



Outi Tauriainen

DISCOVER SP-D -MIKROAALTOUUNIN VALIDOINTIA

DISCOVER SP-D -MIKROAALTOUUNIN VALIDOINTIA

Outi Tauriainen

Opinnäytetyö

Syksy 2011

Tekniikan yksikkö

Oulun seudun ammattikorkeakoulu

Koulutusohjelma

Laboratorioalan koulutusohjelma

Suuntautumisvaihtoehto

Laboratorioanalytiikka

Työn tilaaja

Suomen Ympäristöpalvelu Oy

Työn nimi

Discover SP-D –mikroaaltouunin validointia

Avainsanat

märkäpoltto, mikroaaltoavusteinen hajotus

Opinnäytetyö

Opinnäytetyö

Aika

Syksy 2011

Työn tekijä

Outi Tauriainen

Sivuja

41

+

+

Liitteitä

18

Tämän työn tavoitteena oli saada Discover SP-D -mikroaaltouunin validointi hyvälle alulle, josta laboratorion henkilökunta voi jatkaa mikron käyttöönottoa. Pää tarkoituksena oli saada kehitettyä laboratoriolle sopivat hajotusolosuhteet eri näytetyypeille, kuten maa-, jätevesi- ja kasvinäytteille.

Työ aloitettiin tutkimalla maanäytteille sopivaa hajotusohjelmaa. Ohjelmaa varten kokeiltiin eri hajotuslämpötiloja, niihin nostoaikoja sekä niissä pitoaikoja. Lopuksi valittiin näistä paras, niin tulosten kannalta kuin keston perusteella. Valittua ohjelmaa testattiin eri referenssimateriaalien avulla ja lopuksi kaikista tuloksista tehtiin jokaiselle alkuaineelle regressioanalyysi.

Jätevesinäytteille sopivaa hajotusta etsittiin ja testattiin myös vaikuttaako tuloksiin näytemäärän pienentäminen tai suodatus. Tulosten hajonnat olivat suuria ja tähän työhön käytettävissä olevassa ajassa sopivaa hajotusohjelmaa ei löytynyt.

Kasvinäytteille testattiin erilaisia hajotusaikoja sekä sitä, miten vetyperoksidin lisäys vaikutti hajotuksen onnistumiseen. Sopiva hajotusaika saatiin valittua ja todettiin, että vetyperoksidin lisäys ei auta hajotusta.

Työssä saatiin maanäytteiden hajotus hyvälle mallille, mutta jätevesi- ja kasvinäytteiden osalta työtä täytyy vielä jatkaa. Kasvinäytteille hajotusolosuhteet ovat melko varmasti hyvät. Lisätestejä täytyy kuitenkin vielä tehdä, jotta luotettavasti voidaan todeta, että uusi mikro on käyttökelpoinen vanhan rinnalla. Jätevesien hajotuksen eteen työtä jäi tehtäväksi vielä huomattavasti enemmän.

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
1 JOHDANTO	5
2 MIKROAALTOHAJOTUS	6
2.1 Mikroaallot	6
2.2 Magnetrone	8
2.3 Mikroaaltouunien käyttö	9
2.4 Mikroastiamateriaalit	10
2.5 Eri happojen käyttö mikrohajotuksessa	12
3 ERILAISET MIKROAALTOUUNIT	14
3.1 Hajotus avoimissa astioissa	15
3.2 Hajotus suljetuissa astioissa	16
3.2.1 Matalan paineen astiat	17
3.2.2 Näytteen hajotus korkeassa paineessa	18
4 VALIDOINNIN KÄYTETYT LAITTEET JA PARAMETRIT	20
4.1 Discover SP-D	20
4.2 Mittauslaitteet	22
4.3 Validoinnissa käytetyt parametrit	24
5 DISCOVER SP-D -MIKROAALTOUUNIN VALIDOINTIA	26
5.1 Maanäytteet	26
5.2 Jätevesinäytteet	28
5.3 Kasvinäytteet	29
6 TULOKSET	30
6.1 Maanäytteet	30
6.2 Jätevesinäytteet	33
6.3 Kasvinäytteet	34
7 YHTEENVETO	36
LÄHTEET	38
LIITTEET	41

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli saada Discover SP-D -mikroaaltouunin validointi hyvälle alulle, josta laboratorion henkilökunta voi jatkaa mikron käyttöönottoa. Validointi tarkoitti tässä työssä mikroaaltouunin toiminnan ja hajotustulosten vertailua laboratorion vanhalla mikrolla tehtyjen hajotusten tuloksiin. Validointia oli tarkoitus tehdä niin pitkälle kuin käytettävissä olevana aikana oli mahdollista. Pää tarkoituksena oli saada kehitettyä laboratoriolle sopivat hajotusolosuhteet eri näytetyypeille, kuten maa-, jätevesi- ja kasvinäytteille. Lisäksi tehtävänä oli vertailla, miten hajotukset toimivat verrattuna laboratorion entiseen mikroaaltouuniin.

Opinnäytetyö tehtiin Suomen Ympäristöpalvelu Oy:lle. Suomen Ympäristöpalvelu Oy on laboratorio, joka tarjoaa epäorgaanisen ympäristöanalytiikan palveluja muun muassa maa- ja metsätaloudelle, yrityksille, teollisuudelle ja tutkimuslaitoksille. Yritys on perustettu 1996 ja sen toimipiste sijaitsee Oulussa. Yritys keskittyy kahden tyypisiin tutkimuksiin: maatilatalouden tutkimuksiin ja ympäristöanalytiikkaan. Laboratorio on akreditoitu laboratorio, joten opinnäytetyössä ei voitu muuttaa alkuaineiden mittauksiin liittyviä tekijöitä, vaan keskityttiin vain ja ainoastaan näytteiden hajotuksiin mikroaaltouunilla.

Hajotuksista saatuja tuloksia verrattiin vanhemmalla mikrolla tehtyihin hajotuksiin, jotta saatiin kuvaa hajotusten samankaltaisuudesta. Näytteinä käytettiin laboratorioon lähetettyjä tuntemattomia näytteitä sekä lisäksi myös referenssimateriaaleja, joista tiedettiin tunnetut pitoisuudet.

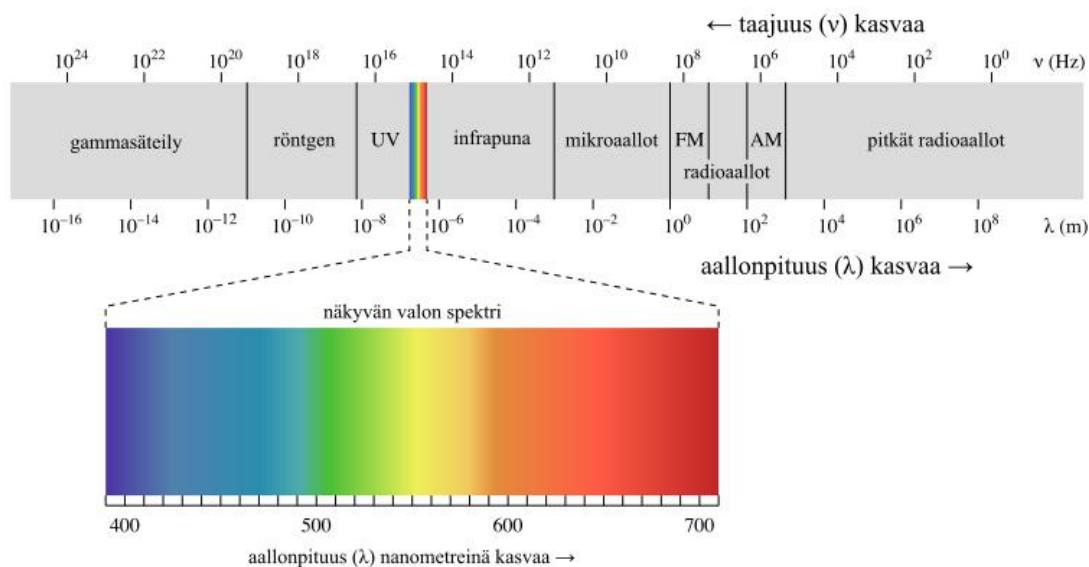
2 MIKROAALTOHAJOTUS

Epäorgaanisissa analyyseissa näytteiden tulee yleensä olla liuosmuodossa. Jotta kiinteät näytteet saataisiin liukoiksi, niitä täytyy käsitellä jollain tavalla. Tätä tarkoitusta varten on kehitetty muun muassa mikroaaltoavusteinen märkäpoltto, jossa näytteet pyritään saamaan liukoiksi. (Sirén – Perämäki – Laiho 2009, 71.)

Mikroaaltotekniikan nopeaa kasvua ja kehitystä edisti toisen maailman sodan aikaan tehty valtava kehitystyö tutkien parantamiseksi. Tutkien kehittelyn ohessa huomattiin vahingossa, että eräs tutkissakin käytetty osa, magnetroni, aiheutti ympäristössään ruoka-aineiden huomattavaa lämpenemistä. Magnetronin ollessa käynnissä tutkijan taskussa ollut suklaapatukka sulii. Tästä alkoi mikroaaltouunien kehitystyö. Pian sodan jälkeen alettiin jo valmistaa kaupallisia mikroaaltouuneja ruuanlämmitykseen. Samaan aikaan tutkimuksissa investoitiin mikroaaltotekniikan teollisen käytön kehitykseen, koska laboratoriokäyttöön tarvittiin huomattavasti turvallisempia ja paremmin valvottavia laitteita kuin kotitalouksissa. Ensimmäinen kaupallinen happohajotuksiin tarkoitettu mikroaaltouuni valmistui 1985. (Neas – Collins 1988, 7; White 1988, 54; Gallawa 1998.)

2.1 Mikroaallot

Mikroaallot ovat sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on yhdestä millimetristä yhteen metriin. Aallot ovat siis pitempiä kuin infrapunasäteilyllä ja lyhempiä kuin radioaallot (kuva 1). Yleisimmin mikroaaltouuneissa käytettävällä taajuudella 2450 MHz mikroaallojen pituus on 12 senttimetriä. (Sirén – Perämäki – Laiho 2009, 87–88.)

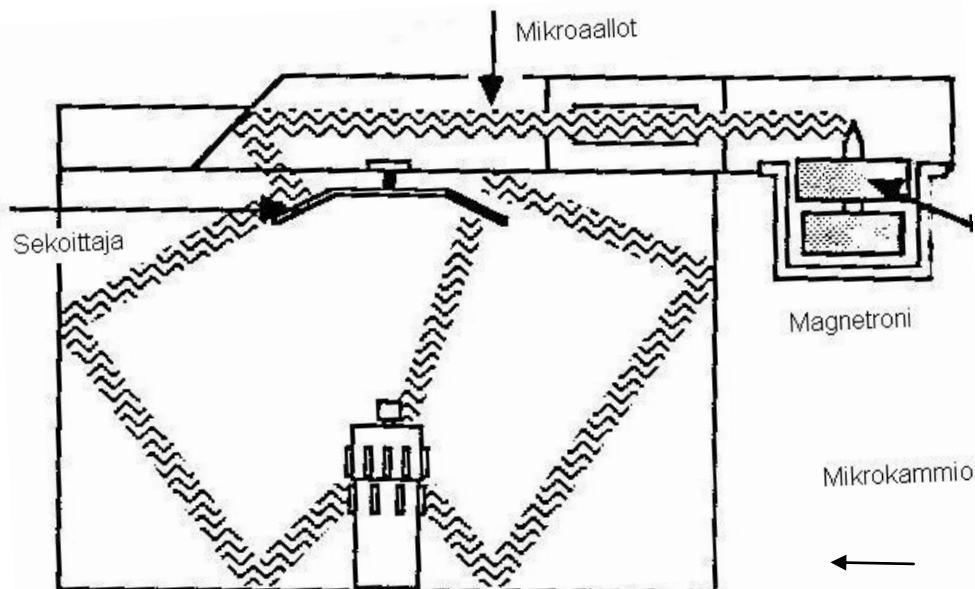


KUVA 1. Sähkömagneettinen spektri (Sähkömagneettinen säteily 2011)

Mikroaallot ovat sähkömagneettista energiaa. Niiden energia on ei-ionisoivaa säteilyä, joka aiheuttaa molekyylien liikkumisen. Molekyylien liike aiheutuu ionien liikkeestä ja dipolien pyörähtelystä. Dipolinen eli polaarinen molekyyli on molekyyli, jonka päiden välillä on varauserot. Mikroaaltojen energia ei aiheuta muutoksia molekyylin rakenteeseen. Ionien liike on veteen liukenemattomien ionien liikettä sähkömagneettisella kentällä. Liikkeen suuruus riippuu ionien koosta, varauksesta ja johtokyvystä. Ionit liikkuvat aina sähkökentän aiheuttamaa erimerkkistä napaa kohti eli negatiiviset ionit kohti positiivista ja positiiviset kohti negatiivista napaa. Dipolien pyöriminen johtuu myös sähkökentästä. Se saa näytteen molekyylit, joilla on joko hetkellinen tai pysyvä dipolimomentti, asettumaan suoriin riveihin. Molekyylit asettuvat sähkökenttään negatiiviset päät positiivista napaa kohti ja positiiviset päät negatiivista napaa kohti. Mikroaaltouuni tuottaa muuttuvan sähkökentän, jonka muutosten mukaan myös ioniset yhdisteet ja dipoliset molekyylit liikkuvat jatkuvasti. 2450 MHz:n säteilyllä sähkökenttä vaihtaa suuntaa $4,9 \cdot 10^9$ kertaa sekunnissa ja molekyylien liikkumisen aiheuttama kitka saa aikaan näytteen nopean lämpenemisen. (Neas ym. 1988, 8–11.)

2.2 Magnetroni

Mikroaallot tuotetaan magnetronilla, joka on sylinterin mallinen diodi. Siinä on sekä anodi että katodi. Diodissa on magneettikenttä, joka suuntautuu anodista kohti katodia. Anodista lähtee tuhansien volttien jännite kohti katodia läpi koko diodin. Jännitteen avulla vapautuu elektroneja, jotka värähtelevät magneettikentän johdosta. Värähtelevät elektronit luovuttavat energiaa mikroaaltokentälle ja mikroaallot pääsevät liikkeelle magnetronissa olevan antennin päästä (kuva 2). Mikroaaltouuneissa on sisällä pyörivä sekoittaja, joka poistaa seisovat aallot ja estää paikalliset ylikuumenemiset mikron sisällä. Näytteiden valmistuksessa käytettävissä mikroaaltouuneissa magnetronin tuottamaa tehoa kontrolloidaan jaksottamalla energian tuottoa. Kontrollointi tapahtuu säätelemällä magnetronin päällä ja sammuksissa olo aikojen suhdetta. Näin voidaan saavuttaa sopiva tehon keskitaso. Teollisuudessa ja tieteellisessä käytössä mikroaaltounien magnetronit käyttävät säteilyllään yleensä taajuuksia 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 tai $22\,125 \pm 125$ MHz. Näistä taajuuksista 2450 MHz on yleisimmin käytössä; sitä käytetään myös kotitalouksien mikroaaltouuneissa. (Neas ym. 1988, 9–19.)



KUVA2. Magnetroni ja sen lähettämän mikroaaltosäteilyn kulku (Neas ym. 1988, 18)

Energiaa absorboituu näytteeseen, kun mikroaaltojen energia osuu siihen. Absorboituneen energian määrä riippuu näytteen häviökertoimesta. Häviökerroin on vakio, joka kertoo, kuinka paljon materiaali absorboi siihen tulevasta energiasta. Mitä suurempi häviökerroin on, sitä suurempi osa mikroaaltojen energiasta absorboituu materiaaliin käytetyllä taajuudella. Energian häviämättömyys on käytännössä täydellistä, kun käytettävien astioiden häviökerroin on lähes nolla ja mikroaaltoenergia pääsee kulkemaan absorboitumatta astioiden lävitse. (Neas ym. 1988, 8.)

Mikroaaltojen energian tulee kulkeutua häviämättä mikroastian läpi, jotta mahdollisimman suuri määrä energiasta voi absorboitua hajotettavaan liuokseen. Polaariset molekyylit, kuten vesi ja mineraalihapot, absorboivat mikroaaltojen energiaa. Tämä saa aikaan nopean kuumenemisen ja 100–250 asteen lämpötilat voidaan saavuttaa muutamissa minuuteissa. Mikroaaltoja absorboivat myös jotkin näytteiden molekyylit. Perinteisissä mikroaaltouuneissa on hyvin tärkeää mitata hajotuksen aikana liuosten painetta ja lämpötilaa, koska erilaiset näytteet absorboivat energiaa hyvin erilailla. Tämän takia ei voida koskaan tietää ennakoon, miten jokin tuntematon näyte reagoi happojen kanssa hajotuksen aikana. (Kingston – Jassie 1988a, 93; Kingston – Jassie 1988b, 232.)

2.3 Mikroaaltouunien käyttö

Mikroaaltouuneja käytetään epäorgaanisissa analyyseissä näytteiden hajotukseen ja liuotukseen niiden nopeuden ja automatisoinnin takia. Mikroaaltouunien käyttö lisäksi pienentää kontaminaatioiden riskiä verrattuna aiemmin käytettyihin näytteiden hajotustapoihin, joita ovat kuivatuhkistus ja sulatteet. (Moody – Beck II 1997, 65.)

Vanhin tapa liuottaa näytteet on kuivatuhkistus. Siinä näyte kuumennetaan hyvin korkeassa lämpötilassa, jossa kaikki orgaaninen aines palaa. Jäljelle jäävä näyte liuotetaan sopivaan happoon. Tämän tekniikan haitta on, että siinä häviää

monia helposti haihtuvia yhdisteitä, kuten seleeniä ja elohopeaa, sekä lämpötilasta riippuen myös natriumia ja kaliumia. Toinen tapa on käyttää sulatteita, jotka ovat kaikkein tehokkain tapa liuottaa vaikeita näytteitä. Sulatteita käytettäessä suuri määrä sulateainesta sekoitetaan näytteeseen ennen reaktiota. Tapa ei ole käyttökelpoinen siirtymämetallien määrityksessä, koska sulateaine sisältää pieniä määriä näitä metalleja. Toiset suuret mahdolliset kontaminaation lähteet ovat astiat ja uuni. Sulateainesta käytetään noin 10–20 grammaa yhtä grammaa näytettä kohti, joten kontaminaatioiden osuus on merkittävän suuri. Näistä ongelmista johtuen tätä tekniikkaa käytetään yleensä viimeisenä keinona näytteiden liuotuksessa. Kolmas liuotustapa on märkäpoltto, johon kuuluu mineraalihappojen käyttöä ja kuumennusta. Märkäpolttoa on myöhemmin kehitetty yhdistettäväksi mikroaaltouunitekniikkaan. (Moody ym. 1997, 62–63.)

Mikroaaltouunissa tapahtuvaa märkäpolttoa on kehitetty monia vuosia ja sen avulla menetelmän tarkkuus, täsmällisyys ja toistettavuus ovat ainakin yhtä hyvä kuin perinteisillä tekniikoilla. Mikroaaltotekniikka takaa myös huomattavia etuja, kuten nopeus, pienemmät kulut ja parempi haihtuvien aineiden saanto. Lisäksi sen käyttö pienentää kontaminaatoriskiä. Mikroaaltohajotuksella valmistetut näytteet ovat valmiita mitattaviksi hyvin monilla laitteilla ja erilaisilla kemiallisilla metodeilla ja ne ovat hyvin testattuja ja toimiviksi todettuja. (Matthes 1988, 35.)

2.4 Mikroastiamateriaalit

Mikrohajotusastiat täytyy olla valmistettu kevyistä materiaaleista, jotta mikroaallot eivät absorboidu astiaan vaan pääsevät sen lävitse liuokseen. Taulukossa 1 on yleisimpiä materiaaleja ja niiden häviökerroin θ 25 asteen lämpötilassa. Mikroaaltojen läpäisyn kannalta parhaita ovat kvartsi, teflon PFA, polyetyleni, polystyreeni ja borosilikaattilasi eli Pyrex-lasi. Tärkeimmät seikat, minkä perusteella astioiden materiaali valitaan, ovat lämmön ja kemikaalien kestävyys. Muovit karsiutuvat käytöstä huonon lämmönkestävyyden takia. Lasi ja kvartsi taas kes-

tävät hyvin lämmönvaihtelua, mutta eivät kestä fluorivetyhappoa. Lasina käytetään usein Pyrex-lasia. Lasin ongelma on se, että siitä voi liueta hajotuksen aikana pieniä määriä booria, piitä, natriumia tai alumiinia. Teflon PFA on ideaalinen materiaali hajotusastioiden materiaaliksi lähes kaikkiin happohajotuksiin, koska se kestävä kaikkia happoja ja sen sulamispiste on 306 astetta. Mikrohajotuksiin PFA käy hyvin myös sen vuoksi, että se läpäisee hyvin mikroaaltoja. Teflon on myös hyvä lämmöneristimenä ja se estää lämmön karkaamisen astian ulkopuolelle. PFA-astioita ei voi käyttää sovelluksiin, joissa käytetään fosforihappoa tai konsentroitua rikkihappoa, koska molempien kiehumispiste on PFA:n sulamispisteen yläpuolella. (Neas ym. 1988, 24–26; Glassware Technical Info. SciLabware. 2011.)

TAULUKKO 1. Eri materiaalien häviökertoimet (Neas ym. 1988, 24)

Materiaali	Häviökerroin α (x 10)
Vesi	1570,0
Sulatettu kvartsi	0,6
Keramiikka F-66	5,5
Posliini No. 4462	11,0
Fosfaattilasi	46,0
Borosilikaattilasi	10,6
Polyvinyylidikloridi	55,0
Polyetyleni	3,1
Polystyreeni	3,3
Teflon PFA	1,5

Teflonastioita on saatavilla kolmenlaisia, polytetrafluorieteeni (PTFE), fluorattu etyleenipropyleeni (FEP) ja perfluoroalkoksidi (PFA). PTFE on valkoista ja läpinäkymätöntä, se on valmistettu jauheesta painamalla kovassa kuumuudessa ja paineessa halutun astian muotoon. PTFE:n huono puoli on materiaalin hyvin huokoinen pinta. Sillä on kuitenkin korkein sulamispiste 327 astetta, ja korkein

suositeltu käyttölämpötila on 260 astetta. FEP on hyvin läpikuultavaa ja väritöntä sulatettua polymeeriä, jota usein käytetään näytteen syöttölaitteissa laboratorioissa. Fysikaalisesti PFA ja FEP ovat hyvin samankaltaisia, mutta PFA:n sulamispiste on 305 astetta ja korkein suositeltu käyttölämpötila on 260 astetta. FEP:lle vastaavat lämpötilat ovat vain 260 ja 205 astetta. Myös muita fluoropolymeerihartseja on, kuten polyvinyylidenedifluoridi (PVDF), mutta niissä ei ole yhtä suurta valikoimaa kuin aiemmin mainituissa. Teflon on eräänlaista puoliläpäisevää kalvoa, joka voi päästää lävitseen joitain kaasuja. Pieniä määriä vettä ja mineraalihappoja voi diffundoitua astian seinien sisään tai niiden lävitse. Metalliset kationit ja suurin osa anioneista pysyy liuoksessa eivätkä pääse karkaamaan astiasta. Poikkeuksia ovat esimerkiksi metallinen elohopea, osmium(VIII)tetraoksidi (OsO_4) ja vedyn halidit. Teflonastioiden sisällä voidaan käyttää myös kvartsisia sisäastioita, jotta välttyttäisiin tefloniin tarttuneilta jäämiltä ja aineiden diffuntoitumisilta. (Moody ym. 1997, 63–64; Kingston ym. 1988a, 95.)

2.5 Eri happojen käyttö mikrohajotuksessa

Mikrohajotuksessa yleisimmin käytetty happo on typpihappo (HNO_3). Se hapettaa hyvin orgaanisen aineksen ja näin mahdollistaa metallien liuottamisen. Suolahappo (HCl) liuottaa monet epäorgaaniset suolat, kuten karbonaatit ja fosfaatit sekä jotkin oksidit. Suolahapon ja typpihapon seos (tilavuussuhteessa 3:1) eli kuningasvesi liuottaa monet metallit, myös jalometallit kuten kullan (Au), hopean (Ag), platinan (Pt) ja palladiumin (Pd). Vetyperoksidin (H_2O_2) ja typpihapon seos on käyttökelpoinen yhdistelmä orgaanisille näytteille nopeaan hapetukseen. Vetyperoksidi parantaa näytteen hapettumista. Typpi- ja rikkihapon (H_2SO_4) yhdistelmä on hyvä hapetusseos ja sitä voidaan käyttää myös veden poistoon näytteseoksesta. Sen haittapuolia on kuitenkin sen taipumus muodostaa liukenemattomia sulfaatteja, kuten bariumsulfaattia (BaSO_4). Toinen huono puoli on rikkihapon käytön edellyttämä korkea lämpötila, joka on liikaa yleisimmin käytetyille mikroastioille. Korkea lämpötila on myös yksi typpi- ja rikkihap-

poseoksen käytön etu, koska se johtaa hyvin nopeaan hapettumiseen. (Lajunen – Perämäki 2004, 301; Moody ym. 1997, 63.)

Perkloorihappo (HClO_4) on hyvin voimakas hapetin. Se on hyvin nopea ja saattaa näytteen hapettumisen ja liukenemisen loppuun asti. Sitä voidaan käyttää yhdessä typpi- ja rikkihapon kanssa. Seos, jossa on typpi-, perkloori- ja rikkihappoa suhteessa 3:1:1, sopii hyvin suurelle joukolle orgaanisia näytteitä. Perkloorihappo voi muodostaa yhdessä näytteen kanssa pieniä määriä liukenemattomia suoloja. Fluorivetyhappoa ($\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$) käytetään yleensä yhdistelmänä aiemmin esitettyjen happojen kanssa hajottamaan silikaatteja geologisista näytteistä ja kudosnäytteistä sekä lasia ja mineraaleja. Fluorivetyhapon kanssa täytyy huomioida kaksi tärkeää ominaisuutta. Toinen on astioiden hapon kestävyys, yleensä käytetään teflonastioita. Ja toisena, että liuoksesta haihtuu helposti piitetrafluoridia (SiF_4), jos käytetään avonaisia astioita. Sekä fluorivetyettä perkloorihapon käyttöön liittyy riskejä, jotka täytyy ottaa huomioon jo työtä suunnitellessa. Riskeistä huolimatta niiden käyttö on usein hyvin perusteltua ja suositeltavaa tietynlaisten näytteiden kanssa. (Lajunen ym. 2004, 301; Moody ym. 1997, 63.)

3 ERILAISET MIKROAALTOUUNIT

Monet muuttujat vaikuttavat näytteen hajotuksen onnistumiseen: mikroaaltouunin ja hajotusastioiden malli sekä materiaali, astioiden määrä, näytelaji ja massa, hajotukseen käytetyt reagenssit ja niiden määrät sekä hajotukseen käytettävät olosuhteet. Näytteiden hajotukseen suunniteltujen mikroaaltouunien tulee olla huomattavasti paremmin varusteltuja verrattuna perinteisiin kotitalouksissa käytettäviin mikroihin. Uunien tulee olla hyvin suojattuja korroosiolta ja niissä täytyy olla räjähdyksen kestävä ovi. Hajotusten aikana voi vapautua happohöyryjä, jotka nopeasti syövyttävät uunien rakenteita. Esimerkiksi typpihappoa käytettäessä astiaan syntyy kaasumaisina tuotteina hiilidioksidia CO_2 , vettä H_2O ja typen oksideja NO_x . Happohöyryjen aiheuttamilta vahingoilta voidaan suojautua riittävällä kaasunpoistolla. Mikrojen sisäpinta on usein päällystetty teflonilla, joka kestää hyvin happohöyryjä. (Lajunen ym. 304; Sirén ym. 2009, 89.)

Erilaisia mikroaaltojen avulla tehtäviä näytteiden hajotus- ja liuotussysteemejä on useanlaisia. Kaikkien perusperiaate on sama, saada näytteen molekyylit hajotamaan ja metallit liukenemaan happoon kuumennuksen avulla. Mikroaaltojen energia ei ole tarpeeksi voimakasta rikkomaan molekyyliessä olevia sidoksia, vaan sen vaikutus perustuu lähinnä kykyyn kuumentaa näytettä ja reagenssiseosta. Korkeassa lämpötilassa happojen hapettava vaikutus tehostuu. Mikroaaltouunit voidaan jakaa eri ryhmiin sen perusteella, käytetäänkö niissä avoimia hajotusastioita vai suljettuja. Suljettuja astioita on myös sekä matalan (alle 10 bar) että korkean (≥ 80 bar) paineen astioita. On olemassa myös synteesejä varten suunniteltuja mikroaaltouuneja, mutta niihin ei perehdytä tässä työssä. (Lajunen ym. 2004, 303; Sirén ym. 2009, 88.)

Hajotusmenetelmien kannalta oleellisinta on pystyä valvomaan hajotusolosuhteita. Sen vuoksi nykyään mikroaaltolaitteistoissa on lämpötila-anturit hajotusastioiden sisälämpötilan ja sisäisen paineen mittaamiseen. Näiden ominaisuuksien ansiosta hajotusolosuhteet pystytään optimoimaan erilaisille näytetyypeille sopiviksi. Muutettavia ominaisuuksia ovat hajotuslämpötila ja aika sekä hajotukseen käytettävät hapot. (Sirén ym. 2009, 89.)

3.1 Hajotus avoimissa astioissa

Avoimissa astioissa tapahtuvaa hajotusta käytetään tavallisesti, kun tutkittavaa näytettä on paljon. Tämä estää helposti haihtuvien aineiden määrittymisen, koska ne pääsevät haihtumaan astiasta vapaasti. Liukeseen jäljelle jääneet aineet voidaan määrittää luotettavasti. Hajotuksen aikana muodostuu huomattava määrä erilaisia kaasuja, jotka ovat haitallisia laboratorion ilmassa. Ne voivat myös vahingoittaa mikrouunin elektroniikkaa. Tärkeintä avoimissa astioissa tapahtuvassa hajotuksessa on kaasujen oikeaoppinen poisto, usein astiat onkin kytketty erilliseen kaasujen poistoyksikköön. Kuvassa 3 on uusi CEM:n mikroaaltouuni STAR System, jossa hajotus tapahtuu avoimissa reaktioastioissa. Mikro soveltuu myös monipuolisempaan käyttöön kuin pelkkiin hajotuksiin. Sitä voi käyttää esimerkiksi synteisien yhteydessä ja siihen onkin asennettu reagenssien syöttölaitteisto hajotuskuppien yhteyteen. (White 1988, 54; Open Vessel – STAR System. 2009.)



KUVA 3. CEM:n STAR, avointen astioiden hajotuksiin soveltuva mikroaaltouuni (Open Vessel. 2009)

Avoimissa astioissa tapahtuvassa hajotuksessa lämpötilojen ja paineiden seuraaminen ei ole niin tärkeää, koska paine ei pääse kohoamaan ja paine pysyy aina normaalin ilmanpaineen tasossa. Korkein saavutettava lämpötila on helpoiten haihtuvan hapon kiehumispiste. Avoimissa astioissa tapahtuviin hajotuksiin ei voida käyttää metallisia astioita. Muuta rajoitusta käytettävillä astioilla ei ole, ne voivat olla esimerkiksi dekantteri- tai erlenmeyerlaseja. Myös teflonastioita voidaan käyttää. Monissa hajotuksissa on parasta saada mahdollisimman suuri osa haihtuvista aineista refluksoitumaan eli palaamaan jäähtyneenä nesteenä takaisin hajotusastiaan. Näin hajotukseen tarvitaan vähemmän happoa ja helposti haihtuvia aineita pääsee häviämään vähemmän. Avoimissa astioissa tehtävät hajotukset mahdollistavat paljon suuremmat näytemäärät verrattuna suljetuissa astioissa tapahtuviin hajotuksiin. Hajotukseen voidaan ottaa jopa 10 gramman näyte, kun suljettuihin astioihin otetaan yleensä korkeintaan puoli grammaa. (Kingston ym. 1988a, 94; Neas ym. 1988, s. 25; Sirén ym. 2009, 97–98.)

3.2 Hajotus suljetuissa astioissa

Näytteiden hajotusta voidaan nopeuttaa nostamalla joko lämpötilaa, painetta tai molempia. Suljetuissa astioissa paine pääsee nousemaan ja sen myötä myös lämpötilat pääsevät kohoamaan. Suurin ongelma tässä tekniikassa on hyvin pieni näytemäärä. Hajotuksen aikana muodostuu suuret määrät kaasumaisia tuotteita, jotka kohottavat astioiden sisäistä painetta runsaasti (Moody ym. 1997, 63–63.)

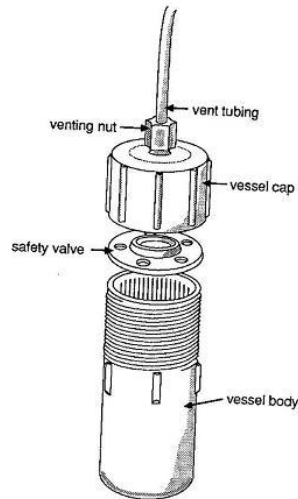
Suljetussa astiassa hapon kiehumispiste normaali-ilmanpaineessa ei ole rajoitteena lämpötilan kasvulle. Monien happojen kiehumispiste nousee huomattavasti korkeammalle paineen kohotessa. Suljetun astian hajotuksessa rajoittavat parametrit ovat astian kestävä paine ja lämpötila. Kun rajat on kerran määritetty, voidaan lämpötilaa ja painetta seurata näiden rajojen sisällä. Helposti haihtuvien aineiden häviäminen on hyvin pientä, koska vain hyvin pieni osa höyrystä

pääsee häviämään. Hajotukseen tarvitaan myös paljon vähemmän happoja, koska haihtumista ei pääse tapahtumaan. Niitä ei siis tarvitse myöskään lisätä hajotuksen aikana. Tämä myös pienentää reagenssien mukana tulevien kontaminaatioiden riskiä. Myös ilmasta tulevien kontaminaatioiden riski on hyvin pieni. Ilmanvaihtoon ei tarvitse kiinnittää yhtä suurta huomiota kuin avoimissa astioissa tapahtuvassa hajotuksessa, koska hajotuksen aikana muodostuvat höyryt pysyvät astioiden sisällä. (Neas ym. 1988, 26.)

Suljetuissa astioissa tapahtuvissa hajotuksissa typpi- ja suolahappo voidaan saada reagoimaan sellaistenkin näytteiden kanssa, joiden kanssa ne eivät reagoisi normaalissa ilmanpaineessa. Kasvava lämpötila mahdollistaa kasvavan hapetuspotentiaalin ja muodostaa välituotteita, kuten vapaita radikaaleja, jotka mahdollistavat yhdisteiden hajoamisen. (Kingston ym. 1988a, 94.)

3.2.1 Matalan paineen astiat

Matalan paineen mikroastiat rajoittavat sisäisen paineensa noin 120 psi:hin eli noin 8,3 bar:iin. Astian korkin alle laitetaan erillinen paineensäätölevy, joka muodostaa eräänlaisen sinetin korkin reunoja vasten. Levy peittää korkissa olevan reiän, jonka kautta painetta päästetään pois. Kun kaasun paine ylittää 120 psi:tä, astian korkki pyöristyy hiukan ja päästää levyn ohitse kaasuja korkin reiän kautta ulos, kunnes paine laskee rajan alle. Jos paine ei ylitä 120 psi:tä, astia pysyy suljettuna ja haihtuvat yhdisteet eivät pääse karkaamaan. Jos astiassa on normaalia korkeampi paine vielä avattaessa, on mahdollista, että pieniä määriä näytettä pääsee karkaamaan astian aukaisun aikana airosolina tai kondensoituneena nesteenä. Kuvassa 4 on CEM:n matalan paineen mikroastiat sekä leikkauskuva paineen säädöstä. (Kingston ym. 1988a, 95–96.)



KUVA 4. Matalan paineen mikroastiat ja leikkauskuva paineensäädöstä (MARS Vessels 2009; Kingston ym. 1988, 97)

Tavallisesti matalan paineen mikroastiat mahdollistavat useamman näytteen yhtäaikaisen hajotuksen, mutta samalla menetetään korkeanpaineen astioiden mahdollistama suurempi hajotuslämpötila. Matalan paineen astioita käytetään usein silloin, kun hajotettava materiaali ei vaadi voimakkaita olosuhteita. (Sirén ym. 2009, 96.)

3.2.2 Näytteen hajotus korkeassa paineessa

Korkean paineen astioita varten on kehitetty vahvempia, paremmin painetta kestäviä astioita. Astiat ovat yleensä joko teräspäällysteisiä ja niissä on sisällä polytetrafluorieteenikerros (PTFE) tai sitten niissä on PTFE-astian ympärille erikseen lisättävä komposiittikuori, kuten kuvan 5 astioissa. Astiat on suunniteltu kestävänsä enimmillään 80 baaria, joka on noin kymmenen kertaa enemmän kuin tavallisilla tukemattomilla astioilla. Nämä korkeampaa sisäistä painetta kestävästi mahdollistavat korkeammat happojen ja happoseosten lämpötilat, jotka ylipaineistaisivat tukemattomat astiat. (Kingston ym. 1988a, 96–98.)



KUVA 5. Korkean paineen mikroastiat (MARS Vessels 2009)

Korkean paineen hajotusastiat on varustettu joko suojakalvoilla tai jousikuormitteisilla kansilla räjähdysten välttämiseksi. Liian suuressa paineessa suojamekanismi päästää osan paineesta pois ja paineiden mukana reagenssikaasuja vapautuu. Reagenssien mukana voi vapautua myös alkuaineita. Jos osa määritettävistä alkuaineista pääsee karkaamaan astiasta, hajotus on epäonnistunut. Tämän takia hajotusten aikana näytteiden painetta seurataan astioiden sisäisillä paineantureilla. Jos paine on nousemassa liian suureksi, laite laskee ohjelman tehoa ja näin myös astian sisäinen paine yleensä laskee tai laite pysäyttää hajotuksen. Paineen mittaasanturit liitetään yleensä hajotuksessa ainoastaan yhteen kontroliastiaan. Siksi samassa hajotuksessa olevien näytteiden tulisi olla mahdollisimman identtisiä keskenään. Paine- ja lämpötila-anturit tulisi sijoittaa kaikkein kiivaimmin reagoivaan näytteeseen, jotta saadaan selville suurin astioissa oleva paine. (Sirén ym., 89–90.)

4 VALIDOINNISSA KÄYTETYT LAITTEET JA PARAMETRIT

Validoitavana oli CEM:n uusi Discover SP-D System-mikroaaltouuni. Mikroaaltouuni käyttää uudenlaista teknologiaa, jossa jokainen näyte hajotetaan erikseen. Perinteisissä mikroaaltouuneissa näytteitä on useampia yhtä aikaa hajotuksessa ja niistä vain yhden painetta ja lämpötilaa seurataan tarkasti.

Hajotetut näytteet mitattiin PerkinElmerin AAnalyst 800 -atomiabsorptiospektrometrillä ja Thermo Fisherin iCAP 6500 DUO ICP-OES -laitteella eli optinen emissiospektrometri induktiivisesti kytketyllä plasmalla. Osa jätevesinäytteistä mitattiin myös induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometrillä.

4.1 Discover SP-D

Validoitavana oli Discover SP-D -mikroaaltouuni (kuva 4), johon oli yhdistetty Explorer 24/48 -näytteensyöttäjä. Näytteensyöttäjään mahtui 24 kappaletta 35 millilitran hajotusastiaa tai 48 kappaletta 10 millilitran astiaa. Hajotusastioita laitteeseen on saatavilla sekä Pyrex-lasisina että kvartsisina. Molempiin voi myös yhdistää teflonista valmistettu sisäastia. Tässä työssä käytettiin Pyrex-astioita teflonin kanssa. (Discover SP-D 2011.)



KUVA 4. Discover SP-D System -mikroaaltouuni ja Explorer-näytteensyöttäjä (Discover SP-D 2011)

Discover SP-D seuraa jokaisen näytteen painetta ja lämpötilaa erikseen, joten se pystyy muokkaamaan ohjelman jokaiselle näytteelle sopivaksi. Laite käyttää näytteen lämpötilan mittaukseen mikrokammion ulkopuolelle asennettua infrapuna-anturia. Hajotuslämpötila pystytään ohjelmoimaan mihin tahansa 0–300 °C:n välille. Näyteastian sisäisen paineen mittaus tapahtuu näytekammion sulkevan ActiVent™-teknologian avulla. ActiVent™-kannessa on osa, joka puristaa näyteastian kannen kiinni, jotta kaasuja ei pääse karkaamaan astiasta. Laite pystytään kuitenkin ohjelmoimaan niin, että se päästää tietyissä paineissa tietyn määrän kaasuja pois astiasta. Tämän ansiosta lämpötilaa pystytään nostamaan yhä korkeammalle. Laitevalmistajan mukaan paineen päästö ei kuitenkaan vaikuta helposti haihtuvien aineiden määritykseen, vaan kaikki nämä aineet pysyvät astiassa. (CEM Corporation 2010.)

Mikroaaltouunikammion alapuolelle on sijoitettu magneettisekoittaja, joka pyörittää näyteastiassa olevaa magneettia. Jokaiseen näyteastiaan on lisättävä magneetti tasaisen hajotustuloksen saavuttamiseksi. Sekoitusnopeutta pystytään säätämään. (CEM Corporation 2010.)

Hajotuksen jälkeen laite jäähdyttää näytteet mikrokammiossa paineilman tai typpikaasun avulla. Tässä työssä käytettiin paineilmaa. Laite puhaltaa ilmaa kaikkialle hajotusastian ympärille, ja näin saavutetaan näytteen nopea jäähtyminen ja paineen lasku. (CEM Corporation 2010.)

Discover SP-D -laite käyttää huomattavasti pienempää tehoa näytteiden hajotukseen kuin perinteiset mikroaaltouunit. Laite voidaan ohjelmoida käyttämään 0–300 wattia yhden watin tarkkuudella. 300 wattia on alle puolet tavallisen mikroaaltouunin käyttämästä tehosta. Esimerkiksi CEM:n toinen mikro MARS käyttää 1600–1700 wattia hajotuksiin. (Discover SP-D 2011.)

Discover SP-D mahdollistaa paremman hajotuksen erilaisiin näytetyyppeihin. Se oli myös ohjelmoitavissa täysin automaattiseksi, ja tätä kautta laite säästää käytettävää aikaa, koska laite pystytään jättämään yön ajaksi hajottamaan näytteitä. Jopa hajotuksen aikana voidaan muokata hajotusohjelman lämpötilaa, aikaa, painetta, tehoa ja näytteen sekoitusta. (CEM Corporation 2010.)

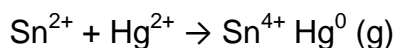
4.2 Mittauslaitteet

Atomiabsorbtiometriä mitattiin maanäytteistä ainoastaan elohopeaa ja ICP-OES:llä muut alkuaineet. ICP-OES:lla mitattiin maa- ja kasvinäytteistä alumiini (Al), antimoni (Sb), arseeni (As), boori (B), barium (Ba), beryllium (Be), elohopea (Hg) fosfori (P), kadmium (Cd), kalium (K), kalsium (Ca), koboltti (Co), kromi (Cr), kupari (Cu), lyijy (Pb), magnesium (Mg), mangaani (Mn), molybdeeni (Mo), natrium (Na), nikkeli (Ni), rauta (Fe), rikki (S), seleeni (Se), sinkki (Zn) titaani (Ti) ja vanadiini (V). Näiden lisäksi jätevesinäytteistä mitattiin vielä hopea (Ag), vismutti (Bi), gallium (Ga), indium (In), pii (Si), strontium (Sr) ja tallium (Tl). Spektrometri käyttää taustankorjaukseen mittauksissa deuterium (D₂)-lamppua. Siinä on myös elektroditon purkauslamppu (EDL), FIAS-100 kylmähöyrytyslaitteisto ja mittaus tapahtuu kvartsiuunissa. Mittausparametrit on koottu taulukkoon 2. Osa jätevesinäytteistä mitattiin myös induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometrillä (ICP-MS). (Suomen ympäristöpalvelu 2002.)

TAULUKKO 2. Elohopean mittauksen laiteparametrit (Suomen ympäristöpalvelu Oy 2002)

Wavelength (nm)	253,65
Slit (nm)	0,7 L
EDL lamp, current (mA)	125
Signal (abs)	Peak height
BOC time (s)	2
Background correction	D ₂
FIA pump (rpm)	120
FIA Prefill (s)	15
FIA Fill (s)	10
Read delay (s)	0
Read time (s)	15
Replicates	2
Calibration equation	Nonlinear
Sensitivity Check (Abs. 0,1)	10 µg/l
QC-5 (µg/l)	5 ± 0,3

Atomiabsorptiospektrometrilla käytettiin elohopean määrittämiseen kylmähöyrymenetelmää, joka perustui elohopean helppoon höyrystymiseen. Elohopealla on suuri höyrönpaine huoneenlämmössä, joten se höyrystyi jo huoneenlämmössä. Menetelmässä ei tarvittu kuumennusta, siitä nimi kylmähöyrymenetelmä. Elohopea pelkistettiin tina(II)kloridi (SnCl₂) -liuoksella näytteestä (reaktio 1). Vapautuneet elohopea-atomit siirrettiin kantajaliuoksen avulla mittauskyvetiin. Mittauksissa käytettiin taustankorjaukseen deuterium-lamppua, joka poistaa häiritsevää taustaa lähettämällä jatkuvaspektristä säteilyä. (SFS-EN 1483 1997.)



REAKTIO 1

Plasmaemissiospektrofotometriassa näyte atomisoidaan tai ionisoidaan plasmaan. Atomin elektronit virittyvät ja niiden palatessa perustilaansa ne vapauttavat energiaa. Tätä kutsutaan emissioksi. Emissioaallonpituus on jokaiselle alkuaineelle ominainen ja emissiointensiteetin perusteella voidaan selvittää alkuaineen pitoisuus näytteessä. Yleisin plasmatyyppe on induktiivisesti kytketty plasma (ICP). ICP:ssä plasman energianlähteenä käytetään muuttuvaa magneettikenttää. Magneettikentän avulla pidetään yllä plasmasoihtua, joka koostuu argonkaasusta sekä positiivisesti varautuneista argonioneista ja vapaista elektroneista. Näyte syötetään plasmaan, josta sen emittoima säteily johdetaan mono- tai polykromaattorin kautta valomonistimelle, jossa sen intensiteetti mitataan. (Jaarinen – Niirainen 1996, 82 – 83.)

ICP-MS:lla yhdistyvät ICP-OES:n nopea ja helppo näytteiden esikäsittely ja mitaus sekä massaspektrometrien tarkkuus ja pienemmät määritysrajat. Induktiivisesti kytketty plasma toimii samalla lailla kuin optisessa emissiospektrometrisä; näytteet siis hajotetaan neutraaleiksi alkuaineiksi korkeassa lämpötilassa argonplasmassa. Massaspektrometri erottelee ionit toisistaan niiden massa/varaus -suhteen mukaan. (Worley – Kvech 2000.)

4.3 Validoinnissa käytetyt parametrit

Validoinnissa keskityttiin vertailemaan uuden mikroaaltouunin ja laboratorion vanhemman mikroaaltouunin hajotustuloksia lähinnä tulosten keskiarvon (KAAVA 1), suhteellisen keskihajonnan (KAAVA 2) ja saantoprosentin (KAAVA 3) kannalta. Osalle tuloksista tehtiin myös regressioanalyysi, joka vertaa näiden hajotusten tuloksia toisiinsa ja kertoo, kuinka hyvin tulokset ovat riippuvaisia toisistaan. Regressioanalyysistä saatiin tuloksiksi jokaiselle mitatulle alkuaineelle ennustekaaviot ja jäännöskaaviot. (Välimäki 2009.)

$$x = \frac{1}{n} \sum x_i \quad \text{KAAVA 1}$$

$$s = \frac{1}{x} \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{n-1}} * 100 \% \quad \text{KAAVA 2}$$

$$Saanto - \% = \frac{x}{\mu} * 100 \%$$

KAAVA 3

x = keskiarvo

n = rinnakkaismääritysten lukumäärä

x_i = saadut tulokset

s = suhteellinen keskihajonta

μ = viitearvo

Ennustekaavioon asetetaan eri mikrohajotusten tulokset siten, että vanhemmalla mikrolla suoritettujen hajotusten tulokset valittiin x-akselille ja Discover-mikroaaltouunilla suoritettujen hajotusten tulokset y-akselille. Tuloksista lasketaan regressiosuora, jonka yhtälö on muotoa $y=ax+b$. Yhtälössä a on suoran kulmakerroin ja b suoran y-akselin leikkauspiste. Samaan kuvajaan piirretään oletussuora, jonka tulokset ovat keskiarvoja mittaustuloksista. Jos regressiosuoran kulmakerroin ja leikkauspiste eivät poikkea merkittävästi odotusarvoista, saadaan eri hajotuksilla samoja tuloksia. Regressiosuoran selityskertoimen kertoo, kuinka lineaarinen suora on, mikä taas kertoo kuinka hyvin tulokset ovat riippuvaisia toisistaan. Kun leikkauspiste on noin nolla ja kulmakerroin suurin piirtein yksi, menetelmällä saadaan valitulla luottamustasolla samoja tuloksia. (Välimäki 2009.)

Jäännöskaavio kertoo, kuinka paljon Discover-hajotusten tulokset poikkeavat oletussuoran ennustetuloksista. Kaavioon on merkitty kaikkien Discover-hajotusten ja niiden ennustetulosten erotukset. Kun erotukset ovat tasaisesti x-akselin molemmilla puolilla, voidaan päätellä, että mittaustulokset eivät ole suuremmin riippuvaisia esimerkiksi konsentraatiosta. Samoin voidaan päätellä, että hajotuksessa ei esiinny mitään systemaattista virhettä, koska erotukset ovat tasaisesti molemmiin puoliin x-akselia eivätkä keskity ainoastaan akselin toiselle puolelle. (Välimäki 2009.)

5 DISCOVER SP-D -MIKROAALTOUUNIN VALIDOINTIA

Työn tavoitteena oli etsiä eri näytteille sopivia hajotusolosuhteita. Näytetyypeinä olivat maa-, jätevesi- ja kasvinäytteet. Näytteiden analyysitapaa ei voitu muokata, koska laboratoriossa on sertifioidut menetelmät näytteiden mittauksille. Myöskään maa- ja jätevesien hajotukseen käytettäviä happoja ei muunneltu, koska keväällä 2011 laboratoriossa oli testattu eri happojen vaikutusta hajotustuloksiin. Tässä testissä oli valittu parhaat hapot ja niiden yhdistelmät, joita käytettiin tässäkin työssä.

Kaikissa hajotuksissa käytettiin 35 millilitran Pyrex-lasisia astioita ja niiden sisällä teflonisia sisäästioita. Jokaiseen astiaan lisättiin hajotuksen ajaksi teflonpäällysteinen magneetti.

5.1 Maanäytteet

Maanäytteiden hajotukset aloitettiin testaamalla eripituisia ja eri lämpötiloissa tapahtuvia hajotuksia. Hajotuslämpötilat ja -ajat ovat taulukossa 3. Samalla testattiin näytemäärän vaikutusta hajotustuloksiin testattavat näytemäärät olivat 0,5 grammaa ja 1,0 grammaa. Näytteitä punnittiin astiaan sopiva määrä, minkä lisäksi astiaan lisättiin yhdeksän millilitraa typpihappoa ja kolme millilitraa suolahappoa. Näytteenä käytettiin VKI:n referenssimateriaalia QC-LOAM SoilB:tä.

TAULUKKO 3. Maanäytteiden hajotuslämpötilat ja -ajat

	Välilämpötila ja siihen käytetty aika °C/min	Tavoitelämpötila ja siihen käytetty aika °C/min	Tavoitelämpötilassa pysytty aika min
1. mittausolosuhteet	165 / 2	175 / 3	5
2. mittausolosuhteet	165 / 5	175 / 3	5
3. mittausolosuhteet	165 / 10	175 / 3	5
4. mittausolosuhteet	165 / 5	175 / 3	10
5. mittausolosuhteet	165 / 10	175 / 3	10
6. mittausolosuhteet	165 / 5	190 / 3	5
7. mittausolosuhteet	165 / 10	190 / 3	10
8. mittausolosuhteet	165 / 5	200 / 3	5
9. mittausolosuhteet	165 / 10	200 / 3	10
10. mittausolosuhteet	180 / 3	200 / 2	3
11. mittausolosuhteet	180 / 3	200 / 3	5
12. mittausolosuhteet	180 / 3	200 / 2	8
13. mittausolosuhteet	180 / 3	210 / 2	3
14. mittausolosuhteet	180 / 3	210 / 2	5
15. mittausolosuhteet	180 / 3	210 / 2	8

Hajotuksen jälkeen näytteet suodatettiin Whatmanin 589/3 -suodatinpaperin läpi 100 millilitran mittapulloon, johon oli lisätty pohjalle 10 millilitraa ionisaatiopuskuria ICP-OES-mittauksia varten.

Näistä olosuhteista valittiin kahdeksan olosuhteita, jotka olivat 165 asteeseen nosto viidessä minuutissa. Siitä lämpötilaa nostettiin kolmessa minuutissa 200 asteeseen, jossa lämpötilaa pidettiin viisi minuuttia. Lisäksi todettiin puolen gramman näytemäärän olevan parempi kuin gramman näytemäärä. Hajotetut

näytteet mitattiin ICP-OES:llä ja elohopea-analysaattorilla. Tuloksia verrattiin referenssimateriaalin mukana tulleisiin vertailuarvoihin.

Sopivien olosuhteiden löydyttyä testattiin hajotuksen sopivuutta muille maanäytteille. Näytteinä käytettiin Suomen Ympäristökeskuksen (SYKE) järjestämien pätevyyskokeiden näytteitä, joista on tiedossa kokeessa mitattujen alkuaineiden pitoisuudet. Lisäksi hajotettavana oli kolme muuta referenssinäytettä. Näytteiden tiedot ovat liitteessä yksi.

Lopuksi testattiin menetelmän toimivuutta erilaisilla näytetyypeillä. Testiin valittiin kymmenen maanäytettä, neljä lietenäytettä, viisi turvenäytettä, viisi sedimenttinäytettä, viisi tuhkanäytettä ja kolme teräspitoista kuonanäytettä. Kaikki näytteet olivat laboratorioon mitattavaksi toimitettuja tuntemattomia näytteitä. Näytteet hajotettiin aiemmin valitulla hajotusohjelmalla ja mitattiin ICP-OES:lla. Tuloksia verrattiin aiemmin mitattuihin tuloksiin, joiden hajotus oli tehty CEM:n MARS-mikroaaltouunilla.

5.2 Jätevesinäytteet

Jätevesien ensimmäisiksi hajotusolosuhteiksi valittiin 10 minuutissa lämpötilan kohotus 175 asteeseen, jossa lämpötilaa pidettiin 10 minuuttia. Näytteinä käytettiin kolmea laboratorioon analysoitavaksi lähetettyä tuntematonta jätevesinäytettä sekä kolmea SYKE:n pätevyyskokeiden jätevesinäytettä ja yhtä referenssinäytejätevettä. Näytteiden tarkemmat tiedot ovat liitteessä 1.

Tuntemattomia jätevesiä pipetoitiin näytteeksi 20 millilitraa, johon lisättiin viisi millilitraa typpihappoa. Pätevyyskoe näytteitä ja referenssinäytettä pipetoitiin näytteeksi 10 millilitraa ja siihen lisättiin viisi millilitraa typpihappoa.

Tämän jälkeen testattiin kolmen tuntemattoman näytteen osalta, vaikuttiko näytteiden tuloksiin alkuaineiden pitoisuuksien lisäys, näytemäärän vähentäminen kymmeneen millilitraan tai näytteiden suodatus. Näytteet suodatettiin ennen

hajotusta Whatmanin NC45 membraanifilter -suodatinpapereilla, joiden huokoskoko on 45 mikrometriä.

Koska tuntemattomien näytteiden mittaustulokset heittelivät hyvin suuresti, testattiin miten laboratorion vanhemman mikron käyttö vaikutti hajotustuloksiin. Koska tulokset olivat paremmat vanhemmalla mikroaaltouunilla, päätettiin jättää jätevesien osalta työ tähän.

Mittaukset suoritettiin sekä ICP-OES:lla että ICP-MS:lla. ICP-OES:lla iso osa mitattavista alkuaineista jäi määritysrajojen alapuolelle, joten mukaan mittauksiin otettiin myös massaspektrometri.

5.3 Kasvinäytteet

Kasvinäytteiden hajotusta tutkittiin kahdella referenssinäytteellä, joiden tiedot on liitteessä 1. Näytteitä punnittiin hajotuksiin 250 milligrammaa, johon lisättiin 10 millilitraa typpihappoa. Hajotusta testattiin kolmella eri hajotusolosuhteilla, joissa kaikissa lämpötila nostettiin 200 asteeseen neljässä minuutissa ja siinä pitoaika vaihdettiin kolmen, viiden ja kymmenen minuutin välillä. Näistä parhaaksi valittiin viiden minuutin pitoaika, jolla tehtiin lisäkokeita.

Molemmista kasvinäytteistä tehtiin vielä lisää rinnakkaisia näytteitä ja testattiin myös, miten vetyperoksidin (H_2O_2) lisäys vaikutti tuloksiin. Kaikki mittaukset suoritettiin ICP-OES:lla.

6 TULOKSET

Mikroaaltouunin validoinnissa pisimmälle päästiin maanäytteiden osalta. Maanäytteille saatiin sopivien hajotusolosuhteiden lisäksi myös tutkittua alustavasti, kuinka laite toimii laboratorion käytössä verrattuna laboratorion toiseen käytössä olevaan mikroaaltouuniin.

Rajallisesta ajasta johtuen suurimmassa osassa eri hajotuksia tehtiin eri näytteistä ainoastaan kahdet rinnakkaiset. Tämän vuoksi tulokset ovat ainoastaan suuntaa antavia. Muutamia hajotuksia ehdittiin tehdä useammilla rinnakkaisilla näytteiden hajotuksilla.

Liitteiksi lisättyihin taulukoihin on kerätty ainoastaan osan alkuaineiden tulokset, koska kaikki eivät olisi mahtuneet mukaan. Mukaan otetut aineet on valittu sen perusteella, mihin aineisiin on olemassa tunnettuja pitoisuuksia. Saatuja tuloksia on sitten verrattu näihin viitearvoihin.

6.1 Maanäytteet

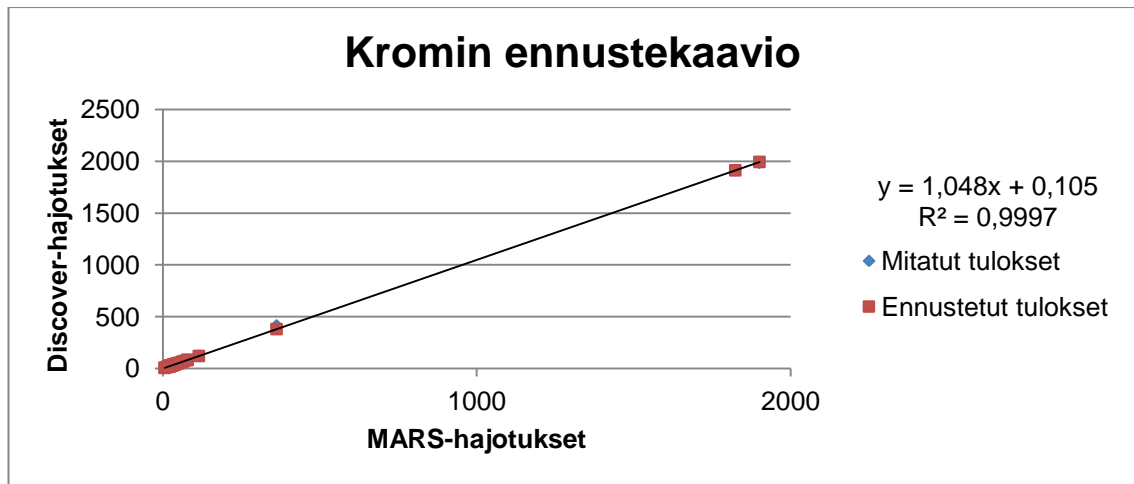
Maanäytteiden osalta mikroaaltouunin validointi aloitettiin etsimällä parhaimmat olosuhteet hajotuksiin. Liitteessä kaksi on koottuna kaikkien testattujen olosuhteiden mittaustulokset. Näytteenä ollut referenssimateriaali on laboratoriossa käytössä sisäisessä laadunvalvonnassa. Tästä johtuen nyt saatuja tuloksia voitiin verrata yli 120 mittaustulokseen samasta näytteestä eri mikrolla hajotettuna, mutta samalla laitteella mitattuna.

Tuloksista on huomattavissa, että alkuaineiden saanto paranee pääsääntöisesti pitemmillä hajotusajoilla. Lämpötilan nostonopeudella ei tulosten perusteella näytä olevan niin suurta merkitystä kuin loppulämpötilassa pitoajalla. Hajotuslämpötilan nosto vaikuttaisi parantavan hajotustulosta ainoastaan 200 asteeseen, ja 210 asteella on jo huonommat saannot.

Tulosten perusteella valittiin käytettäväksi hajotusohjelmaksi kahdeksannen hajotuksen olosuhteet. Eli viidessä minuutissa nosto 165 asteeseen, josta lämpötila nostettiin kolmessa minuutissa 200 asteeseen, jossa lämpötilaa pidetään viisi minuuttia. Tähän valintaan päädyttiin siitä syystä, että 200 asteessa tulokset olivat parhaita. Välilämpötilaksi valittiin 165 astetta 180 asteen sijaan, koska 165 asteella näytteiden paineet eivät nousseet niin korkealle. Pienemmät paineet tarkoittivat myös vähemmän paineiden päästöä hajotusastioiden sisältä, mikä tarkoittaa myös pienempää vaaraa mitattavien aineiden karkaamisesta. Hajotusajan valinnassa päädyttiin kokonaisuikaan 13 minuuttia, koska saanto ei parantunut enää merkittävästi pidemmällä 23 minuutin hajotuksella. Ajan säästö on kuitenkin merkittävä useamman näytteen hajotuksissa.

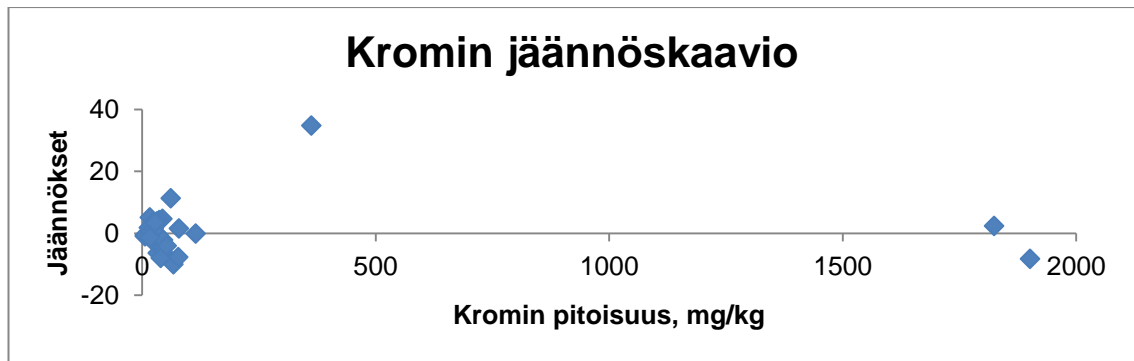
Valittua hajotusohjelmaa testattiin sitten hajottamalla useita eri SYKE:n pätevyyskoenäytteitä sekä muita referenssimateriaaleja. Nämä mittaustulokset on koottuna liitteeseen 3. Tuloksista voidaan nähdä, että valitulla hajotusohjelmalla saatiin hyvin samanlaisia tuloksia kuin vanhemmalla mikroaaltouunilla hajotettuna. Näillä koetuloksilla suurimmassa osassa pätevyyskokeista olisi pärjätty jopa paremmin kuin kyseisinä vuosina mitatuilla tuloksilla. Saadut mittaustulokset ovat kuitenkin ainoastaan suuntaa antavia, koska rinnakkaisia mittaustuloksia on ainoastaan kaksi. Tuloksista kuitenkin pääteltiin, että hajotusohjelma on todellakin sopiva käytettäväksi.

Seuraavaksi mitattiin useita erityyppisiä näytteitä. Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaismääritykset. Kaikkien valitulla hajotusohjelmalla tehtyjen hajotusten tulokset kerättiin yhteen ja tehtiin jokaiselle alkuaineelle regressioanalyysit, joissa verrattiin Discover-hajotusten tuloksia MARS-hajotusten tuloksiin, (liite 4). Alla kuvassa 5 on esimerkkinä kromin ennustekaavio.



KUVA 5. Kromin ennustekaavio

Kaaviosta on nähtävissä, että Discover-hajotusten tulokset osuvat hyvin yhteen MARS-hajotuksen tuloksista laskettujen arvioiden kanssa. Discover-hajotusten suoran selitysaste on 0,9997, joka tarkoittaa, että ennustettu arvio pystyy selittämään 99,7 % tulosten vaihtelusta. Suoran kulmakertoimesta, joka on 1,048, pystytään näkemään, että Discover-hajotuksella saadut tulokset ovat hiukan suurempia kuin MARS-hajotuksella. Ero on kuitenkin hyvin pieni. Suoran y-akseli leikkauspiste on 0,105. Sen luottamusvälitarkastelusta selviää, että 95 %:n todennäköisyydellä leikkauspiste on välillä -2,32–2,44. Tästä nähdään, että leikkauspiste sijaitsee nollan lähiympäristössä. Suora on siis lähes suora, vastaa hyvin ennustettuja tuloksia ja leikkaa y-akselin lähellä nollaa. Voidaan siis sanoa, että Discover-hajotus on onnistunut näillä mittauksilla kromin osalta. Kuvassa 6 on regressioanalyysistä saatava jäännöskaavio. Siitä nähdään, miten Discover-hajotusten tulokset eroavat molempien hajotusten tuloksista tehdyn oletussuoran tuloksista. Koska erotukset ovat tasaisesti molemmin puolin x-akselia, voidaan päätellä, että mittaustulokset eivät ole suuremmin riippuvaiset esimerkiksi konsentraatiosta.



KUVA 6. Kromin jäännöskaavio

Pääsääntöisesti muillakin alkuaineilla tulokset ovat kromin kaltaiset. Osalla suoran kulmakerroin jää hiukan nollan alapuolelle, jolloin MARS-hajotuksen tulokset antavat suuremmat tulokset kuin Discover-hajotukset. Alkuaineet jakautuvat kuitenkin lähes puoliksi sen suhteen, antavatko ne kulmakertoimeksi yli vai alle yhden. Selitysasteista huonoin tuli seleenille, jonka arvo oli 0,9365. Lähes kaikkien alkuaineiden osalta selitysasteeksi tuli yli 0,99.

Regressioanalyysin tulokset eivät kerro pelkästään hajotuksesta aiheutuvaa toistettavuutta, vaan tuloksiin sisältyy koko laboratorion sisäinen uusittavuus. Kaikki mahdolliset virhelähteet ovat mukana, kun näytteiden mittauksien välillä on pahimmillaan yli vuoden väli.

6.2 Jätevesinäytteet

Jätevesien hajotusta testattiin heti aluksi kolmella SYKE:n pätevyyskoeinäytteellä, yhdellä referenssinäytteellä ja kolmella tuntemattomalla jätevesinäytteellä. Tuloksista, jotka ovat liitteessä viisi, on nähtävissä, että pääosin tulokset ovat samankaltaisia kuin vanhemmalla mikrolla. Heittoa oli kuitenkin useilla alkuaineilla, etenkin tuntemattomien näytteiden osalta. Siksi haluttiin tehdä lisähajotuksia ja samalla testata eri muuttujien vaikutusta tuloksiin.

Eri tekijöiden vaikutusta tuloksiin testattiin kolmella tuntemattomalla jätevesinäytteellä. Tulokset ovat liitteessä 6. Tuloksista on heti nähtävissä, että hajonta eri mittaustulosten välillä on suurta. Tämä selittyy osin näytteiden pienillä pitoisuuksilla, mutta vikaa on myös jossain muualla. Hajotusta testattiin lisäämällä näytteisiin standardiliuosta. Lisäysten tuloksista on nähtävissä, että lisäysten jälkeen tulosten hajonta ei ollut enää niin suurta. Tämän jälkeen testattiin vaikuttaisiko pienempi näytemäärä tuloksiin. Muissa hajotuksissa näytemääränä oli 20 millilitraa, joka yhdessä lisätyn hapon kanssa on jo mikron käyttöohjeessa annettun suurimman mahdollisen tilavuuden verran. Hajotusta testattiin siis 10 millilitran näytemäärällä yhdessä saman happomäärän kanssa. Tällä ei kuitenkaan ollut juurikaan vaikutusta saantoon tai suhteelliseen keskihajontaan, joten näytemäärä pidettiin jatkossakin 20 millilitrana.

Suodatuksen vaikutusta suureen hajontaan testattiin. Kaikissa näytteissä oli runsaasti kiintoainesta, etenkin viimeisessä näytteessä numero 3321. Suodatus ainoastaan vähensi alkuaineiden pitoisuuksia, mutta hajontaa se ei pienentänyt. Suodatus ei olisi kuitenkaan käynyt sopivaksi keinoksi pienentää hajontaa, koska vaikutus tuloksiin oli niin suuri, etenkin näytteellä 3321. Siihen ei jäänyt suodatuksen jälkeen enää kuin murto-osa alkuperäisistä pitoisuuksista.

Näytteiden hajotukseen testattiin myös vanhaa mikroaaltouunia, jotta saataisiin selville, kuinka paljon hankala näytetyyppi vaikutti tuloksiin ja minkä verran uusi mikroaaltouuni. Tulokset paranivat hiukan, mutta hajonta oli yhä melko suurta.

6.3 Kasvinäytteet

Kasvinäytteiden hajotuksessa pidempi tavoitelämpötilassa pitoaika kasvatti hiukan mittaustuloksia. Erot eivät kuitenkaan olleet kovinkaan merkittävät. Tämän vuoksi valittiin jatkotesteihin viiden minuutin pitoaika.

Kasvinäytteiden hajotusta testattiin ainoastaan tavallisella laboratorion typpi-happohajotuksella sekä vetyperoksidilisäyksellä. Mittausten tulokset ovat liitteessä 7.

Mittaustulosten perusteella vetyperoksidin lisäys ei vaikuttanut saantoon juuri-kaan. Monien alkuaineiden osalta tulokset olivat näiden tulosten perusteella itse asiassa huonommat kuin ilman vetyperoksidia.

Ajan puutteen vuoksi kasvinäytteiden hajotuksiin ei keskitytty tämän enempää. Hajotusohjelma vaikutti kuitenkin ensitestien jälkeen käyttökelpoiselta.

7 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli saada hyvä alku Discover SP-D -mikroaaltouunin validoinnille. Maanäytteille tämä tavoite täyttyi mielestäni hyvin. Maanäytteille saatiin valittua hyvä ja kohtuullisen nopea hajotusohjelma, jolla näytteet saatiin mittausten perusteella hajotettua ainakin yhtä hyvin kuin laboratorion vanhalla mikrolla. Hajotuksen onnistumista tutkittiin useiden referenssimateriaalien kautta, ja mittaukset osoittivat, että hajotustulokset olivat hyvin samankaltaiset kuin aiemmin mitatut sekä hyvin lähellä materiaalien viitepitoisuuksia.

Maanäytteille tehty regressioanalyysi vertaili vanhemman mikron ja Discoverin hajotusten tuloksia, ja tulosten perusteella hajotukset toimivat hyvin luotettavasti samalla lailla molemmilla. Regressioanalyysin tulokset eivät kerro pelkästään hajotusmenetelmien toistettavuutta, vaan tuloksiin sisältyy hyvin koko laboratorion sisäinen uusittavuus. Näytteiden hajotuksessa ja mittauksessa lähes kaikki mahdolliset virhelähteet ovat mukana, kun hajotusten välinen aika oli muutamasta viikosta jopa puoleentoista vuoteen. Hajotukset oli tehty eri mikroilla eri henkilöiden toimesta, ainoastaan mittauslaite oli pysynyt samana. Mittauksista olisi saatu hiottua satunnaisvirhettä pienemmäksi ja sitä kautta tulokset vielä paremmiksi, jos olisi suoritettu vielä enemmän mittauksia useammilla rinnakkaisilla näytteillä ja useampina päivinä. Tältä kannalta katsottuna tulokset osoittavat siis, että uutta Discover SP-D -mikroaaltouunia voi käyttää maanäytteiden hajotukseen vanhan mikroaaltouunin rinnalla.

Jätevesien kannalta hajotuksen kehittelyssä ei edetty juuri ollenkaan. Mittaustulokset heittelivät useista yrityksistä huolimatta. Tämä johtui varmasti osaksi näytteiden hyvin pienistä pitoisuuksista. Osasyys oli varmasti myös hankalissa tuntemattomissa näytteissä, jotka sisälsivät niin paljon kiintoainesta, että toistettavat näytteenotot olivat hankalia. Tähän viittaa myös se, että näytteiden helposti liukenevien aineiden tulokset olivat paljon tasaisempia ja hajonta pysyi pienempänä. Näihin aineisiin kuuluivat esimerkiksi alkali- ja maa-alkalimetallien ryhmiin kuuluvat alkuaineet. Hajotusohjelman kehittelyä olisi siis pitänyt jatkaa vielä ja kokeilla eri lämpötiloja ja pitempiä hajotusaikoja. Tähän ei kuitenkaan

päätetty käyttää enää enempää aikaa tässä työssä, koska näytteiden hajotus onnistuu myös laboratorion vanhalla mikroaaltouunilla.

Kasvinäytteiden hajotuksessa saatiin toimiva hajotusohjelma ja osoitettiin, että pelkän typpihapon käyttö oli aivan perusteltua verrattuna vetyperoksidilisäyksiin. Tämä olisi kuitenkin tarvinnut vielä useita lisähajotuksia ja testejä, jotta voitaisiin luotettavasti sanoa, toimiiko mikro samalla lailla kuin vanhempikin.

Discover SP-D:n yleisestä käytettävyydestä voi sanoa, että laite helpottaa huomattavasti pienien näytemäärien hajotusta, etenkin tilanteissa, joissa laboratorioon saapuu useanlaisia näytetyyppejä, mutta kutakin vain muutamia kappaleita. Discover SP-D:n käyttö helpottaa näissä tilanteissa hajotusta, kun näytteet voidaan laittaa kaikki yhtä aikaa hajotukseen, mutta kaikille saadaan oma hajotusohjelma. Lisäksi laitteen voi ohjelmoida yön ajaksi hajottamaan näytteitä. Huonoja puolia on näyteastioiden pieni koko. Näytemäärä täytyy pitää pienenä, mikä hankaloittaa isoista näytteistä otettavien kattavien näytteiden ottoa. Lisäksi hyvin reaktiivisia näytteitä hajotettaessa on olemassa kuohumavaara, kun reagenssit kuohuvat yli astian reunojen.

Mielestäni työlle asetetut tavoitteet saavutettiin. Maanäytteiden hajotukset voidaan aloittaa saman tien, mutta jätevesi- ja kasvinäytteiden osalta validointia täytyy vielä jatkaa. Kasvinäytteiden osalta ei tarvita enää kuin muutamia jatkokokeita ja sitten mikroa voi käyttää myös kasvinäytteiden hajotukseen mielestäni luotettavin mielin.

LÄHTEET

Boss, Charles B. – Fredeen Kenneth J. 1997. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Saatavissa: <http://www.atoomspectrometrie.nl/lcpconceptsbook.pdf>. Haku-päivä 4.10.2011.

Discover SP-D. 2011. Saatavissa: <http://www.cem.com/page215.html>. Hakupäivä 2.10.2011.

CEM Corporation 2010. Discover SP-D. Operation Manual.

Gallawa, John Carlton 1998. The history of microwave oven. Saatavissa: <http://www.gallawa.com/microtech/history.html>. Hakupäivä: 21.9.2011.

Glassware Technical Info. SciLabware. 2011. Saatavissa: http://www.scilabware.com/Glass_technical/. Hakupäivä 2.10.2011.

Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka 1995. Laboratorion analyysitekniikka. Laatu, spektrometria, kromatografia. Helsinki: Oy Edita Ab.

Kingston, H. M. – Jassie, L. B. 1988a. Monitoring and Predicting Parameters in Microwave Dissolution. Teoksessa Kingston, H. M. – Jassie, L. B. (toim.). Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practise. USA, Washington, DC: American Chemical Society. S. 93 – 154.

Kingston, H. M. – Jassie, L. B. 1988b. Safety Guidelines for Microwave Systems in the Analytical Laboratory. Teoksessa Kingston, H. M. – Jassie, L. B. (toim.). Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practise. USA, Washington, DC: American Chemical Society. S. 231 – 243.

Lajunen, L. H. J. – Perämäki, P. 2004. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. 2., osin uudistettu painos. UK, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Manning, Thomas J –. Grow, William R. 1997. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. Saatavissa: <http://www.mrfn.org/ucsb/chem/icp.pdf>. Hakupäivä 4.10.2011.

MARS Vessels. 2009. Saatavissa: <http://www.cem.com/page108.html>. Hakupäivä 19.9.2011.

Matthes, S. A. 1988. Guidelines for Developing Microwave Dissolution Methods for Geological and Metallurgical Samples. Teoksessa Kingston, H. M. – Jassie, L. B. (toim.). Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practise. USA, Washington, DC: American Chemical Society. S. 33 – 52.

Moody, John R. – Beck II, Charles M. 1997. Sample Preparation in Analytical Chemistry (Inorganic Analysis). Teoksessa Settle, Frank (toim.). Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. USA, New Jersey: Prentice Hall. S. 55 – 71.

Neas, E. D. – Collins, M. J. 1988. Microwave Heating: Theoretical Concepts and Equipment Design. Teoksessa Kingston, H. M. – Jassie, L. B. (toim.). Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practise. USA, Washington, DC: American Chemical Society. S. 7 – 32.

Open Vessel – STAR System. 2009. Saatavissa: <http://www.cem.com/page104-.html>. Hakupäivä 15.9.2011.

SFS-EN 1483. 1997. Veden laatu. Elohopean määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS:

Sirén, Heli – Perämäki, Paavo – Laiho, Jussi 2009. Esikäsittelyn käsikirja. Ohjeita vesi-, ympäristö- ja prosessitekniikan sekä lääketeollisuuden laboratorioille. Ylöjärvi: Kemian kustannus Oy.

Suomen ympäristöpalvelu Oy 2002. Menetelmäohje. Elohopean määrittäminen happouutteista ja vesinäytteistä kylmähöyryatomiabsorptiospektrometrilla.

Sähkömagneettinen säteily. 2011. Saatavissa: http://fi.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4hk%C3%B6magneettinen_s%C3%A4teily. Hakupäivä 20.10.2011.

Välimäki, Ilkka 2009. T440203 Laboratorion laatutoiminta, 3 op. Opintojakson oppimateriaali syksyllä 2009. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.

White, R. Thomas Jr. 1988. Open Reflux Vessels for Microwave Digestion: Botanical, Biological and Food Samples for Elemental Analysis. Teoksessa Kingston, H. M. – Jassie, L. B. (toim.). Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practise. USA, Washington, DC: American Chemical Society. S. 53 – 78.

Worley, Jenna – Kvech, Steve 2000. ICP-MS. Saatavissa: <http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>. Hakupäivä: 2.11.2011.

LIITTEET

- Liite 1 Näytetiedot ja reagenssit
- Liite 2 Maanäytteiden hajotusolosuhteiden etsintä
- Liite 3 Regressioanalyysien ennuste- ja jäännöskaaviot
- Liite 4 Maanäyte pätevyyskokeiden ja referenssimateriaalien mittaustulokset
- Liite 5 Vesinäyte pätevyyskokeiden, referenssimateriaalien ja tuntemattomien näytteiden mittaustulokset
- Liite 6 Tuntemattomien vesinäytteiden mittaustulokset
- Liite 7 Kasvinäytteiden hajotuksen tulokset

Maanäytteet:

Reference material	VKI: QC-LOAM SoilB	VKI-20-3-0109
Reference material	VKI: QC-LOAM SoilA	VKI-20-2-0495
Reference material	VKI: Reference material QC Municipal sludge A	VKI-19-2-0595
Reference material	European commission, community Bureau of reference BcR : Reference material No 176 R	No 0077
Reference material	Commision of the European Cummunities Community Bureau of reference BcR: Reference material No 146 R	No 00370
SYKE:n pätevyyskoe näytteet: 5/2004 M1, 4/2005 M1, 6/2006 L1, 4/2007 M1, 6/2008 L6M, 3/2010 S6M ja 3/2011 L5M		

Jätevesinäytteet

Kolme tuntematonta näytettä, tunnistenumeroiltaan 2160, 2982 ja 3321.

SYKE:n pätevyyskoenäytteet: 3/2010 T5M, 3/2011 T4M ja 3/2011 V3M.

Referenssinäyte:

Spectralpure Standards As, Oslo Norway: Quality control material SPS-WW1
Waste water Level 1, Batch no: 111

Kasvinäytteet

NIST: Standard Reference Material 1547 Peach Leaves

CRM: Certified Reference Material NJV 942 Energy Peat / Sphagnum

Reagenssit

Typpihappo	HNO ₃	Merck	Suprapur 65 %	1.00441.1000
Suolahappo	HCl	J.T.Baker	Baker instra- analyzed 29-31 %	1105 30016
Vetyperoksidi	H ₂ O ₂	J.T.Baker		1108311034
Ionisaatiopuskuri	LiNO ₃	J.T.Baker		1.05653.0500
Tinakloridi	SnCl ₂ ·H ₂ O	Merck		1.07815.0250
Kaliumkromaatti	K ₂ Cr ₂ O ₇	J.T.Baker		M06608

Kaikissa työvaiheissa on käytetty ultrapuhdasta vettä, joka on valmistettu MediQ Suomen TKA-vedenpuhdistuslaitteistolla.

175 astetta

Hajotus- aika		As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
10 min	Keskiarvo	4,89	60,1	0,26	4,47	67,1	22,4	6,04	15,3	112	1,92	19,8	75,2	0,081
	Saanto%	119,1	87,6	91,5	100,0	85,1	93,4	106,0	101,0	105,4	106,4	88,4	105,5	87,5
	Suht. haj.	4,0	0,6	7,2	2,8	4,1	1,5	4,0	1,5	2,7	10,8	2,7	0,7	7,5
13 min	Keskiarvo	4,89	60,7	0,28	4,40	67,0	22,0	5,87	15,6	111	1,87	20,1	76,6	0,085
	Saanto%	119,1	88,4	98,0	98,5	84,9	91,8	103,0	103,0	105,1	103,3	89,8	107,5	91,6
	Suht. haj.	8,5	1,5	19,6	2,1	1,2	2,3	1,1	1,6	1,3	16,1	0,2	1,8	1,5
18 min 165 °C	Keskiarvo	5,19	61,2	0,28	4,41	68,5	22,8	5,98	15,4	117	1,88	20,4	77,0	0,090
	Saanto%	126,4	89,2	101,0	98,7	86,9	95,0	104,8	101,9	110,1	103,8	91,0	108,0	97,6
	Suht. haj.	0,3	2,0	10,8	1,6	1,9	3,5	0,8	0,5	2,4	6,4	0,4	1,0	9,8
18 min 175 °C	Keskiarvo	5,11	62,9	0,29	4,50	68,7	23,3	5,67	15,6	116	1,87	20,6	79,2	0,074
	Saanto%	124,5	91,6	103,2	100,5	87,1	96,9	99,4	103,1	109,7	103,5	91,9	111,1	80,4
	Suht. haj.	3,9	1,7	10,3	1,9	0,5	2,1	1,0	0,6	4,4	25,5	0,2	2,6	19,5
23 min	Keskiarvo	4,86	63,8	0,27	4,63	73,6	22,6	6,23	15,7	117	2,34	22,0	77,7	0,073
	Saanto%	118,4	93,0	96,3	103,6	93,3	94,1	109,3	103,9	110,8	129,1	98,0	109,0	79,6
	Suht. haj.	7,8	1,2	18,4	3,8	0,7	2,8	1,3	0,8	3,2	15,0	1,1	0,5	5,2

190 astetta

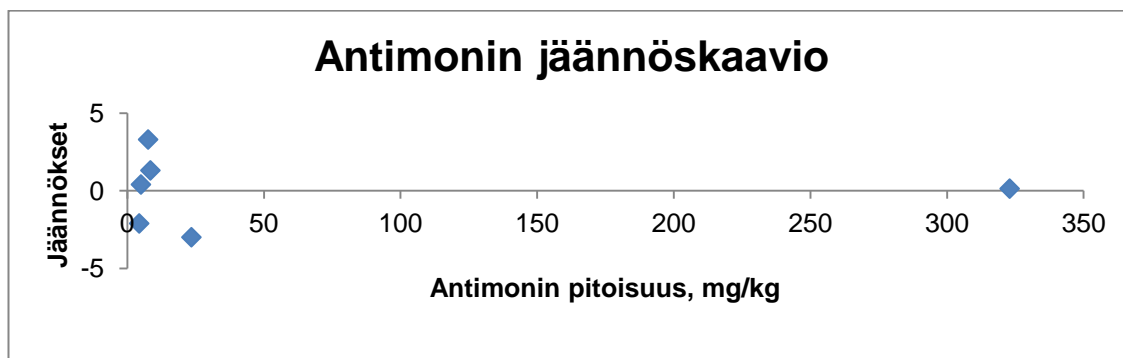
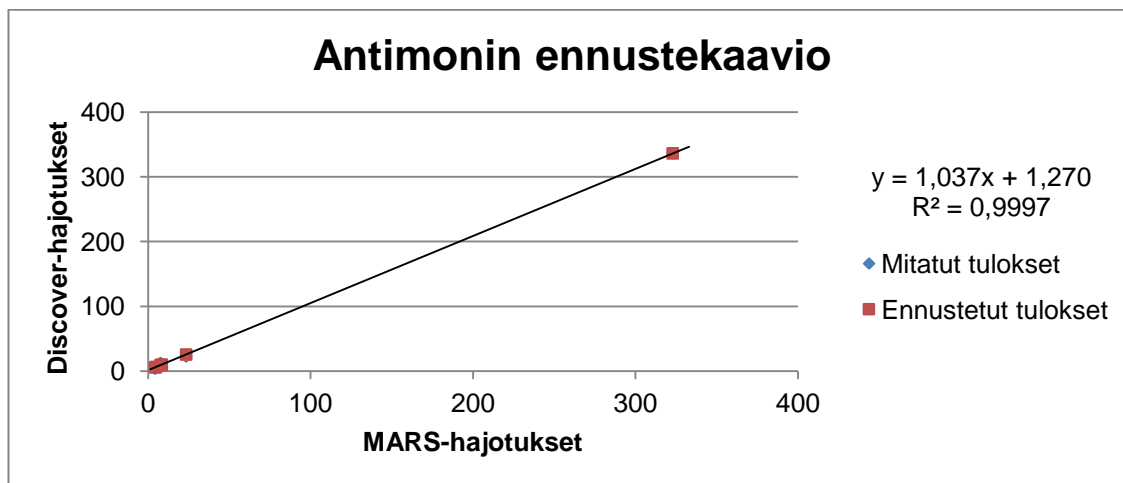
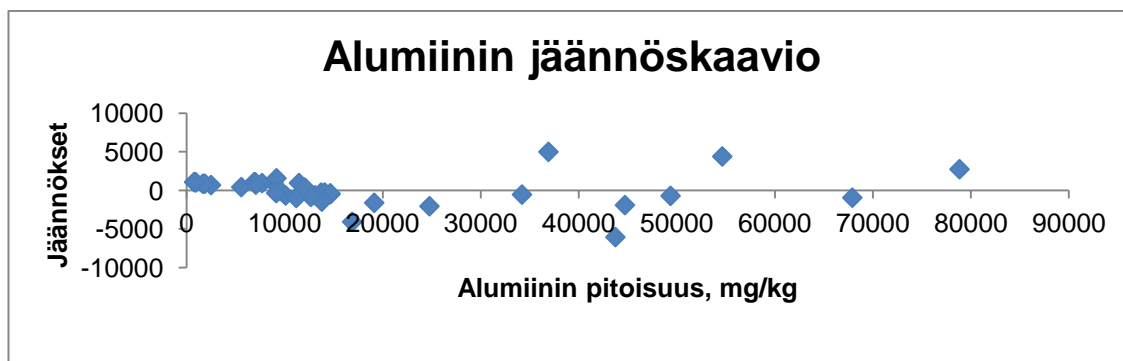
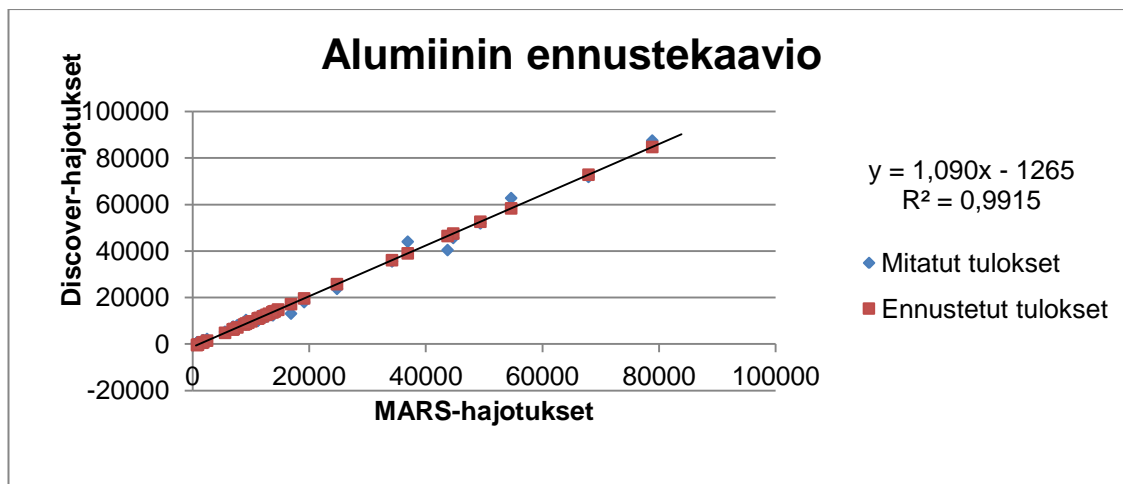
Hajotus- aika		As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
13 min	Keskiarvo	5,37	64,5	0,26	4,59	74,8	22,9	6,04	15,7	116	1,90	22,1	77,7	0,079
	Saanto%	130,9	94,0	94,1	102,7	94,9	95,4	105,8	103,6	110,0	104,8	98,4	109,1	86,0
	Suht. haj.	9,4	1,6	11,0	0,6	1,0	4,3	1,3	2,0	3,1	15,5	1,8	1,4	11,6
23 min	Keskiarvo	4,85	68,7	0,27	4,70	79,8	23,6	6,21	16,1	116	1,72	23,8	77,2	0,078
	Saanto%	118,2	100,1	96,2	105,2	101,2	98,5	108,9	106,4	109,6	95,2	106,0	108,3	85,0
	Suht. haj.	287,5	2,2	133,0	6,5	3,1	3,6	9,2	4,0	6,6	76,5	3,1	3,9	3,7

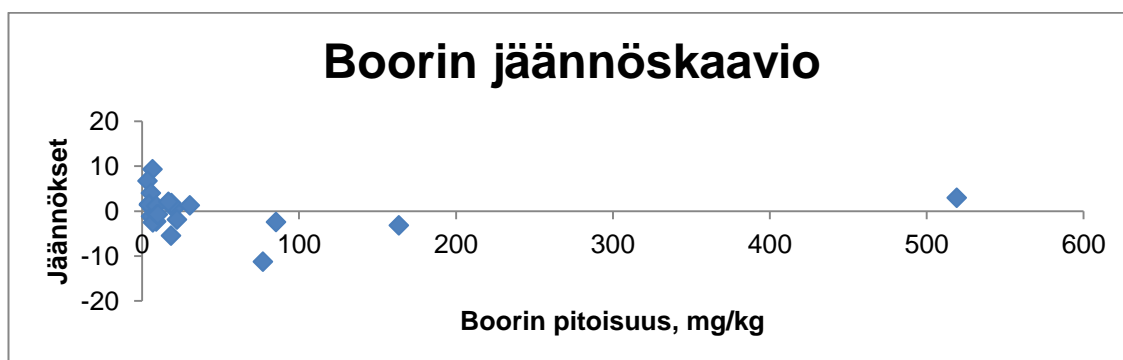
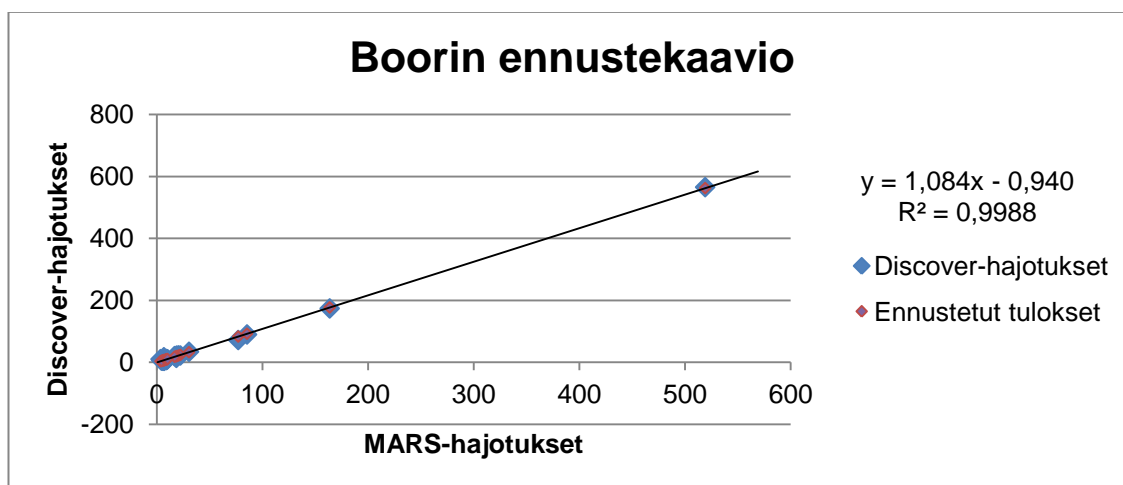
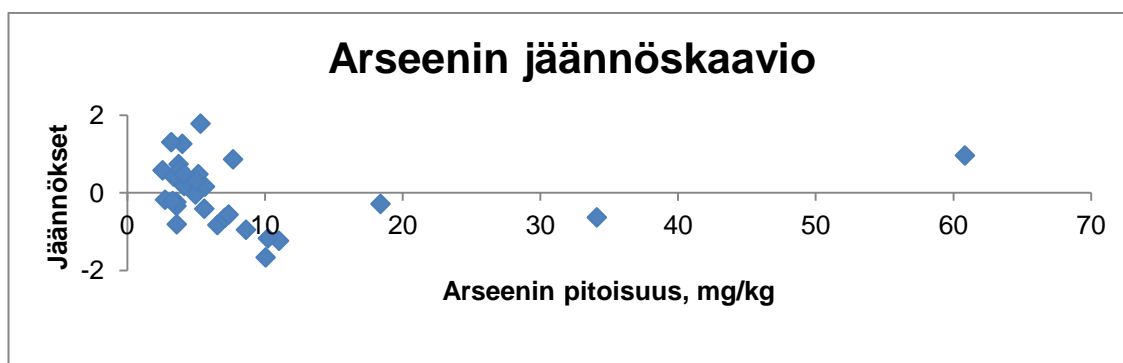
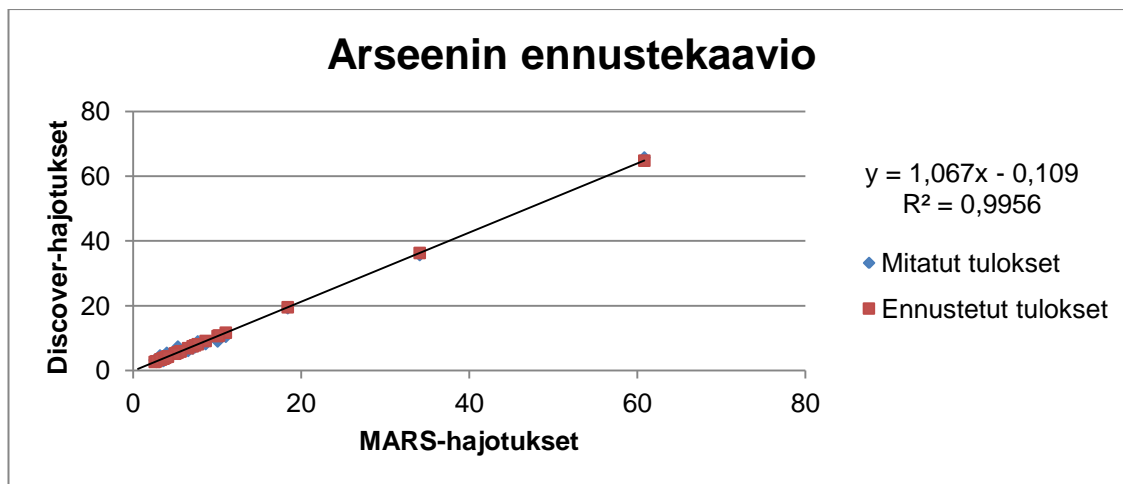
200 astetta

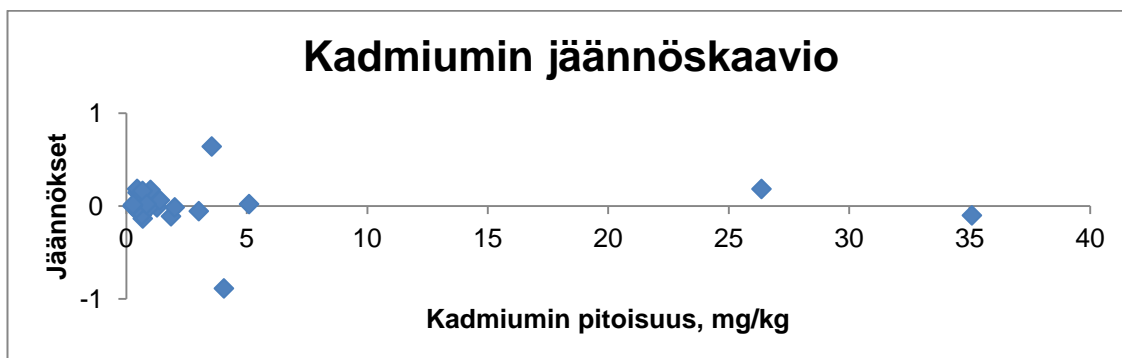
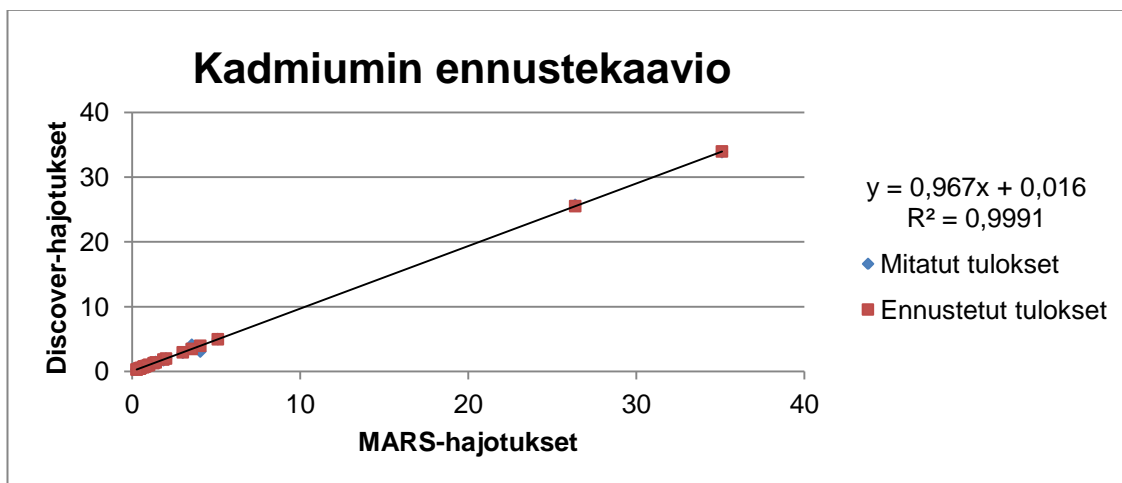
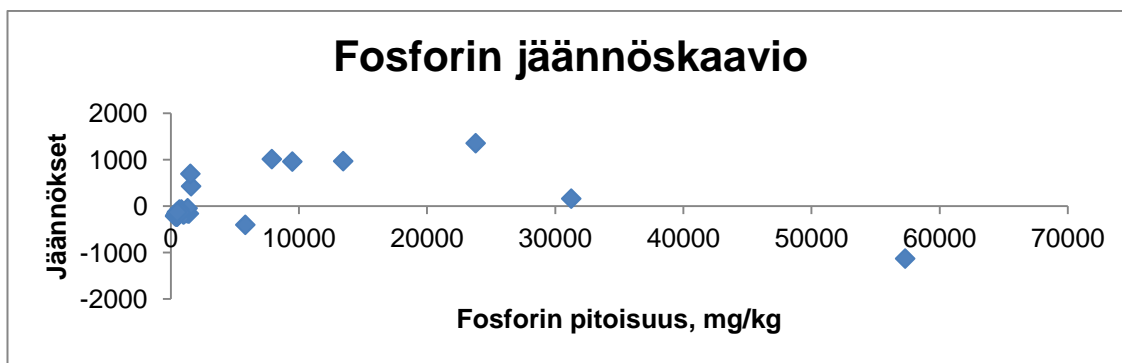
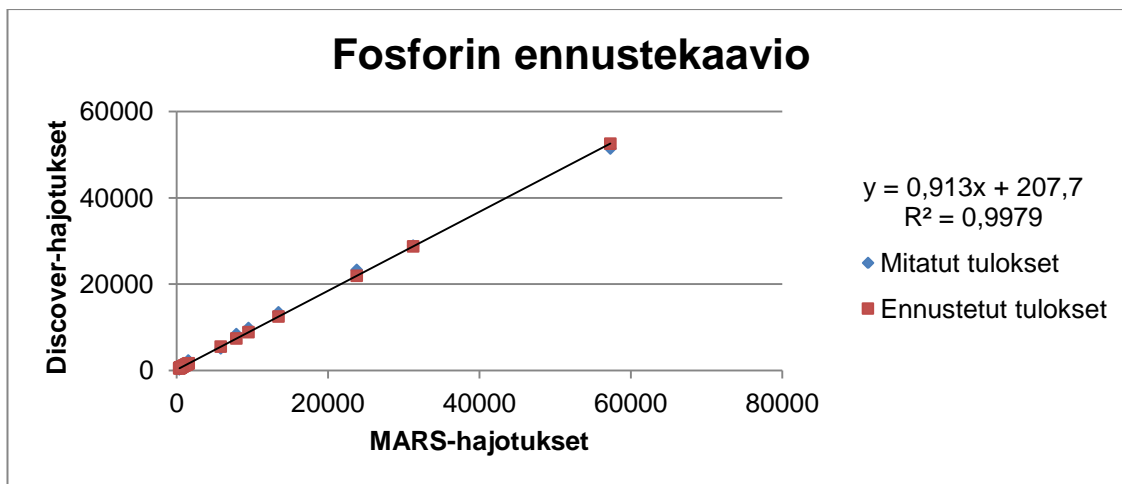
Hajotus- aika		As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
8 min 180 °C	Keskiarvo	4,95	62,9	0,28	4,49	73,9	22,4	5,87	15,4	111	1,89	21,4	77,4	0,086
	Saanto%	120,7	91,7	98,5	100,3	93,7	93,3	102,9	102,0	104,7	104,5	95,6	108,6	93,6
	Suht. haj.	6,0	0,9	14,4	1,4	1,0	5,1	0,2	0,4	2,0	18,9	0,9	0,7	22,9
10 min 180 °C	Keskiarvo	4,81	64,2	0,27	4,60	75,8	21,5	6,09	15,7	114	1,89	22,3	76,5	0,075
	Saanto%	117,4	93,5	96,3	103,0	96,1	89,7	106,8	104,0	107,6	104,5	99,3	107,4	81,3
	Suht. haj.	2,9	2,6	4,4	2,4	1,6	2,7	3,9	2,6	3,6	24,2	2,8	0,7	1,7
13 min 180 °C	Keskiarvo	4,92	64,9	0,28	4,53	78,7	22,0	6,00	15,6	112	2,07	23,1	75,7	0,075
	Saanto%	120,1	94,5	98,6	101,3	99,7	91,8	105,3	103,4	105,8	114,4	102,9	106,2	81,7
	Suht. haj.	6,1	1,9	12,6	2,7	2,4	3,0	2,8	1,3	2,6	6,1	1,4	1,2	2,6
13 min 165 °C	Keskiarvo	5,00	68,8	0,28	4,63	81,3	22,6	6,14	16,2	114	1,70	23,4	78,6	0,078
	Saanto%	121,9	100,3	98,6	103,4	103,1	94,2	107,7	107,1	107,3	94,0	104,3	110,3	84,3
	Suht. haj.	7,4	1,9	13,7	1,0	1,4	4,0	3,6	1,8	3,7	24,5	1,1	3,5	4,8
23 min 165 °C	Keskiarvo	4,94	72,1	0,28	4,73	82,2	22,4	6,21	16,3	116	2,13	24,7	79,1	0,085
	Saanto%	120,5	105,1	100,0	105,8	104,2	93,4	108,9	107,8	109,6	117,9	110,2	111,1	91,9
	Suht. haj.	9,8	1,4	7,4	1,4	1,1	1,4	1,4	1,8	3,1	13,2	0,9	1,0	4,3

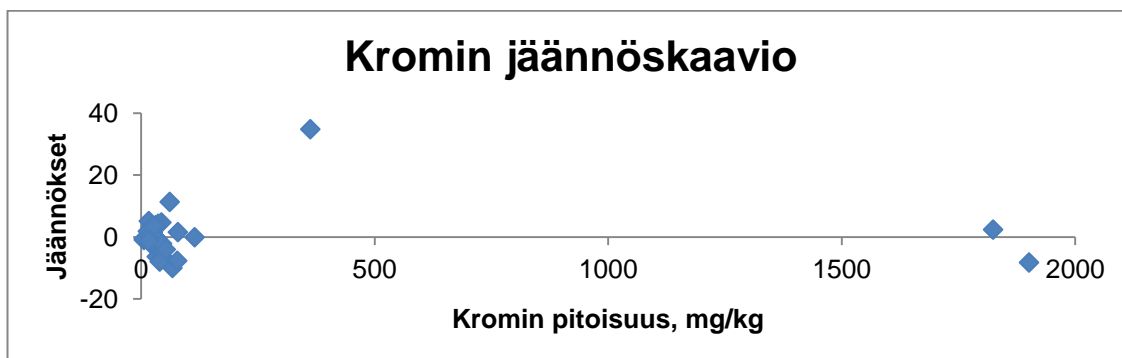
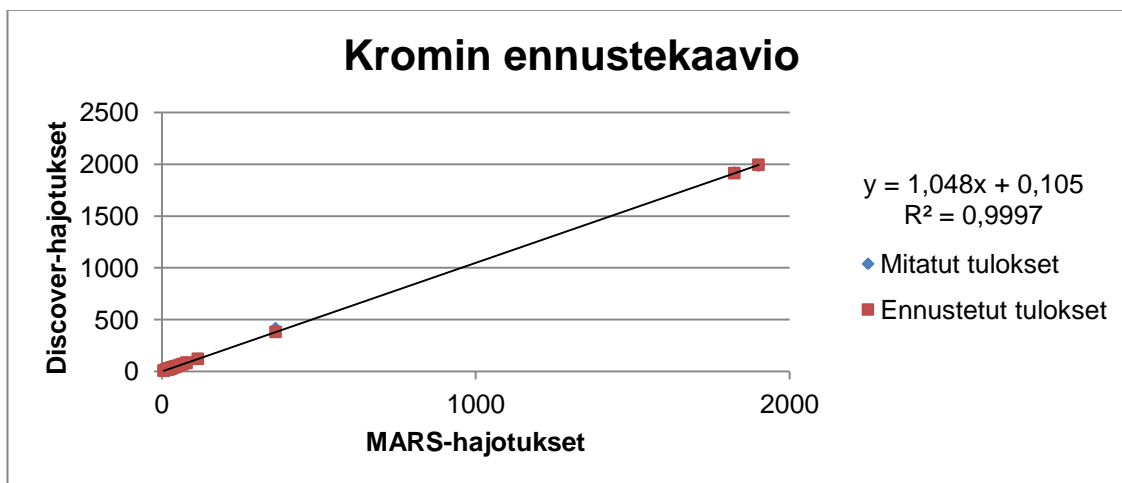
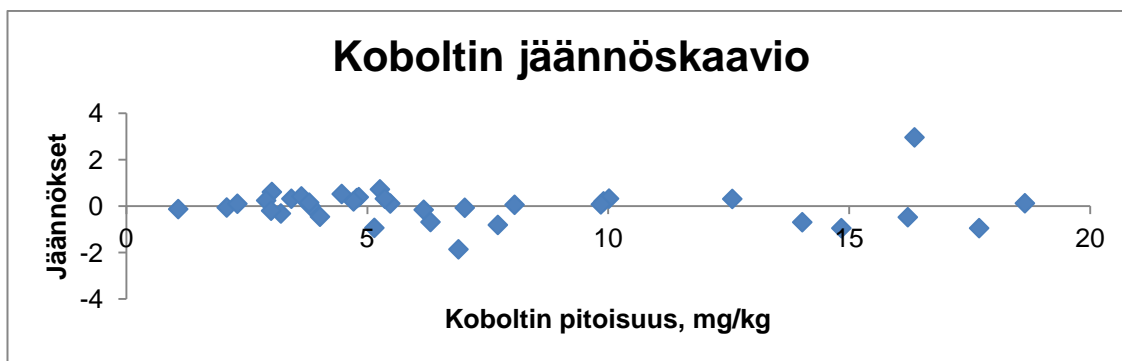
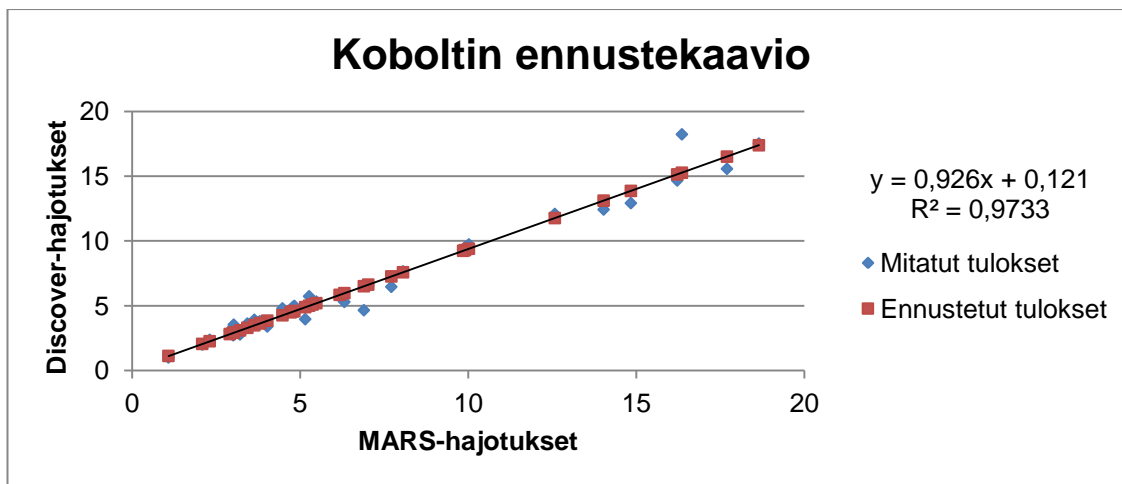
210 astetta

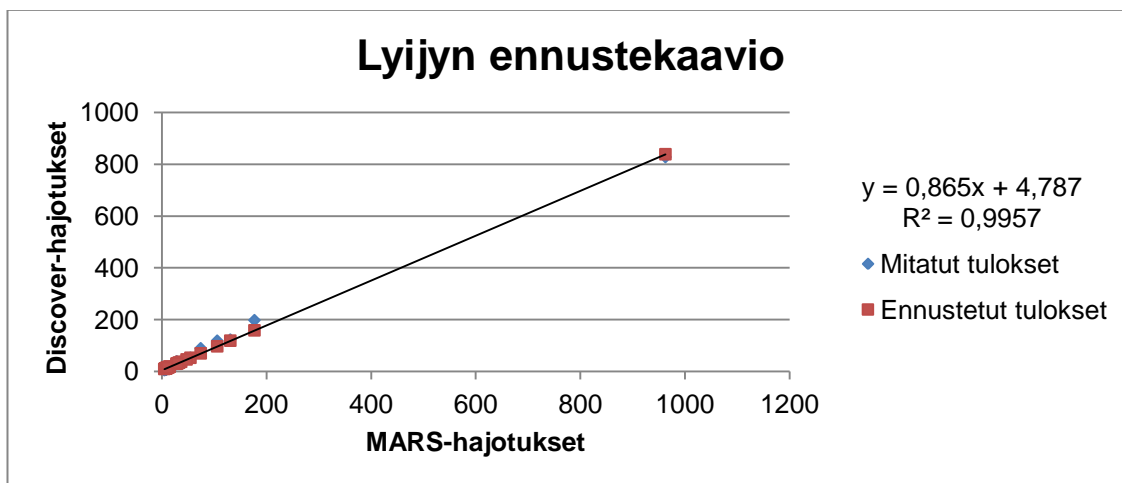
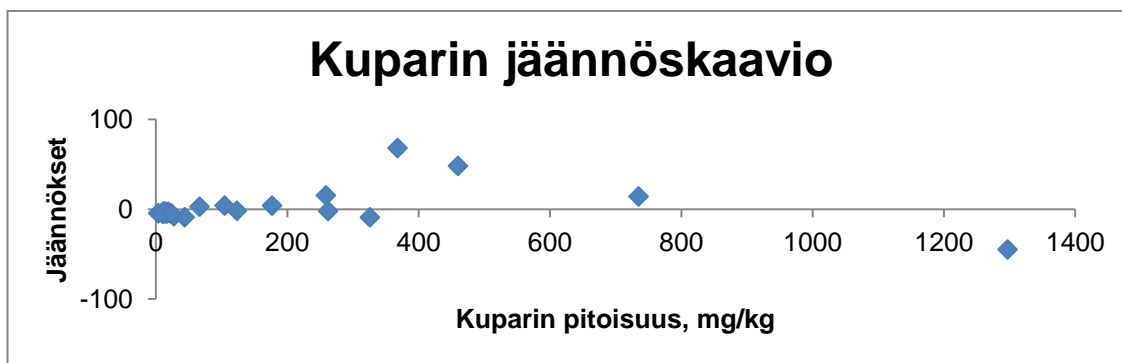
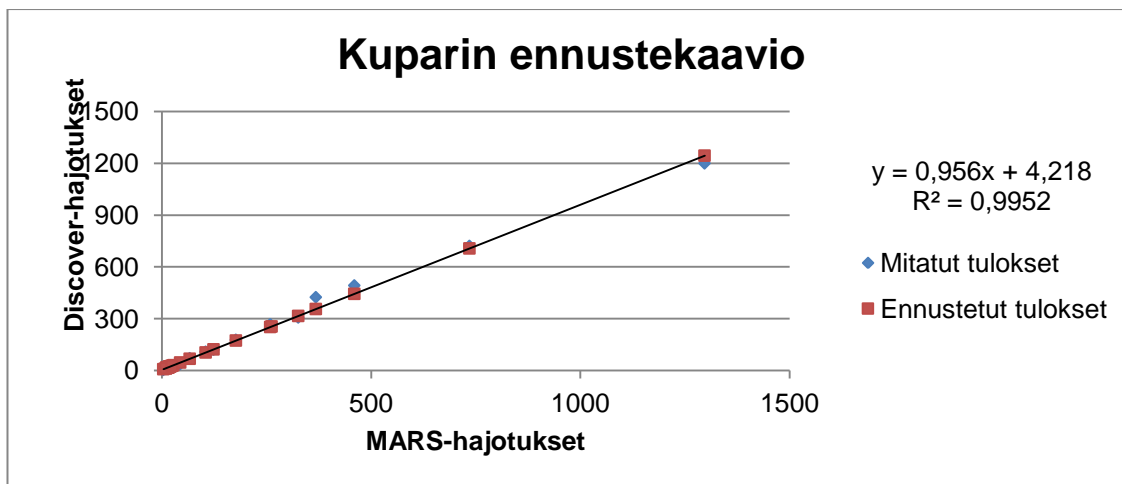
Hajotus- aika		As mg/kg	Ba mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Mo mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Sb mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Hg mg/kg
8 min	Keskiarvo	4,78	64,8	0,27	4,48	75,1	22,0	5,80	15,7	113	1,64	22,3	75,6	0,085
	Saanto%	116,4	94,4	94,4	100,2	95,2	91,9	101,7	103,5	106,9	90,9	99,3	106,2	92,4
	Suht. haj.	7,9	0,7	10,9	0,7	0,8	5,7	1,2	0,3	2,1	8,6	2,3	0,9	11,2
10 min	Keskiarvo	4,92	66,0	0,30	4,57	76,7	22,0	5,87	15,9	111	1,56	22,9	76,1	0,085
	Saanto%	119,9	96,2	104,7	102,1	97,3	91,8	102,8	105,0	105,2	86,5	102,0	106,9	91,9
	Suht. haj.	2,6	1,9	7,4	0,4	2,0	0,2	1,7	1,9	2,2	23,1	1,0	1,5	3,2
13 min	Keskiarvo	4,97	68,5	0,26	4,66	79,9	21,6	5,96	16,1	117	1,28	23,7	77,0	0,095
	Saanto%	121,2	99,8	93,9	104,2	101,3	90,1	104,5	106,7	110,8	70,5	105,8	108,0	103,3
	Suht. haj.	13,6	2,0	18,8	2,0	1,5	1,8	1,5	2,3	3,8	20,4	1,1	1,8	39,0

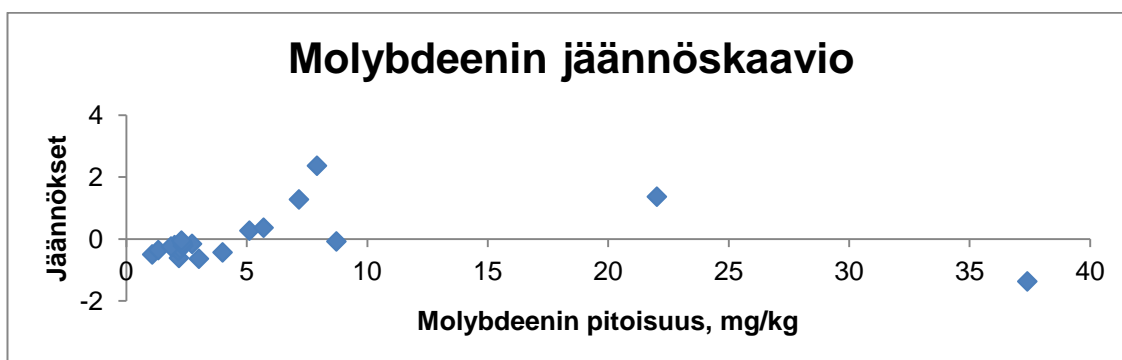
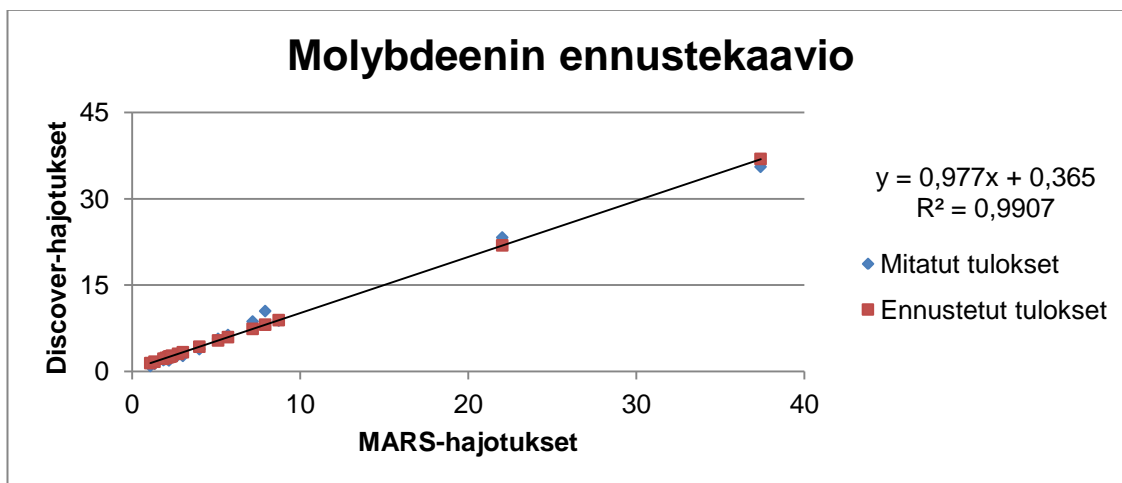
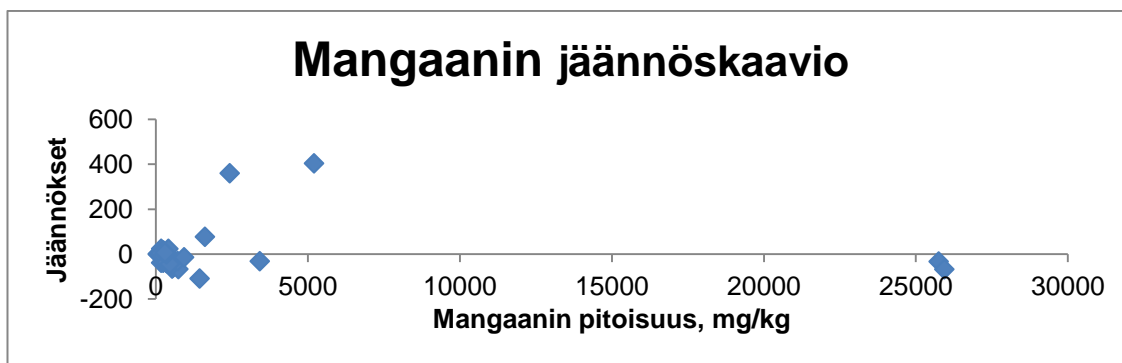
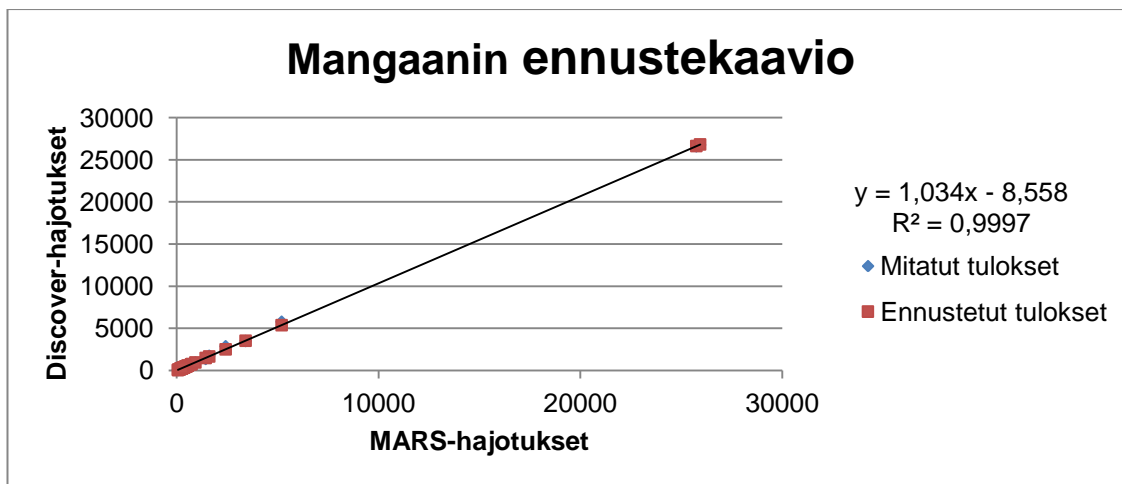


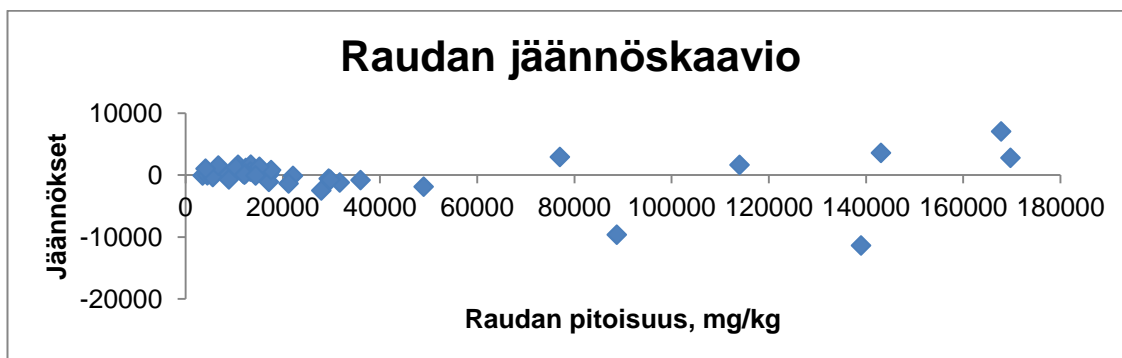
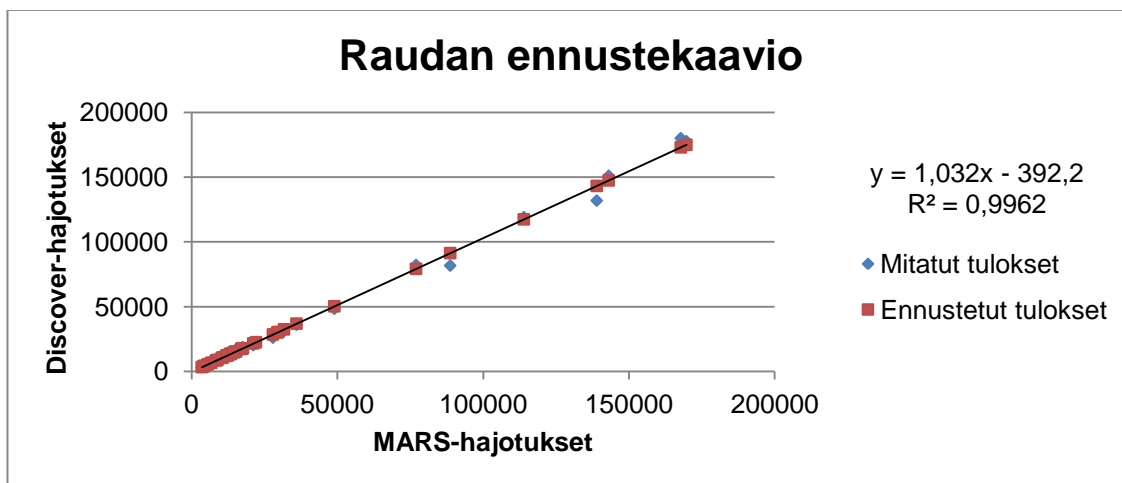
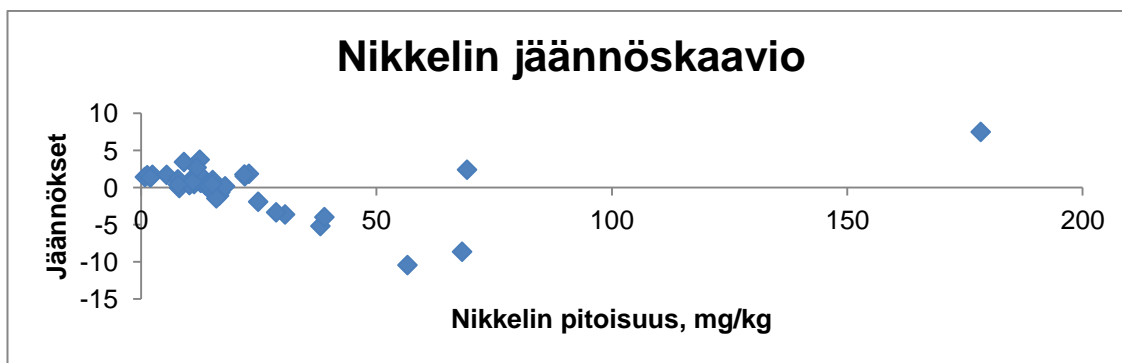
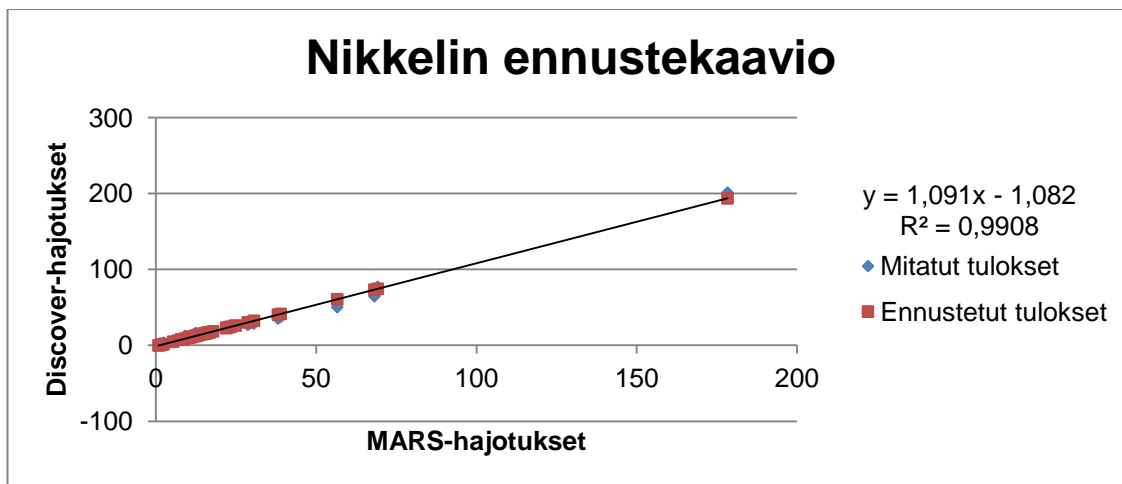


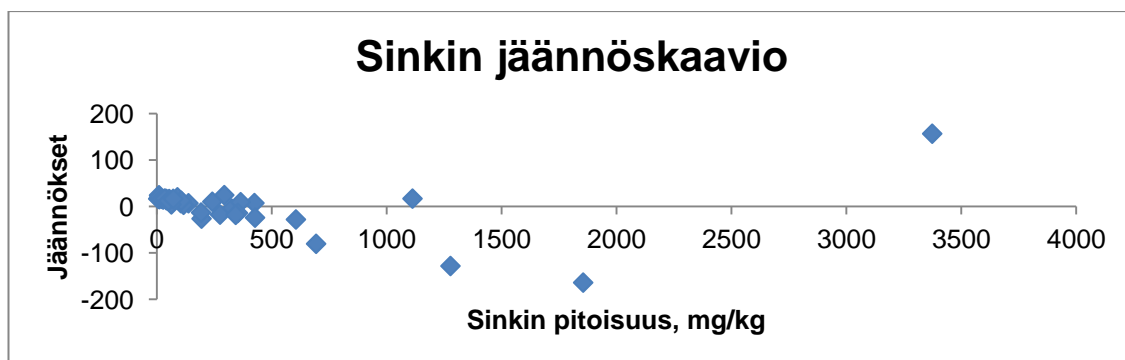
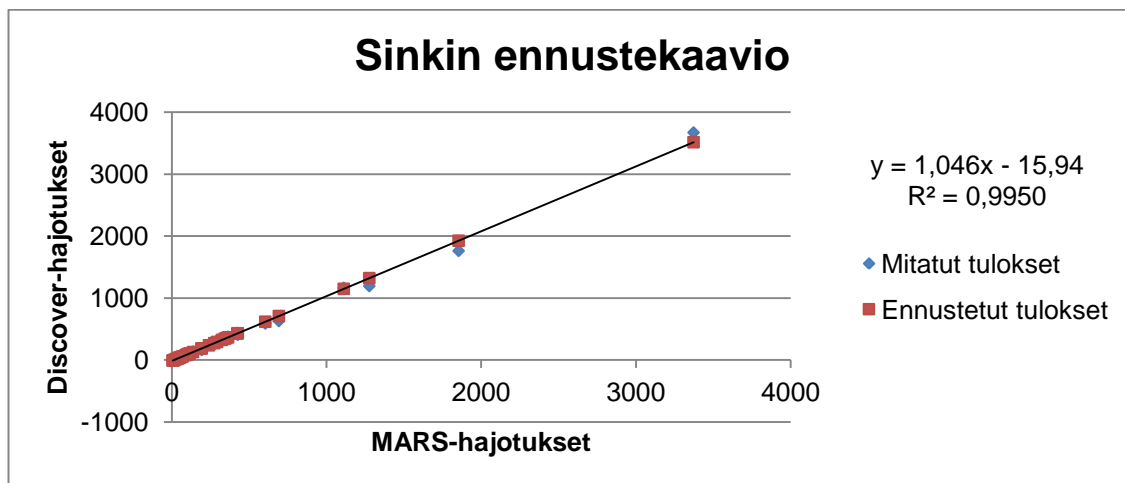
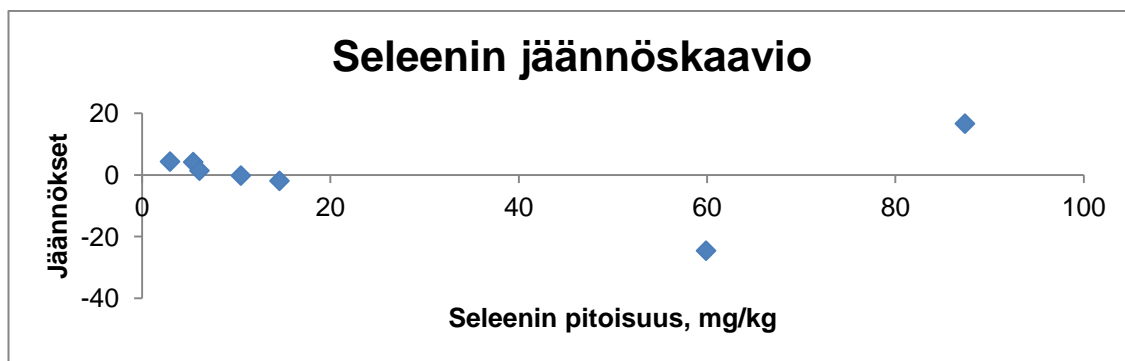
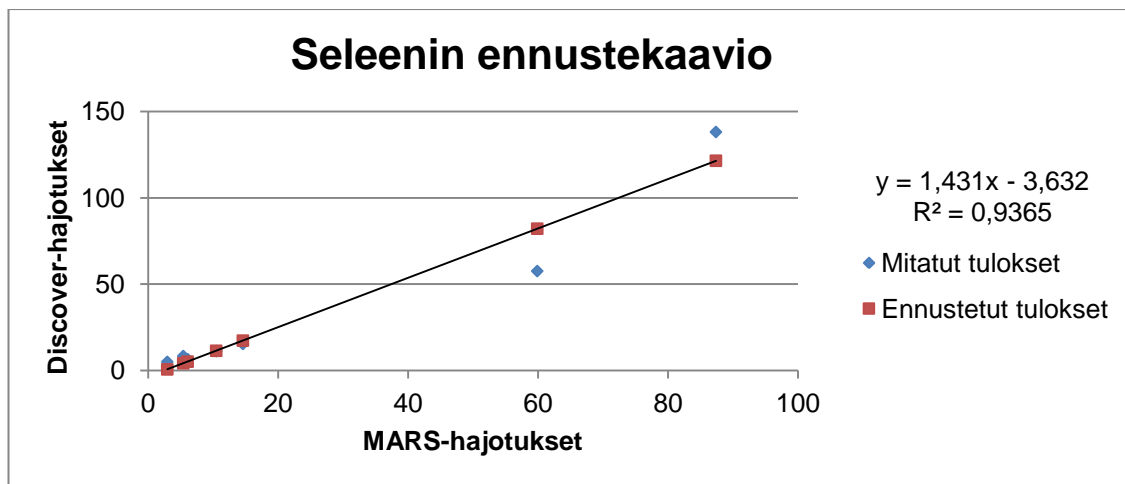


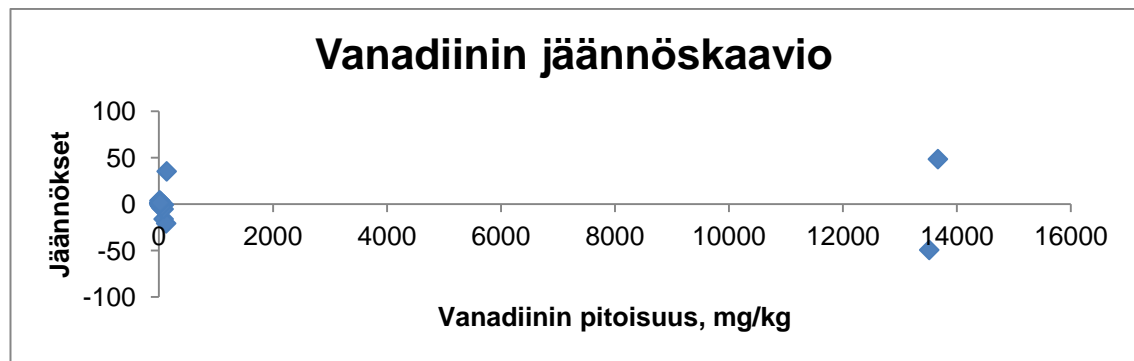
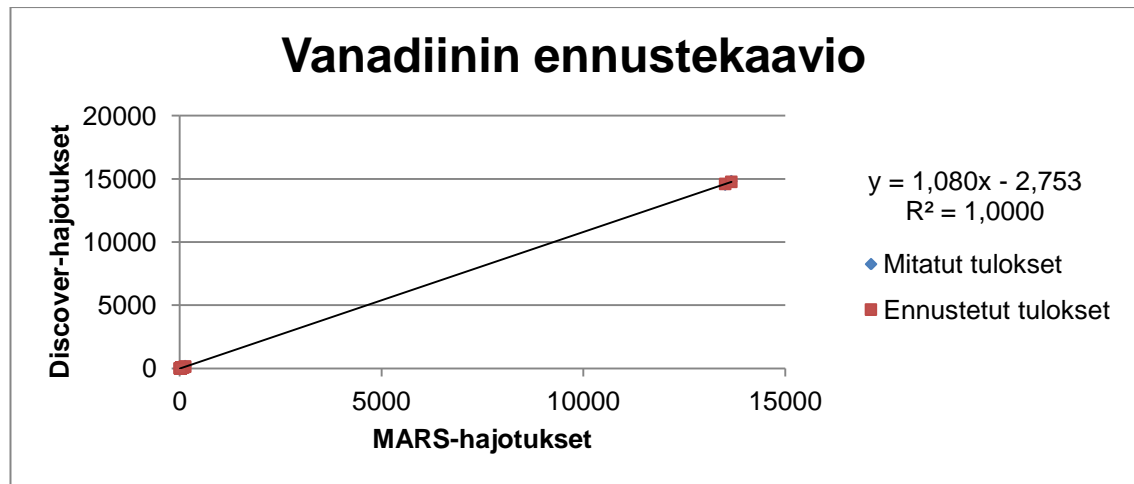












VESINÄYTE PÄTEVYYSKOKEIDEN, REFERENSSIMATERIAALIEN JA
TUNTEMATTOMIEN NÄYTTEIDEN MITTAUSTULOKSET

LIITE 5

PK 3/2010 T5M	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
Viitearvo	784	97,7		30,1	40,3	121	83,4	803	2,3	451		162	67,6		30,1	82,8	163
Aiemmin mitattu	786	97,8		29,5	41,1	123	84,4	819	2,2	457		168	67,3		30,0	82,8	167
ICP	935	106	39,5	27,0	42,0	126	85,0	940	2,5	437	4,0	170	66,0	25,5	18,5	83,5	174
Saanto% aiempaan	119,0	108,4		91,5	102,2	102,9	100,7	114,7	114,4	95,6		101,5	98,1		61,7	100,8	104,5
Saanto% vertailuun	119,3	108,5		89,7	104,2	104,1	101,9	117,0	109,6	96,8		104,9	97,6		61,5	100,8	106,7
MS	1180	99,1	48,3	30,5	41,0	124	83,2	930	-0,3	442	1,3	166	69,6	0,17	29,1	80,9	255
Saanto% aiempaan	150,1	100,3		103,3	99,8	101,5	98,6	113,5	-12,9	96,8		99,1	103,4		97,1	97,7	153,3
Saanto% vertailuun	150,4	100,4		101,2	101,8	102,7	99,8	115,8	-12,3	97,9		102,5	102,9		96,7	97,7	156,6

PK 3/2011 T4M	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
Viitearvo	397	201	187	64,6	52,2	134	146	662	3,8	107	101	110	43,5	87,7	36,0	95,6	154
Aiemmin mitattu	393	206	192	64,9	53,0	136	146	693	4,0	112	104	113	42,3	90,0	33,5	96,8	155
ICP	542	212	204	62,5	55,0	146	157	829	2,0	110	111	128	44,0	93,0	38,0	98,5	212
Saanto% aiempaan	137,8	102,9	106,3	96,3	103,8	107,0	107,5	119,6	50,3	97,8	106,3	113,3	104,0	103,3	113,4	101,8	136,8
Saanto% vertailuun	136,4	105,5	109,1	96,7	105,4	108,6	107,5	125,2	52,4	102,3	109,4	116,4	101,1	106,0	105,6	103,0	137,7
MS	529	204	214	63,8	54,7	145	151	857	-0,2	115	108	125	47,3	90,8	34,8	97,9	207
Saanto% aiempaan	134,6	98,9	111,6	98,4	103,1	106,5	103,4	123,7	-4,7	102,9	103,8	110,3	111,9	100,9	103,7	101,1	133,8
Saanto% vertailuun	133,2	101,4	114,5	98,8	104,7	108,1	103,4	129,5	-4,9	107,7	106,9	113,3	108,8	103,5	96,5	102,4	134,6

PK 3/2011 V3M	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
Viitearvo	125	7,4	95	5,2	13,3	13,9	8,9	801	462	28,9	10,4	6,1	6,5	8,6	10,8	37,3	
Aiemmin mitattu	106	<15	91	5,2	12,3	14,2	9,1	813	471	28,8	10,3	<15	<15	<15	10,4	38,8	
ICP	195	7,5	103	3,5	12,0	19,5	9,5	907	2,0	448	34,0	14,5	-1,5	28,5	-16,0	12,0	598
Saanto% aiempaan	184,0		112,6	67,3	97,6	137,3	104,4	111,5	95,1	118,1	140,8				115,4	1541,2	
Saanto% vertailuun	156,0	101,6	107,9	67,7	90,2	140,3	106,6	113,2	97,0	117,6	139,4		437,1		111,1	1603,2	
MS	611	7,7	109	5,4	13,9	18,7	5,8	918	-0,2	466	30,7	15,8	7,4	6,9	9,1	11,6	585
Saanto% aiempaan	576,7		119,9	104,0	112,8	131,4	64,0	112,9	98,9	106,6	153,6				111,4	1506,7	
Saanto% vertailuun	489,0	104,5	114,8	104,6	104,3	134,2	65,4	114,6	100,9	106,2	152,2	120,3	105,5	105,9	107,3	1567,3	

QC ww1	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
Viitearvo	2000	100		20,0	60,0	200	400	1000		400		1000	100			100	600
ICP	2286	98,0	88,0	18,0	60,5	215	408	1181	2,5	389	4	1013	97,5	16	-3,5	102	630
Saanto% vertailuun	114,3	98,0		90,0	100,8	107,5	101,9	118,1		97,1		101,3	97,5			101,5	105,0
MS	2191	101	100,2	20,4	59,4	209	396	1168	-0,2	395	0,86	991	103	0,44	0,009	98,4	645
Saanto% vertailuun	109,6	100,9		102,1	98,9	104,7	99,1	116,8		98,8		99,1	103,2			98,4	107,4

2160	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
ICP	454	3,6	73,8	-0,4	5,1	3,8	53,0	8855	0,9	77,0	1,4	10,3	2,1	7,5	-0,3	1,8	94,5
MS	428	0,4	68,7	0,1	5,7	3,8	52,9	8687	0,0	82,2	1,2	9,4	2,8	1,3	0,2	1,7	95,7

2982	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
ICP	1555	4,9	82,1	-0,5	0,4	1,6	5,1	166	0,4	60,1	1,0	3,6	2,9	4,1	-3,5	0,8	64,6
MS	1599	0,3	78,0	0,0	0,4	1,1	4,7	171	-0,1	65,2	0,4	3,6	0,5	0,1	0,1	0,4	65,1

3321	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Hg µg/l	Mn µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	Se µg/l	V µg/l	Zn µg/l
ICP	9934	14,0	238	1,0	12,8	1567	141	15973	0,6	711	958	497	39,6	8,0	10,9	28,5	616
MS	9728	9,8	249	1,8	16,0	1628	141	15630	0,7	685	1096	517	45,3	2,8	1,6	35,7	641

Discover

2982 ICP	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	5,5	12,5	-0,5	0,3	2,3	5,5	1,0	4,0	2,5	3,8	0,8	73,0
2	4,5	12,0	0,0	0,0	0,3	5,8	-1,0	3,0	2,8	2,3	0,3	64,3
3	4,5	12,0	0,0	0,0	0,3	5,8	-1,0	3,0	2,8	2,3	0,3	64,3
4	1,0	7,3	-0,3	0,3	0,0	5,5	-1,8	5,0	1,3	4,0	0,3	62,0
5	-0,8	5,0	-0,5	0,3	-0,8	5,0	-1,8	2,3	-2,3	2,8	0,5	55,0
6	2,0	5,0	-1,0	0,3	1,3	7,0	-1,5	3,3	1,0	-1,8	0,8	65,8
7	1,3	30,3	-0,5	0,5	-0,3	5,8	-1,3	3,5	1,5	5,3	0,3	63,0
8	2,8	5,8	-0,3	1,0	0,5	6,8	-1,3	4,0	0,0	2,8	1,3	58,0
9	1,3	6,0	0,0	0,8	1,5	6,0	-1,5	3,0	3,0	0,0	0,3	89,5
10	3,5	4,0	-0,5	0,3	0,0	6,3	-2,0	6,5	1,5	-1,5	0,0	277
Keskiarvo	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	87,1
Suht. Keskihajonta												77,2

lis 1	53,5	207	50,0	49,5	98,5	100	23,5	102	198	58,3	102	274
lis 2	49,8	197	49,0	48,5	97,0	100	22,5	102	191	44,8	101	267
lis 3	49,8	199	50,3	48,8	98,3	101	23,0	104	196	48,5	102	273
keskiarvo	51,0	201	49,8	48,9	97,9	100	23,0	103	195	50,5	102	271
Suht. Keskihajonta	4,2	2,7	1,3	1,1	0,8	0,2	2,2	1,3	1,7	13,8	0,4	1,3

2982 MS	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	0,34	14,0	0,01	0,41	1,4	5,8	0,53	4,2	0,62	0,11	0,46	74,7
2	0,25	6,4	0,05	0,30	0,9	3,5	0,35	2,9	0,34	0,06	0,28	55,5
3	0,36	16,0	0,02	0,41	1,4	5,6	0,94	3,7	0,73	0,15	0,31	79,3
4	0,35	11,0	0,03	0,35	0,8	4,4	0,32	4,0	0,56	0,13	0,28	70,8
5	0,34	11,3	0,07	0,39	0,8	4,0	0,28	3,6	0,46	0,14	0,41	67,4
6	0,44	9,3	0,01	0,39	1,0	5,3	0,33	3,3	0,83	0,13	0,35	73,5
7	0,38	34,3	0,06	0,41	1,2	4,5	0,40	3,5	0,94	0,40	0,34	71,5
8	0,39	10,9	0,01	0,39	0,8	4,8	0,33	3,8	0,58	0,15	0,32	68,0
9	0,40	8,1	0,02	0,36	2,5	4,8	0,36	3,6	0,56	0,20	0,32	71,0
10	0,36	7,6	0,04	0,40	0,9	4,7	0,28	8,1	0,98	0,13	0,34	
Keskiarvo	0,36	12,9	0,03	0,38	1,2	4,7	0,41	4,1	0,66	0,16	0,34	70,2
Suht. Keskihajonta	13,4	62,7	65,8	9,4	44,4	14,8	48,0	35,6	31,4	56,4	16,5	9,3

lis 1	54,4	217	50,3	49,7	99,8	103	26,3	101	202	50,6	99,8	263
lis 2	53,0	209	49,4	48,4	96,9	100	26,3	98,6	198	49,9	95,9	261
lis 3	53,3	208	49,7	48,8	98,4	101	26,4	102	201	50,1	98,9	275
keskiarvo	53,6	211	49,8	49,0	98,4	102	26,3	100	201	50,2	98,2	267
Suht. Keskihajonta	1,4	2,4	1,0	1,3	1,4	1,1	0,3	1,7	0,9	0,7	2,1	2,8

MARS

2982 ICP	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	4,0	5,0	0,8	0,0	0,5	6,0	0,8	4,0	-1,5	0,5	0,5	65,5
2	3,3	4,8	-0,3	-0,3	0,0	5,5	0,0	3,3	-1,5	4,0	0,8	63,5
3	7,3	10,0	-0,3	0,0	1,5	6,5	0,3	3,8	-0,8	1,0	0,5	64,5
4	5,8	3,5	-0,5	-1,3	0,3	6,5	1,0	3,5	-2,0	-2,8	0,8	57,0
5	1,0	3,5	0,0	-0,8	-0,3	5,8	0,5	3,3	-1,0	-1,8	0,5	54,8
Keskiarvo	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	6,1	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	61,1
Suht. Keskihajonta						7,4						7,9

lis 1	56,8	199	49,0	48,5	101	103	26,3	103	189	50,5	103	262
lis 2	58,5	200	48,8	47,8	98,5	102	25,3	102	190	46,3	101	262
lis 3	48,3	200	48,8	48,3	100	101	25,3	102	187	50,8	99,8	264
keskiarvo	54,5	200	48,8	48,2	99,7	102	25,6	102	189	49,2	101	263
Suht. Keskihajonta	10,1	0,3	0,3	0,8	1,0	1,0	2,3	0,6	0,8	5,1	1,5	0,4

2982 MS	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	0,43	4,9	0,00	0,42	2,4	5,9	0,42	3,3	0,57	0,15	0,33	71,5
2	0,38	10,1	0,08	0,53	2,1	5,4	0,41	3,5	0,52	0,18	0,51	73,9
3	0,42	15,1	0,11	0,44	3,0	5,7	0,42	3,5	0,72	0,20	0,44	75,0
4	0,37	9,7	0,04	0,46	2,7	5,6	0,68	3,9	0,80	0,18	0,25	66,5
5	0,38	9,1	0,03	0,45	1,7	4,8	0,37	3,1	0,45	0,19	0,40	64,0
Keskiarvo	0,40	9,8	0,05	0,46	2,4	5,5	0,46	3,5	0,61	0,18	0,39	70,2
Suht. Keskihajonta	6,5	37,1	82,5	9,7	20,4	7,5	26,7	8,4	23,6	9,2	25,4	6,8

lis 1	53,2	213	52,3	52,0	102	105	26,3	105	207	51,5	103	313
lis 2	51,5	210	52,1	51,1	99,5	104	26,5	103	204	51,4	101	267
lis 3	51,1	213	51,8	51,6	102	104	26,4	103	206	52,1	101	273
keskiarvo	51,9	212	52,0	51,6	101	104	26,4	103,8	206	51,7	101,7	284
Suht. Keskihajonta	2,2	0,9	0,5	0,9	1,4	0,5	0,3	0,8	0,8	0,8	1,0	8,8

Discover

3321 ICP	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	12,3	142	1,3	12,3	1533	130	956	491	36,5	10,5	28,3	592
2	15,8	134	0,8	13,3	1601	153	960	504	42,8	5,5	28,8	640
3	8,0	132	2,0	11,5	1087	123	953	445	38,3	-0,5	23,3	579
4	9,0	99,0	0,8	11,0	951	115	916	405	34,5	6,0	20,8	519
5	12,8	89,5	0,8	9,3	836	108	885	348	29,8	2,5	17,8	493
6	14,8	114	2,3	11,3	1031	132	968	448	36,3	-0,8	22,5	609
7	14,3	109	3,5	11,5	1086	127	985	466	33,5	4,8	23,0	578
8	12,3	104	1,3	10,5	961	126	963	427	36,5	0,3	20,5	580
9	11,3	120	1,3	14,3	1248	145	1017	524	37,0	2,3	27,3	650
10	17,5	133	1,3	12,5	1233	149	1015	528	44,5	7,8	28,0	681
Keskiarvo	<Loq	117	<Loq	11,7	1157	131	982	458	<Loq	<Loq	24,0	592
Suht. Keskihajonta		14,7		12,1	21,6	11,1	4,2	12,3			16,0	9,7
lis 1	63,0	315	49,8	55,0	1042	216	1022	506	210	43,3	114	759
lis 2	70,0	311	49,0	58,8	1353	240	1062	605	218	46,8	127	853
lis 3	68,0	324	49,5	56,5	1209	254	1036	578	214	48,0	117	831
keskiarvo	67,0	317	49,4	56,8	1201	237	1040	563	214	46,0	119	814
Suht. Keskihajonta	5,4	2,2	0,8	3,3	13,0	8,2	1,9	9,2	1,8	5,4	5,4	6,0

3321 MS	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	9,3	135	1,6	15,4	1591	128	1089	505	43,4	2,8	35,0	612
2	10,3	123	1,9	16,6	1664	154	1103	530	47,1	2,8	36,4	669
3	10,2	133	2,3	13,7	1115	121	1069	446	41,0	2,7	28,2	566
4	9,9	102	1,8	13,3	972	114	1037	409	37,5	3,8	26,5	508
5	9,5	89	1,7	11,5	848	108	1007	346	34,1	2,4	23,0	479
6	10,3	117	2,2	12,9	1052	133	1091	447	46,2	3,2	28,6	584
7	10,5	113	4,3	13,7	1116	127	1117	470	41,1	3,6	29,4	567
8	13,4	109	2,2	12,7	983	125	1086	431	40,1	2,6	25,9	565
9	11,3	134	2,3	16,3	1292	144	1164	530	45,4	4,3	33,5	649
10	19,3	132	2,4	15,6	1274	153	1154	534	46,4	4,0	34,8	665
Keskiarvo	11,4	119	2,3	14,2	1191	131	1092	465	42,2	3,2	30,1	586
Suht. Keskihajonta	26,5	13,1	34,1	12,0	22,4	11,9	4,4	13,2	10,1	21,0	15,1	10,9
lis 1	63,6	325	50,5	58,8	1080	222	1163	516	238	49,2	124	760
lis 2	68,4	320	50,4	63,4	1401	243	1201	614	243	49,7	134	848
lis 3	66,1	326	50,3	61,2	1245	261	1185	586	242	50,4	125	815
keskiarvo	66,0	324	50,4	61,1	1242	242	1183	572	241	49,8	127	808
Suht. Keskihajonta	3,6	1,0	0,3	3,8	12,9	8,0	1,6	8,8	1,0	1,2	4,3	5,6

Suodatettu, 10 ml näytettä

3321 ICP	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	-3,5	11	0,5	-1,5	16,5	1,5	134	23,5	-4,5	2,5	0,5	5,0
2	4,5	8	1,5	-3,0	44,0	0,0	135	24,0	-1,0	2,0	0,5	5,0
3	4,5	7	-0,5	-2,5	38,5	1,0	134	27,0	-4,5	-5,5	1,5	7,5
4	-1,5	7	0,5	-3,0	17,5	0,0	133	22,0	1,5	0,5	-0,5	2,5
5	6,0	7	-0,5	-1,5	14,0	0,0	134	22,5	2,0	-1,5	-0,5	15,0
Keskiarvo	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq	134	23,8	<Loq	<Loq	<Loq	<Loq
Suht. Keskihajonta							0,6	8,2				

MARS

3321 ICP	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	14,5	162	2,0	13,8	1617	153	1152	600	44,5	1,8	32,3	650
2	12,3	107	1,0	9,8	1039	125	1086	414	29,0	1,8	18,5	534
3	8,5	165	5,5	18,0	2768	207	1083	702	41,5	0,8	37,8	622
4	12,3	112	1,5	11,0	1240	128	978	443	31,3	-1,0	23,5	557
5	12,0	122	1,5	11,0	1291	139	986	475	36,0	3,0	26,0	601
Keskiarvo	<Loq	134	<Loq	12,7	1591	150	1057	527	<Loq	<Loq	27,6	593
Suht. Keskihajonta		20,9		26,0	43,4	22,2	7,0	22,9			27,3	7,9
lis 1	65,8	310	48,5	55,8	1299	224	1025	549	213	46,8	120	769
lis 2	63,0	298	48,5	53,8	1269	216	1009	512	210	47,3	119	733
lis 3	62,5	316	48,5	55,0	1251	241	1025	556	209	51,3	118	773
keskiarvo	63,8	308	48,5	54,8	1273	227	1019	539	211	48,4	119	758
Suht. Keskihajonta	2,7	3,0	0,0	1,8	1,9	5,5	0,9	4,4	1,1	5,1	0,9	2,9

3321 MS	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mo µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Sb µg/l	V µg/l	Zn µg/l
1	11,2	156	2,7	18,6	1676	153	1297	635	56,0	3,2	42,0	693
2	10,8	105	1,5	12,5	1062	124	1221	431	39,1	3,9	28,7	563
3	10,4	160	5,3	21,6	2870	212	1248	740	50,0	5,2	46,0	661
4	9,9	109	1,7	13,8	1264	127	1105	457	41,9	3,3	31,8	586
5	9,4	113	1,7	14,1	1334	135	1103	491	45,9	4,5	34,0	631
Keskiarvo	10,3	129	2,6	16,1	1641	150	1195	551	46,6	4,0	36,5	627
Suht. Keskihajonta	6,9	20,8	62,4	23,7	44,0	24,2	7,3	24,0	14,4	21,8	19,9	8,5
lis 1	61,8	314	51,9	62,8	1340	227	1172	571	250	52,6	132	802
lis 2	63,0	309	53,3	62,7	1323	223	1173	544	253	54,9	131	774
lis 3	65,2	322	53,9	64,3	1331	257	1206	603	258	53,9	133	836
keskiarvo	63,3	315	53,0	63,3	1331	236	1184	573	253	53,8	132	804
Suht. Keskihajonta	2,7	2,1	2,0	1,5	0,6	7,9	1,6	5,2	1,6	2,1	0,5	3,8

Peach leaves	Al mg/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Mo mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	
Vertailuarvot	249	0,1	29,0	124	15600	0,0	-1	3,7	218	24300	4320	98,0	0,1	24	0,7	1370	0,9	1528	-0,02	0,1	<0,2	4,6	0,4	17,9	
Peach Leaves	194	-0,2	29,8	113	15320	0,1	0,8	3,5	211	23215	4125	91,1	0,3	56	0,3	1351	0,3	1528	-0,7	-0,1	0,2	4,6	0,2	17,9	
Peach Leaves	209	-0,2	31,4	119	16034	0,1	6,0	3,7	215	24439	4363	95,2	0,2	58	0,7	1426	0,8	1608	-0,1	-0,5	0,2	5,4	0,3	18,0	
Peach Leaves	226	1,0	32,5	118	16021	0,0	1,1	2,9	208	24479	4353	95,6	0,1	76	0,5	1406	1,4	1593	0,6	-0,5	0,2	5,7	0,5	19,2	
Peach Leaves	216	0,9	33,4	118	16269	0,0	0,8	3,2	210	24388	4341	97,1	0,0	78	0,5	1411	0,9	1610	0,6	-0,8	0,2	5,0	0,5	19,1	
Peach Leaves	233	1,6	36,2	117	16288	0,0	1,3	3,2	214	24125	4283	97,5	0,1	71	0,6	1415	1,3	1611	-0,2	1,0	0,1	6,3	0,5	18,7	
Keskiarvo	216	<Loq	32,7	117	15986	<Loq	<Loq	3,3	212	24129	4293	95,3	<Loq	<Loq	<Loq	1402	<Loq	1590	<Loq	<Loq	0,17	5,4	<Loq	18,6	
Hajonta	8,9		7,9	3,0	2,4			9,6	1,8	2,0	2,1	2,7				2,1		2,2			35,5	11,7		3,2	
Saanto%	86,6		112,7	94,2	102,5			89,3	97,1	99,3	99,4	97,2				102,3									103,7

Vetyperoksidi-lisäykset

Peach Leaves	188	0,8	31,5	114	15400	0,0	1,8	2,6	188	23633	4157	92,2	0,0	76,6	0,7	1312	0,9	1434	-0,6	0,2	0,2	4,8	0,3	18,2	
Peach Leaves	223	0,9	30,6	117	15907	0,0	0,8	2,9	207	24254	4314	95,1	0,0	92,7	0,7	1402	1,1	1573	0,3	-0,5	0,2	5,9	0,5	20,4	
Peach Leaves	225	0,5	31,5	118	16337	0,1	0,8	3,3	209	24196	4304	98,2	0,0	96,8	0,6	1400	0,9	1572	0,3	0,7	0,3	5,6	0,5	19,8	
Keskiarvo	212	<Loq	31,2	116	15881	<Loq	<Loq	2,9	201	24028	4258	95,2	<Loq	<Loq	<Loq	1371	<Loq	1526	<Loq	<Loq	<Loq	5,4	<Loq	19,5	
Hajonta	9,6		1,7	2,0	3,0			10,8	5,5	1,4	2,1	3,2				3,8		5,2			10,2			5,7	
Saanto%	85,1		93,8	101,8				79,4	92,3	98,9	98,6	97,1				100,1									108,7

Energy peat

Energy peat	Al mg/kg	As mg/kg	B mg/kg	Ba mg/kg	Ca mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Mo mg/kg	Na mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Pb mg/kg	S mg/kg	Sb mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
Vertailuarvot	950	1,4	4,4	12,0	1137	0,3	3,2	1,9	1300	170	1100	8,0	0,6	180	1,3	215	9,5	2124	0,0	0,7	0,5	25,1	1,4	9,8
Energy Peat	668	0,4	2,4	11,8	1120	0,2	15,4	1,6	1174	94	1097	8,2	0,5	177	1,3	203	9,3	2145	-0,2	1,4	0,4	25,7	1,3	12,0
Energy Peat	679	1,4	4,2	12,0	1139	0,2	1,5	1,1	1174	89	1114	7,7	0,2	202	0,8	206	9,6	2124	-0,2	1,0	0,5	26,1	1,3	8,9
Energy Peat	679	1,1	5,0	11,3	1122	0,2	1,7	0,9	1158	91	1077	7,8	0,2	203	0,8	203	10,0	2132	0,5	1,2	0,5	25,4	1,4	9,5
Energy Peat	679	1,5	4,8	11,7	1149	0,2	1,3	1,1	1166	80	1079	7,9	0,1	201	0,8	206	9,4	2133	0,1	1,3	0,2	26,2	1,3	9,0
Keskiarvo	673	<Loq	<Loq	11,8	1134	<Loq	<Loq	<Loq	1171	<Loq	1092	8,0	<Loq	193	<Loq	207	9,58	2131	<Loq	<Loq	<Loq	25,7	<Loq	9,9
Hajonta	1,3		2,4	1,1	1,1			0,8	0,8	1,4	3,0	3,0		6,6		2,4	2,9	0,4			1,9		12,4	
Saanto%	70,9			94,5				90,1	90,1	99,3	99,5	99,5		101,5		86,1	94,9	98,2			34,3			109,5

Vetyperoksidi-lisäykset

Energy Peat	685	0,8	4,8	12,2	1190	0,2	1,2	1,3	1184	83,6	1108	8,0	0,3	208	0,9	212	9,5	2139	-0,2	0,4	0,5	26,5	2,1	10,1
Energy Peat	707	1,7	34,2	12,1	1163	0,2	12,1	1,1	1175	96,0	1083	8,2	0,1	220	1,4	211	9,6	2122	0,0	1,1	0,6	27,5	1,5	11,0
Energy Peat	662	1,1	14,9	11,7	1162	0,1	1,2	1,0	1132	90,5	1086	7,7	0,1	207	0,8	214	9,9	2108	-0,3	1,1	0,3	25,5	1,2	9,5
Keskiarvo	685	<Loq	18,0	12,0	1172	<Loq	<Loq	<Loq	1164	<Loq	1092	8,0	<Loq	212	<Loq	212	9,7	2123	<Loq	<Loq	<Loq	26,5	<Loq	10,2
Hajonta	3,3		83,1	2,3	1,4			2,4	2,4	1,3	3,1	3,1		3,5		0,8	2,2	0,7			3,8		7,1	
Saanto%	72,1			97,7				89,5	89,5	99,3	99,7	99,7		111,3		88,4	95,9	97,8			35,3			113,2