

ARSEENIN MÄÄRITTÄMINEN MAANÄYTTEISTÄ
AAS-HYDRIDIMENETELMÄLLÄ

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikan suuntautumisvaihtoehto
Opinnäytetyö
Kesäkuu 2006
Tuomas Aholainen

Lahden ammattikorkeakoulu
Tekniikan laitos
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

AHOLAINEN TUOMAS: Arseenin määrittäminen maanäytteistä AAS-
hydridimenetelmällä

Ympäristötekniikan opinnäytetyö, 37 sivua, 15 liitesivua

Kesäkuu 2006

TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä käsitellään arseenin ja sen hapetusasteiden, As(+III) ja As(+V), määrittämistä maanäytteistä atomiabsorptiospektrometrian erikoismenetelmällä, hydridimenetelmällä. Työ on toteutettu yhteistyössä Lahden ammattikorkeakoulun tekniikan laitoksen ja Helsingin yliopiston ympäristöekologian laitoksen kanssa. Tutkimukset on tehty Lahden tiede- ja yrityspuistossa keväällä 2006.

Työn tarkoituksena ei ainoastaan ole mitata maanäytteiden arseenipitoisuuksia, vaan syventyä yleisesti atomiabsorptiospektrometriaan ja hydridimenetelmään sekä testata ja kehittää hydridimenetelmää arseenin ja sen eri hapetusasteiden määrittämiseksi eri artikkeleiden ja ohjeiden pohjalta.

Atomiabsorptiospektrometria on hyvin pienten pitoisuuksien määrittämiseen käytettävä analyysimenetelmä, joka perustuu atomien kykyyn absorboida valoa, jonka aallonpituus on kullekin alkuaineelle ominainen. Tämän aallonpituuden vaimeneminen on verrannollinen tutkittavan aineen pitoisuuteen näytteessä.

Hydridit ovat metallien ja vedyn muodostamia kemiallisia yhdisteitä. Hydridimenetelmässä arseeni erotetaan maamatriisistaan ja sopivissa olosuhteissa se saadaan reagoimaan vedyn kanssa, jolloin muodostuu arseenihydridiä, AsH_3 . Kaasumainen arseenihydridi johdetaan kantokaasun avulla kuumennettuun lasiputkeen, jossa se lämpöhajoamisen johdosta atomisoituu. Atomiabsorptiospektrometri mittaa atomaarisen arseenin absorbanssin, jonka avulla näytteen arseenipitoisuus voidaan laskea.

Työssä mitataan entiseltä puunkyllästämöalueelta otetuista viidestä maanäytteestä kokonaisarseeni- ja As(+III)-pitoisuudet. Tämä on erityisen tärkeää ympäristöanalytiikassa, sillä kolmenarvoinen arseeni on monta kertaa viidenarvoista myrkyllisempää.

Työn tulosten perusteella lähes kaikki näytteiden sisältämä arseeni on hapetusasteella viisi. Yhden näytteen arseenipitoisuus ylittää raja-arvon 50 mg/kg. Tämän työn mittaustulokset poikkeavat muilla analyysimenetelmillä saaduista tuloksista. Syynä voi olla toistuva yksittäinen virhe tai monen tekijän aiheuttama vääristymä.

Avainsanat: arseeni, atomiabsorptiospektrometria, hydridimenetelmä, hapetusaste

Lahti University of Applied Sciences
Faculty of Technology
Degree Program of Environmental Technology

AHOLAINEN TUOMAS: Determination of arsenic in contaminated soil samples by
hydride generation atomic absorption spectrometry

Bachelor's Thesis in Environmental technology, 37 pages, 15 appendices.

June 2006

ABSTRACT

This bachelor's thesis is about determination of arsenic and its oxidation states, As(+III) and As(+V), in contaminated soil samples by hydride generation atomic absorption spectrometry, which is a special method for atomic absorption spectrometry. The work was carried out in association with the Faculty of Technology of the Lahti University of Applied Sciences and the Department of Ecological and Environmental Sciences of the University of Helsinki. The research was done at Lahti Science and Business Park in spring 2006.

The objective of this work was not only to measure arsenic concentrations in contaminated soil samples, but to go into hydride generation atomic absorption spectrometry in detail and experiment and develop a hydride generation method for the determination of arsenic and its different oxidation states based on several articles and instructions.

Atomic absorption spectrometry (AAS) is an analysis method used to measure very small concentrations. AAS is based on atoms ability to absorb light, whose wavelength is characteristic for each element.

Hydrides are chemical compounds formed by metals and hydrogen. In the hydride generation method arsine is separated from its matrix and in suitable conditions it reacts with hydrogen forming arsenic hydride, AsH_3 . Gaseous arsenic hydride is swept to a heated glass tube by a stream of a carrier gas, where it is atomised due to thermal decomposing. Atomic absorption spectrometer measures the absorbance of atomic arsenic, from which the sample's arsenic concentration can be calculated.

In the measurements of this work the total arsenic and As(+III) concentrations were estimated from five samples taken at a former wood impregnation mill. This is especially important in environmental analysis, because As(+III) is many times more toxic than As(+V).

According to the results of this work, almost all arsenic within the samples has an oxidation state of five. The official limit for arsenic, 50 mg/kg in soil, was exceeded in one sample. The results of this work differ from the results, which were obtained by using other analytical methods on the same samples. The reason for that can be a single recurring error or a distortion caused by multiple factors.

Keywords: arsenic, hydride generation atomic absorption spectrometry, oxidation state

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 ATOMISPEKTROMETRIAN TEORIAA	2
2.1 Historia	2
2.2 Sähkömagneettinen säteily	3
2.3 Energian emittoituminen ja absorboituminen	3
2.4 Lambert-Beerin laki	5
3 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA, AAS	6
3.1 Valolähteet	7
3.2 Taustankorjaustekniikka	8
3.3 Monokromaattori	8
3.4 Detektori	9
4 ARSEENIN MITTAAMINEN HYDRIDIMENETELMÄLLÄ	9
4.1 Arseenin ominaisuudet	9
4.2 Hydridimenetelmä	10
4.3 Hydridin muodostumisen kemiaa	11
4.4 Arseenin hapetuslukujen +III ja +V määrittäminen	12
4.5 Häiriöt arseenin hydridimittauksissa	13
5 MITTAUSTA VALMISTELEVAT TOIMENPITEET	14
5.1 Välineet, laitteet ja reagenssit	14
5.1.1 Välineet	14
5.1.2 Laitteet	15
5.1.3 Reagenssit	15
5.2 Nollaliuos	16
5.3 Natriumborohydridiliuos	16
5.4 Esipelkistin	16
5.5 Standardiliuokset	16
5.6 Laadunvalvontanäytteet	17
5.7 Näytteiden valmistus maanäytteistä	17

5.8 Uuttomenetelmän vaikutus mittaustulokseen	18
6 HYDRIDIMITTAUKSEN ALKUVALMISTELUT	19
6.1 Letkulinjat	19
6.2 Kaasut ja liekki	20
6.3 Menetelmän rakentaminen	21
6.4 Hydridimittaus	26
6.5 Lopetustoimenpiteet	28
7 TYÖN TULOKSET	28
7.1 Kuiva-ainepitoisuudet	28
7.2 Näytteiden kokonaisarseenipitoisuudet	29
7.3 Näytteiden As(+III)–pitoisuudet	30
7.4 Näytteiden As(+V)–pitoisuudet	30
7.5 Vertailu muilla laitteistoilla saatuihin mittaustuloksiin	31
8 TULOSTEN TARKASTELU JA ARVIOINTI	31
8.1 Eri uuttomenetelmät	31
8.2 Standardikuvaajat	31
8.3 Laadunvalvontanäytteet	32
8.4 Kokonaisarseenimääritykset	33
8.5 As(+III)–määritykset	34
9 YHTEENVETO	35
LÄHTEET	36
LIITTEET	38

1 JOHDANTO

Arseeni tunnetaan myrkyllisenä ja syöpää aiheuttavana alkuaineena, joka ihmiskehoon joutuessaan kerääntyy mm. maksaan, luustoon, ihoon, hiuksiin ja kynsiin. Siksi riskialttiiden alueiden arseenipitoisuudet tulisi tuntea hyvin erityisesti pohjavesialueilla, sillä monet arseeniyhdisteet ovat vesiliukoisia. Kolmenarvoinen arseeni, As(+III), on myrkyllisempää kuin viidenarvoinen As(+V), mistä seuraa, että on tärkeää myös tietää, miten ympäristössä havaittu arseeni on jakaantunut eri hapetuslukujen kesken.

Nykypäivänä arseenin analysointi voidaan tehdä monella eri analyysimenetelmällä, joista yleisimpiä ovat induktiivisesti kytkettyyn plasmaemissiospektrometriaan (ICP), röntgenfluoresenssispektrometriaan (XRF) ja atomiabsorptiospektrometriaan (AAS) liittyvät menetelmät. Menetelmän valinta riippuu pääosin käytettävistä resursseista, näytetyypistä, analyysin käyttötarkoituksesta ja arseenin pitoisuustasosta. Tässä työssä käsitellään yhtä atomiabsorptiospektrometrian erikoismenetelmää, hydridimenetelmää.

Työssä määritetään vanhalta puunkyllästä Hartolasta otetuista maanäytteistä kokonaisarseenipitoisuuksien lisäksi arseenin hapetusasteiden As(+III)- ja As(+V)-pitoisuudet. Lisäksi työssä tutkitaan eri hydridimittausmenetelmien ja -variaatioiden vaikutuksia ja pyritään kehittämään metodia arseenin ja sen eri hapetusasteiden rutiininomaiseksi määrittämiseksi maanäytteistä.

Arseenimääritysten lisäksi tässä työssä käydään läpi atomiabsorptiospektrometrian (AAS) teoriaa ja tutustutaan AAS-laitteistoon. Erityinen painoarvo on hydridimenetelmällä, jota käsitellään yksityiskohtaisesti. Hydridilaitteiston rakenteen ja hydridimenetelmän teorian lisäksi arseenin hydridimittausta edeltävät toimenpiteet selvitetään tarkasti.

Tämä opinnäytetyö on tehty yhteistyössä Lahden ammattikorkeakoulun tekniikan laitoksen ja Helsingin yliopiston ympäristöekologian laitoksen kanssa maaliskuusta–toukokuussa vuonna 2006. Mittaukset on suoritettu Lahden tiede- ja yrityspuistossa Aqualab-projektin alaisuudessa käyttäen Thermo Electron Corporationin atomiabsorptiospektrometriä ja siihen liitettyä hydridilaitteistoa.

2 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIAN TEORIAA

2.1 Historia

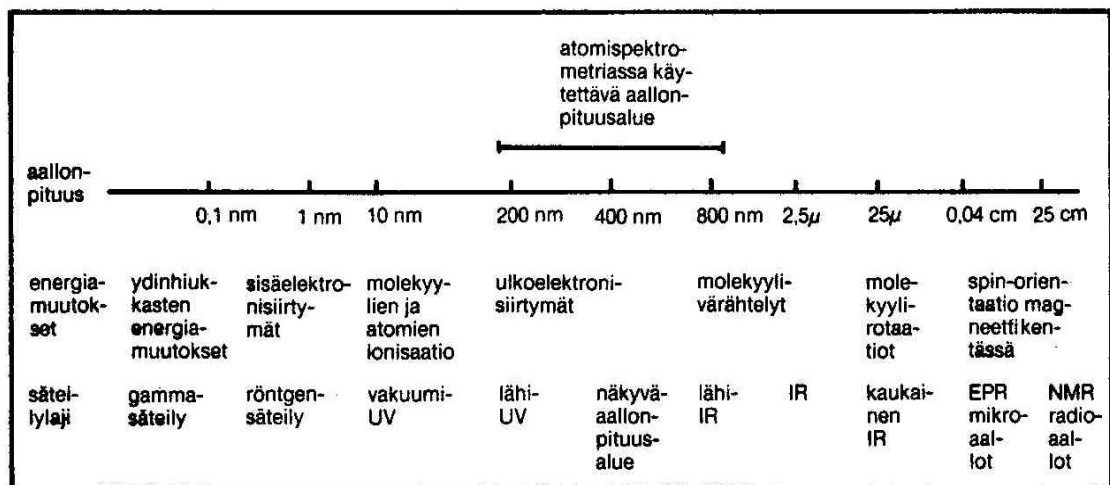
Spektroskopian alkuna voidaan pitää Isaac Newtonin havaintoa vuodelta 1740, kun hän huomasi valkoisen valon hajoavan prismassa erivärisiksi säteiksi. Ensimmäinen diffraktiohila kehitettiin vuonna 1786 Rittenhousen toimesta. Vuonna 1815 Fraunhofer onnistui ensimmäisenä mittaamaan aallonpituuksia valon taittumisen sijaan. Vuonna 1823 Hersel ja vuonna 1825 Talbot keksivät atomiemission laittaessaan eri alkuaineita liekkiin. Vuonna 1835 Wheatstone teki johtopäätöksen, että kaikki metallit voitiin erotella toisistaan niiden lähettämän emissioaallonpituuden perusteella.

Myöhemmin 1800-luvulla mm. Kirchhoff, Bunsen, Ångström, Rowland, Michelson ja Balmer tutkivat auringon koostumusta sen lähettämien emissioaallonpituuksien perusteella. Kirchhoff totesi, että aine absorboi valoa samalla aallonpituudella, jolla se emittoi valoa. Kirchhoff ja Bunsen rakensivat vuonna 1859 ensimmäisen spektroskoopin, jonka avulla voitiin tutkia niin pieniä alkuainepitoisuuksia, ettei niitä oltu siihen mennessä voitu edes havaita. Tähtitieteilijät ja kemistit huomasivat heti uuden laitteen tuomat mahdollisuudet. Viiden seuraavan vuoden kuluessa löydettiin neljä uutta alkuainetta, mm lyijy.

1955 Walsh julkaisi kirjoitelmansa, jossa hän käsitteli atomiabsorption käyttämistä analyttisenä menetelmänä. Vaikka kiinnostus atomiabsorptiospektrometriaa kohtaan kasvoi, saatiin laitteistot ja sovellukset kaupalliseen käyttöön vasta lähes kymmenen vuotta myöhemmin. 1960-luvulta lähtien laitteistot ovat yleistyneet ja niiden kehitys on ollut nopeaa. Atomiabsorptiossa tärkeimpiä kehitysaskelaita ovat olleet dityppioksidin käyttöönotto kantajakaasuna ja liekitön atomisaatio. (Lajunen 1986, 9-12; Ma & Gonzalez, 2000.)

2.2 Sähkömagneettinen säteily

Sähkömagneettinen säteily on aaltoliikettä, jolla on sekä aaltoluonne että hiukkasluonne. Sähkömagneettinen säteily koostuu ”pienistä energiapaketeista” eli kvanteista. Niillä on tietty valon aallonpituuden mukaan määräytyvä energia. Sähkömagneettisen säteilyn energiakvanttia nimitetään fotoniksi. Sähkömagneettinen säteily koostuu fotonivirrasta, ja kukin fotoni värähtelee taajuudella ν ja sisältää energian $h\nu$. Energian voimakkuus on kääntäen verrannollinen aallonpituuteen. $E = h\nu = hc/\lambda$, jossa h on Planckin vakio $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, ν on säteilyn taajuus, λ on säteilyn aallonpituus ja c on valonnopeus tyhjiössä. Fotonien määrä valoallossa kuvaa koko aallon kirkkautta, kun taas yhden yksittäisen fotonin energia riippuu aallon taajuudesta. Säteilyn aallonpituusalue ulottuu kosmisesta säteilystä (10^{-14} m) radioaaltoihin (10^2 m). (Lajunen 1986, 18-21; Jaarinen & Niiranen 2005, 46.)



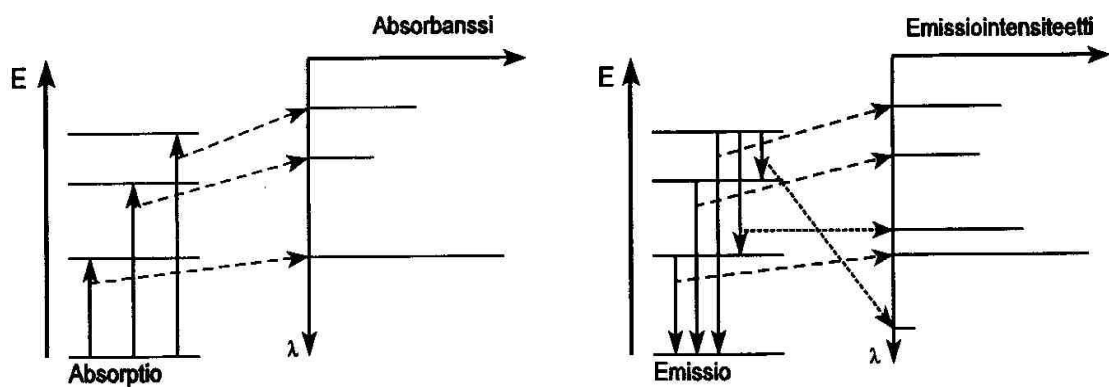
KUVA 1. Sähkömagneettisen säteilyn aallonpituusalue ja atomispektrometriassa käytettävä aallonpituusalue (Lajunen 1986, 18).

2.3 Absorboituminen ja emittoituminen

Kvanttiteorian mukaan elektronit sijaitsevat atomeissa ja ioneissa tietyillä energiatasoilla. Jokaisella alkuaineella on ominainen energiakaavio, joka määräytyy alkuaineen atomin elektroniverhon rakenteen mukaan. Atomi on perustilassaan silloin, kun sen kaikki elektronit ovat alimmilla energiatasoilla. Saadessaan sopivasti energiaa elektroni siirtyy korkeammalle energiatasolle eli virittyy. Valon absorptiossa tämän

sopivan energiamäärän tuo fotonin, joka itse häviää. Jotta valon absorptio on mahdollinen, täytyy fotonin energian olla yhtä suuri kuin energiatilojen, ts. atomiorbitaalien, välinen energiaero. Täten atomit voivat absorboida vain tietyn kokoisia valokvantteja eli vain tietyn taajuista valoa.

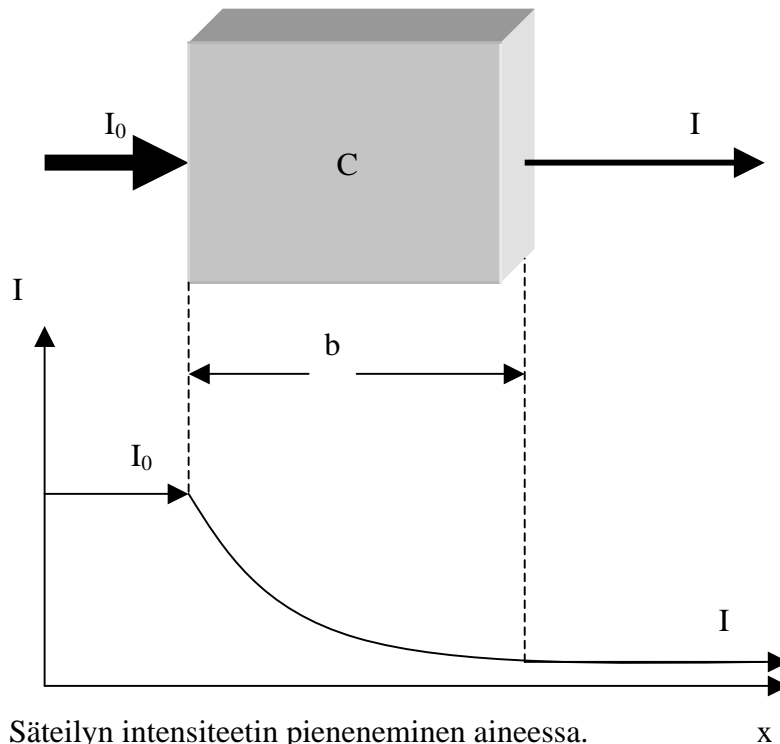
Absorption jälkeinen virittynyt tila on pysymätön ja atomi pyrkii heti (noin 10^{-8} s) palaamaan takaisin perustilaansa. Tehdessään sen atomi luovuttaa ylimääräisen energiansa emittoimalla fotonin. Sen energia ja aallonpituus määräytyvät niiden orbitaalien energiaeron perusteella, joiden välillä elektroni siirtyy. Absorboituminen ja emittoituminen tapahtuu atomeissa kapeilla aallonpituusalueilla, jotka määräytyvät orbitaalien välisten energiaerojen mukaan. Siksi atomien spektrit ovat viivaspektrejä. (Lajunen 1986, 18-19; Jaarinen & Niiranen 2005, 48-49.)



KUVA 2. Atomien absorptio ja emissio sekä spektrien synty (Jaarinen & Niiranen 2005, 50).

2.4 Lambert-Beerin laki

Säteilyn läpäisessä ainetta sen intensiteetti pienenee. Pienenemiseen vaikuttavat säteilyn aallonpituus sekä aineen konsentraatio ja paksuus.



KUVA 3. Säteilyn intensiteetin pieneminen aineessa.

C = aineen konsentraatio (mol/l tai M)

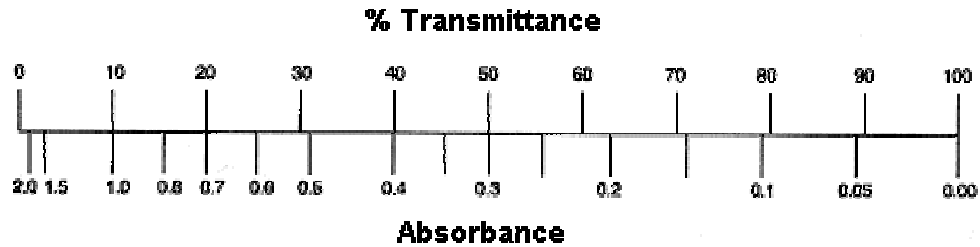
b = säteilyn aineessa kulkema matka (cm)

I_0 = näytteeseen tulevan säteilyn intensiteetti (λ)

I = näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti (λ)

Lyhyen matkan (dx) kuljettuaan säteilyn intensiteetti on pienentynyt määrällä dI , josta saadaan $dI = \epsilon C I dx$, jossa ϵ on jokaiselle aineelle ominainen molaarinen absorptiokerroin. Tästä integroimalla saadaan $I = I_0 e^{-\epsilon C x}$ ja edelleen $\ln(I_0 / I) = \epsilon C b$.

Spektrometrit mittaavat näytteeseen tulevan ja näytteen läpäisseen säteilyn voimakkuuksien suhdetta. Näytteen läpäisseen säteilyn osuutta kutsutaan transmittanssiksi: $T = I / I_0$. Tällä on absorbanssin kanssa logaritminen yhteys: $A = -\log T = -\log(I / I_0)$. Merkitsemällä $A = \log(I_0 / I)$ saadaan Lambert-Beerin laki: $A = \epsilon C b$. (Jaarinen & Niiranen 2005, 51-52.)



KUVA 5. Transmittanssin ja absorbanssin välinen yhteys (School of Science and Mathematics).

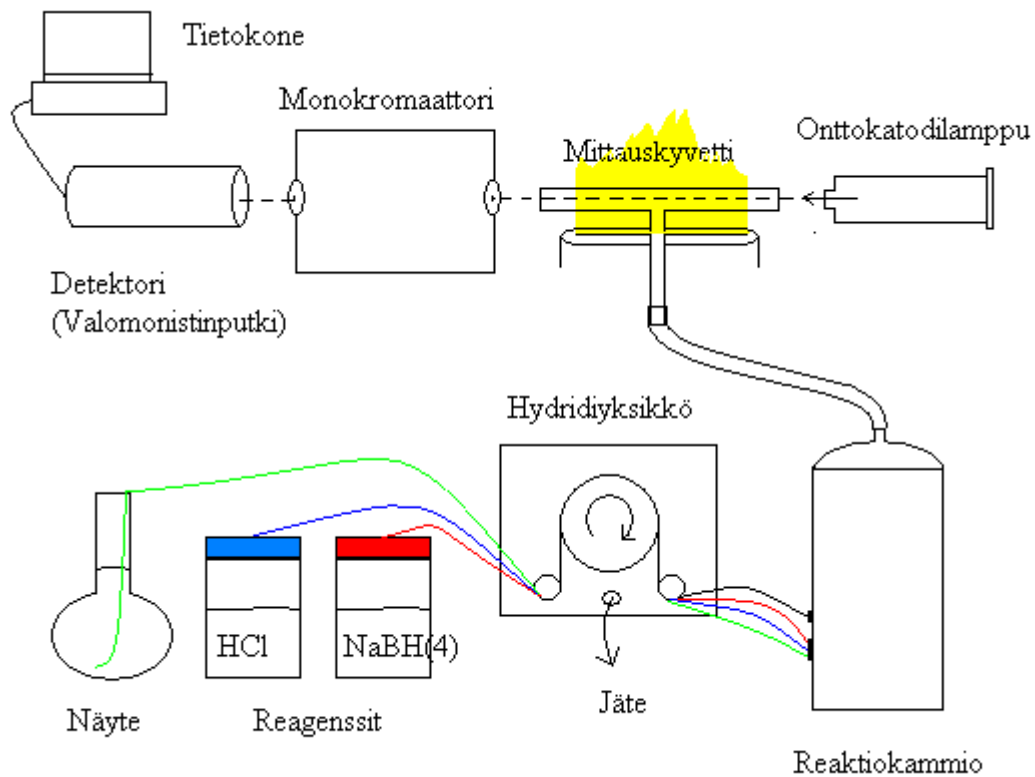
3 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA, AAS

Atomiabsorptiospektrometriaa käytetään alkuainemäärittäyksiin ja se on käytetty atomispektrometrian laji. Tekniikalla havaitaan ainoastaan atomit, joten yhdisteet on hajotettava atomimuotoon. Alkuaineen on absorboitava välillä 190...900 nm, jotta se voitaisiin analysoida atomiabsorptiospektrometrillä. Alhaisin mitattava aallonpituus on 193,7 nm (As) ja korkein 852,1 nm (Ce). Rajat johtuvat detektorina toimivan valomonistinputken rajallisesta spektraalisesta herkkyydestä. Alueen ulkopuolelle jäävät mm. halogeenit ja rikki, sen sijaan kaikki metallit ovat analysoitavissa atomiabsorptiospektrometrillä.

Alkuaine	Liekki-AA	Hg-hydriidi	Grafiitti-uuni	ICP-emissio	ICP-MS	Alkuaine	Liekki-AA	Hg-hydriidi	Grafiitti-uuni	ICP-emissio	ICP-MS
Ag	1.5		0.02	0.9	0.003	Mo	45		0.08	3	0.003
Al	45		0.1	3	0.006	Na	0.3		0.02	3	0.003 ^a
As	150	0.03	0.2	50	0.006	Nb	1500			10	0.0009
Au	9		0.15	8	0.001	Nd	1500			2	0.002
B	1000		20	0.8	0.09	Ni	6		0.3	5	0.005
Ba	15		0.35	0.09	0.002	Os	120			6	
Be	1.5		0.008	0.08	0.01	P	75000		130	30	0.3
Bi	30	0.03	0.25	30	0.0005	Pb	15		0.06	10	0.001
Br				0.2		Pd	30		0.8	3	0.003
C				75	150.	Pr	7500			2	< 0.0005
Ca	1.5		0.01	0.02	0.05 ^a	Pt	60		2.0	10	0.002
Cd	0.8		0.008	1	0.003	Rb	3		0.03	30	0.003
Ce				5	0.0004	Re	750			5	0.0006
Cl					10	Rh	6			5	0.0008
Co	9		0.15	1	0.0009	Ru	100		1.0	6	0.002
Cr	3		0.03	2	0.02	S				30	70.
Cs	15				0.0005	Sb	45	0.15	0.15	10	0.001
Cu	1.5		0.1	0.4	0.003	Sc	30			0.2	0.02
Dy	50			2	0.001	Se	100	0.03	0.3	50	0.06
Er	60			1	0.0008	Si	90		1.0	3	0.7
Eu	30			0.2	0.0007	Sm	3000			2	0.001
F					10000	Sn	150		0.2	60	0.002
Fe	5		0.1	2	0.005 ^a	Sr	3		0.025	0.03	0.0008
Ga	75			4	0.001	Ta	1500			10	0.0006
Gd	1800			0.9	0.002	Tb	900			2	< 0.0005
Ge	300			20	0.003	Tc	30	0.03	0.4	10	0.01
Hf	300			4	0.0006	Th					< 0.0005
Hg	300	0.009	0.6	1	0.004	Ti	75		0.35	0.4	0.006
Ho	60			0.4	< 0.0005	Tl	15		0.15	30	0.0005
I					0.008	Tm	15			0.6	< 0.0005
In	30			9	< 0.0005	U	15000			15	< 0.0005
Ir	900			5	0.0006	V	60		0.1	0.5	0.002
K	3		0.008	20	0.015 ^a	W	1500			8	0.001
La	3000			1	0.0005	Y	75			0.3	0.0009
Li	0.8		0.06	0.3	0.0001 ^a	Yb	8			0.3	0.001
Lu	1000			0.2	< 0.0005	Zn	1.5		0.1	1	0.003
Mg	0.15			0.07	0.007	Zr	450			0.7	0.004
Mn	1.5		0.035	0.4	0.002						

KUVA 6. Atomispektrometrialla määritettävissä olevat alkuaineet ja niiden toteamisrajat (Jaarinen & Niiranen 2005, 69).

Atomiabsorptiotekniikka jaetaan ryhmiin sen mukaan, miten aine saadaan atomimuotoon. Yleisin tekniikoista on liekkitekniikka, jossa näyteliuos muunnetaan ensin aerosoliksi ja tämä näytesumu yhdessä kaasuseoksen kanssa johdetaan liekkiin, jossa atomisoituminen tapahtuu. Grafiittiuunitekniikassa näyte atomisoidaan pienessä grafiittiputkessa sähkövirran avulla. Näiden yleismenetelmien ohella käytössä on myös erikoismenetelmiä, kuten kylmähöyrymenetelmä ja hydridimenetelmä, jota tässä työssä käytetään. (Lajunen 1986, 49, 55, 70; Jaarinen & Niiranen 2005, 69-70.)



KUVA 7. AAS-hydridilaitteiston rakenne.

3.1 Valolähteet

Atomiabsorptiospektrometrin valolähteenä käytetään onttokatodilamppua. Arsenia määritetään säteilyttämällä sitä valolla, jonka aallonpituutta perustilassa olevat arseniatomit voivat absorboida. Tämä onnistuu käyttämällä arseenimittauksiin soveltuvaa lamppua, jossa katodina on arseni. Lampun täyttökaasuna on argonia tai neonia, jota ionisoidaan lampun läpi kulkevalla sähkövirralla. Ionit lentävät katodille, jossa ne irrottavat arseenin atomeja ja virittävät ne korkeammalle elektronitilalle. Tilan

purkautuessa atomit emittoivat niille tyypillistä valoa (193,7 ja 197,2 nm), jota arseeniatomit lasikyvetissä absorboivat. (Jaarinen & Niiranen 2005, 72.)

3.2 Taustankorjaustekniikka

Kaikissa AAS-tekniikoissa esiintyy mittauksia häiritsevää taustan absorptiota. Tämä johtuu valotielle joutuneista hiukkasista ja molekyyli muodossa olevista aineista, jotka absorboivat aineen mittausaallonpituudella. Tämä taustan absorptio täytyy vähentää kokonaisabsorptiosta, jotta saadaan tulos, joka vastaa atomiabsorptiota. Yleisin keino taustan korjaamiseen on käyttää deuterium-lamppua, jolloin nähdään vain taustan aiheuttama absorptio. AA-spektrometri mittaa vuoron perään arseenilampulla ja deuterium-lampulla ja laskee näiden erotuksen automaattisesti, jolloin tulokseksi saadaan atomiabsorptio. (Jaarinen & Niiranen 2005, 81.)

3.3 Monokromaattori

Monokromaattorin tehtävänä on erotella kaikkia aallonpituuksia sisältävästä säteilystä haluttu aallonpituus. Se koostuu kahdesta raosta ja hilasta. Arseeni emittoi säteilyä aallonpituuksilla 193,7 nm ja 197,2 nm. Tässä työssä valittiin aallonpituus 197,2 nm. Emissio ohjataan sisäänmenoraosta monokromaattoriin ja siellä edelleen peilien kautta hilalle. Hila erottelee säteen eri aallonpituudet toisistaan ja hilan asennolla määrätään aallonpituus, joka osuu monokromaattorin ulostulorakoon. Hilan urien lukumäärä ja monokromaattorin rakojen leveys määräävät laitteen resoluution, eli kyvyn erotella eri aallonpituuksia.

Alkuaineiden absorptiospektrit ovat hyvin kapeita (0,001 nm) viivaspektrejä, jotka ovat pienempiä kuin parhaiden laitteiden spektraalinen raonleveys. Tämä ei kuitenkaan ole ongelma, sillä emissioviivat ovat niin kaukana toisistaan, että haluttu viiva voidaan valita monokromaattorilla. (Lajunen 1986, 47; Jaarinen & Niiranen 2005, 57.)

3.4 Detektori

Nykyisissä AAS-laitteissa detektorina toimii valomonistinputki. Sen tehtävänä on muuttaa valo sähkösignaaliksi, joka on suoraan verrannollinen valointensiteettiin. Putken sisällä tyhjiössä on valoherkällä materiaalilla (tavallisesti alkalimetallin, vismutin ja/tai hopean seosta) varustettu fotokatodi, anodi ja niiden välissä useita dynodeja. Valofotoni irrottaa katodin pinnasta elektronin, joka kiihdytetään sähkökentän yli ensimmäiselle elektrodille, dynodille. Sieltä elektroni irrottaa saamansa lisäenergian avulla muutaman sekundaarisen elektronin, jotka kiihdytetään edelleen seuraavalle dynodille, jolta irtoaa lisää sekundaarielektroneja jne. Elektronivirran kasvaessa mitattava signaali voimistuu ja se voi olla, elektrodien välille kytketystä jännitteestä riippuen, 1000-1500 V. (Lajunen 1986, 49; Jaarinen & Niiranen 2005, 57.)

4 ARSEENIN MITTAAMINEN HYDRIDIMENETELMÄLLÄ

4.1 Arseenin ominaisuudet

Arseeni on typpiryhmään (5A) kuuluva epämetalli, jota on luonnossa sekä epäorgaanisina että orgaanisina yhdisteinä. Epäorgaaniset arseeniyhdisteet, tunnetuimpana arsenikki (As_2O_3), ovat myrkyllisiä. Arseeni esiintyy neljällä hapetusasteella: $-III$, 0 , $+III$ ja $+V$. Kirjallisuudessa mainitaan As^{3+} :n olevan kymmeniä kertoja myrkyllisempää kuin As^{5+} . Fergusonin (1990) mukaan tämä johtuu arseenin kyvystä korvata fosfori biokemiallisissa prosesseissa (Maity, Chakravarty, Thakur, Gupta, Bhattacharjee & Roy. 2003). Arseenin ohjearvo maaperässä on 10 mg/kg ja raja-arvo 50 mg/kg. Talousveden raja-arvo on 0,01 mg/l arseenia.

Luonnossa As^{3+} ja As^{5+} muodostavat heikkoja ja keskivahvoja happoja ja hapetuspelkistysolosuhteista riippuen dissosioituvat muodostaen kompleksisia anioneja. Atomaarinen arseeni ei liukene veteen, mutta sen suolat kylläkin. Suurin osa ympäristön arseenista on peräisin puunkyllästysaineista, kasvinsuojeluaineista ja ulkomailta

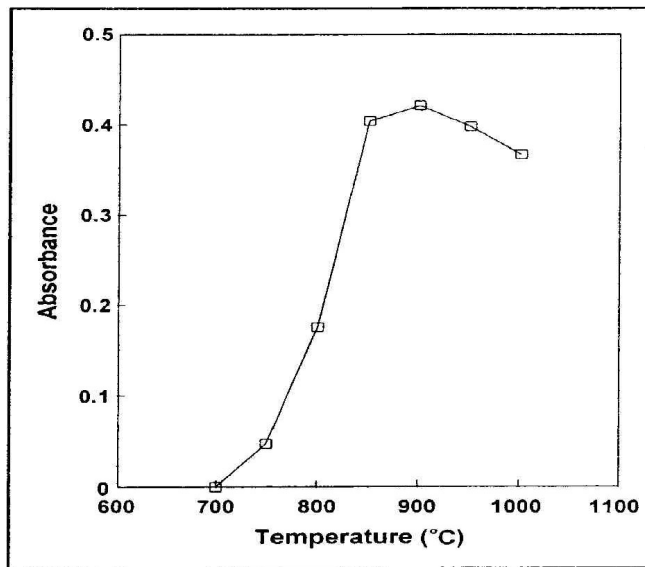
tuotetuista fosforilannoitteista sekä metallinjalostamoiden päästöistä ja fossiilisten polttoaineiden palamistuotteista. (Loukola-Ruskeenniemi & Lahermo 2004, 2.)

Arseenin analyysimenetelmän valinta riippuu resursseista, näytetyypistä, analyysin käyttötarkoituksesta ja pitoisuustasosta. Nykyisin yleisimpiä menetelmiä ovat röntgenfluoresenssispektrometria (XRF), induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria (ICP-AES), induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS) ja atomiabsorptioon perustuvat menetelmät. (Loukola-Ruskeenniemi & Lahermo 2004, 19-20.)

4.2 Hydridimenetelmä

Hydridimenetelmää voidaan käyttää tiettyjen alkuaineiden määrittämisessä. Ehtona on, että alkuaine muodostaa kaasumaisia hydridejä. Hydridimitauksissa matriisi saadaan tehokkaasti eliminoiduksi, sillä ainoastaan kaasumaiset yhdisteet kulkeutuvat kantokaasun mukana atomisointiyksikköön. Menetelmän etuja ovat myös selektiivisyys ja herkkyys. Arseenin toteamisraja hydridimenetelmällä on 0,03 – 0,05 µg/l kirjallisuuslähteestä riippuen ja herkkyys 0,37 µg/l. Muut hydridimenetelmällä määritettävissä olevat alkuaineet ovat antimoni (Sb), vismutti (Bi), seleeni (Se), telluuri (Te) ja tina (Sn).

Atomiabsorptio mitattaessa analyytin vapaita atomeja täytyy molekylaarinen arseeni saada atomimuotoon. Ensimmäisissä hydridilaitteissa arseenikaasu johdettiin perustyyppin sumuttimelle ja kuumennettiin vety-happi -seoksessa. Tässä työssä käytetyssä ”Thermo Elemental Continuous Flow Vapour” -laitteistossa hydridi -kaasu atomisoidaan lasisessa t-putkessa, joka on kuumennettu ilma-asetyleeniliekillä noin 900 °C lämpötilaan. Kuvassa 8 nähdään lämpötilan vaikutus vastesignaaliin. AA-spektrometrin valonsäde kulkee lasiputken läpi ja näin atomisoitu analyytin viipyy valotiellä kauemmin, johon hyvä herkkyys osaltaan perustuu. (Thermo Elemental 2002, 1-2.)

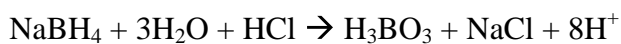


KUVA 8. Lämpötilan vaikutus arseenin absorptioon (Thermo Elemental Technical Brief, 4).

Laitteistossa sovellettavan jatkuvasyöttöperiaatteen etu on saadun signaalin vakaus. Tämä mahdollistaa normaalin integroinnin piikin korkeuden tai alan laskemisen sijasta, parantaen mittaustarkkuutta. Integraatioajat voidaan pitää halutun pituisina tarpeeksi laadukkaan tuloksen saamiseksi. Häiriöt, jotka vaikuttavat hydridin muodostukseen voivat vaikuttaa piikistä tai alasta saatuihin tuloksiin integroimalla saadun silti kelvatesa. Lisäksi reaktiokammio puhdistuu automaattisesti näytteitten, joten käyttäjä voi mitata näytteitä yhtäjaksoisesti, eikä laitetta tarvitse purkaa mittausten välillä. Ja jos spektrometrissä on näytteensyöttäjä, koko prosessi voidaan automatisoida. (Thermo Elemental Technical Brief, 1-2.)

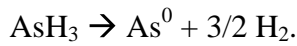
4.3 Hydridin muodostumisen kemiaa

Reaktioyhtälö reaktiokammion liuoksessa:



Arseeni-ionit pelkistetään reaktiokammion happamissa olosuhteissa vahvalla pelkistimellä natriumborohydridillä (NaBH_4), jolloin muodostuu arseenin hydridejä.

Nämä johdetaan argonkaasun mukana kuumaan lasikyvettiin, jossa arseenihydridi lämpöhajoamisen johdosta atomisoituu. Syntyneiden arseeniatomien absorptiosignaali mitataan. Arseenin atomisointireaktio kuumennetussa lasiputkessa:



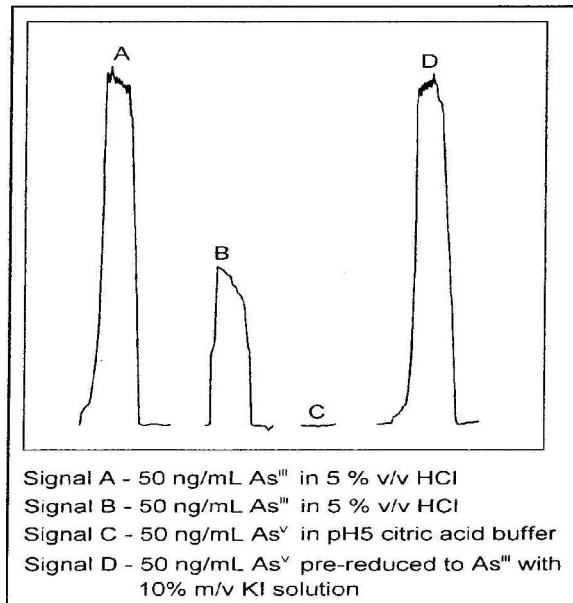
4.4 Arseenin hapetusasteiden +III ja +V määrittäminen

Arseenin hapetusasteiden +III ja +V määrittäminen hydridi-AAS:illa on kaksivaiheinen prosessi. Ensin on määritettävä näytteen kokonaisarseeni As(Kok), josta vähennetään näytteen As(III):n osuus. Erotuksena saadaan näytteessä oleva As(V)-pitoisuus.

As(III):n määrittämiseksi on käytetty monia erilaisia menetelmiä, mutta tässä työssä tukeudutaan Maityn ym. (2003) määritysmenetelmään.

As(III):n määrittäminen eroaa kahdella tavalla kokonaisarseenin määrittämisestä. Ensimmäinen menetelmä ei lisää näytteisiin ollenkaan, jottei As(V) pelkistyisi As(III):ksi. Näin saadaan näytteen luontainen As(III) määritettyä. Toiseksi suolahappo korvataan sitruunahappopuskuriliuoksella, jonka pH on 5. Tällä tavalla eliminoidaan As(V):n vaikutus mittaustulokseen, sillä pH-alueella 4 – 9 arseenihydridi muodostuu vain As(III):sta (Lajunen 1986, 112) (kts. KUVA 9). Sitruunahappoa käytettäessä As(III):n antama vastesignaali on heikompi kuin happamammassa suolahappoliuoksessa, mutta sitruunahapon ansiosta mittauksesta saadaan As(III)-selektiivinen. Tämän As(III):n spesiaatiomäärittäminen havainnointirajaksi on arvioitu 0,4 µg/l. (Maity ym. 2003, 1.)

Tässä työssä sitruunahappopuskuriliuos valmistetaan sitruunahappomonohydraatista, ionivaihdetusta vedestä ja natriumhydroksidista. Sitruunahappoliuosta neutralisoidaan 1 M NaOH:lla, kunnes liuoksen pH on 5. Tarvittavan sitruunahappomonohydraatin määrä saadaan kaavasta $m = cMV$. Lopuksi liuokseen lisätään ionivaihdettua vettä, jolloin lopputilavuudeksi saadaan 1000 ml.



KUVA 9. Arseenin eri hapetusasteiden antamat signaalivasteet eri määrittämenetelmillä (Thermo Elemental Technical Brief, 5).

4.5 Häiriöt arseenin hydridimittauksissa

Edellä mainittujen taustan absorption sekä happopitoisuuden ja alkuaineen hapetusluvun aiheuttamien vaikutuksen lisäksi hydridimittauksissa esiintyy pääasiassa kemiallisia häiriöitä, jotka voidaan jakaa kahteen pääryhmään – nestefaasissa esiintyviin ja kaasufaasissa esiintyviin häiriöihin. Nestefaasissa syntyvät häiriöt ovat tavallisesti peräisin matriisin sisältämistä siirtymämetalleista, kaasufaasissa toisista haihtuvia hydridejä muodostavista alkuaineista. Määrittystä häiritseviä alkuaineita ovat IB- ja VIII-ryhmien siirtymäalkuaineet sekä haihtuvia, kovalentteja hydridejä muodostavat alkuaineet ryhmistä IVB, VB ja VIB. (Lajunen 1986, 114 – 115; Thermo Elemental Technical Brief, 5.)

Siirtymämetalli-ionit pelkistyvät natriumborohydridin vaikutuksesta alemmalle hapetusasteelle tai vapaiksi metalleiksi, jotka saostuvat reaktiokammion pohjalle hienojakoiseksi sakaksi. Saostuma estää arseenihydridien muodostumista adsorboimalla ja hajottamalla niitä. Kahdenarvoiset kupari-, nikkeli-, platina- ja palladiumionit voivat estää arseenihydridin muodostuksen kokonaan, jos niiden pitoisuus on 100 – 1000-kertainen arseenipitoisuuteen verrattuna. Metallionien aiheuttamat häiriöt ovat poistettavissa käyttämällä tarpeeksi korkeita happokonsentraatioita ja metallien

pelkistymistä estäviä reagensseja tai herkkyuden salliessa laimentamalla näytteitä. (Lajunen 1986, 115; Thermo Elemental Technical Brief, 5.)

Hydridejä muodostavista alkuaineista esimerkiksi seleeni vaikuttaa arseenin määrittämiseen, sillä seleenihydridien haihtumisnopeus on suurempi kuin arseenihydridin ja näin seleenihydridi ehtii ensin atomisaattoriin kuluttaen vapaita radikaaleja ennen arseenihydridin saapumista seurauksena arseenihydridin epätäydellinen hajoaminen ja heikentynyt absorptiosignaali. Seleenin aiheuttama häiriö voidaan poistaa käyttämällä sopivia naamiointireagensseja, esimerkiksi kupari(II)-ioneja. (Lajunen 1986, 118.)

5 MITTAUSTA VALMISTELEVAT TOIMENPITEET

Tarkka ja huolellinen esikäsitteily on ensiarvoisen tärkeää mahdollisimman totuudenmukaisen mittaustuloksen saamiseksi. Käytettävien välineitten on oltava ehdottoman puhtaita. Tämä varmistetaan tiskaamalla astiat hartsipesulla ja upottamalla ne laimennettuun typpihappoon vähintään kahden tunnin ajaksi.

Tässä mittauksessa on viidestä eri kohdasta otettuja maanäytteitä, joista kustakin mitataan viisi rinnakkaisnäytettä eli replikaattia. Näin näytteitä on yhteensä 25 kappaletta. Näytteet on otettu 28.7.2005 entisen kyllästämon alueelta Hartolasta ja niitä on säilytetty jääkaapissa kahdeksan kuukautta. Kaikki määrittäykset tehdään kuivapainomäärittäyksinä.

5.1 Välineet, laitteet ja reagenssit

5.1.1 Välineet

Pipettejä

Koeputkia ja koeputkien muovikorkkeja

Mittapulloja muovikorkilla

Dekantterilaseja

Punnistusaluksia

Lusikoita
Alumiinikuppeja
Muovisuppiloita
Suodattimia (keskinopeita)
Pumppi
Siivilä (1,0 mm)

5.1.2 Laitteet

Analyysivaaka
Lämpökaappi
Eksikaattori
Sonikaattori
Atomiabsorptiospektrometri, jossa hydridilaite

5.1.3 Reagenssit

Suolahappo, HCl 36 – 38 % (JT Baker, Trace Metal Analysis -laatu)
Typpihappo, HNO₃ (JT Baker Trace Metal Analysis -laatu)
Kaliumjodidi, KI (JT Baker Pro Analysis -laatu)
L-askorbiinihappo (JT Baker Pro Analysis -laatu)
Ionivaihdettua vettä
Sertifioitu arseenistandardi (1000 mg/l) kahdelta eri valmistajalta
Natriumborohydridi, NaBH₄
Natriumhydroksidi, NaOH

5.2 Nollaliuos

Nollaliuosten tarkoituksena on seurata kontaminaatiota ja reagenssien mahdollisia virhelähteitä. Nollaliuos koostuu näytteissä käytetyistä reagensseista ja se käy läpi samat valmistusvaiheet kuin näytteetkin, jolloin nähdään aiheuttavatko reagenssit absorbanssia.

Standardimainen nolla seuraa standardien mahdollisia virhelähteitä. Se valmistetaan samalla tavalla samoista reagensseista kuin standardit, mutta siihen ei lisätä arseenistandardia.

5.3 Natriumborohydridiliuos

Natriumborohydridiliuoksen tehtävänä on pelkistää arseeni arseenihydrideiksi reaktiokammiossa. 250 ml liuoksessa on 1 % NaBH_4 :ä 0,05 % NaOH :ssa. Liuos on suodatettava valmistuksen jälkeen, jottei liuoksessa ole kiinteitä partikkeleita. NaBH_4 on pysymätön yhdiste ja siitä vapautuu vetyä. Siksi sen on mittaustilanteessa oltava tuoretta ja vastavalmistettua yhdistettä tulee säilyttää vetokaapissa.

5.4 Esipelkistin

Kokonaisarseenin mittaamiseksi $\text{As}(+V)$ täytyy pelkistää $\text{As}(+III)$:ksi. Pelkistys tehdään suolahappoisessa liuoksessa 0,5 % kaliumjodidilla (w/v) ja stabilointi 0,1 % L-askorbiinihapolla (w/v). Esipelkistin valmistetaan liuottamalla 50 g kaliumjodidia ja 10 g L-askorbiinihappoa ionivaihdettuun veteen 100 ml mittapullossa.

5.5 Standardiliuokset

Liuoksia, joiden As-pitoisuudet tunnetaan, kutsutaan standardeiksi. Tässä työssä tehtiin kuusi standardia. Standardien antama signaalit mitataan ja mittauspisteiden kautta piirretään kalibrintokuvaaja (ts. standardikuvaaja). Sen avulla näytteiden antamien signaalien vastaamat pitoisuudet voidaan lukea suoraan kalibrintokuvaajalta.

Viidenarvoisesta arseenistandardista (1000 mg/l) tehdään laimennos 10 mg/l ja siitä valmistetaan standardit, joiden pitoisuudet ovat 5, 25, 50, 75, 100 ja 125 $\mu\text{g/l}$. Ne

tehdään lisäämällä tarvittava määrä As-standardia ja esipelkistintä 10 % suolahappoon.

5.6 Laadunvalvontanäytteet

Laadunvalvontanäytteiden avulla seurataan kalibroinnin pysyvyyttä ja tulosten luotettavuutta. Laadunvalvontanäytteiden koostumus on samankaltainen kuin näytteiden, mutta ne eivät sisällä maanäytettä. Sen sijaan niihin lisätään tunnettu määrä arseenistandardia, joka on mielellään eri tehtaan valmistama kuin mitä standardiliuoksissa käytetään. Jos standardiliuoksissa ja laadunvalvontanäytteissä käytetään saman valmistajan arseenistandardia, ei voida olla varmoja käytetyn standardin luotettavuudesta. Laadunvalvontanäytteiden hyväksymisrajoina käytetään yleensä 90 – 110 prosenttia ilmoitetusta konsentraatioarvosta.

5.7 Näytteiden valmistus maanäytteistä

Ensin maanäyte tehdään mahdollisimman homogeeniseksi kaatamalla näytepussin sisältö kokonaisuudessaan tarjottimelle, jonka päällä homogenisointi tehdään sekoittamalla näytettä huolellisesti käsin. Sitten maata siivilöidään 1 mm:n siivilän läpi, jonka jälkeen sitä punnitaan noin 30 grammaa alumiinikuppiin. Sitten näyte kuivataan yön yli lämpökaapissa, jonka lämpötila on säädetty 105 °C:een. Tämän jälkeen kuiva, lämmin näyte jäähdytetään eksikaattorissa, jottei näytteeseen absorboituisi kosteutta huoneilmasta.

Tunnin jäähdyttämisen jälkeen näytettä mitataan 500 mg koeputkeen, jonne lisätään 5 ml ionivaihdettua vettä ja 5 ml kuningasvettä, joka koostuu yhdestä osasta väkevää typpihappoa ja kolmesta osasta väkevää suolahappoa. Uuttaminen tehdään ultraäänen avulla sonikaattorissa 40 °C:n lämpötilassa. Näytteitä uutetaan yhteensä yhdeksän minuuttia, kolme minuuttia kerrallaan. Uuttokertojen välissä näytteitä sekoitetaan käsin sedimentaation estämiseksi.

Sitten uutetut näytteet suodatetaan, jotta analysoitavissa näytteissä ei ole mittausta estäviä maapartikkeleita. Suodatus tehdään kaatamalla koeputken sisältö 25 ml mittapullon päällä olleeseen suppiloon, joka on vuorattu suodatinpaperilla. Koko näytteen suodattuminen suodatinpaperin läpi kestää muutaman tunnin.

Huomionarvoinen seikka on huuhdella koeputki vielä ionivaihdetulla vedellä ja kaataa

vesi suodatinpaperille, sillä osa näytteestä jää muutoin koeputkeen adsorboituneena koeputken seinämille ja koeputkeen mahdollisesti jääneeseen maa-ainekseen. Lopuksi mittapullo täytetään merkkiin asti ionivaihdetulla vedellä. Tällä tavalla valmistettu näyte toimii eräänlaisena hyvin säilyvänä varastona, josta edelleen pipetoimalla tehdään itse analysoitavat näytteet.

Analyysinäyte tehdään pipetoimalla yksi millilitra näytettä 50 ml:n mittapulloon, jonne lisätään 14,5 ml väkevää suolahappoa ja 1 ml pelkistinreagenssia. Suolahappoa tulee lisätä jokaiseen näytteeseen tismalleen saman verran, jotta kaikilla näytteillä on sama pH. Pelkistimenä toimivan kaliumjodidin lisäyksen tarkoituksena on pelkistää näytteen sisältämä arseeni hapetusasteelle +III. Lopuksi mittapullo täytetään ionivaihdetulla vedellä merkkiin. Jotta analyysinäytteen sisältämä epäorgaaninen arseeni olisi mittauspäivänä hapetusasteella +III, jota kokonaisarseenin määrittäminen edellyttää, tulee näytteen pelkistyä ainakin tunti ennen mittaustapahtumaa. Pelkistystä voidaan nopeuttaa keittämällä näytteitä. Suositeltavaa on jättää näytteet pelkistymään yön yli.

5.8 Uuttomenetelmän vaikutus mittaustulokseen

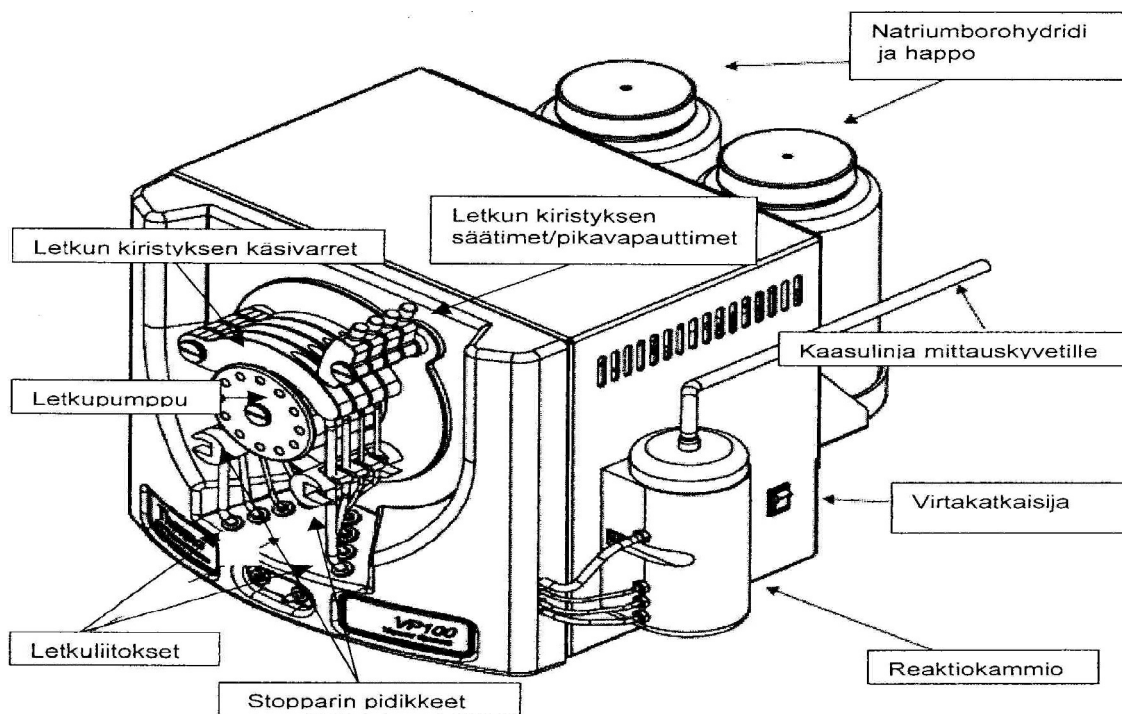
Metallien uuttaminen maanäytteistä tehdään yleensä käyttäen joko mikroaaltoja tai autoklaavia. Tässä työssä käytetään ultraääniuuttoa ja kokeillaan eri sonikointimenetelmien soveltuvuutta arseenin uutossa. Ultraäänen avulla voidaan uuttaa jopa 50 näytettä yhdeksässä minuutissa. Lisäksi ultraäänen tuottamiseen tarvittava sonikaattori kuuluu osana laboratorioden peruslaitteistoa, joten suuria laitehankintoja ei tarvita. (Väisänen, Rintala, Silvonen & Suontamo 2002.)

Tehdään kaksi näytesarjaa, joista toista uutettiin sonikaattorin vesihautteessa 3 x 3 minuuttia 40 °C lämpötilassa ja toista 3 x 5 minuuttia 60 °C lämpötilassa. Tarkoituksena on kokeilla, vaikuttaako uuttoaika mittaustulokseen. Näytteet valmistetaan samalla tavalla kuin arseenilla pilaantuneet maanäytteet sillä erotuksella, että maanäytteiden sijasta koeputkiin punnitaan 500 mg turvetta ja pipetoidaan 500 µl sertifioitua arseenistandardia, jonka konsentraatio oli 10 mg/l, jolloin näytteiden arseenipitoisuudeksi tulee 50 µg/l.

6 HYDRIDIMITTAUKSEN ALKUVALMISTELUT

Ennen ensimmäistä mittausta lasinen t-mallinen mittauskyvetti esikäsitellään upottamalla se 10 % suolahappoon viideksi minuutiksi, huuhtomalla se vedellä ja kuivaamalla se lämpökaapissa. Normaalimittausten yhteydessä kyvettä ei tarvitse käsitellä ollenkaan.

Tässä työssä hydridimittaukset tehdään Thermo Electron Corporationin atomiabsorptiospektrometrillä käyttäen apuna ”VP100 Continuous Flow Vapour Accessory” –laitteistoa. Ennen muita toimenpiteitä AAS-laitteiston virta kytketään päälle. Normaalisti tämän yhteydessä AAS-laitteesta kuuluu ääniä sen tarkistaessa toimintonsa kuntoa. Tämän jälkeen hydridilaitteen ja viimeisenä tietokoneen virrat kytketään päälle.



KUVA 10. ”The VP100 Continuous Flow Vapour Accessory” –laitteisto (VP100 Vapour Kit Operators Manual 2005, 3).

6.1 Letkulinjat

Mikäli edellinen laitteen käyttäjä on ollut huolellinen, on letkun kiristysten käsivarret vapautettu sekä näyte- ja jäteletkut vedetty pois letkupumpun rullien päältä (KUVA 10).

Näillä toimenpiteillä letkujen käyttöikää pidennetään huomattavasti. Letkuja takaisin laitettaessa ja käsivarsia kiristettäessä on tärkeää, että letku osuu käsivarren keskikohdalle. Muutoin käsivarsi häiritsee merkittävästi virtausta. Tässä vaiheessa on hyvä tarkistaa, että kaikki letkuliitokset ovat paikoillaan.

Käytettävät reagenssit, natriumborohydridi ja vetykloridi laitetaan niille varattuihin astioihin hydridilaitteen taakse. NaBH_4 :n tulee olla tuoretta, sillä se menettää vedyn vapautuessa nopeasti tehonsa. Sitten natriumborohydridiastiaan laitetaan punaisella nauhalla merkitty letku ja vetykloridiastiaan sinisellä merkitty letku. Näyteletku on merkitty vihreällä ja jäteletku mustalla värinauhalla. Letkut on vaihdettava noin 150 käyttötunnin välein. (Hosmed Oy, Arseenin määrittäminen AAS-hydridilaitteistolla.)

Letkulinjojen virtausnopeudet on hyvä ajoittain tarkistaa. Tarkistus suoritetaan avaamalla yksi liitos kerrallaan reaktiokammion kyljestä ja mittaamalla pumpatun liuoksen määrä 30 tai 60 sekunnin ajalta. Oleellisinta ei ole virtausnopeuden absoluuttinen suosituksen mukaisuus, vaan se, että virtausnopeudet ovat toisiinsa nähden suosituksen mukaisissa suhteissa (+/- 10 %). Pumpun kierrosnopeuteen ei tarvitse kiinnittää huomiota, mutta sen sijaan on pidettävä huolta, että letkut ovat riittävän kireällä.

TAULUKKO 1. Letkulinjojen nimelliset virtausnopeudet.

Letkulinjojen nimelliset virtausnopeudet		
Musta	Jäte	14 ml/min
Vihreä	Näyte	7,5 ml/min
Punainen	Pelkistin	1,6 ml/min
Sininen	Happo	0,7 ml/min

6.2 Kaasut ja liekki

Ennen kaasuhanojen avaamista ja liekin sytyttämistä varmistetaan, että liekkitalan ilmastointi on päällä. Hydridimittauksissa käytetään yleensä ilma-asetyleeniliekkiä. Tämän työn mittauksissa puhdas ilma tuotettiin kompressorilla. Ilmanpaineen tulee olla 2,1 ja asetyleenin 0,8 baria. Paineet voivat vaihdella liekkiä sytytettäessä ja sen jälkeen,

joten ne on tarkistettava säännöllisesti ja tarvittaessa säädettävä. Mikäli liekki ei syty, tulee ohjelmaan virheilmoitus, joka pyytää tarkistamaan kaasujen paineet.

Kaasuvirtausten epätasapainon voi huomata myös liekin väristä. Kun suhteet ovat oikeat, on ilma-asetyleeni liekki väriltään sinertävä. (Hosmed Oy, Arseenin määrittäminen AAS hybridilaitteistolla.)

Liekki sytytetään AAS-laitteen vasemmassa laidassa olevalla valkoisella napilla, jota painetaan 3-5 sekuntia. Sytytysvaiheessa mittauskyvetti telineineen tulee olla ala-asennossa, poissa polttimon raon päältä. Kun liekki on saatu sytytettyä, käännetään kyvetti telineineen liekin päälle. Kyvettä on kuumennettava liekillä noin kymmenen minuuttia 900 °C:n lämpötilan saavuttamiseksi. Liekki onkin järkevää sytyttää aikaisessa vaiheessa ajan säästämiseksi.

Hydrimittauksessa kantokaasuna käytetään argonia. Se on reagoimaton eli inertti jalokaasu ja soveltuu häiriöitä aiheuttamattomana hyvin kantokaasuksi. Argonkaasun paine on laboratorikohtainen, mutta tämän työn mittauksissa käytetään 0,5 barin painetta.

6.3 Menetelmän rakentaminen

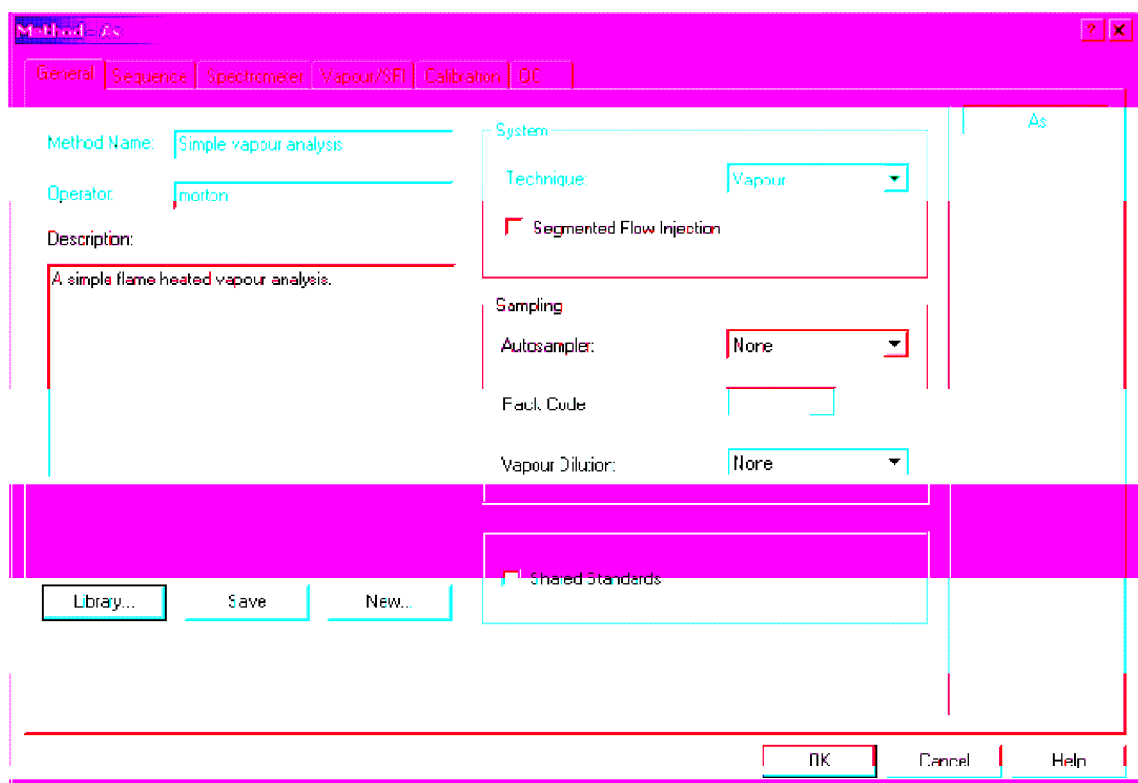
Tässä työssä mittausohjelmistona käytetään ”Solaar AA” -ohjelmistoa. Ennen ohjelman käynnistämistä tulee varmistaa, että mittauslaitteitten, sekä AA-spektrometrin että hybridilaitteen, virrat ovat päällä. Muutoin ohjelma ei tunnista laitteiden olemassaoloa.

Yksinkertaisin ja helpoin tapa mittausmenetelmän rakentamiseksi on käyttää ohjelmaan sisäänrakennettuja ”Wizard” -apuohjelmia, joita käytetään tässäkin työssä. ”Wizardit” auttavat käyttäjää menetelmän rakentamisessa asettamalla monimutkaisemmat asetukset oletusarvoikseen ja ohjaamalla käyttäjää kohta kohdalta. Ohjattujen toimintojen käytön varjopuolena on, ettei käyttäjä tule tietoiseksi ohjelman monipuolisemmista toiminnoista ja ohjelman rakenteesta, joiden tuntemus on edellytys ammattimaiselle käytölle.

”Wizard” -makrovalikon saa näkyviin napsauttamalla työkalurivin taikasauvakuvaketta. Jos ohjelmalla on jo aikaisemmin tehty arseenin hybridimittauksia, voidaan

tallennettuja asetuksia käyttää pohjana valitsemalla ”Run an analysis”. Muutoin tehdään uusi metodi klikkaamalla ”Create a new method”. Seuraavaksi valitaan hydridimenetelmä (Vapour) ja nimetään se.

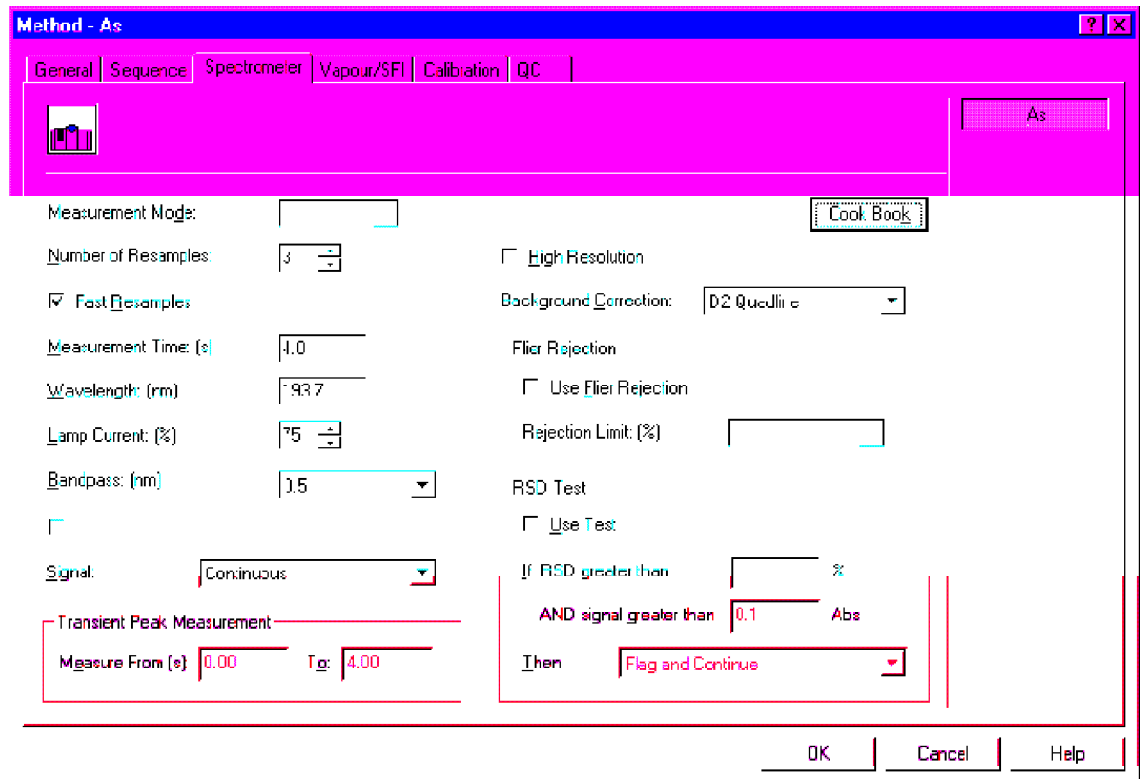
Nimeämisen jälkeen ohjelma avaa ”Method” -ikkunan, jossa ovat välilehdet ”General”, ”Sequence”, ”Spectrometer”, ”Vapour”, ”Calibration” ja ”QC”. ”General” – valikko näyttää menetelmän yleiset tiedot ja sen avulla voi muokata menetelmän nimeä ja kuvausta sekä valita mittaustekniikka. Lisäksi sieltä saa avattua menetelmäkirjaston tallennuksia ja latauksia varten.



KUVA 11. ”General” –valikko (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 60).

”Sequence” –välilehdessä määritetään mittauksen ajojärjestys. Sinne kirjataan mitattavien näytteiden lukumäärä sekä niiden nimet, punnitustiedot ja laimennoskertoimet. Tyypillinen ajojärjestys on kirjattuna liitteessä 4.

”Spectrometer” –välilehdessä voidaan muuttaa laiteasetuksia.



KUVA 12. ”Spectrometer” –valikko (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 61).

Tässä työssä käytetään seuraavia parametreja:

Measurement Mode – mittaustapa: **Absorption - absorptio**

Number of Resamples – toistomittauksien lukumäärä: **3**

Fast Resamples – pesun eliminointi näytteesyöttäjällä: **kyllä**

Measurement Time (s) – mittausaika sekunneissa: **4,0**

Wavelength (nm) – mittausaallonpituus: **197,2 nm**

Lamp Current (%) – lampun virta: **75 %**

Band Pass (nm) – raon leveys: **0,5 nm**

Optimize Spectrometer Parameters – laiteparametrien optimointi: **ei**

Signal – integrointitapa: **Continuous – jatkuva**

High Resolution – korkein mahdollinen mittaustiheys: **ei**

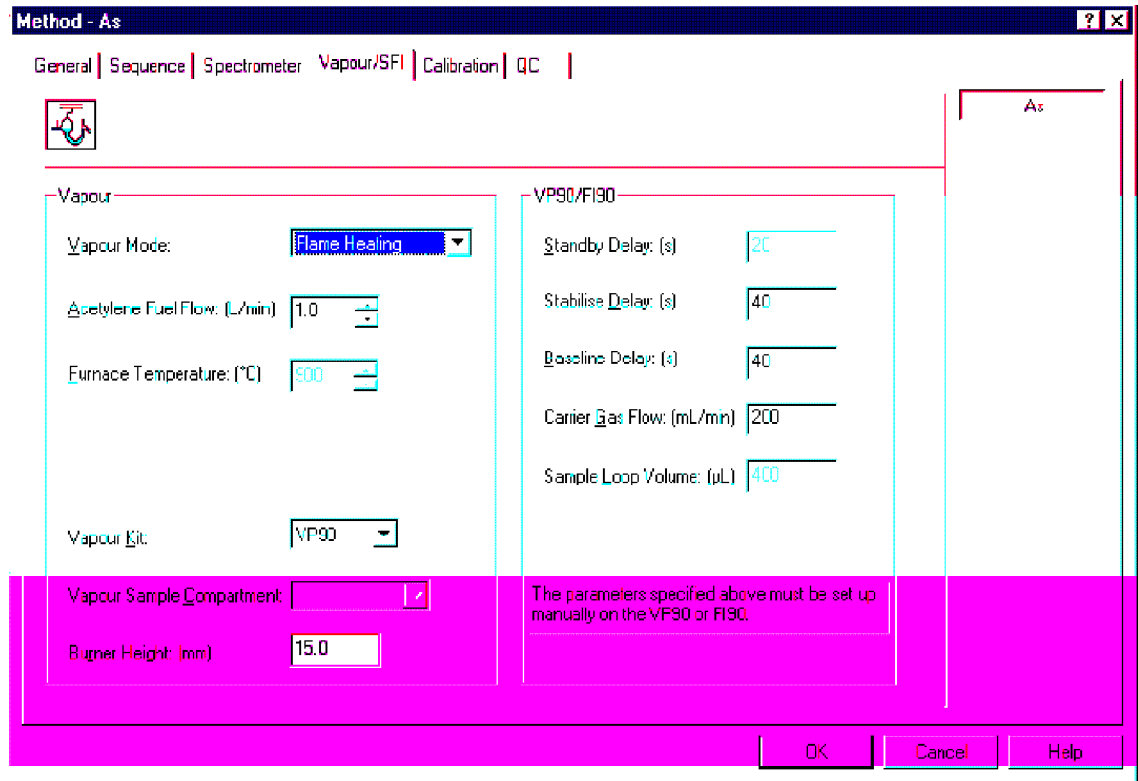
Background correction – taustankorjaus: **D2**

Use Flier Rejection – poikkeavan tuloksen eliminointi: **ei**

Use (RSD) Test – Toiminta keskipoikkeaman ja signaalin arvon avulla: **ei**

”Transient Peak Measurement” –kohdasta voidaan määrittää lukemisaika uunijossa. Sitä ei käytetä hydridimittauksissa. ”Cook Book” –painiketta painettaessa ohjelma avaa ikkunan, josta voi tarkistaa valmistajan suositukset arseenimittauksen parametreiksi.

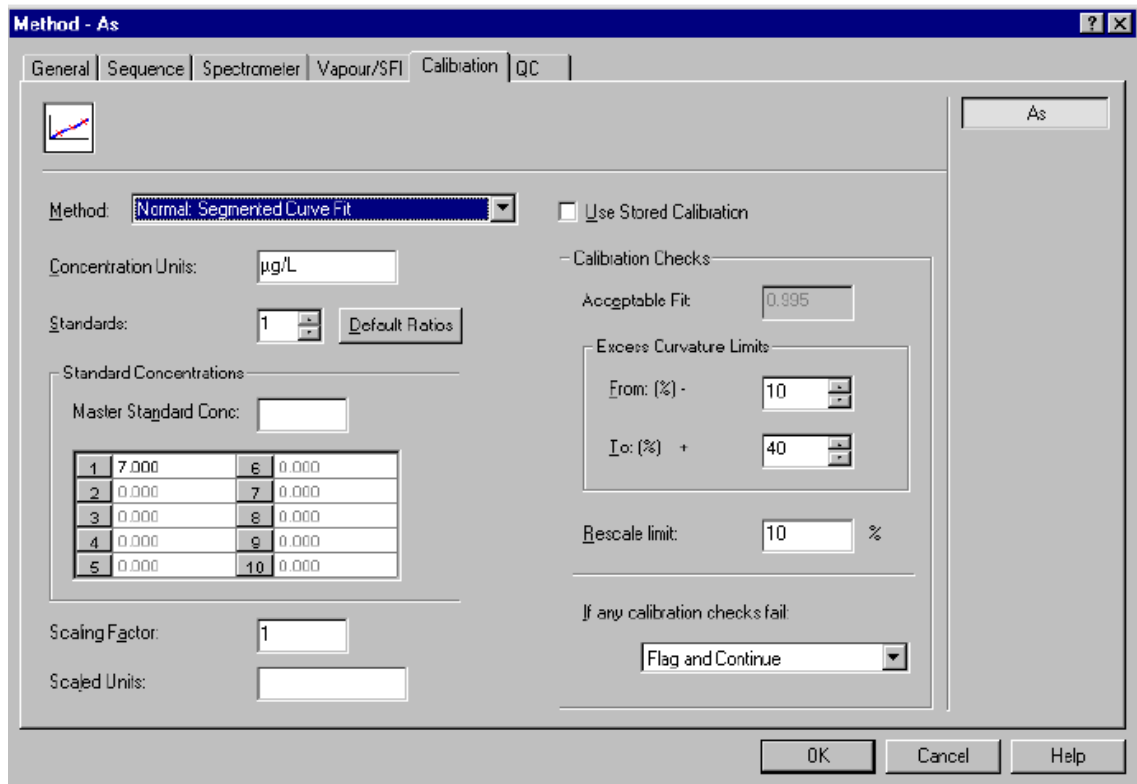
”Vapour” –välilehdessä määritetään hydridilaitteiston mittausasetukset.



KUVA 13. ”Vapour” –valikko (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 61).

Suoritetuissa mittauksissa käytetään kuvan 13 mukaisia oletusasetuksia sillä erotuksella, että käytössä on ”VP90” -laitteiston sijasta ”VP100 Continuous Flow Vapour Accessory” –laitteisto. Lisäksi peristalttisen pumpun kierrosnopeus on, kuvasta poiketen, mahdollista valita. Käytetty kierrosnopeus on 38 kierrosta minuutissa (rpm).

”Calibration”- kohdasta valitaan laitteen kalibrointiasetukset.



KUVA 14. ”Calibration” –valikko (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 62).

Mittauksissa standardikuvaaja muodostetaan kuudesta standardista, joiden pitoisuudet ovat 5, 25, 50, 75, 100 ja 125 µg/l. Muutoin käytetään kuvan 14 mukaisia asetuksia.

”QC” -välilehden avulla määritetään laadunvalvonta-asetukset, joita ovat laadunvalvonnan pitoisuus ja hyväksymisrajat (90,0 – 110,0 %). Kun menetelmän asetukset on asetettu halutuiksi, on järkevää tallentaa tehty metodi ”General” –valikosta.

”Next” –painiketta painettaessa näytölle ilmestyy ”Lamps” –valikko, jossa valitaan arseenionttokatodilamppu ja kohdistetaan se valitsemalla taulukosta ”As” ja painamalla ”Optical Setup”, jolloin ohjelma pyytää imemään laitteeseen ilmaa tai ionivaihdettua vettä. Näyteletku voi olla vapaana ilmassa, kun painetaan ”OK”. Tällöin laite säätää oikean aallonpituuden ja valomonistinputken jännitteen sekä kohdistaa lampun. Kohdistettaessa valotien tulee olla, liekkiä lukuun ottamatta, esteetön.

Sitten ohjelma pyytää varmistamaan muutamia turvallisuuteen ja mittaukseen liittyviä seikkoja. Kun kohdat on läpikäyty ja varmistettu voidaan itse mittaus aloittaa painamalla ”Start”.

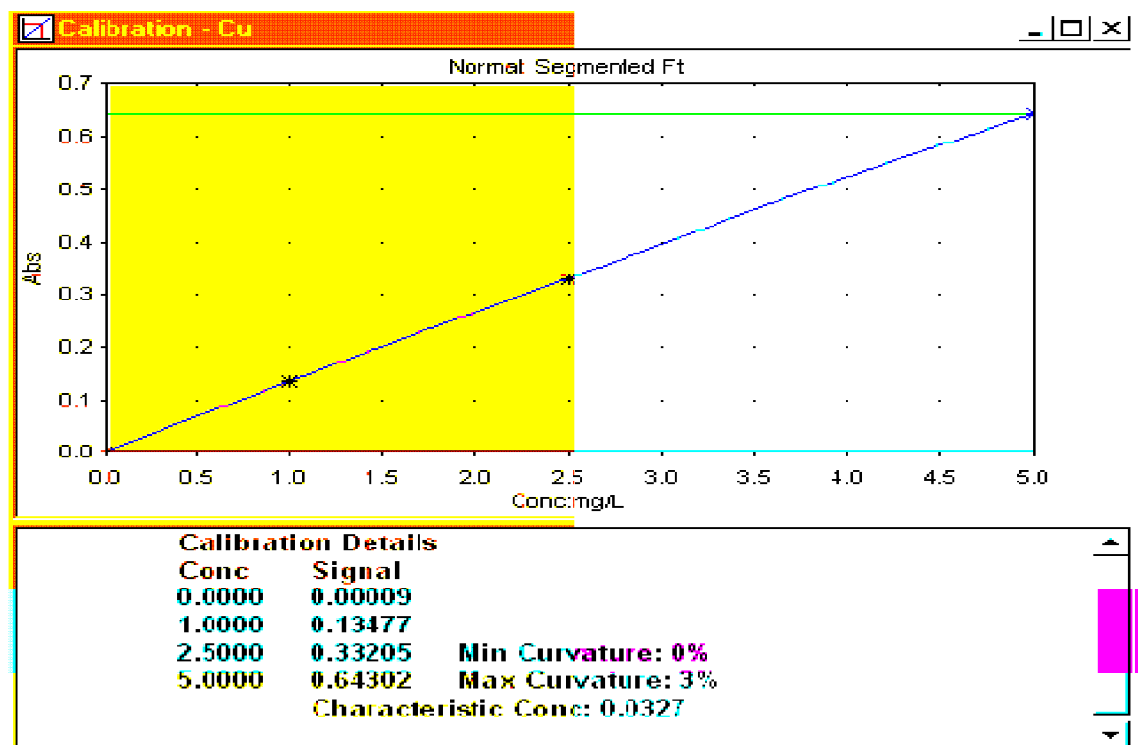
6.4 Hydridimittaus

”Start” –painikkeen painallus saa peristalttisen pumpun käynnistymään ja letkulinjat täyttymään reagensseilla. Laitteen annetaan pumpata reagensseja niin kauan, että niiden nähdään purkautuvan reaktiokammioon. Samalla tarkkaillaan letkuliitoksien pitävyyttä ja varmistetaan, että nesteet liikkuvat letkuissa estymättä. Sitten annetaan laitteen imeä ilmaa ja painetaan ”OK”.

Sen jälkeen ohjelma pyytää aspiroimaan nollaliuoksen, jolloin näytteensyöttöletkun pää asetetaan käsin nollaliuosta sisältävään astiaan ja painetaan ”OK”. Liuoksia on syytä ravistella huolella ennen aspirointia, jotta ne ovat varmasti kunnolla sekoittuneita.

Tämän työn mittauksissa astioina käytettiin mittapulloja.

Seuraavaksi laite pyytää peräkkäin standardiliuokset, näytteet ja laadunvalvonnat ajolistan (sequence) mukaisessa järjestyksessä. Näytölle ilmestyy koordinaatisto, johon ohjelma piirtää kuvaajan ilmoitettujen standardikonsentraatioiden ja standardien antamien absorbanssien leikkauspisteiden kautta siten, että x-akselilla on konsentraatio ($\mu\text{g/l}$) ja y-akselilla absorbanssi (Abs).



KUVA 15. Standardikuvaaja näytöllä (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 49).

Näytteiden antamat absorbanssit ja standardikuvaajan avulla saadut konsentraatiot ilmestyvät näytölle sitä mukaa, kun laite on saanut niitä mitattua (KUVA 16).

The screenshot shows the 'Results - Solaar.slr' window. It contains two main tables. The top table is a summary of the analysis results, and the bottom table shows a detailed view of the blank and mean values.

Sample ID	Signal	Rsd	Concentration	Corrected Concentration
Analysis 1				
			16:50:29	07/12/98
Cu	Abs	%	mg/L	
Blank	-0.0012	91.3	0.000	
Standard 1	0.1351	0.5	1.000	
Standard 2	0.3325	0.2	2.500	
Standard 3	0.3492	0.1	5.000	
Test 1 solution	0.3154	0.2	2.365	2.365

Resample	Signal	Date	Blank	MEAN
1	-0.0017	07/12/98 16:50:41	Signal Abs	-0.0012
2	-0.0020	07/12/98 16:50:45	(Signal)	
3	0.0001	07/12/98 16:50:50	% RSD	91.3
			sd	0.0011
			Concentration	0.0000
			Corrected Concentration	
			Auto Dilution	

KUVA 16. Tulokset näytöllä (Thermo Electron Solaar Series Software Manual 2003, 48).

Itse hydridimittaustapahtuma on varsin nopea prosessi – näytteen kulkeutuminen reaktiokammioon, arseenihydridien muodostuminen ja niiden kulkeutuminen kantokaasun mukana valotielle sekä absorbanssin mittaaminen kestää yhteensä runsaan minuutin. Mittausten päätyttyä näytölle ilmestyy ikkuna, jossa käyttäjää kehoitetaan ajamaan haluamiaan liuoksia uudelleen tai lopettamaan mittaukset.

Tuloksia voidaan tarkastella ”View Results” –toiminnolla. Kaikkien tuloksien sijaan käyttäjä voi valita haluamansa tulokset listasta tai suodattaa tarkasteltavat mittaukset hakukriteereillä. Niin ikään tuloksia tulostettaessa käyttäjä voi valita, mitä tietoja mittaustuloksista tulostettavaan raporttiin sisällytetään. Tulokset tallentuvat automaattisesti tietokoneen muistiin, mikä mahdollistaa myöhemmän tarkastelun ilman eri toimenpiteitä.

6.5 Lopetustoimenpiteet

Kun mittaukset on lopetettu, huuhdellaan reagenssiletkut siirtämällä ne astioistaan ionivaihdettua vettä sisältävään astiaan. Myös näyteletku huuhdellaan samalla tavalla. Viiden minuutin huuhtelun jälkeen letkujen annetaan imeä ilmaa, kunnes vesi on poistunut letkuista. Sen jälkeen pumpun voi sammuttaa valitsemalla ylävalikosta ”Action” ja ”Stop VP100”. Reagenssiastiat tyhjennetään.

Liekki sammutetaan painamalla AA-spektrometrin vasemmassa laidassa olevaa punaista nappia. Kyvetin annetaan jäähtyä ainakin 15 minuuttia liekin sammumisesta. Sitten kyvetti telineineen irrotetaan polttimon päältä ja irrotetaan myös letkun toinen pää reaktiokammioista. Kaasulinjat suljetaan kääntämällä sekä kaasuvivut että päähanat kiinni. Letkujen kiristyksen varret vapautetaan ja kaksi paksuinta letkua vedetään pois rullien päältä. Sitten AA-spektrometrin, hydridilaitteen ja lopuksi tietokoneen virrat suljetaan.

7 TYÖN TULOKSET

7.1 Kuiva-ainepitoisuudet

Kuiva-aineprosentti = (kuivapaino(g) / märkäpaino(g)) * 100%

Näyte 2: **79,27 %**

Näyte 4: **90,17 %**

Näyte 8: **87,73 %**

Näyte 12: **85,94 %**

Näyte 14: **86,25 %**

Näytteiden määrityskohtaiset massat grammoina ovat liitteissä 4, 5, 8, 13 ja 14 otsikon ”Sample Details” alla.

7.2 Näytteiden kokonaisarseenipitoisuudet

$$C_M = [(C - C_0) * V * LK] / M$$

C_M = maanäytteen arseenipitoisuus (mg/kg ka)

C = standardikuvaajasta laskettu pitoisuus maanäytteelle ($\mu\text{g/ml}$)

C_0 = standardikuvaajasta laskettu pitoisuus nollanäytteelle ($\mu\text{g/ml}$)

V = maanäytteen uuttoliuoksen tilavuus (ml)

LK = laimennoskerroin

M = punnitun maanäytteen massa kuiva-ainetta kohti (g ka)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Keskiarvo lasketaan kaavalla: , missä n on otoskoko.

Keskihajonta (standard deviation) ilmoittaa havaintoarvojen hajaantumisen keskiarvon ympärille. Se lasketaan kaavalla:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Variaatiokerroin $V = (s / \bar{x}) * 100 \%$ on suhteellinen keskihajonta. Sillä saadaan eri suuruusluokkaa olevien muuttujien hajonnat vertailukelpoisiksi.

TAULUKKO 2. Ensimmäisen kokonaisarseenimäärityksen As(Kok1) tulokset.

Näyte	C ka ($\mu\text{g/ml}$)	V (ml)	LK	M (g ka)	C(M) (mg/kg ka)	Variaatio-kerroin
2	0,00413	50	1	0,5056	0,161	9 %
4	0,07579	50	50	0,5068	361,533	12 %
8	0,02621	50	10	0,5012	23,653	11 %
12	0,08339	50	1	0,5046	8,015	6 %
14	0,00407	50	1	0,5098	0,154	9 %

TAULUKKO 3. Toisen kokonaisarseenimäärityksen As(Kok2) tulokset.

Näyte	C ka (µg/ml)	V (ml)	LK	M (g ka)	C(M) (mg/kg ka)	Variaatio- kerroin
2	0,00361	50	1	0,5162	0,235	9 %
4	0,02970	50	50	0,5062	140,853	22 %
8	0,13724	50	1	0,5034	13,514	9 %
12	0,08788	50	1	0,5140	8,434	6 %
14	0,01220	50	1	0,5064	1,088	15 %

7.3 Näytteiden As(+III)–pitoisuudet

TAULUKKO 4. As(+III)–mittaustulokset

Näyte	C ka (µg/ml)	V (ml)	LK	M (g ka)	C(M) (mg/kg ka)	Variaatio- kerroin
2	0,00035	50	1	0,5162	0,034	85 %
4	0,00051	50	50	0,5062	2,519	25 %
8	0,00359	50	2	0,5034	0,713	28 %
12	0,00574	50	1	0,5140	0,558	6 %
14	0,00074	50	1	0,5064	0,073	38 %

7.4 Näytteiden As(+V)–pitoisuudet

$$\text{As(+V)} = \text{As(Kok2)} - \text{As(+III)}$$

TAULUKKO 5. Arseenin eri hapetusasteiden pitoisuudet näytteissä.

Näyte	As(Kok2) (mg/kg ka)	As(+III) (mg/kg ka)	As(+V) (mg/kg ka)
2	0,235	0,034	0,20
4	140,853	2,519	138,33
8	13,514	0,713	12,80
12	8,434	0,558	7,88
14	1,088	0,073	1,02

7.5 Vertailu muilla laitteistoilla saatuihin mittaustuloksiin

TAULUKKO 6. Eri laitteistoilla mitatut näytteiden kokonaisarseenipitoisuudet (mg/kg ka).

Näyte	Hydridi-AAS, Mittaus 1	Hydridi-AAS, Mittaus 2	ICP	XRF, laboratorio	XRF, kentällä
2	0,16	0,24	52,39	41,91	15,05
4	361,53	140,86	4359,31	25947,81	264,45
8	23,65	13,51	1234,93	763,52	102,12
12	8,02	8,43	87,09	61,80	78,61
14	0,15	1,09	14,75	141,185	11,63

8 TULOSTEN TARKASTELO JA ARVIOINTI

8.1 Eri uuttomenetelmät

Eri uuttomenetelmillä saaduista tuloksista (LIITE 1) huomataan, että yhdeksän minuutin uutolla 40:ssä °C:ssa saadaan selvästi korkeammat signaalivasteet, kuin pidemmällä uuttoaajalla. Jokaisen näytteen absorbanssiarvo on lyhyemmällä uutolla yli kaksinkertainen pidempään nähden. Tuloksista voidaan tehdä johtopäätös, että uuttoprosessi on syytä toteuttaa Väisäsen ym. (2002) ohjeiden mukaan. Lisäksi korkeammassa uuttolämpötilassa koeputkien korkit ovat alttiimpia siirtymään pois paikoiltaan, jolloin vesihauteen vettä voi päästä koeputkeen seurauksena näytteen laimentuminen tai kontaminoituminen.

8.2 Standardikuvaajat

Ensimmäisessä mittauksessa (LIITE 1) standardikuvaajan kaarevuus on sallittujen rajojen ulkopuolella. Tämä ei kuitenkaan häiritse mittaustuloksia, sillä näytteiden

korkein absorbanssiarvo jää korkeinta hyväksyttyä standardin antamaa absorbanssia pienemmäksi. Ohjelma ilmoittaa ongelmasta tulostamalla kirjaimen ”x” hyväksymättömien standardien konsentraatioarvojen perään.

Syitä standardikuvaajan hylkäämiseen on useita ja ne voivat olla joko yksittäisiä tekijöitä tai monen tekijän summa. Virhe esikäsittelyssä on hyvin varteenotettava virhelähde, mutta tämän työn puitteissa tehdyt tutkimukset eivät tue esikäsittelyvirheen mahdollisuutta, sillä koeluontoisia standardiliuosten ajoja tehtiin useita ja jokaisella kerralla sama ongelma toistui – standardikuvaaja kaartui liian voimakkaasti (LIITE 2). Standardikuvaajan kaarevuus ei saa ylittää kymmentä prosenttia.

Ongelma poistui, kun mittausaallonpituus vaihdettiin 193,7 nanometristä 197,2 nanometriin (LIITE 3). Normaalisti arseenimittauksissa suositetaan 193,7 nanometrin mittausaallonpituutta, mutta tämän työn mittauksiin 197,2 nanometrin mittausaallonpituus soveltui paremmin ehkä siksi, että maamatriisissa jokin aine häiritsi mittausta ensiksi mainitulla aallonpituusalueella.

8.3 Laadunvalvontanäytteet

Liitteiden 1, 6, 7, 9 ja 10 ajolistoissa nähdään myös laadunvalvontanäyte, QC Check 1. Tämän työn mittauksissa laadunvalvontanäytteitä ei saatu hyväksytysti ajettua viimeistä As(+III)–mittausta (LIITE 14 ja 15) lukuun ottamatta. Ensimmäiset QC–näytteet tehtiin kiinteästä reagenssista $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, josta valmistettiin kantaliuos ja siitä edelleen laadunvalvontanäytteet. Niiden antamat signaalit vaihtelivat suuresti ja jäivät pääosin hyvin alhaisiksi näytteisiin ja standardeihin verrattuna.

Reagenssin arseeni on hapetusasteella +V ja ongelma lienee johtunut siitä, että kaliumjodidi ei pelkistänyt reagenssin arseenia täydellisesti, vaan ainoastaan hyvin pieni osa laadunvalvontanäytteen arseenista oli mittaushetkillä hapetusasteella +III. Hylätty laadunvalvontanäyte antaa ajolistaan virhekoodin ”T”. Viimeisessä As(+III)–mittauksessa laadunvalvontanäytteet olivat hyväksytyissä rajoissa jokaisella ajokerralla, mutta tuolloin laadunvalvontanäyte valmistettiin nestemäisestä arseenin standardiliuoksesta.

8.4 Kokonaisarseenimääritykset

Kokonaisarseenimääritykset tehtiin kaksi kertaa. Ensimmäisellä kerralla mitattiin homogenisoimaton näyte. Toisella kerralla näytteiden esikäsittelytekniikkaa hiottiin sekoittamalla näytteitä käsin ja siivilöimällä ne raekooltaan samanlaisiksi. Ensimmäisen mittauksen tulokset on kirjattu liitteeseen 6 ja taulukkoon 2. Näytteiden 2 ja 14 arseenipitoisuudet olivat hyvin pieniä, alle 0,2 mg/kg. Näytteen 12 pitoisuus jäi noin 2 mg/kg ohje-arvon alle. Sen sijaan näytteissä 4 ja 8 oli arseenia sen verran runsaasti, että ne ylittivät standardien ylimmän pitoisuuden 125 µg/l. Tästä osoituksena ohjelma tulostaa yli menneiden tulosten perään virhekoodin ”C”.

Arseenin hydridimittauksissa on suositeltavaa, etteivät absorbanssit ylittäisi arvoa yksi, sillä liian korkeita pitoisuuksia käytettäessä kuvaaja kaartuu liiaksi, eikä mittauksesta tule tarkkaa. Siksi standardien pitoisuuksien kasvattamisen sijaan näytteistä 4 ja 8 tehtiin 10–kertaiset laimennokset (LIITE 7). Näytteelle 8 laimennos oli riittävä ja tulokseksi saatiin selvästi ohjearvon ylittävä tulos 23,65 mg/kg, mutta näytteiden 4 tulokset ylittivät vieläkin korkeimman standardin. Näytteestä 4 tehtiin vielä 50–kertainen laimennos, joka oli riittävä. Tulokseksi tuli selvästi raja-arvon ylittävä arvo 361,53 mg/kg. Mittauksen yksityiskohtaiset tulokset näkyvät liitteessä 10.

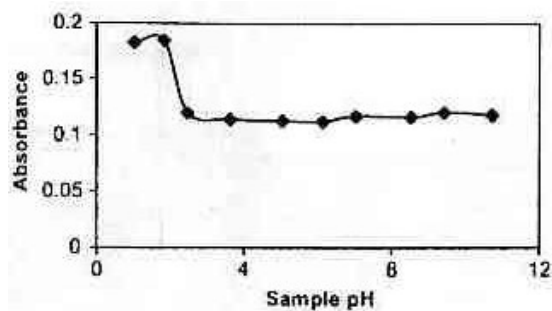
Toisen kokonaisarseenimäärityksen tulokset ovat liitteissä 11 ja 12, sekä taulukossa 3. Mittaustulosten keskinäinen vertailu on nähtävissä taulukossa 6. Tuloksista nähdään, että näytteiden hydridimenetelmällä saadut arseenipitoisuudet ovat samaa kokoluokkaa eri esikäsittelymetodeista huolimatta. Suurimmat erot mittaustulosten välillä ovat näytteiden 4 ja 8 toisen määrityksen pienemmät pitoisuudet ensimmäiseen nähden.

Näytteen 8 toisen määrityksen tulosta vääristää korkeimman standardipitoisuuden ylittyminen, minkä vuoksi laitteen antama pitoisuus on, mitä todennäköisimmin, todellista pitoisuutta matalampi (LIITE 11). Virhettä korostaa entisestään kuudennen standardin hylkäys, sen antaman signaalin oltua pitoisuuden edellyttämää tasoa selvästi matalampi. Näytteen 4 kohdalla ero voi johtua siitä, että ensimmäisessä määrityksessä näytteeksi on päätynyt korkean arseenipitoisuuden otos homogenisoimattomasta maasta. Tuloksiin voi vaikuttaa osaltaan laimennoksista aiheutunut virhemahdollisuuden kasvu.

8.5 As(+III)-määritykset

As(+III):n määrittämisessä ensimmäisen mittaus ei onnistunut, sillä käytetyt standardit antoivat aivan liian heikot signaalivasteet (LIITE 8). Samoin näytteiden antamat signaalit ovat vaatimattomia, korkeimmillaan vain noin 0,04 Abs. Tulokset kielivät siitä, että viiden arvoinen arseeni ei ole pelkistynyt esipelkistysvaiheessa kaliumjodidin vaikutuksesta normaalisti, mikä on mahdollisesti seurausta As(+III)-määrittämisestä edellyttämästä sitruunahapon käyttämisestä suolahapon sijaan.

Varmistus esipelkistykseen epäonnistumisesta saatiin, kun mittaus toistettiin myöhemmin käyttämällä arseenistandardia, jossa arseeni oli hapetusasteella +III. Tällöin kaliumjodidia ei käytetä pelkistimenä ollenkaan. Tuloksista (LIITE 14) nähdään, että standardisuora on ajettu hyväksytysti läpi ja absorbanssiarvot ovat selvästi edellisen mittauksen (LIITE 8) arvoja korkeampia. As(+III) mittauksessa (LIITE 14) standardien absorbanssit jäävät kuitenkin selvästi alhaisemmiksi kuin kokonaisarseenimittauksen (esim. LIITE 3) standardien absorbanssit, jolloin happona käytetään suolahappoa. Tämä johtuu siitä, että alle pH-arvon 2,3 tehdyt mittaukset antavat korkeampia signaalivasteita, kuten kuvasta 17 nähdään.



KUVA 17. Happopitoisuuden vaikutus As(+III):n absorbanssiin (Maity ym. 2003, 4).

Sen sijaan näytteiden alhaiset pitoisuudet toistuivat toisellakin mittauksella, mikä osoittaa, että suurin osa näytteiden sisältämästä arseenista on hapetusasteella viisi (TAULUKKO 5). Hyväksytyistä laadunvalvontanäytteistä voidaan päätellä, että mittauksenaikojen olosuhteet ovat pysyneet samanlaisina läpi mittauksen (LIITE 14 ja 15).

9 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli testata ja kehittää arseenin hydridimittausmenetelmää. Suurin ongelma työn onnistumisen arviointiin liittyy referenssimateriaalin vähyyteen, sillä tämän työn mittaukset ovat ainoita, mitä kyseisistä näytteistä on hydridimenetelmällä tehty. Tällä metodilla saadut mittaustulokset poikkeavat huomattavasti muiden analyysimenetelmien tuloksista (TAULUKKO 6). Tulosten suora vertaaminen keskenään ei kuitenkaan ole mielekäästä, sillä muuta tietoa muilla laitteilla saaduista tuloksista ja niiden saamiseksi käytetyistä menetelmistä ei ole ollut tätä työtä tehdessä. Tiedetään ainoastaan, että näytteet ovat samalta alueelta ja ne on pyritty ottamaan samoista näytekohdista.

Itse mittaustapahtumaan liittyi yllättäviä ongelmia. Reaktiokammioista atomisaattoriin johtavaan letkuun kerääntyi helposti nestettä siinä määrin, että letku jouduttiin usein kesken mittausten irrottamaan reaktiokammioista nesteen valuttamiseksi letkusta ulos. Muutoin nestettä kertyi letkuun niin paljon, että sitä pääsi kuumaan lasikyvettiin asti tuloksena sihisevä ääni ja alentunut absorptiosignaali. Tämän ongelman yksi lievityskeino voisi olla tarkempi virtausnopeuksien säätö, erityisesti jäteletkulinjan osalta.

Toinen merkittävä ongelma liittyi tilanteisiin, joissa korkean arseenipitoisuuden omaavan näytteen jälkeen syötettiin vähän arseenia sisältänyt näyte. Tällöin laitteen antama signaali oli usein todellista korkeampi, ehkä siksi, että laitteeseen oli jäänyt arseenipitoisuuksia edellisestä näytteestä. Ilmiön voi havaita hyvin vertaamalla näytteen 12 –1 signaaleja liitteissä 11 ja 12. Lisäksi selvittämättömästä syystä saman näytteen tai standardiliuoksen antama signaali saattoi vaihdella voimakkaastikin, kun niitä ajettiin uudelleen saman mittauksen aikana. Edellä mainittujen ongelmakohtien ohella lisäselvityksenä voisi sitruunahapon käyttöä As(+III)-määrityksissä tutkia, sillä tämän työn aikana ei saatu varmuutta käytetyn menetelmän virheettömyydestä.

LÄHTEET

Hosmed Oy. Arseenin määrittäminen AAS-hydrilaitteistolla. Käyttöohje.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. uudistettu painos. Edita, Helsinki.

Lajunen, L. 1986. Atomispektrometria. WSOY, Juva.

Loukola-Ruskeenieniemi, K. & Lahermo, P. (toim.) 2004. Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo.

Ma, G & Gonzalez, G. Environmental sampling and monitoring primer [verkkodokumentti]. [viitattu 14.4.2006]. Saatavissa:

<http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/aa/aa.html#History>.

Maity, S, Chakravarty S, Thakur, P, Gupta, K, Bhattacharjee, S & Roy, B. 2003. Evaluation and standardisation of a simple HG-AAS method for rapid speciation of As(III) and As (V) in some contaminated groundwater samples of West Bengal, India. Chemosphere 30.9.2003.

School of Science and Mathematics. Beer's Law [verkkodokumentti]. [viitattu 27.4.2006]. Saatavissa:

<http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/beers1.htm>.

Thermo Electron Corporation. 2003. Solaar Series Software Manual. Issue 3.

Thermo Electron Corporation. 2005. VP100 Vapour Kit Operators Manual. Issue 1a.

Thermo Elemental. Technical Brief. VP90 Continuous Flow Vapour System Technical Design and Operation.

Thermo Elemental. 2002. Technical Brief. The Design and Use of the SF190 Segmented Flow Injection System for Flame and Vapour Atomic Absorption Spectrometry.

Väisänen, A, Rintala, J, Silvonen, J & Suontamo, R. 2002. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Springer-Verlag 11.4.2002.

Spectrometer Parameters - As

Element: As	Measurement Mode: Absorbance	Lamp Current: 75%
Wavelength: 193,7nm	Bandpass: 0,5nm	Optimise Spectrometer Parameters: No
Background Correction: D2	High Resolution: Off	Number Of Resamples: 3
Signal Type: Continuous	Resamples: Fast	
Measurement Time: 4,0secs	Flier Mode: No	
Use RSD Test: No		

Vapour Parameters - As

Vapour Mode: Flame Heating	Acetylene Fuel Flow: 1,0L/min	Vapour Kit: VP100
Sample Compartment: Left Hand		
Carrier Gas Flow Rate: 200mL/min		
	Pump Speed: 38	

Sampling Parameters - As

Sampling: None

Calibration Parameters - As

Calibration Mode: Normal	Line Fit: Segmented Curve	Use Stored Calibration: No	
Concentration Units: µg/L	Scaled Units: µg/L	Scaling Factor: 1,0000	
Excess Curvature Limits: -10% to +40%	Rescale Limit: 10,0%	Failure Action: Flag and Continue	
Standard 1	5,0000	Standard 4	75,0000
Standard 2	25,0000	Standard 5	100,0000
Standard 3	50,0000	Standard 6	125,0000

QC Parameters - As

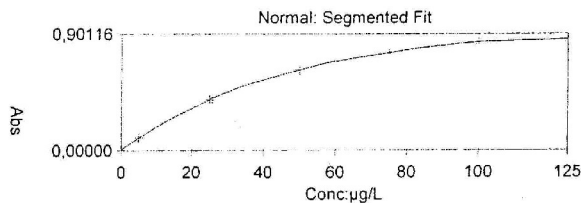
Test	Conc:µg/L	Limits	Action	Repeat
QC Check 1	38,0000	90,0 to 110,0%	Continue	Continue Next Element

No changes are recorded for this element

Element Audit Trail - As

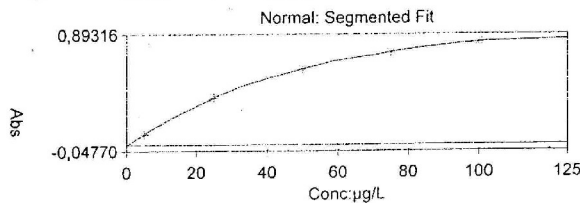
Min Curvature: 0%
Max Curvature: 208%
Characteristic Conc: 0,2407

Solution Results - As



Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	0,003	31,9	0,0000	
As Standard 1	0,094	1,5	5,0000	
As Standard 2	0,389	0,4	25,0000	
As Standard 3	0,619	0,4	50,0000	
As Standard 4	0,752	0,5	75,0000 X	
As Standard 5	0,836	0,1	100,0000 X	
As Standard 6	0,858	5,8	125,0000 X	
As QC Check 1	0,189 T	0,8	10,7257 T	10,7257 T
As Sample ID 0 3x3	0,015	26,3	0,6512	1,3023
As Sample ID 1 3x3	0,567	1,1	42,7327	83,7897
As Sample ID 2 3x3	0,601	0,8	47,2092	92,5671
As Sample ID 3 3x3	0,450	11,4	29,8843	60,9883
As Sample ID 0 3x5	0,002	35,7	-0,0549 C	-0,1015 C
As Sample ID 1 3x5	0,235	0,6	13,5775	25,6179
As Sample ID 2 3x5	0,229	0,6	13,2501	25,0002
As Sample ID 3 3x5	0,204	2,3	11,6572	21,9947
As std2	0,388	0,7	24,8604	24,8604
As std3	0,447	7,7	29,5994	29,5994
As std3a	0,602	0,7	47,4706	47,4706
As std5	0,826	0,1	95,9742 X	95,9742 X
As nayte3 3x3	0,530	1,9	38,0176	38,0176
As nayte 3 3x5	0,252	0,3	14,7944	14,7944

Min Curvature: 0%
Max Curvature: 208%
Characteristic Conc: 0,2407



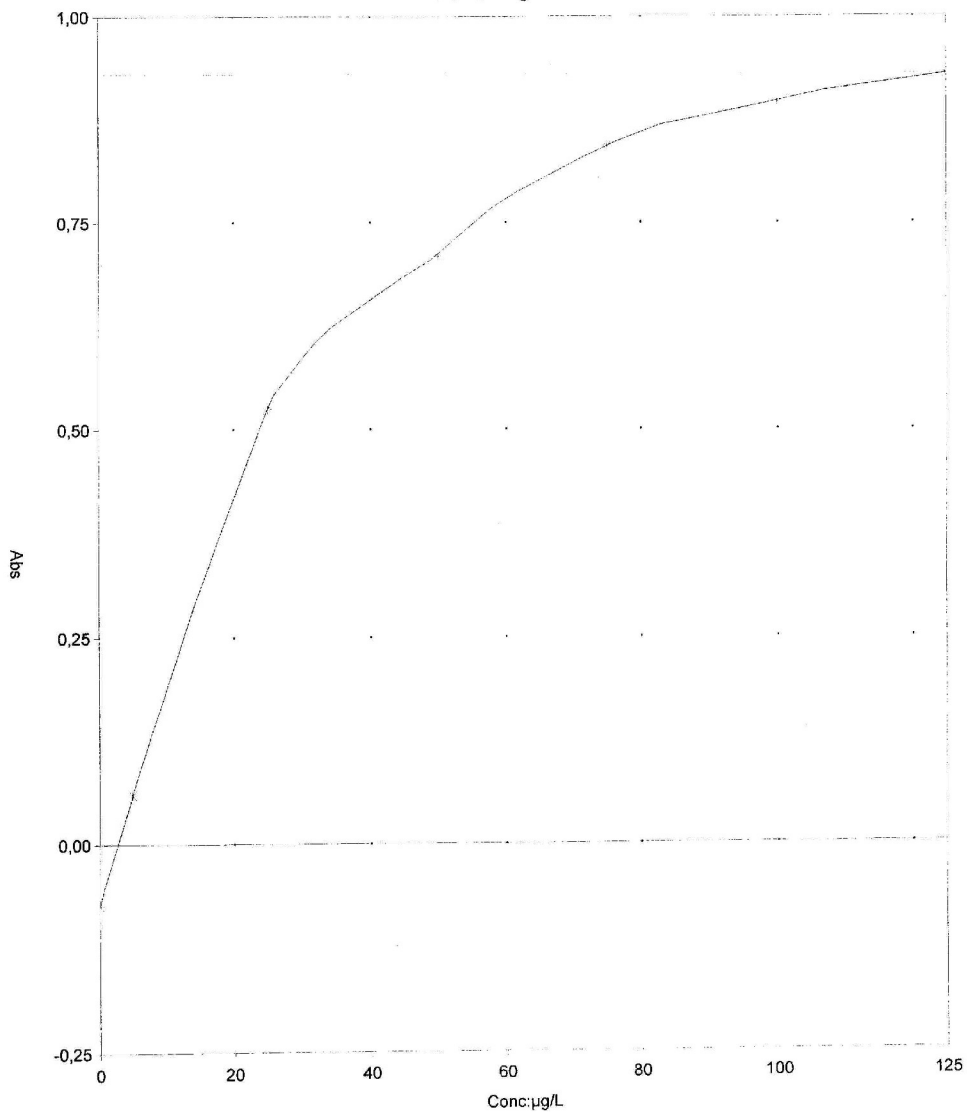
SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr
 Analysis Name: Analysis 47 14:20:39 11.4.2006

Report Date: 11.4.2006 14:42:35

Calibration - As

Normal: Segmented Fit



Calibration Details

Conc	Signal	
0,0000	-0,073	
5,0000	0,060	Min Curvature: 0%
25,0000	0,525	Max Curvature: 118%
50,0000	0,709	
75,0000	0,842	
100,000	0,896	
125,000	0,930	
Characteristic Conc: 0,1654		

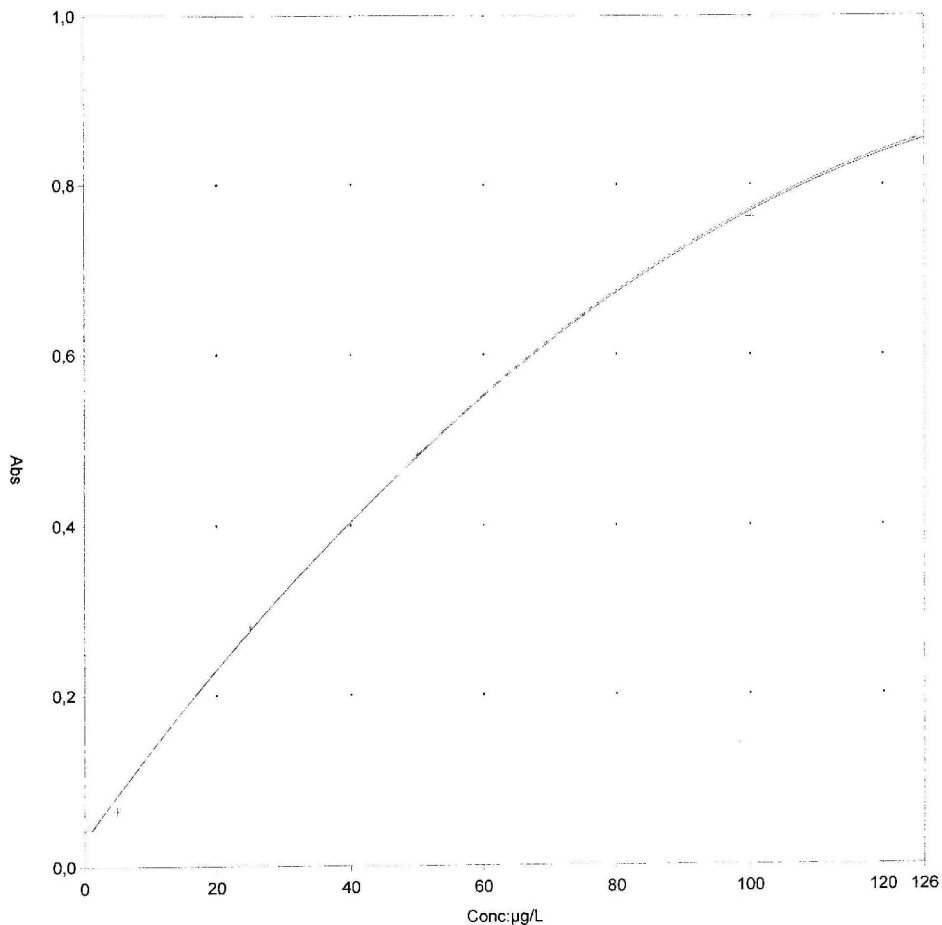
SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\DATA\Johanna slr
 Analysis Name: Analysis 50 15:30:33 13.4.2006

Report Date: 13.4.2006 15:47:43

Calibration - As

Normal: Quadratic Fit



Calibration (Adjusted)

$Y = -0,000032x^2 + 0,01062x + 0,0301$
 $Fit: 0,9992$

Conc	Signal
0,0000	0,042
5,0000	0,065
25,0000	0,280
50,0000	0,483
75,0000	0,646
100,0000	0,762
125,0000	0,855

Characteristic Conc: 0,4150

Previous Calibration Details

$Y = -0,000033x^2 + 0,01067x + 0,0294$
 $Fit: 0,9991$

Conc	Signal
0,0000	0,042
5,0000	0,065
25,0000	0,280
50,0000	0,483
75,0000	0,646
100,0000	0,667
125,0000	0,855

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Uohanna.slr

Report Date: 29.5.2006 16:33:36

Method : As maa (+III ja +V) / Tuomas 2
 Autosampler : None
 Use SFI: No

General Parameters

Operator : Tuomas AholainenLAMK

Instrument Mode: Vapour
 Dilution: None

Kok As mittaus 19.4.06

Description

Analysis Details

Spectrometer: M Series 650532 v1,26

Analysis Name: Kok As analysi 19.4.2006
 Operator Name: Tuomas LAMK

Current PQ Test Result: Not Available

Current OQ Test Result: Not Available

Lamp Information

Element(s)
 As

Serial Number
 S33623

mA Hours
 81

Deuterium Lamp Hours: 68,86

Sequence Table

Shared Standards: Yes	Action	As
	Calibration	✓
	QC Check 1	✓
	Sample nolla	✓
	Sample 2 - 2	✓
	Sample 2 - 3	✓
	Sample 2 - 4	✓
	Sample 2 - 5	✓
	Sample 4 - 1	✓
	QC Check 2	✓
	Sample 4 - 2	✓
	Sample 4 - 3	✓
	Sample 4 - 4	✓
	Sample 4 - 5	✓
	Sample 8 - 1	✓
	Sample 8 - 2	✓
	Sample 8 - 3	✓
	QC Check 1	✓
	Sample 8 - 5	✓
	Sample 12 - 1	✓
	Sample 12 - 2	✓
	Sample 12 - 3	✓
	Sample 12 - 4	✓
	Sample 12 - 5	✓
	Sample 14 - 1	✓
	Sample 14 - 3	✓
	QC Check 2	✓
	Sample 14 - 4	✓
	Sample 14 - 5	✓
	Sample nolla2	✓
	Sample 2 - 1	✓
	Sample 8 - 4	✓
	Sample 14 - 2	✓
	QC Check 1	✓
	Sample ID 28	✓
	Sample ID 29	✓
	Sample ID 30	✓
	4-2	✓
	4-3	✓
	4-4	✓
	4-5	✓

Sample Details

No.	Sample Id	Nominal Mass: 1,0000	
		Sample Mass	Dilution Ratio
1	Sample nolla	1,0000	1,0000
2	Sample 2 - 2	0,5050	1,0000
3	Sample 2 - 3	0,5090	1,0000
4	Sample 2 - 4	0,5010	1,0000
5	Sample 2 - 5	0,5030	1,0000
6	Sample 4 - 1	0,5000	1,0000
7	Sample 4 - 2	0,5060	1,0000
8	Sample 4 - 3	0,5110	1,0000
9	Sample 4 - 4	0,5160	1,0000
10	Sample 4 - 5	0,5010	1,0000
11	Sample 8 - 1	0,5020	1,0000
12	Sample 8 - 2	0,5080	1,0000
13	Sample 8 - 3	0,5010	1,0000
14	Sample 8 - 5	0,5010	1,0000

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\DATA\Johanna.slr

Report Date: 29.5.2006 16:33:36

Sample Details

No.	Sample Id	Nominal Mass: 1,0000 Sample Mass	Dilution Ratio
15	Sample 12 - 1	0,5080	1,0000
16	Sample 12 - 2	0,5100	1,0000
17	Sample 12 - 3	0,5000	1,0000
18	Sample 12 - 4	0,5050	1,0000
19	Sample 12 - 5	0,5000	1,0000
20	Sample 14 - 1	0,5090	1,0000
21	Sample 14 - 3	0,5040	1,0000
22	Sample 14 - 4	0,5120	1,0000
23	Sample 14 - 5	0,5090	1,0000
24	Sample nolla2	1,0000	1,0000
25	Sample 2 - 1	0,5100	1,0000
26	Sample 6 - 4	0,4970	1,0000
27	Sample 14 - 2	0,5150	1,0000
28	Sample ID 28	1,0000	1,0000
29	Sample ID 29	1,0000	1,0000
30	Sample ID 30	1,0000	1,0000
31	4-2	1,0000	1,0000
32	4-3	1,0000	1,0000
33	4-4	1,0000	1,0000
34	4-5	1,0000	1,0000

OQ Test Result Summary

Warning: OQ Results not available.

Spectrometer Parameters - As

Element: As
 Wavelength: 197,2nm
 Background Correction: D2
 Signal Type: Continuous
 Measurement Time: 4,0secs
 Use RSD Test: No

Measurement Mode: Absorbance
 Bandpass: 0,5nm
 High Resolution: Off
 Resamples: Fast
 Filter Mode: No

Lamp Current: 75%
 Optimise Spectrometer Parameters: No
 Number Of Resamples: 3

Vapour Parameters - As

Vapour Mode: Flame Heating
 Sample Compartment: Left Hand
 Carrier Gas Flow Rate: 200mL/min

Acetylene Fuel Flow: 1,0L/min
 Vapour Kit: VP100

Sampling Parameters - As

Sampling: None

Calibration Parameters - As

Calibration Mode: Normal
 Concentration Units: µg/L
 Excess Curvature Limits: -10% to +40%

Standard 1: 5,0000
 Standard 2: 25,0000
 Standard 3: 50,0000

Line Fit: Segmented Curve
 Scaled Units: µg/L
 Rescale Limit: 10,0%

Standard 4: 75,0000
 Standard 5: 100,0000
 Standard 6: 125,0000

Use Stored Calibration: No
 Scaling Factor: 1,0000
 Failure Action: Flag and Continue

QC Parameters - As

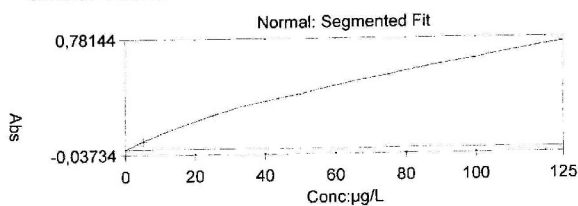
Test	Conc:µg/L	Limits	Action	Repeat
QC Check 1	44,0000	90,0 to 110,0%	Continue	Continue Next Element
QC Check 2	44,0000	90,0 to 110,0%	Continue	Continue Next Element

QC Results Summary - As

QC Check 1: Passed 0/3 tests
 QC Check 2: Passed 0/2 tests
 Over/Under Calibration: 18 of 46 solutions

Solution Results - As

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 34%
 Characteristic Conc: 0,3949



Sample ID	Signal	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	Abs -0,000	>99	0,0000	
As Standard 1	0,056	0,2	5,0000	

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna sir

Report Date: 29.5.2006 16:33:36

Solution Results - As

Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Standard 2	0,236	1,0	25,0000	
As Standard 3	0,383	1,3	50,0000	
As Standard 4	0,517	0,6	75,0000	
As Standard 5	0,633	0,1	100,0000	
As Standard 6	0,744	0,7	125,0000	
As QC Check 1	0,155 T	1,1	15,1060 T	15,1060 T
Test: QC Check 1	Value: 15,1060µg/L			Outcome: Failed
As Sample nolla	0,028	1,5	2,4971	2,4971
As Sample 2 - 2	0,045	1,1	4,0131	7,9468
As Sample 2 - 3	0,051	0,5	4,5554	8,9497
As Sample 2 - 4	0,043	0,7	3,8877	7,7599
As Sample 2 - 5	0,041	1,9	3,7267	7,4090
As Sample 4 - 1	1,494	1,7	293,8629 C	587,7259 C
As QC Check 2	0,174 T	14,8	17,3652 T	17,3652 T
Test: QC Check 2	Value: 17,3652µg/L			Outcome: Failed
As Sample 4 - 2	1,469	1,5	288,1450 C	569,4565 C
As Sample 4 - 3	1,427	0,5	278,7119 C	545,4246 C
As Sample 4 - 4	1,435	0,2	280,4786 C	543,5632 C
As Sample 4 - 5	1,471	0,9	288,6970 C	576,2410 C
As Sample 8 - 1	0,953	1,1	172,0777 C	342,7643 C
As Sample 8 - 2	0,991	0,7	180,5437 C	355,4009 C
As Sample 8 - 3	0,918	0,5	164,2159 C	327,7763 C
As QC Check 1	0,170 T	0,7	16,9103 T	16,9103 T
Test: QC Check 1	Value: 16,9103µg/L			Outcome: Failed
As Sample 8 - 5	0,949	1,5	171,1696 C	341,6559 C
As Sample 12 - 1	0,594	0,7	90,3664	177,8866
As Sample 12 - 2	0,538	2,3	78,8024	154,5144
As Sample 12 - 3	0,552	0,2	81,4613	162,9227
As Sample 12 - 4	0,560	0,8	82,9386	164,2348
As Sample 12 - 5	0,765	7,0	129,7304 C	259,4608 C
As Sample 14 - 1	0,042	1,0	3,7890	7,4439
As Sample 14 - 3	0,046	0,4	4,1642	8,2623
As QC Check 2	0,058 T	0,8	5,0312 T	5,0312 T
Test: QC Check 2	Value: 5,0312µg/L			Outcome: Failed
As Sample 14 - 4	0,044	1,9	3,9272	7,6703
As Sample 14 - 5	0,052	0,6	4,6667	9,1683
As Sample nolla2	0,021	3,8	1,8993	1,8993
As Sample 2 - 1	0,050	1,3	4,4697	8,7642
As Sample 8 - 4	1,050	0,2	202,9003 C	408,2500 C
As Sample 14 - 2	0,042	3,7	3,7855	7,3504
As QC Check 1	0,170 T	1,0	16,9274 T	16,9274 T
Test: QC Check 1	Value: 16,9274µg/L			Outcome: Failed
As Sample ID 28	0,893	0,3	158,5394 C	158,5394 C
As Sample ID 29	0,890	0,6	157,9238 C	157,9238 C
As Sample ID 30	1,316	0,3	253,8070 C	253,8070 C
As 4-2	1,289	0,2	247,6968 C	247,6968 C
As 4-3	1,349	0,1	261,0724 C	261,0724 C
As 4-4	0,993	42,1	181,0888 C	181,0898 C
As 4-5	1,304	0,8	251,1067 C	251,1067 C

SOLAAR AA Report

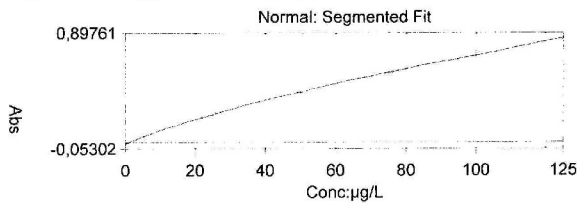
Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MDATA\LJohanna.slr

Report Date: 20.4.2006 10:24:07

Solution Results - As

Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Standard 1	0,046	1,2	5,0000	
As Standard 2	0,227	0,1	25,0000	
As Standard 3	0,412	1,1	50,0000	
As Standard 4	0,570	1,0	75,0000	
As Standard 5	0,708	0,9	100,0000	
As Standard 6	0,807	0,6	125,0000	
As QC Check 1	0,437 T	1,1	53,2101 T	53,2101 T
As Sample nolla	0,018	0,8	2,5191	2,5191
As Sample 4 - 1	1,262	0,1	239,9302 C	4798,604 C
As Sample 4 - 2	1,299	0,1	249,3598 C	4928,060 C
As Sample 4 - 3	1,348	0,1	261,8436 C	5124,146 C
As Sample 4 - 4	1,370	0,0	267,2743 C	517,9734 C
As Sample 4 - 5	1,284	0,3	245,5886 C	4901,570 C
As Sample 8 - 1	0,234	0,6	25,7133	512,2166
As Sample 8 - 3	0,210	1,0	22,8491	456,0707
As Sample 8 - 5	0,270	1,1	29,9176	597,1584
As Sample nolla2	0,020	1,9	2,7241	2,7241
As Sample 8 - 5	0,240	0,2	25,3488	525,9250
As QC Check 1	0,480 T	0,3	55,2844 T	59,2844 T
As 4 - 1	1,065	0,3	195,3397 C	7613,586 C
As 4 - 2	1,037	0,3	183,1103 C	7237,563 C
As 4 - 3	1,087	0,1	195,7448 C	7661,244 C
As 4 - 4	1,209	0,9	226,6917 C	8766,502 C
As 4 - 5	1,012	2,5	178,8222 C	7058,769 C
As QC Check 1	0,468 T	0,5	57,3367 T	57,3367 T

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 17%
 Characteristic Conc: 0,3965



As Standard 6	0,854	0,9	125,0000	
As std1, 18.4.	0,047	4,7	5,0861	5,0861
As Std4	0,605	0,5	80,6134	80,6134

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas
Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr

Report Date: 21.4.2006 10:57:00

Sample Details

No.	Sample Id	Nominal Mass: 1,0000 Sample Mass	Dilution Ratio
4	Sample 12 - 3	0,5000	1,0000
5	Sample 12 - 4	0,5050	1,0000
6	Sample 12 - 5	0,5000	1,0000
7	Sample 14 - 1	0,5090	1,0000
8	Sample 14 - 3	0,5040	1,0000
9	Sample 14 - 4	0,5120	1,0000
10	Sample 14 - 5	0,5090	1,0000
11	Sample 14 - 2	0,5150	1,0000
12	Sample std4	1,0000	1,0000
13	Sample std5	1,0000	1,0000
14	Sample std6	1,0000	1,0000
15	Sample std6uus	1,0000	1,0000

Analysis Audit Trail

21.4.2006 10:12:35 Tuomas:HP30227294714
Record created
21.4.2006 10:56:46 Tuomas:HP30227294714
Error MD147 - Activity manually aborted by user.

OQ Test Result Summary

Warning: OQ Results not available.

Spectrometer Parameters - As

Element: As
Wavelength: 193,7nm
Background Correction: D2
Signal Type: Continuous
Measurement Time: 4,0secs
Use RSD Test: No

Measurement Mode: Absorbance
Bandpass: 0,5nm
High Resolution: Off
Resamples: Fast
Flar Mode: No

Lamp Current: 75%
Optimise Spectrometer Parameters: No
Number Of Resamples: 3

Vapour Parameters - As

Vapour Mode: Flame Heating
Sample Compartment: Left Hand
Carrier Gas Flow Rate: 200mL/min

Acetylene Fuel Flow: 1,0L/min
Vapour Kit: VP100
Pump Speed: 38

Sampling Parameters - As

Sampling: None

Calibration Parameters - As

Calibration Mode: Normal
Concentration Units: µg/L
Excess Curvature Limits: -10% to +40%

Line Fit: Segmented Curve
Scaled Units: µg/L
Rescale Limit: 10,0%

Use Stored Calibration: No
Scaling Factor: 1,0000
Failure Action: Flag and Continue

Standard 1	5,0000	Standard 4	75,0000
Standard 2	25,0000	Standard 5	100,0000
Standard 3	50,0000	Standard 6	125,0000

QC Parameters - As

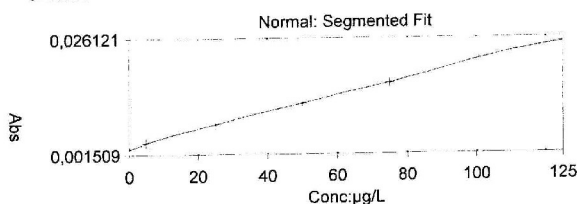
Test	Conc:µg/L	Limits	Action	Repeat
QC Check 1	49,0000	90,0 to 110,0%	Continue	Continue Next Element

Element Audit Trail - As

No changes are recorded for this element

Solution Results - As

Min Curvature: -3%
Max Curvature: 16%
Characteristic Conc: 20,8423



Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	0,003	18,5	0,0000	
As Standard 1	0,004	1,8	5,0000	
As Standard 2	0,008	3,7	25,0000	
As Standard 3	0,012	4,4	50,0000	
As Standard 4	0,016	4,1	75,0000	
As Standard 5	0,021	2,0	100,0000	
As Standard 6	0,025	1,1	125,0000	

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas

Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr

Report Date: 21.4.2006 10:57:00

Solution Results - As

Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As QC Check 1	0.017 T	1,2	75,3841 T	75,3841 T
As Sample nolla	0,011	3,4	40,6751	40,6751
As Sample 12 - 1	0,042	4,5	241,2003 C	474,8038 C
As Sample 12 - 2	0,041	1,2	238,9344 C	468,4988 C
As Sample 12 - 3	0,042	1,3	244,0518 C	488,1036 C
As Sample 12 - 4	0,041	1,3	234,9328 C	465,2135 C
As Sample 12 - 5	0,074	1,5	462,9086 C	925,8173 C
As Sample 14 - 1	0,014	3,3	61,7750	121,3653
As Sample 14 - 3	0,013	3,6	54,5957	108,3247
As Sample 14 - 4	0,012	4,1	50,7879	99,1952
As Sample 14 - 5	0,013	2,1	54,8509	107,7621
As QC Check 1	0.021 T	2,8	97,4547 T	97,4547 T
As Sample 14 - 2	0,013	0,9	56,0163	108,7696
As Sample std4	0,023	1,1	113,0706	113,0706
As Sample std5	0,025	2,4	126,9908 C	126,9908 C
As Sample std6	0,029	1,8	154,5729 C	154,5729 C
As Sample std6uus	0,030	2,2	156,3195 C	156,3195 C

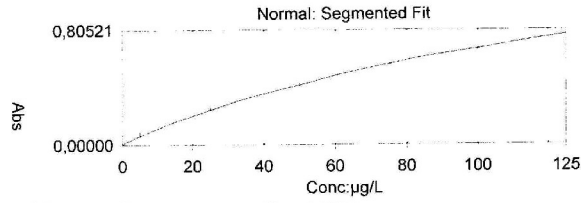
SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna sir

Report Date: 25.4.2006 10:16:57

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 32%
 Characteristic Conc: 0,3902

Solution Results - As



Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	0,003	15,4	0,0000	
As Standard 1	0,059	0,3	5,0000	
As Standard 2	0,239	0,2	25,0000	
As Standard 3	0,413	0,9	50,0000	
As Standard 4	0,562	0,7	75,0000	
As Standard 5	0,667	0,4	100,0000	
As Standard 6	0,767	0,5	125,0000	
As QC Check 1	0,016 T	1,1	1,1643 T	1,1643 T
Test: QC Check 1	Value: 1,1643µg/L			Outcome: Failed
As Sample nolla	0,026	1,7	2,0397	2,0397
As 4 - 1	0,598	0,4	81,7052	8170,519
As 4 - 2	0,570	0,7	76,1290	7522,632
As 4 - 3	0,601	1,2	82,1705	8040,169
As 4 - 4	0,790	0,2	130,8909 C	13158,10 C
As 4 - 5	0,500	23,1	63,1684	6304,228
As QC Check 1	0,015 T	4,5	1,0636 T	1,0636 T
Test: QC Check 1	Value: 1,0636µg/L			Outcome: Failed
As Std 3	0,418	0,1	50,5883	50,5883
As Std 5	0,694	0,8	105,7249	105,7249

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr

Report Date: 18.5.2006 16:53:55

User Deleted
 Over/Under Calibration

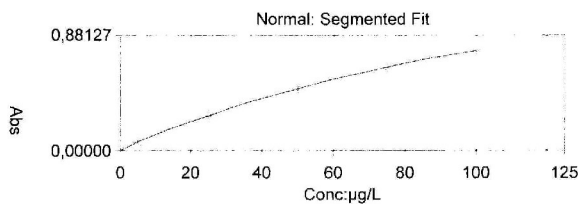
QC Results Summary - As
 4 of 40 solutions
 6 of 40 solutions

Element Audit Trail - As

18.5.2006 16:53:10 Tuomas LAMK:HP30227294714
 Standard 6 16:02:24 : Deleted
 18.5.2006 16:52:39 Tuomas LAMK:HP30227294714
 Standard 6 16:41:29 : Deleted
 Standard 6 16:42:47 : Deleted
 Standard 6 16:45:58 : Deleted
 Standard 6 16:45:58 : Restored
 Standard 6 16:45:58 : Deleted

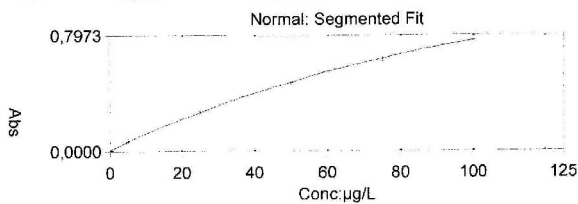
Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 26%
 Characteristic Conc: 0,3616

Solution Results - As



Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	0,003	7,1	0,0000	
As Standard 1	0,064	0,2	5,0000	
As Standard 2	0,263	0,7	25,0000	
As Standard 3	0,469	1,2	50,0000	
As Standard 4	0,633	0,7	75,0000	
As Standard 5	0,760	0,1	100,0000	
As Standard 6	0,8316	5,7	125,0000	
As 0	0,018	4,1	1,1856	1,1856
As 2-1	0,047	0,7	3,5830	7,1660
As 2-2	0,051	1,2	3,9328	7,8656
As 2-3	0,041	1,7	3,0557	6,1114
As 2-4	0,050	1,7	3,8149	7,6298
As 2-5	0,048	1,2	3,6796	7,3592
As 8-1	1,042	0,6	155,9845 C	311,9689 C
As 8-2	0,965	0,4	140,7149 C	281,4297 C
As 8-3	0,945	2,4	138,6315 C	273,2631 C
As 8-4	0,883	2,1	124,3922 C	248,7843 C
As 8-5	0,903	2,2	128,4747 C	256,9493 C
As 12-1	0,760	2,0	100,1579 C	200,3158 C
As 12-2	0,726	2,7	92,1205	184,2410
As 12-3	0,686	5,2	83,5016	167,0033
As 12-4	0,688	3,4	83,9866	167,9730
As 12-5	0,662	2,3	79,5253	159,0507
As 14-1	0,161	2,0	13,8720	27,7440
As 14-2	0,145	1,7	12,3787	24,7575
As 14-3	0,140	2,0	11,9017	23,8035
As 14-4	0,158	1,0	13,5125	27,0251
As 14-5	0,113	3,8	9,3246	18,6493
As 4-1	0,289	2,0	27,5971	2759,710
As 4-2	0,245	5,0	22,9564	2295,642
As 4-3	0,269	1,3	25,5029	2550,289
As 4-4	0,347	6,0	33,8991	3389,913
As 4-5	0,385	3,5	38,5420	3854,200

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 26%
 Characteristic Conc: 0,3616



As Standard 6 0,8316 5,7 125,0000

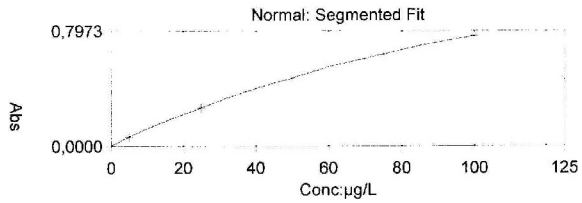
SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MDATA\Johanna.str

Report Date: 18.5.2006 16:53:55

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 26%
 Characteristic Conc: 0,3616

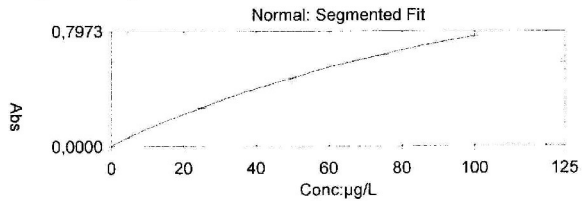
Solution Results - As



Sample ID	Signal Abs
As Standard 6	0,493

Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
12,9	52,7770	52,7770

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 26%
 Characteristic Conc: 0,3616



As Standard 6	0,493	3,5	52,7770	52,7770
As st5	0,493	3,5	52,7770	52,7770
As 12-1	0,658	5,0	78,7303	157,4606
As 12-2	0,586	1,7	66,6153	133,2305
As st6	0,479	4,9	51,0243	51,0243

Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
12,9	52,7770	52,7770

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr

Report Date: 29.5.2006 16:31:06

General Parameters

Method: As(III)
 Autosampler: None
 Use SF: No

Operator: Tuomas AholainenLAMK

Instrument Mode: Vapour
 Dilution: None

Description

As(+III) -määritys. HCl korvattu 0,1 M sitruunahapolla. Stt As(+III) stock solutionisia.

Analysis Details

Analysis Name: As(+III) 29.5.2006
 Operator Name: Tuomas LAMK

Spectrometer: M Series 650532 v1.26

Current OQ Test Result: Not Available

Current PQ Test Result: Not Available

Lamp Information

Element(s)
 As

Serial Number
 S33623

mA Hours
 168

Deuterium Lamp Hours: 81,38

Sequence Table

Shared Standards: Yes

Action	As
Calibration	✓
QC Check 1	✓
0	✓
2-1	✓
2-2	✓
2-3	✓
2-4	✓
2-5	✓
8-1	✓
8-2	✓
8-3	✓
8-4	✓
QC Check 1	✓
8-5	✓
12-1	✓
12-2	✓
12-3	✓
12-4	✓
12-5	✓
14-1	✓
14-2	✓
14-3	✓
14-4	✓
QC Check 1	✓
14-5	✓
4-1	✓
4-2	✓
4-3	✓
4-4	✓
4-5	✓
2-4	✓
2-5	✓

Sample Details

No.	Sample Id	Nominal Mass: 1,0000 Sample Mass	Dilution Ratio
1	0	1,0000	1,0000
2	2-1	0,5100	1,0000
3	2-2	0,5210	1,0000
4	2-3	0,5210	1,0000
5	2-4	0,5230	1,0000
6	2-5	0,5060	1,0000
7	8-1	0,5030	2,0000
8	8-2	0,5010	2,0000
9	8-3	0,5030	2,0000
10	8-4	0,5030	2,0000
11	8-5	0,5070	2,0000
12	12-1	0,5140	1,0000
13	12-2	0,5170	1,0000
14	12-3	0,5140	1,0000
15	12-4	0,5070	1,0000
16	12-5	0,5180	1,0000
17	14-1	0,5030	1,0000
18	14-2	0,5070	1,0000
19	14-3	0,5010	1,0000
20	14-4	0,5030	1,0000
21	14-5	0,5180	1,0000
22	4-1	0,5060	50,0000

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MDATA\Johanna.slr

Report Date: 29.5.2006 16:31:06

Sample Details

No.	Sample Id	Nominal Mass: 1,0000 Sample Mass	Dilution Ratio
23	4-2	0,5120	50,0000
24	4-3	0,5080	50,0000
25	4-4	0,5030	50,0000
26	4-5	0,5030	50,0000
27	2-4	1,0000	1,0000
28	2-5	1,0000	1,0000

OQ Test Result Summary

Warning: OQ Results not available.

Spectrometer Parameters - As

Element: As
 Wavelength: 197,2nm
 Background Correction: D2
 Signal Type: Continuous
 Measurement Time: 4,0secs
 Use RSD Test: No

Measurement Mode: Absorbance
 Bandpass: 0,5nm
 High Resolution: Off
 Resamples: Fast
 Flier Mode: No

Lamp Current: 75%
 Optimise Spectrometer Parameters: No
 Number Of Resamples: 3

Vapour Parameters - As

Vapour Mode: Flame Heating
 Sample Compartment: Left Hand
 Carrier Gas Flow Rate: 200mL/min

Acetylene Fuel Flow: 1,0L/min
 Vapour Kit: VP100

Pump Speed: 38

Sampling Parameters - As

Sampling: None

Calibration Parameters - As

Calibration Mode: Normal
 Concentration Units: µg/L
 Excess Curvature Limits: -10% to +40%

Line Fit: Segmented Curve
 Scaled Units: µg/L
 Rescale Limit: 10,0%

Use Stored Calibration: No
 Scaling Factor: 1,0000
 Failure Action: Flag and Continue

Standard	Concentration (µg/L)	Standard	Concentration (µg/L)
Standard 1	5,0000	Standard 4	75,0000
Standard 2	25,0000	Standard 5	100,0000
Standard 3	50,0000	Standard 6	125,0000

QC Parameters - As

Test	Conc:µg/L	Limits	Action	Repeat
QC Check 1	60,0000	90,0 to 110,0%	Continue	Continue Next Element

QC Results Summary - As

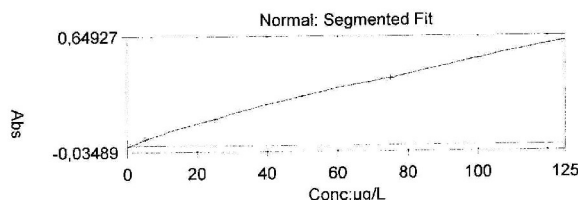
QC Check 1
 User Deleted

QC Check 1
 2 of 38 solutions

Passed 3/3 tests

Solution Results - As

Min Curvature: 0%
 Max Curvature: 21%
 Characteristic Conc: 0,5507



Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As Blank	-0,004	5,9	0,0000	
As Standard 1	0,036	6,5	5,0000	
As Standard 2	0,158	1,0	25,0000	
As Standard 3	0,292	0,6	50,0000	
As Standard 4	0,398	0,7	75,0000	
As Standard 5	0,515	0,4	100,0000	
As Standard 6	0,618	1,4	125,0000	
As QC Check 1	0,358	0,4	64,0776	64,0776
Test: QC Check 1			Value: 64,0776µg/L	Outcome: Passed
As 0	0,003	46,9	0,8192	0,8192
As 2-1	0,000	67,2	0,4914	0,9635
As 2-2	0,002	24,0	0,7540	1,4472
As 2-3	0,004	13,2	1,0225	1,9825
As 2-4	0,004	24,0	1,0225	2,1455
As 2-5	0,011	15,7	1,8046	2,6245
As 8-1	0,038	3,8	5,2190	20,7517
As 8-2	0,024	1,8	3,5243	14,0692
As 8-3	0,021	3,0	3,1610	12,5687

SOLAAR AA Report

Operator Name: Tuomas LAMK
 Results File: C:\SOLAAR\MIDATA\Johanna.slr

Report Date: 29.5.2006 16:31:06

Solution Results - As

Sample ID	Signal Abs	Rsd %	Conc µg/L	Corrected Conc µg/L
As 8-4	0,017	4,5	2,5648	10,1980
As QC Check 1	0,347	0,6	61,0853	61,0853
Test: QC Check 1		Value: 61,0853µg/L		Outcome: Passed
As 8-5	0,024	3,6	3,4697	13,6871
As 12-1	0,046	3,8	6,3138	12,2837
As 12-2	0,041	8,2	5,6398	10,9087
As 12-3	0,041	4,4	5,5485	10,7947
As 12-4	0,040	1,5	5,4793	10,8074
As 12-5	0,042	1,7	5,7351	11,0717
As 14-1	0,004	22,2	0,9153	1,8197
As 14-2	0,001	34,6	0,5613	1,1072
As 14-3	0,001	44,0	0,5620	1,1218
As 14-4	0,000	>99	0,5007	0,9954
As QC Check 1	0,343	0,7	60,0917	60,0917
Test: QC Check 1		Value: 60,0917µg/L		Outcome: Passed
As 14-5	0,005	17,5	1,1541	2,2279
As 4-1	-0,000	>99	0,4467	44,1414
As 4-2	-0,001	28,4	0,3196	31,2067
As 4-3	0,001	39,4	0,6283	61,8396
As 4-4	0,001	26,0	0,6203	61,6594
As 4-5	0,001	21,4	0,5378	53,4569
As 2-4	-0,003	9,1	0,1555	0,1555
As 2-5	-0,004	9,9	0,0141	0,0141