



Eeva Iloniemi

Uraanin ja toriumin määrittäminen teollisuusmateriaaleista ja talousve- sistä ICP-MS-tekniikalla, menetel- män kehitys ja validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

31.8.2021

Tiivistelmä

Tekijä:	Eeva Iloniemi
Otsikko:	Uraanin ja toriumin määrittäminen teollisuusmateriaaleista ja talousvesistä ICP-MS-tekniikalla, menetelmän kehitys ja validointi
Sivumäärä:	73 sivua + 13 liitettä
Aika:	31.8.2021
Tutkinto:	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat:	Ylitarkastaja Meerit Kämäräinen Yliopettaja Jukka Niiranen

Menetelmän kehityksen ja validoinnin kohteena oli induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometrinen (ICP-MS) menetelmä uraani-238:n ja torium-232:n pitoisuuksien määrittämiseksi kiinteistä teollisista materiaaleista ja jätteistä sekä torium-232:n määritys nestemäisten teollisten materiaalien ja jätteiden sekä talousvesien osalta. Opinnäytetyö toteutettiin Säteilyturvakeskuksen (STUK) Ympäristön säteilyvalvonta - osaston Mittaus ja analyysit -laboratoriossa.

Menetelmän kehityksessä ja validoinnissa kiinnitettiin erityistä huomiota ICP-MS-tekniikassa esiintyviin mahdollisiin häiriöihin, niiden poistamiseen ja minimointiin rutii-nimäärityksissä. Kiinteiden teollisten näytteiden torium- ja uranimäärityksessä voitiin todeta KED-moodin (kineettisen energian diskriminaattorimoodi) käytöstä olevan hyötyä. Toriumin aiheuttamaa muistijälkeä minimoitiin käyttämällä ICP-MS-laitteen pesussa 4-prosenttista pesuliuosta 2-prosenttisen sijaan ja pidentämällä näytteiden välillä tapahtuvaa pesuaikaa.

Validoinnissa käytetyt parametrit olivat toteamis- ja määritysraja, lineaarisuus, herkkyys, täsmällisyys ja selektiivisyys, oikeellisuus ja mittausepävarmuus. Toriumin kohdalla saavutettu toteamisraja oli 1 ng/l, ja vastaavasti uraanilla se oli 2 ng/l. Laskennalliset määritysrajat olivat uraanille 5 ng/l ja toriumille 20 ng/l. Uraani- ja toriummenetelmiä voidaan pitää luotettavina ja tuloksia oikeellisina, koska systemaattinen virhe oli kaikkien vertailunäytteiden kohdalla alle 5 %. Torium-232-menetelmän laajennetuiksi mittausepävarmuuksiksi määritettiin 24 % talousvesille, 26 % nestemäisille ja 16 % kiinteille teollisille näyttemateriaaleille. Uraani-238-menetelmän mittausepävarmuudeksi kiinteistä teollisista näyttemateriaaleista määritettiin 19 %.

Avainsanat: ICP-MS, uraani-238, torium-232, menetelmäkehitys, häiriöt, validointi

Abstract

Author: Eeva Iloniemi
Title: Determination of Uranium and Thorium in Industrial Materials and Domestic Waters Using ICP-MS Technique, Method Development and Validation
Number of Pages: 73 pages + 13 appendices
Date: 31 August 2021

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Supervisors: Meerit Kämäräinen, Senior Inspector
Jukka Niiranen, Principal Lecturer

The subject of the method development and validation was Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) method for determination of concentrations of U-238 and Th-232 in solid industrial materials and wastes, and Th-232 in liquid industrial materials and wastes and in waters from domestic water processing facilities. The measurements used in this thesis were carried out at the Measurement and Analysis Laboratory of Environmental Radiation Surveillance Department of Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK).

During the development and validation, particular attention was paid to the potential interferences occurring in the ICP-MS process, and on minimizing and eliminating these in routine determinations. In determinations of thorium and uranium in solid industrial samples, kinetic energy discrimination (KED) mode was found to be beneficial. Memory effect caused by thorium was reduced by using 4 % washing solution instead of 2 % one for washing of the equipment, and by lengthening the washing time between samples.

The parameters applied in the validation were Limits of Detection and Quantitation, Linearity, Sensitivity, Precision and Selectivity, and Trueness and Measurement Uncertainty. The achieved limit of detection for thorium was 1 ng/l, and correspondingly for uranium it was 2 ng/l. Calculated limits of quantitation were 5 ng/l for uranium and 20 ng/l for thorium. The determination methods of uranium and thorium can be regarded as being reliable and the results being truthful, since the systematic error in all reference samples was less than 5 %. The expanded uncertainty of the Th-232 determination was 24 % in domestic waters, 26 % in solid and 16 % in liquid industrial sample materials. The measurement uncertainty of U-238 determination in solid industrial sample materials was 19 %.

Keywords: ICP-MS, Uranium-238, Thorium-232, Method Development, Interferences, Validation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Radioaktiivisuusmittaukset	2
2.1	Teollisuusmateriaalien ja jätteiden radioaktiivisuusmittaukset	2
2.2	Talousvesien radioaktiivisuusmittaukset	3
3	Uraani ja torium	4
3.1	Uraani	5
3.2	Torium	6
4	Analyysitekniikat ja laitteistot	7
4.1	UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteisto	7
4.2	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS)	10
4.2.1	ICP-MS-laitteen rakenne ja toimintaperiaate	10
4.2.2	ICP-MS-tekniikassa esiintyvät häiriötekijät	17
5	Analyysimenetelmien validointi ja määritettävät parametrit	21
5.1	Toteamis- ja määrittäysraja sekä lineaarisuus	22
5.2	Herkkyys, täsmällisyys ja selektiivisyys	24
5.3	Oikeellisuus ja mittausepävarmuus	25
6	Näyteaineisto, käytetyt laitteet ja reagenssit	26
6.1	Näyteaineisto	26
6.2	Reagenssit ja laitteet	28
7	Työn toteutus	31
7.1	Näytematriisien esikäsittely ja mikroaaltohajotus	31
7.2	Liuosten valmistus ja ICP-MS-analyysi	33
8	Tulokset	37
8.1	Häiriötekijät ja menetelmän kehitys	37
8.1.1	Spektraaliset polyatomiset ionihäiriöt	38
8.1.2	Ei-spektraaliset matriisihäiriöt	45

8.1.3	Toriumin aiheuttama muistiefekti	49
8.2	Validointi	51
8.2.1	Toteamis- ja määrittämissrajat sekä lineaarisuus	51
8.2.2	Herkkyys, täsmällisyys ja selektiivisyys	54
8.2.3	Oikeellisuus ja mittausepävarmuus	60
9	Yhteenveto	66
	Lähteet	68

Liitteet

Liite 1: Kiinteiden teollisten näytematriisien ja vertailunäytteen hajotukseen käytetyt mikroaaltohajotus- ja neutralointiohjelmat

Liite 2: ICP-MS-laitteparametrit ja uraani- ja toriummäärittämisessä käytetyt mittausasetukset

Liite 3: STD- ja KED-moodeilla määritetyt torium-232-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) 16 nestemäiselle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain

Liite 4: STD- ja KED-moodeilla määritettyjen toriumpitoisuuksien keskiarvojen parittainen kahden otoksen t-testi

Liite 5: STD- ja KED-moodeilla määritetyt torium-232-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) 16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain

Liite 6: STD- ja KED-moodeilla määritetyt uraani-238-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$) 16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain

Liite 7: Sisäisen standardin vismutin (^{209}Bi) saantoprosentit nestemäisten teollisten näytteiden torium-232-määrittämisessä

Liite 8: Sisäisen standardin vismutin (^{209}Bi) saantoprosentit kiinteiden teollisten näytteiden torium-232- ja uraani-238-määrittämisessä

Liite 9: Uraani- ja toriummäärittämisen toteamis- ja määrittämissrajojen laskemiseen käytetyt toistomittausten tulokset ($\mu\text{g/l}$) ja niistä lasketut keskiarvot sekä keskihajonnat

Liite 10: Uraani- ja toriummäärittämisen täsmällisyyden arviointiin käytetyt toistomittausten tulokset ($\mu\text{g/l}$) sekä niistä lasketut keskiarvot, keskihajonnat ja RSD-prosentit

Liite 11: IAEA-vertailunäytteen systemaattisen virheen laskentaan käytetyt laskukaavat, joilla uraani- ja toriumpitoisuus ($\mu\text{g/l}$) on muunnettu yksiköksi Bq/kg

Liite 12: Keskiarvojen parittainen kahden otoksen t-testi ja testissä käytetyt talousvesinäytteiden toriumpitoisuudet STUK- ja Eurofins-laboratorioiden määrittäminä

Liite 13: STUKissa tehtyjen rinnakkaismääritysten ja Eurofins-laboratorion määrittämät uraani- ja toriumpitoisuudet ($\mu\text{g/l}$ ja mg/kg)

Lyhenteet

ANOVA: *Analysis of Variance*. Varianssianalyysi.

cps: *Counts per second*. Pulssia sekunnissa.

DA: *Differential Aperture*. Differentiaalihimmennin.

ECR: *Enhanced Chemical Resistance*. Parannettu kemiallinen kestävyys.

HSAB: *Pearson's Hard Soft Acids and Bases theory*. Pearsonin kovien ja pehmeiden happojen ja emästen teoria.

IAEA: *International Atomic Energy Agency*. Kansainvälinen atomienergiajärjestö.

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Induktiivisesti kytetty plasma-massaspektrometri.

IDMS: *Isotope Dilution Mass Spectrometry*. Isotooppilaimennusmassaspektrometria.

KED: *Kinetic Energy Discrimination*. Kineettisen energian diskriminaattori.

LOD: *Limit of Detection*. Toteamisraja.

LOQ: Limit of Quantitation. Määritysraja.

MPTFM: *Modified Polytetrafluoroethylene*. Modifioitu polytetrafluorieteeni.

NORM: *Naturally Occurring Radioactive Material*. Luonnossa esiintyvät radioaktiiviset aineet.

PID: *Proportional-Integral-Derivative*. Ohjausjärjestelmä, joka hallinnoi, ohjaa tai säätää muiden laitteiden tai järjestelmien toimintaa säätöpiirejä käyttäen.

PNS: Pienimmän neliösumman menetelmä.

PTFE: *Polytetrafluoroethylene*. Polytetrafluorieteeni.

QC: *Quality Control*. Laadunvalvonta.

QCell: *Collision Cell*. Törmäyskenno ei-toivottujen molekyyli-ionien poistamiseksi.

RAPID: *Right Angle Positive Ion Deflection*. Positiivisten ionien 90 asteen suunnanmuutos (ionioptisen linssin toimintaperiaatteena).

RF: *Radio Frequency*. Radiotaajuus.

RSD: *Relative standard deviation*. Suhteellinen keskihajonta.

SRC: *Single Reaction Chamber*. Yhden reaktiokammion tekniikka.

STD: *Standard*. Standardi.

STUK: Säteilyturvakeskus.

TIG: *Tungsten Inert Gas welding*. Volframikaasukaarihitsaus.

THL: Terveystieteiden tutkimuskeskus.

Alkusanat

Tämä opinnäytetyö tehtiin Helsingin Roihupellossa Säteilyturvakeskuksen Ympäristön säteilyvalvonta -osaston Mittaus ja analyysit -laboratoriossa.

Haluan kiittää työni ohjaajaa ylitarkastaja Meerit Kämäräistä kannustavasta, vastuullisesta ja asiantuntevasta ohjauksesta ja luottamuksesta. Lisäksi haluan kiittää yliopettaja Jukka Niirasta, ylitarkastaja Antti Kalliota, tarkastaja Sinikka Virtasta, tarkastaja Tarja Heikkistä ja laboratorioinsinööri Juhani Virkasta arvokkaista neuvoista ja avusta työssä eteen tulleiden haasteiden ratkaisemisessa.

Espoossa 31.8.2021

Eeva Iloniemi

1 Johdanto

Opinnäytetyön tavoitteena oli teollisuusmateriaaleista sekä talousvesistä ICP-MS-laitteella tehtävien uraani- ja toriummääritysten menetelmäkehitys ja validointi.

Opinnäytetyö toteutettiin Säteilyturvakeskuksen (STUK) Ympäristön säteilyvalvonta -osaston Mittaus ja analyysit -laboratoriossa. Ympäristön säteilyvalvonta -osasto on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio, jossa noudatetaan akkreditointivaatimusta EN ISO/IEC 17025:2017 [1]. STUK on sosiaali- ja terveysministeriön hallinnonalaan kuuluva viranomainen, jonka tehtävänä on valvoa säteily- ja ydinturvallisuutta Suomessa. Säteilyturvakeskuksen asemasta ja tehtävistä säädetään säteilylain (859/2018) 14. §:ssä. [2.]

Menetelmäkehityksen ja validoinnin kohteena oli induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometrinen (ICP-MS) menetelmä uraani-238:n ja torium-232:n pitoisuuksien määrittämiseksi kiinteistä teollisista materiaaleista ja jätteistä sekä torium-232:n pitoisuuksien määrittämiseksi nestemäisistä teollisista materiaaleista, jätteistä ja talousvesistä. Menetelmän kehityksessä ja validoinnissa kiinnitettiin erityistä huomiota määrittämissä esiintyviin ICP-MS-tekniikkaan liittyviin häiriötekijöihin. Kiinteiden ja nestemäisten teollisuusmateriaalien ja jätteiden uraani- ja toriummääritykset ovat osa Säteilyturvakeskuksen NORM-tutkimuspakettia, kun taas toriummääritys talousvesistä kuuluu talousveden radioaktiivisuusmittauksiin.

Teollisuusmateriaaleihin lukeutuvien kiinteiden käsittelemättömien näytteiden (esim. maaperän, malmin, sivukiven ja tuhkan) ja nestemäisten näytteiden luonnon radionuklidit määritetään aina vaativalla gamma-analyysillä. Nestemäisistä näytteistä analysoidaan myös uraani (U-238) ja torium (Th-232) ICP-MS-menetelmällä. Kiinteiden materiaalien ollessa prosessoituja on gamma-analyysin lisäksi tehtävä uraani- ja toriummääritys ICP-MS-menetelmällä. Uraani- ja toriummäärityksiä tehdään esimerkiksi teollisissa prosesseissa käytettävistä

raaka-aineista, sivu- ja lopputuotteista, vesipäästöistä, jätteistä sekä saostumista, jotka voivat kertyä laitteistoihin tai putkistoihin. [3; 4.] Ennen ICP-MS-menetelmän validointia STUK on hankkinut tarvitsemansa uraani- ja toriummääritykset ulkopuoliselta toimijalta.

2 Radioaktiivisuusmittaukset

2.1 Teollisuusmateriaalien ja jätteiden radioaktiivisuusmittaukset

Tässä opinnäytetyössä käsiteltävät teollisuuden kiinteiden ja nestemäisten materiaalien ja jätteiden U-238- ja Th-232-määritykset ovat osa STUKin palveluvalikoimaan kuuluvaa NORM-tutkimuspaketiksi kutsuttua radioaktiivisuusmittausten kokonaisuutta. Lyhenne NORM tulee englannin kielen sanoista *Naturally Occurring Radioactive Material* ja tarkoittaa luonnossa esiintyviä radioaktiivisia aineita, pääasiallisesti uraania tai toriumia ja niiden tytärnuklideja [5].

Säteilylain (859/2018) 145.–146. § mukaan toimijoita, jotka käsittelevät, käyttävät, varastoivat tai hyödyntävät luonnon radioaktiivisia aineita sisältäviä aineksia tai jätteitä, joissa U-238:n, Th-232:n tai näiden hajoamistuotteiden aktiivisuuspi-toisuus on suurempi kuin yksi becquerel grammassa, koskee sekä ilmoitusvelvollisuus Säteilyturvakeskukselle että säteilyaltistuksen selvitysvelvollisuus. Toiminnasta vastaava on velvollinen olemaan selvillä käsiteltävien materiaalien ja ainesten koostumuksesta sekä luonnon radioaktiivisten aineiden aktiivisuuspi-toisuuksista niissä. [2.]

Luonnonmateriaaleja hyödyntävien teollisuuden alojen toiminnoissa syntyy kemiallisesti, fysikaalisesti tai biologisesti prosessoituja aineksia, joihin luonnon radioaktiiviset aineet voivat kertyä. Tällaisia toimintoja ovat esimerkiksi kaivostoi-minta, kivihiili- ja turvevoimalaitosten käyttö ja huolto sekä pohjavedenkäsittely. Prosessissa luonnon materiaalien, kuten mineraalien, rakenteen muuttuessa luonnon radioaktiivisten aineiden (luonnon hajoamissarjojen nuklidit) tasapaino-tila voi muuttua ja ne kertyvät eri jakeisiin alkuaineiden kemiallisten ominaisuuksien perusteella. Maa- ja kallioperässä luonnon hajoamissarjojen nuklidit ovat

yleensä tasapainossa, eli hajoamissarjan kunkin nuklidin aktiivisuus on likimain yhtä suuri. Prosessoiduissa materiaaleissa radioaktiivisten aineiden tasapaino-tila on voinut muuttua eivätkä aktiivisuudet ole suoraan verrannollisia keskenään. [4; 6.]

Teollisuuden toimijan velvollisuus on toimittaa Säteilyturvakeskukselle tiedot käyttämiään aineksia edustavista materiaaleista (raaka-aine-, prosessi-, väliaine-, jäte- ja tuotejakeista) määritetyt luonnon radioaktiivisten aineiden aktiivisuuspitoisuudet. Kun toimija todentaa STUKille materiaalien aktiivisuuspitoisuuden olevan alle 1 Bq/g, STUKin määräyksen S/3/2019 mukaista säteilyaltistuksen arviointia ei tarvita. Määritettävät luonnon radioaktiiviset aineet ovat uraani (U-238) ja torium (Th-232) ja niiden pitkäikäiset hajoamistuotteet sekä kalium (K-40) ja cesium (Cs-137) tuhkasta. [6.]

Säteilylain (859/2018) 84.–85. § velvoittavat radioaktiivisen jätteen parissa toimivat tahot hakemaan toiminnalleen Säteilyturvakeskuksen hyväksynnän, mikäli toiminnasta peräisin olevan jätteen tai muun materiaalin radioaktiivisen aineen määrä ylittää EU-direktiivien pohjalta erikseen asetettavan vapauttamisrajan. Radioaktiivisuuspitoisuuksien jäädessä vapauttamisrajan alle saadaan jätteen radioaktiivisuuden estämättä käyttää uudelleen, kierrättää, hyödyntää ja loppukäsitellä noudattaen jätelakia. [2.] Esimerkiksi yhdyskuntajätteen poltosta tai polttojätteiden käsittelystä ei suoraan säädetä säteilylaissa. Jätteenpoltossa käytetyistä jätelajeista (esim. yhdyskunta-, puu-, rakennus- ja purkujäte sekä biojätteen rejekti) riippuen voi poltosta jäljelle jäävä tuhka sisältää vaihtelevissa määrin keinotekoisia ja luonnon radioaktiivisia aineita. [7.]

2.2 Talousvesien radioaktiivisuusmittaukset

Talousvesi on kotitalouksissa hyödynnettävää vettä, jota käytetään juomavetenä, ruoan valmistamiseen ja muihin kotitalouden tarpeisiin. Talousvettä käytetään kotitalouksien lisäksi elintarvikehuoneistoissa, elintarvikkeiden valmistuksessa, säilytyksessä ja jalostuksessa sekä markkinoille saattamisessa. Lisäksi

talousvettä käytetään julkisen tai kaupallisen toiminnanharjoittajan palveluissa sekä toiminnoissa. [8.]

Toimitettavan ja käytettävän talousveden laatua valvotaan säännöllisesti kunnan terveydensuojeluviranomaisen toimesta. Talousvettä toimittavan laitoksen viranomaisvalvonta perustuu veden terveydellisen laadun riskien arviointiin ja omavalvontaan, josta säädetään terveydensuojelulain 20. §:ssä. Viranomaisvalvonnalla todennetaan, että talousveden laatu täyttää sille asetetut säädökset eikä se aiheuta terveydellistä haittaa. Valviran ja aluehallintovirastojen tehtävänä on ohjata kuntien terveydensuojeluviranomaisia talousveden valvontaan ja laatuun liittyvissä asioissa. Ohjaukseen osallistuvia muita viranomaisia ovat sosiaali- ja terveysministeriö, STUK sekä Terveyden ja hyvinvoinnin laitos THL. [8.]

Vesilaitosten, vedenottamoiden tai muiden julkisten paikkojen vesinäytteistä mitataan pääasiassa radon ja alfasäteilyä lähettävien pitkäikäisten aineiden kokonaisaktiivisuuspitoisuudet. Tarvittaessa voidaan mitata myös pitkäikäisten beetasäteilyä lähettävien aineiden pitoisuudet. Mikäli edellä mainitut mittaukset osoittavat vedestä aiheutuvan viitteellisen annoksen olevan suurempi kuin 0,1 mSv, on syytä tehdä tarkempia määryksiä veden radioaktiivisuudesta. Juomavesidirektiivin mukaisiin tarkempiin määryksiin kuuluvat muun muassa veden polonium-, lyijy-, uraani- tai radiumpitoisuuden määrytykset. [9.]

3 Uraani ja torium

Luonnon hajoamissarjojen lähtönuklidit uraani ja torium ovat maaperässä olevia erittäin pitkäikäisiä radioaktiivisia aineita, jotka ovat olleet olemassa jo maapallon syntyessä [10, s. 12]. Lähes kaikki luonnon radioaktiiviset aineet sisältyvät kolmeen hajoamissarjaan, jotka ovat uraani-, aktinium- ja toriumsarja. Vastavasti hajoamissarjojen lähtönuklidit ovat uraani-238 (U-238), uraani-235 (U-235) ja torium-232 (Th-232). [5.]

Luonnonuraanista suurin osa on U-238:aa ja vain 0,7 painoprosenttia on U-235-isotooppia. Uraania, toriumia ja niiden hajoamistuotteita esiintyy kaikissa luonnon kivi- ja mineraaliaineksissa sekä turpeessa vaihtelevissa määrin alueen mukaan. Maa- ja kallioperän tyypillinen uraanin ja toriumin aktiivisuuspitoisuus on muutamia kymmeniä becquerelejä kilossa (Bq/kg), mutta suurten paikallisten vaihteluiden takia uraani- tai toriumrikkaissa maa-aineksissa aktiivisuuspitoisuudet voivat olla useita tuhansia Bq/kg. Tämän vuoksi luonnon materiaalien ja mineraalien käsittelystä ja loppusijoituksesta voi aiheutua merkittävää säteilyaltistusta, koska hajotessaan luonnon nuklidit lähettävät ionisoivaa säteilyä. [5.]

Radioaktiivinen hajoaminen on ilmiö, jossa atomin ytimet lähettävät säteilyä. Ulkoiset tekijät eivät vaikuta spontaaniin prosessiin, jossa radioaktiiviset aineet hajoavat ja epästabiliit atomien ytimet muuttuvat toisiksi ytimiksi. Hajotessaan ydin lähettää ionisoivaa säteilyä, joka voi olla joko sähkömagneettista tai hiukkassäteilyä. Tällä säteilyllä on riittävästi energiaa irrottamaan kohteena olevan aineen atomeista elektroneja tai rikkomaan kokonaisia molekyyliä. [11, s. 16–19.]

Ionisoiva säteily voi aiheuttaa eliöille sekä ulkoista että sisäistä säteilyaltistusta. Imeytyessään elävään kudokseen säteily käynnistää fysikaalisia ja kemiallisia reaktioita aiheuttaen erilaisia biologisia vaikutuksia solujen toimintaan ja perimään. Säteilyn terveyshaitat ihmisille aiheutuvat solun perimän vahingoittumisesta. Pienikin säteilyannos voi lisätä syöpäriskiä pitkän ajan kuluessa, kun taas lyhyessä ajassa saatu suuri annos voi tuhota paljon soluja aiheuttaen säteily sairauden, paikallisen vamman tai sikiövaurion. [12.]

3.1 Uraani

Luonnossa esiintyvistä alkuaineista uraani on kaikista raskain ja sen jokainen isotooppi on radioaktiivinen. Luonnossa esiintyvä uraani koostuu kolmesta isotoopista, jotka ovat U-238, U-235 ja U-234, joista yleisin on U-238. Uraanin määrä on ajan myötä merkittävästi vähentynyt maapallolla sen hajotessa radioaktiivisesti muiksi alkuaineiksi. Uraania esiintyy maapallolla niin kallioperässä

kuin vesistöissäkin, ja sen hajoamissarjat koostuvat α - ja β -hajoamisista. Uraani on geokemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi ns. sopeutumaton alkuaine, joten sitä sisältävien kivien osittainen sulaminen aiheuttaa uraanin voimakkaan rikastumisen muodostuvaan sulaan. Usein sopeutumattomilla alkuaineilla on suuri varaus, joka estää niiden pääsyn mineraalien hilarakenteeseen, jolloin tapahtuu niiden rikastuminen sulaan kiviainekseen. [13.]

Uraanin hajoamissarjaan kuuluvat radioaktiiviset tytärnuklidit radium (Ra-226), radon (Rn-222), polonium (Po-210) ja lyijy (Pb-210) ovat säteilyvaikutuksiltaan eniten terveyshaittoja aiheuttavia. Raskasmetallina uraani on kemiallisesti myrkyllinen ja aiheuttaa ihmiselle suurina annoksina terveyshaittaa etenkin munuaisille. Sen kemiallinen myrkyllisyys aiheuttaakin enemmän terveysriskejä kuin sen säteilemisestä aiheutuvat riskitekijät. [13.]

3.2 Torium

Torium (Th) on luonnossa esiintyvä alfasäteilyä lähettävä radioaktiivinen metalli, joka on nimetty norjalaisen ukkosenjumalan Thorin mukaan. Toriumia esiintyy luonnossa pieninä määrinä useimmissa kivissä ja maaperässä, jossa sitä on noin kolme kertaa runsaammin kuin uraania. Ihmiset altistuvat aina pienille määrille toriumia ilman, ruoan ja veden kautta, koska sitä esiintyy lähes kaikkialla. Torium on vaikealiukoinen, minkä vuoksi sitä on runsaasti esimerkiksi hiekassa, mutta ei merivedessä, toisin kuin uraania. Torium esiintyy luonnossa pääasiassa yhdessä isotooppimuodossa (Th-232), joka hajoaa hyvin hitaasti: puoliintumisaika on 14,05 miljardia vuotta. Luonnon torium- ja uraanihajoamissarjoissa syntyy pieniä määriä myös muita toriumin isotooppeja (Th-228, Th-230 ja Th-234), mutta näiden massamääräinen osuus on merkityksetön. [14; 15.]

Normaaliolosuhteissa puhdas torium on kiinteä hopeanvalkoinen metalli, joka säilyttää kiiltonsa useita kuukausia. Altistuessaan ilmalle kiinteä torium tummuu ajan saatossa mustaksi. Kuumennettaessa toriummetalli syttyy ja palaa loistavasti valkoisella liekillä. Toriumoksidilla (ThO_2), jota kutsutaan myös toriaksi, on

yksi korkeimmista sulamispisteistä kaikista oksideista (3300 °C), joten sitä hyödynnetään monissa sovelluksissa kuten materiaalina huippuluokan optiikassa, tieteellisessä instrumentoinnissa ja seosaineena TIG-hitsauselektrodeissa (TIG, Tungsten Inert Gas welding). Toriumia on myös ehdotettu korvaamaan uraani ydinpolttoaineena ydinreaktoreissa. [14; 15: 16.]

4 Analyysitekniikat ja laitteistot

Tässä luvussa on esitelty validoinnissa käytettyjen laitteiden toiminta, rakenne ja niihin perustuvat analyysitekniikat. Kiinteiden teollisten näytematriisien esikäsittelyssä käytettiin Milestonen UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteistoa (Milestone srl, Sorisore, Italia). Validoinnin kohteena ollut menetelmä U238- ja Th-232-määrittystä varten suoritettiin Thermo Fisher Scientificin iCAP Q -mallisella induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS).

4.1 UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteisto

Kiinteiden näytematriisien esikäsittelyssä käytettiin UltraWAVE ECR -mikroaaltohajotuslaitteistoa (ECR, Enhanced Chemical Resistance), jonka tekniikka perustuu mikroaaltoavusteiseen suljetussa astiassa tapahtuvaan hajotukseen. Hajotuksen perusidea on saada epäorgaaninen ja orgaaninen aines hajoamaan ja määritettävät analyytit liukenemaan happoon tai happoseoksiin analyyttisellä tekniikalla tehtävää kvantitatiivista ja kvalitatiivista analyysia varten. ICP-MS-laitteisto vaatii kirkkaan, hiukkasettomaa, hieman happaman liuoksen. [17.]

Mikroaallot toimivat tehokkaina lämmönlähteinä, jotka säästävät muihin lämmittämismenetelmiin verrattuna aikaa ja mahdollistavat koko prosessin tehokkaan hallinnan. Mikroaalloilla sähkömagneettisen energian muuntaminen lämpöenergiaksi toimii erittäin tehokkaasti, mikä johtaa nopeaan lämmön nousuun. [17.] Mikroaallot absorboituvat liuokseen pääasiallisesti dipolisen rotaation ja ionisen johtavuuden avulla, jolloin molekyylit poolisissa ja ionisoituneissa yhdisteissä järjestäytyvät mikroaaltojen suuntaisesti. Uudelleen järjestäytyessään molekyylit värähtelevät, mikä aiheuttaa liuoksen lämpötilan nopean nousun. Lämpötilan

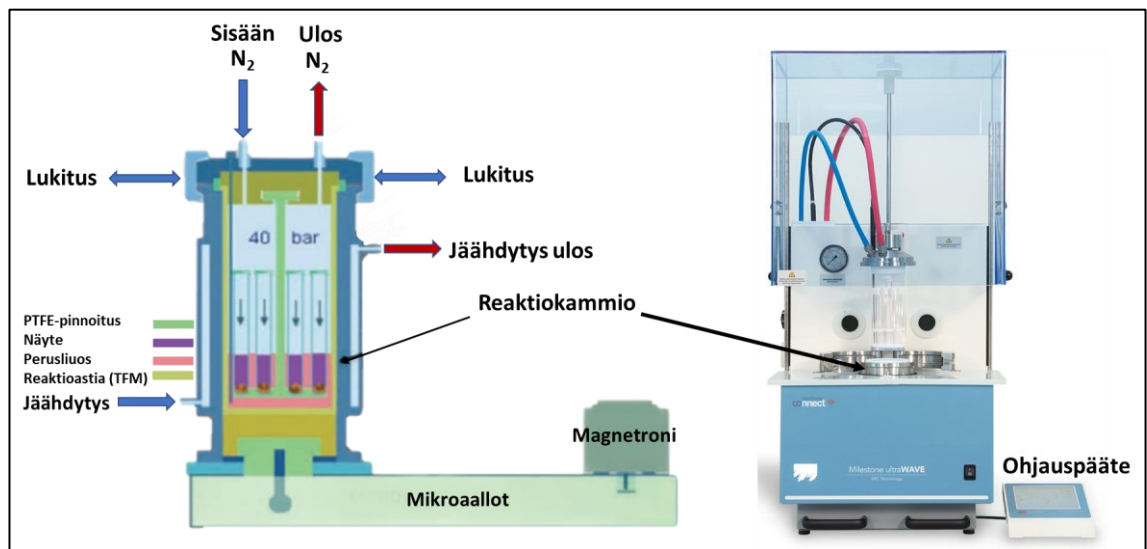
nousu johtaa reaktioajan lyhenemiseen Arrheniuksen yhtälön mukaisesti. Korkea lämpötila ja paine vaikuttavat hajotuksen laatuun positiivisesti myös lisäämällä happojen hapetuspotentiaalia ja vähentämällä jäännöshiilen määrää. [17; 18.]

UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteiston toiminta perustuu analyysilaitteita valmistavan Milestone-yrityksen patentoimaan SRC-tekniikkaan (SRC, Single Reaction Chamber), jossa yhdistyy korkeapainereaktori ja mikroaaltolämmitys. UltraWAVE-laitteen ECR-versio sisältää erikoisvalmisteiset painelinjat, jotka mahdollistavat suolahapon käytön suurina pitoisuuksina. Vesijäähdytteinen reaktori on valmistettu PTFE-pinnoitetusta (PTFE, polytetrafluorieteeni) korkealaatuisesta ruostumattomasta teräksestä ja se toimii samanaikaisesti sekä mikroaaltouunina että reaktioastiana. Patentoidun tekniikan ansiosta reaktori pysyy erittäin korkeasta sisäisestä lämpötilasta huolimatta alle 60 °C:ssa, mikä tekee sen rakenteesta erittäin kestävä hajotuksessa käytettäville syövyttävälle väliaineille. [19, s. 18.]

Ruostumattomasta teräksestä valmistettu reaktiokammio sisältää irrotettavan MPTFE:stä (MPTFE, modifioitu polytetrafluorieteeni) valmistetun reaktioastian. Näyteteline lasketaan automatisoidusti reaktiokammioon, jossa on happamoitua perusliuosta sisältävä reaktioastia. Ennen varsinaista lämpötilan nostamista reaktiokammio esipaineistetaan 40 baarin paineeseen inertillä argonkaasulla. Inertti kaasu estää näytteiden kiehumisen yli, ja siitä mahdollisesti aiheutuvat näytteiden ristikontaminaatiot sekä näytehävikin erityisesti haihtuvien alkuaineiden kohdalla. Esipaineistuksen ansiosta laitteessa on mahdollista saavuttaa jopa 300 °C:n lämpötila ja 199 baarin paine. Korkea paine nostaa huomattavasti näytteiden kiehumispistettä ja toimii samalla näytepullojen painekantena. [19, s. 13; 20; 21.]

Mikroaaltosäteily synnytetään magnetronilla. Magnetroni on kytketty aaltoputken kautta paineastian pohjaan. Magnetronista lähtevä jatkuva tasainen mikroaaltoenergia (0–1 500 W) johdetaan reaktiokammioon mikroaaltoja läpäisevän pohjan kautta. Suora mikroaaltolämmitys mahdollistaa erittäin nopean

lämpötilan nousun. Reaktioastiassa oleva happamoitu perusliuos absorboi mikroaaltoenergian ja siirtää sen näyteputkiin. Jokainen näytepullo reagoi perusliuoksessa itsenäisesti, jolloin näytteet saavuttavat maksimilämpötilan. Tämän ansiosta UltraWAVE-laitteella pystytään hajottamaan useita eri näytteitä samanaikaisesti näytematriiseista, reagensseista ja niiden määrästä riippumatta. [19, s. 13; 22.] Alla kuvassa 1 on UltraWAVE-laite ja laitteen reaktori. Kuvassa on havainnollistettu reaktorin ja reaktiokammion rakenne [21; 23].



Kuva 1. UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteisto sekä reaktorin ja reaktiokammion rakenne (muokattu) [21; 23].

Valvonta ja ohjelmointi tapahtuu ulkoisen kosketusnäytöllisen ohjauspäätteen ja EasyControl-ohjelmiston avulla. Reaktioastian sisäisen lämpötilan seuranta tapahtuu NiCr-lämpötila-anturilla. Sisäänrakennetuilla lisäantureilla voidaan seurata ja kontrolloida reaktioastian seinämän, magnetronin ja antennin lämpötiloja. Järjestelmä seuraa reaaliaikaisesti käyttäjän määrittelemää lämpötila- tai paineprofiilia käyttämällä PID-algoritmia (PID, Proportional-Integral-Derivative) mikroaaltotehon säätämiseen. PID-säädin valvoo painetta, hajotusprosessia ja kammion lämpötilaa 20 kertaa sekunnissa säätämällä mikroaaltotehoa erittäin eksotermisten reaktioiden hallitsemiseksi. [19, s. 19; 20.]

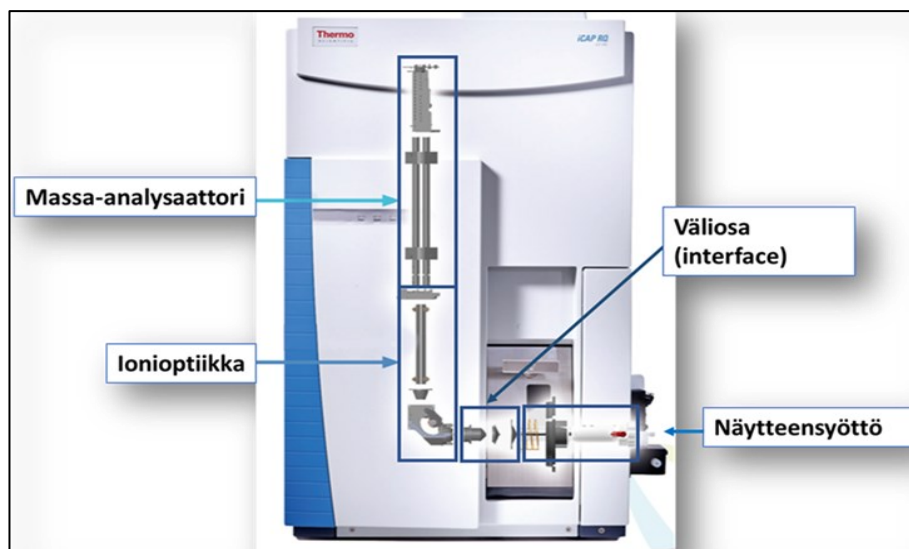
Vesikiertojäähdyttimen avulla estetään mikroaaltojen aiheuttama reaktioastian suojuksen ylikuumentuminen ja jäähdytetään reaktioastiassa olevat näytteet. Tämä minimoi jäähdytysajan ohjelman lopussa. [19, s. 20.]

4.2 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS)

Alkuaineanalytiikkaan perustuvassa ICP-MS-tekniikassa induktiivisesti kytketty plasma toimii tyhjiötä vaativan massaspektrometrin ionilähteenä [24, s. 204]. Mittattavien alkuaineiden ja niiden eri isotooppien laaja kirjo yhdistettynä erittäin korkeaan mittausherkkyyteen ja nopeaan usean alkuaineen samanaikaiseen määrittämiseen tekee ICP-MS-analyysimenetelmästä erittäin tehokkaan. ICP-MS-tekniikassa on laaja lineaarinen alue, joka mahdollistaa pieniä ja suuria pitoisuuksia sisältävien näytteiden samanaikaisen mittaamisen alkuaineesta riippumatta. Tekniikan korkean mittausherkkyyden ansiosta voidaan määrittää äärimmäisen matalia pitoisuuksia tarkasti ja toistettavasti. [24, s. 204; 25.] ICP-MS-analyysimenetelmässä kontaminaatioiden, näytehävikin ja menetelmän kokonaisepävarmuuden minimoimiseksi tulee huomioida käytettyjen näyteastioiden puhtaudesta ja pyrkiä vähäisiin näytteen esikäsittelyvaiheisiin.

4.2.1 ICP-MS-laitteen rakenne ja toimintaperiaate

Tässä työssä käytettiin Thermo Fisher Scientificin iCAP Q ICP-MS -laitetta, joka on suunniteltu nestemäisten näytteiden suoraa analysointia varten, mutta joka voidaan tarvittaessa liittää muihin laitteisiin kaasujen tai kiinteiden aerosolien analysointia varten. Yhden kvadrupolin iCAP Q ICP-MS -laite koostuu neljästä pääkomponentista, jotka ovat näytteen syöttöjärjestelmä, väliosa (interface), ionioptiikka ja massa-analysaattori. Alla kuvassa 2 on esitetty läpileikkaus Thermo Scientificin ICP-MS-laitteesta, johon on merkitty edellä mainitut pääkomponentit. [26, s. 3; 27.]

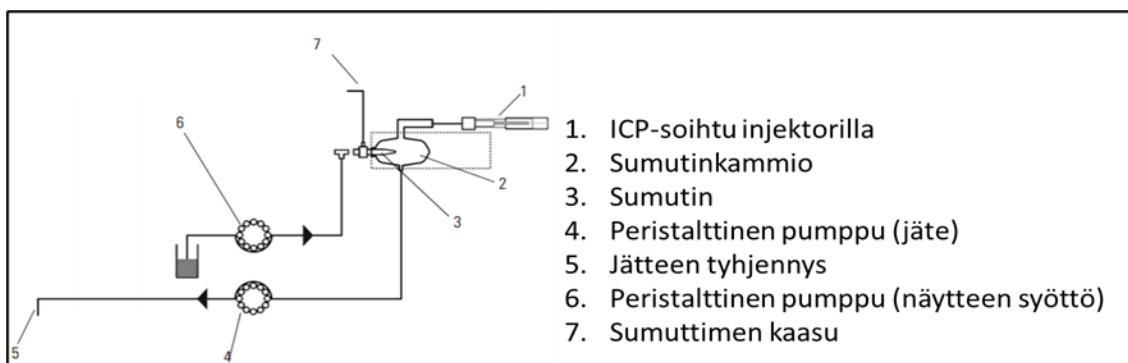


Kuva 2. Lämpileikkaus Thermo Scientificin ICP-MS-laitteesta (muokattu) [27].

Seuraavissa kappaleissa kuvataan tarkemmin ICP-MS-laitteen neljän pääkomponentin rakenne ja toiminta.

Näytteensyöttöjärjestelmä

ICAP Q -MS:n näytteensyöttöjärjestelmä käsittää peristalttisen pumpun, sumuttimen, Peltier-jäähdytetyn sumutinkammion ja ICP-soihdun injektorilla. Alla kuvassa 3 on esitetty ICAP Q -laitteen näytteensyöttöjärjestelmän kaavakuva ja siihen kuuluvat komponentit. [26, s. 4.]



Kuva 3. Kaavakuva ICAP Q -laitteen näytteensyöttöjärjestelmästä ja siihen kuuluvista komponenteista (muokattu) [26, s. 4].

Näytteensyöttöjärjestelmän tehtävä on tuottaa nestemäisestä näytteestä hienojakoista aerosolia argonkaasun avulla. Plasman kuumassa soihdussa aerosolin liuotin haihtuu, näyte höyrystyy, atomisoituu ja lopuksi ionisoituu. [24, s. 83; 28.]

Aerosoli saadaan aikaan sumuttimen ja sumutinkammion avulla. Näyte pumpataan vakionopeudella peristalttisen pumpun kautta sumuttimeen. Peristalttisen pumpun tuottama jatkuva virtaus ja pumpun letkussa oleva paine syöttävät näytteen sumuttimeen. Peristalttisen pumpun etuna on, että se varmistaa jatkuvan nestevirran pumpattavien näytteiden tai standardien viskositeettieroista riippumatta. Kun näyte siirtyy sumuttimeen, neste hajotetaan hienojakoiseksi aerosoliksi kaasuvirtauksen pneumaattisella vaikutuksella. Sumutinkaasuna käytetään argonia tai heliumia. [28.] Kaasun muodostaman pyörivän liikkeen ansiosta sumutinkammio suodattaa suurimmat aerosolipisarat pois, mikä parantaa signaalin vakautta ja alentaa oksidipitoisuutta. ICAP Q -laitteen suorituskyvyn parantamiseksi sumutinkammiota jäähdytetään Peltier-jäähdyttimellä 2–5 °C:seen mm. oksidihäiriöiden minimoimiseksi. [26, s. 5.]

Plasma on ionien, elektronien ja atomien seos, joka saavuttaa normaali-ilmanpaineessa erittäin korkean lämpötilan, jopa 10 000 kelviniä. Argonplasman etuna on, että suurin osa muodostuneista ioneista on yksittäisvarautuneita positiivisia ioneja, jolloin massaspektrien tuottaminen ja tulkinta on suhteellisen yksinkertaista. [29.] Plasmasoihtu koostuu kahdesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta, joissa on vaihteleva virtausnopeus. Plasmapolttimen ulkoputken läpi kulkeva kaasuvirta muodostaa plasman ja suojaa polttimen runkoa plasman korkeita lämpötiloja vastaan (viileä kaasu). Apukaasu virtaa sisäputken läpi siirtäen näyteaerosolin injektorin avulla plasmaan. [26, s. 6.]

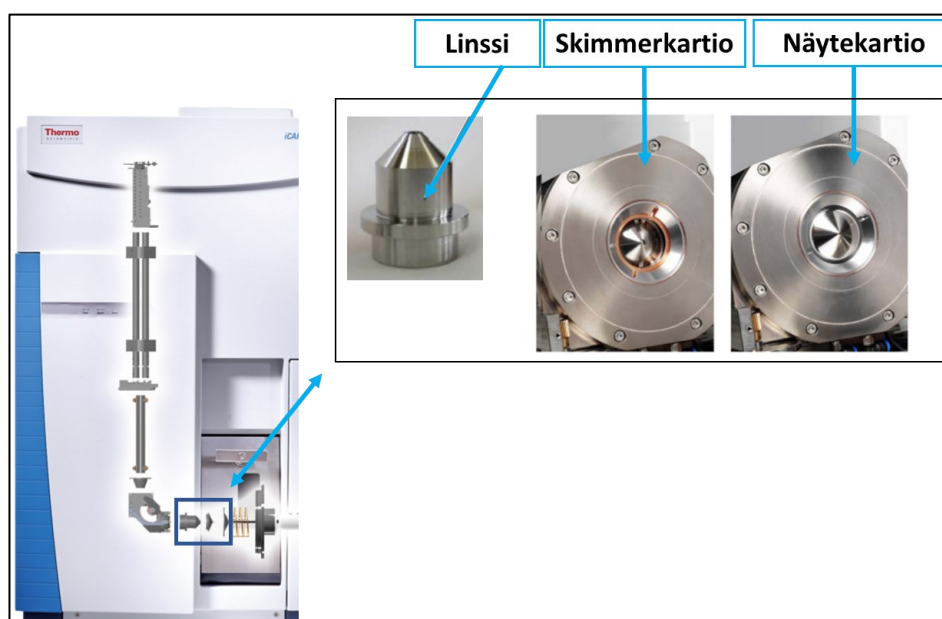
Plasma syntyy, kun kemiallisesti inerttiin argonkaasuun tuodaan energiaa muuttuvan magneettikentän avulla. Magneettikenttä tuotetaan RF-generaattorilla (RF, Radio Frequency, radiotaajuus). Jotta ulkoinen magneettikenttä voi vaikuttaa plasmaan, on se ionisoitava argonkaasuun viettävän Tesla-purkauksen avulla. Argonkaasun ionisoituessa syntyy elektroneja ja vapaita positiivisia argonioneja, jotka saavat energiaa ulkoisesta kentästä. Argonionien ja elektronien

törmätessä neutraaleihin atomeihin syntyy lisää ionisoituneita atomeja, jotka pitävät plasman toiminnassa ja ulkoinen energia siirtyy kaasun liike-energiaksi.

[24, s. 83.]

Väliosa (interface)

Väliosan tehtävä on siirtää plasmassa syntyneet ionit ilmakehän paineesta tyhjiöalueelle, josta ne johdetaan massaspektrometriin ionisäteenä. Väliosa käsittelee näytekartion, skimmerkartion ja ionien kiihdytys- ja kohdistuslinssin. Kartiot ja linssi sijaitsevat väliosalohkossa, joka on asennettu plasmaporttiin. Väliosa-alue on erittäin kuumen plasman takia varustettu vesijäähdytyksellä. [26, s. 7–8.] Alla olevaan kuvaan 4 on havainnollistettu väliosa-alueessa sijaitsevat näyte- ja skimmerkartio ja linssi.



Kuva 4. Kuvaan on merkitty sinisellä kehyksellä väliosa-alue ja suurennos siellä sijaitsevista näyte- ja skimmerkartioista ja linssistä (muokattu) [26, s. 7–8; 30].

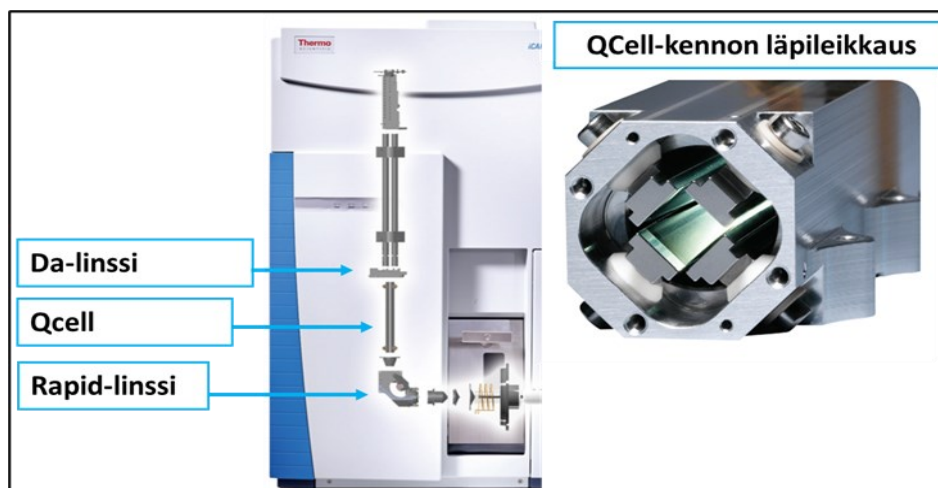
Näytekartio tuo ionit plasmasta ensimmäiseen tyhjiöalueeseen (alipaine), josta skimmerkartio ohjaa ionit linssille. Skimmerkartion takaosassa sijaitseva linssi kohdistaa ja kiihdyttää ionit ionioptiikka-alueen kautta massa-analysaattorin tyhjiöalueelle. [26, s. 7–8.]

Ionioptiikka

Ionioptiikka-alue käsittää RAPID-linssin (RAPID, Right Angle Positive Ion Deflection), QCell-törmäyskennon (QCell, Collision Cell) ja DA-asetelman (DA, Differential Aperture). Väliosajälueelta tulleet ionit kiihdytetään RAPID-linssiin, joka ohjaa analyyttil-ionit 90°:n kulmassa QCell-törmäyskennoon. RAPID-linssi varmistaa, että plasman neutraalit hiukkaset kulkevat suoraan linssin läpi ilman vuorovaikutusta linssin pinnan kanssa.

QCell-kemno koostuu kvadrupolista, jossa neljän litteän sauvan muodostamaa asetelmaa kutsutaan flatapoliksi. Flatapolin magneettikenttä on samankaltainen kuin kvadrupolin, ja tuottamansa RF-ohjauskentän (RF, Radio Frequency) avulla flatapoli pitää ionit lähellä säteen akselia. QCell-tekniikka yhdessä RAPID-linssin kanssa vähentää ja estää taustakohinaa sekä parantaa ionien läpimenoa. [26, s. 9.]

QCell-kennosta lähtevä ionien muodostama säde kohdistetaan DA-asetelmassa sijaitsevaan pieneen differentiaaliaukkoon, minkä jälkeen ionisäde heijastetaan DA-linssillä jäännöskaaupartikkelien poistamiseksi. Differentiaaliaukon kautta ionit siirtyvät alennetusta paineesta edelleen massa-analysaattorin tyhjiöaluelle. [26, s. 9–10.] Alla kuvassa 5 on havainnollistettu ICP-MS-laitteen poikkeileikkaukseen RAPID- ja DA-linssien sekä QCell-törmäyskennon sijainti sekä läpileikkaus.



Kuva 5. ICP-MS-laitteen poikkileikkaukseen sijoitetut RAPID- ja DA-linssit sekä QCell-törmäyskenno (muokattu) [30; 32].

Törmäyskenno voidaan asettaa kineettisen energian diskriminaatio -erottelu-moodiin (KED, Kinetic Energy Discrimination), joka on yleisin häiriöiden poistotapa. Tällöin kenno paineistetaan 0,1 millibaariin heliumkaasulla ei-toivottujen molekyyli- eli polyatomisten ionien poistamiseksi erottelemalla ne kineettisen energian avulla. Tässä tilassa käytetään kennon täytekaasuna heliumia, koska se on inerttiä eikä reagoi analyytin kanssa. Heliumilla on myös pieni massa, joten signaaliherkkyys heikkenee vain hieman. [31.]

KED-moodissa luodaan ionilinssien avulla QCell-törmäyskennon ulostuloaukkoon potentiaalienergian muodostama este. Koska törmäyskennon ulostulo on positiivisempi kuin sisääntulo, ionit työntyvät osittain takaisin kennoon. Näyteionien kulkiessa kennon läpi, ne törmäävät neutraaleihin heliumatomeihin. Nämä törmäykset hidastavat ioneja, joten niiden kineettinen energia vähenee. Polyatomiset ionit ovat suurempia kuin näyteionit, koska ne koostuvat määrätelmän mukaisesti useista atomeista. Tämän vuoksi niihin kohdistuu enemmän törmäyksiä kuin analyytti-ioneihin, joten ne menettävät energiaa nopeammin. Muuttamalla heliumin määrää kennossa on mahdollista vähentää polyatomisten häiriötekijöiden kineettinen energia tasolle, jossa kennossa vaikuttava potentiaalinen energiavalli eliminoi ne. Polyatomiset häiriöionit menettävät enemmän energiaa eivätkä pysty voittamaan energiavallia, kun taas analyytti-ionit

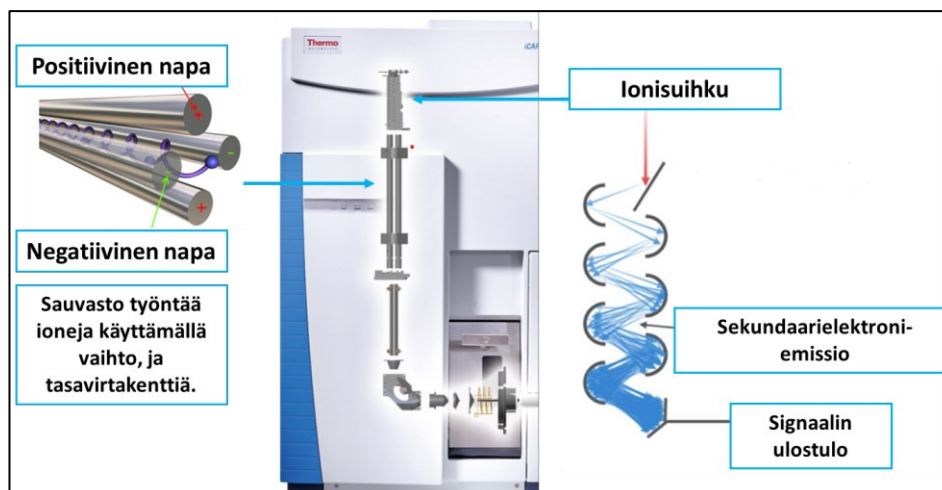
säilyttävät riittävästi energiaa päästäkseen kvadrupolianalyssaattoriin. Mitattaessa raskaita alkuaineita, kuten urania ja toriumia, QCell-kaasukennon avulla voidaan aikaansaada mittausherkkyyden kasvua. [31.]

Massa-analyssaattori

Massa-analyssaattorialue sisältää kvadrupolianalyssaattorin ja detektorin (elektronimonistimen). ICP-lähde toimii ilmakehän paineessa, kun taas massa-analyssaattori ja detektori vaativat tyhjiön eli vakuumin optimaalisen suorituskyvyn saavuttamiseksi. Vakuumin aikaan saamiseksi ICAP Q -laitteessa on kolmivaiheinen pumppausjärjestelmä, joka toteutetaan mekaanisen esivakuumi- ja turbomolekyylipumpun avulla. [26, s. 11.] Vakuumin ansiosta ionit pystyvät kulkemaan laitteiston läpi törmäämättä sen sisällä oleviin muihin molekyyliin kuten kaasumolekyyliin tai laitteiston sisällä oleviin komponentteihin ja seinämiin [24, s. 123–126].

Ionit viedään kvadrupolianalyssaattoriin, joka koostuu neljästä yhdensuuntaisesta sauvasta. Sauvasto ohjaa tietyn massa-varaussuhteen (m/z -suhteen) omaavat ionit detektorille riippuen kvadrupolisauvoille syötetystä tasajännitteestä ja radiotaajuudella muuttuvasta vaihtojännitteestä. Massaspektriä mitattaessa muutetaan tasa- ja vaihtojännitteen amplitudia, jolloin pientä jännitettä käytettäessä kevyet ionit lentävät analyssaattorin läpi, suurella jännitteellä taas raskaat ionit. Muut kuin tietyn massa-varaussuhteen omaavat ionit lentävät sauvaston läpi pääsemättä detektorille. Muuttamalla jännitteen amplitudia voidaan valita analysoitavat ionit vuorotellen niiden massa-varaussuhteen mukaisesti. [24, s. 125–126.]

Detektorina käytetään elektronimonistinta, joka muuntaa ionien energian sähköpulsseiksi. Monistimen toiminta perustuu dynodeihin ja sekundäärielektroniemissioihin. [33.] Alla olevassa kuvassa 6 on havainnollistettu kvadrupolisauvasto ja detektorina toimiva elektronimonistin [29; 30]. Kuvassa vasemmalla esitetään sauvaston rakenne ja oikealla dynodisarjan toimintaperiaate eli ionisuihkun elektronien monistuminen niiden kulkiessa dynodisarjan kautta.



Kuva 6. Vasemmallä kuvassa kvadrupolisauvasto ja oikealla elektronienmonistus (muokattu) [29; 30].

Dynodi on tyhjiössä oleva elektrodi, joka emittoi elektroneja, kun riittävän kineettisen energian omaavia ioneja törmää sen pintaan. Tätä elektronien emittoimisprosessia kutsutaan sekundääriemissioksi. Elektronimonistin sisältää sarjan dynodeja, jolloin emissioprosessi tapahtuu toistuvasti. Toistuva prosessi vahvistaa elektronien määrää eksponentiaalisesti, jolloin saadaan tarpeeksi suuri sähkösignaali jopa yhden ionin havaitsemiseksi. [33.]

4.2.2 ICP-MS-tekniikassa esiintyvät häiriötekijät

Spektraaliset häiriöt

Spektraaliset häiriöt voidaan jakaa isobaarisiin atomi-ioneihin, moniarvoisiin ja polyatomisiin ioneihin tai voimakkaisiin vierekkäisiin signaaleihin. Nämä häiriöt voivat aiheuttaa päällekkäisiä signaaleja kiinnostuksen kohteena olevan isotoopin analyttisen signaalin kanssa. Tämä voi johtaa määrittelyn tarkkuuden ja täsmällisyyden huomattavaan heikentymiseen. [34, s. 47.]

Atomiset (isobaariset) häiriöt aiheutuvat eri alkuaineiden päällekkäisistä isotoopeista, joilla on sama nimellismassa. Niitä esiintyy luonnollisilla alkuaineilla massasta 36 massaun 204 ja ei-luonnollisilla ydinprosesseista peräisin olevilla

isotoopeilla, joiden massa-varaussuhde (m/z) on yli 230. Nämä häiriöt ovat helposti ennustettavissa, ja useimmissa tapauksissa voidaan analyysissä käyttää vaihtoehtoisia isotooppeja, joilla ei ole isobaarisia häiriöitä, poikkeuksena indium (In), jota kadmium (Cd-113) ja tina (Sn-115) häiritsevät. Matemaattista korjausta, joka perustuu tunnettuun luonnolliseen isotooppijakaumaan, voidaan soveltaa tapauksissa, joissa isobaariset päällekkäisyydet häiritsevät mitattavaa isotooppia. Saman nimellispainon isotooppien massaero on yleensä hyvin pieni, joten vaaditaan erittäin suurta atomihäiriöiden massaerottelukykyä, jota ei voida saavuttaa kvadrupolianalysointia käytettäessä vaan tarvitaan korkean erotuskyvyn laitteistoa. [34, s. 47.] Uraani-238:n ja torium-232:n kohdalla ei esiinny isobaarisia häiriöitä luonnossa esiintyvien alkuaineiden kanssa, mutta ei-luonnollisia, ydinprosesseista peräisin olevia saman massaisia isotooppeja on muutamia.

Käytännössä isobaarisia häiriöitä suurempia ongelmia aiheuttavat polyatomisten tai addukti-ionien (analyytin ja pienmolekyylin yhteenliittyminen) muodostuminen. Molekyylili- eli polyatomiset ionihäiriöt muodostuvat matriisialkuaineista, liuottimen atomeista ja/tai plasmakaasun atomeista. Kaksi viimeksi mainittua lähdettä vaikuttavat merkittävästi, koska läsnä olevien atomien suuri määrä lisää syntyvien häiriöiden määrää myös alueilla, joilla niiden syntymistodennäköisyys on pieni. Plasmassa hallitsevia alkuaineita ovat argon, vety ja happi, jotka voivat yhdistyä keskenään tai matriisialkuaineiden kanssa, jolloin voi muodostua esimerkiksi ArO^+ -ioneja. Näytteiden valmistuksessa käytettävät liuottimet ja hapot kuten kloori-, typpi- ja rikkihappo osallistuvat omalta osaltaan näihin reaktioihin. [34, s. 48; 35, s. 129.]

Polyatomisten häiriöiden muodostumisen uskotaan johtuvan sellaisista prosesseista kuten kondensaatioreaktioista laajentumisalueella, törmäysreaktioista näytekartion ulkopinnan ympärillä olevassa rajakerroksessa ja ionien selviytymisestä hajoamatta plasmassa (esim. tulenkestävät metallioksidi-ionit). Polyatomisten ionien muodostumista on vaikea ennustaa, ja se riippuu myös matriisin koostumuksesta ja konsentraatiosta samoin kuin sumutus- ja plasmaolosuhteista, mikä johtaa mitatun signaalin epävarmuuden merkittävään

lisääntymiseen. Signaalin voimakkuuden ollessa erittäin korkea, viereinen alempi piikki voi häiriytyä merkittävästi korkeamman signaalin häntimisen seurauksena. [34, s. 48.]

Polyatomisia häiriöitä on suhteellisen vaikea korjata, koska ne riippuvat vähintään kahden isotoopin esiintyvyydestä ja häiriöiden muodostumisasteesta, joka on usein hyvin riippuvainen matriisista. Alkuaineiden erottaminen ennen mittausta tai niiden poistaminen törmäys/reaktiokennoteknologian avulla on paras tapa välttää häiriöt. Jos isotooppiin kohdistuu vain yksi häiriö, sovelletaan samoja tunnettuun luonnolliseen isotooppijakaumaan perustuvia yhtälöitä kuin isobaaristen häiriöiden yhteydessä. Toisaalta joissain tapauksissa voidaan käyttää mittauksessa alkuaineen toista, häiriötöntä isotooppia. Kahden tai useamman tietyn massan aiheuttamat häiriöt korjataan laskemalla korjauskertoimet kaikille häiriön muodostaville atomeille. [34, s. 153–155.]

Moniarvoiset ionit löytyvät niiden nimellispainon murto-osien kautta siten, että havaittu massa on nimellismassa jaettuna ionin varauksella. Esimerkiksi kahdenarvoinen strontiumioni massaluvulla 88 ($^{88}\text{Sr}^{2+}$) antaa signaalin kalsiumille massaluvulla 44 ($^{44}\text{Ca}^+$). Näillä ioneilla on pienempi muodostumisen todennäköisyys, koska toinen ja sitä korkeampi ionisoitumispotentiaali ovat suurempia kuin ensimmäinen eivätkä ne yleensä ole merkittävä ongelma, ellei moniarvoisen ionin lähde ole suhteellisen helposti ionisoituva matriisialkuaine, jolla on erittäin korkea pitoisuus. Esimerkiksi kolmenarvoinen bariumioni massaluvulla 135 ($^{135}\text{Ba}^{3+}$) aiheuttaa häiriön skandiumille massaluvulla 45 ($^{45}\text{Sc}^+$). Monenarvoisesti varautuneet ionit löytyvät pääasiassa alhaisen massan alueelta ja vaativat yleensä massaresoluutioita välillä 2 000–10 000, joka on helposti saavutettavissa magneettisektorilaitteilla. [34, s. 47–48.]

Ei-spektraaliset häiriöt

Toinen häiriöryhmä voidaan karkeasti jakaa kahteen luokkaan: liuoksen sisältämien liuenneiden tai liukenemattomien kiintoaineiden aiheuttamiin fysikaalisiin vaikutuksiin ja analyysin signaalia vaimentaviin tai vahvistaviin vaikutuksiin. [35,

s. 148.] Ei-spektraaliset häiriöt ovat yleensä peräisin laitteen sumutusprosessista, plasmasta tai väli- ja linssitilasta. Myös sumuttimen, soihdun keskikutken ja näyttekartion tukkeutuminen liukenemattomasta materiaalista aiheuttaa matriisihäiriöitä. [36.]

Tutkimukset ovat osoittaneet, ettei ICP-MS-menetelmä kestä liuoksia, joissa on huomattavia määriä liuenneita kiintoaineita. Liuokset, joissa liuenneiden kiintoaineiden kokonaismäärä on suuri, voivat aiheuttaa huomattavaa signaalin ryömintää hyvin lyhyessä ajassa. Riippuen käytetystä matriisista, on tavallista rajoittaa liuenneiden kiintoaineiden kokonaispitoisuudet hyvin pieniksi (esim. alle 2 %), jolloin signaalin ryömintä on minimaalista ja se voidaan korjata helposti käyttämällä sisäistä standardia. [35, s. 148.]

Näytematriisi voi vääristää analyytin antamaa signaalia ei-spektraalisten häiriöiden vaikutuksesta. Ei-spektraalisille häiriöille eli matriisiefekteille on luonteenomaista signaalitason vaihtelut, jotka johtuvat matriisista eivätkä spektraalisista päällekkäisyyksistä. Matriisiefekti johtaa usein signaalin vaimenemiseen, vaikkakin joissakin tapauksissa on havaittu myös signaalin voimistumista. Esimerkiksi runsas hiilen määrä näytematriisissa voi lisätä signaalin voimakkuutta jopa 10-kertaiseksi, mikä johtaa erittäin epätarkkoihin tuloksiin. Signaalin kasvu on havaittavissa alkuaineilla, joilla on suuri ionisaatiopotentiaali, mutta kuitenkin pienempi kuin hiilellä itsellään. Mekanismin uskotaan olevan plasmassa tapahtuva varauksensiirtoreaktio hiili-ionien (C^+) ja analyytin välillä. Tämän efektin on raportoitu tapahtuvan lukuisille alkuaineille, etenkin arseenille, seleenille, elohopealle ja telluurille. Hiilen aiheuttama matriisihäiriö voidaan poistaa esimerkiksi käyttämällä mikroaaltovälitteistä hajotusta, jossa näytteeseen lisätään vetyperoksidia. Hiiltä sisältävät yhdisteet tuhoutuvat ja haihtuvat näytteestä hajotuksen yhteydessä hiilidioksidina (CO_2). Joskus laboratoriot hyödyntävät hiilen vaikutusta analyytin herkkyuden lisäämiseksi, esimerkiksi lisäämällä näytteeseen orgaanisia liuottimia kuten isopropanolia tai metanolia. [37; 38.]

Tärkeä asia ICP-MS-analytiikan suhteen on, että matriisiefektit riippuvat matriisin absoluuttisesta konsentraatiosta, mutta eivät matriisin ja analyytin

suhteellisista konsentraatioista. Matriisiefektejä voidaan vähentää yksinkertaisesti laimentamalla näytettä (sikäli kuin analyytin pitoisuus sallii), tai sitä voidaan korjata käyttämällä sisäistä standardia. Paras tapa matriisiefektien korjaamiseen on kuitenkin isotooppilaimennusmassa-spektrometria (Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS). Isotooppilaimennus vaatii kuitenkin analytyiltä vähintään kaksi isotooppia, joissa ei ole spektraalisia häiriöitä. Siksi menetelmää ei voida soveltaa monoisotooppisiin alkuaineisiin kuten toriumiin, berylliumiin, mangaaniin ja arseeniin. Vaikka isotooppilaimennus on erittäin tarkka ja vakaa menetelmä, se on myös työläs ja kallis. Näistä syistä isotooppilaimennusmenetelmää käytetään harvoin rutiininomaisesti alkuaineanalyysissä tekeissä laboratorioissa [34, s. 153; 37.]

Liuoksilla, joissa orgaanisen yhdisteen konsentraatio ylittää tietyn rajan (riippuen kyseisestä yhdisteestä, instrumentin rakenteesta ja mittausolosuhteista), näytteen hajottaminen voi olla tarpeen. Orgaaniset yhdisteet voivat aiheuttaa häiriöitä, kartion tukkeutumista, plasman stabiilisuusongelmia ja voimakkaita matriisiefektejä. Lisäksi on otettava huomioon analyytin ominaisuudet. Joillakin alkuaineilla on taipumus tarttua ICP-MS-laitteen näytteensyöttöjärjestelmään, sisäisiin komponentteihin ja näyteastioihin. Tämä niin sanottu muistiefekti johtaa mitattavan analyytin signaalin voimistumiseen aiheuttaen tulosten vääristymistä. [34, s. 152.] Esimerkiksi elohopealla tiedetään olevan voimakas muistiefekti, mutta myös toriumin on raportoitu aiheuttavan kyseistä ongelmaa.

5 Analyysimenetelmien validointi ja määritettävät parametrit

Validoinnin kohteena oli induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometrinen (ICP-MS) menetelmä uraani-238:n ja torium-232:n pitoisuuksien määrittämiseksi kiinteistä teollisista materiaaleista ja jätteistä, ja torium-232:n määrittäminen nestemäisistä teollisista materiaaleista ja jätteistä sekä talousvesistä. Validoinnissa arvioitiin ICP-MS-tekniikkaan perustuvien kvantitatiivisten menetelmien soveltuvuutta käyttötarkoitukseensa, sekä ICP-MS-laitteen suorituskykyä. Validoinnin tarkoituksena oli todentaa menetelmien soveltuvuus asetettujen vaatimusten kautta suunniteltujen mittaussarjojen avulla, joilla tuotettiin

vertailuarvoja suorituskypäparametreille. Validoinnilla taattiin analyysitulosten luotettavuus ja määritettiin tunnettu kokonaismittausepävarmuus. Tilastollisia menetelmiä käyttämällä saatiin selville menetelmien tavoitellun laatutason täytyminen ja menetelmän kohdat, jotka voivat vaikuttaa tulosten epävarmuuteen. [24, s. 11–14; 39, s. 7.] Seuraavissa luvuissa 5.1– 5.3 on käsitelty validoinnissa käytetyt parametrit.

5.1 Toteamis- ja määritysraja sekä lineaarisuus

Toteamisraja (Limit of Detection, LOD) ja määritysraja (Limit of Quantitation, LOQ)

Toteamisrajan ja määritysrajan kvantitatiivinen määritys voidaan toteuttaa laskemalla keskihajonnan monikerta sellaisen näytteen rinnakkaismittausten tulokista, joka ei sisällä lainkaan tai sisältää hyvin vähän määritettävää analyyyttiä. [40, s. 29]. Jos nollanäytteitä tai pienten pitoisuuksien näytteitä ei ole saatavana, voidaan usein käyttää reagenssinollanäytteitä, joiksi luetaan näytteiden uuttamiseen tai liuottamiseen käytettävät reagenssit. [41, s. 21]

Toteamisrajalla (LOD) tarkoitetaan pitoisuutta, jonka avulla voidaan varmuudella todeta sisältääkö näyte määritettävää analyyyttiä vai ei. Kvantitatiivisessa analytiikassa toteamisrajan määritys perustuu nollanäytteen toistuvaan analysointiin ja taustan keskihajonnan tutkimiseen. Pitoisuuden täytyy myös erota merkitsevästi nollanäytteen arvosta, ollen esimerkiksi kolme kertaa nollanäytteen keskihajonta. [24, s. 13; 40, s. 29; 42, s. 13.]

Määritysraja (LOQ) on näytetaustaa vastaan mitatun analyytin pienin pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä täsmällisyydellä ja tarkkuudella ja jolle voidaan suorittaa kvantitatiivisia mittauksia tietyllä luotettavuuden tasolla. Määritysrajaa käytetään tyyppillisesti kalibrointisuoran alhaisimpana pisteinä, pois luki nollanäyte. [24, s. 13; 40, s. 29; 42, s. 13.]

Lineaarisuus (Linearity) ja mittausalue

Lineaarisella mittausalueella tarkoitetaan määritettävän analyytin pitoisuusaluetta, jossa menetelmä soveltuu aiottuun käyttötarkoitukseensa vaadittavalla täsmällisyydellä sekä tarkkuudella, jolloin mittalaitteen herkkyys pysyy vakiona. Lineaarinen mittausalue kuvaa sitä aluetta, jolla analyytin vaste käyttäytyy pitoisuuden nähden lineaarisesti. Mittausalueen alkupäässä rajoittavia tekijöitä ovat menetelmän toteamis- ja määrittämissuorat ja alueen loppupäässä mittalaitteen kyky detektoida tarvittavalla tarkkuudella analyytin pitoisuuden tai suureen vaihtelut. [24, s. 13; 39, s. 23.]

Kalibrintisuoran lineaarisuutta voidaan arvioida graafisesti regressiosuoran eli pienimmän neliösumman menetelmällä (PNS) ja residuaalikuvaajan avulla. Kalibrintisuoran sovitus kalibrintipisteisiin tehdään laskennallisesti. Jos suora täyttää lineaarisuuden ehdot, ovat mittasignaali ja analyytin pitoisuus keskenään suoraan verrannollisia. [24, s. 18–19; 39, s. 23.] Mittausdata sovitetaan pienimmän neliösumman menetelmällä, jota kuvaa seuraava yhtälö 1:

$$y = ax + b \quad (1)$$

jossa a on suoran kulmakerroin (slope) ja b suoran ja y -akselin leikkauspiste (intercept). Mitattavan analyytin vaste on y , ja x on tietyn kalibrintiliuoksen pitoisuus.

Jäännösarvot eli residuaalit (mitatun pisteen arvon ja regressiosuoran yhtälön avulla lasketun arvon välinen erotus) jakautuvat lineaarisella alueella satunnaisesti nollatason molemmille puolille siten, ettei mitään säännönmukaisuutta kuten pisteiden muodostamaa kaarta ole nähtävissä [24, s. 18–19; 39, s. 23].

5.2 Herkkyys, täsmällisyys ja selektiivisyys

Herkkyys (Sensitivity)

Herkkyydellä tarkoitetaan menetelmän kykyä todeta määritettävien analyyttien pitoisuuksien vähäiset vaihtelut tietyssä matriisissa. Menetelmää pidetään herkkänä, kun pitoisuuden pieni muutos saa aikaan merkittävän muutoksen detektorin vasteessa. Herkkyyden määrittämiseen voidaan käyttää lineaarisuuden määrittämisessä saatua kalibrointisuoran kulmakerrointa ja analyysissa saatuja toteamis- ja määrittämissrajia. Menetelmä on sitä herkempi, mitä jyrkempi kalibrointisuora on ja mitä pienemmät määrittämis- ja toteamisrajat ovat. Normaaleissa laboratorioissa ICP-MS-tekniikalla päästään määrittämissrajan suhteen pitoisuuksiin 0,01–0,1 µg/l. [24, s. 204; 42, s. 21; 43.]

Täsmällisyys (Precision)

Menetelmän täsmällisyyttä voidaan arvioida kvantitatiivisesti toistettavuuden ja uusittavuuden avulla. Käsitettä toistettavuus käytetään silloin kun menetelmän täsmällisyyttä arvioidaan saman henkilön tekemistä erilaisista toistokokeista näytteelle tai näytteille samassa laboratoriossa samalla mittauslaitteistolla. Määrittelyissä samankaltaisissa olosuhteissa tulosten suhteellinen keskihajonta edustaa pienintä mahdollista hajontaa, jonka analysoija voi saavuttaa kyseisessä määrittämisessä. Laboratorion sisäistä uusittavuutta voidaan arvioida esimerkiksi siten, että henkilö ja mittausajankohta vaihtelevat, mutta välineistö ja mittausmenetelmä pysyvät samoina. Laboratorion sisäistä uusittavuutta voidaan tarkastella esimerkiksi ANOVA-varianssianalyysin (ANOVA, Analysis of Variance) avulla. [39, s. 32; 43.]

Selektiivisyys (Selectivity)

Selektiivisyyskokeiden tarkoituksena on pyrkiä selvittämään systemaattista virhettä, jonka lähteenä voivat olla erilaiset taustatekijät. Näytematriisi saattaa sisältää aineita, jotka vahvistavat tai heikentävät mitattavan analyytin signaalia, jolloin ne häiritsevät analyysia vääristämällä saatua tulosta. Analyysia

häiritsevät aineet eivät kuitenkaan itse välttämättä aiheuta havaittavissa olevaa signaalia. Menetelmää voidaan pitää selektiivisenä, jos se pystyy tuottamaan vasteen lukuisille analyyteille, mutta määritettävän analyysin vaste voidaan erottaa joukosta yksiselitteisesti. Häiriöt voidaan todentaa ainoastaan systemaattisten kokeiden avulla ja kokeissa saatujen tulosten tilastollisella tarkastelulla [39, s. 29; 40, s. 13.]

5.3 Oikeellisuus ja mittausepävarmuus

Oikeellisuus, todenmukaisuus (Trueness)

Oikeellisuudella tarkoitetaan analyysissa saadun tuloksen ja tuntemattoman tosiarvon välistä yhtäpitävyyttä ja läheisyyttä, joka on todennettu useiden toistokokeiden tuloksena saatujen mitattujen suureen arvojen keski- ja vertailuarvon avulla. Menetelmällä saatujen tulosten oikeellisuuden tutkiminen edellyttää tuntemusta määritettävän analyysin ominaisuuksista ja pitoisuudesta. Validoinnissa tehtävät mittaukset tulisi toteuttaa pidemmällä aikavälillä, jolloin saadaan selvitettyä mahdollisten eri muuttujien aiheuttamat vaikutukset analyysin tulokseen. [39, s. 27.]

Oikeellisuus määritetään tyypillisesti analysoimalla varmennettua vertailumateriaalia. Jos varmennettua vertailumateriaalia ei ole käytettävissä, voidaan suorittaa saantokokeita tai arvioidaan oikeellisuutta vertaamalla validoitavaa menetelmää yleisesti hyväksytyä referenssimenetelmää vastaan. [39, s. 27.]

Mittausepävarmuus (Measurement Uncertainty)

Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa oletettua vaihtelua mittasuureen arvojen välillä. Sen avulla voidaan antaa arvio rajoista, joiden sisällä mittaustulos oletettavasti tietyllä todennäköisyydellä on. Mittausepävarmuus ilmaistaan tavallisesti niin sanottuna laajennettuna epävarmuutena, joka sisältää satunnaiset ja systemaattiset virheet. Siten ilmoitettujen mittausepävarmuusrajojen sisälle sijoittuu noin 95 % tuloksista.

Mittausepävarmuuden arviointi voidaan tehdä Nordtestin oppaan TR 537 mukaisesti MUKit-ohjelmalla. [44.]

6 Näyteaineisto, käytetyt laitteet ja reagenssit

6.1 Näyteaineisto

Toriummäärityksen validoinnissa käytetyt talousvedet tulivat vedenkäsittelylaitoksilta, joiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista säädetään Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa. Näytteitä oli yhteensä 16 kappaletta 9 eri vedenkäsittelylaitokselta. Näytteissä oli käsittelemätöntä raakavettä ja vesilaitokselta lähtevää vettä sekä eri vedenkäsittelymenetelmillä käsiteltyjä vesiä kuten suodatettuja, alkaloituja ja ilmastettuja vesiä. Alla taulukossa 1 on lueteltuina 16 talousvesinäytettä, joita käytettiin toriummäärityksen validoinnissa.

Taulukko 1. Validoinnissa käytetyt käsittelemättömät ja käsitellyt vesilaitoksilta tulleet talousvedet

Näytematriisi
Ilmastettu vesi
Lähtevä vesi (3 näytettä)
Raakavesi (3 näytettä)
Suodatinhuuhdeltu vesi (3 näytettä)
Suodatettu vesi
Ilmastettu/alkaloitu vesi (2 näytettä)
Hämmennetty vesi (2 näytettä)
Selkeytetty vesi

Torium- ja uraanimäärityksen validoinnissa käytetyt nestemäiset ja kiinteät teolliset näytematriisit tulivat tilaustutkimusten myötä teollisuuden toimijoilta, joilla on säteilylain mukainen säteilyaltistuksen selvitysvelvollisuus.

Teollisuuden toimijoilta, kuten kaivoksilta ja öljynjalostuksesta, tulleita nestemäisiä näytteitä oli 16 kpl. Nestemäiset näytteet sisälsivät muun muassa päästö-, prosessi-, rikastamokierron, kaivos-, kuivatus- ja avolouhoksen vesiä. Alla taulukossa 2 on lueteltuina 16 nestemäistä näytettä, joita käytettiin toriummääritysten validoinnissa.

Taulukko 2. Toriumin validoinnissa käytetyt nestemäiset teolliset näytematriisit

Näytematriisi	
Tuleva vesi (jätevesien käsittely)	Tuleva vesi (jätevesien käsittely)
Kaivosvesi (mittakaivolta lähtevästä putkesta)	Kaivosvesi (sivukivialueelta tulevan putken päästä)
Kaivoksesta ylös pumpattava poistovesi (kuivanapidosta)	Kuivanapidon poistovesi (sivukivialueen suoto-ojasta)
Lähtevä vesi (teollisuusjäte)	Sinkkisulfaattiliuos (teollisuusjäte)
Prosessivesi	Päästövesi
Kaivoksen kuivatusvesi	Käsitelty kaivosvesi
Rikastamokierron vesi	Purkupisteeltä lähtevä kaivosvesi
Painorikasteen kertauksen jätevesi	Vesi avolouhoksen pohjalta

Kiinteitä teollisia näytematriiseja oli 16 kpl, ja ne olivat tulleet kaivos- ja lannoite-teollisuuden toimijoilta. Näytteistä valtaosa oli metallirikasteita ja niiden rikastus-prosessin eri vaiheista syntyneitä jakeita, joita muodostuu malmien prosessoinnissa. Kipsit, kaliumsulfaatti, magneettierotusjauhe, kalisuola ja neutralointisakka ovat lannoiteteollisuudessa käytettäviä raaka-aineita, väli- ja lopputuotteita. Näytteet olivat pääosin hyvin hienojakoisija jauheita, lukuun ottamatta sivukiveä, joka oli hieman karkearakeisempaa. Alla taulukossa 3 on lueteltuina nämä 16 näytettä, joita käytettiin uraani- ja toriummääritysten validoinnissa.

Taulukko 3. Uraani- ja toriummäärityksen validoinnissa käytetyt kiinteät teolliset näytematriisit

Näytematriisi	
Kipsi (2 näytettä)	Magneettierotusjauhe
Kalisuola	Malmi
Kaliumsulfaatti	Sivukivi
Neutralointisakka	Rikastushiekka (2 näytettä)
Rautasakka	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste
Nikkelirikaste	Hopeapitoinen sinkkirikaste
Kuparirikaste	Hopeapitoinen pyriittirikaste

6.2 Reagenssit ja laitteet

Näytteiden esikäsittelyssä ja kalibroitiliuosten valmistuksessa käytettiin ultra-puhtaita happoja ja deionisoitua Milli-Q-vettä, koska ne sisältävät hyvin vähän ICP-MS-analyysia häiritseviä epäpuhtauksia. ICP-MS-laitteella pystytään analysoimaan erittäin pieniä pitoisuuksia, minkä vuoksi käytettyjen happojen tulee olla erittäin puhtaita massaspektrin signaalihäiriöiden minimoimiseksi. [24, s. 205]. ICP-MS-analyysissa käytettiin atomispektroskooppisiin tekniikoihin soveltuvia uraani- ja toriumkalibroitiliuoksia, Quality Control -liuoksia (QC), sisäistä standardia (vismuttia), massa- ja detektorin kalibrointiin setup-liuosta (ICP Calibration MIX IQ24) sekä laitteen toimintatestiin tarkoitettua tuning-liuosta (ICP Calibration MIX IR7).

Massa- ja detektorikalibrointi- sekä toimintatestiliuokset

Massa- ja detektorikalibrointi suoritettiin setup-liuoksella säännöllisin väliajoin. Tuning-toimintatestiliuoksilla todennettiin ICP-MS-laitteen ajo-olosuhteiden vastaavan asetettuja vaatimuksia jokaisen ajon yhteydessä. Toimintatestin avulla tarkastetaan signaalien intensiteetit koko massa-alueella, massapiikkien leveydet ja sijainnit, taustasignaali- ja oksiditaso, sekä kahdenarvoisesti varautuneiden ionien osuus. [45.]

Kalibrointi- ja Quality control -standardit

Uraani- ja toriumkalibrointistandardien mittaustulosten tarkkuudeksi asetettiin $\pm 10\%$ tunnetusta arvosta ja standardisuoran korrelaatiokertoimen tuli olla jokaisessa ajoissa suurempi kuin 0,99. Uraanin ja toriumin Quality control (QC) -näytteet valmistettiin eri referenssiaineliuoksesta kuin mittauksessa käytetyt varsinaiset kalibrointistandardit. QC-näytteiden avulla taattiin ajo-olosuhteiden pysyminen vakaana, todennettiin kalibroinnin onnistuminen sekä varmistettiin että massa-varaussuhteen arvoa vastaava intensiteetti ei muuttunut mittausten aikana eikä niiden välillä. Ajoissa käytettiin kahta QC-näytettä (5 $\mu\text{g/l}$ ja 50 $\mu\text{g/l}$), joiden pitoisuudet eivät saaneet poiketa 10% :a enempää tunnetusta pitoisuudesta. [45.]

Sisäinen standardi

Plasmassa tapahtuvaa näytteiden fysikaalisista ominaisuuksista johtuvaa signaalien intensiteetin muutosta ja muistijälkien aiheuttamien häiriöiden vaikutusta korjattiin käyttämällä sisäisenä standardina vismuttia (Bi), jota lisättiin tunnettu pitoisuus (2 $\mu\text{g/l}$) jokaiseen näytteeseen ja kalibrointistandardiin automaattisen näytteensyöttöjärjestelmän kautta. ICP-MS-laitteen ohjelmisto ilmoittaa automaattisesti, mikäli sisäisen kontrollin suhdeluku (saantoprosentti) ei ole hyväksyttävällä välillä (80–120 %). Suhdeluku määritetään analyysin massaspektrin piikin ja sisäisen standardin piikin signaalien intensiteettien pinta-alojen tai korkeuksien välisestä suhteesta. [45; 46, s. 4.]

Sisäisen standardin tulee olla mahdollisimman samankaltainen kuin määritettävä analyytti, niin massan kuin ensimmäisen ionisaatiopotentiaalin suhteen, jotta ne käyttäytyisivät plasmassa samalla tavalla. Toisaalta sisäinen standardi ei saa häiritä analyysin määrittämistä eikä sitä saa esiintyä merkittäviä määriä näytteessä. [45; 46, s. 4.] Alla taulukossa 4 on vismutin, toriumin ja uraanin atomimassa ja ionisaatiopotentiaalit.

Taulukko 4. Vismutin, toriumin ja uraanin atomimassat ja ionisaatiopotentiaalit

Isotooppi	Atomimassa (u)	Ionisaatiopotentiaali (eV)
Vismutti (Bi)	208,98	7,29
Torium (Th)	232,04	6,08
Uraani (U)	238,03	6,19

Menetelmän validoinnissa käytettiin seuraavia reagensseja:

- suolahappo 34–37 % (ROMIL, Ultra-Purity Acids)
- typpihappo 67–69 % (ROMIL, Ultra-Purity Acids)
- uraani 1000 ppm (ROMIL, Element Reference Solutions) Batch CV646418
- uraani Quality control 1000 ppm (ROMIL, Element Reference Solutions) Batch RC637387
- torium 1000 ppm (ROMIL, Element Reference Solutions) Batch RC637387
- torium Quality control 1000 ppm (ROMIL, Element Reference Solutions) Batch PA639476
- ICP Calibration MIX IR7 (ROMIL, Multi-element Reference Solutions) Batch CF649466
- ICP Calibration MIX IQ24 (ROMIL, Multi-element Reference Solutions) Batch HV638469
- vetyfluoridi
- boorihappo (H₃BO₃) (Merck, Lot A948865 810)
- vismutti 1000 ppm (ROMIL, Element Reference Solutions) Batch JY639438
- Milli-Q-vesi.

Edellä mainittujen reagenssien lisäksi ICP-MS-laitteessa plasma-, sumutin- ja apukaasuna käytettiin argonia (Instrument Argon 5.0, AGA) ja törmäyskaasuna törmäyskennossa heliumia (Helium 4.6, AGA). Kaasujen puhtausasteen tulee olla suurempi kuin 99,99 %.

ICP-MS-menetelmän validoinnissa käytettiin seuraavia laitteita ja tarvikkeita:

- induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometri (iCAP Q, Thermo Fisher Scientific)
- mikroaaltohajotuslaitteisto (UltraWAVE, Milestone)
- laminaarivirtauskaappi (Airstream Esco class II Type B2)
- analyysivaaka (Mettler Toledo AG204)
- koeputkiravistelijä (Vortex Genie 2)
- sentrifugi (Heraeus Biofuge Stratos)
- automaattipipetit (Thermo Fisher Scientific)
- ravistelijä (GFL 3016).

7 Työn toteutus

7.1 Näytematriisien esikäsittely ja mikroaaltohajotus

Talousvesi- ja teolliset nestemäiset näytteet esikäsiteltiin niiden saapuessa STUKiin kestäväimällä ne vahvalla typpihapolla. Hapotusta ja säilytystä varten näytteet siirrettiin polyeteenistä valmistettuihin pulloihin, joissa siirretyn näytteen määrä oli 100 ml ja kestäväintiin käytetyn typpihapon määrä oli 1 ml. Ennen varsinaisia ICP-MS-laitteella tehtyjä toriummäärityksiä ja niiden välillä kestäväidyt näytteet säilytettiin kylmiössä noin +8 °C:ssa.

Uraani- ja toriummäärityksestä riippumatta kiinteät teolliset näytteet käsiteltiin samoin periaattein. Näytematriisien esikäsittelyssä käytettiin käänteistä kuningasvettä, joka on typpi- ja suolahapon seos. Käänteisessä kuningasvedessä käytettiin moolisuhdetta, jossa typpi- ja suolahapon suhde oli likimain kolmen suhde yhteen (3:1). Käänteisen kuningasveden valmistuksessa huomioitiin hapojen tiheys ja moolimassa, jolloin seokseen tuli yksi tilavuusosa suolahappoa ja neljä tilavuusosaa typpihappoa. Tarvittaessa näytteitä kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa yhden vuorokauden ajan, minkä jälkeen näytteet punnittiin UltraWAVE-laitteelle suunniteltuihin lasisiin näyteputkiin ja lisättiin käänteinen kuningasvesi. Jokaiseen putkeen punnittu näytemäärä oli noin 0,5 g/näyte ja käänteisen kuningasveden tilavuus 5 ml/näyte.

Kiinteiden teollisten näytteiden lisäksi validointia varten esikäsiteltiin vertailu-
maanäyte (näytetunnus IAEA-326), joka oli Kansainvälisen atomienergiajärjes-
tön (International Atomic Energy Agency, IAEA) toimittama vertailunäyte. Vertai-
lunäytteestä, jota oli kuivattu vuorokauden ajan 105 °C:ssa valmistettiin kaksi
rinnakkaisnäytettä, joiden punnittu näytemäärä oli noin 0,1 g/näyte. Näytettä
kohden lisättiin 1 ml typpihappoa, 3 ml suolahappoa ja 4 ml vetyfluoridia. Vertai-
lunäytteen hajotuksessa käytettiin vetyfluoridia, koska näytteen tiedettiin sisältä-
vän 40 % kvartsia, joka kuuluu silikaatteihin. Vertailunäytteiden hajotuksessa
käytettiin PTFE:stä (polytetrafluorieteeni) valmistettuja näyteputkia, jotka on
suunniteltu kestäämään vetyfluoridia.

Happojen lisäyksen jälkeen ennen varsinaista mikroaaltohajotusta näytteitä sei-
sotettiin vähintään 1 vuorokauden ajan, jonka jälkeen näytteet sekoitettiin koe-
putkiravistelijassa. Hajotusta varten valmistettiin myös UltraWAVE-laitteen reaktio-
astiaan perusliuos, joka sisälsi 150 ml Milli-Q-vettä ja 5 ml typpihappoa. Re-
aktioastia asetettiin reaktiokammioon, johon näyteputket lasketaan näyteteli-
neessä ennen hajotusohjelman aloitusta. Kiinteät teolliset näytteet hajotettiin
sedimenttinäytemetodin pohjalta luodulla ohjelmalla ja vertailunäyte silikahiek-
kanäytteille tarkoitettujen asetusten mukaisesti. [47.] Hajotuksen jälkeen vertai-
lunäytteissä oleva vetyfluoridi neutraloitiin. Näytteisiin lisättiin boorihappojau-
hetta (1,4 g/näyte), ja ajettiin näytteet uudestaan UltraWAVE-laitteella vetyfluori-
din neutralointiin tarkoitetulla metodilla. ICP-MS-laitteen vakioasi- tai kvartsi-
näytteesyöttöjärjestelmät eivät sovellu vetyfluoridilla hajotettujen näytteiden
käsittelyyn.

Liitteen 1 taulukossa 1 on sedimenttimetodin mukaiset mikroaalto-ohjelman
asetukset, taulukossa 2 silikahiekkametodi ja taulukossa 3 vetyfluoridin neutra-
lointiin tarkoitettu ohjelma [47].

Hajotuksen jälkeen näyteliuokset suodatettiin 8 µm:n huokoskoon suodatinpa-
perien läpi 100 ml:n mittapulloihin, lukuun ottamatta rinnakkaisia vertailunäyt-
teitä, joita ei katsottu tarpeelliseksi suodattaa. Tämän jälkeen kaikki

näyteliuokset laimennettiin täyttämällä mittapullot merkkiin Milli-Q-vedellä ja siirrettiin polyeteenipulloihin säilytystä varten. Näytteet säilytettiin kylmiössä noin +8 °C:ssa.

7.2 Liuosten valmistus ja ICP-MS-analyysi

Ennen varsinaista ICP-MS-laitteella tehtävää uraani- ja toriummäärittystä esikäsitellyt näyteliuokset laimennettiin ja valmistettiin sisäisen ja ulkoisen kalibroinnin standardi- ja laadunvalvontaliuokset (Quality Control -liuokset). Lisäksi liuosten laimentamista varten valmistettiin 1-tilavuusprosenttista typpihappoliuosta, jota käytettiin myös pesu- ja nollanäyteliuoksena sekä toteamis- ja määrittämissä rinnakkaismittauksiin. 1-prosenttinen happoliuos valmistettiin Milli-Q-vedestä ja vahvasta typpihaposta, jolloin 1 litraa kohden lisättiin 10 ml vahvaa happoa ja 990 ml vettä. ICP-MS-analyysia varten valmistettiin myös 2- ja 4-tilavuusprosenttisia typpihappoliuoksia, joita käytettiin ICP-MS-laitteen huuhteluliuoksina näytteiden välillä tehtävässä näytteenottojärjestelmän pesussa. Uraanimäärittäyksessä käytettiin 2-prosenttista ja toriummäärittäyksessä 2- ja 4-prosenttista huuhteluliuosta. 2- ja 4-prosenttinen typpihappoliuos valmistettiin samoin kuin 1-prosenttinen, mutta vahvaa typpihappoa lisättiin 2-prosenttiseen liuokseen 20 ml ja 4-prosenttiseen 40 ml 10 ml:n sijasta. Liuosten laimennus ja valmistus tehtiin laminaarivirtauskaapissa.

Näyteliuosten esikäsitely

Ennen ICP-MS-laitteella tehtävää uraani- ja toriummäärittystä polyeteenipulloissa olevat talousvedet, nestemäiset teolliset näytteet ja kiinteistä teollisista näytteistä tehdyt liuokset asetettiin tunniksi tasoravistelijaan niiden homogeenisoimiseksi. Tämän jälkeen näyteliuokset laimennettiin 1-prosenttisellä typpihapolla useilla eri laimennossuhteilla lukuun ottamatta talousvesiä, jotka analysoitiin laimentamattomina. Nestemäisille teollisille näytteille kokeiltiin 100-, 50-, 20- ja 10-kertaisia laimennoksia, joista 20-kertaisen laimennoksen todettiin soveltuvan parhaiten Th-232-määrittäykseen. Kiinteiden näyttematriisien uraani- ja toriummäärittäysten osalta soveltuvimmiksi valikoituivat 100- ja 50-kertainen

laimennos, riippuen näyteliuoksesta. Vertailunäytteissä taas käytettiin 20-kertaista laimennosta. Lisäksi teollisten nestemäisten ja kiinteistä näytteistä valmistettujen liuosten joukossa oli näytteitä, jotka määrityksissä esiintyvien häiriöiden vuoksi laimennettiin 1000-kertaisesti. Kaikki näytelaimennokset valmistettiin 50 ml mittapulloihin, joihin pipetoitiin näytettä laimennoskertoimien mukaisesti joko 50 µl, 500 µl, 1 ml, 2,5 ml, tai 5 ml, jonka jälkeen pullot täytettiin merkkiin 1-prosenttisella typpihapolla ja sekoitettiin.

Näytelaimennokset siirrettiin mittapulloista polypropeenista valmistettuihin 50 ml Falcon-putkiin ja sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 2800 rpm. Sentrifugoinnin avulla saatiin näyteliuosten sisältämät kiinteät hiukkaset putken pohjalle, jotta ne eivät joutuisi ICP-MS-laitteeseen, koska kiintoaine likaa niin plasman kuin muutkin laitteen komponentit. Lopuksi sentrifugoinnissa saadut näyteliuokset (supernatantit) siirrettiin 15 ml:n Falcon-putkiin ICP-MS-laitteella tehtävää uraani- ja toriummääritystä varten. Talousvesinäytteille annettiin kirjainnumeryhdistelmät ja nestemäisille ja kiinteille teollisille näyteliuoksille annettiin näytenumerot, joiden tarkoitus oli helpottaa näytteiden yksilöimistä ICP-MS-analyysissä ja tuloksia kirjattaessa. Näitä näytenumeroita ja kirjainnumeryhdistelmiä käytettiin tämän opinnäytetyön luvussa 8, jossa käsitellään saatuja tuloksia.

Kalibrointi- ja Quality control -liuosten valmistus

Ulkoisen kalibroinnin standardi- sekä QC-liuosten (Quality Control) valmistamisessa käytettiin pitoisuudeltaan 1000 mg/l uraani- ja toriumstandardi- ja QC-kantaliuoksia, joista valmistettiin laimennokset kahdeksalla eri pitoisuudella. Kalibrointistandardiliuoksissa käytetyt pitoisuudet olivat 100, 70, 40, 10, 1 ja 0,1 µg/l ja QC-liuoksissa 50 ja 5 µg/l. Molemmat liuossarjat valmistettiin samoja periaatteita noudattaen. ICP-MS-analyysissä saatuja kalibrointiliuosten uraani- ja toriumpitoisuuksien tuloksia käytettiin ulkoisen kalibroinnin lisäksi validoinnissa arvioitaessa menetelmien täsmällisyyttä ja selektiivisyyttä. QC-liuoksia taas käytettiin validoinnin yhteydessä mittausepävarmuuslaskuissa ja oikeellisuuden todentamisessa.

Uraani- ja toriumkalibroitiliuokset valmistettiin molemmat omiin mittapulloihinsa omista kantaliuoksistaan (1000 mg/l), joista tehtiin välilaimennokset (1000 µg/l). Välilaimennokset valmistettiin pipetoimalla kantaliuoksia 0,1 ml 100 ml:n mittapulloihin, jotka täytettiin merkkiin 1-prosenttisella typpihapolla. Varsinaiset kalibroitiliuokset valmistettiin suoraan tai välillisesti välilaimennoksesta laimentamalla sitä mittapulloissa 1-prosenttisella typpihapolla. Ensimmäinen (100 µg/l), toinen (70 µg/l) ja kolmas (40 µg/l) kalibroitiliuos valmistettiin suoraan laimentamalla välilaimennosta haluttuun pitoisuuteen. Neljäs kalibroitiliuos (10 µg/l) valmistettiin ensimmäisestä 100 µg/l kalibroitiliuoksesta. Sarjan viides (1 µg/l) kalibroitiliuos valmistettiin neljännessä (10 µg/l) kalibroitiliuoksesta ja sarjan viimeinen kalibroitiliuos (0,1 µg/l) sarjan viidennestä (1 µg/l) liuoksesta laimentamalla liuos haluttuun pitoisuuteen.

Lisäksi toriumkantaliuoksesta tehtyjä kalibroitiliuoksia käytettiin näytteisiin tehtyjen standardilisäyssarjojen valmistuksessa. Standardilisäyssarjoja käytettiin torium-232-määrittämisen validoinnissa menetelmän selektiivisyyden tutkimiseen. Standardilisäyssarjat valmistettiin muutoin samoin kuin kalibroitiliuokset, mutta liuokseen tuli lisäksi tietty määrä näytettä. Standardilisäyssarjat valmistettiin yhdestä talousvesinäytteestä (lähtevä vesi) ja yhdestä nestemäisestä teollisesta näytteestä (tuleva vesi, jätevesien käsittely). Kiinteistä teollisista näytteistä standardilisäyssarjaa ei tehty uraanille eikä toriumillekaan. Talousvesinäytettä ei laimennettu 1-prosenttisellä typpihapolla, vaan standardien lisäys tehtiin suoraan näytteeseen. Painorikasteen kertausveden määrä oli 0,5 ml jokaista 1-prosenttisellä hapolla laimennettua standardilisäysliuosta kohden.

Uraani- ja toriummäärittämissä käytetyt QC-liuokset (50 ja 5 µg/l) valmistettiin Quality control-kantaliuoksista (1000 mg/l) tehdyistä välilaimennoksista (5 mg/l). Kantaliuos laimennettiin mittapulloissa 1-prosenttisellä typpihapolla haluttuun pitoisuuteen. Ensimmäinen QC-liuos (50 µg/l) valmistettiin pipetoimalla välilaimennosta 0,5 ml 50 ml:n mittapulloon ja laimennettiin. Toiseen QC-liuokseen (5 µg/l) pipetoitiin 5 ml ensimmäistä QC-liuosta ja täytettiin mittapullo (50 ml) merkkiin. Kaikki kalibrointi- ja QC-liuokset siirrettiin mittapulloista ICP-MS-analyyssissä käytettäviin 50 ml:n Falcon-putkiin.

Sisäisen standardin Bi-kantaliuos (1000 mg/l) laimennettiin 1-prosentisella typpihapolla välilaimennoksen (1 mg/l) kautta käyttöpitoisuuteen, joka oli 2 µg/l. Sisäinen standardi lisättiin peristalttisen pumpun kautta kulkevan erillisen kanavan kautta (T-haara) kaikkiin näytteisiin ICP-MS-ajon aikana. Välilaimennos valmistettiin pipetoimalla kantaliuosta 100 µl 100 ml:aan 1-prosenttista typpihappoa. Käyttökonsentraatio (2 µg/l) valmistettiin pipetoimalla välilaimennosta 0,4 ml 200 ml:aan 1-prosenttista typpihappoa.

Massa- ja detektorikalibrointi- sekä toimintatestiliuokset

Massa- ja detektorikalibrointia varten tarvittava liuos tehtiin pipetoimalla setup solution-kantaliuoksesta 2 ml 100 ml:n mittapulloon, joka laimennettiin 2-prosenttisella typpihapolla merkkiin ja sekoitettiin. Toimintatestiä varten valmistettiin 100 ml:n mittapulloon 2-prosentisesta typpihaposta toimintatestiliuos, johon pipetoitiin 100 µl tuning solution -kantaliuosta ja 1 ml vahvaa suolahappoa.

ICP-MS-laitteparametrit

iCAP Q -laitteessa käytettiin kahta ohjelmistoa (Qtegra ja Instrument Control). Qtegra-ohjelmistoa käytettiin laitteistolla tehtävien mittausten ja tulosten hallinnassa, kun taas Instrument Control -ohjelmiston avulla säädettiin ja seurattiin laitteen toimintaa, tehtiin toimintatestit sekä laitteen massa- ja detektorikalibroinnit. Noin tuntia ennen varsinaisia määryksiä ICP-MS-laite kytkettiin päälle plasman stabiloimiseksi. Tällä myös varmistettiin riittävän pitkä huuhteluaika mahdollisten kontaminaatioiden minimoimiseksi. Ennen analyysimittauksen aloitusta suoritettiin päivittäin toimintatesti Tune B -liuoksen avulla. Mikäli testi ei mennyt läpi, tilanteen mukaan suoritettiin automaattiviritys, massa- tai detektorikalibrointi ja muut tarvittavat huoltotoimenpiteet. Liitteessä 2 on taulukoituna ICP-MS-ajossa käytetyt laiteparametrit ja menetelmän kehityksen yhteydessä erikseen säädetyt mittausasetukset uraani- ja toriummääryyksille. Uraanimääryyksessä käytettiin jo aikaisemmin hyväksi todettuja mittaus- ja huuhteluaikoja. Toriummääryyksessä kokeiltiin kolmea eri mittausaikaa, joista parhaimmaksi mittausajaksi valikoitui 0,25 sekuntia. Lisäksi toriummääryyksen yhteydessä

näytteiden välillä tehdyn pesun aikaa jatkettiin alkuperäisestä 30 sekunnista 60 sekuntiin.

8 Tulokset

8.1 Häiriötekijät ja menetelmän kehitys

Uraani- ja toriummäärityksen menetelmän kehityksessä ja validoinnissa kiinnitettiin erityistä huomiota ICP-MS-tekniikassa esiintyviin mahdollisiin häiriöihin, niiden poistamiseen ja minimointiin rutiinimäärityksissä. Mahdollisten polyatomisten ionihäiriöiden minimoimiseksi ICP-MS-laitteessa otettiin käyttöön QCell-törmäyskenno, jolloin ajoissa käytettiin standardimittausmoodin (STD-moodi) lisäksi kineettisen energian diskriminaattori -erottelumittausmoodia (KED-moodia). Polyatomisten häiriöiden kartoituksessa käytettiin KED-moodin lisäksi massaspektrien tarkastelua ja laitteen pyyhkäisyajo-ominaisuutta. Siinä ICP-MS-laite skannaa semi-kvantitatiivisesti signaalien intensiteettejä koko massa-alueella aina 245 atomimassayksikköön (u) asti. Alla olevassa taulukossa 5 on lueteltu muutamia yleisimpiä uraani-238:lle ja torium-232:lle häiriöitä aiheuttavia polyatomisia ioneja ja niiden häiriöiden esiintyvyys. Pyyhkäisyajon signaalien intensiteeteistä nähtiin sisältävätkö näytematriisit platinaa, elohopeaa tai osmiumia, jotka yhdessä argonin kanssa voivat aiheuttaa uraani- ja toriummäärityksessä häiriötä tai lyijyä, joka oksidimuodossa antaa signaalin samalla atomimassalla kuin uraani.

Taulukko 5. Yleisimpiä uraani-238:lle ja toriumium-232:lle häiriöitä aiheuttavia polyatomisia ioneja ja häiriön esiintyvyys prosentteina

U-238 häiriöt	Häiriön esiintyvyys (%)	Th-232 häiriöt	Häiriön esiintyvyys (%)
⁴⁰ Ar ¹⁹⁸ Pt	7,17	⁴⁰ Ar ¹⁹² Os	40,83
⁴⁰ Ar ¹⁹⁸ Hg	9,98	⁴⁰ Ar ¹⁹² Pt	0,79
³⁶ Ar ²⁰² Hg	0,10		
¹⁶ O ₂ ²⁰⁶ Pb	-		

Lisäksi jokaisessa ajossa seurattiin sisäisen standardin intensiteettiä ja saantoprosenttia matriisihäiriöiden kartoittamiseksi, sekä mahdollista epästabiliia signaalia suhteellisen keskihajonnan (RSD-%) avulla. ICP-MS-laitteen ohjelmisto laskee keskiarvokonsentraation kolmen mittauksen perusteella sekä toistojen välisen suhteellisen keskihajonnan (RSD-%).

8.1.1 Spektraaliset polyatomiset ionihäiriöt

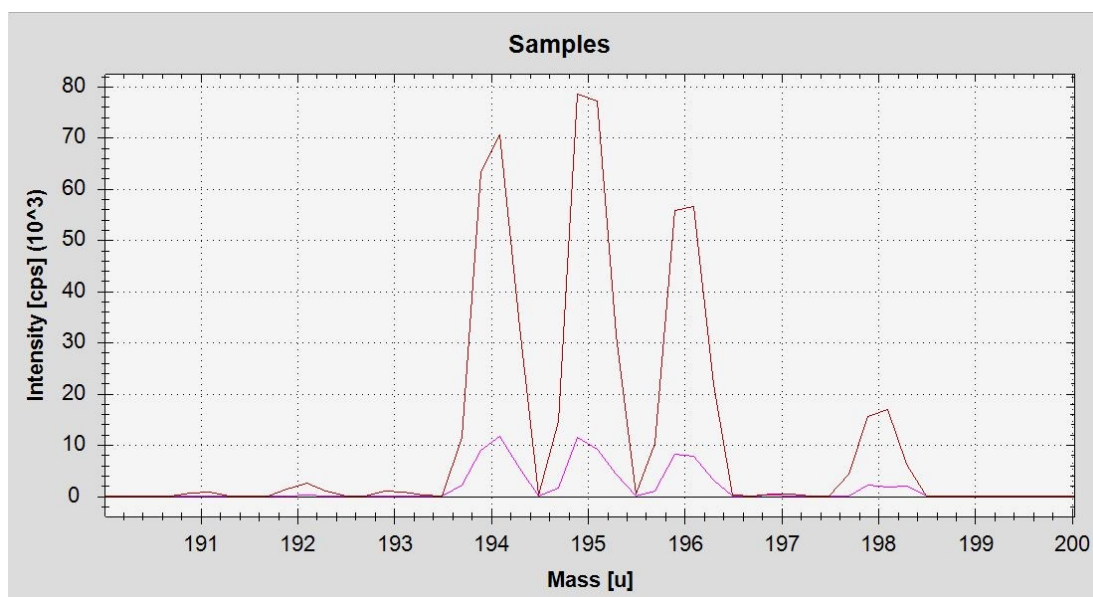
Torium-232-määrittäminen

Toriummäärittämisessä analysoitujen talousvesien sekä nestemäisten ja kiinteiden teollisten näytematriisien osalta kiinnitettiin huomiota massa-varaussuhteeseen 192, koska tämän saman nimellismassan omaavat osmium-192 (Os-192) ja platina-192 (Pt-192) muodostavat yhdessä argonkaasun kanssa polyatomisia ioneja ja sitä kautta häiriötä määrittämisessä. Vaikka platinalla ja osmiumilla on sama nimellismassa, ICP-MS-laite määrittelee pyyhkäisyajossa massalla 192 u saatavat signaalit osmiumiksi.

Tarkasteltaessa pyyhkäisyajojen intensiteettejä todettiin, ettei yksikään talousvesistä eikä nestemäisistä teollisista näytteistä sisältänyt osmiumia. Kahdesta kiinteästä teollisesta näytteestä (nikkeli- ja kuparirikaste) saatiin signaali osmiumille massalla 192. Signaalin intensiteetti oli nikkelikasteelle 1700 cps ja kuparirikasteelle 300 cps (Counts per Second, pulssia sekunnissa). Edellä mainittujen näytteiden kohdalla pyyhkäisyajosta tarkistettiin myös platina-195-signaalit, koska signaali m/z-arvolla 195 voi viitata näytteiden sisältävän myös muita platinan isotooppeja, kuten mahdollisia häiriötä aiheuttavaa platina-192:ta. Molemmat näytteet, sekä nikkeli- että kuparirikaste, sisälsivät platina-195:tä. Nikkelirikasteelle platina-195:n signaalin intensiteetti oli 48 193 cps, kuparirikasteelle 8903 cps.

Näiden kahden näytteen kohdalla tarkasteltiin pyyhkäisyajon lisäksi massaspektrejä. Massaspekttri rajattiin massa-alueelle 190–200 u, jolloin spektrissä oli nähtävissä platinan eri isotooppien piikit massoilla 192, 194, 195, 196 ja 198 u.

Kyseiset spektrit ovat alla olevassa kuvassa 7. Nikkelirikasteen piikit on merkitty kuvaan tummanpunaisella ja kuparirikasteesta saadut piikit aniliininpunaisella värillä. Vaikka ICP-MS-laite ei pysty erottelemaan saman nimellismassan omaavia isotooppeja, voidaan massan 192 u signaalin olettaa todennäköisemmin kuuluvan platinalle kuin osmiumille, koska näytteet sisälsivät platinan kaikkia muitakin eri isotooppeja.



Kuva 7. Massaspektri, jossa on nähtävissä nikkeli- (tummanpunainen väri) ja kuparirikasteesta (aniliininpunainen väri) saadut signaalien intensiteetit platinan eri isotoopeille. Kuvaajassa x-akselilla massa ja y-akselilla signaalien intensiteetti (cps)

Jos platina yhdessä argonkaasun kanssa aiheuttaisi polyatomisia ionihäiriöitä toriumille, pitäisi toriumin kohdalla massaspektrissä näkyä platinan kaikkien isotooppien piikit 40 u suuremmalla massalla, koska argon todennäköisesti muodostaa polyatomisia ioneja myös muidenkin platinan isotooppien kuin platina-192:n kanssa. Spektrejä tarkasteltaessa ei kuitenkaan toriumin kohdalla ollut nähtävissä platinan isotooppien ja argonin muodostamien polyatomisten ionien piikkejä.

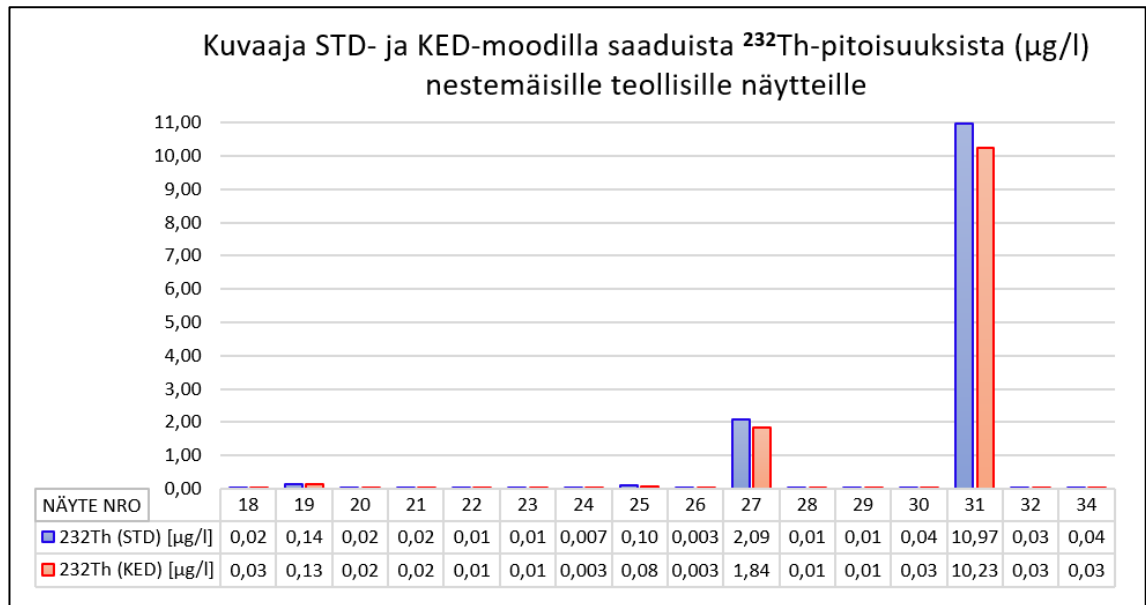
Talousvesiä ei katsottu tarpeelliseksi määrittää KED-moodilla, koska näytteiden ei havaittu sisältävän polyatomisia häiriöitä aiheuttavia osmiumia eikä platinaa.

Kiinteät ja nestemäiset teolliset näytteet määritettiin käyttämällä sekä STD- että KED-moodia, koska pyyhkäisyajossa oli havaittavissa osmiumin ja platinan lisäksi hyvin laaja kirjo eri alkuaineita. Näytteiden sisältäessä määritettävän analyytin (uraani ja torium) lisäksi useita eri alkuaineita, voi analyysissa esiintyä taulukossa 5 lueteltujen yleisimpien polyatomisten ionien lisäksi muitakin määrittystä häiritseviä ioneja. KED-moodilla mitattu pienempi pitoisuus verrattuna STD-moodilla mitattuun kertoo törmäyskennossa poistetuista polyatomisista ioneista. Osueksaan analyytin kanssa samalle massalle nämä lisäävät signaalin intensiteettiä ja sitä kautta saatua pitoisuusarvoa. Törmäyskennon läpäisemiseksi ionien kineettisen energian täytyy ylittää tietty laitteella säädettävissä oleva kynnysarvo. Koska polyatomisilla ioneilla on yleensä suurempi poikkileikkauspinta-ala verrattuna saman massa-varaussuhteen omaaviin yksiatomisiin ioneihin, ne menettävät energiaansa suhteellisesti enemmän, eivätkä näin ollen läpäise kennoa. Tämä voi vähentää tai poistaa kokonaan osan häiriöistä, riippuen poikkileikkauspinta-alojen suhteellisesta erosta analyytin ja häiriön aiheuttaneiden polyatomisten ionien välillä. [48, s. 29–30.]

Kahta näytettä lukuun ottamatta (avolouhoksen pohjalta otettu vesi ja sinkkisulfaattiliuos) nestemäisten teollisten näytteiden torium-232-pitoisuuksissa ei juuriakaan havaittu eroavaisuuksia STD- ja KED-määritysten välillä. Näille kahdelle vesinäytteelle saatiin hieman pienempi toriumpitoisuus määritettäessä ne KED-moodilla, mikä viittasi mahdolliseen polyatomisten ionien muodostumiseen. Todennäköisesti kyseessä on kuitenkin jokin muu kuin osmiumin tai platinan muodostamien polyatomisten ionien aiheuttama häiriölähde, koska massaspektrejä ja pyyhkäisyajoja tutkittaessa edellä mainitut kaksi näytettä eivät antaneet signaalia massalla 192 u.

Nestemäisten teollisten näytteiden mitatuista pitoisuuksista tehtiin pylväskuvaaja (kuva 8), jossa on esitetty graafisesti saadut torium-232-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$), sekä STD- (sininen väri) että KED-moodilla (oranssi väri) määritettyinä. Kuvajasssa on selkeästi nähtävissä KED-moodilla saadut hieman pienemmät toriumpitoisuudet avolouhoksen pohjalta otetun vesinäytteen (näyte nro 27) ja sinkkisulfaattiliuoksen (näyte nro 31) kohdalla. Tosin kaikkien muiden näytteiden

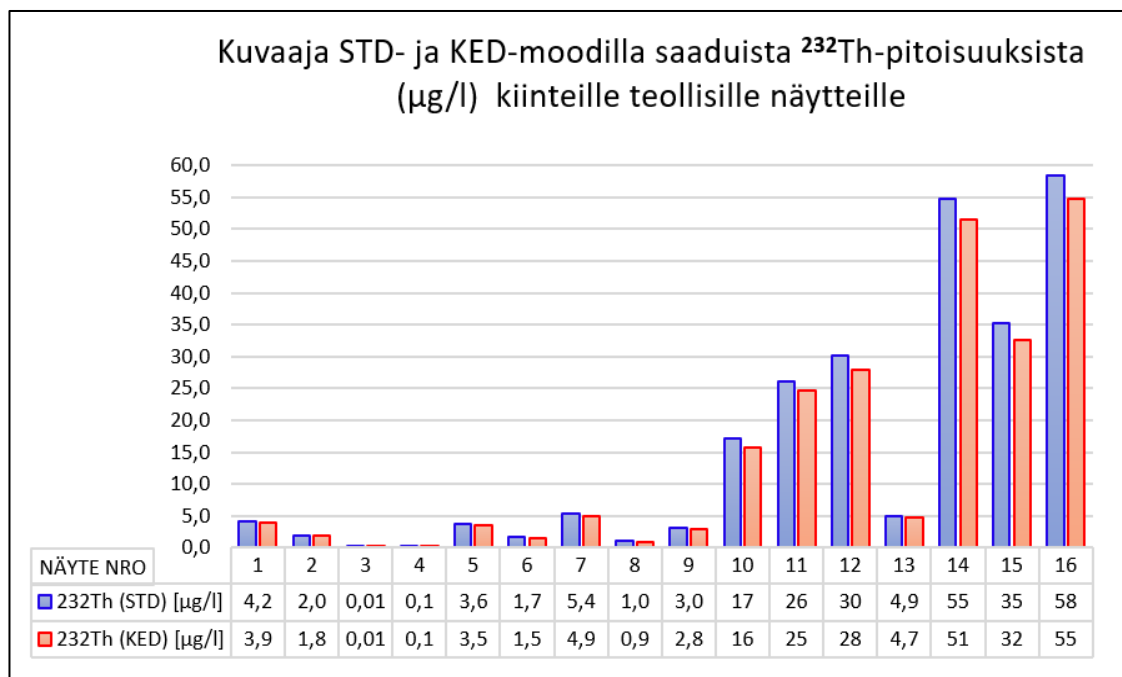
toriumpitoisuudet olivat hyvin pieniä (alle 1 µg/l), joten merkityksettömän pieni ero tulosten välillä eri ajomoodeilla mitattuna voi olla satunnaisvirheestä johdettu. Kuvaajassa x-akselilla on näytettä vastaava näytenumero ja y-akselilla toriumpitoisuus (µg/l). Liitteessä 3 on eriteltyinä tarkemmin kullekin näytteelle mitatut toriumpitoisuudet (µg/l).



Kuva 8. Kuvaajaan on merkitty sinisellä värillä STD-moodilla ja oranssilla värillä KED-moodilla määritetyt torium-232-pitoisuudet (µg/l) 16 nestemäiselle teolliselle näytteelle näytenuomeroittain

STD- ja KED-moodilla saatuja toriumpitoisuuksia verrattiin kuvaajan lisäksi keskiarvojen parittaisella kahden otoksen t-testillä, jotta nähtäisiin, onko eri menetelmillä saaduilla tuloksilla tilastollisesti merkitsevää eroa [49.] STD-moodilla saadut toriumpitoisuudet eivät eronneet KED-moodilla saaduista pitoisuuksista tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Testin tulos on linjassa silmämääräisesti tehtyjen havaintojen kanssa, eli erot eri mittausmoodilla mitattujen toriumpitoisuuksien välillä eivät olleet kovinkaan merkittäviä. Nestemäisten teollisten näytteiden eri moodeilla määritetyt toriumpitoisuudet, joiden keskiarvoja t-testillä verrattiin, on esitetty liitteessä 3 ja t-testin tarkemmat tulokset liitteessä 4.

Verrattaessa kiinteiden teollisten näytteiden STD- ja KED-moodeilla saatuja toriumpitoisuuksia, voitiin todeta pitoisuuksissa olevan näkyvää eroa seitsemän näytteen kohdalla. Eroja pitoisuuksissa havaittiin nikkelirikasteelle (näyte nro 7), magneettierotusjauheelle (näyte nro 10), malmille (näyte nro 11), sivukivelle (näyte nro 12), hopea- ja kuitupitoiselle lyijyrrikasteelle (näyte nro 14) sekä hopeapitoisille sinkki- ja pyriittirikasterikasteille (näytteet nro 15 ja 16). Näiden näytteiden kohdalla pitoisuus oli KED-moodilla määritettäessä noin 0,5–4 µg/l pienempi kuin STD-moodilla. Pitoisuusero viittaa polyatomisiin ionihäiriöihin, joiden osuus on pienentynyt KED-moodia käytettäessä. STD- ja KED-moodeilla saatuja toriumpitoisuuksia verrattiin pylväskuvaajan avulla (kuva 9). KED-moodilla määritetyt pitoisuudet ovat kuvaajassa oranssilla ja STD-moodilla määritetyt sinisellä värillä. Liitteessä 5 on eriteltyinä tarkemmin kullekin näytteelle mitatut toriumpitoisuudet (µg/l).



Kuva 9. Kuvaajaan on merkitty sinisellä värillä STD-moodilla ja oranssilla värillä KED-moodilla määritetyt torium-232-pitoisuudet 16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain. Näytettä vastaava näyttenumero on x-akselilla, ja y-akselilla on toriumpitoisuus.

Yksi edellä mainituista seitsemästä näytteestä oli nikkelirikaste, jonka todettiin sisältävän platinan eri isotooppeja, kuten häiriötä aiheuttavaa platina-192:ta.

Vaikka massaspektrejä tutkittaessa ei havaittu platinan eri isotooppien aiheuttamia piikkejä torium-232:n kohdalla, voi häiriö kuitenkin olla peräisin platina-192:sta. Nikkelirikasteen lisäksi myös kuparirikasteelle saatiin signaali massalla 192 u, mutta häiriön aiheuttama toriuminsignaalin voimistuminen oli kuitenkin melko vähäistä STD-moodilla määritettäessä. Toriumpitoisuus oli noin 0,2 µg/l suurempi STD-moodilla määritettynä verrattaessa KED-moodilla määritettyyn pitoisuuteen. Muiden näytteiden kohdalla (magneettierotusjauhe, malmi, sivukivi, hopea- ja kuitupitoinen lyijyríkaste, hopeapitoiset sinkki- ja pyriittirikasteríkasteet) polyatomisen ionihäiriön voidaan olettaa aiheutuvan joistakin muista alkuaineista kuin platinasta tai osmiumista, koska näille näytteille ei saatu signaalia massalla 192 u.

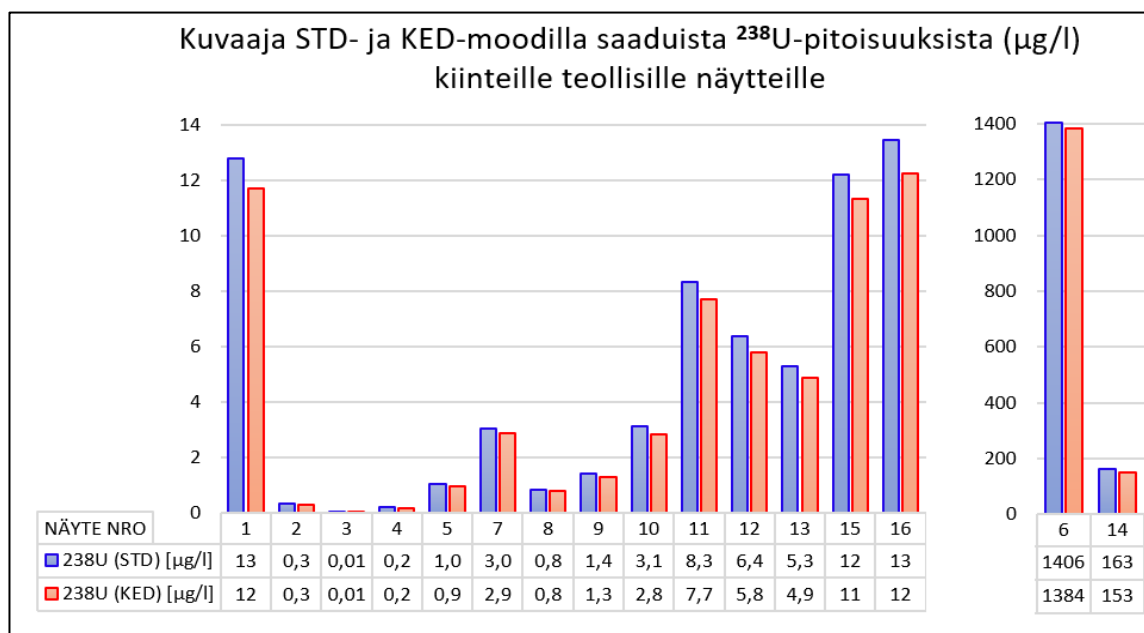
Edellä mainittuihin tuloksiin ei sovellettu keskiarvojen t-testiä, koska se ei sovellu tilanteeseen, jossa pitoisuusarvot vaihtelevat useamman kymmenen potenssin verran [49].

Uraani-238-määritys

Uraanimäärityksessä analysoitujen kiinteiden teollisten näytematriisien osalta kiinnitettiin huomiota platinan, elohopean ja lyijyn isotooppien massa-varausuhteisiin. Uraanimäärityksessä häiriötä aiheuttavat oksidimuodossa oleva lyijy-206 ja argonkaasun kanssa polyatomisia ioneja muodostavat platina-198 ja elohopea-202. Pyyhkäisyajon signaalien intensiteeteistä nähtiin kaikkien 16 näytteen sisältävän lyijyä, neljän elohopeaa (rautasakka, hopea- ja kuitupitoinen lyijy-, nikkeli- ja hopeapitoinen sinkkiríkaste) ja kahden platinaa (nikkeli- ja kuparirikaste). Mahdollisten häiriöiden kannalta lyijyn osuus näytteissä oli signaalien intensiteettien (cps) perusteella huomion arvoinen asia. Sen signaalien intensiteetit vaihtelivat näytteestä riippuen välillä 28 833–93 065 809 cps.

STD- ja KED-moodeilla saadut uraanipitoisuudet ovat nähtävissä alla olevassa pylväskuvaajassa (kuva 10), ja määritetyt pitoisuudet ovat taulukoituna liitteessä 6. Näytteet, joiden kohdalla eri ajomoodeilla määritettyinä ei ollut eroa, olivat kipsi (näyte nro 2), kalisuola (näyte nro 3), kaliumsulfaatti (näyte nro 4),

nikkelirikaste (näyte nro 7), kuparirikaste (näyte nro 8) ja rikastushiekka (näyte nro 9). Suurimmat erot pitoisuuksissa eri ajomoodien välillä saatiin rautasakalle (näyte nro 6) ja hopea- ja kuitupitoiselle lyijyrikasteelle (näyte nro 14). Rautasakan kohdalla pitoisuus oli KED-moodilla määritettynä noin 30 µg/l pienempi verrattuna STD-moodilla mitattuun pitoisuuteen. Hopea- ja kuitupitoiselle lyijyrikasteelle ero oli 10 µg/l. Näille kahdelle edellä mainitulle näytteelle mitattiin pyyhkäisyajossa suurimmat signaalin intensiteetit lyijylle, mutta molemmat näytteet antoivat signaalin myös elohopealle. Toisaalta nikkelirikasteelle saatiin signaali pyyhkäisyajossa kaikkien häiriötä aiheuttavien alkuaineiden massalla (elohopea, platina ja lyijy), mutta eri ajomoodeilla määritettyjen pitoisuuksien välillä ei ollut eroa.



Kuva 10. Kuvaajaan on merkitty sinisellä värillä STD-moodilla ja oranssilla värillä KED-moodilla määritetyt uraani-238-pitoisuudet 16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain. Näytettä vastaava näyttenumero on x-akselilla, ja y-akselilla on toriumpitoisuus.

Yhteenvedona voidaan todeta KED-moodin käytöstä olevan hyötyä kiinteiden teollisten näytteiden torium- ja uranimääryksessä. KED-moodilla saadaan pois-tettua ei-toivotut polyatomiset ionit, jotka osuessaan analyytin kanssa samalle massalle aiheuttavat häiriötä määrykseen. Suurin hyöty saadaan, jos

analysoitavien näytteiden Th-232 ja U-238-pitoisuus ylittää 10 µg/l. Teollisten nestemäisten näytteiden Th-232-määrittelyssä KED-moodista saatu hyöty jäi merkityksettömän pieneksi.

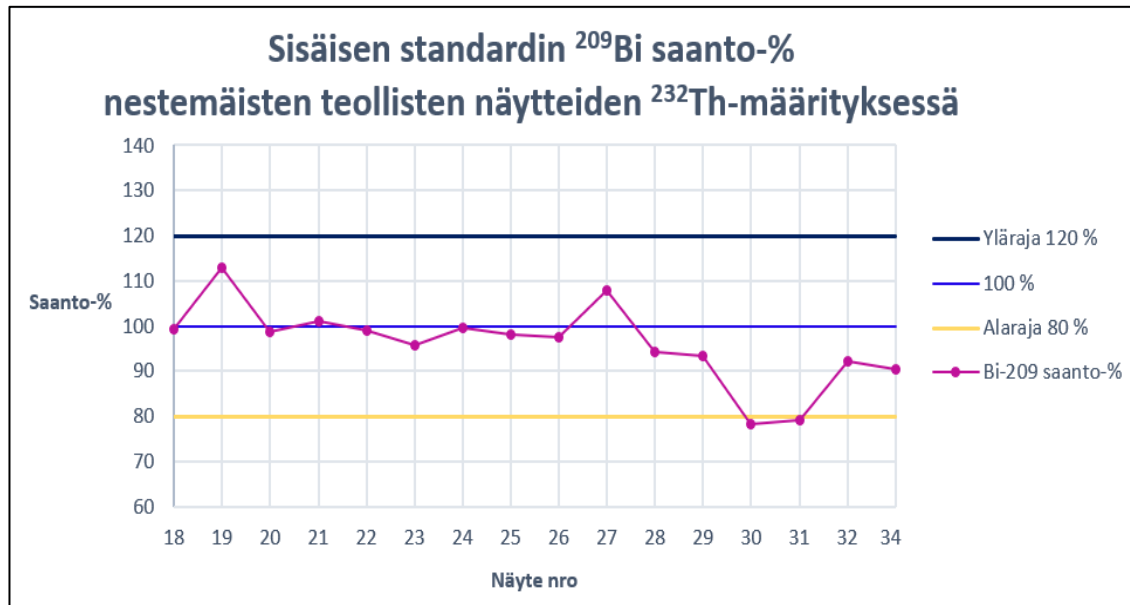
8.1.2 Ei-spektraaliset matriisihäiriöt

Torium-232- ja uraani-238-määrittely

Uraani- ja toriummäärittelyssä seurattiin sisäisen standardin vismutin (Bi-209) avulla mahdollisia ei-spektraalisia häiriöitä (matriisiefektejä), jotka ovat yleensä peräisin sumutusprosessista, plasmasta tai väli- ja linssitilasta [36]. Useat näytekohtaiset tekijät voivat vaikuttaa analyysin ionisaatioon plasmassa. Suhteellisen suuret helposti ionisoituvien alkuaineiden, kuten natriumin ja kaliumin määrät näytteessä pyrkivät siirtämään analyysin termisen ionisaatiotasapainon neutraalia atomia kohti vaimentaen siten signaalia. Signaalin vaimeneminen voidaan nähdä sisäisen standardin intensiteetin ja sitä kautta saantoprosentin alenemisena. [37.] Toisaalta sisäisen standardin signaalin intensiteetin voimistuessa voi kyseessä olla spektraalinen häiriö, matriisiefekti tai näyte itsessään voi sisältää sisäistä standardia. Signaalin voimistuminen voidaan nähdä esimerkiksi polyatomisen ionihäiriön kohdistuessa käytetyn sisäisen standardin massalle. Sisäisen standardin saantoprosentin katsotaan olevan hyväksyttävällä tasolla, kun se on 80–120 %. ICP-MS-laitteen ohjelmisto ilmoittaa automaattisesti, mikäli saantoprosentti ei täytä sille asetettuja vaatimuksia.

Toriumin määrittelyssä talousvesistä sisäisen standardin saantoprosentti oli hyväksyttävällä välillä kaikkien näytteiden kohdalla. Kahden teollisen nestemäisen näytteen osalta (päästövesi ja sinkkisulfaattiliuos) todettiin saantoprosentin alenema, joka on nähtävissä alla olevassa kuvaajassa (kuva 11). Kuvaajassa on esitetty näyttenumeroittain kaikkien (16 kpl) nestemäisten teollisten näytteiden sisäisen standardin prosentuaaliset arvot. Kuvaajassa käytettiin KED-ajomoodilla määritettyjä saantotuloksia. Päästöveden (näyte nro 30) kohdalla sisäisen standardin saanto oli 78 % ja sinkkisulfaattiliuoksen (näyte nro 31) kohdalla 79 %. Kaikkien muiden näytteiden kohdalla saantoprosentit olivat

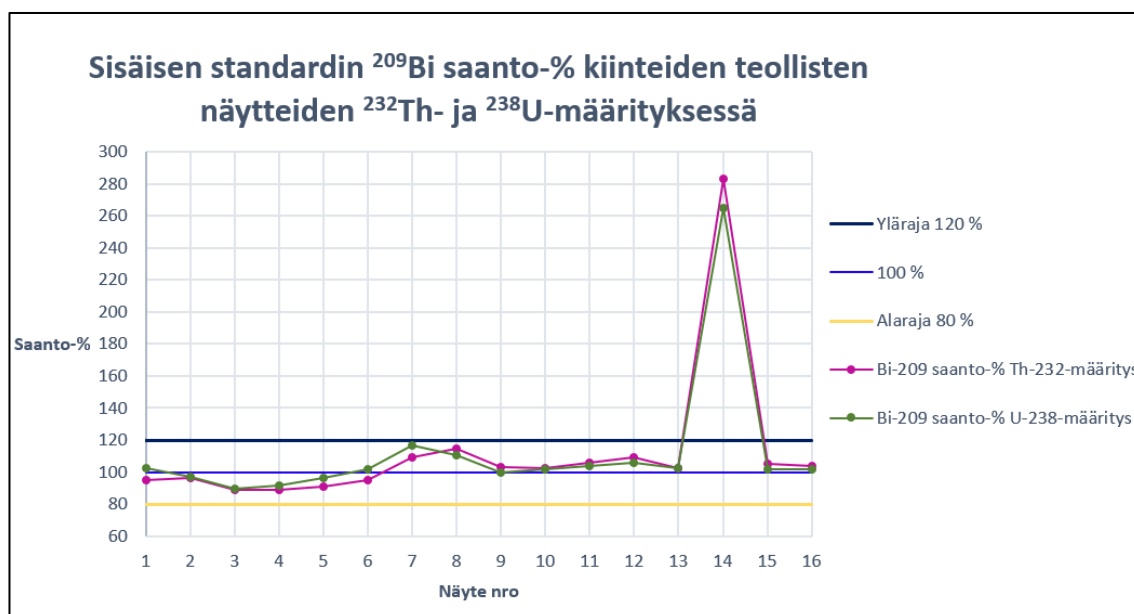
hyväksyttävällä välillä. Hyväksyttävän välin yläraja on merkitty kuvaan mustalla viivalla ja alaraja keltaisella viivalla. Näytekohtaiset vismutin saantoprosentit on esitetty tarkemmin liitteessä 7.



Kuva 11. Kuvaajaan on merkitty violetilla värillä sisäisen standardin saanto-% 16 nestemäiselle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain. Näyttenumerot ovat x-akselilla ja saantoprosentti y-akselilla.

Mahdollinen saantoprosentin laskun syy päästöveden ja sinkkisulfaattiliuoksen kohdalla oli matriisipelkistysefekti. Matriisipelkistysefektissä plasmaan tulee kerralla liian suuri määrä ionisoitavaa näytettä, jolloin plasma ylikuormittuu. Ylikuormittuessaan plasman kapasiteetti ei riitä, jolloin soihdun lämpötila laskee, signaalit vaimenevat ja intensiteetit pienenevät. Ylikuormitus voidaan nähdä sisäisen standardin signaalin vaimenemisena, jolloin myös mitatun analyytin signaalin intensiteetti vaimenee ja sitä kautta vääristää saatua tulosta. Tätä ongelmaa voidaan vähentää/korjata laimentamalla näytettä lisää tai pienentämällä kanta-jakaasun virtausta, jolloin plasman kuormitus vähenee. [50.] Päästöveden ja sinkkisulfaattiliuoksen kohdalla häiriö esiintyi käytettäessä 20-kertaista laimennosta. Häiriö saatiin poistettua laimentamalla päästövesi 50-kertaisesti ja sinkkisulfaatti 1000-kertaisesti, jolloin näytteiden saantoprosentit saatiin hyväksyttävälle tasolle.

Kiinteiden teollisten näytteiden kohdalla yksi näyte (hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste) antoi hyväksyttävästä tasosta poikkeavan sisäisen standardin vismutin (Bi-209) saannon niin uraani- kuin toriummäärityksessäkin. Sisäisen standardin saanto oli hopea- ja kuitupitoisen lyijyrikasteen (näyte nro 14) kohdalla muihin nähden yli kaksinkertainen, ollen toriummäärityksessä 283 % ja uraanimäärityksessä 264 %. Rikastenäytteellä esiintynyt häiriö ilmeni käytettäessä 100-ker-taista laimennosta. Alla olevassa kuvaajassa (kuva 12) on esitetty näytenu-me-roittain kaikkien (16 kpl) kiinteiden teollisten näytteiden sisäisen standardin pro-sentuaaliset arvot KED-moodilla määritettyinä. Kuvaajaan on yhdistetty sekä to-rium- että uraanimäärityksessä saadut saantoprosentit. Uraanimäärityksen ar-vot on merkitty kuvaan vihreällä ja toriummäärityksessä saadut arvot violetilla värillä. Uraani- ja toriummäärityksissä mitatut näytekohtaiset vismutin saanto-prosentit on esitetty tarkemmin liitteessä 8.



Kuva 12. Kuvaajaan on merkitty violetilla värillä toriummäärityksessä mitatut saantoprosentit ja uraanimäärityksessä mitatut saannot vihreällä värillä. Hyväksyttävän välin yläraja (120 %) on merkitty kuvaan mustalla viivalla ja alaraja (80 %) keltaisella viivalla. Näytenuumerot ovat x-akselilla ja y-akselilla saantoprosentit.

Yli kaksinkertainen sisäisen standardin saantoprosentti hopea- ja kuitupitoisen lyijyrikasteen kohdalla vastaa suoraan vismutin signaalin intensiteetin

kaksinkertaistumista normaaliin intensiteettiin verrattuna. Sisäistä standardia lisätään näytteen syötön yhteydessä jokaiseen analysoitavaan näytteeseen sama pitoisuus (2 µg/l), jolloin rikastenäytteessä olisi pitänyt olla vismuttia enemmän kuin 2 µg/l, jotta signaalin intensiteetti kasvaisi puolitoistakertaiseksi. Näytteessä, jossa häiriö ilmeni, käytettiin 100-kertaista laimennosta, jolloin laimentamattoman näytteen olisi pitänyt sisältää vismuttia yli 200 µg/l. Vähäisen esiintyvyyden vuoksi on äärimmäisen epätodennäköistä mutta ei mahdotonta, että signaalin voimistumisen syy olisi ollut näytteen sisältämä vismutti.

Sisäisen standardin saanto ja sitä kautta signaalin voimakkuus oli mittaustilasta (STD ja KED) riippumatta samansuuruisen sekä uraani- että toriummäärityksessä. Jotta häiriönpoisto voisi onnistua KED-moodin avulla, on analyysi-ionin ja häiritsevän ionin törmäyspoikkileikkauksessa oltava merkitsevä ero. Näin ollen, jos kyseessä olisi ollut vismutin kohdalle osunut polyatominen ionihäiriö, signaalin tulisi silloin olla KED-moodia käytettäessä pienempi kuin STD-moodilla määritettynä, koska törmäyskennon tulisi poistaa edes osa häiriötä aiheuttavista polyatomisista ioneista. [51.] Vaikka KED ei toimi kahdenarvoisesti varautuneiden ionien aiheuttamia häiriöitä vastaan niiden yksittäisvarautuneita ioneja suuremmasta massasta johtuen, vismutin kohdalla tällainen ei kuitenkaan voi tulla kyseeseen. Sen atomimassa on niin suuri, että kaksi kertaa niin raskaita ioneja ei ole olemassa. [51.]

Sisäisen standardin kohdalle osuva häiriö saatiin poistettua laimentamalla hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste 1000-kertaisesti 100-kertaisen laimennoksen sijaan. Tällöin saantoprosentti saatiin hyväksyttävälle tasolle (80–120 %). Todennäköisin selitys häiriölle oli hopea- ja kuitupitoisesta lyijyrikastenäytteestä aiheutunut matriisiefekti, jonka syntymekanismia ei pystytty tarkemmin yksilöimään. Häiriö oli todennäköisesti peräisin laitteen sumutusprosessista, plasmasta tai väli- ja linssitilassa tapahtuvista fysikaalisista ilmiöistä, koska sumutin, soihdun keskiputki ja kartiot oli pesty ennen kyseisiä uraani- ja toriummäärityksiä.

8.1.3 Toriumin aiheuttama muistiefekti

Toriumia on perinteisesti mitattu radiometrisillä tekniikoilla, kuten alfa- ja gamma-spektroskopiolla. Nämä tekniikat eivät kuitenkaan sovellu ihanteellisesti luonnollisen torium-232:n nopeaan ja tarkkaan analysointiin useimpien näyttematriisien, kuten prosessoitujen teollisten materiaalien kohdalla. [52.]

Analysoitaessa nestemäisiä ja kiinteitä teollisia näytteitä huomattiin toriumin aiheuttavan merkittäviä muistijälkiä (muistiefekti) määritettäessä matalan pitoisuuden omaavia näytteitä korkeampia toriumpitoisuuksia sisältävien näytteiden ja kalibrintiliuosten rinnalla. Muistiefektit määritellään tietyn alkuaineen signaalin pysyvyytenä näytteen mittaamisen ja kohtuullisen huuhteluajan jälkeen. Toriumilla on luonnollinen taipumus tarttua ICP-MS-laitteen sisäisiin komponentteihin ja näyteastioiden seinämiin, mikä johtaa määrityksissä syntyviin muistijälkiin ja toriumin ilmeiseen menetykseen, erityisesti pienillä pitoisuuksilla. [52; 53.] Toriumin aiheuttaman muistivaikutuksen vuoksi tietyt näkökohdat tulee ottaa huomioon ennen analyysia ja sen aikana.

Näytteiden välillä 2-prosenttisella typpihapolla tehdyn 30 sekuntia kestävä huuhtelun todettiin olevan riittämätön toriumin poistamiseksi ICP-MS-laitteen näytteesyöttöjärjestelmästä ja sisäisistä komponenteista. Riittämätön järjestelmän/komponenttien pesu sai suhteellisen keskihajonnan (RSD-%) kohoamaan signaalin epästabiilisuuden vuoksi kohtuuttoman suureksi, ollen osalla näytteistä jopa 15 %:n luokkaa. ICP-MS-laitteen ohjelmisto laskee kolmen mittauksen perusteella keskiarvokonsentraation sekä toistojen välisen suhteellisen keskihajonnan, jonka tulisi olla korkeintaan 3 %. Lisäksi laimennettuja näytteitä analysoitaessa muistijäljen aiheuttama virhe kertautui laskettaessa lopullista näytteen toriumpitoisuutta, mikä aiheutti merkittävää rinnakkaismittausten tulosten välistä hajontaa. Yksinkertainen selitys monille muistiefekteille voidaan saada käyttämällä Pearsonin kova–pehmeä happo–emäs (HSAB, Pearson's Hard Soft Acids and Bases theory) -teoriaa mallina jonkin tietyn metallin yhdistymiselle. Vaikka tämä vanhentunut malli ei selitäkään kaikkia tapauksia, se toimii yleisohjeena tarkasteltaessa näytteesyötösysteemin vakauttamista ja

huuhtelua. Pearsonin mallissa torium on erittäin kova happokationimetalli. Kovat happokationimetallit liittyvät mieluiten koviin emäsanioniligandeihin. Kiinteä toriumoksidi liukenee hitaasti laimeaan typpihappoliuokseen, kuten pesuliuoksena käytettävään 2-prosenttiseen laimeaan typpihappoon. [53.]

Toriumin aiheuttamaa muistijälkeä minimoitiin siirtymällä käyttämään ICP-MS-laitteen pesussa 4-prosenttista pesuliuosta 2-prosentin sijaan ja pidentämällä näytteiden välillä tapahtuvaa pesuaikaa. Riittävää huuhtelua kalibroitiliuosten jälkeen ja näytteiden välillä seurattiin pesujen välillä mitattujen nollanäytteiden (1-prosenttinen typpihappoliuos) avulla, joista nähtiin toriumin taustasignaali-taso. Taustasignaalin katsottiin olevan hyvä intensiteettien pysyessä välillä 100–250 cps. Pitoisuudeltaan vahvimman kalibroitiliuoksen (100 µg/l) jälkeen ICP-MS-laitteen taustasignaali saatiin hyvälle tasolle käyttämällä 4-prosentista typpihappoliuosta ja 15–20 minuutin pesuaikaa. Näytteiden välillä laitetta pestiin näytteen toriumpitoisuudesta ja taustasignaalien arvoista riippuen 2–3 minuuttia. Näyteliuosten laimennosten tulisi olla myös riittävän suuret näytteen todelliseen toriumpitoisuuteen nähden, jolloin pystytään ehkäisemään näytteen sisältämän toriumin aiheuttama muistijälki ja minimoimaan käytetty pesuaika. Menetelmän kustannuksia lisääviä argonkaasun ja pesuliuoksen kulutusta sekä ajankäytön lisääntymistä ajatellen toriummäärityksissä tulisikin välttää pitoisuudeltaan tarpeettoman suuria kalibroitiliuoksia ja näytteet tulisi laimentaa. Lisäksi normaalisti joka kymmenennen näytteen välillä mitatut QC-liuokset ajettiin ainoastaan mittaussarjojen alussa (kalibroitiliuosten jälkeen) ja lopussa. Pitoisuudeltaan 50 µg/l oleva QC-liuos jätettiin mittaussarjoista pois ja käytettiin ainoastaan 5 µg/l liuosta. Näin saatiin QC-liuosten aiheuttama muistijälki minimoitua ja pesuaikaa lyhennettyä.

Torium tarttuu erittäin helposti kaikkiin pintoihin, näyteastioihin ja instrumentteihin, mikä tulee ottaa huomioon näytteiden esikäsittelyssä, säilytyksessä, näyteastioiden pesussa ja laboratorioympäristön puhdistuksessa kontaminaatioiden estämiseksi. Kiinteiden teollisten näytteiden hajotuksessa käytettiin kertakäyttöisiä lasisia näyteputkia, jotka osaltaan minimoivat näyteastioiden kautta tapahtuvan kontaminaation. Näytelaimennokset valmistettiin mahdollisuuksien mukaan

lasisten mittapullojen sijaan muovisiin, millä ehkäistiin toriumin absorboituminen laisten mittapullojen seinämiin. Lisäksi tulee kiinnittää huomiota ICP-MS-laitteen kartioiden pesuun, kun toriumin taustasignaalia ei saada alas kohtuullisilla pesuajoilla. Kiinteät teolliset näytteet säilytettiin hajotuksen jälkeen 4-prosenttiossa typpihappoliuoksessa, talousvedet ja nestemäiset teolliset näytteet 1-prosenttiossa liuoksessa. Toriumpitoisuudessa ei havaittu merkittävää poikkeamaa/näytehävikkiä 1-prosenttiseen typpihappoon varastoitujen talousvesien ja nestemäisten teollisten näytteiden eikä 4-prosenttiseen varastoitujen kiinteiden teollisten näyteliuosten kohdalla. Toriumpitoisuuksia verrattiin rinnakkaismääritysten kesken sekä MetropoliLab- ja Eurofins-laboratoriossa määritettyihin toriumpitoisuuksiin. Saatujen tulosten perusteella voitiin todeta pieniä toriumpitoisuuksia sisältävien näytteiden pysyvän stabiileina useita viikkoja 1-prosenttiossa typpihappoliuoksessa ja suurempia pitoisuuksia sisältävien näytteiden 4-prosenttiossa happoliuoksessa. Rinnakkaismääritysten tarkemmat tulokset ja pitoisuudet on käsitelty validoinnin tulosten yhteydessä luvussa 8.2.3. Näyteliuokset tulisi kuitenkin analysoida mahdollisuuksien mukaan mahdollisimman nopeasti näytteen saapumisesta ja säilyttää kiinteät teolliset näytteet hajotuksen jälkeen niiden toriumpitoisuuden stabiiliuden säilyttämiseksi vähintään 4-prosenttiossa ja nestemäiset teolliset ja talousvesinäytteet vähintään 1-prosenttiossa typpihappoliuoksessa polypropeenista valmistetuissa pulloissa. [52.]

8.2 Validointi

8.2.1 Toteamis- ja määritysraja sekä lineaarisuus

Toteamis- ja määritysraja

Analyyttien (uraani ja torium) toteamis- ja määritysrajat (LOD ja LOQ) todennettiin mittaamalla kahtena päivänä nollanäytteenä käytettyä 1-prosenttista typpihappoliuosta. Toriumin toteamisrajan laskennallinen arvo oli 1 ng/l ja määritysrajan 20 ng/l. Vastaavasti uraanille saatiin toteamisrajaksi 2 ng/l ja määritysrajaksi 5 ng/l. Toteamis- ja määritysrajat laskettiin käyttämällä saatujen nollanäytteiden toistomittausten tuloksia seuraavien kaavojen 2 ja 3 mukaisesti, joissa

keskiarvo ja keskihajonta on ilmaistu pitoisuusyksiköinä ($\mu\text{g/l}$). Kaavaa 2 käytettiin teamisrajan laskemiseen ja kaavaa 3 määritysrajojen laskentaan. Torium- ja uraanimäärityksen toteamis- ja määritysrajan laskemiseen käytetyt toistomittauksen tarkemmat tulokset ja niistä lasketut keskiarvot sekä keskihajonnat on esitetty liitteessä 9.

Toteamisraja (LOD) laskettiin käyttämällä seuraavaa yhtälöä:

$$LOD = \bar{X} + 3 \cdot s \quad (2)$$

jossa \bar{X} on nollanäytteen tulosten keskiarvo
s on nollanäytteen keskihajonta

Määritysraja (LOQ) laskemiseen käytetään seuraavaa yhtälöä:

$$LOQ = \bar{X} + k \cdot s \quad (3)$$

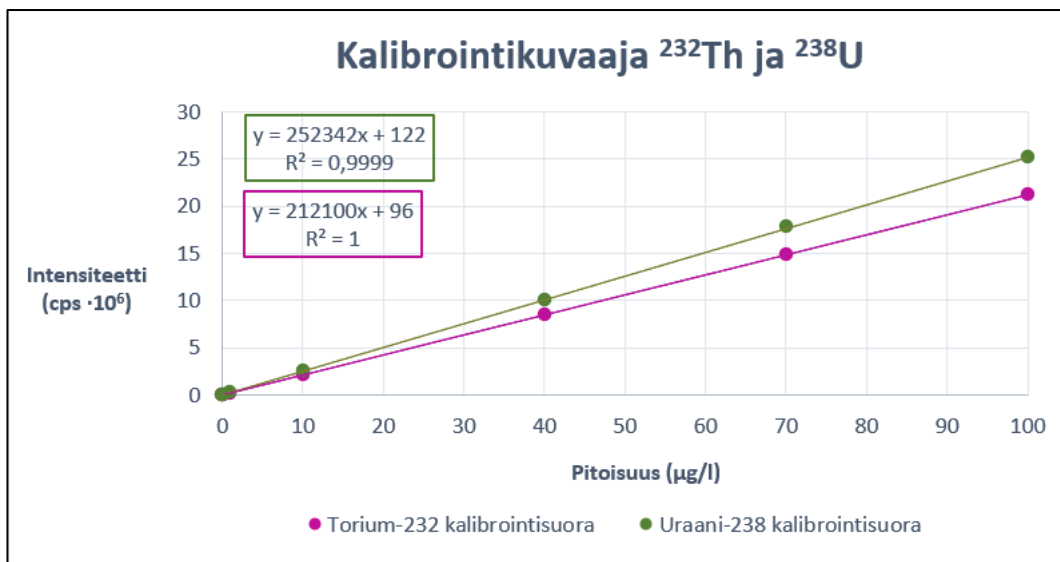
jossa \bar{X} on nollanäytteiden tulosten keskiarvo
k on keskihajonnan kerroin
s on nollanäytteiden keskihajonta

Määritysrajoja laskettaessa keskihajonnan kerroin uraanille oli 10 ja toriumin kohdalla kerroin oli 100. Muistijäljestä johtuen toriummäärityksen kohdalla päätettiin käyttää suurempaa kerrointa, koska mittausten taustasignaalien arvot voivat mahdollisesti nousta pidemmällä aikavälillä.

Lineaarisuus

Toriumin ja uraanin kalibrintisuorien lineaarisuus todennettiin graafisesti regressiosuorien ja residuaalikuvaajien tarkastelulla sekä arvioimalla korrelaatiokerrointen (r) ja selitysasteiden (r^2) laskennallisia arvoja. Alla olevassa kuvassa 12 on esitetty toriumin (violetti) ja uraanin (vihreä) kalibrintisuorat, joissa kalibrintiliuosten mitatut intensiteetit on esitetty pitoisuuden funktiona.

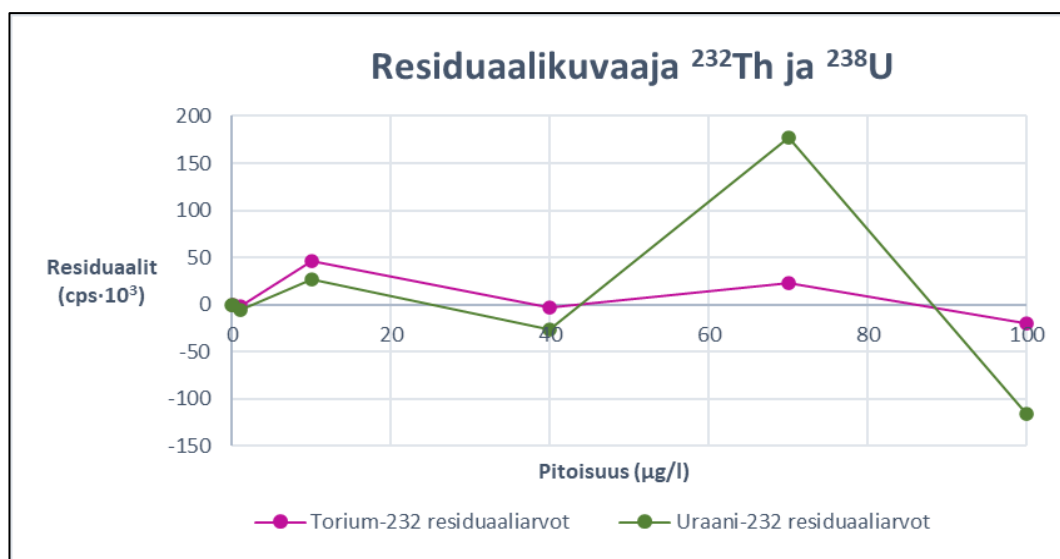
Kalibroitaisuoran sovitus tehtiin kalibroitipisteisiin (0, 0,1, 1, 10, 40, 70, 100 µg/l) laskennallisesti (kuva 13), jolloin voitiin nähdä mitattujen intensiteettien (cps) ja analyyttien (torium ja uraani) pitoisuuksien muodostamat lineaariset suorat.



Kuva 13. Kalibroitokuvaaja toriumin (violetti) ja uraanin (vihreä) kalibroitaisuorista, joissa kalibroitipisteiden mitatut intensiteetit on esitetty pitoisuuden funktiona

Korrelaatiokerroin ja selitysasteen arvot määritettiin mitatuista intensiteeteistä ja kalibroitaisuorien pisteistä käyttämällä Excel-ohjelmiston funktioita. Saadut arvot kertoivat osaltaan kalibroinnin olleen ideaali lineaarisuutta arvioitaessa niin toriumin kuin uraaninkin osalta. Molempien analyyttien kohdalla korrelaatiokerroin oli suurempi kuin 0,9999, kun taas selitysasteeksi saatiin toriumille 0,99999 ja uraanille 0,9999.

Kuvassa 14 on esitetty toriumin (violetti väri) ja uraanin (vihreä väri) residuaaliarvot pitoisuuden funktiona. Molempien analyyttien kohdalla myös residuaalikuvaajien tarkastelu osoitti suorien lineaarisuuden, koska residuaalit jakautuvat satunnaisesti nollatason molemmille puolille ilman että mitään säännönmukaisuutta olisi havaittavissa.



Kuva 14. Residuaalikuvaaja, jossa toriumin (violetti) ja uraanin (vihreä) residuaaliarvot on esitetty pitoisuuden funktiona

8.2.2 Herkkyys, täsmällisyys ja selektiivisyys

Herkkyys

Mitä suurempi on induktiivisesti kytketyn plasma -massaspektrometrijärjestelmän herkkyys, sitä pienempi toteamisraja saavutetaan. On kuitenkin monia tekijöitä, jotka vaikuttavat tietyn näytteen tietyn isotoopin havaitsemisrajaan. Näitä tekijöitä ovat muun muassa taustakohina ja häiriöt. Herkkyys tietylle isotoopille riippuu myös sen ionisaatiopotentiaalista plasmassa ja sen suhteellisesta runsaudesta luonnossa. Esimerkiksi torium-232 ionisoituu tyypillisesti lähes täydellisesti, ja sen luonnollinen runsaus on 100 %. [54.] Useimpien alkuaineiden kohdalla ICP-MS-tekniikalla saavutettavat toteamisrajat ovat luokkaa 0,01–0,1 µg/l, mutta analysoitaessa puhtaita liuoksia voidaan toriumin ja uraanin kohdalla analysoida alle ng/l-pitoisuuksia [55, s. 230.]

Menetelmän voidaankin todeta olevan herkkä niin toriumin kuin uraaninkin suhteen, koska toriumin kohdalla saavutettu toteamisraja oli 1 ng/l, ja vastaavasti uraanilla se oli 2 ng/l. Lisäksi saadut määrittämissärajat kertoivat menetelmien herkkyydestä, koska laskennallinen arvo uraanille oli 5 ng/l ja toriumille 20 ng/l.

Tosin toriumilla käytettiin suhteellisen suurta kerrointa laskettaessa määrittysrajaa, joten senkin kohdalla olisi mahdollista saavuttaa jopa 2 ng/l raja-arvo. Näin pientä määrittysrajaa ei kuitenkaan katsottu tarpeelliseksi käyttää toriumin rutiinimäärittäyksissä.

Täsmällisyys

Menetelmän täsmällisyyttä arvioitiin kvantitatiivisesti toistettavuuden (sr) avulla tekemällä 10 rinnakkaismäärittystä uraani- ja toriumstandardiliuoksista neljällä eri pitoisuudella (0,1, 1, 10, 100 µg/l). Saaduista toistokokeiden mittaustuloksista laskettiin suhteellinen keskihajontaprosentti (RSD-%), jonka tavoitearvoksi asetettiin 5 % kullekin pitoisuudelle. Suhteellinen keskihajontaprosentti laskettiin alla olevan kaavan 4 mukaisesti:

$$RSD \% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

jossa \bar{x} on rinnakkaismäärittysten tulosten keskiarvo
s on rinnakkaismäärittysten keskihajonta

Alla olevaan taulukkoon 6 on koottu saadut RSD-prosentit analyyttien ja pitoisuuksien mukaan.

Taulukko 6. Torium- ja uraanikalibrointiliuosten rinnakkaismäärittysten tuloksista lasketut RSD-prosentit neljälle eri pitoisuudelle (0,1, 1, 10, 100 µg/l)

Toriummäärittys		Uraanimäärittys	
Pitoisuus (µg/l)	RSD-%	Pitoisuus (µg/l)	RSD-%
0,1	5,4 *	0,1	3,5
1,0	3,2	1,0	3,8
10,0	3,4	10,0	2,1
100,0	0,9	100,0	0,3

* Tavoitearvo (5 %) ylittyi

Kuten saaduista prosentuaalisista arvoista nähdään, toriummäärityksen kohdalla RSD-prosentti ylittää asetetun tavoitteen (5 %) pitoisuudella 0,1 µg/l. Ylitys ei kuitenkaan ollut kovin merkittävä ollen vain 0,4 % yli asetetun tavoitearvon. Ylitys voi johtua mahdollisesti epätarkasta pipetoinnista, toriumin aiheuttamasta muistijäljestä tai laitteen detektorista. Jos kalibrointisuoran alhaisimman pisteen (tässä tapauksessa 0,1 µg/l) pitoisuus poikkeaa liiaksi asetetusta arvosta, on syytä tehdä detektorin kalibrointi, jolla voidaan optimoida signaalin intensiteetit ja korjata kyseistä ongelmaa. Kaikkien muiden pitoisuuksien kohdalla RSD-prosentit ovat kuitenkin alle asetetun tavoitteen, joten molempien sekä toriumin että uraanin kohdalla menetelmien toistettavuuden voidaan todeta olevan hyvä. Liitteessä 10 on taulukoituna tarkemmat mittaustulokset jokaiselle analysoidulle pitoisuudelle, joista laskettiin torium- ja uraanimäärityksessä tutkitun uusittavuuden RSD-prosentit.

Selektiivisyys

Kemiallisessa analyysissä menetelmän selektiivisyys voidaan ymmärtää tutkimusmenetelmän kykyä erottaa tarkasti tutkittava analyytti. Yleensä testiolosuhteissa on läsnä myös muita komponentteja ja tällöin selektiivisyys viittaa myös siihen, miten hyvin tutkittava komponentti on määritettävissä näistä häiritsevästä komponenteista huolimatta. [42, s. 10.]

Torium- ja uraanimenetelmien selektiivisyyttä tutkittiin kartoittamalla spektraalisten polyatomisten ionihäiriöiden esiintyvyyttä KED-moodin lisäksi tarkastelemalla massaspektrejä ja käyttäen hyväksi laitteen pyyhkäisyajo-ominaisuutta. Kuten luvussa 8.1.1 todettiin, KED-moodin avulla voitiin poistaa määrittämissä esiintyvät ionihäiriöt, ja paras hyöty saatiin määritettäessä uraania ja toriumia kiinteistä teollisista näytteistä. Teollisten nestemäisten näytteiden Th-232-määrittämissä KED-moodista saatu hyöty jäi merkityksettömän pieneksi ja talousvesiä ei katsottu tarpeelliseksi määrittää KED-moodilla, koska näytteiden ei havaittu sisältävän häiriötä aiheuttavia alkuaineita. Ei-spektraaliset häiriöt saatiin minimoitua/poistettua seuraamalla sisäisen standardin vismutin (Bi-209) saantoprosenttia ja laimentamalla näytteitä tarvittaessa.

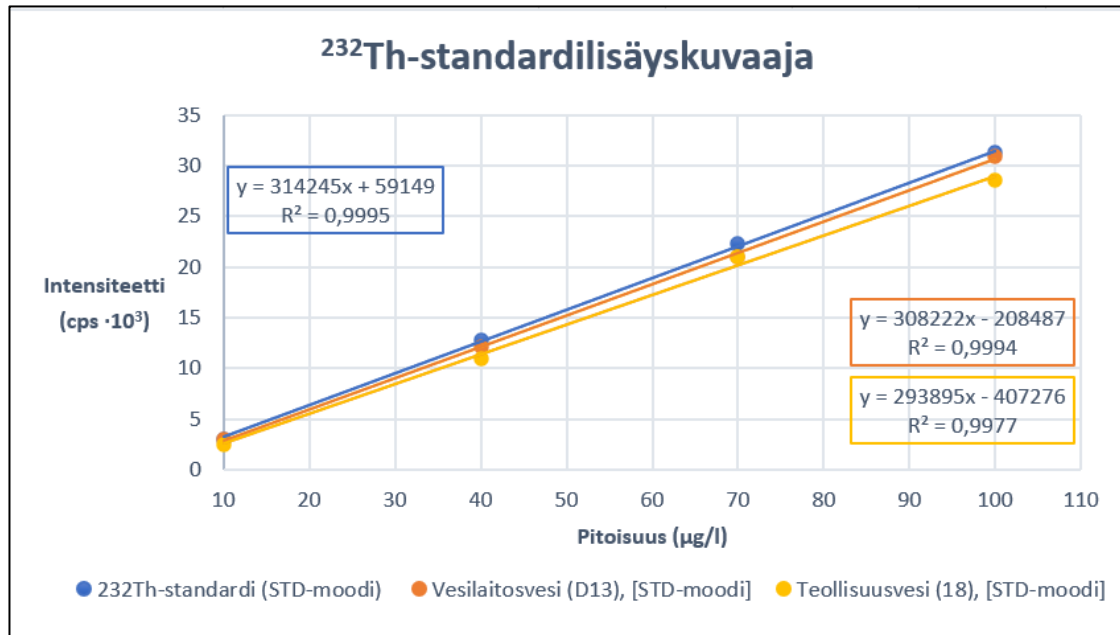
Selektiivisyyttä päätettiin tutkia talousveden ja teollisten nestemäisten näytteiden toriummääritysten osalta edellä mainittujen menetelmien lisäksi standardilisäys-suorien avulla. Yhden talousveden (näyte nro D13) ja nestemäisen teollisen näytteen (näyte nro 18) osalta vertailtiin standardisuoran ja näytteeseen tehdyn standardinlisäyssarjan kulmakertoimien prosentuaalisia eroja. Kulmakertoimien tavoite-eroksi asetettiin 5 %. Prosentuaalinen ero laskettiin seuraavasta kaavasta 5:

$$\text{kulmakertoimien ero \%} = 1 - \left(\frac{a_1}{a_2}\right) \cdot 100 \quad (5)$$

jossa a_1 on alemman suoran kulmakerroin
 a_2 on ylemmän suoran kulmakerroin

Ensimmäisessä kokeessa vertailtiin standardisuoran ja vesilaitokselta lähtevän veden (näyte nro D13) ja jätevesien käsittelystä lähtevän veden (näyte nro 18) standardinlisäyssarjojen kulmakertoimien prosentuaalisia eroja. Standardiliuos- ja standardilisäyssarjojen mittauksessa käytettiin STD-mittausmoodia ja toriumpitoisuuksina 10, 40, 70 ja 100 µg/l. Alla olevassa kuvaajassa (kuva 15) on esitetty mitattujen standardipisteiden intensiteetit pitoisuuden funktiona. Standardisuora on piirretty kuvaajaan sinisellä värillä, vesilaitosvesi (näyte nro D13) oransilla värillä ja jätevesien käsittelystä lähtevä vesi (näyte nro 18) keltaisella värillä. Kuvaajassa on esitetty myös suorien yhtälöt edellä mainituilla väreillä kehystettyinä. Kuten kuvaajasta nähdään, sekä vesilaitosveden että jätevesien käsittelystä lähtevän veden standardilisäyspisteiden mitatut pitoisuudet ovat pienempiä kuin kalibrintisuorien pisteiden pitoisuudet. Standardilisäyssuorien pitoisuuksien tulisi olla suuremmat kuin kalibrintiliuosten, koska näyte itsessään sisältää toriumia. Suorien pisteitä piirrettäessä käytettiin ICP-MS-laitteen mittaamia intensiteettejä, joita laitteen ohjelmisto ei korjaa. Intensiteettien sijasta ohjelmisto korjaa pitoisuusarvot sisäisen standardin vismutin saantoprosentin avulla. Pitoisuudet olivat todellisuudessa saantoprosentin tekemän korjauksen jälkeen molempien näytteiden standardilisäyspisteiden kohdalla suuremmat kuin kalibrintiliuoksissa. Edellä mainitusta syystä standardilisäyssuorien avulla tehty

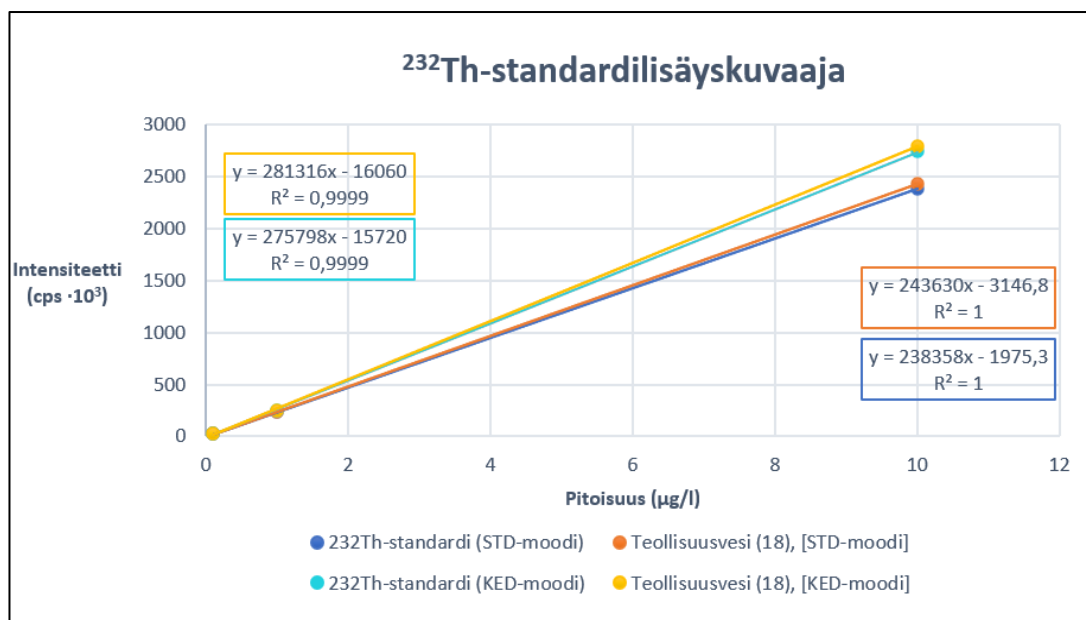
selektiivisyyden tutkiminen ei välttämättä ole ihanteellisin menetelmä, kun mitauksissa käytetään sisäisen standardin korjausta. Sisäisen standardin tehtävänä määrittelyssä on juuri korjata plasmassa tapahtuvaa näytteiden fysikaalisista ominaisuuksista johtuvaa signaalien intensiteetin muutosta ja muistijälkien aiheuttamien häiriöiden vaikutusta. Tämä korjaus ei kuitenkaan ole nähtävissä standardilisäyssiä suorissa käytettäessä suoraan laitteen mittaamia intensiteettejä.



Kuva 15. Kuvaaja standardiliuosten ja standardilisäyssarjojen suorista, joissa mitattujen standardipisteiden intensiteetit on esitetty pitoisuuden funktiona. Standardisuora on kuvaajassa sinisellä värillä, vesilaitosvesi (näyte nro D13) oransilla värillä ja jätevesien käsittelystä lähtevä vesi (näyte nro 18) keltaisella värillä.

Standardisuoran ja standardinlisäyssarjojen kulmakertoimien prosentuaalisiksi eroiksi saatiin 2 % vesilaitokselta lähtevän veden (näyte nro D13) ja 6 % jätevesien käsittelystä lähtevän veden (näyte nro 18) osalta. Vesilaitosveden kohdalla prosentuaalinen ero täytti asetetun 5 %:n tavoitteen. Teollisen jäteveden (näyte nro 18) kohdalla kulmakertoimien ero ylitti yhdellä prosentilla tavoitteeksi asetetun viiden prosentin raja-arvon. Ylitys ei kuitenkaan ollut kovin merkittävä, mutta tämän näytteen kohdalla päätettiin silti vielä vertailla suorien kulmakertoimia pitoisuusarvoilla 0,1, 1, ja 10 µg/l käyttämällä sekä STD- että KED-moodia. Alla olevassa kuvassa 16 on esitetty standardisuorat ja näytteen 18

standardilisäyssi suorat STD- ja KED-moodeilla määritettyinä. Kuvaajassa standardisuorat on piirretty käyttämällä sinistä (STD-moodi) ja turkoosia (KED-moodi) väriä. Standardilisäyssi suorissa taas käytettiin oranssia (STD-moodi) ja keltaista (KED-moodi) väriä.



Kuva 16. Kuvaaja näytteen 18 standardilisäys- ja standardisuorista STD- ja KED-moodeilla määritettynä, joissa mitattujen standardipisteiden intensiteetit on esitetty pitoisuuden funktiona. Standardisuorat on piirretty käyttämällä sinistä (STD-moodi) ja turkoosia (KED-moodi) väriä. Standardilisäyssi suorissa taas käytettiin oranssia (STD-moodi) ja keltaista (KED-moodi) väriä.

Eri mittausmoodeilla määritettyinä molempien suorien kohdalla kulmakertoimien prosentuaalisiksi eroiksi teolliselle vesinäytteelle (näyte nro 18) saatiin 2 %, eli se alittaa 5 %:n tavoitearvon. Kuvaajasta nähdään myös KED-moodilla saavutettu suurempi mittausherkkyys, joka on tyypillistä mitattaessa raskaita alkuaineita.

Yhteenvedona voidaan todeta sekä torium- että uraanimenetelmien olevan selektiivisiä, kun mahdolliset häiriöt, kuten polyatomiset ionihäiriöt, matriisiefektit ja toriumin muistihäiriö on huomioitu, poistettu tai minimoitu rutiinimäärityksissä. Erityyppisten häiriöiden vaikutusta on lähes mahdotonta aukottomasti todentaa tai testata menetelmää validoitaessa. Tästä syystä määrityksissä esiintyvät

häiriöt on syytä tunnistaa ja selektiivisyyttä tulisikin seurata ainakin osittain analysoitavaksi tulevien näytteiden mukaisesti. [40, s. 9.]

8.2.3 Oikeellisuus ja mittausepävarmuus

Oikeellisuus

Uraani- ja toriummenetelmien oikeellisuutta arvioitiin analysoimalla tunnettua vertailu- (näytetunnus IAEA-326) ja sertifioituja referenssimateriaaleja (Quality control -näytteet). Talousvesien kohdalla oikeellisuuden arviointiin käytettiin myös parittaista kahden otoksen t-testiä, jossa verrattiin saatuja tuloksia Eurofins-laboratorion määrittämiin tuloksiin. Nestemäisiin teollisiin näytteisiin ei sovellettu t-testiä, koska Metropolilab- ja Eurofins-laboratorioiden vertailutulokset olivat lähes kaikkien näytteiden kohdalla alle määritysrajojen, ja kiinteiden näytteiden osalta testiä ei voitu käyttää tulosten vaihdellessa usean kymmenen potenssin verran. Lisäksi kiinteiden teollisten näytteiden uraani- ja toriumpitoisuuksia verrattiin graafisesti, jolloin kuvaajissa yhdistyvät samat näytteet eri laboratorioiden määrittäminä.

Vertailumateriaali (IAEA-326) oli Kansainvälisen atomienergiajärjestön (International Atomic Energy Agency, IAEA) toimittama maaperänäyte, joka on tarkoitettu käytettäväksi vertailu- tai laadunvalvontamateriaalina laboratorion analyttisen työn arvioinnissa, analyysimenetelmien validoinnissa ja laboratorion laadunvarmistuksessa. Uraani- ja toriumreferenssimateriaalit olivat ICP-MS-määrittämissä käytettäviä laadunvarmistusnäytteitä. Vertailu- (IAEA-326) ja sertifioitujen referenssimateriaalien (QC-näytteet) avulla määritettiin uraani- ja toriummenetelmän poikkeama eli systemaattinen virhe (bias). Systemaattinen virhe määritettiin referenssimateriaalien vertailuarvojen ja eri ajankohtina tehdyissä toistokokeissa saatujen uraani- ja toriumpitoisuuksien keskiarvojen avulla alla olevan kaavaan 6 mukaisesti:

$$Bias - \% = \frac{(X - \mu) \cdot 100\%}{\mu} \quad (6)$$

jossa \bar{X} on määrittämällä saatu arvo
 μ on todellinen arvo (odotusarvo)

Toistomittauksia tehtiin IAEA-rinnakkaisnäytteille (2 kpl) yhteensä 20 mittausta (10 kpl uraanille ja 10 kpl toriumille) ja QC-liuoksille pitoisuudesta (50 ja 5 µg/l) ja analyytistä (uraani ja torium) riippuen 22–30 mittausta. Torium- ja uraanipitoisuuksien vertailuarvot oli ilmoitettu QC-liuosten kohdalla tilavuus- (µg/l) ja IAEA-vertailunäytteelle aktiivisuusyksikköinä (Bq/kg). IAEA-vertailunäytteestä mitatut uraani- ja toriumpitoisuudet (µg/l) muunnettiin ensin massa- ja siitä edelleen aktiivisuuspitoisuuksiksi. Liitteessä 11 on laskukaavat, joilla pitoisuus (µg/l) on muunnettu vastaamaan yksikköä Bq/kg. Alla olevassa taulukossa 7 on esitetty analyytin ja näytteen mukaisesti toistomittausten tuloksista lasketut pitoisuuksien keskiarvot, systemaattiset virhearvot (%) ja referenssiarvot (µg/l ja Bq/kg).

Taulukko 7. IAEA-vertailunäytteen ja QC-liuosten (50 ja 5 µg/l) referenssiarvot, toistomittausten tuloksista lasketut keskiarvot (µg/l ja Bq/kg) ja systemaattiset virhearvot (%)

Analyytti/näyte	Pitoisuuden keskiarvo	Referenssi-arvo	Systemaattinen virhe %
Uraani/IAEA-326, (Bq/kg)	28,3	29,3 ± 3,4 Bq/kg	3,7
Uraani/QC, (50 µg/l)	49,6	50,0 ± 0,25 µg/l	0,9
Uraani/QC, (5 µg/l)	4,8	5,0 ± 0,025 µg/l	3,2
Torium/IAEA-326, (Bq/kg)	39,5	39,4 ± 3,9 Bq/kg	0,3
Torium/QC, (50 µg/l)	50,5	50,0 ± 0,25 µg/l	1,0
Torium/QC, (5 µg/l)	4,9	5,0 ± 0,025 µg/l	2,7

Uraani- ja toriummenetelmiä voidaan pitää luotettavana ja tuloksia oikeellisina, koska systemaattinen virhe oli kaikkien vertailunäytteiden kohdalla alle 5 % analyytistä (uraani ja torium) riippumatta.

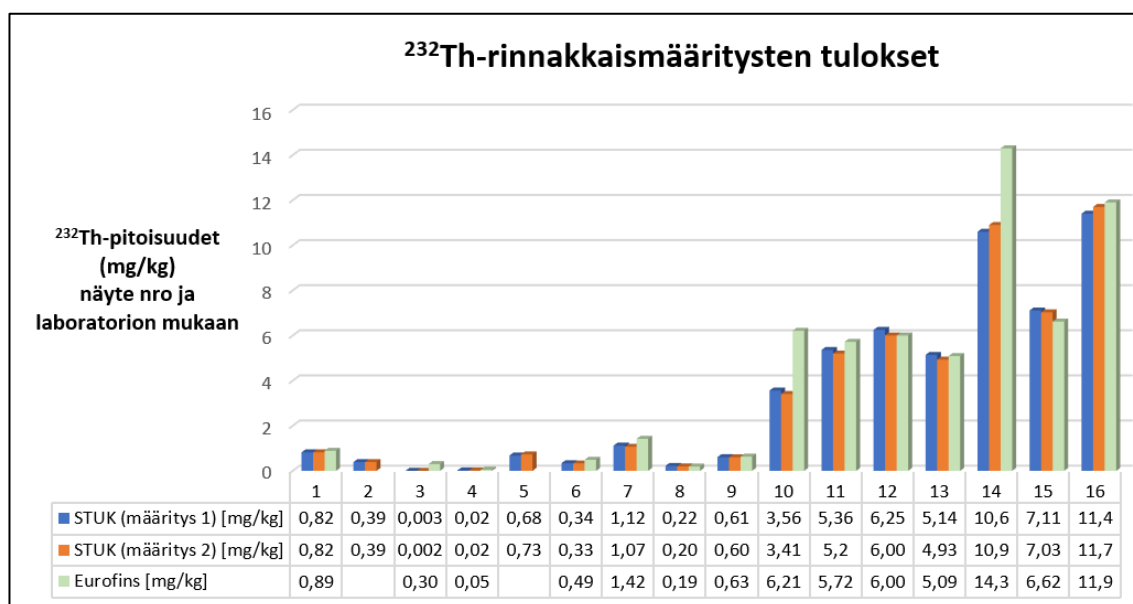
Talousvesien toriumpitoisuuksia verrattiin Eurofins-laboratorion määrittämiin tuloksiin parittaisella kahden otoksen t-testillä, jotta nähtäisiin, onko eri

laboratorioiden määrittämällä tuloksilla tilastollisesti merkitsevää eroa [49.] Testissä käytettiin viiden näytteen rinnakkaismääritysten (3 kpl) tuloksista laskettuja toriumpitoisuuksien keskiarvoja ja Eurofins-laboratorion määrittämiä pitoisuuksia. Testiin ei otettu mukaan muita validoinnissa käytettyjä talousvesiä, koska näiden näytteiden osalta tulos oli alle Eurofinsin määritysrajan ($<0,05 \mu\text{g/l}$). Eri laboratorioiden (STUK ja Eurofins) välillä saadut toriumpitoisuudet eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi 95 % luottamustasolla, joten saatuja talousvesien tuloksia voidaan tältä osin pitää luotettavina. Talousvesinäytteiden t-testissä käytetyt toriumpitoisuudet eri laboratorioiden määrittäminä on esitetty liitteessä 12, samoin kuin testin tarkemmat tulokset.

Talousvesien ja nestemäisten teollisten näytteiden tuloksia ei esitetty graafisesti, koska MetropoliLab- ja Eurofins-laboratorioiden ilmoittamat tulokset olivat lähes kaikkien näytteiden osalta alle määritysrajojen. Vertailutulokset on esitetty liitteen 13 taulukoissa 1 ja 2. Vesilaitosvesinäytteistä tehdyt STUKin rinnakkaismittausten (3 kpl) ja Eurofins-laboratorion määrittämien toriumpitoisuuksien ($\mu\text{g/l}$) tulokset olivat yhteneväiset. Kymmenen näytteen kohdalla Eurofins on ilmoittanut tuloksen olevan alle heidän määritysrajansa ($<0,05 \mu\text{g/l}$), mutta tulokset olivat myös STUKin mittauksissa alle tämän arvon. Teollisten nestemäisten näytteiden toriumtulokset olivat STUKin rinnakkaismäärityksissä melko lähellä toisiaan lukuun ottamatta pitoisuuksia, jotka olivat alle määritysrajan ($0,02 \mu\text{g/l}$). Verrattaessa STUKissa määritettyjä pitoisuuksia Eurofinsin ja MetropoliLabin ilmoittamiin pitoisuuksiin voidaan todeta, etteivät ne ole suoraan verrattavissa keskenään, koska suurin osa toriumpitoisuuksista oli ilmoitettu Eurofinsin ja MetropoliLabin osalta arvolla <2 tai $<10 \mu\text{g/l}$.

Kiinteiden teollisten näytteiden uraani- ja toriumpitoisuuksia verrattiin pylväskuvaajien avulla. Kuvaajissa yhdistyvät STUKissa tehtyjen 16 näytteen rinnakkaismääritysten (2kpl) ja Eurofins-laboratorion määrittämät pitoisuudet. Eurofinsiin lähetettiin analysoitavaksi 14 näytettä, joten kuvaajissa ei ole esitetty tuloksia toiselle kipsinäytteelle (näyte nro 2) ja neutralointisakalle (näyte nro 5). Kuvaajissa esitetyt tulokset on ilmaistu massayksiköissä, jolloin ICP-MS-laitteella mitatut pitoisuudet $\mu\text{g/l}$ on muunnettu vastaamaan näytteiden pitoisuutta mg/kg

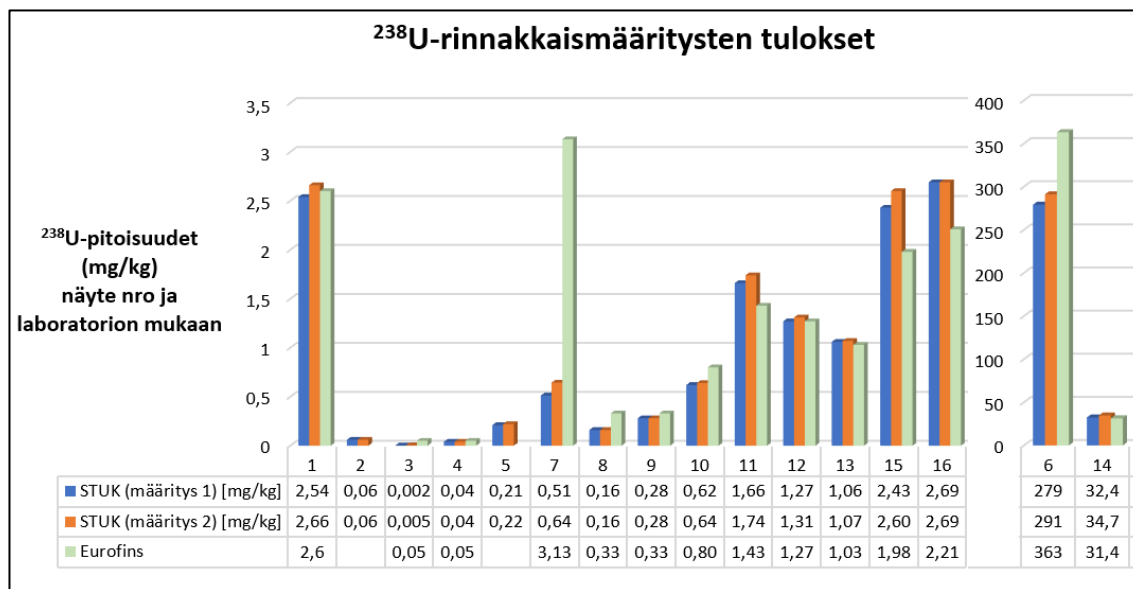
liitteessä 11 olevan kaavan 1 mukaisesti. Pitoisuuksia laskettaessa huomioitiin näytteiden punnitut massat (noin 0,5 g/näyte) ja laimennoksen tilavuus, joka oli 0,1 l. Molempien analyyttien tarkemmat tulokset on kuvaajien lisäksi koottu laboratorioden mukaan liitteen 13 taulukoihin 3 ja 4. Muutamaa yksitöntä näytettä lukuun ottamatta molempien analyyttien kohdalla pitoisuudet olivat yhtäpitäviä STUKin rinnakkaismääritysten ja Eurofins-laboratorion tulosten välillä. Alla olevaan kuvaan 17 on yhdistetty STUKin rinnakkaismittausten sekä Eurofins-laboratorion toriummääritysten tulokset pitoisuuden ja näytenuumeron mukaan. STUKin tulokset ovat kuvassa sinisellä ja oranssilla värillä, ja Eurofinsin tulokset on esitetty vihreällä. Kuten kuvaajasta nähdään, ainoastaan magneettierotusjauheen (näyte nro 10) ja hopea- ja kuitupitoisen lyijyrikasteen (näyte nro 14) pitoisuuksissa on laboratorioden välillä eroa.



Kuva 17. STUKin rinnakkaismittausten (sininen ja oranssi väri) sekä Eurofins-laboratorion (vihreä väri) määrittämien kiinteiden teollisten näytteiden toriumpitoisuudet (mg/kg) näytenuumeroiden (x-akseli) ja tulosten (y-akseli) mukaan

Alla olevassa kuvaajassa (kuva 18) on STUKin rinnakkaismittausten sekä Eurofins-laboratorion uraanimääritysten tulokset, jotka on ilmaistu samoin värein kuin kuvassa 17 pitoisuuden ja näytenuumeron mukaan. Kuten kuvaajasta voidaan havaita, rautasakan (näyte nro 6) pitoisuudessa oli melko suuri ero Eurofinsin ja STUKin tulosten välillä (noin 70–80 mg/kg). Rautasakan lisäksi eroa oli

nikkeli- (näyte nro 7), hopea- ja kuitupitoisen lyijy- (näyte nro 14) hopeapitoisen sinkki- (näyte nro 15) ja hopeapitoisen pyriittirikastenäytteen (näyte nro 16) pitoisuuksissa. Nikkelirikasteen pitoisuus oli noin 2,5 mg/kg suurempi Eurofinsin määrittämänä, kun taas hopea- ja kuitupitoisen lyijyn, hopeapitoisen sinkki- ja hopeapitoisen pyriittirikasteen pitoisuudet olivat STUKin määrittäminä noin 0,5–1 mg/kg suurempia.



Kuva 18. STUKin rinnakkaismittausten (sininen ja oranssi väri) sekä Eurofins-laboratorion (vihreä väri) määrittämien kiinteiden teollisten näytteiden uraanipitoisuudet (mg/kg) näytenumeroitten (x-akseli) ja tulosten (y-akseli) mukaan

Ero uraani- ja toriumpitoisuuksien välillä eri laboratorioiden määrittämänä voi johtua näytteiden hajotukseen käytetyistä happoseoksista tai näytteen epähomogeenisuudesta. Eurofins käytti näytteiden hajotukseen kuningasvettä ja 90 °C:n lämpötilaa. STUKissa taas käytettiin käänteistä kuningasvettä ja 165–190 °C:n lämpötilaa ja 120 baarin painetta.

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus määritettiin Nordtest TR537:n mukaisesti MUKit-ohjelmalla. Mittausepävarmuutta arvioidessa käytettiin liitteen 13 taulukoissa 1, 2, 3 ja 4 olevia STUKin rinnakkaismäärittysten, tunnetun vertailunäytteen (näytetunnus

IAEA-326) ja sertifioitujen referenssimateriaalien (Quality control-näytteet) uraani- ja toriumpitoisuuksien tuloksia.

Vesilaitosvesien ja teollisten nestemäisten näytteiden kohdalla mittausepävarmuuden todentamiseen käytettiin QC-näytteistä (5 ja 50 µg/l) määritettyjä toriumpitoisuuksia. Kiinteiden teollisten näytteiden osalta käytettiin tunnetusta vertailumateriaalista (IAEA-326) määritettyjä uraani- ja toriumpitoisuuksien tuloksia. Vertailumateriaalin pitoisuus muunnettiin mittausepävarmuuden laskemista varten aktiivisuuspitoisuudesta (Bq/kg) massapitoisuudeksi (mg/kg), koska laskennalliset tulokset ilmoitetaan analyysin tilanneille asiakkaille massayksiköissä. Tulokset muunnettiin kertomalla näytteen varmennetut uraani- ja toriumaktiivisuuspitoisuudet analyyttikohtaisilla suhdeluvuilla. Suhdeluvut laskettiin kaavalla 3, joka on esitetty liitteessä 11. Alla olevaan taulukoon 8 on koottu IAEA-vertailunäytteen analyyttikohtaiset referenssiarvot aktiivisuusyksiköissä (Bq/kg) ja massayksiköissä (mg/kg) sekä suhdeluvut (mg/Bq).

Taulukko 8. IAEA-vertailunäytteen referenssiarvot (uraani ja torium) aktiivisuusyksiköissä (Bq/kg) ja massayksiköissä (mg/kg) sekä suhdeluvut (mg/Bq), joilla aktiivisuuspitoisuus muunnettiin vastaamaan massapitoisuutta

Analyytti/näyte	Referenssiarvo (Bq/kg)	Suhdeluku (mg/Bq)	Referenssi-arvo (mg/kg)
Uraani/IAEA-326	29,3 ± 3,4	0,0806	2,37 ± 0,27
Torium/IAEA-326	39,4 ± 3,9	0,2481	9,77 ± 0,97

Torium-232:n osalta menetelmien laajennetuiksi mittausepävarmuuksiksi määritettiin 24 % talousvesille, 26 % nestemäisille ja 16 % kiinteille teollisille näytemateriaaleille 95 %:n luottamustasolla. Uraani-238:n mittausepävarmuudeksi kiinteistä teollisista näytemateriaaleista saatiin 19 % (95 % luottamustaso). Rinakkaismääritysten tuloksista rajattiin pois ne näytteet, joiden pitoisuudet eivät olleet validoinnissa todennettujen määritysrajojen puitteissa. Nämä näytteet on merkitty liitteessä 13 oleviin taulukoihin punaisella tähdellä. Talousvesien rinakkaismäärityksistä rajattiin pois myös raakavesinäytteen (A02) tulokset, koska toriumin aiheuttama muistijälki vaikutti näytteen mitattuihin pitoisuuksiin

merkittävästi. Raakavesi oli talousvesimittaussarjan ensimmäinen näyte, jota ennen mittausjonossa oli QC-laadunvarmistusnäyte (50 µg/l). QC-liuos aiheutti näytesarjaan ja erityisesti sarjan ensimmäiseen näytteeseen muistijälkeä, ja siten pitoisuuksien vaihtelevuutta. Talousvesien rinnakkaismäärityksissä ei käytetty pidempää pesuaikaa ja 4-prosenttisen sijasta käytettiin 2-prosenttista pesuliuosta, koska muistijäljen aiheuttama virhe todennettiin vasta myöhemmin määritettäessä nestemäisiä teollisia näytteitä.

Vaikka saadut epävarmuusprosentit alittivat 30 % tavoitearvon, päätettiin tästä huolimatta kaikkien (teollisuusmateriaalien ja talousvesien uraani- ja toriummääritys) menetelmien mittausepävarmuudeksi asettaa 30 %.

9 Yhteenveto

Menetelmän kehityksen tarkoituksena oli tutkia uraani- ja toriummäärityksissä esiintyviä ICP-MS-tekniikkaan liittyviä häiriöitä ja sitä kautta löytää parhaat mahdolliset ratkaisut niiden minimointiin ja poistoon rutiinimääritysten osalta. Polyatomisten ionihäiriöiden minimoimiseksi ICP-MS-laitteessa otettiin käyttöön QCell-törmäyskenno, jolloin ajossa käytettiin kineettisen energian diskriminaattori -erottelumittausmoodia (KED-moodia). Törmäyskennotekniikka osoittautui hyödylliseksi kiinteiden teollisten näytteiden uraani- ja toriummäärityksissä, koska KED-moodilla saadaan poistettua ei-toivotut polyatomiset ionit. Suurin hyöty saadaan, jos analysoitavien näytteiden uraani- ja toriumpitoisuus ylittää 10 µg/l.

Toinen merkittävä asia oli toriummäärityksissä esiintyvä muistijälki, joka pahimmillaan johtaa vääristyneisiin tuloksiin ja aiheuttaa merkittävää rinnakkaismittausten välistä hajontaa. Syntyvä muistijälki on ehdottoman tärkeää eliminoida rutiinistyössä, jossa määritetään matalan pitoisuuden näytteitä korkeampia toriumpitoisuuksia sisältävien näytteiden ja kalibrointiliuosten rinnalla. Muistijälki saatiin poistettua käyttämällä ICP-MS-laitteen pesussa 4-prosenttista typpihappopesuliuosta 2-prosenttisen sijaan ja pidentämällä näytteiden välillä tapahtuvaa pesuaikaa. Mutta kuten validoinnissa osoitettujen rinnakkaismääritysten

tuloksista nähdään, riittävällä pesuajalla ja taustasignaalien seurannalla on mahdollista saavuttaa erittäin toistettavia tuloksia hyvin pienilläkin pitoisuuksilla.

Kehitystyö ja validointi oli onnistunut. Validoinnin avulla todennettiin menetelmien soveltuvuus, taattiin analyysitulosten luotettavuus ja määritettiin tunnettu kokonaismittausepävarmuus. Seuraava askel validoitujen uraani- ja toriummenetelmien suhteen on saada FINAS-akkreditointipalvelun myöntämä akkreditointi. Validoiduille analyysimenetelmille tullaan hakemaan FINAS-akkreditointia SFS-EN ISO 17294-1:2004 ja SFS-EN ISO 17294-2:2016 standardien mukaisesti [56; 57].

Lähteet

- 1 Palvelut. 2020. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/palvelut>>. Päivitetty 19.04.2021. Luettu 27.4.2021.
- 2 Säteilylaki. 2018. 2018/859. 9.11. 2018.
- 3 Teolliset materiaalit ja jätteet (NORM). Ohje näytteenottoon ja luonnon radionuklidien määrittämiseen. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/documents/12547/103530/1903070-teolliset-materiaalit-ja-jatteet-NORM-ohje-naytteenottoon-ja-luonnon-radionuklidien-maaritykseen.pdf/7e6f6daf-8d71-e4e8-5e89-5d4f735e1221?t=1611236269232>>. Luettu 1.5.2021.
- 4 Teollisuusmateriaalit ja jätteet (NORM). Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/palvelut/teollisuusmateriaalit-ja-jatteet-norm>>. Luettu 1.5.2021.
- 5 Luonnon radioaktiivisia aineita sisältävät materiaalit. 2005. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/125055/stuk-tiedottaa-2-2005-luonnon-radioaktiivisia-aineita-sisaltavat-materiaalit.pdf?sequence=1>>. Luettu 1.5.2020.
- 6 Kallio, A. 2019. Mikä muu säteilee työpaikalla? Luonnon radioaktiiviset aineet ja luonnonsäteilylle altistava toiminta. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/documents/12547/10027803/Kallio-Antti-nettiversio-TEOL2019.pdf/cb503be0-a763-afc6-6ddb-7a03ef1e2f78?t=1571653762095>>. Luettu 1.5.2020.
- 7 Virtanen, Sinikka. 2021. Jätteenpolttolaitosten tuhkan radioaktiivisuuden selvitys. Yrityksen sisäinen dokumentti. Säteilyturvakeskus.
- 8 Talousvesi. Verkkoaineisto. Valvira. <<https://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi>>. Päivitetty 30.6.2020. Luettu 1.5.2021.
- 9 Talousveden radioaktiivisuusmittaukset. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/palvelut/talousveden-radioaktiivisuusmittaukset>>. Päivitetty 4.3.2021. Luettu 2.5.2021.
- 10 Pöllänen, Roy (toim.). 2003. Säteily ympäristössä. Hämeenlinna: Karisto Oy.
- 11 Ikäheimonen, Tarja (toim.). 2002. Säteily ja sen havaitseminen. Hämeenlinna: Karisto Oy.

- 12 Säteilyn terveysvaikutukset. Verkkoaineisto. Säteilyturvakeskus. <<https://www.stuk.fi/aiheet/mita-sateily-on/sateilyn-terveysvaikutukset>>. Päivitetty 28.5.2020. Luettu 2.5.2021.
- 13 Pohjolainen, Esa. 2017. Perustietoa uraanista. Verkkoaineisto. Geologian tutkimuskeskus. <https://www.geologia.fi/wp-content/uploads/2019/12/Perustietoa_uraanista.pdf>. Luettu 2.5.2021.
- 14 Thorium. 2020. Verkkoaineisto. World Nuclear Association. <<https://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/thorium.aspx>>. Päivitetty 11.2020. Luettu 2.5.2021.
- 15 Public Health Statement for Thorium. Verkkoaineisto. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <<https://wwwn.cdc.gov/TSP/PHS/PHS.aspx?phsid=658&toxid=121>>. Päivitetty 14.3.2014. Luettu 2.5.2021.
- 16 Kaasu-volframikaarihitsaus. Verkkoaineisto. <https://fi.qaz.wiki/wiki/Gas_tungsten_arc_welding>. Luettu 2.5.2021.
- 17 Virkanen, Juhani; Reijola, Hanna & Vaahtojärvi, Tuija. 2012. Verkkoaineisto. Geotieteiden ja maantieteenlaitoksen ympäristölaboratorion toimintakäsikirja. <<https://www.yumpu.com/fi/document/view/22236129/geotieteiden-ja-maantieteen-laitoksen-helsinki>>. Luettu 2.5.2021.
- 18 Microwave-assisted sample preparation. Verkkoaineisto. Anton Paar. <<https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-sample-preparation/#acid-digestion>>. Luettu 2.5.2021.
- 19 UltraWAVE Operator Manual MA149. Milestone.
- 20 The Game Changer in Microwave Digestion. Verkkoaineisto. Milestone. <<https://www.anamed.com.tr/UserFiles/Documents/UltraWAVE-catalog%20EN.pdf>>. Luettu 2.5.2021.
- 21 The Game Changer in Microwave Digestion. Verkkoaineisto. Milestone Helping Chemists. <<https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave>>. Luettu 2.5.2021.
- 22 Kappe, Oliver; Stadler, Alexander & Dallinger, Doris. 2012. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry. Verkkoaineisto. <https://books.google.fi/books?id=gyq0Ysz6a_kC&pg=SA3-PA35&lpg=SA3-PA35&dq=magnetroni+ultrawave&source=bl&ots=WGkc-JQDXz&sig=ACfU3U058WkEM-nbhUYAkTnjCuAwct-uhw&hl=fi&sa=X&ved=2ahUKEwjTz8CFw->

ntAhVtpYsKHYukDuUQ6AEwEnoECAUQAg#v=onepage&q=magne-troni%20ultrawave&f=false>. Luettu 2.5.2021.

- 23 Revolutionizing Sample Preparation with Single Reaction Chamber Microwave Digestion. 2018. Verkkoaineisto. Spectroscopy. <<https://milestonesci.com/wp-content/uploads/2019/01/SRC-Technology-EBook-Spectroscopy-Milestone-August-2018-b.pdf>>. Luettu 2.5.2021.
- 24 Jaarinen, Soili & Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 6. painos. Helsinki: Edita.
- 25 ICP-MS (massa). Verkkoaineisto. Hosmed. <<https://hosmed.fi/tuotteet/metalli-ja-alkuaineanalytiikka/icp-ms-massa/>>. Luettu 27.12.2020.
- 26 iCAP Q Operating Manual. 2012. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/1288090-iCAP-Q-Operating-Manual-RevB.pdf>>. Luettu 27.12.2020.
- 27 Simplicity, productivity and robustness for routine labs. Verkkoaineisto. Thermo Scientific. <<http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR-43317-ICP-MS-iCAP-RQ-Interactive-BR43317-EN.pdf>>. Luettu 10.4.2021.
- 28 Thomas, Robert. 2001. A Beginner's Guide to ICP-MS, Part II: The Sample-Introduction System. Verkkoaineisto. Spectroscopy Tutorial. <https://eal.ucmerced.edu/sites/eal.ucmerced.edu/files/page/documents/icpms_a_beginner_guide_by_robert_thomas.pdf>. Luettu 27.12.2020.
- 29 ICP-MS Systems and Technologies. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <<https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-systems-technologies.html>>. Luettu 30.12.2020.
- 30 Simplicity, productivity and robustness for routine labs. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <<https://hosmed.fi/wp-content/uploads/2016/10/Product-Specification-iCAP-RQ.pdf>>. Luettu 10.4.2021
- 31 ICP-MS Systems and Technologies. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <<https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-systems-technologies.html>>. Luettu 10.4.2021

- 32 Dramatically Different ICP-MS. Verkkoaineisto. Thermo Fisher Scientific. <<https://static.thermoscientific.com/images/D20722~.pdf>>. Luettu 10.4.2014.
- 33 ELECTRON MULTIPLIER. Verkkoaineisto. Mass Spec Pro. <<http://www.massspecpro.com/detectors/electron-multiplier>>. Luettu 30.12.2020.
- 34 Nelms, Simon M. 2005. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- 35 Jarvis, K.E. Gray, A.L & Houk, R.S. 1992. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: Springer Science+Business Media.
- 36 Ohje VALO 4.6.7.6. 2016. Yrityksen sisäinen dokumentti. Säteilyturvakeskus.
- 37 Wilschefski, Scott & Baxter, Matthew. 2019. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. Verkkoaineisto. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/>>. Luettu 30.5.2021.
- 38 Kutscher, Daniel. 2019. Six Key Errors to Avoid for Routine Analysis Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Verkkoaineisto. Spectroscopy Online. <<https://www.spectroscopyonline.com/view/six-key-errors-avoid-routine-analysis-using-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms>>. Luettu 30.5.2021.
- 39 Hägg, Margareta. 2016. Validoinnin suunnittelu opas. Verkkoaineisto. Valtion teknillinen tutkimuslaitos. <<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>>. Luettu 25.4.12.2021.
- 40 Mäkinen, Irma; Suortti, Anna-Mari; Saares, Riitta; Niemi, Ritva. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus. <<https://core.ac.uk/download/pdf/78563645.pdf>>. Luettu 25.4.2021.
- 41 Magnusson, B & Örnemark, U. 2014. The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 3rd ed. Verkkoaineisto. Eurachem Guide. <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf>. Luettu 25.4.2021.
- 42 Hiltunen, E. Linko, L. Hemminki, S. Hägg, M. Järvenpää, E. Saarinen, P. Simonen, S & Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet.

- Verkkoaineisto. Mittatekniikan keskus. <<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>>. Luettu 25.4.2021.
- 43 Ruismäki, Mia. 2020. Analyysimenetelmän validointi. Luentomateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 44 Näykki, Teemu. 2015. Mittausepävarmuuden arviointi oppaan Nordtest TR 537 mukaisesti. ENVICAL-SYKE. <<https://docplayer.fi/47171657-Teemunaykki-envical-syke.html>>. Luettu 15.5.2021.
- 45 Ohje VALO 4.6.7.6. 2016. Yrityksen sisäinen dokumentti. Säteilyturvakeskus.
- 46 iCap Qc ICP-MS -käyttöohje, versio 2. 2013. Hosmed.
- 47 Milestone Srl. METHODS LIBRARY FOR ultraWAVE MICROWAVE DIGESTION SYSTEM.
- 48 Korvela, Marcus. 2019. Method development for the analysis of complex samples with inductively coupled plasma mass spectrometry. Verkkoaineisto. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1865. <<http://uu.diva-portal.org/smash/get/diva2:1360053/FULLTEXT01.pdf>> Luettu 14.7.2021.
- 49 Koriseva, Eija. 2002. Tilastollinen testaus. Luentomateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 50 Virtanen, Sinikka & Virkanen Juhani. Tarkastaja & Laboratorioinsinööri, 2021. Säteilyturvakeskus & Helsingin Yliopisto, Helsinki. Sähköpostikeskustelu 25.5.2021.
- 51 Yamada, Noriyuki. 2015. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. Verkkoaineisto. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854715001305?via%3Dihub>>. Luettu. 15.7.2021.
- 52 Holmes, L & Pilviob, R. 2000. Determination of thorium in environmental and workplace materials by ICP-MS. Verkkoaineisto. Applied Radiation and Iso-topes. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804300001706?casa_token=H9sHL6V6LKcAAAAA:7ILOLSDxhnlo3tC41KV_b1Mrddu9zr397F0_DcMW1tK0_wSbw3c17_c7dGVrYoiozYN9xPj_qw. Luettu 17.7.2021
- 53 Pappas, R. Steven. 2012. Sample Preparation Problem Solving for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Liquid Introduction Systems: Solubility, Chelation, and Memory Effects. Verkkoaineisto.

Spectroscopy Online. <https://www.spectroscopyonline.com/view/sample-preparation-problem-solving-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-liquid-introduction>. Luettu 17.7.2021.

- 54 Elliott, Shane. Barry Sturman, Beijnen, Jos. Anderson, Stephen. Brouwers, Elke. 2007. ICP-MS: When Sensitivity Does Matter. Verkkoaineisto. Spectroscopy Online. <<https://www.spectroscopyonline.com/view/icp-ms-when-sensitivity-does-matter>>. Luettu 3.8.2021.
- 55 Auriola ym. 2010. Massaspektrometrian perusteet. Hakapaino. Helsinki.
- 56 SFS-EN ISO 17294-1. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2004. Part 1: General guidelines. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 57 SFS-EN ISO 17294-2. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2016. Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

Kiinteiden teollisten näytematriisien ja vertailunäytteen hajotukseen käytetyt mikroaaltohajotus- ja neutralointiohjelmat

Taulukoissa oleva lämpötila 1 on ohjelmaan asetettu näytteiden hajotuslämpötila ja lämpötila 2 on reaktiokammion ulkokuoren lämpötilan seurantaan varten asetettu maksimiarvo. Ohjelmat sisälsivät myös käytettävän maksimipaineen (bar) ja tehon (W). Paineen ja tehon arvot on merkitty ohjelmakohtaisesti taulukoihin. Kaikki ohjelmat olivat kaksivaiheisia. Vaiheet käsittivät lämpötilan noston ja pidon.

Taulukko 1. Sedimenttimetodin mukainen mikroaalto-ohjelma [47].

Mikroaalto-ohjelma	Aika (min)	Lämpötila 1 (°C)	Lämpötila 2 (°C)	Paine (bar)	Teho (W)
Vaihe 1	20	165	60	120	1500
Vaihe 2	10	190	60	120	1500

Taulukko 2. Silikaiekkametodin mukainen mikroaalto-ohjelma [47].

Mikroaalto-ohjelma	Aika (min)	Lämpötila 1 (°C)	Lämpötila 2 (°C)	Paine (bar)	Teho (W)
Vaihe 1	15	240	60	110	1500
Vaihe 2	15	240	60	110	1500

Taulukko 3. Vetyfluoridinneutralointimetodin mukainen mikroaalto-ohjelma [47].

Mikroaalto-ohjelma	Aika (min)	Lämpötila 1 (°C)	Lämpötila 2 (°C)	Paine (bar)	Teho (W)
Vaihe 1	10	160	60	110	1500
Vaihe 2	5	160	60	110	1500

ICP-MS-laitteparametrit ja uraani- ja toriummäärityksessä käytetyt mittausasetukset

ICP-MS-laitteparametrit	
Sumutinkaasun [Ar ₂], virtausnopeus (l/min)	1,04
Sumuttimen vastapaine (bar)	4,04–4,19
Pumpun nopeus (rpm)	40
Apukaasun virtausnopeus (l/min)	0,78
Törmäyskaasun [H ₂] virtausnopeus (ml/min)	4,5
Plasman teho (W)	1550
Analyyttikohtaiset mittausasetukset	
Mittausaika uraani-238:lle (s)	0,20
Mittausaika torium-232:lle (s)	0,25
Pesuaika näytteiden välillä uranimääritys (s)	30
Pesuaika näytteiden välillä toriummääritys (s)	60
Pyyhkäisy (kpl)	10
Mittauksen toistot (kpl)	3
Pyyhkäisyajon mittausasetukset	
Massa-alue (u)	4,60–245
Pyyhkäisy (kpl)	1
Mittauksen toistot (kpl)	1

**STD- ja KED-moodeilla määritetyt torium-232-pitoisuudet (µg/l)
16 nestemäiselle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain**

Näyte- numero	Näytematriisi	²³² Th (STD) [µg/l]	²³² Th (KED) [µg/l]
18	Tuleva vesi (jätevesien käsittely)	0,020	0,030
19	Painorikasteen kertauksen jätevesi	0,140	0,130
20	Rikastamokierron vesi	0,020	0,020
21	Kaivosvesi (mittakaivolta lähtevä putki)	0,020	0,020
22	Kaivoksesta ylös pumpattava poistovesi (kuivana pidosta)	0,010	0,010
23	Teollisuusjäte, lähtevä vesi	0,005	0,006
24	Prosessivesi	0,007	0,003
25	Kaivoksen kuivatusvesi	0,100	0,080
26	Tuleva vesi (jätevesien käsittely)	0,003	0,003
27	Vesi avolouhoksen pohjalta	2,100	1,800
28	Purkupiste lähtevä kaivosvesi	0,010	0,010
29	Käsitelty kaivosvesi	0,005	0,005
30	Päästövesi	0,040	0,030
31	Sinkkisulfaattiliuos (teollisuusjäte)	11,00	10,00
32	Kaivosvesi (sivukivialueelta tulevan putken päästä)	0,030	0,030
34	Kuivanapidon poistovesi (sivukivialueen suoto-ojasta)	0,040	0,030

STD- ja KED-moodeilla määritettyjen toriumpitoisuuksien keskiarvojen parittainen kahden otoksen t-testi

Hypoteesit: $H_0: \mu_d = 0$, keskiarvojen välillä ei ole eroa

$H_1: \mu_d \neq 0$, keskiarvojen välillä on eroa.

Tulos: t-laskettu = 1,35 < 2,13 t-kriittinen, joten H_0 :aa ei hylätä. Eri ajomoodeilla saadut toriumpitoisuudet eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan luottamustasolla 95 %.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	232Th (STD) [$\mu\text{g/l}$]	232Th (KED) [$\mu\text{g/l}$]
Keskiarvo	0,84	0,78
Varianssi	7,55	6,55
Havainnot	16	16
Pearsonin korrelaatio	0,9999	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	15,0	
t Tunnusluvut	1,35	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,10	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,75	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,20	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,13	

**STD- ja KED-moodeilla määritetyt torium-232-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$)
16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain**

Näyte- numero	Näytematriisi	^{232}Th (STD) [$\mu\text{g/l}$]	^{232}Th (KED) [$\mu\text{g/l}$]
1	Kipsi 1	4,2	3,9
2	Kipsi2	2,0	1,8
3	Kalisuola	0,01	0,01
4	Kaliumsulfaatti	0,1	0,1
5	Neutralointisakka	3,6	3,5
6	Rautasakka	1,7	1,5
7	Nikkelirikaste	5,4	4,9
8	Kuparirikaste	1,0	0,9
9	Rikastushiekka 1	3,0	2,8
10	Magneettierotusjauhe	17,0	16,0
11	Malmi	26,0	25,0
12	Sivukivi	30,0	28,0
13	Rikastushiekka 2	4,9	4,7
14	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste	55,0	51,0
15	Hopeapitoinen sinkkirikaste	35,0	32,0
16	Hopeapitoinen pyriittirikaste	58,0	55,0

**STD- ja KED-moodeilla määritetyt uraani-238-pitoisuudet ($\mu\text{g/l}$)
16 kiinteälle teolliselle näytteelle näyttenumeroittain**

Näyte- numero	Näytematriisi	²³⁸U (STD) [$\mu\text{g/l}$]	²³⁸U (KED) [$\mu\text{g/l}$]
1	Kipsi 1	13,0	12,0
2	Kipsi2	0,3	0,3
3	Kalisuola	0,01	0,01
4	Kaliumsulfaatti	0,2	0,20
5	Neutralointisakka	1,0	0,9
6	Rautasakka	1410	1384
7	Nikkelirikaste	3,0	2,9
8	Kuparirikaste	0,8	0,8
9	Rikastushiekka 1	1,4	1,3
10	Magneettierotusjauhe	3,1	2,8
11	Malmi	8,3	7,7
12	Sivukivi	6,4	5,8
13	Rikastushiekka 2	5,3	4,9
14	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyríkaste	163	153
15	Hopeapitoinen sinkkiríkaste	12,0	11,0
16	Hopeapitoinen pyriittirikaste	13,0	12,0

Sisäisen standardin vismutin (^{209}Bi) saantoprosentit nestemäisten teollisten näytteiden torium-232-määrittämisessä

Näyte numero	Näytematriisi	^{209}Bi -saanto-% (KED)
18	Tuleva vesi (jätevesien käsittely)	99,2
19	Painorikasteen kertauksen jätevesi	112,9
20	Rikastamokierron vesi	98,7
21	Kaivosvesi (mittakaivolta lähtevä putki)	101,2
22	Kaivoksesta ylös pumpattava poistovesi (kuivana pidosta)	99,1
23	Teollisuusjäte, lähtevä vesi	95,9
24	Prosessivesi	99,5
25	Kaivoksen kuivatusvesi	98
26	Tuleva vesi (jätevesien käsittely)	97,5
27	Vesi avolouhoksen pohjalta	107,9
28	Purkupiste lähtevä kaivosvesi	94,4
29	Käsitelty kaivosvesi	93,5
30	Päästövesi	78,2*
31	Sinkkisulfaattiliuos (teollisuusjäte)	79,1*
32	Kaivosvesi (sivukivialueelta tulevan putken päästä)	92,2
34	Kuivanapidon poistovesi (sivukivialueen suoto-ojasta)	90,4

* Sisäisen standardin saantoprosentti ei ollut hyväksyttävällä tasolla (80–120 %).

Sisäisen standardin vismutin (²⁰⁹Bi) saantoprosentit kiinteiden teollisten näytteiden torium-232- ja uraani-238-määrittämisessä

Näyte-numero	Näytematriisi	²⁰⁹ Bi-saanto-% ²³² Th-määrittäminen (KED)	²⁰⁹ Bi-saanto-% ²³⁸ U-määrittäminen (KED)
1	Kipsi 1	95,2	102,7
2	Kipsi2	96,6	97
3	Kalisuola	88,7	89,4
4	Kaliumsulfaatti	88,7	91,7
5	Neutralointisakka	90,8	96
6	Rautasakka	94,8	101,8
7	Nikkelirikaste	109,3	116,4
8	Kuparirikaste	114,6	110,3
9	Rikastushiekka 1	103,3	99,9
10	Magneettierotusjauhe	102,7	101,5
11	Malmi	106	103,5
12	Sivukivi	109	105,6
13	Rikastushiekka 2	102,5	102,5
14	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyríkaste	283,4*	264,8*
15	Hopeapitoinen sinkkiríkaste	104,8	101,7
16	Hopeapitoinen pyriittirikaste	103,6	101,8

* Sisäisen standardin saantoprosentti ei ollut hyväksyttävällä tasolla (80–120 %).

**Uraani- ja toriummääritysten toteamis- ja määrittämissuorituksen laske-
miseen käytetyt toistomittauksen tulokset ($\mu\text{g/l}$) ja niistä laske-
tut keskiarvot sekä keskihajonnat**

Toriummäärittäminen nollanäytteen (1-% HNO_3) pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)			Uraanimäärittäminen nollanäytteen (1-% HNO_3) pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	
1.6.2021 (ajo 1)	1.6.2021 (ajo 2)	3.6.21	24.3.2021	28.4.2021
0,000429	0,000185	0,001366	0,00033	0,00188
0,000234	0,000129	0,000602	0,00028	0,00122
0,000283	0,000089	0,000493	0,00039	0,00099
0,000246	0,000079	0,000412	0,00040	0,00092
0,000264	0,000059	0,000465	0,00026	0,00065
0,000264	0,000083	0,000456	0,00028	0,00058
0,000142	0,000120	0,000415	0,00027	0,00055
0,000205	0,000032	0,000311	0,00030	0,00049
0,000097	0,000085	0,000243	0,00087	0,00056
0,000157	0,000009	0,000301	0,00080	0,00146
0,000120	0,000006	0,000200	0,00086	0,00044
0,000106	0,000003	0,000224	0,00071	0,00041
0,000074	0,000007	0,000225	-	-
0,000054	0,000335	0,000192	-	-
0,000074	0,000378	0,000112	-	-
Toriumpitoisuuksien keskiarvo (\bar{x})	0,0002 $\mu\text{g/l}$		Uraanipitoisuuksien keskiarvo (\bar{x})	0,0007 $\mu\text{g/l}$
Toriumpitoisuuksien keskihajonta (s)	0,0002 $\mu\text{g/l}$		Uraanipitoisuuksien keskihajonta (s)	0,0004 $\mu\text{g/l}$

Uraani- ja toriummääritysten täsmällisyyden arviointiin käytetyt toistomittausten tulokset ($\mu\text{g/l}$) sekä niistä lasketut keskiarvot, keskihajonnat ja RSD-prosentit

Mitatut standardiliuosten toriumpitoisuudet ($\mu\text{g/l}$)				Mitatut standardiliuosten uraanipitoisuudet ($\mu\text{g/l}$)			
0,1 ($\mu\text{g/l}$)	1 ($\mu\text{g/l}$)	10 ($\mu\text{g/l}$)	100 ($\mu\text{g/l}$)	0,1 ($\mu\text{g/l}$)	1 ($\mu\text{g/l}$)	10 ($\mu\text{g/l}$)	100 ($\mu\text{g/l}$)
0,110	0,97	9,59	100,00	0,100	1,01	9,81	100,02
0,098	0,91	9,95	100,00	0,101	0,96	10,09	99,98
0,094	0,97	9,13	100,08	0,095	0,93	9,92	99,99
0,091	0,99	10,00	98,80	0,103	1,05	10,07	99,99
0,099	0,96	9,64	97,60	0,091	1,05	10,36	99,96
0,095	0,98	9,37	99,40	0,099	1,03	10,25	100,14
0,096	0,93	9,37	98,66	0,098	1,00	9,78	100,00
0,093	0,92	9,74	97,97	0,099	0,99	9,78	100,02
0,096	0,91	9,87	99,37	0,099	0,98	9,83	99,43
0,097	0,97	10,18	100,30	0,100	0,99	10,04	99,25
Mitattujen pitoisuuksien keskiarvot (\bar{x})							
0,10	0,95	9,68	99,22	0,10	1,00	9,99	99,88
Pitoisuuksien lasketut keskihajonnat (s)							
0,01	0,03	0,33	0,93	0,003	0,04	0,20	0,29
RSD-prosentit							
5,38	3,19	3,38	0,94	3,47	3,76	2,05	0,29

IAEA-vertailunäytteen systemaattisen virheen laskentaan käytetyt laskukaavat, joilla uraani- ja toriumpitoisuus ($\mu\text{g/l}$) on muunnettu yksiköksi Bq/kg

Pitoisuuden (mg/kg) laskemiseen käytettiin seuraavaa yhtälöä:

$$\text{pitoisuus (mg/kg)} = \frac{\text{pitoisuus } (\mu\text{g/l}) \cdot V (0,10 \text{ l})}{m (g)} \quad (1)$$

jossa mg/kg on näytteen uraanipitoisuus massaa kohden
 $\mu\text{g/l}$ on näytteen uraanipitoisuus tilavuutta kohden
 $V (0,1 \text{ l})$ on näytteen laimennoksen tilavuus
 $m (g)$ on näytteen punnittu massa.

Vertailumateriaalin (IAEA-326) tulokset on ilmoitettu aktiivisuuspitoisuutena, joka on suoraan verrannollinen uraanin ja toriumin pitoisuuteen (mg/kg). Tulosten vertailua varten mitatut pitoisuudet on muunnettu massa-aktiivisuudeksi noudattamalla seuraavaa yhtälöä:

$$\text{aktiivisuuspitoisuus Bq/kg} = \frac{\text{pitoisuus (mg/kg)}}{\text{suhdeluku (mg/Bq)}} \quad (2)$$

jossa Bq/kg on näytteen aktiivisuuspitoisuus, mg/kg on näytteen uraani- tai toriumpitoisuus massaa kohden, 0,0806 on uraanin ja 0,2481 toriumin suhdeluku (mg/Bq), jolla pitoisuus massaa kohden muunnetaan aktiivisuuspitoisuudeksi.

Suhdeluvut (mg/Bq) laskettiin noudattamalla seuraavaa yhtälöä 3:

$$\text{suhdeluku (mg/Bq)} = \frac{M (\text{mg/mol})}{\lambda (1/\text{s}) \cdot N_A (1/\text{mol})} \quad (3)$$

jossa suhdeluku on uraanin sekä toriumin massan ja aktiivisuuden välinen yhteys, M on moolimassa, λ on hajoamisvakio ja N_A on Avogadron vakio ($6,0 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$). Uraani-238:n moolimassana käytettiin arvoa $238,0 \cdot 10^3 \text{ mg/mol}$ ja hajoamisvakiona $4,9 \cdot 10^{-18} \text{ 1/s}$. Toriumin kohdalla moolimassan arvoksi asetettiin $232,0 \cdot 10^3 \text{ mg/mol}$ ja hajoamisvakio oli $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ 1/s}$.

Keskiarvojen parittainen kahden otoksen t-testi ja testissä käytetyt talousvesinäytteiden toriumpitoisuudet STUK- ja Eurofins-laboratorioiden määrittäminä

Näyte-tunnus	Näytematriisi	²³² Th-pitoisuus (µg/l) STUK	²³² Th-pitoisuus (µg/l) Eurofins
A12	Raakavesi	0,080	0,070
C02	Ilmastettu/alkaloitu vesi	0,070	0,070
C04	Hämmennetty vesi	0,070	0,070
C06	Selkeytetty vesi	0,068	0,065
B04	Suodatinhuuhdeltu vesi	0,113	0,105

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille

Hypoteesit: $H_0: \mu_d = 0$, keskiarvojen välillä ei ole eroa

$H_1: \mu_d \neq 0$, keskiarvojen välillä on eroa.

Tulos: t-laskettu = 2,26 < 2,78 t-kriittinen, joten H_0 :aa ei hylätä. Eri laboratorioiden määrittämät toriumpitoisuudet eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan luottamustasolla 95 %.

Parittainen kahden otoksen t-testi keskiarvoille		
	Eurofins	STUK
Keskiarvo	0,076	0,081
Varianssi	0,00027	0,00035
Havainnot	5	5
Pearsonin korrelaatio	0,9743	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	4	
t Tunnusluvut	-2,26	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,04	
t-kriittinen yksisuuntainen	2,13	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,09	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,78	

STUKissa tehtyjen rinnakkaismäärittysten ja Eurofins-laboratorion määrittämät uraani- ja toriumpitoisuudet ($\mu\text{g/l}$ ja mg/kg)

Taulukko 1. Vesilaitosvesien rinnakkaismäärittysten toriumpitoisuudet näytteen ja laboratorioden (STUK ja Eurofins) mukaan

Näyte- tunnus	Näytematriisi	^{232}Th -pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)			
		STUK			Eurofins
		Rinnakkaismäärittäykset 3 kpl			Rinnakkaismäärittäykset 1 kpl
A02	Raakavesi	0,02	0,05	0,02	<0,05
A03	Raakavesi	0,01*	0,02	0,01*	<0,05
A12	Raakavesi	0,07	0,08	0,09	0,07
B01	Suodatinhuuhdeltu vesi	0,002*	0,01*	0,01*	<0,05
B02	Suodatinhuuhdeltu vesi	0,002*	0,01*	0,005*	<0,05
B04	Suodatinhuuhdeltu vesi	0,11	0,11	0,12	0,105
C01	Ilmastettu/alkaloitu vesi	0,02	0,02	0,02	<0,05
C02	Ilmastettu/alkaloitu vesi	0,07	0,07	0,08	0,07
C03	Hämmennetty vesi	0,02	0,03	0,03	<0,05
C04	Hämmennetty vesi	0,07	0,07	0,07	0,07
C06	Selkeytetty vesi	0,06	0,07	0,07	0,065
D01	Ilmastettu vesi	0,003*	0,01*	0,01*	<0,05
D02	Lähtevä vesi	0,003*	0,01*	0,004*	<0,05
D17	Lähtevä vesi	0,0001*	0,002*	0,002*	<0,05
D18	Suodatettu vesi	0,001*	0,001*	0,001*	<0,05

*Tulos alle STUKin määrittysrajan (0,02 $\mu\text{g/l}$).

Taulukko 2. Nestemäisten teollisten näytteiden rinnakkaismäärittysten toriumpitoisuudet näytteen ja laboratorioden (STUK, Eurofins ja MetropoliLab) mukaan

Näyte- tunnus	Näytematriisi	²³² Th-pitoisuus (µg/l)		
		STUK		Eurofins/MetropoliLab
		Rinnakkaismäärittäykset 2 kpl	Rinnakkaismäärittäykset 1 kpl	Rinnakkaismäärittäykset 1 kpl
18	Tuleva vesi, jätevesien käsittely	0,02	0,02	–
19	Painorikasteen kertauksen jätevesi	0,14	0,14	0,11
20	Rikastamokierron vesi	0,02	0,02	<10
21	Kaivosvesi, mittakaivolta lähtevä putki	0,02	0,01*	<2
22	Kaivoksesta ylös pumpattava poistovesi, kuivana pidosta	0,01*	0,01*	<2
23	Teollisuusjäte, lähtevä vesi	0,005*	0,002*	–
24	Prosessivesi	0,007*	0,001*	<0,2
25	Kaivoksen kuivatusvesi	0,10	0,10	<10
26	Tuleva vesi, jätevesien käsittely	0,003*	0,001*	–
27	Avolouhoksen pohjalta vettä	2,10	2,10	4
28	Purkupiste lähtevä kaivosvesi	0,01*	0,01*	<2
29	Käsitelty kaivosvesi	0,005*	0,002*	<2
30	Päästövesi	0,04	0,03	< 2
31	Sinkkisulfaattiliuos, teollisuusjäte	10,00	11,00	< 10
32	Kaivosvesi, sivukivialueelta tulevan putken päästä.	0,03	0,02	<2
34	Sivukivialueen suoto-oja, kuivana pito, poistovesi	0,04	0,04	<2

*Tulos alle STUKin määrittäysrajan (0,02 µg/l).

Taulukko 3. Kiinteiden teollisten näytteiden rinnakkaismääritysten toriumpitoisuudet näytteen ja laboratorioden (STUK ja Eurofins) mukaan

Näyte- tunnus	Näytematriisi	²³² Th-pitoisuus (mg/kg)		
		STUK		Eurofins
		Rinnakkaismääritykset 2 kpl	Rinnakkaismääritykset 1 kpl	Rinnakkaismääritykset 1 kpl
1	Kipsi 1	0,82	0,82	0,89
2	Kipsi 2	0,39	0,39	—
3	Kalisuola	0,003*	0,002*	<0,3
4	Kaliumsulfaatti	0,02	0,02	0,05
5	Neutralointisakka	0,68	0,73	—
6	Rautasakka	0,34	0,33	0,49
7	Nikkelirikaste	1,12	1,07	1,42
8	Kuparirikaste	0,22	0,20	0,19
9	Rikastushiekka 1	0,61	0,60	0,63
10	Magneettierotusjauhe	3,56	3,41	6,21
11	Malmi	5,36	5,20	5,72
12	Sivukivi	6,25	6,00	6,00
13	Rikastushiekka 2	5,14	4,93	5,09
14	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste	10,6	10,9	14,3
15	Hopeapitoinen sinkkirikaste	7,11	7,03	6,62
16	Hopeapitoinen pyriittirikaste	11,4	11,7	11,9

*Tulos pitoisuusyksiköissä (µg/l) oli alle STUKin määritysrajan (0,02 µg/l).

Taulukko 4. Kiinteiden teollisten näytteiden rinnakkaismääritysten uraanipitoisuudet näytteen ja laboratorioiden (STUK ja Eurofins) mukaan

Näyte- tunnus	Näytematriisi	²³⁸ U-pitoisuus (mg/kg)		
		STUK		Eurofins
		Rinnakkaismääritykset 2 kpl	Rinnakkaismääritykset 1 kpl	Rinnakkaismääritykset 1 kpl
1	Kipsi 1	2,54	2,66	2,60
2	Kipsi 2	0,06	0,06	–
3	Kalisuola	0,002*	0,005	<0,05
4	Kaliumsulfaatti	0,04	0,04	0,05
5	Neutralointisakka	0,21	0,22	–
6	Rautasakka	279	291	363
7	Nikkelirikaste	0,51	0,64	3,13
8	Kuparirikaste	0,16	0,16	0,33
9	Rikastushiekka 1	0,28	0,28	0,33
10	Magneettierotusjauhe	0,62	0,64	0,80
11	Malmi	1,66	1,74	1,43
12	Sivukivi	1,27	1,31	1,27
13	Rikastushiekka 2	1,06	1,07	1,03
14	Hopea- ja kuitupitoinen lyijyrikaste	32,4	34,7	31,4
15	Hopeapitoinen sinkkirikaste	2,43	2,60	1,98
16	Hopeapitoinen pyriittirikaste	2,69	2,69	2,21

*Tulos oli pitoisuusyksiköissä (µg/l) alle STUKin määritysrajan (0,005 µg/l).