

Opinnäytetyö (YAMK)

Kemiantekniikka ja bioteknologia

2023

Piritta Launilahti

NexION 1000 ICP-MS-laitteen optimointi ja käyttöönottoverifiointi



Opinnäytetyö (YAMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka ja bioteknologia

2023 | 89 sivua, 11 liitesivua

Piritta Launilahti

NexION 1000 ICP-MS-laitteen optimointi ja käyttöönottoverifiointi

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida ja verifioida standardeihin SFS-EN ISO 17294–1:2006 ja 17294–2:2016 perustuva menetelmä NexION 1000 ICP-MS-laitteelle kirkkaiden talous-, luonnon- ja prosessivesien metallimäärityksiin. Tavoitteena menetelmälle oli saavuttaa akkreditoitujen ICP-MS- menetelmien määräysrajat ja laajennetut mittausepävarmuudet sekä saavuttaa Suomen ympäristökeskuksen asettamat laatusuosituksset määräysrajoille.

Verifiointissa määritettiin lineaarinen mittausalue, toteamis- ja määräysrajat, oikeellisuus ja systemaattinen virhe sekä ja toistotarkkuus ja satunnaisvirhe. Laajennettu mittausepävarmuus arvioitiin systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen perusteella. Menetelmävertailulla arvioitiin kahden eri ICP-MS-laitteen tulosten erojen merkitsevyyttä. Verifiointin perusteella menetelmä soveltuu näytematriisiin metalleille lukuun ottamatta seleeniä. Määritysraja- ja mittausepävarmuustavoitteet saavutettiin suurimmalla osalla menetelmän metalleista.

Opinnäytetyön toimeksiantaja laati verifiointin tulosten perusteella verifiointiraportin ja osalle menetelmän metalleja haettiin akkreditointia mukautuvan pätevyysalueen periaatteiden mukaisesti. Loput menetelmän metalleista voidaan tarvittaessa ottaa käyttöön akkreditoidussa menetelmässä mukautuvan pätevyysalueen perusteella.

Asiasanat:

ICP-MS, metallimääritys, optimointi, verifiointi

Master's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Master's Degree programme in Chemical Engineering and Biotechnology

2023 | 89 pages, 11 appendix pages

Piritta Launilahti

Optimization and verification of the NexION 1000 ICP-MS instrument

The aim of the thesis was to optimize and verify a method based on the standards SFS-EN ISO 17294-1:2006 and 17294-2:2016 for the NexION 1000 ICP-MS device for metal analysis of clear domestic, natural and process water samples. The goal for the method was to achieve the limits of determination and expanded measurement uncertainties of the accredited ICP-MS methods and to achieve the quality recommendations for determination limits set by the Finnish Environment Institute.

The verification parameters were linear measurement range, limits of detection and determination, trueness and systematic error as well as precision and random error. Expanded measurement uncertainty was estimated based on systematic error and random error. Method comparison was used to evaluate the significance of the differences in the results of two different ICP-MS devices. Based on the verification, the method is suitable for the metals in the sample matrix except for selenium. The limits of determination and measurement uncertainty goals were achieved with most of the elements of the method.

Based on the results of the verification, a verification report was prepared by the thesis sponsor and some of the metals in the method were applied for accreditation in accordance with the principles of the flexible scope. The rest of the metals of the method can be used in an accredited method based on the flexible scope, if necessary.

Keywords:

ICP-MS, metal analysis, optimization, verification

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	8
1 Johdanto	9
2 Vesinäytteiden metallianalytiikka	11
2.1 Metallit luonnonvesissä	11
2.2 Metallit talousvesissä	12
2.3 Metallien vaikutukset.	12
2.4 Vesianalytiikkaa ohjaavat säädökset	13
2.5 Laboratoriolle asetetut vaatimukset	14
3 Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri	18
3.1 ICP-MS-laitteen toimintaperiaate	18
3.2 Näytteensyöttöjärjestelmä	19
3.3 Induktiivisesti kytketty plasma	22
3.4 Väliosia	23
3.5 Ionioptiikka	24
3.6 Massa-analysaattori	24
3.7 Detektori	25
3.8 Signaalin prosessointi	26
3.9 Häiriöt ICP-MS-analytiikassa	27
3.9.1 Spektraaliset häiriöt	27
3.9.2 Ei-spektraaliset häiriöt	29
4 Analyysimenetelmän verifiointi	33
4.1 Verifiointin tarkoitus ja toteutus	33
4.2 Verifiointin parametrit	34
4.2.1 Lineaarisuus ja mittausalue	35
4.2.2 Toteamis- ja määrittäysraja	35
4.2.3 Oikeellisuus	36
4.2.4 Toistotarkkuus	37
4.2.5 Mittausepävarmuus	41

4.2.6 Menetelmävertailu	42
5 Kokeellinen osa	43
5.1 NexION 1000 ICP-MS –laitteisto	43
5.2 Laitteen sijoitus ja asennus	44
5.3 Laitteen viritys	45
5.4 Menetelmän optimointi	46
5.4.1 Optimoinnissa käytetyt reagenssit ja näytteet	46
5.4.2 Menetelmän metallit	47
5.4.3 Pesujen ja näytteensyötön optimointi	48
5.4.4 Kalibrointi- ja kontrolliliuokset	49
5.4.5 Integrointiajat ja heliumkaasun virtaus	52
5.4.6 Sisäisen standardin valinta	54
5.5 Menetelmän verifiointi	55
5.5.1 Verifiointisuunnitelma	55
5.5.2 Verifiointinissa käytetyt näytteet ja reagenssit	55
5.5.3 Verifiointin parametrit	58
5.6 Verifiointin tulokset	62
5.7 Laadunvalvonta	76
5.8 Menetelmäohjeet	79
6 Yhteenveto	80
Lähteet	86

Liitteet

Liite 1. Verifiointisuunnitelma.

Liite 2. Nolla- ja kontrollinäytteet

Liite 3. Varianssianalyysi

Liite 4. Rinnakkaismääritykset

Kuvat

Kuva 1. Yksinkertaistettu rakennekaavio ICP-MS-laitteistosta (Korvela 2019, muokattu).	18
Kuva 2. Konsentrisen sumutin ja ristivirtaussumutin, rakennekuva (Korvela 2019, muokattu).	20
Kuva 3. Double-pass- ja sykloninen sumutinkammion (Meinhard).	21
Kuva 4. Väliosan rakennekuva (Thomas 2013).	24
Kuva 5. Raudan kalibroitikuvaaja.	62
Kuva 6. Raudan residuaalikuvaaja.	62
Kuva 7. Raudan suhteellisten erotuksen riippuvuus pitoisuudesta.	70
Kuva 8. Raudan absoluuttinen erotuksen riippuvuus pitoisuudesta.	70
Kuva 9. Antimonin menetelmävertailun parittaiset tulokset.	76
Kuva 10. Raudan kontrollinäytteen MS1_PE x-kortti.	77
Kuva 11. Raudan r-kortti.	79

Taulukot

Taulukko 1. Talousvedelle asetetut laatuvaatimukset ja laatutavoitteet. (Talousvesiasetus 1352/2015).	15
Taulukko 2. SYKE suositukset metallien määritysrajoille (Näykki & Väisänen 2016).	16
Taulukko 3. NexION 1000 ICP-MS-laitteisto.	43
Taulukko 4. Optimoitavan menetelmän metallit ja massaluvut.	47
Taulukko 5. Kalibroitiliuosten pitoisuudet.	51
Taulukko 6. Kontrolliliuosten pitoisuudet.	52
Taulukko 7. Verifioinnissa käytetyt reagenssit.	57
Taulukko 8. NexION 1000 ja Agilent 7700x määritysrajat sekä SYKE määritysrajasuositus.	64
Taulukko 9. Systemaattinen virhe ja saantokoe.	66
Taulukko 10. Pätevyyskokeiden MET 05-22 ja MET 12-22 Z-arvot.	68
Taulukko 11. Pätevyyskokeen DW 09-22 Z-arvot.	69

Taulukko 12. Satunnaisvirhe.	71
Taulukko 13. NexION 1000 ICP-MS-laitteen ja Agilent 7700x ICP-MS laitteen menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet.	73
Taulukko 14. Menetelmävertailu.	75

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

cps	Counts per second, pulssia sekunnissa
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri
RSD	Suhteellinen hajonta
SYKE	Suomen ympäristökeskus

1 Johdanto

Puhtaan veden saatavuus on elintärkeää sekä ympäristön tilan että ihmisten terveyden kannalta. Sekä luonnonvesille että talousvedelle on asetettu EU:n lainsäädännössä ja kansallisella tasolla laatuvaatimuksia ja suosituksia. Näiden asetusten ja lakien perusteella veden laatua tarkkaillaan säännöllisesti.

Metallit voivat olla sekä elintärkeitä hivenaineita että ympäristölle ja ihmisille haitallisia tai myrkyllisiä. Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri, ICP-MS, on yksi käytetyimmistä määrittystekniikoista vesinäytteiden metallianalytiikassa.

Opinnäytetyö toteutettiin Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy:n laboratoriossa. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy on veteen ja ympäristöön liittyviä tutkimuksia ja selvityksiä tekevä ympäristöntutkimusyritys, jonka laboratorio on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T101. Yrityksen laboratorion metallianalytiikassa on käytössä PSA-analysaattori elohopeamäärityksille, PerkinElmer Optima ICP-OES-laitteisto sekä Agilent 7700x ICP-MS-laitteisto. Yritykseen on hankittu uusi ICP-MS-laitteisto PerkinElmer NexION 1000.

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida standardeihin SFS-EN ISO 17294–1:2006 ja 17294–2:2016 pohjautuva menetelmä NexION 1000 ICP-MS-laitteistolle kirkkaiden talous-, luonnon- ja prosessivesien metallianalytiikkaan sekä verifioida optimoitu menetelmä. Menetelmälle asetettiin tavoitteeksi saavuttaa Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän määritysrajat ja mittausepävarmuudet sekä saavuttaa Suomen ympäristökeskuksen asettamat suositukset määritysrajoille.

Menetelmässä optimoitiin integrointiajat ja törmäyskaasuna käytetyn heliumin virtaus. Menetelmän alkuaineille valittiin soveltuvat sisäiset standardit ja valittiin kalibrointi- ja laadunvarmistuskäytännöt.

Verifiointilla todennetaan menetelmän täyttävän sille asetetut vaatimukset. Verifiointiparametrejä olivat lineaarinen mittausalue, toteamis- ja määritysrajat,

oikeellisuus sekä toistotarkkuutta kuvaavat uusittavuus ja toistettavuus. Menetelmän analyteille laskettiin laajennetut mittausepävarmuudet. Lisäksi testattiin kahden eri ICP-MS-laitteen menetelmillä analysoitujen näytteen yhtäpitävyyttä.

Onnistuneen menetelmän optimoinnin ja verifiointin jälkeen laboratorio haki menetelmän alkuaineille akkreditointia mukautuvan pätevyysalueen periaatteita noudattaen.

2 Vesinäytteiden metallianalytiikka

2.1 Metallit luonnonvesissä

Luonnonvesiksi luokitellaan pinta- ja pohjavedet. Pintavesiin kuuluvat maanpäälliset vedet kuten joet, järvet, purot ja meri kun taas pohjavesiksi luokitellaan maanpinnan alla olevat vedet, jotka ovat suorassa yhteydessä kallio- tai maaperään. EU:n vesipolitiikan puitteiden perustuen pinta- ja pohjavesien tilan heikkeneminen on estettävä sekä pyrittävä kaikissa vesissä vähintään hyvään tilaan. Ihmisten toiminta aiheuttaa monin eri tavoin kuormitusta vesistöihin heikentäen tai vaarantaen vesistöjen tilaa. (Westberg ym. 2022.)

Metalleja löytyy luontaisesti ympäristöstä, mutta niitä kulkeutuu vesistöihin monen eri tekijän seurauksena. Metallien kuormitusta pintavesiin aiheutuu esimerkiksi happamien sulfaattimaiden kuivatuksen seurauksena, jolloin mm. alumiinia, kadmiumia, mangaania, nikkeliä, kobolttia ja sinkkiä huuhtoutuu maaperästä jokiin. Samoin metsätalousalueilta ja turvetuotantoalueilta sekä kaivostoiminnan seurauksena metalleja huuhtoutuu pintavesiin. Vesistöalueiden ruoppaukset voivat aiheuttaa metallien vapautumista pohjasedimentistä. Kaatopaikoilta, yhdyskunta- ja teollisuusjätevesistä, laskeutuneena ilmasta, liikenteestä tai maankäytön seurauksena vesistöihin kulkeutuu metallikuormitusta, ja nämä ovat kaikki myös riskitekijöitä pohjaveden laadulle. Erilaisten onnettomuudet, vahingot tai ihmistoiminnan ympäristöpäästöt voivat aiheuttaa maaperän pilaantumista ja suurena riskinä on haitallisten tai vaarallisten aineiden kulkeutuminen pinta- ja pohjaveteen. Teollisuudesta ja yhdyskuntajätevesistä aiheutuu mm. nikkeli-, kadmium-, elohopea- ja lyijypäästöjä. (Westberg ym. 2022.)

2.2 Metallit talousvesissä

Talousvedellä tarkoitetaan kaikkea vettä, joka on tarkoitettu juomavedeksi, ruoan valmistukseen tai muihin kotitaloustarkoituksiin sekä vettä, jota käytetään elintarvikkeiden valmistukseen, jalostukseen ja säilytykseen ja markkinoille saattamiseen. Luonnon kivennäisvettä, lääkinnällisiin tarkoituksiin käytettävää vettä, saniteettitarkoitukseen, peseytymiseen, siivoamiseen tai muuhun vastaavaan tarkoitukseen käytettävää vettä ei kuitenkaan luokitella talousvedeksi. (Valvira 2020a.)

Talousvettä valmistetaan pinta-, ja pohjavesistä tai tekopohjavedestä, jolloin raakaveden laatu vaikuttaa vedenpuhdistusprosessiin ja talousveden laatuun. Yksittäisissä talouksissa talousvesi voidaan myös ottaa kaivovedestä. Talousveteen saattaa päätyä metalleja myös vedenjakelulaitteista, kuten kiinteistöjen putkistoista, vesikalusteista tai vedenkäsittelykemikaaleista. (Valvira 2020b; THL 2023.)

2.3 Metallien vaikutukset.

Osa metalleista, kuten kupari, kromi, magnesium, sinkki ja seleeni, on kaikille eläville organismeille välttämättömiä hivenaineita, mutta etenkin raskasmetallit, kuten arseeni, kadmium, elohopea ja lyijy ovat toksisia tai karsinogeenisiä alkuaineita ja ovat sekä ympäristölle että ihmiselle vaarallisia tai haitallisia. Turvallisen pitoisuuden ylittyessä hivenaineetkin voivat aiheuttaa poikkeavuuksia kuten kasvun hidastumista tai pysähtymistä tai aiheuttaa mutaatioita. Talousvedessä esiintyvät metallit voivat aiheuttaa terveyshaitan lisäksi teknistä haittaa kuten syöpymistä ja haitallisia saostumia vedenjakeluverkostossa ja vesilaitteistoissa sekä esteettistä haittaa kuten hajua tai makuhaittoja. (Valvira 2020b; Mitra ym. 2022.)

Esimerkiksi arseeni on karsinogeeninen aine joka pitkäaikaisessa altistumisessa aiheuttaa syöpää, kadmium, lyijy ja uraani ovat myrkyllisiä alkuaineita, jotka kertyvät elimistöön. Kadmium voi pahimmillaan aiheuttaa

munuaisvaurion, lyijy vaikuttaa mm. hermostoon ja luustoon ja uraani on sekä munuaistoksista että luun koostumukseen vaikuttavaa. Myös mangaani on uusimpien tutkimusten valossa neurotoksista ja erityisesti lapsille haitallista. (Valvira 2020b; Mitra ym. 2022.)

Kupari on elintärkeä hivenaine mm. fotosynteesissä ja hiilihydraatti- ja proteiiniaineenvaihdunnassa mutta altistuminen suuremmille pitoisuuksille on haitallista ja voi aiheuttaa ihmiselle mahaärsytystä ja pahoinvointia. Kupari aiheuttaa veteen myös makuhaittaa sekä värjäymiä mm. vesikalusteisiin. Lisäksi kupari voi lisätä korroosiota putkistoissa. Rauta ja mangaani aiheuttavat makuhaittaa sekä kerrostumia saniteetti- talouskalusteihin ja voivat värjätä pyykkiä. Magnesium ja alumiini voivat aiheuttaa saostumia ja edistää korroosiota. Veden kovuus aiheutuu magnesiumista ja kalsiumista ja alhainen kovuus voi aiheuttaa putkistojen korroosiota, kun taas hyvin kova vesi voi lisätä saostumia putkistoon. (Valvira 2020b; Mitra ym. 2022.)

2.4 Vesianalytiikkaa ohjaavat säädökset

Luonnonvesiä ja jätevesiä koskevat säädökset

Kansallinen lainsäädäntö perustuu pitkälti EU:n ympäristölainsäädäntöön ja vesien ja meriensuojelua koskeviin vesipuitedirektiiviin, meristrategiadirektiiviin, pohjavesidirektiiviin, ympäristölaatudirektiiviin sekä prioriteettiainedirektiiviin. Kansallisessa lainsäädännössä keskeisimpiä ovat ympäristönsuojelulaki, vesien- ja merenhoidon lainsäädäntö, vesilaki, hulevesiä koskeva lainsäädäntö sekä vaarallisten ja haitallisten aineiden asetus. (Kangas 2018.)

Talousvettä koskevat säädökset

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista (1352/2015) perustuu EU:n juomavesidirektiiviin (neuvoston direktiivi 98/83/EY). Talousvesiasetuksen toimeenpanoa ja

valvontaa ohjaa Sosiaali- ja terveysalan lupa ja valvontavirasto, Valvira. Talousveden käsite on rajattu koskemaan vain ihmisten käyttöön tarkoitettua vettä, joten talousvesiasetusta ei sovelleta esimerkiksi koti- ja lemmikkieläinten juomavesille, vihannesten kasteluun käytettävälle vedelle tai teollisuuden prosessivesille, jos ne eivät ole ihmisten käytössä eivätkä päädy elintarvikkeisiin tai ole kosketuksissa niiden kanssa. (Valvira 2020a.)

Talousveden laadun valvonnan tarkoituksena on varmistaa, että talousvesi on terveydelle haitatonta ja tarkoitukseensa soveltuvaa. Talousvesi ei myöskään saa aiheuttaa putkistoissa tai vesilaitteistoissa haitallista syöpymistä tai saostumista. Talousvedelle on asetettu terveydellisten laatuvaatimusten lisäksi myös laatutavoitteita, joilla varmistetaan talousveden käyttökelpoisuus. (Valvira 2020a.)

2.5 Laboratoriolle asetetut vaatimukset

Terveydensuojelulaki asettaa omat pätevyysvaatimuksensa talousvesien viranomaistutkimuksia suorittaville laboratorioille. Laboratorion on oltava Ruokaviraston hyväksymä ja käytettävien tutkimusmenetelmien tulee olla talousvesivaatimusten mukaisia ja täyttää talousvesiasetuksessa asetetut vaatimukset määräysrajasta ja mittausepävarmuudesta tai oikeellisuudesta, täsmällisyydestä tai toteamisrajasta. Taulukkoon 1 on koottu talousvesiasetuksessa asetetut laatuvaatimukset ja tavoitteet talousvedestä määritettäville metalleille. Talousvesiasetuksen mukaan määritysmenetelmän määritysrajan on oltava enintään 30 % enimmäisarvosta. Ruokaviraston hyväksymät laboratoriot ovat pääosin osoittaneet pätevyytensä ja tulosten luotettavuuden kansainvälisesti hyväksyttävien kriteerien mukaisella arvioinnilla tai akkreditoinnilla. (Talousvesiasetus 1352/2015; Valvira 2020a; Ruokavirasto 2023.)

Taulukko 1. Talousvedelle asetetut laatuvaatimukset ja laatuavoitteet. (Talousvesiasetus 1352/2015).

Metalli	laatuvaatimus, enimmäisarvo	laatuavoite
Alumiini		< 200 µg/l
Antimoni	10 µg/l	
Arseeni	10 µg/l	
Boori	1,5 mg/l	
Elohopea	1,0 µg/l	
Kadmium	5,0 µg/l	
Kromi	25 µg/l	
Kupari	2,0 mg/l	
Lyijy	5 µg/l	
Mangaani		< 50 µg/l
Natrium		< 200 mg/l
Nikkeli	20 µg/l	
Rauta		< 200 µg/l
Seleeni	20 µg/l	
Uraani	30 µg/l	

Vaarallisten ja haitallisten aineiden asetuksessa annetaan vaatimuksia myös ympäristönäytteiden vesianalytiikalle ja laboratorion tulee mm osoittaa pätevyytensä testausohjelmin ja vertailumateriaalein, menetelmien tulee olla akkreditoituja, jos mahdollista ja määrittämenetelmien tulee olla soveltuvia näytematriisiin, pitoisuusalueen, määrittärajän ja mittausepävarmuuden osalta. SYKE (Suomen ympäristökeskus) on laatinut laatusuosituksen ympäristöhallinnon vedenlaaturekisteriin vietävälle tiedolle, suositukset metallien määrittärajaille on esitetty taulukossa 2. Laatusuosituksen tarkoituksena on parantaa tiedon vertailtavuutta ja käytettävyyttä ja yhtenäistää menetelmien ja määrittärajojen käyttöä velvoitetarkkailuissa, jolloin myös

ympäristömittausten laatutaso paranee. (Näykki & Väisänen 2016; Kangas 2018.)

Taulukko 2. SYKE suositukset metallien määrittämisrajoille (Näykki & Väisänen 2016).

Analyytti	määrittämisrajasuositus µg/l	Analyytti	määrittämisrajasuositus µg/l
Hopea, Ag	0,05	Mangaani	10
Alumiini, Al	10	Molybdeeni	0,1
Arseeni, As	0,1	Nikkeli	0,05
Barium	0,5	Lyijy	0,05
Kadmium	0,01	Antimoni	0,1
Koboltti	0,05	Seleen	0,2
Kromi	0,05	Uraani	0,01
Kupari	0,05	Vanadiini	0,05
Rauta	10	Sinkki	0,05

Akkreditointitoimintaa säädellään Euroopan alueella lainsäädännöllä (EY 765/2008) ja kansallisella tasolla säädöksillä. Suomessa akkreditointielimenä toimii FINAS-akkreditointipalvelu. Akkreditointia haetaan tietyille pätevyysalueelle, jonka osalta FINAS arvioi toimijan akkreditoinnin vaatimusstandardien täyttymisen. Akkreditointipäätös tehdään yleensä neljäksi vuodeksi ja tämän jälkeen vaaditaan uudelleenakkreditointi. Akkreditointia ylläpidetään pääsääntöisesti kerran vuodessa suoritettavalla määräaika-arvioinnilla. Akkreditoituun pätevyysalueeseen voi hakea muutosta tai laajennusta erillisellä hakemuksella. Laajennukset ja muutokset voidaan arvioida joko määräaika-arvioinnin yhteydessä tai erillisellä arvioinnilla. (Suominen & Wickström 2022.)

Akkreditoidulla toimijalla voi olla myös tietyllä pätevyysalueella mukautuva pätevyysalue (flexible scope). Tällöin muutokset voidaan tehdä pätevyysalueeseen ilman etukäteisarviointia ja tehdyt muutokset arvioidaan

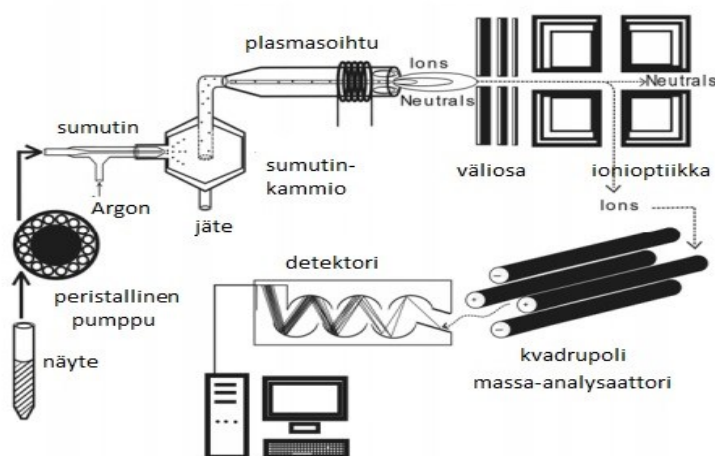
jälkikäteen arviointikäynnillä. Tämä mahdollistaa muutoksien saattamisen akkreditoinnin piiriin nopealla aikataululla. Muutosten tulee kuitenkin perustua jo olemassa oleviin menettelyihin ja testaustoiminnassa se voi koskea esimerkiksi ICP-MS-tekniikassa testausmenetelmän laajentamista uuteen analyttiin, matriisiin tai laitteeseen. (FINAS 2022.)

3 Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri

3.1 ICP-MS-laitteen toimintaperiaate

Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometri, ICP-MS, on monialkuaineanalyysitekniikkaa, jossa ionilähteenä käytetty induktiivisesti kytkettyä plasma (inductively coupled plasma, ICP) on yhdistetty massaspektrometriin. Plasmalla tarkoitetaan elektroneista, atomeista ja ioneista koostuvaa kaasuseosta, jota ylläpidetään induktiokelaan syötetyllä sähkövirralla. ICP-MS-tekniikan etuja ovat mm. laaja soveltuvuus alkuaineiden analytiikkaan, erittäin alhaiset toteamisrajat, analysointinopeus, massaspektrin helppo tulkittavuus sekä mahdollisuus isotooppianalytiikkaan. Useimpien alkuaineiden osalta tekniikalla on mahdollista saavuttaa 0,1–0,01 µg/l, joissakin tapauksissa jopa 1 ng/l toteamisrajat ja näytteestä pystytään analysoimaan samalla kertaa nopeasti kymmeniä eri alkuaineita. ICP-MS-tekniikka ei ole kuitenkaan täysin häiriötön. Häiriöt jaotellaan niiden alkuperän mukaan joka spektraalisiin tai ei-spektraalisiin häiriöihin. (Manninen 2012.)

ICP-MS-laitteisto koostuu näytteensyöttöjärjestelmästä, induktiivisesti kytketystä plasmasta, välisosasta, ionioptiikasta, massa-analysaattorista ja detektorista. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertainen kaavio laitteistosta.



Kuva 1. Yksinkertaistettu rakennekaavio ICP-MS-laitteistosta (Korvela 2019, muokattu).

ICP-MS-tekniikassa nestemäinen näyte syötetään peristalttisen pumpun avulla sumuttimeen, jolloin muodostuu hienojakoinen näytesumu. Näytesumu ohjataan sumutuskammioon, jossa suurimmat pisarat poistuvat ja hienojakoinen näytesumu kulkeutuu argonkaasulla muodostettuun plasmaan. Plasmassa näyte ionisoituu. Plasmassa syntynyt ionivirta ohjataan liitososan kartioiden kautta ionioptiikkaan. Ionioptiikka kohdistaa ionivirran kvadrupoli massa-analysaattoriin. Massa-analysaattorissa ionit erotellaan niiden massa/varaussuhteen (m/z) perusteella, jolloin detektorille pääsee kerrallaan vain tietyn m/z -suhteen omaavan alkuaineen ionit. (Manninen 2012; Wilschefski & Baxter 2019.)

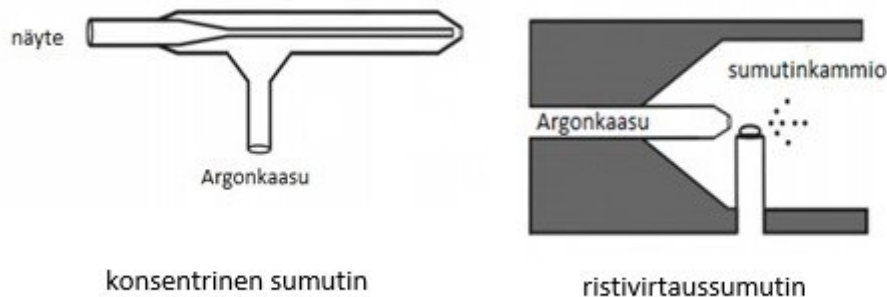
3.2 Näytteensyöttöjärjestelmä

Näytteensyöttö on kriittisin kohta ICP-MS-analytiikassa ja vain noin 2 % näytteestä päätyy plasmaan asti. Näytteensyötön tavoitteena on tuottaa mahdollisimman tasainen ja hienojakoinen näytesumu, joka on riippumaton näyteliuoksen koostumuksesta. Näytesumun tulee myös stabiloitua mahdollisimman nopeasti. Näytteensyöttöjärjestelmä koostuu tyypillisimmin peristalttisesta pumpusta, sumuttimesta ja sumutinkammioista. (Thomas 2013; SFS-EN ISO 17294-1:2006.)

Peristalttisella pumpulla näyte syötetään sumuttimeen. Peristalttisessa pumpussa on useita pieniä rullia, joiden tasainen liike ja paine pumppuletkuihin syöttää näytteen sumuttimeen vähentäen näyteliuoksen koostumuksesta johtuvaa vaikutusta näytteen virtaukseen. Tyypillisesti näytettä pumpataan 0,1–1,5 ml/min. Sumuttimeen syötetään argonkaasua, jonka avulla näyteliuos hajoaa hienojakoiseksi näytesumuksi. Sumuttimesta näytesumu ohjataan sumutinkammioon. Plasma ei kykene tehokkaasti hajottamaan suuria pisaroita ja sumutinkammion ensisijainen tehtävä on poistaa näytesumusta liian suuret pisarat. Suuret pisarat aiheuttavat mm. plasman jäähtymistä, jolloin signaali on epätasaisempi. Sumutinkammion tarkoituksena on myös tasata näytteensyötöstä aiheutuvia pulsseja. Sumutinkammioista pisarat poistetaan tyypillisesti peristalttisen pumpun letkulla jäteastiaan. Jäteliuoksen tulee poistua

mahdollisimman tasaisesti, jolloin se ei aiheuta sumutinkammion paineen vaihtelusta johtuvaa signaalin epätasaisuutta. (Thomas 2013; SFS-EN ISO 17294-1:2006.)

Sumuttimena käytetään yleisimmin pneumaattista sumutinta, jossa argonkaasun virtauksen aiheuttama mekaaninen voima aiheuttaa näytesumun muodostumisen. Pneumaattisia sumuttimia on käytössä useita eri malleja, joista käytetyimmät ovat konsentriset sumuttimet ja ristivirtaussumutin (kuva 2). Sumuttimen materiaali voi olla lasia tai inerttiä polymeeriä näytematriisin mukaan. (Thomas 2013.)



Kuva 2. Konsentrisen sumutin ja ristivirtaussumutin, rakennekuva (Korvela 2019, muokattu).

Konsentrisen sumutin koostuu kahdesta sisäkkäisestä putkesta, joista ulommainen kapeutuu kärkeä kohden. Näyte kulkee sisemmässä ohuessa kapillaariputkessa ja sumutinkaasu, tyypillisesti argon, virtaa ulommassa putkessa. Sumuttimen kärkeen muodostuva alipaine aiheuttaa näytesumun muodostumisen. Näytteen virtaus tavallisessa konsentrisessä sumuttimisessa on n. 1–3 ml/min kun taas microflow-sumuttimessa voidaan käyttää jopa alle 0,1 ml/min virtausnopeutta. Konsentrisella sumuttimella saavutetaan erittäin hyvä herkkyys ja stabiilisuus, mutta sumuttimessa saattaa esiintyä helposti tukkeutumista kapillaariputken kapeuden takia. Konsentrisen sumutin toimiikin parhaiten suhteellisen puhtailla näytteillä, joissa on alhainen kiintoaineen taso. (Thomas 2013; SFS-EN ISO 17294-1:2006.)

Ristivirtaussumuttimessa argonkaasu suunnataan suorassa kulmassa näytekapillaariputkeen nähden ja aerosolin muodostuminen tapahtuu kaasun osuessa nestevirtaukseen. Ristivirtaussumuttimella ei saada tuotettua yhtä hienojakoista näytesumua kuin konsentrisella sumuttimella mutta se ei ole yhtä herkkä tukkeutumaan. Ristivirtaussumutin soveltuu käytettäväksi raskaammille näytematriiseille, jotka sisältävät pieniä määriä kiintoainesta. (Thomas 2013).

Sumutinkammioita löytyy tyypillisesti kahta eri mallia, double-pass-sumutinkammio ja sykloninen sumutinkammio (kuva 3).



Kuva 3. Double-pass- ja sykloninen sumutinkammion (Meinhard).

Double-pass-sumutinkammioista käytetyin on Scott-mallin sumutinkammio, jossa näytesumu ohjataan sumutinkammion keskiputkeen. Suuret pisarat poistuvat sumutinkammion pohjassa olevan jäteletkun kautta. Jäteletkun virtaus aiheuttaa positiivisen paineen sumutinkammioon, joka pakottaa pienet pisarat plasmaan. Syklonisessa sumutinkammiossa suuret pisarat erotellaan keskipakoisvoimaan perustuen, jolloin pienemmät pisarat kulkeutuvat argonkaasun virtauksen mukana plasmaan. Suuremmat pisarat törmäävät sumutinkammion seiniin ja valuvat jäteletkun kautta ulos. Syklonisella sumutinkammioilla saavutetaan parempi näytteenottotehokkuus, jolloin herkkyys kasvaa ja on mahdollista saavuttaa alhaisempia toteamisrajoja. Sumutinkammio voidaan myös jäähdyttää ulkoisesti, jolloin sumutuksessa muodostuva vesihöyry kondensoituu ja plasmaan päätyvä vesimäärä pienenee. Tämä

johdosta häiriöitä aiheuttava oksidien muodostus vähenee. (Thomas 2013; SFS-EN ISO 17294-1:2006.)

3.3 Induktiivisesti kytketty plasma

Induktiivisesti kytketty plasma (inductively coupled plasma, ICP) toimii ionilähteenä. Plasma on ionisoitunutta kaasua, joka koostuu positiivisesti varautuneista ioneista ja vapaista elektroneista. Plasmakaasuna käytetään tyypillisesti argonia. Plasma muodostetaan kvartsilasisessa plasmasoihdussa. Soihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta, joiden kaikkien läpi virtaa argonkaasu. Plasmakaasu kulkee uloimman ja keskimmäisen putken välissä. Plasmakaasun virtaus on n. 12–17 l/min ja sen tarkoituksena on sekä ylläpitää plasmaa että jäähdyttää soihdun ulointa osaa. Keskimmäisen ja sisimmän putken välissä kulkee n 1 l/min virtauksessa apukaasu (auxiliary gas) jolla sekä muodostetaan plasma että jäähdytetään sisimmän putken lämpötilaa. Sisin putki on injektor, jossa kulkee sumutinkaasun mukana näytesumu. Vaikka argonkaasu on käytetyin kaasuista, joissain tapauksissa voidaan käyttää myös muita kaasuja. Esimerkiksi hapen lisääminen sumutinkaasuun analysoitaessa orgaanisia liuottimia sisältäviä näytteitä vähentää hiilen kertymistä näyttekartioon. Argonin ja vedyn taikka typen seos voi parantaa tiettyjen alkuaineiden herkkyyttä ja vähentää häiriöitä aiheuttavien polyatomisten ionien muodostumista. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Wilschefski & Baxter 2019.)

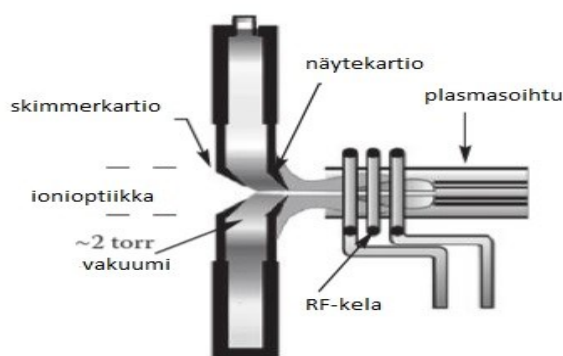
Plasmasoihdun loppupäässä on soihdun ympärillä induktiokela, joka on kytketty suurtaajuusgeneraattoriin (RF-generaattori). RF-generaattorin taajuus on 27 MHz ja 56 MHz välillä. Induktiokelaan syötetään vaihtovirtaa (tyypillisesti 750–1500 W) joka värähtelee taajuutta vastaavalla nopeudella. Tämä aiheuttaa sähkömagneettisen kentän muodostumisen soihtuun. Argonkaasuun kohdistetaan korkeajännitteinen kipinä, jolloin osa argonatomeista ionisoituu irrottaen elektroneja. Sähkömagneettinen kenttä vaikuttaa elektroneihin saaden ne törmäämään argonatomeihin, jolloin irtoaa lisää elektroneja. Tästä muodostuu ketjureaktio, joka muodostaa argonioneja ja elektroneja sisältävän induktiivisesti kytketyn plasman. Plasman lämpötila voi olla jopa 10000 K.

Argonionien tuottamiseen vaadittava energiamäärä on 15,76 eV (ensimmäinen ionisaatiopotentiaali) ja tämä riittää ionisoimaan suurimman osan alkuaineista. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Thomas 2013; Wilschefski & Baxter 2019.)

Näytteen kulkeutuessa kuumaan plasmaan näyte ensin höyrystyy, kuivuu ja siirtyy kaasufaasiin, jonka jälkeen tapahtuu atomisoituminen ja lopulta ionisoituminen. Useimmat alkuaineet muodostavat yksinkertaisesti varautuneita positiivisia ioneja mutta jotkin alkuaineet voivat muodostaa myös kaksoisvarautuneita ioneja. Alkuaineen ionisoitumisaste riippuu plasman lämpötilasta ja ensimmäisestä ionisaatiopotentiaalista. Alkuaineet, joiden ensimmäinen ionisaatiopotentiaali on pienempi kuin argonin ionisaatiopotentiaali 15,76 eV, ionisoituvat tehokkaasti. (Wilschefski & Baxter 2019.)

3.4 Väliosia

Ionit ohjataan plasmasta massaspektrometriin väliosian kautta. Väliosian muodostavat kaksi tai kolme metallikartiota, joiden keskellä on pieni aukko. Väliosian rakenne on esitetty kuvassa 4. Plasmatila on normaali-ilmanpaineessa, kun taas ionioptiikka ja massa-analysointilaitteet toimivat korkeassa vakuuissa. Kartioiden välissä pidetään yllä matalaa vakuuuta pumpun avulla. Ensimmäinen kartio on näytekartio, jonka n. 1 mm halkaisijaltaan olevasta aukosta näytteen ionit, fotonit, neutraalit partikkelit tai molekyylit kulkeutuvat kartioiden välitilaan. Toinen kartio on nimeltään skimmerkartio. Skimmerkartio on pienempi kartio, jonka aukon halkaisija on 0,4–0,8 mm. Joissakin laitteissa on skimmerkartion jälkeen vielä kolmas kartio, hyperskimmerkartio jonka avulla paineenmuutos saadaan tehtyä useamman vaiheen kautta jolloin ionivirran hajonta pienenee. Kartiot on yleensä valmistettu nikkelistä, mutta on olemassa myös kartioita, joiden keskiosa on platinaa. Platinakartion etuna on parempi korroosionkestävyys ja parempi soveltuvuus hyvin matalien nikkeli- ja platinapitoisuuksien määrittämiseen. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Thomas 2013.)



Kuva 4. Väliosian rakennekuva (Thomas 2013).

3.5 Ionioptiikka

Kartioiden jälkeen ionit kulkeutuvat ionioptiikkaan. Ionioptiikan tarkoituksena on fokusoida ionivirta massa-analyysaattoriin. Fotonit ja neutraalit partikkelit aiheuttavat mittauksessa taustakohinaa ja signaalin epästabiilisuutta, ja ionioptiikan toinen tarkoitus on estää näiden pääsy massa-analyysaattorille. Ionioptiikan rakenne vaihtelee eri laitteistoissa. Yksi tapa on asettaa maadoitettu metallilevy skimmerkartion taakse, jolloin ionit kiertävät metallilevyn ja jatkavat massa-analyysaattorille mutta fotonit ja neutraalit partikkelit suodattuvat pois. Toinen tapa on käyttää useampaa jännitteistettyä metallilevyä, joiden avulla positiiviset ionit saadaan poikkeamaan sivusuunnassa, kun taas neutraalit partikkelit ja fotonit kulkevat suoraan ja törmäävät pysäytinlevyyn. Kvadrupoli ioniheijastin (QID, quadrupole ion deflector) taivuttaa ionivirran 90 asteen kulmaan ja edelleen massa-analyysaattorilla, kun taas fotonit ja neutraalit partikkelit kulkevat suoraan ja poistuvat laitteistosta poistoilman mukana. (Thomas 2013.)

3.6 Massa-analyysaattori

Massa-analyysaattori erottelee eri analytytti-ionit toisistaan. Massa-analyysaattoreita löytyy useita eri tyyppisiä, kuten magneettisektori-

massaspektrometri ja time-of-flight-massaspektrometri. Käytetyin on kuitenkin kvadrupoli massa-analysaattori. (Thomas 2013.)

Kvadrupoli muodostuu neljästä n. 20 cm pituisesta pyöreästä metallisauvasta, joihin kytketään pareittain radiotaajuinen vaihtovirta ja tasavirta (kuva 5). Virtaa säätämällä saadaan valittua vain tietyn m/z -suhteen omaava ioni kulkemaan tasaista lentorataa detektorille. Pienemmän tai suuremman m/z -suhteen omaavilla ioneilla lentorata on epävakaata, jolloin ne osuvat metallisauvoihin ja suodattuvat laitteistosta. Koska virransäätö tapahtuu hyvin nopeasti, voidaan koko massa-alue käydä läpi lyhyessä ajassa. (Thomas 2013.)

Massa-analysaattorin resoluutio kuvastaa sen kykyä erotella vierekkäisillä m/z -arvoilla olevat massat toisistaan. Resoluutio määritetään mittaamalla piikin leveys tietyllä korkeudella, tyypillisesti 10 %:n kohdalta maksimikorkeudesta. Kvadrupolianalysaattoreissa resoluutio on normaalisti n. 0,75 atomimassayksikköä (amu). Massa-analysaattorin herkkyys (abundance sensitivity) kuvastaa yksittäisen piikin häntimistä, joka voi aiheuttaa häiriötä viereiseen piikkiin, jos piikin signaalitaso on huomattavasti suurempi kuin viereisen piikin signaalitaso. (Wilschefski & Baxter 2019.)

3.7 Detektori

Detektori muuttaa massa-analysaattorilta saapuvat ionit elektronisiksi signaaleiksi, jotka voidaan mitata. Signaalinen määrä on verrannollinen näytteessä olevaan analyyttiionin määrään. Vertaamalla signaalitasoa tunnetun pitoisuuden omaavaan standardiliuokseen, voidaan näytteen pitoisuus määrittää. Yleisin detektorityyppi on elektronimonistin (EM, electron multiplier). Kun massa-analysaattorilta läpi päässyt positiivisesti varautunut ioni osuu detektorin ensimmäiseen dynodiin, se irrottaa elektroneja dynodin pinnasta. Nämä puolestaan osuvat seuraavaan dynoniin irrottaen lisää elektroneja. Tämä prosessi toistuu, kunnes signaali pystymään luotettavasti mittaamaan anodilla tai erottimella. Signaalitaso ilmoitetaan yksikössä cps, pulssia sekunnissa (counts per second). (Thomas 2013.)

Detektoreissa on yleistynyt kaksivaiheinen dynodidetektor (dual stage discrete dynode detector), jolloin pystytään määrittämään samanaikaisesti sekä korkeita että pieniä pitoisuuksia. Tällöin pienet pitoisuudet mitataan pulsseina, kun taas suuret pitoisuudet mitataan analogisesti jännitteenä. Pulssimittaus on yleensä lineaarinen alueella $0-10^6$ cps kun taas analogimittaus soveltuu alueelle 10^4-10^9 cps. Nämä kaksi mittaustapaa yhdistetään dual detector-kalibroinnilla, jolloin saadaan lineaarinen kalibroitikuvaaja, joka kattaa sekä pienen että suuren pitoisuusalueen. (Thomas 2013.)

3.8 Signaalin prosessointi

Mittauksen laatuun sekä mittaukseen kuluvaan aikaan vaikuttavat useat tekijät. Multielementtijaossa jokainen analyytti-ioni mitataan erikseen ja yhdellä pyyhkäisyllä (sweeps) skannataan joko koko massa-alue tai hypätään aina seuraavaan haluttuun massaan (peak-jump). Jokainen massa mitataan joko yhdestä tai useammasta pisteestä. Koko massa-alueen skannauksessa käytetään tyypillisesti 20 pistettä massaa kohden, kun taas peak-jump-skannauksessa pisteitä on normaalisti kolme. Aika, jonka laite käyttää tietyn m/z -suhteen omaavan ionin määrittämiseen on nimeltään viipymäaika (dwell time). Pidempi viipymäaika mahdollistaa tarkemman mittauksen ja tämä on säädettävissä alkuainekohtaisesti. Yksittäisen pyyhkäisyn tiedot tallennetaan ja pyyhkäisyjä toistetaan haluttu määrä. Näistä koostetaan lopullinen spektri. Yksittäisen näyteanalyytin integrointiaika koostuu viipymäajasta sekä pyyhkäisyjen ja mittauspisteiden määrästä. Tämä prosessi toistetaan niin monta kertaa kuin halutaan replikaatteja näytteestä. Näytteen halutun analyytin lopullinen pitoisuus lasketaan replikaattien keskiarvona. Integrointiaikaa kasvattamalla päästään yleensä parempiin toteamisrajoihin. Kokonaismittausaika riippuu mitattavien analyyttien määrästä, pyyhkäisykerroista, viipymäajasta ja replikaattien määrästä. Integrointiajoissa joudutaan usein tekemään kompromissejä, koska esimerkiksi pyyhkäisyjen määrän kasvattaminen saattaa pidentää yksittäisen näytteen

kokonaismittausajan ja koko näyteajon analysointiajan rutiinikäytössä liian pitkäksi. (Thomas 2013; Wilschefski & Baxter 2019.)

3.9 Häiriöt ICP-MS-analytiikassa

ICP-MS-tekniikassa esiintyvät häiriöt ovat hyvin tunnistettuja, mutta häiriöiden korjaaminen ei ole ongelmattonta. Häiriöt jaetaan spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. Spektraalisia häiriöitä aiheuttavat mono- tai polyatomiset ionit, joilla on sama m/z -suhde kuin mitattavalla analyytillä. Ei-spektraaliset häiriöt ovat matriisiperäisiä häiriöitä. (Thomas 2013.)

3.9.1 Spektraaliset häiriöt

Spektraalisia häiriöitä syntyy, kun toisen aineen isotoopilla on sama massaluku kuin mitattavan analyytin isotoopilla. Näitä kutsutaan isobaarisiksi häiriöiksi. Esimerkiksi raudan isotooppi ^{58}Fe häiritsee nikkelin isotoopin ^{58}Ni määrittystä ja päinvastoin. Vaikka useimmilla alkuaineilla löytyy isotooppi, joka on vapaa isobaarisista häiriöistä, kyseisellä isotoopilla voi kuitenkin olla moniatomisista tai kaksoisvarautuneista ioneista aiheutuvia häiriöitä. Moniatomiset ionit muodostuvat yleensä käytetyistä kaasuista, näytematriisin komponenteista tai ilman hapesta tai typestä. Argonkaasusta aiheutuvat häiriöt ovat yleisiä ja esimerkiksi argonin yleisin isotooppi ^{40}Ar häiritsee voimakkaasti kalsiumin yleisintä isotooppia ^{40}Ca . Argonin ja hapen yhdistelmä $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ vaikuttaa häiritsevästi raudan isotoopin ^{56}Fe määrittämiseen. Myös näytteiden käsittelyssä käytetty happo voi aiheuttaa häiriöitä, ja esimerkiksi suolahapon käyttö voi muodostaa argonkloridia $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, joka häiritsee arseenin ainoa isotooppia ^{75}As . Spektraalisia häiriöitä aiheuttavat myös oksidit, hydroksidit ja kaksoisvarautuneet ionit. Esimerkiksi $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ häiritsee ^{56}Fe määrittystä ja $^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$ häiritsee ^{57}Fe määrittystä. Kaksoisvarautuneet ionit muodostuvat, jos alkuaine menettää yhden elektronin sijaan kaksi elektronia. Tällöin esim. $^{126}\text{Ba}^{2+}$ voi aiheuttaa häiriön sinkin isotoopin $^{66}\text{Zn}^+$ määrittämiseen. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Thomas 2013.)

Spektraalisten häiriöiden eliminoimiseksi on käytössä useita eri menetelmiä. Yksinkertaisimpia menetelmiä ovat näytteiden esikäsittelyyn ja käytetyn isotoopin valintaan liittyvät menetelmät. Näytteiden esikäsittelyssä käytettävät reagenssit tulee valita sellaisiksi, joista aiheutuu mahdollisimman vähän häiriöitä. Esimerkiksi suolahapon vaihtamisella typpihappoon saadaan vähennettyä kloorin aiheuttamia spektraalisia häiriöitä vanadiinin ja arseenin määrityksissä. (SFS-EN ISO 17294-1:2006.)

Häiriöitä voidaan myös vähentää valitsemalla analyytin mahdollisimman häiriötön isotooppi. Isotoopin valinnassa tulee kuitenkin huomioida isotoopin suhteellinen esiintyvyys, joka voi olla liian alhainen soveltuakseen määritykseen. Koska soveltuvaa häiriötöntä isotooppia ei aina ole mahdollista valita, voidaan etenkin isobaaristen häiriön korjaukseen käyttää laskennallisia korjauskertoimia. Kertoimet arvioidaan määrittämällä häiriötä aiheuttavan ionin toinen isotooppi ja käyttämällä hyväksi isotoopin suhteellista esiintyvyyttä saadaan laskettua häiriötä aiheuttavan isotoopin määrä. Esimerkiksi määritettäessä kadmiumin isotooppia ^{114}Cd , tinan isotooppi ^{114}Sn häiritsee määritystä. Mittaamalla tinan häiriötön isotooppi ^{118}Sn voidaan arvioida ^{114}Sn osuus, kun tiedetään että isotooppien $^{114}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ esiintyvyys luonnossa on suhteessa 0,65 %/24,23 %. (Thomas 2013; Wilschefski & Baxter 2019.)

Spektraalisten häiriöiden muodostumista voidaan myös pienentää optimoimalla laitteen mittausolosuhteet kuten RF-teho, sumutinkaasun virtaus sekä plasmasoihdun etäisyys näytekartiosta (SFS-EN ISO 17294-1:2006).

Yksi käytetyimmistä keinoista moniatomisten ionien aiheuttamien spektraalisten häiriöiden poistoon on törmäys- tai reaktiokammion käyttö ionioptiikan ja massa-analysaattorin välissä. Törmäyskammion toiminta perustuu ionien kineettisen energian muuttumiseen ja tekniikasta käytetään nimitystä KED (kinetic energy discrimination). Törmäyskammiossa inertti kaasu, yleensä helium, törmää analyytti-ioneihin ja moniatomisiin ioneihin alentaen niiden kineettistä energiaa. Koska moniatomisten ionien pinta-ala on yleensä suurempi kuin analyytti-ionien, niihin kohdistuu useampia törmäyksiä ja ne menettävät enemmän kineettistä energiaa. Törmäyskammion lopussa on energiavalli, ja

moniatomisten ionien kineettinen energia ei riitä ylittämään tätä valliä vaan ne törmäävät valliin. Analyytti-ionit pääsevät korkeamman kineettisen energian vuoksi jatkamaan energiavallin yli massa-analyysaattorille. Törmäysten määrään vaikuttaa törmäyskaasun virtausnopeus ja liian vähäinen törmäysmäärä ei laske moniatomisten ionien kineettistä energiaa riittävästi, kun taas liian suuri virtausnopeus aiheuttaa myös analyytti-ionien kineettisen energian laskemisen tasolle, jossa ne eivät enää kykene ylittämään energiavallia. Törmäyskammio toimii hyvin silloin kun häiritsevä moniatominen ioni on pinta-alaltaan suurempi kuin analyytti-ioni. Jos moniatominen ioni ja analyytti-ioni ovat samansuuruisia, törmäyskaasun avulla ei saada riittävästi eroa näiden kineettisiin energioihin eikä häiriötä pystytä poistamaan. Törmäyskammiossa on mahdollista käyttää tällöin myös matalareaktiivista kaasua joko inertin kaasun lisäksi tai sen sijaan. Tyypillisesti käytetään joko helium-ammoniakkiseosta tai vetykaasua. Törmäyskammion avulla ei kuitenkaan saada poistettua kaksoisvarautuneiden ionien aiheuttamaa häiriötä koska niiden kineettinen energia ei vähene riittävästi törmäyksissä niiden raskaamman massan vuoksi. (Thomas 2013; Yamada 2015.)

Reaktiokammion toiminta perustuu reaktiivisen kaasun ja ionin väliseen reaktioon. Häiriön aiheuttava ioni reagoi kaasun kanssa muodostaen polyatomisen ionin, jolla on eri massaluku ja analyytti voidaan mitata ilman häiriötä. Myös analyytti voi reagoida kaasun kanssa muodostaen polyatomisen ionin ja analyytti voidaan määrittää epäsuorasti muodostuneen ionin massan perusteella. Reaktiokaasu voi myös neutraloida häiritsevän ionin, jolloin se ei ole havaittavissa. Reaktiokaasuna käytetään mm. vetyä, ammoniakkia, metaania ja happea. (Wilschefski & Baxter 2019.)

3.9.2 Ei-spektraaliset häiriöt

Ei-spektraaliset häiriöt eli matriisihäiriöt ovat näytetaustasta johtuvia häiriöitä, jotka vaimentavat tai vahvistavat signaalia aiheuttaen tuloksen vääristymistä. Matriisihäiriöihin vaikuttavat näytteen laatu sekä konsentraatio ja häiriöt aiheuttavat muutoksia mm. näytteen syöttöön ja ionisoitumiseen sekä ionien

kulkeutumiseen massaspektrometriin. Toisin kuin spektraalisille häiriöille matriisihäiriöille ei ole systemaattista korjausmenetelmää. (Agatemor & Beauchemin 2011.)

Näytteensyöttö on yksi kriittisimmistä alueista ICP-MS-tekniikassa ja viskositeetin, pintajännityksen ja tiheyden muutokset kuin myös happopitoisuuden konsentraatio ja liukenemattomat ainekset vaikuttavat näytteen sumutukseen. Muutokset aerosolissa vaikuttavat mm. aerosolin pisaroiden kokoon ja kulkeutumiseen plasmaan sekä plasman liuotinkuormitukseen. Nämä saattavat muuttaa plasman ominaisuuksia, kuten laskea plasman lämpötilaa aiheuttaen analyytin signaalin vaimenemista. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Agatemor & Beauchemin 2011.)

Näytematriisi voi vaikuttaa plasmassa muutoksia analyyttien ionisoitumiseen. Analyytit joiden ensimmäinen ionisaatiopotentiaali on alle 8 eV ionisoituvat yli 90 % tehokkuudella, ja matriisin vaikutukset plasmaan aiheuttavat näille vähemmän häiriötä. Analyytit, joilla on korkeampi ensimmäinen ionisaatiopotentiaali kuten Cd, Zn, As, Se ja Hg, ionisoituvat huonommin ja matriisin vaikutus on näille suurempi. Näytematriisi voi aiheuttaa myös signaalin voimistumista, ja esimerkiksi hiilen läsnäolo näytematriisissa voimistaa mm arseenin ja seleenin signaalia. Hiilen aiheuttamaa positiivista matriisivaikutusta voidaan myös hyödyntää herkkyuden nostamisessa, jolloin esimerkiksi metanolin lisääminen voi nostaa arseenin ja seleenin signaalitasoa moninkertaisesti. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Agatemor & Beauchemin 2011.)

Näyte- ja skimmerkarttioiden aukkojen ympärille voi kondensoitua suoloja, jolloin muutokset karttioiden aukkojen koossa ja muodossa vaikuttavat ionien kulkeutumiseen. Tämä voi aiheuttaa signaalin vaeltamista alaspäin ja voivat pahimmillaan vaimentaa signaalin kokonaan. Skimmerkartion jälkeen ionivirta leviää paineen muutoksen takia nopeasti ja kevyemmät elektronit kulkeutuvat kauemmaksi kuin raskaammat ionit. Tämän takia ionivirtaan muodostuu positiivinen nettovaraus ja tämä aiheuttaa sähköstaattista hylkimistä positiivisten varautuneiden ionien välillä. Ionit, joilla on suurempi massa/varaussuhde pakottavat kevyempiä ioneja ulospäin. Tätä ilmiötä

kutsutaan space charge-efektiksi. Näytematriisin sisältäessä isoja pitoisuuksia korkeamman massaluvun ioneja, saattaa pienimassaisten analyyttien määrittäminen vaikeutua pienissä pitoisuuksissa. (Agatemor & Beauchemin 2011; Thomas 2013.)

Matriisihäiriöiden vähentämiseksi on useita eri keinoja. Kalibrointiliuosten ja näytteiden matriisin tulisi vastata toisiaan. Usein tämä on mahdotonta toteuttaa täysin näytteiden sisältäessä useita erilaisia matriiseja. Kalibrointiliuoksissa tulisi olla vähintään sama kemikaalikoostumus mitä näytteiden käsittelyssä on käytetty, kuten sama happokonsentraatio. Koska matriisihäiriöt ovat riippuvaisia matriisin absoluuttisesta konsentraatiosta, näytteen laimentaminen joko näytteen esikättelyn aikana tai laimennuskaasulla ajon aikana vähentävät matriisihäiriöiden vaikutusta. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Wilschefski & Baxter 2019.)

Yleisesti käytetty keino on sisäisen standardin käyttö referenssinä. Sisäistä standardia lisätään sama määrä näytteisiin ja kalibrointiliuoksiin joko pipetoimalla tai syöttämällä sisäistä standardia T-kappaleen kautta näytteensyöttöjärjestelmään. Mitattavan analyytin tulokset lasketaan käyttämällä analyytin ja sisäisen standardin signaalin suhdetta. Sisäisen standardin tulisi olla fysikaalisilta ja kemiallisista ominaisuuksiltaan samankaltainen mitattavan analyytin kanssa, jolloin matriisin vaikutus sisäiseen standardin signaaliin on samanlainen. Matriisin vaikutus sisäisen standardin signaaliin tulisi olla <20 %. Sisäisellä standardilla voidaan korjata myös laitteistosta johtuvaa signaalin tason ryömimistä esim. pitkissä ajoissa. (SFS-EN ISO 17294-1:2006; Wilschefski & Baxter 2019.)

Sisäisen standardin valintaan vaikuttavat useat eri tekijät eikä yksiselitteistä sääntöä voida esittää. Sisäisen standardin tulee olla ensinnäkin sellainen, jota ei esiinny näytteissä ja se ei saa kärsiä spektraalista häiriöistä tai itse aiheuttaa niitä. Sisäisen standardin massa ja ionisaatiopotentiaali ovat kaksi tärkeintä huomioitavaa sisäistä standardia valittaessa. Ideaalitapauksessa nämä molemmat vastaavat analyytin massaa ja ionisaatiopotentiaalia, joskin massan vastaavuutta pidetään tärkeämpänä tekijänä. Sisäisen standardin tehokkuuteen

vaikuttaa kuitenkin monia vielä tuntemattomiakin tekijöitä ja kaikissa tapauksissa teoriassa paras sisäinen standardi ei käytännössä toimi odotetulla tavalla mm. matriisin vaikuttaessa ionisoitumiseen. Tyypillisesti sisäisenä standardina käytettäviä alkuaineita ovat mm. litium (^6Li), skandium (^{45}Sc), germanium (^{72}Ge), yttrium (^{89}Y), rhodium (^{103}Rh), indium (^{115}In), renium (^{185}Re) ja iridium (^{191}Ir). Monielementtimetodeissa käytetään usein usean eri sisäisen standardin kombinaatiota. (Agatemor & Beauchemin 2011; Wilschefski & Baxter 2019.)

Standardinlisäysmenetelmää voidaan käyttää hankalissa näytematriiseissa, jolloin tunnettu määrä analyyttiä lisätään näytteisiin eri pitoisuuksina. Analyytin signaali esitetään lisätyn pitoisuuden funktiona, jolloin kalibrointikuvaajan negatiivinen x-leikkauspiste kuvastaa analyytin pitoisuutta näytteessä. Isotooppilaimennus on tehokkain menetelmä matriisihäiriöiden korjaamiseen. Tässä menetelmässä tunnettu määrä analyytin tiettyä isotooppia lisätään näytteeseen ja pitoisuus mitataan ennen lisäystä ja lisäyksen jälkeen. Näytteen alkuperäinen koostumus saadaan laskettua isotooppisuhteiden muutoksen perusteella. Menetelmää voidaan käyttää kuitenkin vain, jos analyytillä on saatavilla kaksi häiriötöntä isotooppia ja tämä rajoittaa menetelmän käyttöä. (Wilschefski & Baxter 2019.)

4 Analyysimenetelmän verifiointi

4.1 Verifiointin tarkoitus ja toteutus

Verifiointilla todennetaan objektiivisesti, että menetelmä täyttää sille asetetut vaatimukset, kun taas validoinnilla varmennetaan, että menetelmä soveltuu haluttuun tarkoitukseen (Magnusson & Örnemark, 2014). Verifiointin ja validoinnin ero ei aina ole selkeä ja on hyvin tapauskohtaista, vaaditaanko menetelmälle validointi vai verifiointi. Standardimenetelmille riittää useasti validointia suppeampi verifiointi. Verifiointi vaaditaan myös mm. laajennettaessa jo käytössä oleva validoitu menetelmä uudelle laitteelle tai näytematriisille, siirrettäessä laitetta sekä tehtäessä muutoksia analyysimenetelmään tai näytteenkäsittelyyn. Jos taas laajennetaan pätevyysalueen menetelmää näytematriisin tai analyytin osalta, vaaditaan validointia. Verifiointille asetetut vaatimuskriteerit määrittelee laboratorio itse, kun taas menetelmän vaatimukset määräytyvät viranomaisten vaatimusten sekä asiakkaiden tarpeen mukaan. (Hägg 2017.)

Ennen verifiointin aloitusta laaditaan verifiointisuunnitelma, josta ilmenee verifioitava menetelmä, käytettävä laite, menetelmän soveltamisalue ja näytematriisi sekä käytettävät parametrit. Verifiointisuunnitelmaa voidaan muokata tarvittaessa verifiointin edetessä. Verifiointista laaditaan yhteenvetoraportti, jossa käsitellään verifiointiparametrit, esitetään johtopäätökset sekä päätös menetelmän käyttöönotosta tai sen hylkäämisestä. Tulosten laskennassa käytetään tilastollisia menetelmiä ja näiden perusteella arvioidaan laajennettu mittausepävarmuus. (Hägg 2017.)

Verifiointin jälkeen tulee seurata säännöllisesti verifiointin paikkansapitävyyttä laadunvarmistusnäytteillä. Verifiointi antaa käsityksen menetelmän suorituskyvystä ja verifiointin tulosten pohjalta laaditaan laadunvarmistuskäytännöt. Ulkoinen laadunvarmistus voidaan suorittaa osallistumalla laboratorioden välisiin pätevyyskokeisiin sekä analysoimalla sertifioituja referenssimateriaaleja. Laboratorion sisäisenä laadunvarmistuksena

käytetään nollanäytteitä, kontrollinäytteitä ja rinnakkaisnäytteitä.

Laadunvarmistusnäytteiden seurannassa suositellaan käytettäväksi ohjauskortteja (X- ja R-kortti) ja laadunvalvontanäytteille määritetään toimintarajat, joiden sisällä tulosten tulee pysyä. Kontrolli- ja nollanäytteiden hälytysrajojen laskennassa käytetään kontrollinäytteiden keskihajontaa s , jolloin hälytysrajoiksi asetetaan tulosten keskiarvo $\pm 2s$ ja toimintarajoiksi $\pm 3s$. Kontrollinäytteillä voidaan seurata pidemmällä aikavälillä sisäistä uusittavuutta sekä toistotarkkuutta. On suositeltavaa, että kontrollinäytteiden rajat arvioidaan uudelleen esimerkiksi vuoden kuluttua tai kun on riittävästi kerätty tuloksia päivittäisistä analyysistä. Määrittämällä analyysisarjassa rinnakkaisnäytteitä voidaan seurata menetelmän toistettavuutta. (Magnusson & Örnemark, 2014.)

Verifioidusta menetelmästä tulee myös laatia menettelyohje, jonka avulla menetelmä voidaan selkeästi ja yksiselitteisesti toteuttaa. Menettelyohjeella varmistetaan, että menetelmää käytetään aina samalla tavalla, jolloin tulokset vastaavat verifiointitulosten perusteella arvioitua tasoa. (Magnusson & Örnemark, 2014.)

4.2 Verifioinnin parametrit

Verifioinnin laajuuteen vaikuttavat menetelmän käyttötarkoitus ja analyysitekniikka. Verifioinnin tulee kattaa kaikki ne ominaisuudet, joilla katsotaan olevan merkitystä tulosten luotettavuuden kannalta ja joilla pystytään osoittamaan, että menetelmä täyttää sille asetetut vaatimukset. Menetelmän tarkkuudella tarkoitetaan todellisen arvon ja mitatun arvon yhtäpitävyyttä eli miten lähellä yksittäisen mittauksen tulos on tosiarvosta. Verifioinnilla pyritään arvioimaan menetelmän tarkkuus menetelmän oikeellisuuden ja toistotarkkuuden perusteella. Tyypillisimpiä verifioitavia parametrejä ovat mm. lineaarisuus, toteamis- ja määritysraja, satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe, uusittavuus, toistettavuus sekä mittausepävarmuus ja tulokset käsitellään tilastollisia menetelmiä käyttäen. (Mäkinen ym. 1996, Hägg 2017.)

4.2.1 Lineaarisuus ja mittausalue

Kalibroinnilla määritetään tutkittavan analyytin pitoisuuden ja mittalaitteen signaalin vasteen välinen yhteys. Menetelmälle määritetään soveltuva pitoisuusalue, jolla kalibroitisuora on lineaarinen. Mittausalueen alarajan määrittää normaalisti menetelmän toteamis- tai määritysraja. Lineaarisuus arvioidaan määrittämällä yleensä vähintään viiden eri pitoisuusalueen näytteitä ja tuloksista laaditaan regressiosuora pienimmän neliösumman menetelmällä (ensimmäisen asteen yhtälö). Kalibroitisuuden lineaarisuutta voidaan arvioida silmämääräisesti sekä suoran sovituksen liittyvän korrelaatiokertoimen avulla. (Mäkinen ym. 1996, Hägg 2017.)

Lineaarisuutta voidaan arvioida myös residuaalien tarkastelulla. Residuaalit eli jäännösarvot ovat mitatun arvon ja regressionsuoran kaavan avulla lasketun arvon erotus. Residuaaleista piirrettävän kuvaajan perusteella voidaan arvioida lineaarisuutta. Residuaalien jakautuessa tasaisesti nollassa molemmin puolin kalibroitisuora on lineaarinen. Lineaarisuuden soveltuvuus voidaan testata myös tilastollisesti F-testin avulla, jolloin verrataan lineaarisen eli ensimmäisen asteen yhtälön varianssia epälineaarisen eli toisen asteen yhtälön varianssiin. (Mäkinen ym. 1996, Hägg 2017.)

4.2.2 Toteamis- ja määritysraja

Menetelmän toteamisrajalla tarkoitetaan tutkittavan analyytin alhaisinta pitoisuutta, joka eroaa merkittävästi nollanäytteen arvosta ja voidaan havaita tietyllä luottamustasolla. Määritysrajalla tarkoitetaan alhaisinta pitoisuutta, joka voidaan määrittää kvantitatiivisesti riittävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. (Mäkinen ym. 1996.)

Toteamis- ja määritysraja arvioidaan analysoimalla näytteitä, jotka eivät sisällä tutkittavaa analyyttiä tai näytteitä, jotka sisältävät analyyttiä hyvin vähän. Vaikka on suositeltavaa käyttää näytettä, jonka matriisi vastaa määritettävää näytettä, tämä ei usein ole mahdollista. Tällöin voidaan käyttää nollanäytteitä tai

määritysrajan lähellä olevaa standardiliuosta. Analysoitaessa nollanäytteitä toteamis- ja määritysrajat arvioidaan nollanäytteiden tulosten keskihajonnan monikertana. Toteamisrajan voidaan arvioida olevan esim. 3 kertaa nollanäytteiden keskihajonta ja määritysrajan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteiden keskihajonta. (Mäkinen ym. 1996.)

4.2.3 Oikeellisuus

Oikeellisuus kuvastaa mitattujen tulosten keskiarvon ja teoreettisen tai tunnetun arvon yhtäpitävyyttä. Oikeellisuutta voidaan arvioida systemaattisen virheen perusteella, joka ilmaistaan poikkeamana tosiarvosta. Systemaattinen virhe pysyy mittauksissa vakiona tai vaihtelu on ennustettavissa. Systemaattista virhettä aiheutuu mittaukseen mm. kalibroinnista, havaitsemistehokkuudesta, mittalaitteen epäkuntoisuudesta tai mittalaitteen lukemisesta väärin.

Systemaattinen virhe voidaan arvioida tiedettäessä näytteen todellinen pitoisuus, jolloin näytteenä käytetään esim. varmennettua vertailumateriaalia ja tulos ilmoitetaan yleensä suhteellisena poikkeamana. Myös pätevyyskokeiden vertailunäytteillä sekä saantokokeella voidaan arvioida systemaattista virhettä. (Mäkinen ym. 1996, Hägg 2017.)

Arvioitaessa systemaattista virhettä tiedettäessä todellinen pitoisuus, suhteellinen ero d_r (%) voidaan laskea kaavalla 1.

$$d_r(\%) = \frac{100(x_i - T)}{T} \quad (1)$$

jossa x_1 = määrittämisen tulos

T = teoreettinen arvo

Tuloksista lasketaan edelleen tulosjoukon suhteellisten erojen keskiarvo \bar{d}_r (%). Systemaattisen virheen merkitsevyyttä voidaan arvioida t-testin avulla, jolloin lasketaan ensin suhteellisten erotusten keskihajonta s_{dr} (%) kaavalla 2 ja edelleen testisuure t kaavalla 3.

$$s_{dr}(\%) = \sqrt{\frac{\sum [d_r(\%) - \bar{d}_r(\%)]^2}{n - 1}} \quad (2)$$

$$t = \frac{|\bar{d}_r(\%) - 0|}{s_{dr}(\%)} * \sqrt{n} \quad (3)$$

jossa n = tulosten lukumäärä

2-suuntaisen testauksen taulukkoarvosta etsitään taulukkoarvo $t_{0,05(n-1)}$ (95 % todennäköisyys) ja verrataan tätä laskettuun t-arvoon. Jos laskettu t-arvo on taulukkoarvoa pienempi systemaattisen virheen ei katsota olevan merkitsevää. (Mäkinen ym. 1996.)

Jos saatavilla ei ole soveltuvaa tunnetun pitoisuuden omaavaa vertailunäytettä, voidaan systemaattinen virhe arvioida standardilisäyksen avulla saantokokeella. Tällöin näytteeseen lisätään tunnettu määrä määritettävää analyyttia ja määritetään näyte ilman lisäystä sekä standardilisäysten kanssa. Saanto (R%) voidaan laskea kaavalla 4

$$R\% = \frac{(S - U)100\%}{C} \quad (4)$$

missä C = lisätyn standardiliuoksen tunnettu pitoisuus

U = näytteen alkuperäinen mitattu pitoisuus

S = lisäyksen sisältävän näytteen mitattu pitoisuus

Lisäysnäytteitä voidaan analysoida useampia ja eri pitoisuustasoilla, jolloin näiden keskiarvoa verrataan tavoitteeksi asetettuun saantoon. (Mäkinen ym. 1996.)

4.2.4 Toistotarkkuus

Menetelmän toistotarkkuudella arvioidaan mittaustulosten yhtäpitävyyttä, kun määrittäminen toistetaan tietyissä olosuhteissa. Toistotarkkuutta tutkitaan sekä toistettavuudella että uusittavuudella tulosten hajontaan perustuen.

Toistettavuus arvioidaan määrittämällä mittaustulosten yhtäpitävyys, kun mittaukset suoritetaan lyhyen ajan sisällä samasta näytteestä käyttäen samaa laitetta, menetelmää ja olosuhteita. Uusittavuudella tarkoitetaan mittaustulosten yhtäpitävyyttä, kun mittauksessa suoritetaan samalla menetelmällä mutta yhtä tai useampaa tekijää, kuten mittalaitetta, suorituspaikkaa, tekijää tai määrittäysten

aikaväli pidennetään. Uusittavuutta arvioidaan mm. osallistuman laboratorioiden välisiin vertailukokeisiin. (Mäkinen ym. 1996, Hägg 2017.)

Toistettavuus

Menetelmän toistettavuudella voidaan arvioida menetelmän satunnaisvirheen suuruutta. Toistettavuutta voidaan arvioida määrittämissarjan sisällä (sarjan sisäinen hajonta) sekä määrittämissarjojen välillä (sarjojen välinen hajonta). Määrittämissä tulisi käyttää useita eri pitoisuustasoja sekä erityyppisiä näytteitä ja keskihajonnat laskea useasta määrittämissarjasta, jotta toistettavuudesta saadaan realistisempi käsitys. Koska suhteellinen keskihajonta on usein riippuvainen pitoisuudesta, voidaan tuloksista tarvittaessa piirtää kuvaajat, joissa esitetään tuloksien erotus sekä tuloksien suhteellinen erotus pitoisuuden funktiona. Kuvaajan perusteella voidaan arvioida pitoisuuden vaikutusta suhteelliseen keskihajontaan, jolloin satunnaisvirheen arvioinnissa tulokset voidaan tarvittaessa jakaa pitoisuustason mukaan. (Mäkinen ym. 1996.)

Arvioitaessa satunnaisvirhettä parittaisten rinnakkaismääritysten avulla tuloksista lasketaan rinnakkaismääritysten x_1 ja x_2 erotus r_b (kaava 5) ja rinnakkaismääritysten keskiarvo \bar{x}_b (kaava 6). Erotuksen ja keskiarvon perusteella lasketaan suhteellinen erotus $r_b \%$ (kaava 7) sekä tulosjoukon suhteellisten erotusten keskiarvo $r \%$ (kaava 8).

$$r_b = |x_1 - x_2| \quad (5)$$

$$\bar{x}_b = \frac{(x_1 + x_2)}{2} \quad (6)$$

$$r_b \% = 100 * \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}_b} \quad (7)$$

$$r \% = \frac{\sum_{b=1}^p r_b \%}{p} \quad (8)$$

missä p on rinnakkaismääritysten lukumäärä

Tulosjoukon suhteellinen keskihajonta CV_R voidaan arvioida parittaisessa rinnakkaismäärittämissä kertoimella 1,128 kaavan 9 mukaan.

$$CV_R = \frac{r \%}{1,128} \quad (9)$$

Tulosjoukon suhteellinen keskihajonta on satunnaisvirheen arvio.

Satunnaisvirhe voidaan arvioida myös absoluuttisena pitoisuutena, jolloin lasketaan ensin kaavalla 5 rinnakkaismäärityksen erotus r_b ($\mu\text{g/l}$) ja edelleen erotusten keskiarvo \bar{r}_b ($\mu\text{g/l}$). Tulosjoukon hajonta lasketaan jakamalla erotusten keskiarvo luvulla 1,128. (Magnusson ym. 2017; Paloheimo 2021a.)

Toistettavuutta voidaan arvioida myös analysoimalla samoja näytteitä useana eri päivänä, jolloin tuloksista lasketaan lyhytaikaista vaihtelua kuvaava sarjan sisäinen hajonta parittaisista rinnakkaisnäytteistä sekä pitkäaikaista vaihtelua kuvaava sarjojen välinen hajonta. Toistettavuutta voidaan testata esimerkiksi analysoimalla yhdessä analyysisarjassa neljä näytettä, joista kaikista tehdään rinnakkaismääritys. Samat näytteet rinnakkaismäärityksineen analysoidaan useampana eri päivänä. Tulosten käsittelyyn käytetään varianssianalyysiä, jonka avulla lasketaan sarjan sisäinen MS-arvo (within-batch mean square) M_0 sekä sarjojen välinen MS-arvo (between-batch mean square) M_1 . Vertaamalla MS-arvoja keskenään voidaan selvittää, onko sarjojen välinen vaihtelu merkittävästi suurempaa kuin sarjan sisäinen vaihtelu. (Mäkinen ym. 1996.)

Varianssianalyysin laskemiseen on saatavilla kaupallisia sovelluksia, mutta varianssianalyysi voidaan suorittaa seuraavilla laskuilla. Jokaisesta yksittäisestä analyysisarjasta lasketaan ensin jokaisen näytteen parittaisen rinnakkaistuloksen summa B ja summan neliö B^2 . Näytteen kaikkien ajojen määritystuloksista lasketaan keskiarvo. Näytteen jokaista yksittäisestä tuloksesta lasketaan summan neliö x^2 ja näistä lasketaan edelleen summa $\sum x^2$. Sarjan sisäinen MS-arvo M_0 lasketaan kaavoilla 10 ja 11 ja sarjojen välinen MS-arvo M_1 kaavoilla 12 ja 13:

$$SS_0 = \sum x^2 - \frac{\sum B^2}{n} \quad (10)$$

$$M_0 = \frac{SS_0}{N_0} \quad (11)$$

$$SS_1 = (\sum B^2/n) - \frac{(\sum B)^2}{mn} \quad (12)$$

$$M_1 = \frac{SS_1}{N_1} \quad (13)$$

missä m = sarjojen lukumäärä
 n = rinnakkaisten lukumäärä
 N_0 = vapausaste $m(n-1)$
 N_1 = vapausaste $m-1$

Varianssisuhde F arvioidaan kaavalla 14.

$$F = \frac{M_1}{M_0} \quad (14)$$

Kriittisen arvon $F_{0,05}$ (1-suuntainen testi, 5 % merkitsevyystaso) taulukkoarvoa verrataan laskettuun F -arvoon. Jos laskettu arvo on kriittistä arvoa pienempi, sarjojen välinen hajonta ei ole merkitsevä. (Mäkinen ym. 1996.)

Sarjojen välinen hajonta s_b voidaan laskea kaavalla 15 sarjan sisäinen hajonta s_w kaavalla 16 jos $M_1 > M_0$.

$$s_b = \sqrt{\frac{(M_1 - M_0)}{n}} \quad (15)$$

$$s_w = \sqrt{M_0} \quad (16)$$

Jos M_1 -arvo on pienempi kuin M_0 ja laskettu F on kriittistä F -arvoa pienempi, sarjojen välinen hajonta s_b on tällöin 0. Kokonaishajonta s_t lasketaan kaavalla 17.

$$s_t = \sqrt{s_b^2 + s_w^2} \quad (17)$$

Suhteelliset hajonnat s (%) voidaan laskea jakamalla hajonta s tulosten keskiarvolla. (Mäkinen ym. 1996)

Jos lasketut F -arvot ovat kriittistä F -arvoa suurempia, menetelmää tulee tarkastella virhelähteiden selvittämiseksi. Kokonaishajontaa voidaan myös verrata asetettuun tavoitehajontaan ja arvioida onko kokonaishajonta merkittävästi tavoitetta suurempi. (Mäkinen ym. 1996.)

Uusittavuus

Määrityksen uusittavuutta selvitetään pätevyyskokeiden laboratorioden välisillä vertailumittauksilla. Vertailumittauksissa useampi laboratorio suorittaa samoista

näytteistä ennalta määrättyissä olosuhteissa mittaukset. Vertailulaboratorio määrittelee referenssiarvon ja tavoitehajonnan ja osallistujien määrittämät tulokset verrataan näihin tuloksiin. Tuloksille lasketaan Z-arvo kaavalla 18

$$Z = \frac{x - X}{s} \quad (18)$$

missä x = laboratorion tulos
 X = referenssiarvo
 s = tavoitehajonta

Z-arvon perusteella arvioidaan tuloksen hyväksyttävyys, jolloin Z-arvon ollessa 2 tai pienempi tulos on hyväksyttävä, arvolla 2–3 tulos on kyseenalainen ja arvolla yli 3 tulos luokitellaan huonoksi. (Ehder 2005.)

4.2.5 Mittausepävarmuus

Kaikkiin mittauksiin sisältyy tiettyjä epävarmuustekijöitä ja mittausepävarmuus on arvio vaihteluvälistä, jonka sisällä mittaustulos on tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuustietoa tarvitaan arvioitaessa, onko tulos riittävän tarkka esimerkiksi verrattaessa tulosta sallittuihin raja-arvoihin, päätöksenteossa tai vertailtaessa tuloksia laboratorioden välillä. Mittausepävarmuus u_c lasketaan yhdistämällä epävarmuustekijät u_1 kaavalla 19.

$$u_c = \sqrt{\sum u_1^2} \quad (19)$$

Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä laajennettuna mittausepävarmuutena (U), jossa yhdistetty mittausepävarmuus on kerrottu peittävyyskertoimella k . Useimmiten $k = 2$ joka vastaa 95 % luottamustasoa. Laajennettu mittausepävarmuus U lasketaan kaavalla 20.

$$U = k * u_c \quad (20)$$

Mittausepävarmuus voidaan ilmoittaa joko absoluuttisena (tuloksen mittausyksikössä) tai suhteellisena (%) mittausepävarmuutena. Etenkin pienille pitoisuuksille on usein tarkoituksenmukaisempaa arvioida absoluuttinen mittausepävarmuus. Mittausepävarmuutta arvioitaessa tulee ottaa huomioon kaikki ne tekijät, joilla voi olla vaikutusta mittaustulokseen. Mittausepävarmuus voidaan arvioida satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen perusteella.

Yhdistämällä satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe saadaan yhdistetty mittausepävarmuus u_c . (Mäkinen ym. 1996; Magnusson ym. 2017.)

4.2.6 Menetelmävertailu

Verifioidulla menetelmällä analysoituja tuloksia voidaan tarvittaessa verrata toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin. Tämä on tarpeellista mm. vaihdettaessa menetelmää tai mittalaitetta. Menetelmävertailussa voidaan käyttää erilaisia tilastollisia testejä arvioitaessa eroavatko kahden eri menetelmän tulokset merkittävästi toisistaan. (Mäkinen ym. 1996.)

Yksi soveltuvista menetelmistä on tutkia t-testin avulla kahdella eri menetelmällä saatujen tulosten keskiarvojen yhtäpitävyyttä. Näytteet analysoidaan molemmilla menetelmillä ja tuloksista lasketaan tulosparien x_1 (menetelmä 1) ja x_2 (menetelmä 2) erotus d_i . Tuloksista lasketaan keskiarvo \bar{d} kaavalla 21 ja varianssi s_d^2 kaavalla 22.

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \quad (21)$$

$$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n - 1} \quad (22)$$

missä n = tulosparien lukumäärä

T-testin t-arvo lasketaan kaavalla 23.

$$t = \frac{\bar{d}}{\frac{\sqrt{s_d^2}}{\sqrt{n}}} = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (23)$$

Laskettua t-arvoa verrataan teoreettiseen taulukkoarvoon $t_{0,05(n-1)}$ (2-suuntainen testi, 5 % merkitsevyystaso). Jos laskettu arvo on teoreettista arvoa pienempi, eri menetelmillä saaduilla tuloksilla ei ole eroa 5 % merkitsevyystasolla. (Mäkinen ym. 1996.)

5 Kokeellinen osa

5.1 NexION 1000 ICP-MS –laitteisto

Käyttöön otettava ICP-MS–laitteisto on PerkinElmer NexION 1000 varustettuna Syngistix-ohjelmistolla. Näytteenvaihtajana on PerkinElmer S23, näytteesyötössä on High Throughput System, HTS. Taulukossa 3 on esitetty laitteiston tarkemmat tiedot.

Taulukko 3. NexION 1000 ICP-MS-laitteisto.

Laite	Merkki ja tyyppi	Valmistaja
Analysaattori	NexION 1000	Perkin-Elmer
Näytteenvaihtaja	HTS ja S23	Perkin-Elmer
Näytteenvaihtajan suojakaappi	ENC-560DC	Teledyne CETAC Technologies
Laitepöytä	ionBench BCH 190-NE58	ionBench
Lämmönvaihdin	H150-2100N	LabTech Srl
Vakuumpumppu	SOGEVAC SV40B	Leybold
Tietokone	Dell XE-3 PC	Dell Inc.
Ohjelmisto	Syngistix ICPMS V3.2	

HTS näytteesyöttöjärjestelmä koostuu 7-porttisesta venttiilistä, 4-kanavaisesta peristalttisesta pumpusta ja vakuumpumpusta, jotka mahdollistavat nopean näytteesyötön ja pesun näytteiden välillä. Näytettä syötettäessä näytesilmukka täytetään vakuumpumpun avulla samalla kun peristalttisella pumpulla syötetään kantajaliuosta ja sisäistä standardia sumuttimeen. Näytesilmukan täytyttyä venttiili kääntyy injektointiasentoon, jolloin kantajaliuos työntää näytteen ulos näytesilmukasta. Näyte sekoittuu sisäisen standardin kanssa ennen päätymistä sumuttimeen. Näytteesyötön letkut huuhdellaan huuhteluliuksella näytettä vielä analysoitaessa ja viimeiseksi huuhdellaan

näytesilmukka. Tämä mahdollistaa nopean näytteen analysointiajan näytteensyötön nopeuden vuoksi sekä säästämällä pesuihin käytettyä aikaa osan pesuista tapahtuessa jo näytettä analysoitaessa. (PerkinElmer 2020.)

Näytesilmukan tilavuus on 1 ml, peristalttisen pumpun letkut ovat sisähalkaisijaltaan 0,44 mm (näyteletku), 0,19 mm (sisäisen standardin letku) ja 1,30 mm (jäteletku).

Sumuttimena on konserttinen Meinhard- sumutin ja sumutinkammiona kvartsinen sykloninen sumutinkammio.

Plasmageneraattorina on PerkinElmerin patentoima RF-kela LumiCoil™ joka ei perinteisen kuparisen kelan tavoin vaadi erillistä jäähdytystä. Kartiojärjestelmä koostuu kolmesta kartiosta, näytekartiosta, skimmerkartiosta ja hyperskimmerkartiosta. Kartioiden jälkeen laitteessa on perinteisen linssijärjestelmän sijaan Quadrupole Ion Deflector, QID. QID kääntää kartioilta tulevan ionivirran 90° ohjaten tämän edelleen törmäyskammioon ja kvadrupoliin, kun taas fotonit ja neutraalit partikkelit poistuvat vakuumin kautta. Törmäyskammiossa käytetään törmäyskaasuna heliumia.

5.2 Laitteen sijoitus ja asennus

Laite sijoitettiin omaan laboratoriotilaan. Laittevalmistajan ohjeen mukaan (PerkinElmer 2019) huoneen lämpötilan tulisi olla 15-30 °C ja lämpötilan muutoksen korkeintaan 3 °C tunnissa optimilämpötilan ollessa 20 ±2 °C, joten tilaan asennettiin myös ilmalämpöpumppu tasaamaan laitteiston aiheuttamaa lämmönnousua. Laite sijoitettiin laitepöydälle, jossa on erillinen äänieristetty kaappi vakuumpumpulle. Näytteenvaihtajan suojakaapista on johdettu poistoilma kiinteistön ilmanvaihtoon. Laitteiston poistoilmajärjestelmällä ohjataan syntyneet kaasut ja höyryt kiinteistön ilmanvaihtoon. Erillinen jäähdytinlaitteisto sijoitettiin lattialle laitepöydän viereen. Argon-kaasulle tuotiin tilaan kaasulinjat jo olemassa olevalta Argon-kaasulinjastolta. Heliumpullo sijoitettiin laitteiston viereen seinätelineeseen.

Laitteiston asennuksen ja käyttöönottestauksen suoritti laitevalmistajan edustaja.

5.3 Laitteen viritys

Laiteelle suoritettiin kuukausittain tehtävä Detector Voltages –kalibrointi sekä dual detector-kalibrointi, jolla säädettiin detektorin pulssi- ja analogimittauksen lineaarisuus. Tämän jälkeen tehtiin päivittäinen suorituskyvyn tarkistus. Suorituskyvyn tarkistuksessa määritetään berylliumin, indiumin ja uraanin intensiteetit (cps), massaluvun 220 antama tausta (cps) sekä oksidien ja kaksoisvarautuneiden ionien taso (%) PerkinElmer Set Up-liuoksesta. Kriteereinä riittävälle suoritustasolle on Be9 >4500 cps, In115 >80000 cps, U238 >60000 cps sekä taustalle <3 cps. Oksiditaso määritetään CeO/Ce-suhteella, tason tulee olla alle 2,5 %. Kaksoisvarautuneiden ionien taso määritetään Ce⁺⁺/Ce-suhteella ja tason tulee olla alle 3 %. Jos asetettuja kriteereitä ei saavuteta, suoritetaan soihdun kohdistus ja sumuttimen kaasuvirtauksen optimointi. Sumuttimen kaasuvirtaus vaikuttaa sekä intensiteetteihin että muodostuneiden oksidien määrään. Kaasuvirtauksen suurentuessa sekä oksiditaso että intensiteetit kasvavat. Kaasuvirtausta säätämällä etsitään kohta, jossa oksiditaso on hyväksytyllä tasolla mutta intensiteetit vielä riittävän suuria. Tyypillisesti sumuttimen kaasuvirtaus on tasolla 0,90–1 l/min. Sekä soihdun kohdistukselle että sumuttimen kaasuvirtauksen optimoinnille oli ohjelmistossa omat valmiit menetit, mutta sumuttimen kaasuvirtauksen säädössä käytettyä metodologiaa muutettiin madaltamalla kaasuvirtauksen testauksen lähtövirtausta, jolloin säätö onnistui myös kaasuvirtauksen optimin ollessa matalammalla tasolla. Virtauksen säätöalue on 0,85–1,05 l/min.

Laitteen plasmakaasun ja apukaasun (auxiliary gas) virtaus sekä RF-Teho pysyvät vakiona. Plasmakaasun virtaus on 15 l/min, apukaasun virtaus 1,2 l/min ja RF-teho on 1600.

5.4 Menetelmän optimointi

Optimoitava menetelmä on tarkoitettu kirkkaille luonnon-, talous- ja prosessivesille. Laitteen ohjelmistosta löytyy valmiiksi luotuja menetelmiä ja näistä valittiin optimoitavan menetelmän pohjaksi standardeihin SFS-EN ISO-17294–1:2006 ja 17294–2:2016 perustuva menetelmä. Menetelmässä oli valmiiksi asetettu laiteparametrejä kuten plasmakaasun ja apukaasun virtaus sekä RF teho. Osa parametreista, kuten sumutinkaasun virtaus säädettiin päivittäisillä ja kuukausittaisilla laitteen virityksillä. Menetelmässä on mittaustapana peak-jump skannaus kolmella mittauspisteellä ja mittaustulos lasketaan kolmen replikaatin keskiarvona.

Menetelmä tulee optimoida halutuille näytematriiseille ja analyyteille erikseen. Menetelmässä analysoitaville metalleille valittiin soveltuvien isotooppien massaluvut. Optimoitavia laitteen parametrejä olivat törmäyskaasuna käytettävän heliumkaasun virtaus ja integrointiajat (pyyhkäisy ja dwell time). Näytteensyötön ajoitus ja pesuaika optimoitiin sekä valittiin käytettävä pesuliuos. Menetelmän metalleille valittiin soveltuvat sisäiset standardit sekä valittiin kalibroitimenettely ja laadunvarmistusnäytteinä käytetyt kontrolliliuokset.

5.4.1 Optimoinnissa käytetyt reagenssit ja näytteet

Menetelmän optimoinnissa referenssinäytteenä käytettiin Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) järjestämän laboratorioden välisen pätevyyskokeen MET 22/05 vertailunäytteitä, joiden näytematriisina olivat synteettinen näyte, talousvesinäyte ja luonnonvesinäyte. Optimoinnissa käytettiin myös Agilent 7700x ICP-MS-laitteella akkreditoituilla menetelmillä analysoituja vesinäytteitä sekä sertifioituista standardeista valmistettuja laadunvarmistusnäytteitä. Vesinäytteet oli kestäväoity lisäämällä 100 ml:aan näytettä 2 ml väkevää typpihappoa.

Kaikki optimoinnissa käytetyt reagenssit olivat ultra-pure tasoisia metallianalytiikkaan soveltuvia reagensseja ja liuosten valmistukseen käytettiin milli-Q-vettä. Käytettävien liuosten happotausta oli 2 % (v/v) HNO₃. Sekä nollaliuoksena että kantajaliuoksena oli 2 % (v/v) HNO₃.

5.4.2 Menetelmän metallit

Menetelmän analyyttien isotooppien massaluvuiksi valittiin Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmässä käytössä olevat massaluvut. On kuitenkin suositeltavaa määrittää myös metallin toinen mahdollinen isotooppi, jolloin toista massalukua käytetään kontrolloimaan mahdollisia häiriöitä. Menetelmän analyytit ja massaluvut on esitetty taulukossa 4, sulkeissa oleva massaluku on vertailuun käytettävä massaluku.

Taulukko 4. Optimoitavan menetelmän metallit ja massaluvut.

Massaluku	Metalli	Massaluku	Metalli
7	Li, Litium	63 (65)	Cu, Kupari
9	Be, Beryllium	66	Zn, Sinkki
11	B, Boori	75	As, Arseeni
23	Na, Natrium	78 (82)	Se, Seleeni
24	Mg, Magnesium	88	Sr, Strontium
27	Al, Alumiini	95	Mo, Molybdeeni
39	K, Kalium	107	Ag, Hopea
43 (42,44)	Ca, Kalsium	111 (114)	Cd, Kadmium
47	Ti, Titaani	121	Sb, Antimoni
51	V, Vanadiini	137	Ba, Barium
52 (53)	Cr, Kromi	205	Tl, Tallium
55	Mn, Mangaani	208	Pb, Lyijy
57 (54)	Fe, Rauta	(206+207+208)	
59	Co, Koboltti	209	Bi, Vismutti
60 (62)	Ni, Nikkeli	238	U, Uraani

Esimerkiksi kalsium aiheuttaa suurina pitoisuuksina häiriötä raudan isotooppiin 57 mutta ei isotooppiin 54. Vertaamalla näiden pitoisuuksia keskenään voidaan tunnistaa kalsiumin aiheuttama häiriö näytteessä ja tarvittaessa laimentaa näyte häiriön pienentämiseksi tai määrittää rauta ICP-OES-laitteen akkreditoidulla menetelmällä.

5.4.3 Pesujen ja näytteen syötön optimointi

Pesuaikojen säädössä määritettiin HTS:n pumpun kierrosnopeus, näyteneulan pesuaika ja näytesilmukan pesuaika. Näiden säädössä rajoittavana tekijänä oli pesuliuoksen kulutus, jolloin pesuaikojen pidentyessä pesuliuoksen kulutus kasvoi liian suureksi. Pesun tehokkuutta testattiin määrittämällä standardi, joka sisälsi 1000 µg/l analyyttejä ja mittaamalla nollanäyte tämän jälkeen.

Pesuliuoksena testattiin aluksi 2 % (v/v) HNO₃-liuosta. Varsinkin boori aiheutti kertymisilmiötä, jota ei saatu poistettua pelkällä typpihappoa sisältävällä pesuliuoksella. Pesuliuoksella huuhdellaan vain näyteneula ja näyteluoppi eikä se päädy itse analysaattorille asti, joten myös suolahappoa sisältävää pesuliuosta testattiin. Suolahapon puhdistusteho on typpihappoa parempi, mutta se voi aiheuttaa spektraalisia häiriötä etenkin arseenille ja vanadiinille. Suolahappoa sisältävän pesuliuoksen ei kuitenkaan havaittu häiritsevän arseenin ja vanadiinin määrittystä, joten paremman pesutehon vuoksi pesuliuokseksi valittiin 2 % (v/v) HNO₃/0,5 % (v/v) HCl- liuos.

Näytesilmukan liian lyhyt täyttymisaika näytti kerryttävän pieniä ilmakuplia näytesilmukkaan ja aiheutti epätasaisuutta näytteen sumutukseen, joten näytesilmukan täyttymisaika optimoitiin erikseen. Lisäksi optimoitiin mittauksen viiveaika ja peristalttisen pumpun pyörimisnopeus. Näiden optimoinnissa kriteerinä pidettiin näytteen replikaattien suhteellisen keskihajonnan (RSD %) pysyminen alle 2 %:n mitattaessa suurempia pitoisuuksia.

Laitevalmistajan manuaalin mukaan sumutinkammio ja soihtu pestään ajon jälkeen syöttämällä ensin 2 % typpihappoliuosta ja lopuksi Milli-Q-vettä ja tarvittaessa liottamalla niitä 10 % kuningasvesiliuoksessa. Optimointiajajojen

aikana kuitenkin huomattiin, että sumutinkammio ja soihtu on pestävä jokaisen ajon jälkeen kuningasvesiliuoksessa. Näytekartiot pestään vain tarvittaessa 1 % HNO₃/1 % HCl -liuoksessa. Kartiot tulee tasapainottaa pesun jälkeen, ja tasapainotukseen testattiin eri menetelmiä. Toimivaksi menetelmäksi todettiin 2 % typpihappotaustalla olevan hanaveden syöttö laitteeseen n. 30 minuutin ajan laitteen käynnistyksen jälkeen. Tällä menetelmällä sisäisten standardien taso pysyi vakaana heti ajon alusta lähtien.

5.4.4 Kalibrointi- ja kontrolliliuokset

Menetelmän optimointi aloitettiin testaamalla menetelmää Agilent 7700x ICP-MS-laitteen kirkkaille vesille tarkoitetun menetelmän kalibrointi- ja kontrolliliuoksilla. Ajossa käytettiin sekä standardimoodia, jossa ei ole käytössä törmäyskammion kaasua, sekä heliummoodia, jossa törmäyskammiossa on kaasuna helium. Kalibrointiliuosten pitoisuudet olivat nollaliuoksen lisäksi kalsiumilla, kaliumilla, magnesiumilla, natriumilla ja raudalla 1–10000 µg/l ja muilla analyyteillä 0,1–1000 µg/l. Kontrolliliuosten pitoisuudet olivat kalsiumilla, kaliumilla, magnesiumilla ja natriumilla 50–5000 µg/l, raudalla 5–5000 µg/l ja muilla 0,1–1000 µg/l. Kalibrointikuvaajissa havaittiin selkeä kaarevuus ja tämän todettiin johtuvan hyvin todennäköisesti epäonnistuneesta dual detector -kalibroinnista. Dual detector -kalibroinnissa oli käytetty PerkinElmerin omaa kalibrointiliuosta. Koska dual detector -kalibrointiliuoksen suositellaan sisältävän analysoitavat alkuaineet, valmistettiin uusi dual detector -liuos, joka sisälsi 200 µg/l kaikkia määritettäviä alkuaineita.

Dual detector -kalibrointi suoritettiin uudella liuoksella ja kalibrointikuvaajat olivat lineaariset kaikkien määritettävien alkuaineiden osalta.

Kalsiumin määrittämisessä saantoprosentti on ollut jo laboratorion vanhemmalla Agilent 7700x ICP-MS-laitteella liian alhainen. Ongelmaan ei ole kuitenkaan perehdytty koska kalsium määritetään akkreditoidulla ICP-OES-menetelmällä eikä tarvetta ICP-MS-menetelmälle ole sen vuoksi ollut. Koska sama ongelma esiintyi myös NexION 1000 ICP-MS-laitteella, syytä kalsiumin liian alhaiseen

saantoprosenttiin lähdettiin selvittämään. Suurimman pitoisuuden kontrolli- ja standardiliuos määritettiin ensin ICP-OES-menetelmällä pitoisuuksien varmistamiseksi. Tulokset olivat ICP-OES:lla määritettäessä oikeelliset, joten liuoksissa itsessään ei ollut virhettä. ICP-MS-määrittystä varten luotiin oma Ca-metodi, jossa kalibrintiliuos valmistettiin yksittäisestä Ca-liuoksesta. Kalibroinnin pitoisuusalue oli 0–10000 µg/l ja käytettävät isotoopit olivat ⁴³Ca ja ⁴⁴Ca. Tätä kalibrintikäyrää vasten määritettiin erikseen jokainen kontrolli- ja kalibrintiliuoksissa käytetty reagenssi. Reagensseista valmistettiin laimennokset, joiden Ca-pitoisuus oli 1000 µg/l. Lisäksi määritettiin muutama vanhempi vertailukoenäyte, joiden oikea pitoisuus oli tiedossa.

Tuloksista huomattiin, että seosstandardeista tehtyjen liuosten tulokset poikkesivat oleellisesti teoreettisesta pitoisuudesta ja isotooppien välillä oli myös merkittävä ero. ⁴³Ca antoi n. 20 % liian korkean tuloksen, kun taas ⁴⁴Ca antoi vastaavasti n. 30 % liian pienen tuloksen. Geochem custom 1 liuoksessa (sisältää vain Al, Ca, Fe, Mg) eikä myöskään vertailukoenäytteissä ollut huomattavissa eroa isotooppien välillä. Vertailukoenäytteiden ja Geochem custom 1-liuoksen tulokset olivat molemmilla isotoopeilla yhteneväiset ilmoitetun pitoisuuden kanssa eron ollessa vain noin 2–4 % ⁴³Ca:lla ja 3–6 % ⁴⁴Ca:lla. Tuloksista voidaan päätellä, että seosstandardeissa on jokin tekijä, joka aiheuttaa ICP-MS:lla häiriötä kalsiumin määrittämisessä. Strontiumin kaksoisvarautuneet ionit aiheuttavat häiriötä kalsiumin määrittämiseen ja törmäyskaasun käyttö saattaa pahentaa häiriötä, joten seosstandardeissa oleva strontium saattaa olla yksi häiriön lähde. Kaksoisvarautuneiden ionien taso on kuitenkin laitteella niin alhainen, ettei se täysin selitä häiriön suuruutta. Häiriötä ei saatu yksilöityä opinnäytetyön puitteissa ja kalsium päätettiin jättää tässä vaiheessa menetelmänkehityksestä pois. Myös kalium, natrium ja magnesium määritetään pääasiassa akkreditoidulla ICP-OES-menetelmällä ja näiden sekä kalsiumin pitoisuudet ovat huomattavan paljon suurempia muiden alkuaineiden pitoisuuksiin verrattuna, joten näille analyyteille päätettiin myöhemmin luoda oma metodi, jolloin mitta-alue voidaan säätää sopivammaksi.

Kalibrointistandardien liuosten pitoisuuksia muutettiin siten että raudan pitoisuus oli 1–10000 µg/l ja muiden alkuaineiden pitoisuudet 0,05–500 µg/l. Samoin kalibrointistandardien määrää lisättiin, jolloin pitoisuustasoja oli seitsemän painottuen pienille pitoisuuksille. Kalibrointisuoran korkeimman pitoisuuden laskemisella saatiin parempi tarkkuus pienemmille lähellä määritysrajaa oleville pitoisuuksille.

Erityisesti raudan määrittämisessä huomattiin kuitenkin virhettä kaliumin, kalsiumin, magnesiumin ja natriumin puuttuessa kalibrointistandardeista. Kaikkia kyseisiä alkuaineita löytyy kuitenkin sekä näytematriisista että kontrolliliuoksista. Kalsium häiritsee raudan määrittämistä ja raudan tulokset olivat sekä kontrolliliuoksissa että vertailukokeen näytteissä liian suuria. Koska kalibrointistandardien matriisiin tulisi vastata mahdollisimman hyvin näytematriiseja, lisättiin kalibrointistandardeihin kaliumin, kalsiumin, magnesiumin ja natriumin lisäksi myös rikki ja pii. Näiden pitoisuudet suurimmassa kalibrointistandardissa valikoituivat talousveden keskimääräisten pitoisuuksien mukaan. Näiden lisäysten jälkeen raudan tulokset vastasivat oikeita pitoisuuksia. Lopulliset kontrolliliuosten pitoisuudet on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Kalibrointiliuosten pitoisuudet.

Analyytti	std 7	std 6	std 5	std 4	std 3	std 2	std 1
Fe	10000	2000	200	20	10	2	1
Muut	500	100	10	1	0,5	0,1	0,05

Agilent 7700x ICP-MS-laitteessa käytettävissä kontrolliliuoksissa oli mukana myös skandium, mutta koska tämä haluttiin yhdeksi mahdolliseksi sisäiseksi standardiksi, kontrolliliuosten valmistusta muutettiin. Kontrolliliuosten pitoisuudet valittiin siten että ne kattoivat tasaisesti määritettävän pitoisuusalueen. Kontrolliliuosten pitoisuuden on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Kontrolliliuosten pitoisuudet.

Analyytti	MS1_PE	MS2_PE	MS3_PE	MS4_PE
Fe	5000	500	50	5
Al		500	50	5
Mo		210	21	2,1
Bi, U		100	10	1
Li, Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb	100	10	1	0,1

5.4.5 Integrointiajat ja heliumkaasun virtaus

Metodin integrointiaikoja optimoidessa tulee huomioida tulosten vaatiman tason lisäksi yksittäisen näytteen analysointiaika. Analysointiaika on pyrittävä pitämään mahdollisimman lyhyenä sekä kustannusten että suurien näytemäärien takia, joten integrointiajaksi ei voida valita aina herkkyuden kannalta kaikkein optimaalisinta aikaa. Integrointiajan pidentäminen parantaa yleensä laitteen herkkyyttä, jolloin päästään parempaan tarkkuuteen ja matalampiin toteamisrajoihin. Pyyhkäisyjen (engl. sweeps) määrä vaikuttaa huomattavan paljon näytteen analysointiaikaan, jolloin esimerkiksi 20 pyyhkäisyä kestää 3 min 30 s, kun taas pyyhkäisyjen nosto jo 30:een kasvattaa analysointiajan 5 minuuttiin. Integrointiajaksi onkin löydettävä aika, jolloin herkkyys on vielä riittävällä tasolla analysointiajan pysyessä vielä rutiinianalytiikan kannalta järkevällä tasolla.

Analyyttien signaalitasojen tulisi olla alle 2 miljoonaa cps, tämän ylittävät signaalitasot voivat aiheuttaa detektorissa ongelmia kuten ennen aikaista

detektorin hiipumista (Granqvist, N., laitekoulutus 21.3.2022). Tämän vuoksi metodissa päädyttiin käyttämään vain heliummoodia. Esimerkiksi standardimoodissa alumiinin standardin 500 µg/l signaalitaso oli n. 35 milj. cps kun taas helium-moodissa signaalitaso oli n 20000 cps. Koska 1 ml näytesilmukalla on mahdollista käyttää ajossa vain kahta eri moodia, standardimoodin poisjättäminen mahdollisti myös kahden eri heliumvirtauksen käytön metodissa.

Pyyhkäisymääriä testattiin 15–30 pyyhkäisyn välillä ja tuloksista verrattiin eri pyyhkäisymäärien intensiteettejä ja kontrollinäytteen replikaattien hajontaa (RSD %). Esimerkiksi korkean ionisaatiopotentiaalin vuoksi huonommin ionisoituvalla arseenilla pienimmän standardiliuoksen intensiteetti oli 20 pyyhkäisyllä 24,8 cps ja 25 pyyhkäisyllä 28,0 cps. Pyyhkäisymääräksi valittiin taso, jolla intensiteetit olivat riittävän suuria mutta RSD % pysyi vielä matalana.

Viipymäaika (dwell-time) on säädettävissä jokaiselle analyytille erikseen. Viipymäaika kasvatettiin niillä analyteilla joiden intensiteettitaso oli matalampi herkkyuden lisäämiseksi. Viipymäaika oli 30–100 ms, esimerkiksi hopean viipymäajaksi säädettiin 30 ms kun taas arseenilla viipymäaika oli 100 ms. Myös viipymäajan säätämisessä seurattiin kontrolliliuosten RSD %-tasoa suhteessa viipymäaikaan.

Heliumvirtauksen säädössä testattiin useita eri virtausnopeuksia ja metodiin valittiin kaksi eri virtausnopeutta perustuen intensiteettitasoihin, replikaattien hajontaan sekä kontrolliliuoksista ja vertailunäytteistä saatuihin tuloksiin. Koska laitteen viritys vaikuttaa ajo-olosuhteisiin ja intensiteetteihin, heliumkaasun virtauksen optimointi pyrittiin suorittamaan siten että samassa ajossa analysoitiin analyyttejä kahdella eri heliumin virtausnopeudella. Tällöin verrattaessa intensiteettejä laitteen ajo-olosuhteet pysyivät samoina ja erot intensiteeteissä johtuivat nimenomaan heliumkaasun virtauksesta. Esimerkiksi verrattaessa alumiinin intensiteettejä ja replikaattien intensiteettien hajontaa, virtauksella 4,8 ja 5,0 l/min, kontrollin MS2_PE (500 µg/l) intensiteetit olivat suuremmalla virtauksella pienemmät mutta replikaattien intensiteettien hajonta oli pienempää. Lisäksi kontrollinäytteen tulos oli suuremmalla virtauksella

lähempänä teoreettista pitoisuutta. Vertailunäytteen tuloksissa ei myöskään ollut merkittävää eroa esimerkin kahdella eri virtausnopeudella, joten replikaattien intensiteetin ja kontrollinäytteen tuloksen perusteella heliumkaasun virtausnopeudeksi valittiin tässä vaiheessa 5,0 ml/l.

Seleenille ei saatu testatuilla integrointiajoilla ja heliumkaasun virtauksella riittävän suuria intensiteettejä, vasta pitoisuustasolla 0,5 µg/l intensiteetti erosi havaittavasti nollatason intensiteetistä. Verrattaessa mm. arseeniin, jonka intensiteettitasot olivat myös alhaisia, seleenillä nollanäytteen ja standardin 0,1 µg/l intensiteetit olivat samansuuruiset (18,2 ja 19,0 cps) kun taas arseenilla eroa oli jo selvästi (1,8 ja 31,7 cps). Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmässä pyyhkäisyjen määrä on 100, ja tämä selittää osaltaan seleenin paremmat analyysitulokset. Ajoaika kyseisellä menetelmällä on kuitenkin pyyhkäisyjen määrän takia n. 8 minuuttia näytettä kohden.

5.4.6 Sisäisen standardin valinta

Sisäisen standardin liuos sisälsi alkuaineet lutetium (Lu), renium (Re), rhodium (Rh), skandium (Sc) ja germanium (Ge). Näitä alkuaineita ei normaalisti esiinny analysoitavassa näytematriisissa, joten ne soveltuvat hyvin käytettäväksi sisäisenä standardina. Sisäisen standardin liuoksen pitoisuus säädettiin siten, että intensiteetit olivat n. 100000 cps. Kullekin analyysille valittiin sopivin sisäinen standardi ensisijaisesti massaluvun ja ensimmäisen ionisaatiopotentiaalin perusteella. Sisäisen standardin valinnassa verrattiin myös pätevyyskokeen vertailunäytteistä sekä kontrollinäytteistä saatuja tuloksia teoreettiseen pitoisuuteen, koska näytematriisilla voi olla huomattavakin vaikutus sisäisen standardin käyttäytymiseen ja sisäistä standardia vasten laskettuun tulokseen. Esimerkiksi alumiinilla ionisaatiopotentiaalin perusteella lutetium on soveltuvim sisäinen standardi, mutta massaluku poikkeaa huomattavasti alumiinista ja massaluvun perusteella skandium olisi soveltuvampi. Verrattaessa kontrollinäytteen ja pätevyyskokeen luonnonvesinäytteen tulosta, kontrollinäyte antoi paremman tuloksen laskettaessa tulokset käyttäen skandiumia sisäisenä standardina, joskin ero oli

pieni saantoprosentin ollessa skandiumilla 1,4 % ja lutetiumilla 3,8 %. Luonnonvesinäytteellä kuitenkin lutetiumilla päästiin parempaan saantoprosenttiin, -0,7 %, kun taas skandiumilla saanto oli jo 7,5 % pienempi vertailuarvosta.

5.5 Menetelmän verifiointi

5.5.1 Verifiointisuunnitelma

Verifiointisuunnitelma laadittiin laboratorion sisäisen ohjeen mukaisesti (Paloheimo 2021b). Suunnitelmasta ilmeni verifioitava menetelmä ja verifiointin kohteena oleva laitteisto ja periaate, verifiointin tarkoitus, menetelmäviittaus ja verifioitavat ominaisuudet. Verifiointisuunnitelmaa täydennettiin verifiointin edetessä. Verifiointisuunnitelma on esitetty liitteessä 1.

5.5.2 Verifiointinissa käytetyt näytteet ja reagenssit

Verifiointia varten koottiin yhteensä 55 Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmällä analysoitua vesinäytettä. Vesinäytteet olivat talous- ja kaivosvesiä, luonnonvesiä ja prosessivesiä. Vesinäytteet oli esikäsitelty laboratorioon saapumisen jälkeen lisäämällä 100 ml:aan näytettä 2 ml väkevää typpihappoa. Liukoisten alkuaineiden määrittystä varten näytteet suodatettiin 0,45 mm ruiskusuodattimella ennen kestävöintiä. Luonnonvesinäytteet sisältävät useimmiten sameutta tai kiintoainesta ja näytteet analysoidaan tällöin mikroaaltoavusteisen typpihappohajoituksen jälkeen suuremman typpihappotaustan vuoksi eri menetelmällä. Jotta kirkkaiden näytteiden menetelmän verifiointiin saatiin riittävästi myös luonnonvesinäytteitä, näytteet suodatettiin kestävöinnin jälkeen jäljelle jääneen sameuden ja kiintoaineen poistamiseksi. Nollanäytteenä käytettiin 2 % (v/v) HNO₃-liuosta.

Verifiointinissa käytettiin myös kolmen Suomen ympäristökeskuksen järjestämän pätevyyskokeen näytteitä referenssimateriaalina. Näytematriisina

pätevyyskokeissa olivat synteettinen näyte, talousvesi, pohjavesi, luonnonvesi ja jätevesi. Jätevesinäytteet olivat kirkkaita, joten ne soveltuivat määritettäväksi verifioitavalla menetelmällä. Alumiinin pätevyyskokeen MET 05-22 vertailunäytteen G2M tulos poikkesi oleellisesti menetelmän optimointivaiheesta saaduista tuloksista. Optimoinnin loppuvaiheesta tulos oli kuitenkin hyväksyttävä Z-arvon perusteella. Verifiointia varten oli tilattu uusi G2M vertailunäyte, ja tämän näytteen alumiinipitoisuus oli myös Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmällä sekä akkreditoidulla ICP-OES-menetelmällä analysoitaessa pitoisuudeltaan yhtenevä NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmän kanssa. Uudessa vertailunäytepullossa epäiltiin tulosten perusteella olevan alumiinikontaminaatio eikä tuloksia käytetty systemaattisen virheen ja uusittavuuden arvioinneissa.

Kalibrintistandardit, kontrollinäytteet, sisäinen standardi ja dual detector -kalibrintiliuos valmistettiin ultra pure tasoisista metallianalytiikkaan soveltuvista kaupallisista sertifioiduista seos- ja yksittäisstandardiliuoksista. Käytetyt reagenssit on esitetty taulukossa 7. Liuosten valmistukseen käytettiin MilliQ-vettä ja happotaustana kaikissa liuoksissa oli 2 % (v/v) HNO₃. Pesuliuoksena oli 2 % HNO₃/0,5 % HCl (v/v) -liuos ja kantajaliuoksena 2 % (v/v) HNO₃-liuos. Käytetyt kaasut olivat Argon N50 99,999 % ja Helium.

Kalibrointi suoritettiin jokaisen analyysisarjan alussa ja nollanäyte ja kontrolliliuokset MS1_PE-MS4_PE määritettiin jokaisen analyysisarjan alussa ja lopussa sekä n. 15 näytteen välein.

Taulukko 7. Verifioidussa käytetyt reagenssit.

Hapot	Typpihappo, väk. HNO ₃ , Romil
	Suolahappo, väk HCl, Romil
Kalibrointistandardit	Certified Reference Material, CPA Chem RM077410L1. Seosstandardi
	K, Ca, Mg, Na, Fe, Si, S, yksittäisliuokset, PerkinElmer, 1000 mg/l (2 % HNO ₃),
	S, PerkinElmer, 10000 mg/l (2 % HNO ₃),
Kontrolliliuokset	Quality Control Standard 21, PerkinElmer N9300281, seosstandardi
	Quality Control Standard 7A, PerkinElmer N9300280, seosstandardi
	STD Geochem Custom 1, PerkinElmer N9307113, seosstandardi
	STD Geochem Custom 2, PerkinElmer N9307114, seosstandardi
	U, PerkinElmer, 1000 mg/l (2 % HNO ₃)
Referenssinäytteet	SYKE MET 05-22: A1M, G2M, N3M
	SYKE DW 09-22: A1Fe, D2Fe, G3Fe
	SYKE MET 12-22: A1M, TN3, V4M
Sisäinen standardi	Astasol Mix, seosstandardi
	Ge, Merck, 1000 mg/l
	Sc, Merck, 1000 mg/l
Dual Detector kalibrointiliuos	Multi-element Calibration Standard 3, PerkinElmer N9300233, seosstandardi
	Multi-element Calibration Standard 5, PerkinElmer N9300235, seosstandardi
	Sb, PerkinElmer, 1000 mg/l (5 % HNO ₃)
Setup-liuos	NexION Setuop solution, PerkinElmer N8145051

5.5.3 Verifioinnin parametrit

Verifioitavat parametrit ovat lineaarinen mittausalue, toteamis- ja määrittärajat ja oikeellisuus (systemaattinen virhe) sekä toistotarkkuutta kuvaavat uusittavuus ja toistettavuus (satunnaisvirhe). Menetelmän mittausepävarmuudet arvioitiin ja menetelmävertailussa verrattiin NexION 1000 ICP-MS laitteen ja Agilent 7700x ICP-MS laitteen menetelmien tuloksia toisiinsa.

Lineaarinen mittausalue

Laitteen ohjelmisto laatii kalibrointikuvaajan ja residuaalikuvaajan sekä laskee korrelaatiokertoimen jokaiselle analyysille. Koska ohjelmisto laatii kalibrointikuvaajan nettointensiteettien perusteella, ei katsottu aiheelliseksi laatia erikseen kalibrointikuvaajia, jolloin olisi käytetty raakaintensiteettejä. Nettointensiteeteissä on huomioitu sisäisen standardin korjaus, kun taas raakaintensiteeteissä korjausta ei ole käytetty. Lineaarisuus tarkistettiin jokaisen kalibroinnin jälkeen ja tarvittaessa suoritettiin uudelleenkalibrointi. Mikäli kalibrointikuvaajan korrelaatiokerroin oli vähintään 0,999, kalibrointia pidettiin hyväksyttävänä laboratorion ohjeistuksen mukaan.

Toteamis- ja määrittäraja

Toteamis- ja määrittärajat arvioitiin analysoimalla nollanäytteitä kymmenessä eri analyysisarjassa yhteensä 73 kappaletta. Tuloksista poistettiin selkeät outlier-tulokset. Tuloksista laskettiin keskihajonnan s perusteella toteamis- ja määrittärajat. Toteamisrajaksi arvioitiin $3 \times s$ ja määrittärajaksi $9 \times s$. Lopullinen määrittäraja arvioitiin pyöristämällä laskennallinen määrittäraja ylöspäin.

Oikeellisuus

Menetelmän oikeellisuudella voidaan arvioida systemaattista virhettä. Systemaattinen virhe arvioitiin analysoimalla referenssinäytteinä

pätevyyskokeiden SYKE MET 05-22, SYKE DW 09-22 ja SYKE MET 12-22 vertailunäytteet. Tuloksista laskettiin kaavalla 1 suhteellinen ero d_r (%) ja edelleen suhteellisten erojen keskiarvo \bar{d}_r (%) joka kuvastaa systemaattista virhettä. Systemaattisen virheen merkitsevyyttä testattiin t-testillä kaavoilla 2 ja 3.

Menetelmän oikeellisuutta arvioitiin myös saantokokeella. Koska kaikki analyytit eivät olleet vertailukokeiden näytematriiseissa mukana, näiden osalta systemaattinen virhe arvioitiin saantokokeen perusteella. Saantokokeessa näytteenä oli hanavesi sekä liukoinen prosessivesi. Saantokoe suoritettiin lisäämällä sekä hanaveteen että liukoiseen näytteeseen standardiliuosta siten että analyytin lisäykset olivat 1 µg ja 10 µg, raudalla 20 µg ja 200 µg. Lisäysnäytteistä tehtiin 15 rinnakkaismäärittystä ja lisäksi määritettiin näytteet ilman standardilisäystä. Saantokokeen tuloksista laskettiin saanto $R\%$ kaavalla 4.

Menetelmän oikeellisuutta arvioitiin myös tunnetun pitoisuuden omaavilla kontrollinäytteillä MS1_PE, MS1_PE, MS_3PE ja MS4_PE. Tuloksista rajattiin pois mahdolliset selkeästi poikkeavat tulokset. Tuloksista laskettiin kontrollinäytteiden tulosten keskiarvo ja keskihajonta sekä suhteellisten erojen keskiarvo \bar{d}_r (%) kaavalla 1 (laskennassa käytettiin tulosten keskiarvoa). Uraanin kontrolliliuoksen pitoisuudet muutettiin verifiointin loppuvaiheessa mittausalueen muutoksen jälkeen. Pienimmän kontrolliliuoksen MS4_PE pitoisuudeksi muutettiin 0,1 µg/l aikaisemman 1 µg/l sijaan ja MS3_PE uusi pitoisuus oli 1 µg/l ja MS2_PE 10 µg/l. Systemaattinen virhe voitaisiin määrittää myös kontrollinäytteiden perusteella, mutta koska kontrollinäytteillä ei voida arvioida näytteen matriisista johtuvaa virhettä voisi tulos olla liian optimistinen.

Uusittavuus

Menetelmän uusittavuutta arvioitiin analysoimalla pätevyyskokeiden SYKE MET 05-22, SYKE DW 09-22 ja SYKE MET 12-22 vertailunäytteet. Tuloksista laskettiin Z-arvo kaavalla 18.

Toistettavuus ja satunnaisvirhe

Menetelmän satunnaisvirhe arvioitiin määrittämällä näytteitä rinnakkaisina yhteensä kuudessa eri ajossa. Näytteinä oli talous- ja kaivovesiä, luonnonvesiä ja prosessivesiä sekä pätevyyskokeiden SYKE MET 05-22, SYKE DW 09-22 ja SYKE MET 12-22 vertailunäytteet. Tulospareja oli yhteensä 91 kpl. Joidenkin analyyttien osalta tulosjoukosta ei löytynyt riittävän monesta näytteestä analyyttiä jotta laskennan olisi voinut luotettavasti suorittaa. Niissä tapauksissa laskentaan otettiin mukaan myös rinnakkaisina määritettyjä kontrollinäytteitä. Tuloksista piirrettiin kuvaaja, jossa esitettiin suhteelliset erotukset rinnakkaismääritysten keskiarvon funktiona (kuva 7). Kuvaajasta voidaan visuaalisesti päätellä vaikuttaako pitoisuus suhteelliseen erotukseen, jolloin tulokset jaotellaan pitoisuustason mukaan. Tuloksista piirrettiin myös kuvaaja, jossa esitettiin absoluuttinen ero $\mu\text{g/l}$ rinnakkaismäärittelyn keskiarvon funktiona (kuva 8). Kuvaajan perusteella arvioitiin pitoisuustaso, jonka alapuolelle jäävistä tuloksista laskettiin satunnaisvirhe absoluuttisena pitoisuutena. Rinnakkaismäärittelytulokset jaettiin pitoisuustason mukaan ja tuloksista laskettiin satunnaisvirhe kaavoilla 5–9 suuremmille pitoisuuksille. Absoluuttisena pitoisuutena ilmoitettava satunnaisvirhe arvioitiin laskemalla ensin kaavalla 5 tulosparien erotus ja edelleen tulosparien erotusten keskiarvo. Tulosparien hajonta (satunnaisvirhe) lasketaan jakamalla tulosparien erotusten keskiarvo luvulla 1,128.

Koska pitoisuustaso, jonka mukaan tulokset jaoteltiin, oli arvioitu kuvaajasta visuaalisesti, pitoisuustason paikkansapitävyys varmistettiin laskennallisesti laboratorion sisäisen toimintaohjeen (Paloheimo 2021a) mukaisesti tulosten jaottelun jälkeen. Rinnakkaismäärittelytuloksille laskettiin toimintaraja TR kaavalla 28. Pienistä pitoisuuksista laskettiin tilastollisin menetelmin absoluuttinen raja (R_{abs}) kaavalla 29. Pitoisuus, jonka alle jääviin tuloksiin sovelletaan absoluuttista pitoisuutta, laskettiin laboratorion sisäisen toimintaohjeen (Paloheimo 2021a) mukaisesti absoluuttisen rajan suhteellisenä osuutena toimintarajasta.

Menetelmän toistettavuudessa verrattiin sarjojen sisäistä ja sarjojen välistä toistettavuutta keskenään varianssianalyysin avulla. Näytteinä toistettavuusmäärittämisessä oli pätevyyskokeen SYKE MET 05-22 vertailukoenäytteet G2M ja N3M, talousvesinäyte, kaivosvesinäyte sekä suodatettu liukoinen näyte. Näytteet analysoitiin rinnakkaismäärittämisinä kuutena eri ajopäivänä. Tuloksista laskettiin MS-arvot ja varianssisuhde F kaavoilla 10–14 sekä suhteelliset hajonnat kaavoilla 15–17.

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus arvioitiin sekä absoluuttisena että suhteellisena mittausepävarmuutena. Mittausepävarmuus arvioitiin yhdistämällä satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe kaavalla 19. Laajennettu mittausepävarmuus laskettiin kaavalla 20 peittokertoimen k ollessa 2. Tämä vastaa 95 % luottamustasoa. Pitoisuustaso, jonka alle jääviin tuloksiin sovellettiin absoluuttista mittausepävarmuutta, laskettiin laboratorion sisäisen toimintaohjeen (Paloheimo 2021a) mukaan absoluuttisen rajan suhteellisena osuutena suhteellisesta mittausepävarmuudesta.

Menetelmävertailu

Menetelmävertailussa NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmällä analysoituja tuloksia verrattiin Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmällä analysoituihin tuloksiin. Agilent 7700x-laitteisto on kvadrupoli-ICP-MS-laite, jonka suurimpina eroina NexION 1000 ICP-MS-laitteeseen on ionioptiikassa käytetyt jännitteistetyt metallilevyt QID:n sijaan ja väliosa koostuu näyte- ja skimmerkarttiosta. Sumutinkammiona on Scott-tyypin sumutinkammio, joka jäähdytetään ulkoisesti 2 °C lämpötilaan.

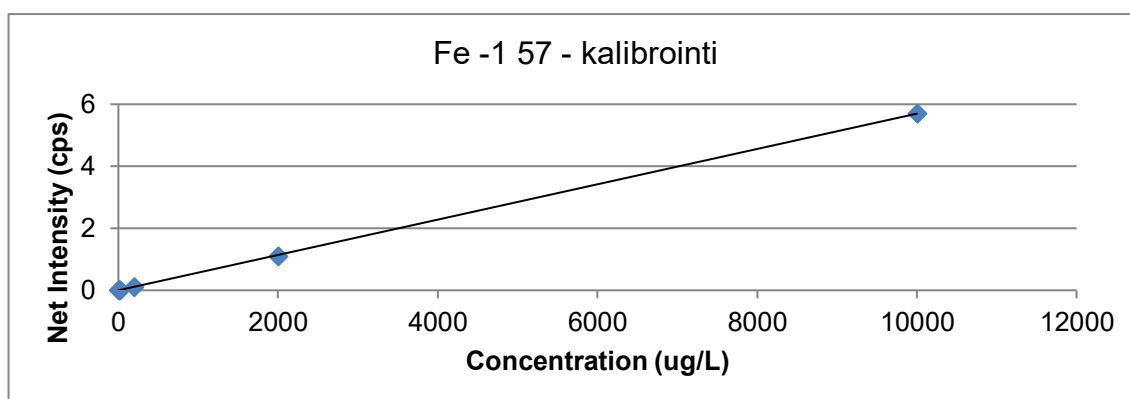
Menetelmävertailussa yhteensä 55 näytettä analysoitiin molemmilla laitteilla. Näytteinä oli talous- ja kaivosvesiä, luonnonvesiä ja prosessivesiä. Tulosten yhtäpitävyyttä arvioitiin t-testillä 5 % merkitsevyystasolla. Tulokset laskettiin

kaavoilla 21–23. Lisäksi tuloksista laadittiin kuvaaja, jossa esitettiin NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmän tulosten pitoisuudet Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän tulosten pitoisuuksien funktiona (kuva 9).

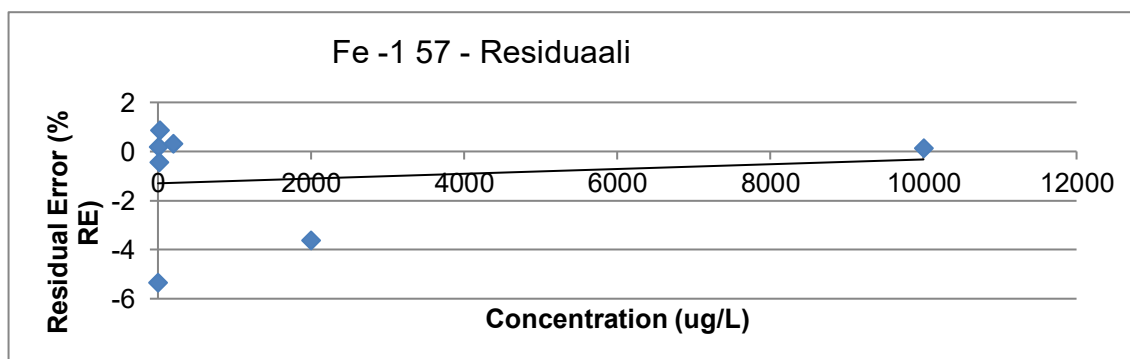
5.6 Verifiointin tulokset

Lineaarinen mittausalue

Menetelmän mittausalueen lineaarisuutta tarkasteltiin jokaisen analyysisarjan kalibroinnin jälkeen. Kuvaajista arvioitiin silmämääräisesti lineaarisuus ja residuaalikuvaaja. Kalibrintikuvaajien korrelaatiokertoimet olivat yli 0,999. Esimerkkinä on raudan kalibrintikuvaaja (kuva 5) sekä residuaalikuvaaja (kuva 6).



Kuva 5. Raudan kalibrintikuvaaja.



Kuva 6. Raudan residuaalikuvaaja.

Tarkasteltaessa verifiointin tuloksia huomattiin uraanin pienimmissä pitoisuuksissa poikkeamaa ensimmäisissä analyysisarjoissa. Todennäköisin syy tälle oli verifiointin alussa tehty dual detektorin kalibrointi. Dual detektorin uudelleenkalibroinnin jälkeen tulokset olivat taas oikeelliset myös pienillä pitoisuuksilla. Koska osa uraanin kalibrointistandardeista mitataan pulssipuolella ja osa analogipuolella, dual detektorin kalibrointi vaikuttaa tulokseen, jos pulssi- ja analogipuolet eivät ole lineaariset. Uraanin tulokset laskettiin uudelleen siten että kalibrointikuvaajan laatimiseen käytettiin vain niitä kalibrointistandardeja, joiden pitoisuus mitattiin pulssipuolella. Kalibrointikuvaajan lineaariseksi mittausalueeksi tuli tällöin 0–10 µg/l. Tulokset laskettiin uudelleen muutettua kalibrointikuvaajaa vasten. Koska uraanin pitoisuudet näytteissä ovat pääsääntöisesti alle 10 µg/l, mittausalue oli näytteille riittävä.

Toteamis- ja määrittäysraja

Määrittäysrajojen tavoitteeksi oli asetettu saavuttaa vähintään Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän määrittäysrajat sekä SYKE:n suositukset määrittäysrajoille. Toteamis- ja määrittäysrajojen laskennassa käytetyn nollanäytteen MS0_PE tulokset on esitetty liitteessä 2.

Boorin, seleenin, titaanin ja uraanin määrittäysrajoissa tavoitetta ei saavutettu verrattaessa määrittäysrajoja Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmään, muiden alkuaineiden osalta päästiin joko samaan tai alhaisempaan määrittäysrajaan. SYKE:n määrittäysrajasuositukseen päästiin kaikissa muissa alkuaineissa paitsi nikkelissä, seleenissä, sinkissä ja uraanissa. Arvioidut ilmoitetut määrittäysrajat, Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän määrittäysrajat sekä SYKE:n määrittäysrajasuositukset on esitetty taulukossa 8. Taulukossa on lihavoituna analyytit, joille on akkreditoitu Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmä. Taulukossa on merkittynä punaisella alkuaineet, joiden osalta tavoitetta ei saavutettu. Koska verifiointin kannalta määrittäysraja on oleellisempi tieto, ei toteamisrajan tuloksia esitetty taulukossa.

Taulukko 8. NexION 1000 ja Agilent 7700x määrittämissuoritukset sekä SYKE määrittämissuositukset.

Analyytti		NexION 1000		Agilent 7700x	SYKE
		laskennallinen määrittämissuoritus µg/l	pyöristetty määrittämissuoritus µg/l	päätetty määrittämissuoritus µg/l	suositus määrittämissuoritus µg/l
Hopea	Ag	0,012	0,05	0,2	0,05
Alumiini	Al	0,932	1	2	10
Arseni	As	0,034	0,05	0,1	0,1
Boori	B	6,46	7	5	
Barium	Ba	0,037	0,05	0,5	0,5
Beryllium	Be	0,047	0,05	0,02	
Vismutti	Bi	0,017	0,1	2	
Kadmium	Cd	0,009	0,01	0,01	0,01
Koboltti	Co	0,016	0,05	0,05	0,05
Kromi	Cr	0,036	0,05	0,05	0,05
Kupari	Cu	0,032	0,05	0,1	0,05
Rauta	Fe	0,381	0,5	2	10
Litium	Li	0,093	0,1	10	
Mangaani	Mn	0,022	0,05	1	10
Molybdeeni	Mo	0,012	0,05	0,2	0,1
Nikkeli	Ni	0,053	0,06	0,3	0,05
Lyijy	Pb	0,013	0,05	0,05	0,05
Antimoni	Sb	0,026	0,05	0,2	0,1
Seleen	Se	0,497	0,5	0,2	0,2
Strontium	Sr	0,040	0,05	0,5	
Titaani	Ti	0,210	0,25	0,1	
Tallium	Tl	0,006	0,05	1	
Uraani	U	0,014	0,02	0,01	0,01
Vanadiini	V	0,049	0,05	0,05	0,05
Sinkki	Zn	0,349	0,5	0,5	0,05

Boorin määrittämisessä Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän määrittämissä saavuttamista vaikeutti kertymisilmiöstä johtuva tason ison vaihtelu. Boorin taustaintensiteetti kesti tasaantua ajon alussa pitkään ja lisäksi näytteissä oleva boori kertyi herkästi laitteistoon ajon aikana. Myös titaanilla esiintyi jonkin verran tason vaihtelua ja näytteiden replikaattien suhteellinen hajonta ajossa oli muita analyyttejä suurempaa. Seleenin määrittämisessä ongelmana oli menetelmän riittämätön herkkyys ja nollanäytteen tasossa esiintyi vaihtelua.

Sinkin määrittämisessä havaittiin kontaminaatiota verifiointin aikana. Koska ongelma esiintyi samaan aikaan myös laboratorion rutiinianalytiikassa Agilent 7700x ICP-MS-laitteella, tämän ei katsottu johtuvan itse NexION-laitteesta. Sinkkikontaminaation lähdettä selvitetessä todennäköisimmäksi lähteeksi osoittautuivat käytetyt pipetinkärjet. Koska pipetinkärjet asetetaan käsin rasioihin, voivat myös käytetyt suojakäsineet aiheuttaa sinkkikontaminaatiota. Humann-Ziehan ym (2021) osoitti tutkimuksessa suojakäsineiden olevan merkittäväkin sinkin kontaminaation lähde. Laboratoriossa otettiin käyttöön tämän jälkeen typpihappopesun suorittaminen metallianalytiikassa käytettäville pipetinkärjille kontaminaatoriskin pienentämiseksi. Lisäksi väkevän typpihapon annostelussa käytettävät annostelijat uusittiin.

Uraanin laskennallinen määrittämissä raja oli 0,014 ja onnistuneen dual detector-kalibroinnin jälkeen ei analysoitu riittävästi nollanäytteitä määrittämissä rajan uudelleenlaskentaa varten.

Oikeellisuus

Menetelmän oikeellisuutta tarkasteltiin pätevyyskokeiden SYKE MET 05-22, SYKE DW 09-22 ja SYKE MET 12-22 vertailunäytteiden, saantokokeen ja kontrollinäytteiden perusteella. Taulukossa 9 on esitetty vertailunäytteiden perusteella laskettu systemaattista virhettä kuvaava tulosjoukon suhteellisten erojen keskiarvo \bar{d}_r (%), sekä systemaattisen virheen merkittävyyttä kuvaava laskettu t-arvo ja taulukkoarvo $t_{0,05(n-1)}$. Taulukossa on esitetty myös saantokokeen saantojen R (%) keskiarvo talousvesinäytteelle ja liukoiselle

prosessivesinäytteelle. Analyysisarjassa, jossa määritettiin liukoisen prosessiveden saantokoenäytteet, osassa analyyttejä kontrollinäytteiden taso ylitti hylkäämisrajan. Näiden analyyttien osalta joko kaikki tai osa tuloksista hylättiin.

Taulukko 9. Systemaattinen virhe ja saantokoe.

	\bar{d}_r (%)	t	$t_{0,05(n-1)}$	$t < t_{0,05(n-1)}$	R (%) talousvesi	R (%) liukoinen
Ag	-	-	-		100,2	94,6
Al	1,6	0,78	2,78	tos	108,3	112,7
As	3,3	0,76	2,57	tos	105,7	111,6
B	6,7	2,33	2,57	tos		
Ba	-3,74	3,00	2,57	epätos	98,91	122,6
Be	5,91	1,03	4,30	tos	105,6	92,46
Bi	-	-	-		92,84	90,05
Cd	5,4	1,84	2,57	tos	104,9	103,6
Co	-2,14	1,35	2,57	tos	100,7	104,0
Cr	4,8	1,76	2,57	tos	103,3	104,1
Cu	2,2	0,32	2,57	tos	108,8	93,04
Fe	1,3	0,50	2,31	tos	104,9	110,7
Li	-	-	-		102,2	
Mn	-0,5	0,43	2,31	tos	101,9	
Mo	-1,7	1,09	2,36	tos	103,3	106,3
Ni	1,7	1,02	2,57	tos	103,3	97,24
Pb	-5,4	8,76	2,57	epätos	93,32	94,53
Sb	-1,2	0,68	2,57	tos	103,5	109,4
Se	15,2	3,04	2,57	epätos	105,6	110,1
Sr	-0,1	0,04	2,57	tos	98,83	
Ti	-2,1	0,51	2,57	tos	103,3	103,7
Tl	-2,3	0,77	4,30	tos	94,33	95,04
U	0,6	0,45	2,57	tos	103,1	97,4
V	1,1	0,50	2,57	tos	102,4	108,9
Zn	0,1	0,13	4,30	tos	103,4	92,50

t-testin avulla arvioitu systemaattinen virhe oli merkitsevä ainoastaan bariumin, seleenin ja lyijyn osalta. Sekä bariumin että lyijyn vertailunäytteille lasketut Z-arvot olivat kaikki alle 2, joten tulokset olivat kuitenkin hyväksyttäviä.

Saantokokeessa kriteerinä oli Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän mittausepävarmuudet, jotka ovat boorilla ja hopealla $\pm 20 \%$, seleenillä $\pm 25 \%$, muilla analyyteillä $\pm 15 \%$. Saantokokeen tulokset olivat hyväksyttäviä lukuun ottamatta bariumin liukoisen näytteen saantoprosenttia. Mangaanin liukoisen näytteen saantokokeessa häiriötä aiheutti todennäköisesti näytteen korkea kaliumpitoisuus, joten tuloksia ei liukoisen näytteen osalta huomioitu. Saantokokeessa oli nähtävissä liukoisen prosessivesinäytteen huonommat saantoprosentit osassa analyyttejä ja tulosten hajonta oli myös talousvesinäytettä suurempaa. Yksi selitys tälle saattaa olla näytteen esikäsitteilytapa, jossa liukoinen näyte kestäväidään suodatuksen jälkeen. Osa suodatetuista näytteistä saattaa saostua kestäväinnin jälkeen, jolloin näyteputkiin kaadettava näyte ei ole välttämättä täysin tasalaatuista. Näytematriisi itsessään aiheutti liukoisessa näytteessä myös sisäisen standardin tason laskua, taso pysyi kuitenkin hyväksyttävissä rajoissa.

Kontrollinäytteiden suhteellisten erojen keskiarvot (\bar{d} , %) olivat kontrolleilla MS1_PE, MS2_PE ja MS3_PE selkeästi alle mittausepävarmuuksien lukuun ottamatta sinkin MS3_PE-kontrollia, jonka suhteellisen eron keskiarvo oli 41,9 %. Pitoisuus kontrollissa oli 1 $\mu\text{g/l}$ ja kontrollin tuloksissa oli havaittavissa sinkkikontaminaatiosta johtuva vaihtelu. Kontrollin MS4_PE suhteelliset keskihajonnat olivat osaksi yli suhteellisen mittausepävarmuuden, mutta kontrollin pitoisuus on lähellä määritysrajaa ja oikeampi vertailukohde on tällöin absoluuttinen mittausepävarmuus. Tämä ei ylittynyt yhdenkään analyytin osalta. Kontrollinäytteiden tulokset on esitetty liitteessä 2.

Uusittavuus

Menetelmän uusittavuutta arvioitiin analysoimalla pätevyyskokeiden SYKE MET 05-22, SYKE DW 09-22 ja SYKE MET 12-22 vertailunäytteet. Tuloksista lasketut Z-arvot on esitetty taulukossa 10 ja 11.

Taulukko 10. Pätevyyskokeiden MET 05-22 ja MET 12-22 Z-arvot.

	MET05- 22 A1M	MET05- 22 G2M	MET05- 22 N3M	MET12- 22 A1M	MET12- 22 TN3	MET12- 22 V4M
Ag	-	-	-	-	-	-
Al	1,75		-0,40	0,40	0,06	0,08
As	-1,65	0,61	0,52	-0,02	2,05	0,41
B	1,42	1,23	1,52	-0,38	0,35	0,14
Ba	-0,35	-0,16	-0,35	-1,81	-0,99	-0,55
Be	-	-0,67	1,83	-	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-
Cd	1,77	1,95	1,46	-0,69	0,47	-0,38
Co	0,06	0,28	0,12	-1,57	-0,46	-0,64
Cr	2,03	0,90	-0,01	-0,88	1,02	0,81
Cu	0,0	1,18	1,05	-0,74	-0,47	0,21
Fe	1,40	1,45	-0,33	-1,43	0,46	0,39
Li	-	-	-	-	-	-
Mn	-0,70	0,51	-	-1,02	0,49	0,45
Mo	-0,77	-0,09	-1,19	-1,31	0,90	0,22
Ni	-0,18	0,88	-0,26	-0,72	1,01	0,68
Pb	-1,22	-0,49	-0,54	-1,53	-0,63	-0,80
Sb	-0,30	0,93	-0,09	-1,71	-0,55	0,13
Se	2,18	2,73	4,07	-0,28	1,04	1,62
Sr	-1,02	0,44	0,24	-1,14	0,50	0,89
Ti	-1,13	0,52	-2,03	0,27	-0,22	0,53
Tl	-0,93	-0,14	-0,32	-	-	-
U	-0,74	-0,22	0,19	-0,24	0,46	0,43
V	0,22	0,74	-0,30	-1,51	0,65	1,28
Zn	-	-	-	-0,02	0,15	-0,11

Taulukko 11. Pätevyyskokeen DW 09-22 Z-arvot.

	DW09-22 A1Fe	DW09-22 D2Fe	DW09-22 G3Fe
Fe	-0,79	-0,08	-0,36
Mn	-0,70	-0,23	-0,13

Laskettujen z-arvojen mukaan tulokset olivat hyväksyttäviä lukuun ottamatta titaanin MET 05-22 N3M vertailunäytteen tulosta -2,03 ja arseenin MET 12-22 vertailunäytteen T3N tulosta 2,05, jotka olivat kyseenalaisia ylityksen ollessa kuitenkin pieni. Seleenillä MET 05-22 vertailunäytteiden A1M (2,18) ja G2M (2,73) tulokset olivat kyseenalaisia ja vertailunäytteen N3M tulos oli huono (4,07).

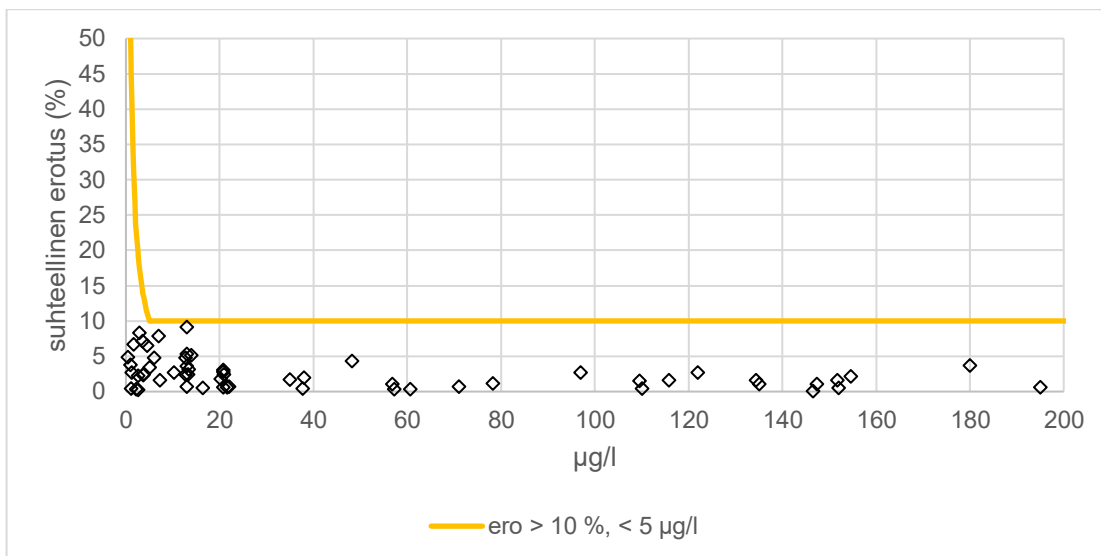
Arseenin pitoisuuden ero näytteessä oli 0,04 µg/l ja vertailuarvon tulos oli 0,20 joten tulos on kuitenkin mittausepävarmuuden perusteella hyväksyttävä.

Seleenin MET 05-22 vertailunäytteiden pitoisuudet olivat välillä 1,5–2,74 µg/l, ja suhteellinen ero oli näytteillä G2M ja N3M oli Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän suhteellista mittausepävarmuutta ($\pm 25\%$) suurempi. Näytteellä A1M suhteellinen ero oli 16,4 %. Pätevyyskokeen MET 12-22 vertailunäytteiden pitoisuudet olivat 5,29–8,71 µg/l ja tällä pitoisuusalueella seleenin kaikki tulokset olivat Z-arvon perusteella hyväksyttäviä.

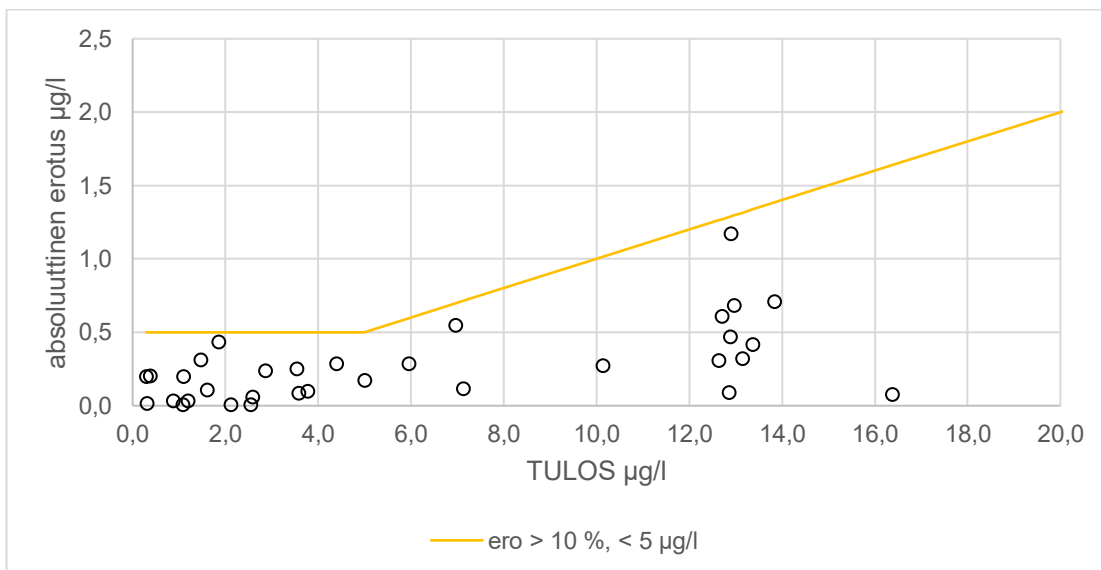
Toistettavuus ja satunnaisvirhe

Menetelmän satunnaisvirhe arvioitiin analyysisarjoissa määritettyjen rinnakkaismäärittämissä perusteella. Rinnakkaismäärittämissä tulokset jaoteltiin pitoisuustasojen mukaan, jolloin suuret pitoisuudet laskettiin suhteellisen erotuksen perusteella ja pienet pitoisuudet absoluuttisen pitoisuuden erotuksella. Pitoisuusraja arvioitiin kuvaajista, joissa oli esitetty suhteelliset erotukset ja absoluuttiset erotukset pitoisuuden funktiona. Esimerkkinä on raudan tuloksista lasketut kuvaajat, jossa kuvassa 7 on esitetty parittaisten rinnakkaismäärittämissä suhteellinen erotus pitoisuuden funktiona, ja kuvassa 8

parittaisten rinnakkaismääritysten absoluuttinen erotus pitoisuuden funktiona. Kuvaajassa on myös esitetty arvioitu toimintaraja suhteelliselle ja absoluuttiselle erotukselle.



Kuva 7. Raudan suhteellisten erotuksen riippuvuus pitoisuudesta.



Kuva 8. Raudan absoluuttinen erotuksen riippuvuus pitoisuudesta.

Esimerkin kuvaajista voidaan päätellä, että raudan suhteellinen erotus on riippuvainen pitoisuudesta ja absoluuttisesta erotuksesta voidaan arvioida

tulosten jaottelussa käytettävän pitoisuusrajan sijoittuvan pitoisuustasolle 5 µg/l, ja tulokset jaoteltiin tämän pitoisuuden mukaan isoihin ja pieniin pitoisuuksiin.

Taulukko 12. Satunnaisvirhe.

	$r\%$	CV_R	\bar{r}_b (µg/l)	s_r µg/l	Abs pitoisuusraja µg/l
Ag	3,37	2,99	0,007	0,006	0,33
Al	3,18	2,82	0,278	0,25	13,33
As	3,89	3,45	0,020	0,02	0,33
B	3,01	2,66	0,376	0,33	10
Ba	2,38	2,11	0,14	0,01	0,50
Be	5,34	4,73	0,009	0,01	0,25
Bi	2,31	2,05	0,019	0,02	0,50
Cd	3,91	3,47	0,003	0,003	0,067
Co	4,50	3,99	0,006	0,01	0,33
Cr	3,54	3,14	0,008	0,01	0,33
Cu	2,10	1,87	0,028	0,03	1,00
Fe	2,30	2,04	0,143	0,13	5,00
Li	2,33	2,06	0,016	0,01	0,67
Mn	1,89	1,67	0,012	0,01	0,50
Mo	2,90	2,57	0,008	0,01	0,50
Ni	2,55	2,26	0,026	0,02	3,00
Pb	2,03	1,80	0,004	0,003	0,50
Sb	6,10	5,41	0,005	0,004	0,25
Se	6,58	5,84	0,058	0,05	1,20
Sr	1,31	1,16	0,012	0,01	0,50
Ti	5,30	4,69	0,048	0,04	1,25
Tl	4,57	4,05	0,001	0,001	0,07
U	2,11	1,87	0,003	0,003	0,07
V	3,10	2,75	0,008	0,01	0,33
Zn	2,23	1,98	0,082	0,07	3,33

Taulukossa 12 on esitetty analyyttien parittaisten rinnakkaismääritysten tulosjoukon suhteellisten erotusten keskiarvo ($r\%$) sekä tulosjoukon suhteellinen keskihajonta CV_R , joka kuvastaa satunnaisvirhettä. Taulukossa on esitetty myös pienten pitoisuuksien erotusten keskiarvo \bar{r}_b ($\mu\text{g/l}$) satunnaisvirhettä kuvaava keskihajonta s_r ($\mu\text{g/l}$) ja pitoisuusraja, jonka alle jääviin tuloksiin sovelletaan absoluuttista pitoisuutta.

Menetelmän toistettavuutta arvioitiin sarjan sisäisten ja sarjojen välisten hajontojen perusteella varianssianalyysillä. Liitteessä 3 on esitetty tulosten keskiarvo, sarjan sisäiset ja sarjojen väliset hajonnat, kokonaishajonta sekä laskettujen F-arvojen perusteella arvio sarjojen välisten hajontojen merkitsevyydestä. Hajonnoissa raja-arvoina pidettiin SYKEN pätevyyskokeissa asetettuja tavoitehajontoja näytematriiseittain.

Osa tuloksista osoitti sarjojen välisten hajonnan olevan merkitseviä, mutta näissäkin kokonaishajonnat olivat pieniä ja selkeästi alle SYKEN tavoitehajontojen. Ainoastaan titaanilla ja sinkillä oli yhden näytteen osalta kokonaishajonta SYKEN tavoitehajontaa suurempi. Yksinään näyte ei sisältänyt hopeaa määritysrajan ylittävää pitoisuutta, joten hopean toistettavuutta ei voitu arvioida varianssianalyysillä.

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus arvioitiin systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen perusteella laajennettuna mittausepävarmuutena (95 % luottamustaso). Mittausepävarmuus arvioitiin sekä absoluuttisena mittausepävarmuutena (Abs U $\mu\text{g/l}$) että suhteellisena mittausepävarmuutena (Suht. U %). Vaikka bariumia, seleeniä ja lyijyä lukuun ottamatta systemaattisen virheen ei katsottu olevan merkitsevä, otettiin tämä huomioon silti mittausepävarmuutta arvioitaessa. Taulukossa 13 on esitetty sekä NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmän arvioidut laajennetut mittausepävarmuudet, että Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän asetetut laajennetut mittausepävarmuudet.

Taulukko 13. NexION 1000 ICP-MS-laitteen ja Agilent 7700x ICP-MS laitteen menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet.

	NexION 1000			Agilent 7700x		
	Abs U µg/l	Suht U %	Suht. U alaraja µg/l	Abs U µg/l	Suht U %	Suht. U alaraja µg/l
Ag	0,05	15	0,33	0,2	20	1
Al	2	15	2	2	15	13,3
As	0,05	15	0,33	0,05	15	0,33
B	1,5	20	7,5	5	20	25
Ba	0,05	10	0,5	0,5	15	3,33
Be	0,05	20	0,25	-	-	-
Bi	0,1	20	0,5	-	-	-
Cd	0,01	15	0,07	0,01	15	0,067
Co	0,05	15	0,33	0,05	15	0,33
Cr	0,5	15	0,33	0,05	15	0,33
Cu	0,05	15	0,33	0,05	15	0,33
Fe	0,5	10	5	2	15	13,33
Li	0,1	15	0,67	-	-	-
Mn	0,05	10	0,5	1	15	6,67
Mo	0,05	10	0,5	0,2	15	1,33
Ni	0,30	10	3	0,3	15	2
Pb	0,05	15	0,33	0,05	15	0,33
Sb	0,05	15	0,33	1	15	6,67
Se	0,5	35	1,43	0,2	25	0,8
Sr	0,05	10	0,5	0,5	15	3,33
Ti	0,3	15	2	0,05	15	0,33
Tl	0,05	15	0,33	-	-	-
U	0,01	15	0,07	0,01	15	0,05
V	0,05	15	0,33	0,05	15	0,33
Zn	0,5	15	3,33	0,5	15	3,33

NexION 1000 ICP-MS laitteen menetelmän analyyttien laajennetuiksi mittausepävarmuuksiksi arvioitiin vähintään Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän mittausepävarmuudet kaikkien muiden analyyttien kuin seleenin ja titaanin osalta. Vaikka osassa analyyttejä päästiin pienempiin mittausepävarmuuksiin, menetelmälle tullaan kuitenkin asettamaan yhteneväiset mittausepävarmuudet Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän kanssa.

Menetelmävertailu

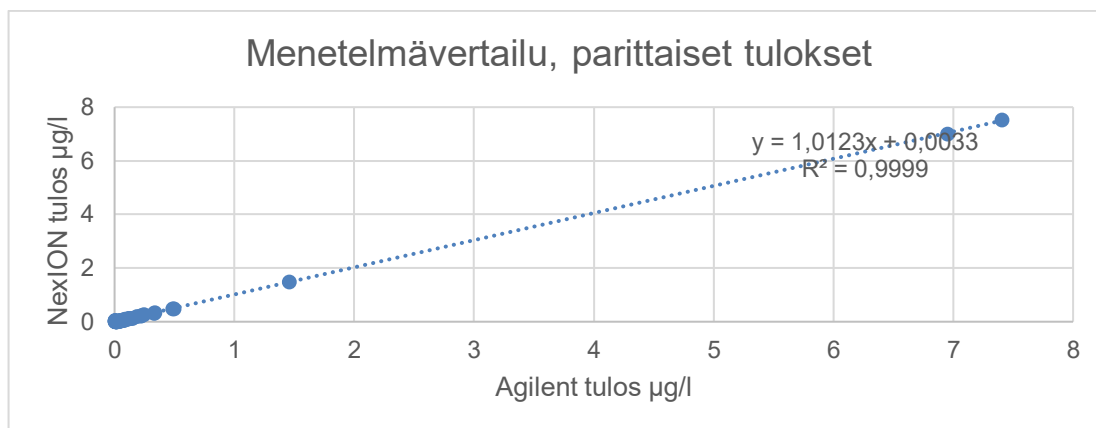
Menetelmävertailussa verrattiin eroavatko NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmällä määritetyt tulokset merkittävästi Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmällä määritetyistä tuloksista 5 % merkitsevyystasolla. Taulukossa 14 on esitetty menetelmävertailun tulokset.

Menetelmävertailussa osalla analyyteista t-testin perusteella tulokset erosivat merkittävästi toisistaan. Näiden analyyttien osalta tulosten arviointia t-testillä vaikeutti analyyttien pienet pitoisuudet, osassa analyytteja suurin osa tuloksista jäi alle määritysrajan tai oli määritysrajan tuntumassa.

Taulukko 14. Menetelmävertailu.

	tulospa- reja	\bar{d} $\mu\text{g/l}$	s_d^2	t	$t_{0,05(n-1)}$	$t < t_{0,05(n-1)}$	kuvaaja R^2
Ag	kaikki tulokset alle määrittäysrajan						
Al	50	-2,00	63,52	1,776	2,010	tos	0,9902
As	55	-0,0028	0,01721	0,159	2,005	tos	0,9997
B	31	8,07	502,5	2,004	2,042	tos	0,9932
Ba	55	0,133	0,9424	1,016	2,005	tos	0,9981
Be	41	-0,0045	0,0005	1,251	2,021	tos	0,9853
Bi	kaikki tulokset alle määrittäysrajan						
Cd	46	0,0047	0,0001	2,985	2,014	epätos	0,9323
Co	55	0,0426	0,0159	2,510	2,005	epätos	0,9989
Cr	55	-0,0071	0,0046	0,779	2,005	tos	0,9962
Cu	53	0,726	20,30	1,173	2,007	tos	0,9437
Fe	55	5,40	9757	0,106	2,005	tos	0,9996
Li	55	-0,203	1,172	1,393	2,005	tos	0,9912
Mn	54	-0,672	32,99	0,860	2,006	tos	0,9971
Mo	55	0,059	0,0247	2,793	2,005	epätos	0,9997
Ni	55	0,117	0,0664	3,363	2,005	epätos	0,9996
Pb	55	0,0227	0,0190	1,222	2,005	tos	0,9938
Sb	55	-0,0078	0,0226	2,567	2,005	epätos	0,9999
Se	55	0,015	0,0868	1,290	2,005	tos	0,9486
Sr	51	-2,89	137,1	1,765	2,009	tos	0,9918
Ti	55	0,813	0,7395	7,008	2,005	epätos	0,9993
Tl	kaikki tulokset alle määrittäysrajan						
U	51	-0,0281	0,2243	0,4255	2,009	tos	0,9957
V	55	-0,0246	0,0090	1,922	2,005	tos	0,9976
Zn	55	0,843	11,11	1,878	2,005	tos	0,9989

Tuloksia arvioitiin myös kuvaajan perusteella, jossa tulosten yhtäpitävyyttä arvioitiin sekä visuaalisesti että korrelaatiokertoimen perusteella. Niiden analyyttien osalta, joissa t-testin perusteella ero oli merkitsevä, kuvaajan korrelaatiokertoimen perusteella tulokset olivat yhtäpitäviä kadmiumia lukuun ottamatta. Esimerkkinä on kuvassa 9 esitetty antimonin tulosten vertailu laitteiden välillä.



Kuva 9. Antimonin menetelmävertailun parittaiset tulokset.

Kadmiumin tulokset erosivat merkittävästi toisistaan sekä t-testin että kuvaajan perusteella. Tulosten tarkastelussa kuitenkin havaittiin, että tuloksista puolet oli alle määritysrajan 0,01 µg/l. Tulokset olivat myös kolmea lukuun ottamatta alle 0,07 µg/l, jolloin tuloksia vertaillaan absoluuttisen erotuksen mukaan.

Absoluuttinen mittausepävarmuus on 0,01 µg/l ja parittaisia tuloksia verratessa tulosten erotus jäi pääosin alle tämän pitoisuuden.

5.7 Laadunvalvonta

Laadunvalvontanäytteinä analysoitiin jokaisessa analyysisarjassa ajon alussa ja lopussa sekä n. 15 näytteen välein kontrolliliuokset MS1_PE, MS2_PE, MS3_PE, ja MS4_PE sekä nollanäyte MS0_PE. Lisäksi jokainen näyte analysoitiin rinnakkaisnäytteenä.

Verifioinnin jälkeen kontrolli- ja nollanäytteille laskettiin laboratorion sisäisen toimintaohjeen (Paloheimo 2021a) mukaisesti toimintarajat sekä laadittiin

valvontakortti (x-kortti). Jokaiselle kontrolli- ja nollanäytteelle laskettiin keskiarvo \bar{x} ja keskihajonta s ja näiden perusteella laskettiin valvontarajat. YHR ja YTR kuvaavat ylempää hälytysrajaa ja ylempää toimintarajaa, kun taas AHR ja ATR kuvaavat alempaa hälytysrajaa ja alempaa toimintarajaa. YHR ja AHR laskettiin kaavalla 24 ja 25 ja YTR ja ATR kaavalla 26 ja 27. Lasketut toimintarajat, keskiarvot sekä keskihajonnat on esitetty liitteessä 2.

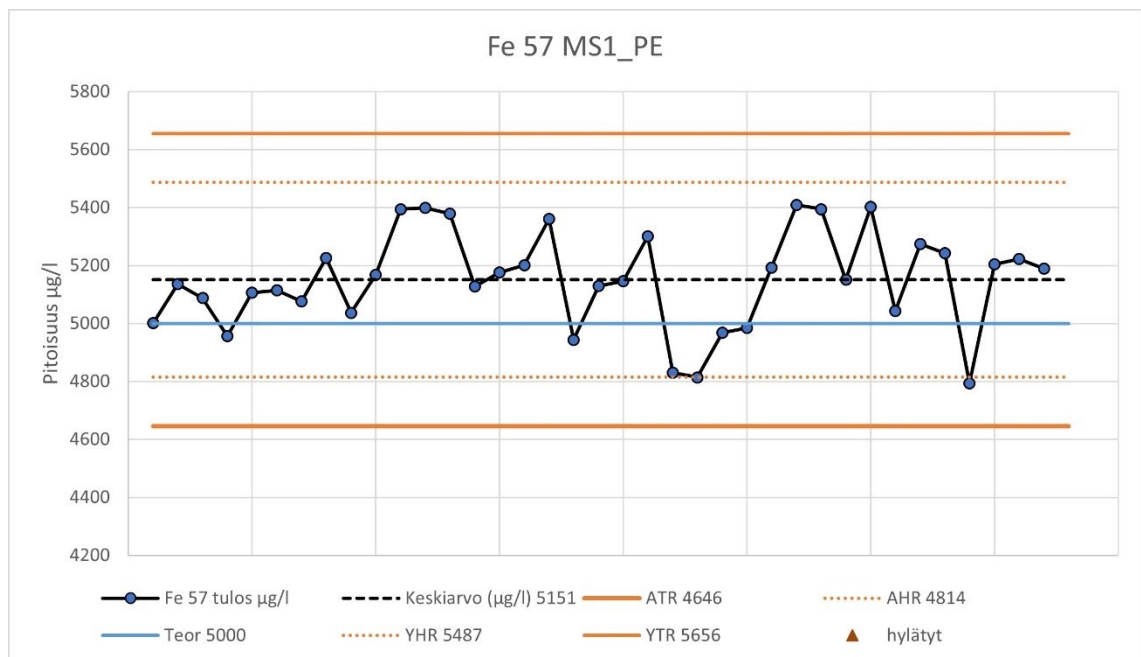
$$YHR = \bar{x} + 2s \quad (24)$$

$$AHR = \bar{x} - 2s \quad (25)$$

$$YTR = \bar{x} + 3s \quad (26)$$

$$ATR = \bar{x} - 3s \quad (27)$$

Kontrollinäytteiden trendin seuraamiseksi laadittiin x-kortti, jossa kuvaajan x-akselilla on mittauksen juokseva numero ja y-akselilla pitoisuus. x-korttiin piirrettiin viivat osoittamaan hälytys- ja toimintarajoja, keskiarvoa sekä teoreettista arvoa. Kuvassa 10 on esimerkkinä raudan kontrollinäytteelle MS1_PE laadittu x-kortin kuvaaja.



Kuva 10. Raudan kontrollinäytteen MS1_PE x-kortti.

Rinnakkaismäärittämiselle asetetaan toimintarajat käyttöön otettavien mittausepävarmuuksien mukaisesti. Rinnakkaismäärittämisä valvotaan r-kortilla,

jossa esitetään myös laskennalliset toimintarajat. Verifiointissa analysoitujen rinnakkaisnäytteiden tulosten perusteella menetelmän rinnakkaisnäytteille laskettiin laskennalliset toimintarajat laboratorion sisäisen toimintaohjeen (Paloheimo 2021a) mukaisesti. Tulokset jaoteltiin pitoisuustason mukaan, jolloin jaottelussa käytettiin pitoisuustasoa, jonka alapuolelle jääviin tuloksiin sovelletaan absoluuttista mittausepävarmuutta. Satunnaisvirheen arvioinnissa lasketun rinnakkaismääritysten tulosten suhteellisten erotusten keskiarvon $r\%$ perusteella laskettiin rinnakkaismääritysten laskennallinen toimintaraja (TR) kaavalla 28.

$$TR \text{ (laskennallinen)} = 3,267 * r\% \quad (28)$$

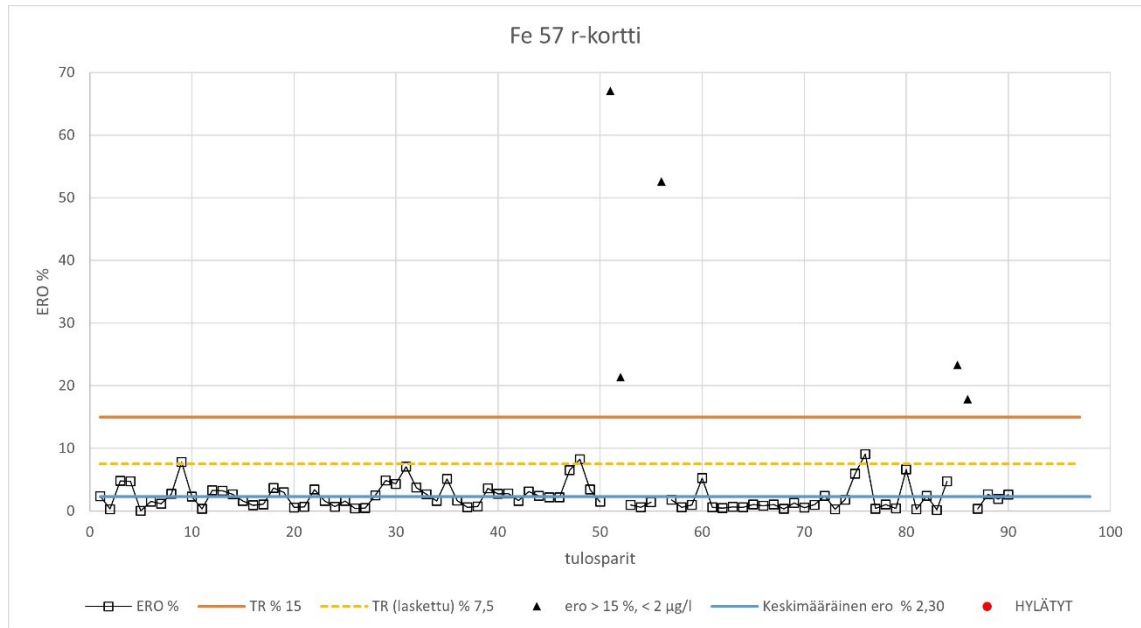
Pienille pitoisuuksille laskettiin raja absoluuttiselle erotukselle ($Raja_{ABS}$) kaavalla 29.

$$Raja_{ABS} \text{ (laskennallinen)} = 3,267 * \bar{r}_b \quad (29)$$

missä \bar{r}_b = pienten pitoisuuksien erotusten keskiarvo ($\mu\text{g/l}$)

Liitteessä 4 on esitetty lasketut analyyttien rinnakkaismääritysten tulosten suhteellisten erotusten keskiarvo $r\%$, laskennallinen toimintaraja, pienten pitoisuuksien erotusten keskiarvo \bar{r}_b ($\mu\text{g/l}$), $Raja_{ABS}$ (laskennallinen) sekä asetetut toimintarajat. Rinnakkaismääritykset ovat hyväksyttäviä, jos ne täyttävät jommankumman rajoista.

Rinnakkaismäärityksiä valvotaan r-kortilla, jonka y-akselilla on näytteen suhteellinen erotus, x-akselilla määrittysarjan numero sekä viivat kuvaamaan suhteellisten erotusten keskiarvoa ja laskettua toimintarajaa sekä päätettyä toimintarajaa. Kuvassa 11 on esimerkkinä raudan r-kortti.



Kuva 11. Raudan r-kortti.

5.8 Menetelmäohjeet

Verifioidulle NexION ICP-MS-menetelmälle laadittiin laboratorion sisäiseen käyttöön menetelmä- ja toimintaohjeet kalibrointi- ja kontrolliliuosten valmistukseen sekä NexION 1000 ICP-MS-laitteen käyttöön. Ohjeissa on kuvattu yksityiskohtaisesti käytetyt reagenssit ja liuosten valmistukset sekä laitteen käyttö siten että menetelmä pystytään ohjeen perusteella toistamaan. Molemmissa ohjeissa käytettiin pohjana Agilent 7700x ICP-MS laitteelle laadittuja toiminta- ja menettelyohjeita ja ohjeet muokattiin niiltä osin, jotka koskivat NexION ICP-MS-laitetta sekä menetelmässä käytettäviä reagenssejä ja liuoksia.

6 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida ja verifioida standardeihin SFS-EN ISO 17294–1:2006 ja 17294–2:2016 pohjautuva menetelmä NexION 1000 ICP-MS-laitteelle kirkkaiden talousvesien, luonnonvesien ja prosessivesien metallianalytiikkaan. Menetelmän optimoinnissa valittiin käytettävät massaluvut, optimoitiin integrointiajat sekä heliumkaasun virtaus ja valittiin soveltuvat sisäiset standardit. Sekä laitteelle että menetelmälle luotiin soveltuvat pesukäytännöt. Menetelmälle valittiin soveltuvat kalibrointi- ja kontrolliliuokset. Verifioinnin ensisijaisena tavoitteena oli saavuttaa laboratorion Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmien määrittämisrajat sekä laajennetut mittausepävarmuudet. Määrittämisrajoissa pyrittiin saavuttamaan myös Suomen ympäristökeskuksen asettamat laatusuosituksen. Verifioitavia parametrejä oli toteutamis- ja määrittämisrajat, lineaarinen mittausalue, oikeellisuus ja toistotarkkuus. Oikeellisuudella arvioitiin menetelmän systemaattista virhettä. Toistotarkkuutta arvioitiin uusittavuudella ja toistettavuudella, jossa toistettavuudella arvioitiin satunnaisvirhettä. Menetelmän laajennetut mittausepävarmuudet arvioitiin systemaattisen ja satunnaisvirheen perusteella. Menetelmävertailussa analysoitiin näytteitä sekä NexION 1000 ICP-MS-laitteen että Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmillä ja arvioitiin eroavatko kahdella eri menetelmällä saadut tulokset merkittävästi toisistaan 5 % merkitsevyystasolla.

Menetelmän optimoinnin alkuvaiheessa todettiin kalibrointi- ja kontrolliliuosten valmistuksessa käytettyjen seosstandardien aiheuttavan häiriötä kalsiumin määrittämiseen, eikä kalsiumia voida tämän vuoksi määrittää optimoidulla menetelmällä. Koska kalsiumin lisäksi myös kaliumin, magnesiumin ja natriumin pitoisuudet näytteissä ovat huomattavasti suurempia verrattuna menetelmän muihin analyytteihin, ja menetelmän mittausalue olisi ollut liian pieni näiden analysointiin ilman näytteen laimentamista, näille päätettiin myöhemmin luoda oma menetelmä.

Verifiointin perusteella menetelmän alkuaineiden kalibrointikuvaajat olivat lineaariset sekä korrelaatiokertoimien että residuaalikuvaajien perusteella. Uraanin osalta alkuperäistä mittausaluetta muutettiin siten että mittaus suoritettiin vain detektorin pulssipuolella koska verifiointin alussa suoritettu dual-detector-kalibrointi ei ollut täysin lineaarinen. Myöhemmin suoritettu dual-detector-kalibrointi oli kuitenkin onnistunut ja jatkossa tulisikin seurata kalibroinnin onnistumista, jolloin uraanin mittausalue voitaisiin mahdollisesti laajentaa myös analogiselle mittausalueelle. Uraanin pitoisuuden ovat kuitenkin pieniä ja nykyisen mittausalue 0–10 µg/l on yleensä riittävä.

Määritysrajoissa saavutettiin tavoitteena olleet Agilent 7700x ICP-MS- laitteen menetelmän määritysrajat kaikilla muilla alkuaineilla paitsi boorilla, titaanilla, seleenillä ja uraanilla. SYKE määritysrajasuosituksot jäivät saavuttamatta nikkelillä, sinkillä, seleenillä ja uraanilla.

Vaikka uraanin mittausalueen vaihto paransi sekä nollaliuoksen että pienten pitoisuuksien tuloksia, dual detector -kalibroinnin epäonnistuminen verifiointin alussa vaikutti kuitenkin jonkin verran tuloksiin. Menetelmän määritysraja tulisikin arvioida uudelleen, kun nollaliuoksista on riittävästi mittausdataa.

Boorin kertymisilmiön takia boorin määritysrajaksi arvioitiin 7 µg/l eikä tavoitetta 5 µg/l saavutettu. Talousvesiasetuksen mukaan boorin enimmäisarvo on 1,5 mg/l ja määritysrajan on oltava enintään 30 % enimmäisarvosta, joten määritysraja on kuitenkin riittävä talousveden boorin määrittämiseen. Laitteiston näytteenvaihtajassa on pesupaikka kahdelle eri pesuliuokselle, mutta nykyisellä ohjelmistolla pystytään käyttämään vain yhtä pesupaikkaa.

Ohjelmistopäivityksen jälkeen pesukäytäntöä voidaan muuttaa siten että ensimmäisessä pesuliuoksessa on korkeampi suolahappokonsentraatio sekä 0,5 % (v/v) fluorivetyhappoa, jolloin pesuteho paranee. Booria analysoitaessa yksi mahdollisuus voisi olla myös ammoniakkia sisältävän pesuliuoksen käyttö näytteiden välillä. Boorin kertymisilmiön takia näytteet, joista analysoidaan boori, tulee sijoittaa heti analyysisarjan alkuun.

Sinkissä määritysrajatavoitetta ei saavutettu sinkkikontaminaation vuoksi. Kontaminaation lähde saatiin poistettua, mutta opinnäytetyön puitteissa ei ehditty analysoida riittävästi nollanäytteitä kontaminaatio-ongelman poistuttua uuden määritysrajan laskemiseksi. Sinkin määritysraja tulisikin laskea uudelleen, kun mittausdataa on riittävästi.

Menetelmän oikeellisuutta arvioitiin pätevyyskokeiden vertailunäytteillä, saantokokeella ja kontrolliliuoksilla. Hopean, litiumin ja vismutin oikeellisuutta arvioitiin vain saantokokeella ja kontrolliliuoksilla. Vertailunäytteiden tulosten perusteella bariumin, lyijyn ja seleenin määrittämisessä oli systemaattista virhettä, mutta bariumin ja lyijyn tulokset olivat kuitenkin hyväksyttävissä Z-arvon perusteella. Lyijyn tulokset olivat saantokokeen perusteella hyväksyttävissä, mutta tuloksissa oli huomattavissa muita analyyttejä alhaisemmat saantoprosentit. Yksi selitys tälle on verifiointin alussa ollut epäonnistunut dual detector - kalibrointi, joka vaikutti jonkin verran myös lyijyn tuloksiin. Bariumin tulokset olivat saantokokeen perusteella hyväksyttävissä talousvedessä mutta liukoisen näytteen perusteella määrittämisessä oli systemaattista virhettä. Kontrolliliuosten tulosten perusteella määrittämiset olivat oikeellisia kaikilla analyteillä. Tulosten perusteella menetelmän voidaan arvioida olevan oikeellinen kaikilla alkuaineilla seleeniä lukuun ottamatta. Bariumin osalta tuloksia tulee arvioida kriittisesti haastavammissa näytematriiseissa ja tuloksen oikeellisuus tulisi varmistaa standardilisäysmenetelmällä. Vaikka seleenin systemaattinen virhe oli merkitsevä, saantokokeen sekä kontrollinäytteiden perusteella tulokset ovat kuitenkin oikeellisia.

Menetelmän toistotarkkuutta arvioitiin uusittavuudella ja toistettavuudella. Uusittavuutta arvioitiin pätevyyskokeiden vertailunäytteillä ja tulosten perusteella menetelmän uusittavuuden voidaan arvioida olevan hyvä kaikilla määritetyillä analyteillä lukuun ottamatta seleenin pieniä pitoisuuksia. Pätevyyskokeissa ei ollut mukana hopeaa, litiumia ja vismuttia eikä näiden uusittavuutta voitu sen vuoksi arvioida. Menetelmän toistettavuutta arvioitiin rinnakkaismäärittäysten tulosten perusteella arvioidulla satunnaisvirheellä sekä vertailemalla sarjan sisäistä ja sarjojen välistä hajontaa varianssianalyysin

avulla. Hopean osalta sarjojen sisäistä ja sarjojen välistä hajontaa ei voitu arvioida, koska yksikään toistettavuuden arvioinnissa käytetty näyte ei sisältänyt hopeaa. Menetelmän arvioitiin olevan toistettava kaikilla alkuaineilla sekä sarjan sisällä että sarjojen välillä. Satunnaisvirheen perusteella menetelmä oli toistettava lyhyen aikavälin sisällä kaikilla määritetyillä analyyteillä.

Uusittavuuden ja toistettavuuden perustella menetelmän toistotarkkuuden voidaan arvioida olevan hyvä lukuun ottamatta seleenin pieniä pitoisuuksia sekä hopeaa, litiumia ja vismuttia. Vaikka satunnaisvirheen arvioinnin perusteella hopean, litiumin ja vismutin toistettavuus on hyvä ja litiumilla ja vismutilla sarjojen sisäisen ja sarjojen välisen hajonnan ei katsottu eroavan merkittävästi toisistaan, ei toistotarkkuutta voida luotettavasti arvioida ilman uusittavuuden arviointia.

Menetelmän analyyttien laajennetut mittausepävarmuudet arvioitiin systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen perusteella. Menetelmän analyyteille arvioitiin sekä suhteellinen mittausepävarmuus että absoluuttinen mittausepävarmuus. Tavoitteena oli saavuttaa Agilent 7700X ICP-MS-laitteen menetelmän mittausepävarmuudet. Tavoite saavutettiin kaikilla muilla alkuaineilla paitsi seleenillä ja titaanilla. Berylliumille, vismutille, litiumille ja talliumille ei ole arvioitu mittausepävarmuutta Agilent 7700X ICP-MS-laitteen menetelmälle. NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmän analyyteille asetettiin kuitenkin yhtäpitävät mittausepävarmuudet Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmän analyyttien kanssa niiltä osin kuin päästiin samaan tai alhaisempaan mittausepävarmuuteen.

Menetelmävertailun perusteella NexION 1000 ja Agilent 7700x ICP-MS-laitteilla analysoidut tulokset eivät eroa merkittävästi toisistaan. Osassa analyyttejä t-testin perusteella tulosparien ero oli merkittävä, mutta parittaisista tuloksista laadittuun kuvaajan perusteella merkittävää eroa ei ollut. Näillä analyyteillä pitoisuudet olivat näytteissä niin pieniä ettei t-testi ollut soveltuva menetelmä. Analysoiduissa näytteissä ei ollut hopeaa, vismuttia ja talliumia, joten näiden alkuaineiden osalta ei voitu arvioida menetelmien yhtäpitävyyttä.

Verifioinnin parametrejä arvioitiin kattavasti ja verifiointissa oli mukana monipuolinen valikoima sekä pätevyyskokeiden vertailunäytteitä että varsinaisia talousvesi-, luonnonvesi- ja prosessivesinäytteitä. Eri verifiointiajoja suoritettiin yhteensä 12 kolmen kuukauden aikana, joten tuloksissa on huomioitu riittävän kattavasti myös mm. ajo-olosuhteiden vaihtelu sekä liuosten valmistuksesta johtuvat erot. Verifiointia voidaan pitää luotettavana, ja verifioinnin perusteella menetelmän voidaan todeta soveltuvan hyvin kyseisen näytematriisin metallimäärityksiin seleeniä lukuun ottamatta. Hopean, litiumin ja vismutin tulosten voidaan arvioida olevan oikeellisia ja toistettavia, mutta uusittavuus tulisi vielä varmistaa sertifioidulla referenssimateriaalilla

Opinnäytetyönä suoritettun verifioinnin tulosten perusteella laboratorion tekninen vastuuhenkilö laati verifiointiraportin ja menetelmän alkuaineista alumiinin, arseenin, kadmiumin, koboltin kromin, kuparin, raudan, mangaanin, nikkelin, lyijyn, vanadiinin ja sinkin määritysmenetelmille haettiin akkreditointia mukautuvan pätevyysalueen periaatteiden mukaisesti. Hyväksytyn akkreditointipäätöksen jälkeen nämä voidaan ottaa käyttöön akkreditoidussa menetelmässä. Boori, barium, molybdeeni, antimoni ja uraani voidaan ottaa käyttöön akkreditoidussa menetelmässä mukautuvan pätevyysalueen periaatteiden mukaisesti laboratoriopäällikön päätöksellä verifiointiraportin valmistuttua.

Hopea, beryllium, vismutti, litium, strontium, titaani ja tallium eivät ole akkreditoituja Agilent 7700x ICP-MS-laitteen menetelmiä eikä näitä tulla ottamaan käyttöön myöskään akkreditoituna NexION 1000 ICP-MS-laitteen menetelmänä. Osalle näistä alkuaineista ei ole tällä hetkellä ulkoista laadunvarmistusnäytettä, jota akkreditoidulle menetelmälle vaaditaan. Verifioinnin perusteella menetelmän todettiin kuitenkin soveltuvan näidenkin alkuaineiden määrityksiin.

Menetelmä ei ollut riittävän herkkä seleenin määrittämiseksi pienille pitoisuuksille. Seleenille tulisi kehittää oma menetelmä, jossa integrointiaika sekä heliumkaasun virtaus optimoidaan herkkyuden kasvattamiseksi. Koska menetelmässä analysoidaan vain yksi analyytti, pyyhkäisymäärä voidaan

kasvattaa huomattavasti korkeammaksi. Yhtenä vaihtoehtona on myös hiilitaustan lisääminen sekä näytteeseen että kalibrointi- ja kontrolliliuoksiin intensiteetin kasvattamiseksi.

Kalsiumin, kaliumin, natriumin ja magnesiumin analysointia varten nykyiseen metodiin tulisi lisätä kalibrointiliuokset, joilla lineaarinen mittausalue olisi n. 0–50 mg/l. Kalibrointi- ja kontrolliliuosten valmistukseen tulee valita standardiliuokset, jotka eivät aiheuta häiriötä kalsiumin mittaukseen. Metodissa tulisi analysoida kalsiumin massaluvut 42, 43 ja 44, joita vertaamalla keskenään voidaan havaita mahdollinen häiriö. Näytteistä, joissa on havaittavissa häiriö massalukujen toisistaan poikkeavien pitoisuuksien perusteella, tulisi analysoida kalsium akkreditoidulla ICP-OES-menetelmällä.

Jatkossa testataan opinnäytetyönä optimoidun menetelmän soveltuvuutta näytteille, joille suoritetaan mikroaaltoavusteinen typpihappohajoitus. Näytematriisissa on 20 % (v/v) typpihappotausta, jolloin myös kalibrointi- ja kontrolliliuosten happotausta tulee säätää vastaamaan näytematriisin happotaustaa.

Lähteet

Agatemor, C., Beauchemin, D. 2011. Matrix effect in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*, vol 706, issue 1, 66–83.

Viitattu 26.7.2022

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267011011263>

Ehder, T. 2005. *Kemian metrologian opas*. Metrologian neuvottelukunta.

Helsinki.

FINAS 2022. *Mukautuvan pätevyysalueen akkreditoinnin periaatteet*.

Arviointiperiaate A3/2022. Finas akkreditointipalvelu, Helsinki. Viitattu

13.1.2023.

https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/finas_A3_mukautuvan_patevyysalueen_akkreditoinnin_periaatteet.pdf

Hägg, M. 2017. *Validoinnin suunnittelun opas*. Teknologian tutkimuskeskus

VTT. Viitattu 23.1.2022. <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T276.pdf>

Kangas, A. 2018. *Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen*. Ympäristöministeriön raportteja 19/2018.

Ympäristöministeriö, Helsinki. Viitattu 6.12.2022

https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/160990/YMra_19_2018_Vesiymparistolle_vaarallisiajahaitallisia.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Korvela, M. 2019. *Method development for the analysis of complex samples with inductively coupled plasma mass spectrometry*. Väitöskirja. Uppsala, Acta Universitatis Upsaliensis. Viitattu 31.7.2022.

<http://urn.kb.se/resolve?urn=urn%3Anbn%3Ase%3Auu%3Adiva-394936>

Magnusson, B., Örnemark, U.(toim.) 2014. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2. painos. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Viitattu 1.11.2022.

www.eurachem.org

Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H., Krysell, M., Sahlin, E. 2017. *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*,

Nordtest Report TR 537 (ed. 4). Viitattu 16.10.2022. www.nordtest.info

Manninen, P. 2012. Epäorgaaninen massaspektrometria – Induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria. Teoksessa Ketola, R., Kostianen, R., Kotiahio, T., Vaioniontalo, P. (toim.) Massaspektrometrian perusteet. Toinen painos. Suomen Massaspektrometrian Seura ry.

Meinhard. Viitattu 12.11.2022. <https://www.meinhard.com/Shop-by-Product/Spray-Chambers/>

Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A.M, Emran, T.B., Nainu, F., Khusro, A., Idris, A.M., Khandaker, M.U., Osman, H., Alhumaydhi, F.A., Simal-Gandara, J. 2022. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. Journal of King Saud University - Science, Volume 34, Issue 3. Viitattu 13.2.2023.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364722000465>

Mäkinen, I., Suortti A-M., Saares, R., Niemi, R., Marjanen, J.J. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Suomen Ympäristökeskuksen moniste 59. Suomen Ympäristökeskus. Helsinki, Viitattu 12.6.2022. <http://hdl.handle.net/10138/169613>

Näykki, T., Väisänen, T. 2016. Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. Suomen ympäristökeskus, Helsinki. Viitattu 12.6.2022. <http://hdl.handle.net/10138/163532>

Paloheimo, T. 2021a. TO6 Kemiallisten määritysten laadunvarmistus. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku. Laboratorion sisäinen toimintaohje.

Paloheimo, T 2021b. TO18. Analyysien validointi ja verifiointi. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku. Laboratorion sisäinen toimintaohje.

PerkinElmer 2019. NexION 1000/2000 ICP-MS Preparing your Laboratory. Viitattu 20.4.2022. <https://www.s4science.at/wordpress/wp-content/uploads/2019/01/NexION-10002000-ICP-MS-Preparing-Your-Lab.pdf>

PerkinElmer 2020. High Througput System for ICP-MS and ICP-OES Product Note (71653). Viitattu 12.5.2022.

https://www.perkinelmer.com/fi/libraries/PRD_High-Throughput-System-for-ICP-MS-and-ICP-OES

Ruokavirasto 2023. Ruokaviraston nimeämät ja hyväksymät laboratoriot. Viitattu 12.3.2023. <https://www.ruokavirasto.fi/laboratoriopalvelut/ruokaviraston-hyvaksymat-laboratoriot/>

SFS-EN ISO 17294-1:2006. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

Talousvesiasetus (1352/2015). Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laadusta ja valvonnasta sekä rakennusten vesilaitteistojen riskienhallinnasta 17.11.2015/1352

Suominen, R., Wickström, A. 2022. FINAS-akkreditointipalvelun menettelyt akkreditointi- ja arviointitoiminnassa. Tiedote 1. 6.6.2022 Helsinki. Viitattu 13.1.2023 https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/FINAS_Tiedote_1.pdf

THL 2023. Talousvesi. Terveystieteiden tutkimuskeskus ja hyvinvoinnin laitos. Viitattu 20.3.2023 <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/talousvesi>

Thomas, R., 2013. Practical guide to ICP-MS: A tutorial for beginners. 3. painos. Taylor & Francis Group, 2013.

Valvira. 2020a. Valviran ohje 05/2020. Talousvesiasetuksen soveltamisohje. Osa I Talousvettä koskevia säädöksiä. Viitattu 12.9.2022 https://www.valvira.fi/documents/14444/6739502/Talousvesiasetuksen_soveltamisohje_osa_1.pdf/17e75403-6280-d44b-0642-6c7168bc9032

Valvira. 2020b. Valviran ohje 05/2020. Talousvesiasetuksen soveltamisohje. Osa III Enimmäisarvojen perusteet. Viitattu 12.9.2022 https://www.valvira.fi/documents/14444/6739502/Talousvesiasetuksen_soveltamisohje_osa_3.pdf/b9faedd0-cd83-fd94-09e2-452e7e7ee123

Westberg, V., Bonde, A., Koivisto, A-M., Mäkinen, M., Puro, H., Siiro, P., Teppo, A. 2022. Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Raportteja 15/2022. Kokemäenjoen-Saaristomeren-Selkämeren vesienhoitoalueen vesienhoitosuunnitelma vuosille 2022–2027. Osa 1: Vesienhoitoaluekohtaiset tiedot. Viitattu 12.1.2023. <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/184724/Raportteja%2015%202022.pdf?sequence=7&isAllowed=y>

Wilschefski S.C., Baxter M.R. 2019. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin Biochem Rev.* 2019 Aug;40(3):115–133. Viitattu 12.6.2022
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6719745/>

Yamada, N. 2015. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 110, 2015, Pages 31–44. Viitattu 10.7.2022.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854715001305>

Verifointisuunnitelma

1 Menetelmä

Kirkkaiden vesinäytteiden alkuaineiden määrittäminen NexION 1000-ICP-MS-laitteella

2 Verifoinnin tarkoitus

Verifoinnin tarkoituksena on tarkastella uuden PerkinElmer NexION 1000 ICP-MS-laitteen soveltuvuutta alkuaineiden määrittämiseen kirkkaista talousvesi-, luonnonvesi- jätevesi- ja prosessivesinäytteistä. Verifoinnilla varmistetaan uuden laitteen suorituskyvyn vastaavan nykyisin käytössä olevaa Agilent 7700x ICP-MS-laitteistoa. Verifoinnissa arvioidaan menetelmällä määritettävien alkuaineiden mittauserävarmuudet sekä määritysrajat ja verrataan niitä nykyisellä laitteella käytössä olevan menetelmän alkuaineiden mittauserävarmuuksiin ja määritysrajoihin.

3 Menetelmäviittaus

SFS-EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines.

SFS-EN ISO 17294-2:2016 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes

4 Periaate

ICP-MS-tekniikassa nestemäinen näyte muutetaan sumuttimella hienojakoiseksi aerosoliksi, joka johdetaan plasmaan. Argonkaasulla muodostetussa induktiivisesti kytketyssä plasmassa näytteessä olevat yhdisteen atomisoituvat ja ionisoituvat noin 6000–10000 K lämpötilassa. Ionit johdetaan väliosan kautta massaspektrometrille, jossa eri alkuaineiden ionit erotellaan toisistaan massa/varaussuhteen perusteella. Ionit mitataan detektorilla ja määritettävien alkuaineiden konsentraatio on verrannollinen ionien lukumäärään. Konsentraatio saadaan määritettyä vertaamalla ionien lukumäärää eli intensiteettiä kalibrointiliuoksilla saatuihin intensiteetteihin.

5 Laitteisto

ICP-MS: PerkinElmer Nexion 1000

Näytteenvaihtaja: HTS ja S23

Näytteenvaihtajan suojakaappi: Teledyne CETAC Technologies

Lämmönvaihdin: H150-2100N

Vakuumpumppu: SOGEVAC SV40B

Ohjelmisto: Syngistix ICPMS V3.2

6 Verifioitavat ominaisuudet

6.1 Lineaarinen mittausalue

Menetelmä kalibroidaan kaupallisilla liuoksilla

6.2. Totemis- ja määrittysraja

Toteamis- ja määrittysraja arvioidaan laskemalla useassa eri sarjassa analysoitujen nollanäytteiden keskihajonta (s). Keskihajonnan perusteella lasketaan toteamis- ja määrittysraja seuraavasti:

$$\text{Toteamisraja} = 3 \times s$$

$$\text{Määrittysraja} = 9 \times s$$

6.3 Mittausepävarmuus

Kokonaismittausepävarmuuden arvioidaan systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen perusteella.

6.4 Oikeellisuus (systemaattinen virhe)

Oikeellisuus määritettiin analysoimalla vertailukoenäytteitä tai saantokokeella ja tuloksista laskettiin systemaattinen virhe. Oikeellisuutta määritettiin myös kontrollinäytteillä.

6.5 Uusittavuus

Menetelmän uusittavuutta arvioidaan vertailukoenäytteiden perusteella

6.6 Satunnaisvirhe (toistettavuus)

Satunnaisvirhe arvioidaan useassa eri sarjassa määritettyjen rinnakkaisnäytteiden perusteella. Laskennassa käytetään seuraavia kaavoja:

rinnakkaismäärittysten erotus:

$$r_b = |x_1 - x_2|, \text{ jossa } x_1 \text{ ja } x_2 = \text{rinnakkaismäärittysten tulokset}$$

rinnakkaismäärittysten keskiarvo

$$\bar{x}_b = \frac{(x_1 + x_2)}{2}$$

rinnakkaismäärittysten suhteellinen erotus

$$r_b(\%) = 100 * \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}_b}$$

rinnakkaisnäytteiden suhteellisten erotusten keskiarvo

$$r(\%) = \frac{\sum_{b=1}^p r_b\%}{p}, \text{ missä } p = \text{rinnakkaismäärittysten lukumäärä}$$

tulosjoukon suhteellinen keskihajonta

$$CV_R = \frac{r\%}{1,128}$$

6.7 Toistettavuus

Menetelmän toistettavuudessa tarkastellaan sarjan sisäistä ja sarjojen välistä toistettavuutta

6.8 Menetelmävertailu

Näytteistä määritetään verifioitavat analyytit Agilent 7700x -ICP-MS-laitteella ja saatuja tuloksia verrataan PerkinElmer NexION 1000 ICP-MS-laitteella saatuihin tuloksiin t-testillä.

Nolla- ja kontrollinäytteet

MSO_PE								
analyytti	kpl	teor	\bar{x} µg/l	s µg/l	ATR	AHR	YHR	YTR
Ag	72	0	0,00	0,001	-0,004	-0,003	0,003	0,004
Al	71	0	0,066	0,104	-0,244	-0,141	0,273	0,377
As	72	0	0,003	0,004	-0,008	-0,005	0,011	0,014
B	64	0	0,136	0,718	-2,02	-1,30	1,57	2,29
Ba	72	0	0,001	0,004	-0,011	-0,007	0,010	0,014
Be	72	0	0,001	0,005	-0,015	-0,010	0,011	0,017
Bi	67	0	0,001	0,002	-0,005	-0,003	0,005	0,007
Cd	63	0	0,000	0,001	-0,003	-0,002	0,002	0,003
Co	72	0	0,000	0,002	-0,005	-0,003	0,004	0,006
Cr	68	0	0,002	0,004	-0,010	-0,006	0,010	0,014
Cu	72	0	0,000	0,004	-0,010	-0,007	0,007	0,011
Fe	66	0	0,028	0,042	-0,099	-0,057	0,113	0,155
Li	67	0	0,003	0,010	-0,027	-0,017	0,024	0,034
Mn	69	0	0,001	0,002	-0,006	-0,003	0,006	0,009
Mo	72	0	0,001	0,001	-0,003	-0,002	0,004	0,005
Ni	54	0	0,001	0,006	-	-	0,013	0,019
Pb	62	0	-0,001	0,001	-0,005	-0,003	0,002	0,004
Sb	72	0	0,001	0,003	-0,008	-0,005	0,006	0,009
Se	64	0	-0,011	0,055	-0,177	-0,122	0,099	0,154
Sr	70	0	0,002	0,004	-0,011	-0,007	0,011	0,015
Ti	72	0	0,014	0,023	-0,056	-0,033	0,061	0,084
Tl	71	0	0,000	0,001	-0,002	-0,001	0,0016	0,0023
U	65	0	0,001	0,002	-0,004	-0,002	0,004	0,006
V	72	0	0,004	0,005	-0,012	-0,007	0,015	0,021
Zn	59	0	0,006	0,039	-0,110	-0,071	0,084	0,122

MS1_PE									
analyytti	kpl	teor µg/l	\bar{x} µg/l	s µg/l	\bar{d}_r %	ATR	AHR	YHR	YTR
Ag	37	50	50,158	1,541	0,315	45,5	47,1	53,2	54,8
Al	pitoisuus yli mittausalueen								
As	37	100	101,464	2,588	1,46	93,7	96,3	107	109
B	31	100	101,405	2,9	1,405	92,7	95,6	107	110
Ba	37	100	102,663	3,425	2,66	92,4	95,8	110	113
Be	35	100	101,384	2,883	1,38	92,7	95,6	107	110
Bi	pitoisuus yli mittausalueen								
Cd	37	100	102,922	2,560	2,92	95,2	97,8	108	111
Co	37	100	103,032	3,605	3,03	92,2	95,8	110	114
Cr	36	100	103,028	2,023	3,03	97,0	99,0	107	109
Cu	37	100	100,312	3,799	0,312	88,9	92,7	108	112
Fe	37	5000	5150,86	168,231	3,02	4646	4814	5487	5656
Li	35	100	99,461	3,165	-	90,0	93,1	106	109
Mn	37	100	103,770	3,073	3,77	94,6	97,6	110	113
Mo	37	100	101,937	2,060	1,94	95,8	97,8	106	108
Ni	37	100	101,232	2,171	1,23	94,7	96,9	106	108
Pb	35	100	94,777	3,112	-5,23	85,4	88,6	101	104
Sb	37	100	104,340	3,181	4,34	94,8	98,0	111	114
Se	37	100	103,82	2,24	2,24	97,1	99,3	108	111
Sr	36	100	105,368	3,350	5,37	95,3	98,7	112	115
Ti	37	100	102,218	2,449	2,22	94,9	97,3	107	110
Tl	33	100	98,538	4,822	-1,46	84,1	88,9	108	113
U	pitoisuus yli mittausalueen								
V	36	100	103,163	2,228	3,16	96,5	98,7	108	110
Zn	37	100	104,847	2,418	4,85	97,6	100	110	112

MS2_PE									
analyytti	kpl	teor	\bar{x} µg/l	s µg/l	\bar{d}_r %	ATR	AHR	YHR	YTR
Ag	42	5	5,076	0,155	1,520	4,61	4,77	5,39	5,54
Al	34	500	526,411	15,206	5,28	481	496	557	572
As	42	10	9,944	0,323	-	8,98	9,30	10,6	10,9
B	28	10	10,312	0,660	3,12	8,33	8,99	11,6	12,3
Ba	42	10	10,141	0,366	1,411	9,04	9,41	10,9	11,2
Be	40	10	10,415	0,332	4,15	9,42	9,75	11,1	11,4
Bi	42	100	95,333	4,054	-4,67	83,2	87,2	103,4	107,5
Cd	42	10	10,294	0,235	2,94	9,59	9,82	10,8	11,0
Co	40	10	10,275	0,298	2,75	9,38	9,68	10,8	11,2
Cr	41	10	10,319	0,390	3,19	9,15	9,54	11,1	11,5
Cu	42	10	10,261	0,448	2,61	8,92	9,37	11,2	11,6
Fe	42	500	514,622	17,041	2,92	463	481	549	566
Li	40	10	10,243	0,309	2,43	9,31	9,62	10,9	11,2
Mn	42	10	10,316	0,411	3,16	9,09	9,50	11,1	11,5
Mo	42	10	9,960	0,237	-	9,25	9,49	10,4	10,7
Ni	42	10	10,157	0,286	1,57	9,30	9,59	10,7	11,0
Pb	42	10	9,704	0,473	-2,96	8,28	8,76	10,7	11,1
Sb	42	10	10,257	0,379	2,57	9,12	9,50	11,0	11,4
Se	42	10	10,470	0,034	3,24	9,45	9,79	11,1	11,5
Sr	42	10	10,385	0,396	3,85	9,20	9,59	11,2	11,6
Ti	42	10	10,282	0,434	2,82	8,98	9,41	11,2	11,6
Tl	42	10	9,983	0,491	-	8,51	9,00	10,96	11,46
U	46	10	10,301	0,624	3,01	8,43	9,05	11,6	12,2
V	41	10	10,067	0,305	0,667	9,15	9,47	10,7	11,0
Zn	33	10	10,288	0,416	12,9	10,0	10,5	12,1	12,5

MS3_PE									
analyytti	kpl	teor	\bar{x} µg/l	s µg/l	\bar{d}_r %	ATR	AHR	YHR	YTR
Ag	46	0,5	0,520	0,044	4,02	0,390	0,433	0,607	0,651
Al	43	50	53,904	1,858	7,81	48,3	50,2	57,6	59,5
As	45	1	1,001	0,045	0,124	0,866	0,911	1,09	1,14
B	32	1	0,722	0,661	-27,8				
Ba	44	1	1,030	0,045	2,95	0,894	0,939	1,12	1,17
Be	44	1	1,040	0,052	3,96	0,885	0,936	1,14	1,19
Bi	46	10	9,606	0,375	-3,94	8,48	8,86	10,4	10,7
Cd	46	1	1,025	0,025	2,42	0,951	0,976	1,08	1,10
Co	43	1	1,043	0,037	4,30	0,932	0,969	1,12	1,15
Cr	44	1	1,123	0,086	12,3	0,867	0,952	1,29	1,38
Cu	46	1	1,047	0,046	4,71	0,909	0,955	1,14	1,19
Fe	46	50	51,889	1,573	3,78	47,1	48,7	55,0	56,6
Li	44	1	1,037	0,043	3,68	0,907	0,950	1,123	1,167
Mn	46	1	1,050	0,044	4,96	0,918	0,962	1,14	1,18
Mo	46	1	1,006	0,036	0,643	0,899	0,935	1,08	1,11
Ni	46	1	1,055	0,060	5,48	0,875	0,935	1,175	1,235
Pb	43	1	0,979	0,047	-2,13	0,839	0,885	1,07	1,12
Sb	46	1	1,034	0,041	3,38	0,910	0,951	1,12	1,16
Se	43	1	1,03	0,09	8,99	0,749	9,786	11,15	11,48
Sr	44	1	1,046	0,047	4,62	0,905	0,952	1,14	1,19
Ti	45	1	1,066	0,098	6,55	0,771	0,869	1,262	1,360
Tl	46	1	0,999	0,043	-	0,869	0,912	1,09	1,13
U	49	1	1,038	0,065	3,77	0,842	0,907	1,17	1,23
V	46	1	1,018	0,042	1,84	0,892	0,934	1,10	1,46
Zn	24	1	1,419	0,172	41,91	0,903	1,08	1,76	1,94

MS4_PE									
analyytti	kpl	teor	\bar{x}	s	$\bar{d}_r\%$	ATR	AHR	YHR	YTR
Ag	45	0,05	0,058	0,009	15,67	0,030	0,039	0,076	0,086
Al	44	5	5,531	0,256	10,62	4,76	5,02	6,04	6,30
As	50	0,1	0,102	0,011	2,19	0,0682	0,0795	0,125	0,136
B	pitoisuus alle määrittäysrajan								
Ba	48	0,1	0,108	0,013	12,44	0,068	0,081	0,135	0,149
Be	48	0,1	0,103	0,016	3,47	0,0570	0,0725	0,134	0,150
Bi	50	1	0,962	0,035	-3,84	0,857	0,892	1,03	1,07
Cd	49	0,1	0,102	0,008	2,39	0,0786	0,0865	0,118	0,126
Co	48	0,1	0,106	0,007	5,72	0,0844	0,0915	0,120	0,127
Cr	47	0,1	0,148	0,032	48,1	0,0514	0,0836	0,213	0,245
Cu	44	0,1	0,120	0,012	19,9	0,0834	0,0956	0,144	0,156
Fe	42	5	5,284	0,231	5,67	4,59	4,82	5,74	5,98
Li	48	0,1	0,108	0,018	7,88	0,0545	0,0724	0,143	0,161
Mn	49	0,1	0,116	0,012	16,3	0,0794	0,0917	0,141	0,153
Mo	49	0,1	0,100	0,006	0,498	0,0837	0,0893	0,112	0,117
Ni	49	0,1	0,121	0,033	20,6	0,0226	0,0552	0,186	0,219
Pb	50	0,1	0,103	0,010	2,97	0,0720	0,0823	0,124	0,134
Sb	48	0,1	0,103	0,006	3,12	0,0840	0,0904	0,116	0,122
Se	pitoisuus alle määrittäysrajan								
Sr	50	0,1	0,113	0,070	13,25	-0,096	-0,026	0,253	0,323
Ti	46	0,1	0,112	0,026	12,39	0,0334	0,0598	0,165	0,191
Tl	50	0,1	0,100	0,006	0,237	0,0829	0,0887	0,112	0,118
U	12	0,1	0,106	0,004	6,31	0,0948	0,0986	0,114	0,118
V	48	0,1	0,106	0,008	5,53	0,0815	0,0895	0,122	0,130
Zn	pitoisuus alle määrittäysrajan								

Varianssianalyysi

	G2M						N3M						talousvesi					
	tulos \bar{x} $\mu\text{g/l}$	S_w (%)	s_b (%)	merkit- sevyys	s_t (%)	SYKE s_t (%)	tulos \bar{x} $\mu\text{g/l}$	S_w (%)	s_b (%)	merkit- sevyys	s_t (%)	SYK E s_t (%)	tulos \bar{x} $\mu\text{g/l}$	S_w (%)	s_b (%)	merkit- sevyys	s_t (%)	SYKE s_t (%)
Al	6,18	3,84	0,00	N/A	3,8	20	439	2,57	12,0		12,3	20	7,73	2,48	3,54		4,3	20
As	0,235	6,61	0,00	N/A	6,6	15	0,691	3,80	0,0	N/A	3,8	15	1,49	2,54	2,81	N/A	3,8	10
B	113	1,13	3,05		3,33	15	15,2	2,69	1,35	N/A	3,0	15	6,2	5,11	5,04	N/A	7,2	15
Ba	68,1	0,52	2,24		2,3	10	26,1	2,41	2,44	N/A	3,1	10	8,19	2,44	1,98	N/A	3,1	10
Be	0,327	8,53	0,0	N/A	8,5	15	0,559	3,75	3,05	N/A	4,8	15	<LOQ	-	-	-	-	
Bi	<LOQ						<LOQ						<LOQ					
Cd	0,572	2,10	0,67	N/A	2,2	15	0,338	2,47	2,69	N/A	3,7	15	0,018	11,8	6,60	N/A	13,5	15
Co	0,809	3,19	0	N/A	3,2	15	1,10	2,08	3,09		3,7	15	<LOQ					
Cr	1,36	1,32	1,64	N/A	2,1	15	2,19	2,24	2,13	N/A	3,1	15	0,150	9,83	5,86	N/A	11,4	15
Cu	8,43	0,69	3,16		3,2	15	15,7	2,46	2,93	N/A	3,8	15	79,0	1,47	2,80		3,2	20
Fe	20,7	1,48	1,84	N/A	2,4	15	293	1,53	8,65		8,8	15	12,9	3,60	0	N/A	3,6	15
Li	15,6	1,47	2,95		3,3		4,46	2,18	2,66	N/A	3,4		1,57	2,31	3,39		4,1	
Mn	48,0	0,79	2,36		2,36	10	3,39	1,88	3,29		3,8	10	0,491	2,53	2,19	N/A	3,3	10
Mo	62,1	0,48	1,14		1,3	10	5,13	1,05	2,05		2,3	10	0,176	4,26	2,78	N/A	5,1	10
Ni	5,52	1,31	0,76	N/A	1,5	10	1,13	1,52	2,84		3,2	10	0,805	2,63	5,42		6,0	10
Pb	3,92	0,31	1,78		1,8	15	2,26	1,70	2,02	N/A	2,6	15	0,382	5,22	2,41	N/A	5,8	15
Sb	2,22	1,51	2,51		2,9	10	3,09	2,60	4,04		4,8	10	<LOQ	-	-	-	-	
Se	1,90	4,19	3,27	N/A	5,3	15	3,27	5,77	3,39	N/A	6,7	15	<LOQ	-	-	-	-	
Sr	214	0,56	2,67		2,7	10	39,6	0,98	2,65		2,8	10	27,1	1,79	2,97		3,5	10
Ti	3,17	6,65	0	N/A	6,6	20	14,02	7,61	18,80		20,3	20	<LOQ	-	-	-	-	
Tl	0,204	0,72	2,81		2,9	20	0,292	1,49	2,99		3,3	20	<LOQ					
U	5,43	1,09	4,43		4,6	15	2,39	1,60	4,29		4,6	15	1,33	1,57	3,66		4,0	15
V	1,60	1,40	0,85	N/A	1,6	15	2,88	2,59	1,35	N/A	2,9	15	0,697	1,66	1,86	N/A	2,5	15
Zn	2,32	2,28	3,05		3,8	15	2,93	1,85	5,76		6,1	15	30,7	1,66	1,09	N/A	2,0	15

	kaivovesi						liukoinen					
	tulos \bar{x} $\mu\text{g/l}$	S_w (%)	s_b (%)	merkit- sevyys	s_t (%)	SYKE s_t (%)	tulos \bar{x} $\mu\text{g/l}$	S_w (%)	s_b (%)	merkit- sevyys	s_t (%)	SYKE s_t (%)
Al	326	2,22	3,79		4,4	20	2,26	17,52	9,34	N/A	19,9	20
As	1,80	2,94	2,59	N/A	3,9	10	0,241	7,86	0,0	N/A	7,9	15
B	102	1,64	2,73		3,2	15	257	1,29	1,94		2,3	15
Ba	20,6	1,10	2,92		3,1	10	9,88	2,01	1,23	N/A	2,4	10
Be	<LOQ	-	-	-	-		<LOQ	-	-	-	-	
Bi	<LOQ	-	-	-	-		<LOQ	-	-	-	-	
Cd	0,030	10,25	0,0	N/A	10,3	15	<LOQ	-	-	-	-	
Co	0,887	3,05	1,23	N/A	3,3	15	0,154	6,50	4,18	N/A	7,7	15
Cr	0,743	2,05	3,40		4,0	15	0,126	9,98	0	N/A	10,0	15
Cu	6,27	1,22	3,91		4,1	20	0,918	8,0	0	N/A	8,0	15
Fe	861	2,03	1,91	N/A	2,8	15	150	0,94	2,18		2,4	15
Li	14,4	1,58	3,04		3,4		20,3	1,09	2,48		2,7	
Mn	211	0,85	2,62		2,8	10	218	1,03	1,31	N/A	1,7	10
Mo	1,30	1,47	1,32	N/A	2,0	10	0,231	2,39	1,93	N/A	3,1	10
Ni	1,75	1,02	2,20		2,4	10	0,700	4,09	3,72	N/A	5,5	10
Pb	0,772	0,64	2,48		2,6	15	<LOQ	-	-	-	-	
Sb	<LOQ	-	-	-	-		<LOQ	-	-	-	-	-
Se	<LOQ	-	-	-	-		<LOQ	-	-	-	-	-
Sr	188	0,98	3,04		3,2	10	209	0,72	2,06		2,2	10
Ti	13,8	4,08	3,29	N/A	5,2	20	<LOQ	-	-	-	-	
Tl	<LOQ	-	-	-	-		<LOQ	-	-	-	-	
U	16,8	1,42	3,58		3,9	15	0,084	2,13	4,54		5,0	15
V	1,98	1,27	2,94		3,2	15	0,091	7,83	0	N/A	7,8	15
Zn	5,23	4,46	0	N/A	4,5	15	22,31	24,30	0	N/A	24,3	15

Selitykset:

 s_w (%) = sarjan sisäinen hajonta s_b (%) = sarjojen välinen hajonta s_t (%) = kokonaishajonta

N/A = sarjojen välinen hajonta ei merkitsevä

SYKE s_t (%) = Syke tavoitehajonta (%) näyttematriisissa (95 % luottamustaso)

<LOQ = tulos alle määrittäysrajan

Rinnakkaismääritykset

analyyt ti	r%	\bar{r}_b ($\mu\text{g/l}$)	TR % lasken.	TR % asetettu	Raja _{ABS} ($\mu\text{g/l}$) lasken.	Raja _{ABS} ($\mu\text{g/l}$) asetettu
Ag	3,83	0,015	12,5	20	0,05	0,2
Al	3,18	0,278	12,7	15	1,64	2
As	3,89	0,013	12,7	15	0,044	0,05
B	3,14	0,535	10,3	20	1,75	5
Ba	2,78	0,023	9,07	15	0,76	0,5
Be	5,34	0,009	17,4	20	0,030	0,05
Bi	2,31	0,019	7,54	20	0,063	0,5
Cd	3,91	0,003	12,8	15	0,010	0,01
Co	4,50	0,006	14,7	15	0,021	0,05
Cr	3,54	0,008	11,6	15	0,026	0,05
Cu	2,10	0,008	6,9	15	0,026	0,05
Fe	2,30	0,257	7,8	15	0,84	2
Li	2,33	0,016	7,6	15	0,051	0,1
Mn	2,01	0,034	6,6	15	0,11	1
Mo	3,08	0,014	10,1	15	0,046	0,2
Ni	3,44	0,025	11,2	15	0,082	0,3
Pb	2,50	0,003	8,2	15	0,009	0,05
Sb	5,35	0,016	17,5	15	0,053	1
Se	10,14	0,057	33,1	35	0,188	0,5
Sr	1,44	0,012	4,7	15	0,039	0,5
Ti	6,00	0,052	19,6	15	0,169	0,3
Tl	4,57	0,001	14,9	15	0,005	0,05
U	2,00	0,003	6,5	10	0,01	0,02
V	3,10	0,008	10,1	15	0,025	0,05
Zn	2,23	0,082	7,3	15	0,267	0,5