimerkkinä strontiumin pitoisuuksien vaihtelu. Kaikkien alkuaineiden diagrammit olivat samantyyllisiä ja pitoisuudet pysyivät jokseenkin tasaisina läpi ajon. Lisäksi ajon aikana tarkasteltiin sisäisen standardin pitoisuuden tasoa, joka pysyi tasaisena.



KUVIO 13. Strontiumin pitoisuuden vaihtelu stabiiliusmittauksen aikana

Stabiiliusajon 26 näytemittaukselle laskettiin keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta. Taulukkoon 21 on koottu mittauksen tulokset, joista nähdään että kaikkien alkuaineiden

kohdalla suhteellinen keskihajonta on mittausten välillä erittäin pieni eli ajo pysyi stabiilina loppuun asti. Myös mitatut pitoisuudet ovat lähellä oikeaa arvoa eli 10 µg/l. Stabiiliustarkastelun perusteella voidaan todeta, että ajon pituus on merkittävä tekijä sisäisen standardin sekä menetelmän stabiilisuudessa.

TAULUKKO 21. Stabiilisuusmittauksen tulokset

analyytti	tulosten ka µg/l	RSD %
Al	10,0	1,3
As	10,2	1,0
Ba	9,7	1,6
Be	9,7	1,4
B	9,6	1,5
Cd	9,8	1,6
Cr	9,5	1,4
Co	9,5	1,6
Cu	9,8	1,0
Fe	9,7	1,3
Pb	9,4	1,1
Mn	10,1	1,2
Ni	9,9	1,4
Se	10,1	1,7
Ag	2,5	1,4
Sr	9,9	1,5
U	9,3	1,6
V	10,1	1,1
Zn	9,8	1,8
Li	9,3	1,3
Ti	9,9	2,1

7 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli validoida uudelleen Thermo Scientificin ICP-MS-laitteisto. Validointi rajattiin koskemaan ICP-MS-laitteiston Qtegra-ohjelmistolla luotua talous- ja luonnonvesinäytteiden alkuainemäärityksille tarkoitettua Laaja-metodia. Opinnäytetyön päätarkoituksena oli saavuttaa SYKE:n laatusuosituksen mukaiset määritysrajat ja näin ollen vahvistaa kilpailuasemaa muihin vastaavia analyyssejä tarjoaviin yrityksiin nähden. Lisäksi suoritettiin erilaisia muita validointiprosessiin kuuluvia testejä, joiden perusteella laitteiston ja menetelmän toimintakyky arvioitiin. Testattavia parametreja määritysrajojen lisäksi olivat lineaarisuus ja mittausalue, tarkkuus ja saanto, toistettavuus, uusittavuus ja stabiilisuus.

SYKEN määritysrajoihin päästiin suurimmalla osalla alkuaineista ja osalla tavoiteraja jopa alitettiin reilusti. Kaikkien alkuaineiden kohdalla tavoitteeseen ei kuitenkaan päästy, johtuen lähinnä näillä alkuaineilla esiintyvistä kertymisilmiöstä. Laitteistoon kertyville alkuaineille kannattaa luoda jatkossa oma uusi metodi, jossa huuhteluliukseen voisi typpihapon lisäksi laittaa suolahappoa. Suolahappo huuhtoo alkuainejäämiä pelkkää typpihappoa tehokkaammin. Kertymisilmiötä voitaisiin vähentää myös asettamalla uuteen metodiin pidempi huuhtelu-aika. Jos metodi sisältäisi vain edellä mainitut muutamat alkuaineet, ajot eivät venyisi liian pitkiksi pidennetyn huuhteluajan vuoksi.

Validoinnin aikana pohdittiin myös mahdollisuutta hankkia laitteeseen erilainen näytteensyöttöjärjestelmä, joka voisi vähentää kertymisilmiötä oleellisesti. Nablabs Oy:llä on Thermon ICP-MS-laitteen lisäksi käytössä toisen valmistajan vastaava laitteisto, jossa ei ole esiintynyt ongelmia. Tämän laitteiston näytteensyöttäjässä on 4 ml:n näyteluoppi, jota huuhdotaan näytteiden välillä jatkuvasti kantajaliuoksella. Myös näyteneula palaa huuhteluasemaan heti näytteen otettuaan, joten sekin huuhtoutuu laitteen vielä mitatessa näytettä. Thermon näytteensyöttäjän näyteneula puolestaan pysyy näytteessä koko mittauksen ajan ja menee huuhteluasemaan vasta mittauksen jälkeen, jolloin huuhtoutuminen ei ole yhtä tehokasta. Thermon laitteessa myös letkut ovat melko pitkät, mikä voi aiheuttaa analyyttien kertymistä niihin. Määritysrajojen suhteen tavoitteena tulevaisuudessa on, että SYKEN suositusrajat saavutetaan kaikilla metodin sisältämällä alkuaineilla. Lisäksi tarkoituksena on tarkistaa elohopean, kaliumin, kalsiumin, magnesiumin ja natriumin määritysrajat.

Validoinnin perusteella voidaan sanoa, että menetelmä antaa hyväksyttävän lineaarisen korrelaation tulosten ja näytteen tutkittavan aineen pitoisuuden validoinnissa mukana olleilla alkuaineilla. Myös lineaarisissa mittausalueissa päästiin hyviin tuloksiin suurimmalla osalla alkuaineista. Yli 0,999 lineaarisuustavoitteeseen voitaisiin päästä myös validoinnin ulkopuolelle jätettyjen molybdeenin, tinan ja talliumin kohdalla, jos näitä alkuaineita varten luodaan aiemmin mainittu oma metodi. Kertymisilmiön vähentäminen näillä alkuaineilla parantaisi luultavasti kalibrointia merkittävästi.

Tarkkuusmittausten ja saantokokeiden perusteella voidaan todeta, että menetelmä on sekä sisäisesti että ulkoisesti erittäin tarkka tai tarkka hopeaa, lyijyä ja uraania lukuun ottamatta. Hopean tulokset olivat validoinnin aikana jokseenkin epävakaita. Ajojen alussa mitattujen QC2- ja LPCS-kontrollien ja saantokokeiden perusteella menetelmä ei ole hopean osalta tarkka, kun taas LL2- ja NIST 1640A-referenssiluosten perusteella tarkkuus on hyvä. Myös toistettavuusmittausten perusteella menetelmä on hopean osalta tarkka, kun taas uusittavuusmittauksissa käy ilmi, että eri viikoilla tehdyissä ajoissa esiintyy jonkin verran vaihtelua. Lyijyllä ja uraanilla tarkkuus pysyi hyvänä ajojen alussa mitattujen pitoisuuksiltaan suurempien kontrolliliuosten kohdalla, mutta tarkasteltaessa ajon aikaisia kontrolliliuoksia menetelmän tarkkuus oli huono johtuen holmiumin tasovaihtelusta.

Muilla alkuaineilla kontrollinäytteillä tehdyissä mittauksissa RSD-prosentit olivat pääsääntöisesti pieniä ja saannot hyviä. Sertifioiduilla referenssimateriaaleilla esiintyi jonkin verran sertifioidun arvon ylityksiä, mikä selittyy vanhoilla liuoksilla sekä laimennoksissa käytetyllä vedellä. Näin ollen varsinkaan LL1 ja LL2 liuoksista saaduille tuloksille ei ole annettu niin suurta painoarvoa, kuin muille tarkkuusmittauksessa saaduille tuloksille. Toistettavuustarkastelussa RSD-arvot olivat hieman alhaisemmat kuin uusittavuustarkastelussa. Kuitenkin voidaan todeta, että myös uusittavuus on erinomainen suurimmalla osalla alkuaineista.

Näytetulosten perusteella menetelmän tarkkuus oli hyvä tai kohtalainen. RSD-prosentit vaihtelivat melko paljon eri näytteiden välillä. Suuret RSD-prosentit selittyvät osittain näytematriisilla, joka voi häiritä määrittystä ja aiheuttaa mittaukseen epävarmuutta. Mittauksessa oli mukana monipuolinen valikoima vesiä, kuten raaka- ja kaivovesiä sekä pinta- ja pohjavesiä, joiden näytematriisin sisältämät komponentit voivat olla hyvinkin erilaisia. RSD-prosentit olivat kuitenkin pääsääntöisesti hyviä, minkä vuoksi menetelmän

voidaan todeta olevan tarkka suurimmalle osalle talous- ja luonnonvesistä. Jatkotoimenpiteenä näytetuloksia voitaisiin tarkastella yksityiskohtaisemmin ja selvittää onko menetelmä tarkempi tietynlaisten vesien kohdalla.

Validoinnin aikana pyrittiin löytämään syy sisäisen standardin pitoisuuden ryömintään. Validoinnin aikana sisäisen standardin saantoprosentti pysyi hyvänä stabiilisuus-, määritysraja- ja mittausalueajoissa. Holmiumin saantoprosentin vaihtelu aiheutti ongelmia pitkissä ajoissa vaikeuttaen varsinkin lyijyn ja uraanin määrittämistä, mikä oli odotettavissakin aikaisempien käyttökokemusten perusteella. Sisäisen standardin epästabiiliuteen näyttäisi vaikuttavan näytematriisi sekä ajon pituus, koska pelkkiä nollanäytteitä tai lyhyitä näyteajoja ajaessa ongelmaa ei ilmennyt. Yksi syy sisäisen standardin tason vaihtelulle voisi olla näytteiden happopitoisuus, koska aikaisempien kokemusten perusteella on huomattu tason pysyvän parempana, jos näytteen happopitoisuus on korkeampi kuin 0,5 %. Näin ollen tulisikin miettiä, voisiko näytteet jakaa kahden käytössä olevan ICP-MS-laitteiston välillä niin, että Thermolla analysoitaisiin sille paremmin sopivia, väkevämmän happomatriisin omaavia näytteitä. Toinen syy sisäisen standardin tasovaihtelulle voi olla muut näytematriisin sisältämät komponentit kuten suolat, jotka voivat haitata sen tasaista sekoittumista näytteeseen.

Yksi kokeilemisen arvoinen keino on myös sisäisen standardin pipetoiminen suoraan standardeihin, kontrolleihin ja näytteisiin. Tällä tavalla voidaan varmistaa, ettei ongelma johdu esimerkiksi sisäisen standardin letkusta tai T-haarasta, joka yhdistää näytteen ja sisäisen standardin. Jos laitteella ajetaan pitkiä näytesarjoja, on mahdollista, että sisäisen standardin letku löystyy kun peristaattinen pumppu pyörittää sitä. Letkun löystyessä liikaa sisäisen standardin virtaus voi hidastua. Tähän pyrittiin kiinnittämään huomiota validoinnin aikana tarkastamalla letkua ajon ollessa käynnissä sekä vaihtamalla letku tarvittaessa. Laite jätetään kuitenkin usein päälle yöksi, jolloin letkun tarkastaminen ei ole mahdollista. Sisäisen standardin pipetoiminen suoraan näyteputkiin on melko työlästä, jos näytteitä on paljon. Uusi näytteensyöttöjärjestelmä voisi myös olla ratkaisu sisäisen standardin tasovaihteluun.

Sisäisen standardin tasovaihtelussa ei ollut havaittavissa täysin selkeää johdonmukaisuutta. Yleiskuvaksi validoinnista jäi, ettei laite toimi täysin stabiilisti. Sisäisen standardin pitoisuuden vaihtelulla oli selkeä yhteys kontrolliliuosten pitoisuuksien tippumisen kanssa varsinkin raskailla alkuaineilla. Näin ollen sisäisen

standardin tasovaihtelun syyn löytyminen ratkaisisi luultavasti myös ajon aikaiset hankaluudet ja vähentäisi uudelleenkalibroinnin tarvetta. Sisäisen standardin ongelmasta raportoitiin myös laitteen valmistajalle lähettämällä heille tiedot ajosta, jossa sisäisen standardin taso heitteli. Valmistajalta kysyttiin mahdollisia ajatuksia ongelman korjaamiseen, mutta vastausta tiedusteluun ei ehditty saada ennen tämän opinnäytetyön valmistumista.

Validointiprosessia voidaan pitää luotettavana, koska mukana oli monipuolinen valikoima erilaisia referenssimateriaaleja ja talous- sekä luonnonvesinäytteitä. Määrittämissä- ja lineaarisuustuloksissa tarkasteltiin yhdeksää ajoa, mitä voidaan pitää tarpeeksi kattavana otoksena ja näin ollen tulokset ovat luotettavia. Mittausalueajoja tehtiin kolme, mikä on melko vähän. Näin ollen tuloksiin sisältyy suurempi mittausepävarmuus, kuin muihin validoinnin tuloksiin. Tarkkuutta, toistettavuutta ja uusittavuutta arvioitiin viiden ajon perusteella. Vaikka ajokertoja ei kertynyt kovinkaan montaa, voidaan tuloksia pitää luotettavina johtuen monipuolisesta erilaisten referenssimateriaalien tarkastelusta sekä saantokokeista, joissa käytettiin jokaisessa ajossa kolmea rinnakkaista näyteliuosta. Talous- ja luonnonvesinäytteitä oli myös kattava määrä ja näytteisiin oli valikoitu monipuolisesti erilaisia vesiä.

Validoinnin perusteella voidaan todeta, että menetelmä soveltuu sellaisenaan erittäin hyvin tai hyvin talous- ja luonnonvesinäytteiden alkuainemäärittäykseen lukuun ottamatta molybdeeniä, antimonia, tinaa, talliumia, lyijyä, uraania ja hopeaa. Menetelmän toimintavarmuutta pyritään jatkossa kehittämään edellä mainittujen keinojen avulla, jotta ajon aikaisia uudelleenkalibrointeja ei tarvitsisi tehdä ja ajo pysyisi vakaampana sekä luotettavampana. Lisäksi validoidun menetelmän mittausepävarmuuden määrittäminen tulisi tehdä mahdollisimman nopeasti, koska mittausepävarmuuksien tunteminen on tärkeää tulosten vertailukelpoisuuden vuoksi.

LÄHTEET

Day, J. A., Kannamkumarath, S. S., Yanes, E. G., Montes-Bayón, M. & Caruso, J. A. 2002. Chiral speciation of Marfey's derivatized DL-selenomethionine using capillary electrophoresis with UV and ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17/2002, 27–31.

Egorova, T. 2013. Investigation of Ion Transmission in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Different Configurations of a Vacuum Interface. A dissertation submitted to attain the degree of DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH.

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi yhteisön vesipolitiikan puitteista 23.10.2000/60/EY.

González, A. G., Herrador, M., A. 2007. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry* 26(3), 227-238.

Green, C. 2012. Northwest Regulatory Support. Analytical Method Validation. A Step-by-Step Approach to Establishing a Method Validation Program.

Green, M. J. 1996. A Practical Guide to Analytical Method Validation. American Chemical Society. *Analytical Chemistry News & Features* 68 (9), 305-309.

Gulf Analytical Supplies FZE. 2012. Kuva elektronimonistimesta. Luettu 22.1.2016. http://www.gulfanalyticalsupplies.com/ETP%201st_page.html

Hosmed Oy. 2015. Tuotteet. ICP-MS (massa). Luettu 13.11.2015. <http://hosmed.fi/tuote/icp-ms-massa/>

Huber, L. 2010. Validation of Analytical Methods. Agilent Technologies. Luettu 16.1.2016. [PDF]. <https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/5990-5140EN.pdf>

Huttula, M. 2013. Spektroskooppiset menetelmät. Massaspektroskopia. Oulun yliopisto. Fysikaalisten tieteiden laitos.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. Edita Prima Oy.

Karvonen, A., Taina, T., Gustafsson, J., Mannio, J., Mehtonen, J., Nystén, T., Ruoppa, M., Sainio, P., Siimes, K., Silvo, K., Tuominen, S., Verta, M., Vuori, K-M. & Äystö, L. 2012. Vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annettujen säädösten soveltaminen. Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 15/2012. Helsinki.

Keinänen-Toivola, M.M., Ahonen M.H. & Kaunisto, T. 2007. Talousveden laatu Suomessa vuosina 1984-2006. Vesi-instituutin julkaisuja 2. 1. painos. Turku.

Lehtonen, P.O. & Sihvonen, M-L. 2004. Laboratorioalan analyttinen kemia. Opetushallitus. Edita Prima Oy.

MIKES. 2005. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian metrologian opas.

Nablabs Oy. 2016. Alkuaineanalytiikka. Luettu 27.1.2016.
http://www.nablabs.fi/palvelut_alkuaineanalytiikka.php

Näykki, T., Kyröläinen, H., Witick, A., Mäkinen, I., Pehkonen, R. Väisänen, T., Sainio, P. & Luotola, M. 2013. Suomen ympäristökeskus. Ympäristöhallinnon ohjeita 4/2013. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määrittämissuoritukset, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat.

Oy WatMan Ab. 2015. Mitä vesianalyysit kertovat? Luettu 27.11.2015.
<http://www.watman.fi/yksityistaloudet/vesianalyyseista.asp>

Palviainen, M. & Finér, L. 2013. Kunnostusojituksen vaikutus vesistöjen humuskuormitukseen. Luettu 24.1.2016. [PDF]
<file:///C:/Users/Asus1/Downloads/Humuskuormitus%20Palviainen%20Finer.pdf>

Päällysaho, T. 2013. Analyysimenetelmän kehittämisen toimintamalli. Centria ammatti-korkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma.

Rantajärvi, L. 2014. Kaivosten ympäristövaikutuksia tutkitaan. Suomen ympäristökeskus. Ympäristö-lehti 3/2013. Luettu 25.1.2016. Päivitetty 6.2.2014.
[http://www.syke.fi/fi-FI/Julkaisut/Ymparistolehti/2013/Kaivosten_ymparistovaikutuksia_tutkitaan\(28192\)](http://www.syke.fi/fi-FI/Julkaisut/Ymparistolehti/2013/Kaivosten_ymparistovaikutuksia_tutkitaan(28192))

Rüdel, H., Kösters, J. & Schörmann, J. 2011. Guidelines for Chemical Analysis. Determination of the Elemental Content of Environmental Samples using ICP-MS. Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology. Luettu 6.2.2016. [PDF]
http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/en/documents/AE/SOP_ICP-MS_en.pdf

SFS-EN ISO 17294-1:2004. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talusveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 11.5.2015/1352

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus pienten yksiköiden talusveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista 17.5.2001/401

Suomen ympäristökeskus. 2016. Mittausepävarmuusohjelmisto (MUkit). Julkaistu 30.5.2013. Päivitetty 20.1.2016. Luettu 21.2.2016. http://www.syke.fi/fi-fi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepa-varmuusohjelma

Taylor, H. E. 2001. Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry : Practices and Techniques. San Diego : Academic Press.

Terveyden ja hyvinvoinninlaitos. 2015. Talousveden laadunvalvonta. Päivitetty 10.11.2015. Luettu 20.11.2015.
<https://www.thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/talousvesi/talousveden-laadunvalvonta>

Thermo Scientific. 2015. Product Specifications. Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Päivitetty 29.7.2015. [PDF]
<https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-documents/bro/spec/ea/icp-ms/PS-43096-ICP-MS-iCAP-Q-PS43096-EN.pdf>

Thermo Scientific. 2012a. iCAP Q Operating Manual. Revision B – 1288090. Luettu 27.1.2016. [PDF] <http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-support/icap-q/manuals-and-instructions/operators-manuals/1288090-iCAP-Q-Operating-Manual-RevB.pdf>

Thermo Scientific. 2012b. Product Specifications. iCAP Q ICP-MS. Dramatically Different ICP-MS. Päivitetty 3.2.2012. [PDF]
<http://hosmed.fi/wp-content/uploads/2012/10/Product-specification-iCAP-Q.pdf>

Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 23.11.2006/1022

Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta 4.9.2014/713.

Valvira. 2015. Sosiaali- ja terveysministeriön lupa- ja valvontavirasto. Talousvesi. Julkaistu 8.12.2008. Päivitetty 13.5.2015. Luettu 20.11.2015.
<http://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi>

Vesilaki 27.5.2011/587.

Witick, A. 2015. Nablabs Oy. Menettelytapaohjeet J-6-001. Analyysimenetelmien validointi. Päivitetty 13.8.2015.

Ympäristöhallinto. 2015a. Pintavesien tilan seuranta. Julkaistu 13.9.2013. Päivitetty 27.10.2015. Luettu 20.11.2015.
http://www.ymparisto.fi/fi-fi/Vesi/Pintavesien_tila/Pintavesien_tilan_seuranta

Ympäristöhallinto. 2015b. Vesiensuojelu. Julkaistu 13.10.2014. Päivitetty 31.8.2015. Luettu 20.11.2015. <http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu>

Ympäristöhallinto. 2014. Ohjelmat ja strategiat – vesiensuojelu. Julkaistu 21.10.2014. Päivitetty 21.10.2014. Luettu 23.11.2015. [http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Luonto/Pinta_ ja_pohjavedet/Ohjelmat_ ja_strategiat/Ohjelmat_ ja_strategiat__vesiensuojelu\(3527\)](http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Luonto/Pinta_ ja_pohjavedet/Ohjelmat_ ja_strategiat/Ohjelmat_ ja_strategiat__vesiensuojelu(3527))

Ympäristöhallinto. 2013. Ympäristön seuranta. Julkaistu 11.9.2013. Päivitetty 17.9.2013. Luettu 20.11.2015. http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Ympariston_seuranta

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527.

LIITTEET

Liite 1. Referenssimateriaalien pitoisuudet

1(2)

AccuStandardin QC2- sekä LPCS-kantaliuoksesta valmistettujen kontrolliliuosten alkuainepitoisuudet:

kontrolli	kontrolli nro.	pitoisuus µg/l	pitoisuus, Ag µg/l
ICP-MS-QC2-1 LPCS-01-1	1	0,25	0,0625
	2	0,50	0,125
	3	10,0	2,50
	4	25,0	6,25
	5	50,0	12,5
	6	100,0	25,0

NIST SRM 1640A- liuoksen alkuainepitoisuudet:

Element	Mass Concentration ^(b) (µg/L)			<i>k</i>	<i>df</i>
Aluminum	53.0	±	1.8	2.064	24
Antimony	5.105	±	0.046	2.262	9
Arsenic	8.075	±	0.070	1.977	142
Barium	151.80	±	0.83	1.976	151
Beryllium	3.026	±	0.028	2.045	29
Boron	303.1	±	3.1	2.306	8
Cadmium	3.992	±	0.074	2.365	7
Chromium	40.54	±	0.30	2.008	51
Cobalt	20.24	±	0.24	2.365	7
Copper	85.75	±	0.51	2.120	16
Iron	36.8	±	1.8	2.447	6
Lead	12.101	±	0.050	1.965	517
Manganese	40.39	±	0.36	2.160	13
Molybdenum	45.60	±	0.61	2.013	46
Nickel	25.32	±	0.14	2.001	59
Selenium	20.13	±	0.17	2.160	13
Silver	8.081	±	0.046	2.040	31
Strontium	126.03	±	0.91	2.120	16
Thallium	1.619	±	0.016	2.306	8
Uranium	25.35	±	0.27	2.120	16
Vanadium	15.05	±	0.25	2.365	7
Zinc	55.64	±	0.35	1.995	68
Lithium	0.4066	±	0.0094	2.776	4
Rubidium	1.198	±	0.011	1.961	3657

(jatkuu)

VKI-QC LL1- ja LL2-liuosten pitoisuudet:

VKI-QC LL1	Sertifioitu arvo µg/l	VKI-QC LL2	Sertifioitu arvo µg/l
Al	204	Sb	49,1
As	29,1	Ba	112
Cr	19,5	Cd	1,99
Cu	19,6	Co	51,6
Mo	19,3	Fe	205
Ni	19,8	Pb	19,8
V	19,7	Mn	50,0
Zn	49,9	Se	99,1
Sn	19,5	Ag	5,02
		Sr	49,1

Liite 2. QC2-kontrolliliuosten tulokset

1(3)

QC2_0,25 tulokset:

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
Be	0,25	0,26	14	3,5	102,6	2,6
Cd	0,25	0,25	14	6,9	100,9	0,9
Cr	0,25	0,26	14	2,5	103,0	3,0
Co	0,25	0,24	14	5,7	96,30	3,7
Cu	0,25	0,24	14	5,5	97,50	2,5
Pb	0,25	0,22	14	5,9	88,70	11,3
Ni	0,25	0,25	14	4,7	101,4	1,4
Ag	0,25	0,23	14	2,5	90,40	9,6
U	0,25	0,22	14	10,3	86,40	13,6
V	0,25	0,25	14	3,6	100,4	0,4

QC2_0,5 tulokset:

analyytti	lasken. arvo µg/l	tulosten ka µg/l	mittauksia <i>n</i>	RSD %	saanto %	poikkeavuus %
As	0,50	0,51	15	2,6	101,1	1,1
Ba	0,50	0,51	15	4,6	101,3	1,3
Be	0,50	0,51	15	2,8	101,6	1,6
Cd	0,50	0,49	15	6,0	98,00	2,0
Cr	0,50	0,51	15	3,0	101,4	1,4
Co	0,50	0,48	15	3,7	96,60	3,4
Cu	0,50	0,49	15	5,4	97,60	2,4
Pb	0,50	0,45	15	5,9	89,30	10,7
Mn	0,50	0,50	15	2,8	100,7	0,7
Ni	0,50	0,50	15	2,8	100,5	0,5
Se	0,50	0,53	15	6,5	106,2	6,2
Ag	0,50	0,47	15	5,0	94,80	5,2
U	0,50	0,44	15	8,5	87,50	12,5
V	0,50	0,49	15	4,1	98,50	1,5

(jatkuu)

2(3)

QC2_10 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	10,00	10,46	15	4,0	104,6	4,6
As	10,00	9,81	15	1,9	98,10	1,9
Ba	10,00	9,88	15	3,7	98,80	1,2
Be	10,00	9,97	15	2,6	99,70	0,3
Cd	10,00	9,62	15	5,9	96,20	3,8
Cr	10,00	9,89	15	4,6	98,90	1,1
Co	10,00	9,39	15	4,4	93,90	6,1
Cu	10,00	9,45	15	5,2	94,50	5,5
Fe	10,00	9,80	15	4,5	98,00	2,0
Pb	10,00	9,21	15	5,9	92,10	7,9
Mn	10,00	9,97	15	3,4	99,70	0,3
Ni	10,00	9,75	15	3,1	97,50	2,5
Se	10,00	9,47	15	2,6	94,70	5,3
Ag	10,00	9,67	15	6,4	96,70	3,3
U	10,00	8,80	15	8,9	88,00	12,0
V	10,00	9,79	15	4,1	97,90	2,1
Zn	10,00	10,02	15	3,4	100,2	0,2

QC2_25 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	25,00	26,06	15	1,4	104,3	4,3
As	25,00	25,06	15	2,2	100,2	0,2
Ba	25,00	24,81	15	2,4	99,20	0,8
Be	25,00	25,00	15	2,6	100,0	0,0
Cd	25,00	24,28	15	5,0	97,10	2,9
Cr	25,00	25,05	15	3,8	100,2	0,2
Co	25,00	23,81	15	3,9	95,20	4,8
Cu	25,00	23,81	15	5,1	95,20	4,8
Fe	25,00	24,94	15	3,9	99,80	0,2
Pb	25,00	23,52	15	6,8	94,10	5,9
Mn	25,00	25,13	15	2,8	100,5	0,5
Ni	25,00	24,69	15	3,1	98,70	1,3
Se	25,00	24,55	15	2,4	98,20	1,8
Ag	25,00	24,29	15	3,7	97,20	2,8
U	25,00	23,53	15	9,7	94,10	5,9
V	25,00	24,78	15	2,1	99,10	0,9
Zn	25,00	25,43	15	2,2	101,7	1,7

(jatkuu)

3(3)

QC2_50 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	n	%	%	%
Al	50,00	52,19	15	3,0	104,4	4,4
As	50,00	49,87	15	2,3	99,70	0,3
Ba	50,00	49,57	15	2,8	99,10	0,9
Be	50,00	49,44	15	2,6	98,90	1,1
Cd	50,00	48,84	15	5,6	97,70	2,3
Cr	50,00	50,19	15	4,2	100,4	0,4
Co	50,00	47,73	15	4,1	95,50	4,5
Cu	50,00	47,73	15	5,6	95,50	4,5
Fe	50,00	50,41	15	5,2	100,8	0,8
Pb	50,00	49,39	15	6,1	98,80	1,2
Mn	50,00	50,12	15	3,7	100,2	0,2
Ni	50,00	49,60	15	4,1	99,20	0,8
Se	50,00	49,44	15	2,0	98,90	1,1
Ag	50,00	49,44	15	1,6	98,90	1,1
U	50,00	48,35	15	10,1	96,70	3,3
V	50,00	49,41	15	3,2	98,80	1,2
Zn	50,00	50,19	15	2,1	100,4	0,4

QC2_100 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	n	%	%	%
Al	100,00	104,83	15	2,2	104,8	4,8
As	100,00	100,69	15	1,8	100,7	0,7
Ba	100,00	102,23	15	2,8	102,2	0,8
Be	100,00	99,40	15	2,4	99,40	0,6
Cd	100,00	98,69	15	3,7	98,70	2,9
Cr	100,00	104,88	15	3,6	104,9	4,9
Co	100,00	104,79	15	4,1	104,8	4,8
Cu	100,00	104,79	15	3,8	104,8	4,8
Fe	100,00	108,58	15	5,6	108,6	0,2
Pb	100,00	103,46	15	3,9	103,5	5,9
Mn	100,00	100,01	15	2,9	100,0	0,0
Ni	100,00	97,37	15	3,8	97,40	1,3
Se	100,00	101,31	15	1,9	101,3	1,8
Ag	100,00	100,81	15	2,9	100,8	2,8
U	100,00	100,90	15	6,2	100,9	5,9
V	100,00	98,33	15	2,8	98,30	0,9
Zn	100,00	100,54	15	2,5	100,5	0,5

Liite 3. LPCS-kontrolliliuosten tulokset

1(3)

LPCS_0,25 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Be	0,25	0,26	14	2,7	103,4	3,4
Cd	0,25	0,25	14	4,3	100,6	0,6
Cr	0,25	0,25	14	3,6	101,7	1,7
Co	0,25	0,25	14	3,8	98,6	1,4
Cu	0,25	0,25	14	5,7	99,3	0,7
Pb	0,25	0,23	14	3,7	90,1	9,9
Ni	0,25	0,26	14	6,4	102,0	2,0
Ag	0,063	0,04	14	11,2	70,80	29,2
Sr	0,25	0,26	14	3,7	103,2	3,2
V	0,25	0,26	14	5,0	102,2	2,2
Ti	0,25	0,29	14	10,8	114,1	14,1

LPCS_0,5 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
As	0,50	0,53	15	3,0	106,1	6,1
Ba	0,50	0,52	15	3,9	103,6	3,6
Be	0,50	0,52	15	2,3	104,6	4,6
B	0,50	0,52	15	4,6	105,0	5,0
Cd	0,50	0,51	15	7,2	101,3	1,3
Cr	0,50	0,51	15	1,6	102,2	2,2
Co	0,50	0,49	15	3,7	98,30	1,7
Cu	0,50	0,50	15	4,2	100,1	0,1
Pb	0,50	0,45	15	5,9	91,0	9,0
Mn	0,50	0,52	15	2,4	104,8	4,8
Ni	0,50	0,51	15	2,8	102,5	2,5
Se	0,50	0,54	15	3,8	107,1	7,1
Ag	0,13	0,11	15	5,8	89,80	10,2
Sr	0,50	0,52	15	3,7	104,5	4,5
V	0,50	0,52	15	3,6	103,1	3,1
Li	0,50	0,52	15	3,8	104,6	4,6
Ti	0,5	0,53	15	14,5	105,4	5,4

(jatkuu)

2(3)

LPCS_10 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	10,00	10,27	15	4,7	102,7	2,7
As	10,00	10,20	15	2,7	102,0	2,0
Ba	10,00	10,09	15	3,3	100,9	0,9
Be	10,00	10,22	15	4,1	102,2	2,2
B	10,00	10,31	15	3,2	103,1	3,1
Cd	10,00	9,93	15	5,3	99,30	0,7
Cr	10,00	9,84	15	4,2	98,40	1,6
Co	10,00	9,68	15	3,8	96,80	3,2
Cu	10,00	9,79	15	6,0	97,90	2,1
Fe	10,00	9,74	15	4,1	97,40	2,6
Pb	10,00	9,33	15	5,6	93,30	6,7
Mn	10,00	10,28	15	3,6	102,8	2,8
Ni	10,00	10,03	15	3,6	100,3	0,3
Se	10,00	9,85	15	2,6	98,50	1,5
Ag	2,50	2,48	15	6,1	99,10	0,9
Sr	10,00	10,17	15	1,9	101,7	1,7
V	10,00	10,12	15	3,1	101,2	1,2
Zn	10,00	10,16	15	3,4	101,6	1,6
Li	10,00	10,14	15	3,6	101,4	1,4
Ti	10,00	9,99	15	2,4	99,90	0,1

LPCS_25 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	25,00	25,78	15	2,7	103,1	3,1
As	25,00	25,87	15	2,7	103,5	3,5
Ba	25,00	25,50	15	3,1	102,0	2,0
Be	25,00	25,53	15	2,5	102,1	2,1
B	25,00	26,00	15	2,4	104,0	4,0
Cd	25,00	25,08	15	5,0	100,3	0,3
Cr	25,00	24,89	15	3,6	99,60	0,4
Co	25,00	24,54	15	3,2	98,20	1,8
Cu	25,00	24,71	15	5,4	98,80	1,2
Fe	25,00	24,87	15	5,0	99,50	0,5
Pb	25,00	24,05	15	3,9	96,20	3,8
Mn	25,00	25,83	15	2,7	103,3	3,3
Ni	25,00	25,33	15	2,9	101,3	1,3
Se	25,00	25,16	15	2,2	100,6	0,6
Ag	6,25	6,22	15	4,8	99,60	0,4
Sr	25,00	25,55	15	1,9	102,2	2,2
V	25,00	25,40	15	2,9	101,6	1,6
Zn	25,00	25,97	15	2,9	103,9	3,9
Li	25,00	25,38	15	3,5	101,5	1,5
Ti	25,00	25,23	15	3,9	100,9	0,9

(jatkuu)

3(3)

LPCS_50 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	50,00	51,35	15	2,8	102,7	2,7
As	50,00	51,61	15	1,9	103,2	3,2
Ba	50,00	50,55	15	4,4	101,1	1,1
Be	50,00	51,06	15	4,6	102,1	2,1
B	50,00	51,59	15	4,8	103,2	3,2
Cd	50,00	49,94	15	5,0	99,90	0,1
Cr	50,00	49,66	15	3,2	99,30	0,7
Co	50,00	48,70	15	3,4	97,40	2,6
Cu	50,00	49,16	15	4,9	98,30	1,7
Fe	50,00	49,73	15	4,6	99,50	0,5
Pb	50,00	48,99	15	4,9	98,00	2,0
Mn	50,00	51,48	15	3,3	103,0	3,0
Ni	50,00	50,14	15	2,9	100,3	0,3
Se	50,00	51,15	15	2,1	102,3	2,3
Ag	12,50	12,43	15	4,9	99,40	0,6
Sr	50,00	50,99	15	1,5	102,0	2,0
V	50,00	50,57	15	3,4	101,1	1,1
Zn	50,00	51,13	15	2,4	102,3	2,3
Li	50,00	50,81	15	5,2	101,6	1,6
Ti	50,00	50,81	15	3,0	101,6	1,6

LPCS_100 tulokset:

analyytti	lasken. arvo	tulosten ka	mittauksia	RSD	saanto	poikkeavuus
	µg/l	µg/l	<i>n</i>	%	%	%
Al	100,00	101,31	15	1,8	101,3	1,3
As	100,00	102,80	15	3,2	102,8	2,8
Ba	100,00	100,33	15	2,9	100,3	0,3
Be	100,00	101,16	15	3,5	101,2	1,2
B	100,00	101,85	15	3,2	101,9	1,9
Cd	100,00	98,54	15	5,5	98,50	1,5
Cr	100,00	103,82	15	3,8	103,8	3,8
Co	100,00	105,94	15	5,9	105,9	5,9
Cu	100,00	101,32	15	5,4	101,3	1,3
Fe	100,00	106,47	15	6,2	106,5	6,5
Pb	100,00	101,73	15	4,4	101,7	1,7
Mn	100,00	103,94	15	4,1	103,9	3,9
Ni	100,00	99,64	15	4,2	99,60	0,4
Se	100,00	103,48	15	3,6	103,50	3,5
Ag	25,00	24,34	15	5,0	97,40	2,6
Sr	100,00	101,09	15	1,6	101,1	1,1
V	100,00	103,21	15	6,7	103,2	3,2
Zn	100,00	101,02	15	2,3	101,0	1,0
Li	100,00	100,33	15	4,6	100,3	0,3
Ti	100	101,40	15	2,9	101,4	1,4