

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2021

Vilma Koivunen

LANNOITTEIDEN SIVU- JA  
HIVENRAVINTEIDEN  
MÄÄRITYSMENETELMÄN  
KEHITTÄMINEN  
ICP-OES-LAITTEELLA

Vilma Koivunen

# LANNOITTEIDEN SIVU- JA HIVENRAVINTEIDEN MÄÄRITYSMENETELMÄN KEHITTÄMINEN ICP-OES-LAITTEELLA

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää lannoitteiden sivu- ja hivenravinteiden määrittäminen ICP-OES-laitteella (induktiivisesti kytketty plasma- optinen emissiospektrometri) Yara Suomi Oy:n Uudenkaupungin tehtaiden laadunvalvontalaboratoriossa. Analyysimenetelmän kehitykseen käytettiin sisäisen standardin menetelmää, jonka tarkoituksena oli eliminoida matriisin aiheuttamia häiriöitä ja näin ollen parantaa mittauksen tarkkuutta ja toistettavuutta.

Menetelmäkehityksen tukena käytettiin eri kirjallisuuslähteitä, joiden avulla etsittiin mahdollisia vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi. Valinnassa painotettiin myös käytettävän sisäisen standardin ja mitattavien alkuaineiden fysikaaliskemiallisia ominaisuuksia. Sisäisille standardeille suoritettiin alkumäärityksiä, joiden avulla selvitettiin käytettävä pitoisuus sekä varmistettiin toistettavuus. Sisäistä standardia lisättiin sama pitoisuus jokaiseen kalibroitiluuokseen, valvontanäytteisiin ja lannoitenäytteisiin.

Valvontanäytteiden tulosten saantoprosentteja verrattiin uuden ja vanhan menetelmän ja kahden valvontanäytteen välillä (kaupallinen ja lannoite). Työn tuloksena onnistuttiin löytämään toimiva sisäinen standardi kalsiumille, kuparille, natriumille ja rikille. Menetelmän toimivuutta arvioitiin myös analysoimalla kansainvälisen Magruder-pätevyysohjelman näytteitä ja vertaamalla saatuja tuloksia t-testin avulla. Sisäisen standardin valinta osoittautui kuitenkin haastavaksi eikä kaikille mitattaville alkuaineille onnistuttu löytämään sisäistä standardia.

Opinnäytetyön tavoitteena ollut mittausten tarkkuuden ja toistettavuuden parantaminen onnistuttiin lopulta saavuttamaan niiden analytyttien osalta, joille löydettiin sopivat sisäiset standardit. Opinnäytetyön tuloksien perusteella voidaan myös yleisesti todeta, että sisäisen standardin menetelmällä voidaan parantaa mittausten toistettavuutta ja luotettavuutta, mikäli mitattavalle analytytille löydetään sopiva sisäinen standardi. Jatkotoimenpiteinä ehdotettiin vismutin testaamista sisäisenä standardina, t-haaran käyttöönottoa sisäisen standardin lisäämiseksi näytteisiin, cesiumin lisäämistä ionisaatioefektin häiriövaikutuksen vähentämiseksi sekä CAIS-menetelmän testaamista (analytytin sisäinen standardointi) mikäli vismutti ei toimisi sisäisenä standardina.

## ASIASANAT:

induktiivisesti kytketty plasma- optinen emissiospektrometri, laadunvalvonta, menetelmäkehitys, sisäinen standardi, toistettavuus

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering, instructors: Esa-Pekka Mattila & Hanna Hänninen

2021 | 79 pages, 26 pages in appendices

Vilma Koivunen

# DEVELOPMENT OF METHOD FOR DETERMINING LEVELS OF SECONDARY AND TRACE ELEMENTS IN FERTILIZERS WITH ICP-OES ANALYZER

The aim of this thesis was to develop an analytical method for determining the level of secondary macronutrients and trace elements in fertilizers with an ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) for the needs of the quality control laboratory at the Uusikaupunki site of Yara Suomi Oy. The internal standard method was used to eliminate interference caused by the matrix and thus improve the accuracy and reproducibility of the measurements.

Several literature sources were used to support the development of the method by researching possible alternatives for an internal standard. The selection also placed emphasis on the physicochemical properties of the internal standard to be used and the elements to be measured. Initial determinations were carried out for internal standards to both determine the concentration to be used and to ensure reproducibility. The same concentration of an internal standard was added to each calibration solution, control sample, and fertilizer sample.

The yield percentages of the results of the control samples were compared between the new and old methods as well as two different control samples (commercial and fertilizer-matrix control samples). As a result, workable internal standards were successfully determined for calcium, copper, sodium, and sulphur. The functionality of the method was assessed by analysing samples from the international Magruder proficiency testing program and comparing the results obtained by using the t-test. However, the choice of an internal standard proved challenging, and no internal standard was found for each measured element.

The goal of this thesis - which was to improve the accuracy and reproducibility of the measurements - was eventually achieved regarding the elements for which adequate internal standards were found. Based on the results of the thesis, it can also be generally stated that it is possible to improve measurement accuracy and reproducibility by utilizing the internal standard method if an appropriate internal standard for the element analysed is discovered. Suggestions for future actions include testing bismuth as an internal standard, introducing a t-branch to add an internal standard to samples, adding caesium to reduce the interference of the ionization effect, and should bismuth not act correctly as an internal standard, testing the CAIS method (common analyte internal standardization).

## KEYWORDS:

inductively coupled plasma optical emission spectrometer, quality control, method development, internal standard, reproducibility

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO</b>	<b>8</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>9</b>
1.1 Toimeksiantajan esittely	9
1.2 Taustaa	10
1.3 Opinnäytetyön tavoite ja rajaukset	11
<b>2 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA – OPTINEN EMISSIOSPEKTROMETRI</b>	<b>13</b>
2.1 ICP-OES-laitteen toiminta	14
2.1.1 Mittausperiaate	14
2.1.2 Näytteensyöttöjärjestelmä	15
2.1.3 Plasma ja plasmasoihtu	19
2.1.4 Optiikka ja detektorit	21
2.2 Yleisimmät häiriöiden aiheuttajat	23
2.2.1 Matriisista aiheutuvat häiriöt	23
2.2.2 Spektraaliset häiriöt	23
2.3 Näytteenkäsittely	25
2.4 Sovelluksia	26
<b>3 SISÄISEN STANDARDIN MENETELMÄ</b>	<b>29</b>
3.1 Periaate	29
3.2 Sisäisen standardin valintaan vaikuttavat tekijät	30
3.3 Vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi	30
3.4 Tulosten vertailu ja laskukaavat	32
<b>4 SISÄISEN STANDARDIN MENETELMÄN KEHITTÄMINEN</b>	<b>38</b>
4.1 Ensimmäinen testausarja	38
4.1.1 Tähtitaivasmittaukset	38
4.1.2 Emissioaallonpituudet ja mittausmuoto	39
4.1.3 Sisäisen standardin pitoisuus ja toistettavuus	41
4.1.4 Mittaukset ja saantojen vertailu	42
4.1.5 Ensimmäisen testausarjan yhteenveto	44
4.2 Toinen testausarja	45
4.2.1 Sisäisen standardin emissioaallonpituudet, pitoisuus ja toistettavuus	46

4.2.2 Mittaukset ja saantojen vertailu	49
4.2.3 Toisen testaussarjan yhteenveto	52
4.3 Valvontanäytteiden ja lannoitenäytteiden analysointi sisäisen standardin kanssa	53
4.4 Magruder-näytteiden vertailu	66
4.5 Yhteenveto ja jatkotoimenpide-ehdotukset	70
<b>5 LOPPUPÄÄTELMÄT</b>	<b>74</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>76</b>

## LIITTEET

- Liite 1. Sisäisten standardien standardiliuokset.
- Liite 2. Berylliumin ja indiumin toistettavuusmittausten tulokset.
- Liite 3. Koboltin, platinan ja zirkoniumin toistettavuusmittausten tulokset.
- Liite 4. Valvontanäytteiden tulokset: boorin määrittäminen.
- Liite 5. Valvontanäytteiden tulokset: kalsiumin määrittäminen.
- Liite 6. Valvontanäytteiden tulokset: kuparin määrittäminen.
- Liite 7. Valvontanäytteiden tulokset: raudan määrittäminen.
- Liite 8. Valvontanäytteiden tulokset: magnesiumin määrittäminen.
- Liite 9. Valvontanäytteiden tulokset: mangaanin määrittäminen.
- Liite 10. Valvontanäytteiden tulokset: molybdeenin määrittäminen.
- Liite 11. Valvontanäytteiden tulokset: natriumin määrittäminen.
- Liite 12. Valvontanäytteiden tulokset: rikin määrittäminen.
- Liite 13. Valvontanäytteiden tulokset: sinkin määrittäminen.
- Liite 14. Magruder-näytteiden mittaustulokset sisäisen standardin menetelmällä.
- Liite 15. 1-suuntaisen F-testin kriittiset arvot 95 %:n luottamustasolla (Harris, 2019, s. 81).
- Liite 16. 2-suuntaisen t-testin kriittiset arvot (Harris, 2010, s. 73).

## KAAVAT

Kaava 1. Korjauskertoimen laskukaava (Harris, 2010, s. 109).	29
Kaava 2. Keskiarvon laskukaava (Harris, 2010, s. 69).	33
Kaava 3. Keskihajonnan laskukaava (Harris, 2010, s. 69).	33
Kaava 4. Suhteellisen keskihajonnan laskukaava (Harris, 2010).	34
Kaava 5. Saantoprosentin laskukaava (LibreTexts, 2019).	34
Kaava 6. Parittaisen t-testin laskukaava (Harris, 2010, s. 79).	35
Kaava 7. F-testin laskukaava (Harris, 2010, s. 81).	35
Kaava 8. Laskennallisen t-arvon laskukaava, kun keskihajonnat ovat yhtä suuret (Harris, 2010, s. 77).	36

Kaava 9. Eri menetelmillä saatujen tulosten yhdistetty keskihajonta (Harris, 2010, s. 77).....	36
Kaava 10. Vapausasteiden laskukaava, kun keskihajonnat ovat erisuuret (Harris, 2010, s. 78).....	37
Kaava 11. Laskennallisen t-arvon laskukaava, kun keskihajonnat ovat erisuuret (Harris, 2010, s. 77).....	37

## KUVAT

Kuva 1. Tyypillinen ICP-OES-prosessin kuvaus. Suomennettu ja muokattu Boss:n ja Fredeenin (2004, s. 3-1) kuvasta. ....	13
Kuva 2. Eksitaation, ionisaation ja emission kaaviokuva, suomennettu Boss:n ja Fredeenin (2004) kuvasta sivulta 1-3. ....	15
Kuva 3. Näyte kuljetetaan plasmaan peristalttisen pumpun avulla. Kuva suomennettu ja muokattu Boss:n ja Fredeenin (2004, s. 3-7) kuvasta. ....	16
Kuva 4. Pneumaattiset sumuttimet, vasemmalla concentric ja oikealla cross-flow. Suomennettu ja muokattu Hou <i>et al.</i> (2008) kuvasta.....	17
Kuva 5. Burgener T2100 -teflonsumutin (PerkinElmer, 2021). ....	18
Kuva 6. Sykloninen sumukammio sisäputkella (Nölte, 2003, s. 54).....	18
Kuva 7. Plasmasoihdun, induktiokäämin ja magneettikentän visuaalinen kuva. Suomennettu ja muokattu Lajunen ja Perämäki (2004, s. 205) kuvasta. ....	19
Kuva 8. ICP-OES:n optiikka ja detektorit. Muokattu, yhdistetty ja suomennettu Barnard <i>et al.</i> (1993;1993) kuvista. ....	21
Kuva 9 Echelle-hilan ja prisman kuva suomennettu Lajunen ja Perämäen (2004, s. 236) kuvasta. ....	22
Kuva 10. Esimerkki spektraalisesta häiriöstä, jossa alumiinin aiheuttaa häiriötä kadmiumin määrittämisessä (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 249). ....	24
Kuva 11. Magneetronin avulla tuotetut mikroaallot kulkeutuvat eristimen kautta näyteastian seinämän läpi näytteeseen. Suomennettu Mesterin ja Sturgeonin (2003, s. 263) kuvasta. ....	26
Kuva 12. Tähtitaivasanalysoinnissa havaittu matala intensiteetti indiumin 325,609 nm emissioaallonpituudella. ....	39
Kuva 13. Sisäisen standardin saannot. ....	43
Kuva 14. Sisäisen standardin saannot kymmenesosaan laimennetuilla liuoksilla.....	43
Kuva 15. Berylliumin saannot eri laimennuksilla.....	50
Kuva 16. Indiumin saannot eri laimennuksilla. ....	50
Kuva 17. Platinan saannot eri laimennuksilla. ....	51
Kuva 18. Koboltin saannot eri laimennuksilla. ....	52
Kuva 19. Sisäisen standardin saantoprosentit lannoitenäytteiden määrittämisessä. ....	66

## TAULUKOT

Taulukko 1. Berylliumin ja indiumin emissioaallonpituudet, alue ja mittausmuoto.....	40
Taulukko 2. Analyyttien ionisaatioenergiat, emissioaallonpituudet, mittausmuoto, mittausmuoto sekä suunniteltu sisäinen standardi. Ionisaatioenergiat ovat NIST:n taulukosta (Kramida <i>et al.</i> , 2020). .....	40
Taulukko 3. Berylliumin ja indiumin konsentraatioita vastaavat intensiteetit (cps). .....	41
Taulukko 4. Esimerkki kuparin valvontanäytteiden saantojen eroavuuksista.....	45
Taulukko 5. Koboltin, platinan, zirkoniumin ja vismutin ionisaatioenergiat (Kramida <i>et al.</i> , 2020). .....	46
Taulukko 6. Koboltin, platinan ja zirkoniumin emissioaallonpituudet, mittausalue ja mittausmuoto. ....	47
Taulukko 7. Koboltin, platinan ja zirkoniumin pitoisuuksia vastaavat intensiteetit (cps). .....	48
Taulukko 8. Rikin valvontanäytteen tulokset eri laimennuksilla. ....	53
Taulukko 9. Boorinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	54
Taulukko 10. Kalsiuminmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	55
Taulukko 11. Lannoitenäytteiden tulokset kalsiumpitoisuuden määrittämisessä.....	56
Taulukko 12. Kuparinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	57
Taulukko 13. Lannoitenäytteiden tuloksia kuparipitoisuuden määrittämisessä. ....	57
Taulukko 14. Raudanmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	58
Taulukko 15. Magnesiuminmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.....	59
Taulukko 16. Mangaaninmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	60
Taulukko 17. Molybdeeninmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.....	61
Taulukko 18. Natriuminmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	61
Taulukko 19. Lannoitenäytteiden tuloksia natriumpitoisuuden määrittämisessä. ....	62
Taulukko 20. Rikinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.....	63
Taulukko 21. Lannoitenäytteiden tuloksia rikki-pitoisuuden määrittämisessä. ....	64
Taulukko 22. Sinkinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset. ....	65
Taulukko 23. Magruder #201111 näytteen kalsiumpitoisuuden määrittämisessä t-testin tulokset. ....	67
Taulukko 24. Magruder #201111 näytteen kuparipitoisuuden määrittämisessä t-testin tulokset. ....	68
Taulukko 25. Magruder #201111 näytteen rikki-pitoisuuden määrittämisessä t-testin tulokset. ....	68
Taulukko 26. Magruder #201211 näytteen rikki-pitoisuuden määrittämisessä t-testin tulokset. ....	69
Taulukko 27. Tulosten yhteenvetotaulukko. ....	71

## KÄYTETYT LYHENTEET JA SANASTO

Lyhenne	Lyhenteen selitys
Analyytti	Analyyttillä kuvataan näytteestä määritettäviä alkuaineita (Jaarinen & Niiranen 2005, s. 11)
cps	Counts per second, pulssia sekunnissa
EIE	Easily ionized element, helposti ionisoituva alkuaine
Eksitaatio	Eksitaatiolla tarkoitetaan elektronien virittäytymistä, eli siirtymistä ylemmälle elektronikuorelle (Boss ja Fredeen, 2004, s. 1-2)
ICP-OES	Inductively coupled plasma- optical emissionspectrometer, induktiivisesti kytketty plasma- optinen emissiospektrometri
Ionisaatio	Ionisaatiolla tarkoitetaan elektronin siirtymistä atomimuodosta ionimuotoon, johon tarvitaan korkeampaa energiamäärää (Boss & Fredeen, 2004, s. 1-3)
IS	Internal standard, sisäinen standardi
ISO	International Organization for Standardization, kansainvälinen standardoimisjärjestö
Matriisi	Matriisilla kuvataan mitattavan näytteen näytetaustaa (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 11)
m (%)	Massaprosentti
QC	Quality control, valvontanäyte
RF	Radio frequency, radiotaajuus
RSD	Relative standard deviation, suhteellinen keskihajonta
SD	Standard deviation, keskihajonta
SFS	Suomen Standardoimisliitto SFS ry, Standardoinnin keskusjärjestö suomessa
UV	Ultraviolet, ultravioletti
VIS	Visible light, näkyvä valo



# 1 JOHDANTO

## 1.1 Toimeksiantajan esittely

Tämä opinnäytetyö toteutettiin Yara Suomi Oy:n Uudenkaupungin tehtaiden laadunvalvontalaboratoriossa. Yara Suomi Oy on kansainvälisen Yara Internationalin tytäryhtiö, jonka liikevaihto vuonna 2019 oli 789 miljoonaa euroa (Kauppalehti, 2021). Uudessa-kaupungissa toimii kaksi lannoitetehdasta, kaksi typpihappotehdasta ja voimalaitos. Päätuotteina tehtailla ovat korkealaatuiset NPK-lannoitteet sekä lannoitteiden raaka-aineeksi ja teollisuuden käyttöön tuotettava typpihappo. Tehtailla tuotetaan pienissä määrin myös kemikaaleja elektroniikkateollisuuteen ja hyödynnetään typpihappotuotannossa syntyvää energiaa. Syntyneestä energiasta tuotetaan omalla voimalaitoksella höyryä lannoitetehtailla, kaukolämpöä omiin rakennuksiin ja Uudenkaupungin kaukolämpöverkkoon sekä sähköenergiaa omaan käyttöön. (Yara, 2020.)

Maaperässä on valmiiksi joitakin ravinteita, mutta monen ravinteen kohdalla liikkuvuus kasvistossa on hidasta tai vähäistä, minkä vuoksi on tärkeää lisätä ravinteita maaperään lannoitteiden muodossa. Lannoitteissa tärkeitä ravinteita ovat pää-, sivu- ja hivenravinteet. Pääravinteita ovat typpi (N), fosfori (P) ja kalium (K), sivuravinteita ovat kalsium (Ca), magnesium (Mg), natrium (Na) ja rikki (S) ja hivenravinteita ovat boori (B), kupari (Cu) rauta (Fe), molybdeeni (Mo), mangaani (Mn) ja sinkki (Zn). (Yara, 2021.)

Yaran tehtailla on käytössä YPS-tuottavuusjärjestelmä (Yara Productivity System), jonka tavoitteena on parantaa toimintaa jatkuvasti ja tehdä jatkuvan parantamisen kulttuurista arkipäivää. YPS:n yhtenä keskeisenä periaatteena on, että kaikille työntekijöille annetaan mahdollisuus ratkaista ongelmia itse niiden tapahtumapaikoilla. Järjestelmän avulla parannetaan toimintatapoja, siisteyttä ja järjestystä sekä suorituskykyä ja turvallisuutta. Vuoden 2018 aikana YPS otettiin käyttöön kaikilla Yaran 26 tehtaalla. (Yara International ASA, 2017.)

Laadunvalvonnan laboratoriossa suoritetaan laadunvalvonta-analyyseja lannoitteista, hapoista (typpihappo, fosforihappo, fluoripihappo), AdBlue-lisäaineesta sekä prosessi-, ympäristö- ja jätevesistä. Lannoitteiden kemiallisiin analyyseihin sisältyvät pääravinteet, sivu- ja hivenravinteet ja raskasmetallit. Kemiallisten analyysien lisäksi lannoitteista analysoidaan myös fysikaalisia ominaisuuksia, joita ovat esimerkiksi raelujuus ja raekoko. Analyysien lisäksi laboratorion töihin kuuluu esimerkiksi kirjallisia töitä, välinehuoltoa,

laitteiden huoltoa ja kalibrointeja sekä 5S-auditointikierroksen suorittamista. Laboratoriossa tehdään myös paljon kehitystyötä olemassa oleviin menetelmiin sekä kehitetään uusia menetelmiä.

## 1.2 Taustaa

Opinnäytetyön aihe valikoitui toimeksiantajan tarpeesta menetelmän kehitykselle lannoitteiden sivu- ja hivenravinteiden määrittämisessä ICP-OES-laitteella. Jokaisen mittauksen yhteydessä mitataan laadunvalvontanäytteitä eli QC-näytteitä (quality control) ja mitatut tulokset kirjataan XR-kortistoon. QC-näytteiden avulla on tarkoitus seurata mitattujen näytteiden pitoisuuksien oikeellisuutta. Jokaiselle mitattavalle alkuaineelle on asetettu valvontarajat, jotka on jaettu hälytysrajoihin ja toimenpiderajoihin. Mikäli valvontanäyte menee toimenpiderajojen ulkopuolelle, näytteet on mitattava uudelleen. Jos näin tapahtuu useita kertoja peräkkäin, on ryhdyttävä toimenpiteisiin tulosten luotettavuuden parantamiseksi. Lannoitenäytteiden yhteydessä mitattavien laadunvalvontanäytteiden mittaustuloksissa ilmeni vaihtelua. Muutaman analyysin kuten rikin, magnesiumin ja kalsiumin kohdalla esiintyi enemmän vaihtelua kuin muiden analyysien kohdalla. Tavoitteena oli parantaa käytössä olevan menetelmän toistettavuutta ja luotettavuutta ja niiden oletettiin paranevan sisäisen standardin avulla.

Lannoitenäytteiden analysointi on haastavaa, sillä lannoitematriisi sisältää monia eri alkuaineita, jonka vuoksi mittauksissa ilmenee spektraalisia häiriöitä kuten aallonpituuksien päällekkäisyyttä. Lannoitenäytteet sisältävät myös helposti ionisoituvia alkuaineita, jotka aiheuttavat ionisaatioefektiä plasmassa. Yleensä mittausten yhteydessä analysoidtavat QC-näytteet ovat kaupallisia standardiliuoksia, joiden valmistaja on määrittänyt ja varmistanut niiden pitoisuuden ja takaa niiden todenmukaisuuden. Lannoitteiden sivu- ja hivenravinteiden määrittämisessä käytetään lannoite-QC:tä, jotta matriisi on sama kuin mitattavissa näytteissä. Lannoite-QC käyttäytyy mitattaessa samalla tavalla kuin näytteet ja tällöin näytteet ovat keskenään vertailukelpoisia, jolloin myös häiriöihin päästään paremmin käsiksi. Lannoite-QC:n pitoisuudet on varmistettu myös ulkopuolisen laboratorion toimesta oikeiksi.

### 1.3 Opinnäytetyön tavoite ja rajaukset

Tässä opinnäytetyössä oli tavoitteena kehittää lannoitteiden sivu- ja hivenravinteiden määrittystä tarkemmaksi ja parantaa tulosten toistettavuutta sisäisen standardin avulla Perkin Elmerin Avio 500 ICP-OES-laitteella. Sisäisen standardin menetelmässä kalibrointiliuokseen ja analysoitaviin näytteisiin lisätään sama määrä tunnettua alkuainetta eli sisäistä standardia, jonka pitoisuus tunnetaan tarkasti (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 20-23.) Sopivan sisäisen standardin löytämiseksi tehtiin tähtitaivasanalysointeja, toistettavuustestauksia sekä tutkitaan valvontanäytteiden saantoa eri sisäisten standardien välillä.

Mitattavien alkuaineiden eli analyyttien pitoisuuksien määrittämisessä käytetään apuna erilaisia kalibrointimenetelmiä, joissa hyödynnetään tunnettujen pitoisuuden omaavia vertailumateriaaleja hyödyksi (Jaarinen & Niiranen 2005, s.18). Ulkoinen kalibrointi, sisäisen standardin menetelmä ja standardinlisäysmenetelmä ovat käytetyimpiä kalibrointimenetelmiä kemiallisessa analytiikassa.

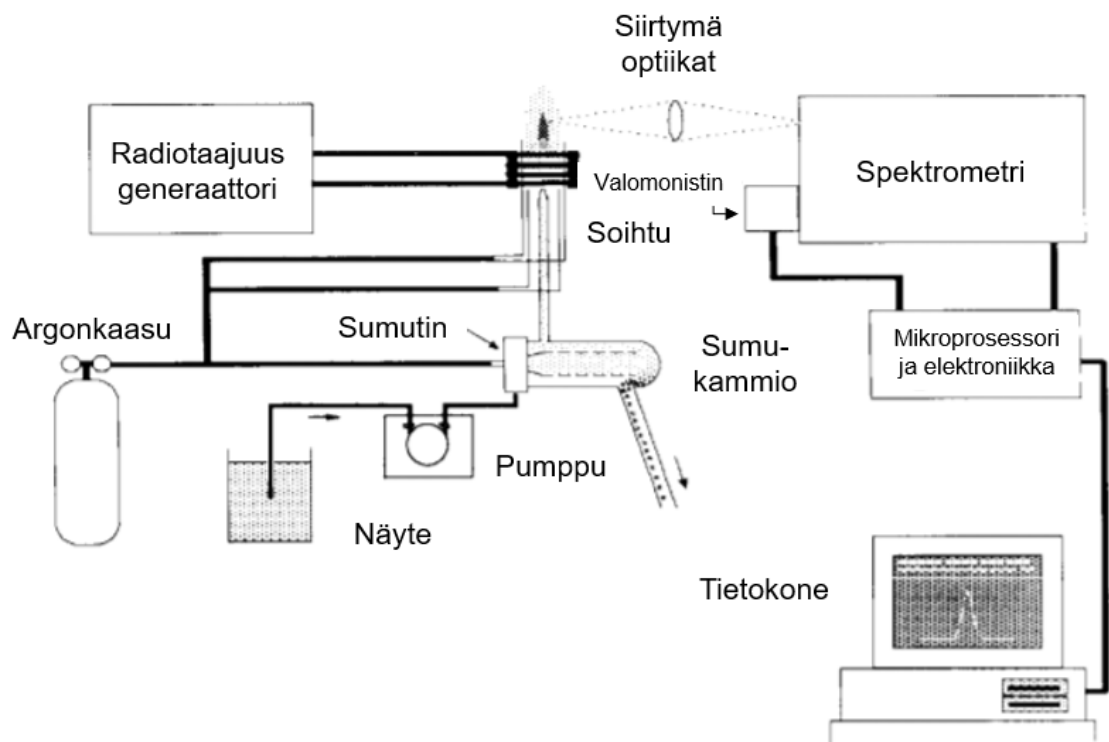
Ulkoinen kalibroinnin menetelmä on päivittäin käytössä tuotannon ja vientinäytteiden sivu- ja hivenravinteiden määrittämisessä ja sitä oli tarkoitus käyttää tässä työssä yhdessä sisäisen standardin menetelmän kanssa. Sisäisen standardin menetelmällä saatuja tuloksia verrattiin myös ulkoisen standardin menetelmällä saatuihin tuloksiin. Ulkoisen kalibroinnin menetelmässä mitataan signaalitasot kalibrointiliuoksille, joiden pitoisuudet tunnetaan tarkasti ja niistä muodostetaan kalibrointisuora jolloin mitattavan näytteen pitoisuus on suoraan verrannollinen kalibrointisuoran signaaleihin (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 20-23).

Tässä työssä oli tavoitteena eliminoida näytetaustan häiriöt, minkä vuoksi standardinlisäysmenetelmä on rajattu pois. Standardinlisäysmenetelmässä valittuihin näyteliuoksiin lisätään tunnettu määrä tunnettua standardia. Tunnettua pitoisuutta nostetaan tasaisin välein nolasta aiemmin määritettyyn maksimipitoisuuteen. Lisättyjen pitoisuuksien perusteella muodostetaan kalibrointisuora, jonka avulla lasketaan näytteen alkuperäinen pitoisuus. (Thompson & Ellison, 2005.) Tätä menetelmää käytetään usein tilanteissa, joissa ei voida vaikuttaa näytetaustan antaman signaalin eliminoimiseen tai jos mitattavien analyyttien pitoisuudet ovat pieniä (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 20-23).

Kalibrointimenetelmien lisäksi myös radiotaajuustehoa (RF-teho) säätämällä voidaan vaikuttaa tulosten tarkkuuteen. RF-tehon muuttamisella vaikutetaan plasman lämpötilaan ja atomi- ja ionimuotojen väliseen tasapainoon. Jokainen alkuaine ja alkuaineen eri emissioaallonpituudet kuitenkin käyttäytyvät plasmassa eri tavoilla, joten on tärkeää, että RF-teho on asetettu vastaamaan kaikkien analyyttien kannalta parasta tehoa. (Mutic *et al.*, 2011.) RF-teho on aikaisemmin optimoitu mitattavien analyyttien mukaan, joten RF-tehon säätämisen optimointi ei ole relevanttia tämän työn kannalta, kun tavoitteena on saada tulosten luotettavuutta paremmaksi. Tämän vuoksi RF-tehon säätäminen on rajattu tästä työstä pois.

## 2 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA – OPTINEN EMISSIONSPEKTROMETRI

ICP–OES on lyhenne englanninkielisistä sanoista inductively coupled plasma– optical emissionspectrometer, joka tarkoittaa suomeksi induktiivisesti kytketty plasma–optinen emissiospektrometri. Ensimmäiset kaupalliset ICP-OES laitteet lanseerattiin vuonna 1974, josta asti laitteita on käytetty pitkälti rutiinianalyseissä (Trevizan & Nóbrega, 2007). ICP-OES-laitteet ovat simultaanilaitteita, jolloin mittaustekniikalla voidaan mitata tarkasti samaan aikaan jopa 70 eri alkuainetta (Nölte, 2003, s.1). Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen ICP-OES- prosessi, jonka vaiheita kerrotaan tässä kappaleessa. Tämä työ suoritettiin Perkin Elmerin Avio 500 laitteella. Laitteessa on dual view -näkö, jolloin mittaus voidaan suorittaa sekä aksiaalisesti että radiaalisesti. Detektorina on korkearesoluutioinen Segmented-Array Charge-Coupled Device (SCD)-detektori, jolla mahdollistetaan mittaukset UV- ja VIS-alueilla.



Kuva 1. Tyypillinen ICP-OES-prosessin kuvaus. Suomennettu ja muokattu Boss:n ja Fredeenin (2004, s. 3-1) kuvasta.

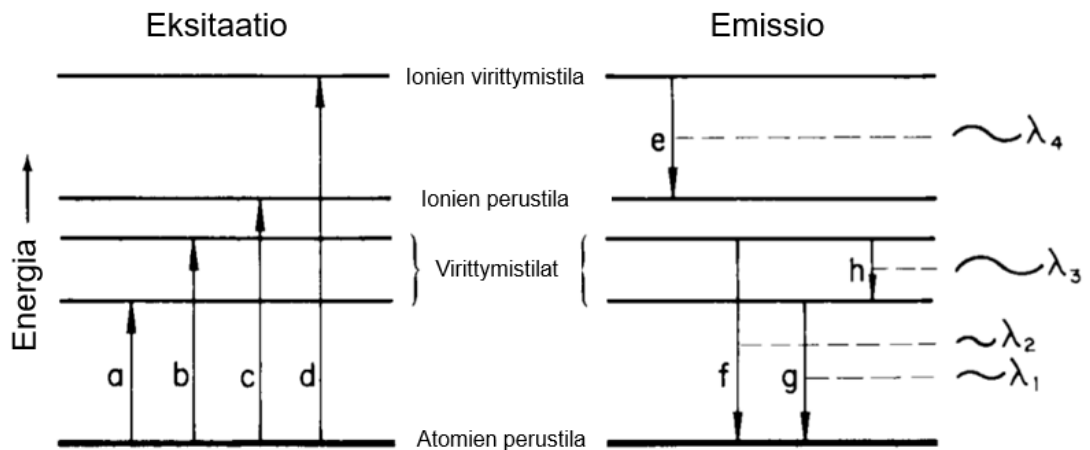
## 2.1 ICP-OES-laitteen toiminta

### 2.1.1 Mittausperiaate

Mittaus perustuu tutkittavan alkuaineen virittämiseen atomi- tai ionimuotoon plasmassa. Näytettä johdetaan peristalttisen pumpun avulla plasmasohtuun, jossa näytteen liuotin haihtuu, näyte höyrystyy sekä atomi- ja ionisoituu. Atomit ja ionit virittäytyvät törmäysten avulla kineettisen energian ansiosta korkeassa lämpötilassa. Ionit ja atomit emittoivat säteilyä viritystilan purkautuessa. Emittoituva säteily jaetaan monokromaattorilla spektriksi ja näytteessä olevat alkuaineet tunnistetaan spektriviivojen emissioaallonpituuksien avulla. Mitattavien alkuaineiden pitoisuudet saadaan selville vertaamalla intensiteettiä tunnetun pitoisuuden omaavan standardin emittoimaan intensiteettiin. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83.)

### **Atomien ja ionien käyttäytyminen**

Elektronit ovat omilla elektronikuorillaan atomin keskellä sijaitsevan ytimen ympärillä. Jokaisella elektronikuorella on omat energiatasot ja mitä kauempana se on ytimestä, sitä korkeampi sen energiataso on. Atomi on stabiili perustilassaan. Eksitoituessaan eli virityessään elektroni siirtyy korkeammalle energiatasolle eli viritystilaan (excited state), jolloin atomista tulee epästabiilimpi. Virittynyt tila on epävakaampi kuin perustila, joten elektroni palaa takaisin omalle perusenergiatasolleen, jolloin tapahtuu sähkömagneettista säteilyä. Riittävän korkean energian saavutettuaan atomi voi muuttua ionimuotoon luovuttaessaan elektronin. Ionisoitumisprosessia varten tarvittavaa energiaa kutsutaan ionisaatioenergiaksi, joka on ominainen jokaisella alkuaineella. (Boss & Fredeen, 2004, s. 1-2 & 1-3.) Atomien ja ionien käyttäytyminen on esitetty kuvassa 2.

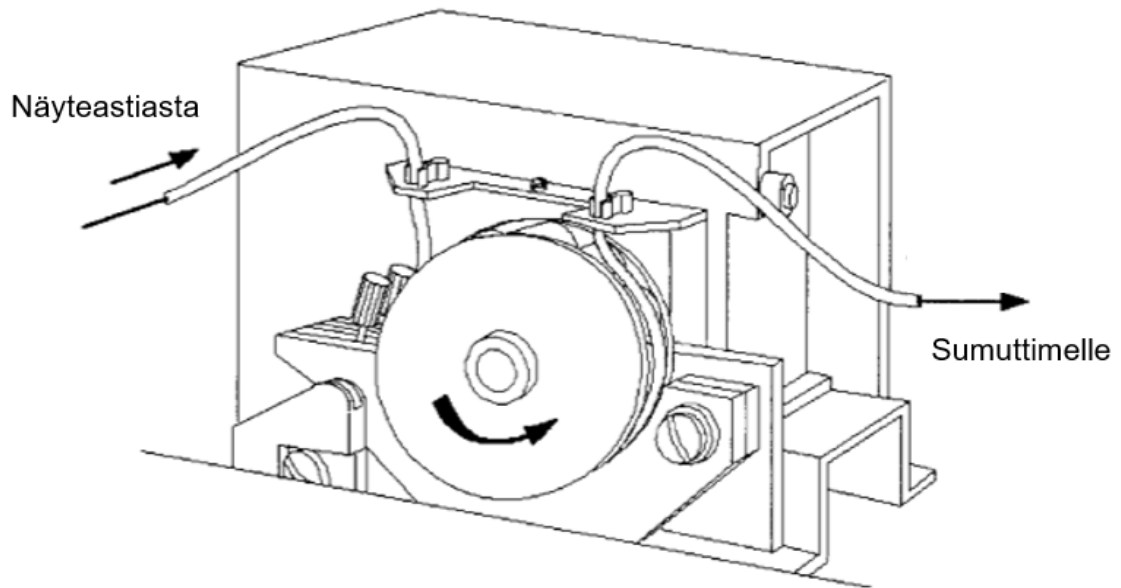


Kuva 2. Eksitaation, ionisaation ja emission kaaviokuva, suomennettu Boss:n ja Fredeenin (2004) kuvasta sivulta 1-3.

Kuvassa 2 on esitetty atomien ja ionien virittyminen sekä palaaminen perustilalleen. Kuvassa havainnollistetaan myös se kuinka paljon ionisaatioon tarvitaan suhteessa enemmän energiaa kuin atomien virittymiseen. Kirjaimet a ja b kuvastavat eksitaatiota eli virittymistä, c ionisaatiota, d ionisaatiota/eksitaatiota, e ionin paluuta perustilalleen, jolloin vapautuu sähkömagneettista säteilyä ja f, g sekä h kuvastavat atomin viritystilojen purkautumista, jolloin vapautuu lisää sähkömagneettista säteilyä. (Boss & Fredeen, 2004, s.1-3.)

### 2.1.2 Näytteensyöttöjärjestelmä

Näyte kuljetetaan sumuttimen ja sumutinkammion kautta plasmaan kuvassa 3 näkyvän peristalttisen pumpun avulla. Pumppu siirtää näytteen tasaisesti plasmasoihutuun pumpun ulkopinnoilla olevien telojen avulla. Mitä enemmän ja tiheämmin teloja on, sitä tiheämpi näytteensyötön syketaajuus on. Sumukammioon tulevan sumutuksen tiheyttä voidaan säätää säätämällä pumpun pyörimisnopeutta. Sumutuksen tiheyteen vaikuttavat myös pumpun teloja vasten kiristettävät pumppuletkut. Kiristyksen on kohdistuttava tasaisella paineella koko letkun halkaisijalle, jotta mittauksen toistettavuus ei kärsi. Pumppuletkujen käyttöikä voidaan pidentää vapauttamalla letkut paineen alta aina kun mittaukset eivät ole käynnissä. (Nölte, 2003, s.55.)



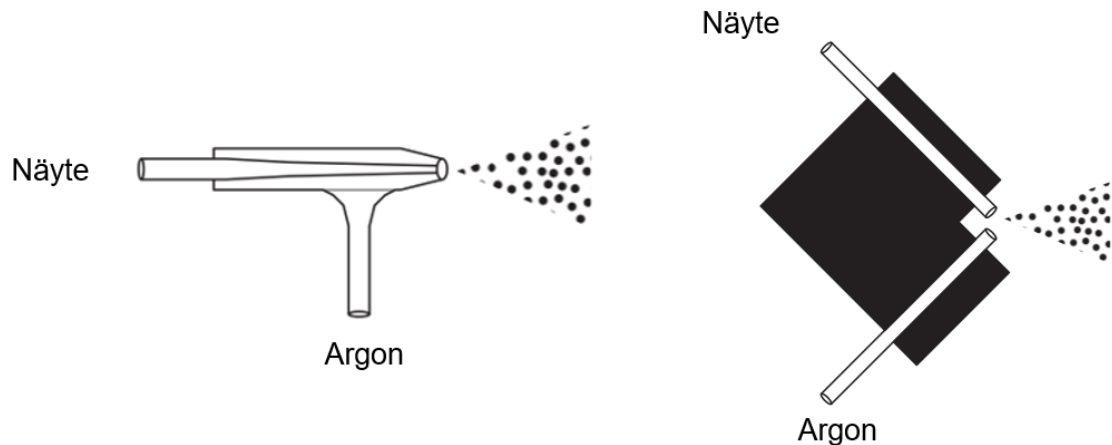
Kuva 3. Näyte kuljetetaan plasmaan peristalttisen pumpun avulla. Kuva suomennettu ja muokattu Boss:n ja Fredeenin (2004, s. 3-7) kuvasta.

Peristalttinen pumpu kuljettaa näytteen sumuttimen avulla sumukammioon, jossa osa näytteestä siirtyy aerosoleina plasmaan ja ylimääräinen näyte kulkeutuu sumukammion alaosaan jäteletkun kautta jäteastiaan (Nölte, 2003, s. 42). Sumutusprosessi on tärkein ja kriittisin vaihe koko näytteenesyöttöprosessissa (Ghosh *et al.*, 2013). Nestemäinen näyte muutetaan sumuttimen avulla aerosoleiksi. Kantokaasuna käytetään tyypillisesti argonkaasua, joka nesteeseen kohdistuessaan hajottaa näytenesteen aerosoleiksi. Kaasun virtausnopeutta säätämällä voidaan kontrolloida näyteaerosolin viipymää plasmassa. Kaasuvirtaus näytteenesyötössä on yleensä 0,6–1,0 l/min, jota säädetään muuttamalla peristalttisen pumpun nopeutta. Mitä pienempi kaasuvirtaus on, sen kauemmin näyte viipyy plasmassa ja tällöin energian absorboituminen on tehokkaampaa. (Nölte, 2003, s. 42.)

Käytetyimpiä sumuttimia ovat pneumaattiset sumuttimet, joista yleisimpiä ovat kuvassa 4 esitetyt kaksi erilaista variaatiota: concentric, jota kutsutaan myös Meinhard-sumuttimiksi ja cross-flow. Pneumaattiset sumuttimet tukkeutuvat herkästi korkean suolapitoisuuden omaavien näytteiden kanssa, minkä vuoksi niiden kanssa käytetään usein argonkostutinta. Tukkeutumisongelman myötä on myös kehitelty versioita, jotka kestävät paremmin korkeimpia suolapitoisuuksia. Näitä ovat mm. Babington-sumutin, V-Groove ja Burgener-teflonsumuttimet. Pneumaattisten sumuttimien lisäksi on käytössä myös ultraäänisumuttimia. Ultraäänisumuttimella saadaan aikaan hienompaa sumutusta, jonka



avulla päästään parempaan herkkyteen, mutta toisaalta hienompi sumutus saattaa olla altis matriisihäiriöille. (Trevizan & Nóbrega, 2007.)



Kuva 4. Pneumaattiset sumuttimet, vasemmalla concentric ja oikealla cross-flow. Suomennettu ja muokattu Hou *et al.* (2008) kuvasta.

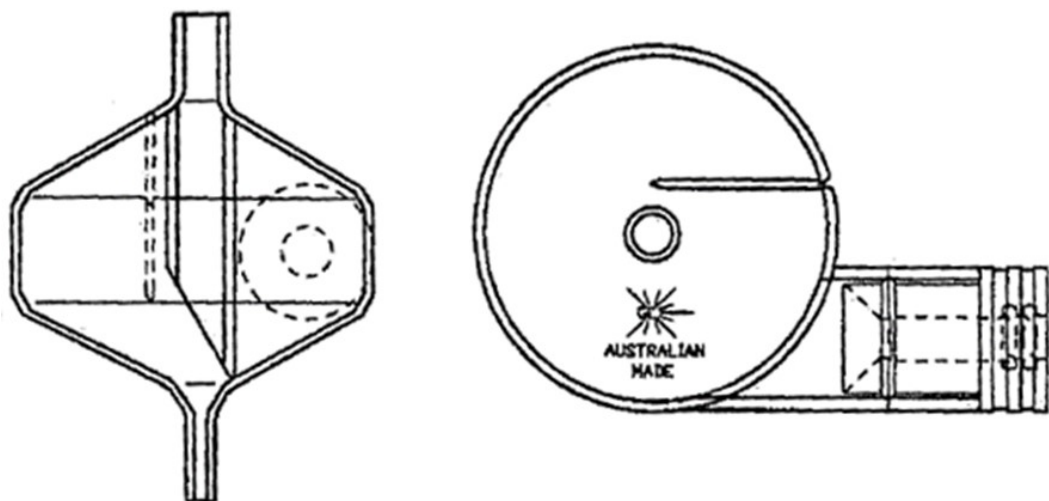
Concentric-sumutin on muodoltaan kapeneva kapillaari ja sitä voidaan käyttää joko itseimevänä (venturi-ilmiö) tai peristalttisen pumpun kanssa. Sumuttimeen tuodaan kaasua näytteen pilkkomiseksi aerosoleiksi. Ristivirtaussumuttimella kaasua tuodaan 90 asteen kulmassa kohti sumuttimelta tulevaa näytettä, jolloin kaasua hajottaa sen aerosoleiksi. Kaasusuuttimen ja sumuttimen sijainnin on tärkeää olla oikeassa kulmassa, sillä väärin asetettuna se johtaa huonoihin toistettavuuksiin mittauksissa. (Nölte, 2003, s. 42–47.)

Tässä työssä käytettiin analysoitavien näytteiden korkean suolapitoisuuden vuoksi Burgener T2100 -teflonsumutinta. Kuvassa 5 esitetty T2100 -sumutin on suunniteltu toimimaan korkean suolapitoisuuden omaaville näytteille eikä tukkeutumista esiinny juurikaan. Tukkeutumista voi kuitenkin esiintyä, mikäli esim. korkean natriumpitoisuuden omaavia näytteitä analysoidaan pitkällä aikavälillä. Tällöin kertynyt suola voidaan kuitenkin puhdistaa upottamalla sumutin 5–10 % fluorivetyhappoliuokseen tai ruiskuttamalla fluorivetyhappoliuosta sumuttimen läpi. (PerkinElmer, 2021.)



Kuva 5. Burgener T2100 -teflonsumutin (PerkinElmer, 2021).

Sumuttimen avulla tuotettu näyteaerosoli kerätään sumukammioon ja kuljetetaan kanto-kaasun avulla plasmaan. Sumukammion tehtävänä on erotella aerosolin partikkelikoot siten, että pienet aerosolit siirtyvät plasmasoihdun kautta plasmaan ja suuret aerosolit siirtyvät jäteletkussa jätteisiin. (Broekaert, 2002, s. 90.) Yleisimmin käytettyjä sumukammioita ovat Scott- ja syklonikammiot. Tässä työssä käytettiin kuvassa 6 esitettyä sisäputken omaavaa syklonikammiota, jossa sumukammion sisäputki säätelee plasmaan kulkeutuvan aerosolin partikkelikokoa. Aerosolit törmäilevät sisäputken seinämiin, ja vain pienimmät pisarat siirtyvät plasmaan ja suuremmat partikkelit siirtyvät sumukammion alaosaan jäteletkussa jäteastiaan peristalttisen pumpun avulla. (Nölte, 2003, s. 53–54.) Näyteletkuja, sumutinta ja sumukammiota on hyvä pestä esimerkiksi happoliuoksella näytteiden välillä, sillä jotkut näytetyypit voivat jättää muistiefektin linjastoon (Jaarinen & Niiranen 2005, s. 86).

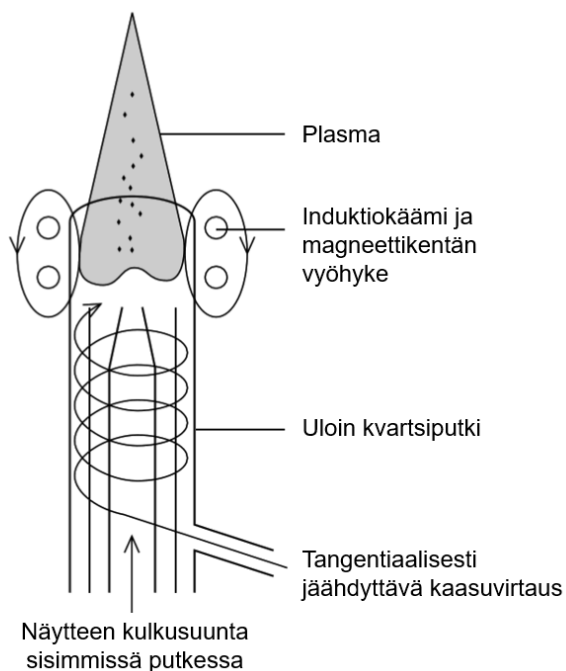


Kuva 6. Sykloninen sumukammio sisäputkella (Nölte, 2003, s. 54).

### 2.1.3 Plasma ja plasmasoihtu

Induktiivisesti kytketty plasma on käytetyin plasmatyyppejä, jossa plasma synnytetään radiotaajuuksisen magneettikentän avulla Fassel-soihdussa (Jaarinen & Niiranen 2005, s. 84). Plasma on erittäin puhdasta argon-kaasua, joka ionisoidaan tesla-purkauksella (Harris, 2010, s. 486). Muita plasmatyyppejä ovat esimerkiksi Direct-current plasma (DCP) eli tasavirtaplasma ja mikroaalloilla synnytetty mikroaaltoplasma (MP-AES) (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 85). Mikroaalloilla synnytettyssä plasmassa käytetään plasmakaasuna typpikaasua (Agilent Technologies, 2016). Tasavirtaplasmassa plasma syntyy voimakkaan sähkökentän avulla grafiittianodien ja volframi-torium-katodien välille. Tekniikka on epästabiilimpi ICP-tekniikkaan verrattuna ja se on myös alttiimpi ionisaatiohäiriöille. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 85.)

Fassel-soihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta, jotka on yleensä valmistettu kvartsista (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 204). Sisimmässä putkessa kulkee soihtuun aerosoleina tuotu näytevirta. Keskimmäisessä ja uloimassa putkessa kulkee argon-kaasua. Keskimmäisessä putkessa argon kulkee puhtaana plasmakaasuna ja uloimassa putkessa argon kulkee jäähdyttämällä soihtun yläosassa olevaa induktiokäämiä (esitetty kuvassa 7). (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 84.)



Kuva 7. Plasmasoihtun, induktiokäämin ja magneettikentän visuaalinen kuva. Suomennettu ja muokattu Lajunen ja Perämäki (2004, s. 205) kuvasta.

Induktiokäämin ja RF-generaattorin synnyttämän 27- tai 41-MHz radiotaajuuden avulla ylläpidetään induktiokäämin ympärille muodostettua voimakkaasti värähtelevää magneettikenttää. Muuttuva sähkökenttä muodostaa magneettikentän induktiokäämin ympärille. (Harris, 2010, s. 486 ; Lajunen & Perämäki, 2004, s. 204.) Plasman aikaan saamiseksi kenttä on ensin ionisoitava sähkökipinällä eli argonia ionisoivalla Tesla-purkauksella. Tesla-purkaus saa aikaan vapaita elektroneja ja positiivisia argonioneja, jotka alkavat värähdellä magneettikentässä synnyttäen plasman. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83; Lajunen & Perämäki, 2004, s. 204; Hou *et al.*, 2008.)

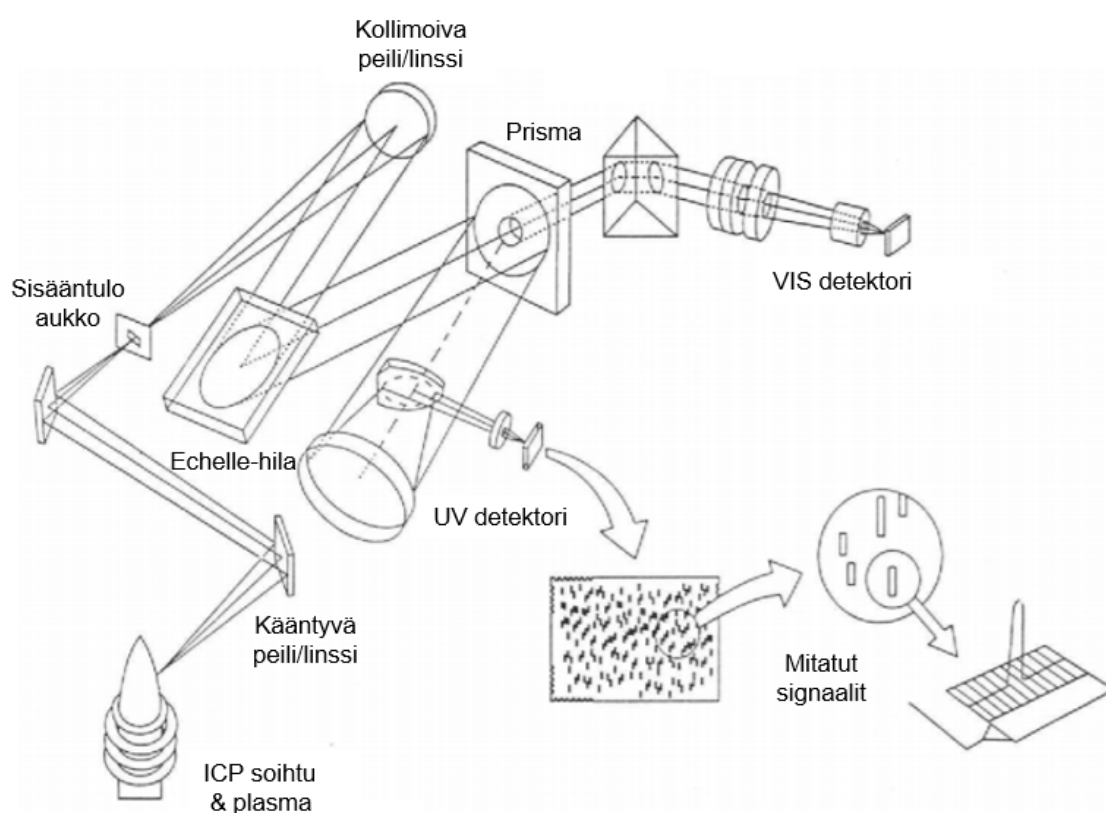
Plasmaa ylläpidetään induktiivisesti lämmitetyn plasmakaasun avulla, jolloin elektronit ja argonionit jatkavat törmäilyään neutraaleihin argonatomeihin ja tällöin ionisoituminen on jatkuvaa ja plasma pysyy toiminnassa (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83). Plasman lämpötila on 6 000–10 000 K. Korkean lämpötilan vuoksi ulomman ja keskimmäisen putken välissä kulkevan jäähdytyskaasun avulla estetään soihdun sulaminen. (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 204.)

Näyte siirretään plasmaan aerosoleina soihdun sisimmän putken eli injektorin läpi (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 204). Plasmassa aerosolit käyvät läpi kolmivaiheisen prosessin. Ensimmäisessä vaiheessa näytteen sisältämät liuottimet haihtuvat aerosolista ja aerosolista muodostuu mikroskooppisia kiinteitä hiukkasia tai kuivaa aerosolia. Toisessa vaiheessa aerosolit sublimoituvat, jolloin hiukkaset hajoavat kaasumaisiksi molekyyliksi. Kolmannessa vaiheessa molekyylit hajoavat atomeiksi, jonka jälkeen tapahtuu atomien viritys ja ionisaatio. Tämän prosessin jälkeen atomit ja ionit emittoivat sähkömagneettista säteilyä eli fotoneja palautuessaan takaisin perustilaan. (Hou *et al.*, 2008.)

Plasma voi olla laitteessa asetettuna joko vaakasuunnassa tai pystysuunnassa ja mitaus voidaan suorittaa joko radiaalisesti tai aksiaalisesti. Nykyaikaisilla dual-view-laitteilla voidaan mitata samanaikaisesti molemmista mittaussuunnista. (Hou *et al.*, 2008; Boss & Fredeen 2004, s. 3-17.) Aksiaalinen mitaus tapahtuu plasman päästä ja sillä saadaan alhaisemmat havaitsemisrajat, mutta herkkyytensä vuoksi se on myös alttiimpi spektraalisille ja matriisin aiheuttamille häiriöille. Radiaalinen mitaus tapahtuu plasman halkaisijan läpi ja siinä mittauskorkeus voidaan säätää optimaaliseksi. Tällöin havaintoalue ja herkkyys ovat rajallisempia, mikä mahdollistaa paremman lineaarisuuden. Radiaalinen mittaussuunta ei ole yhtä herkkä spektraalisille- ja taustahäiriöille kuin aksiaalinen mittaussuunta. (Hou *et al.*, 2008.)

### 2.1.4 Optiikka ja detektorit

ICP-OES:lla voidaan mitata samanaikaisesti 70 eri alkuainetta, jotka tuottavat laitevalmistajien mukaan vähintään 70 000 emissioviivaa aallonpituusalueella 200–600 nm. Suuren spektritiheyden vuoksi tarvitaan tarkkaa erottelukykä. (Hou *et al.*, 2008.) Atomien ja ionien lähettämä säteily erotetaan spektreiksi optiikan avulla ja emissioaallonpiuudet mitataan spektrometrillä yhdellä tai kahdella detektorilla. (Nölte 2003, s. 65.) Kuvassa 8 on esitetty optiikan toimintaperiaate UV- ja VIS-detektorien kanssa.

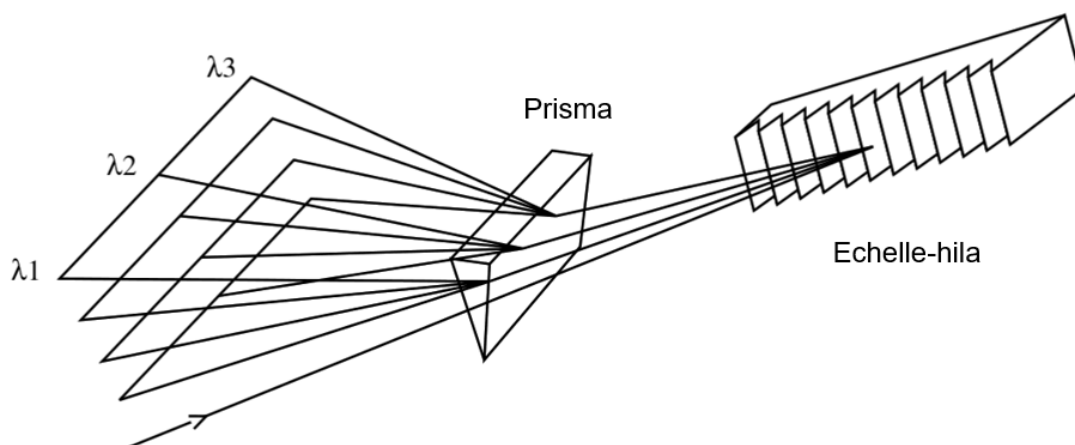


Kuva 8. ICP-OES:n optiikka ja detektorit. Muokattu, yhdistetty ja suomennettu Barnard *et al.* (1993;1993) kuvista.

Emittoitu säteily siirretään eteenpäin kuperalla linssillä tai koveralla peilillä, joiden avulla voidaan myös säätää emissioiden havaitsemiskohtaa (Boss & Fredeen, 2004, s.3-17). Erotetut spektrit jaetaan kahteen eri ulostuloalueeseen, ultravioletti- (UV) ja näkyvään valoon (VIS) (Barnard *et al.*, 1993). Säteily mitataan laitemallin mukaan joko polykromaattorilla tai monokromaattorilla. Polykromaattorilla voidaan mitata useita viivoja

samanaikaisesti, kun taas monokromaattorilla mitataan viivoja peräkkäin. (Moore, 1985.) Polykromaattori ja monokromaattori koostuvat sisääntuloraosta, säteilyä ohjaavista kolloidivista peileistä ja linseistä sekä prismasta tai hilasta, jolla säteet erotetaan toisistaan aallonpituusspektreiksi. Lopuksi säteily ohjautuu peilin ja linssin avulla signaalin keräävälle detektorille. (Boss & Fredeen, 2004, s. 3-18.)

Nykyaikaisissa ICP-OES-laitteissa on käytössä Echelle-hila, jolla hajotetaan saapuva emissiospektri aallonpituuksiksi. Eri aallonpituuksien sisältämät kertaluvut erotetaan toisistaan hilan jälkeen prisman avulla. Echelle-hilassa käytettyjen urien määrä on vähäinen (n. 300 uraa/mm) ja niissä käytetään 45 asteen heijastuskulmaa. Spektrin hajottamiseen käytetään kuvassa 9 esitetyn hilan lyhyempää sivua. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 87–88; Lajunen & Perämäki, 2004, s. 236).



Kuva 9 Echelle-hilan ja prisman kuva suomennettu Lajusen ja Perämäen (2004, s. 236) kuvasta.

Kun emissiosäteet on erotettu toisistaan, emissiosignaalin voimakkuus mitataan detektorilla eli ilmaisimella (Ghosh *et al.*, 2013). ICP-OES:lla mitattaessa käytetyimpiä ilmaisimia ovat puolijohdedetektorit: Charge-injection device (CID), Charge-coupled device (CCD) ja Segmented-array Charged-coupled device (SCD) -detektorit. (Lajunen & Perämäki 2004, s. 50.) SCD on sittemmin alkanut korvaamaan CCD- ja CID- ilmaisimia sen pienemmän koon ja suuremman herkkyuden vuoksi (Boss & Fredeen, 2004, s. 3-28).

## 2.2 Yleisimmät häiriöiden aiheuttajat

### 2.2.1 Matriisista aiheutuvat häiriöt

Yleisimpiä häiriöitä ICP-OES mittauksessa ovat matriisista aiheutuvia tai spektriaalisia häiriöitä. Analyytin käyttäytymisessä saattaa ilmetä muutoksia matriisivaikutusten vuoksi. Happojen aiheuttamat fysikaaliset muutokset liittyvät viskositeetin ja pintajännityksen muutoksiin. Viskositeetin vaihtelut ilmenevät esimerkiksi sumutuksessa. Sumutusnopeus sekä tiheyden ja haihtuvuuden vaihtelut muuttavat plasmaan kulkeutuvaa liuoksen massaa. Epäorgaaniset hapot, esimerkiksi rikkihappo ja fosforihappo heikentävät sumuttamista, kun taas orgaaniset hapot esimerkiksi etikkahappo ja propionihappo aiheuttavat aerosolin pisarakoon pientymisen. Typpihappo, vetykloridihappo ja perkloorihappo eivät sen sijaan aiheuta merkittäviä muutoksia aerosolin muodostusprosessissa. Edellä mainittujen happojen aiheuttamia häiriöitä voidaan korjata käyttämällä sisäistä standardointia. Muita korjausmenetelmiä ovat esimerkiksi näytteensyöttöjärjestelmän muokkaaminen tai näytteen siirtäminen plasmaan käyttäen elektrotermistä höyrystintä. (Trevizan & Nóbrega, 2007.)

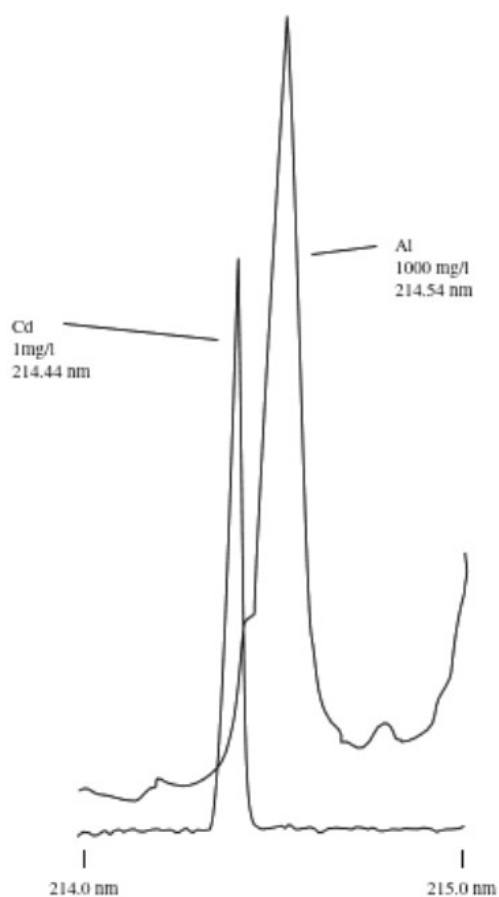
Mitattavien näytteiden sisältämät helposti ionisoituvat alkuaineet aiheuttavat mittauksessa ionisaatioefektiä, joka voi vaikuttaa häiritsevästi pienentäen tai suurentaen emissiosignaaleja (Mokgalaka *et al.*, 2002). Aksiaalinen mittaustapa on herkempi ionisaatioefektille kuin radiaalinen mittaustapa. Pääsääntöisesti ionisaatioefektin aiheuttavat helposti ionisoituvat alkuaineet, joilla on alhainen ionisaatioenergia. Tällaisia alkuaineita ovat esimerkiksi natrium, kalsium ja kalium. Myös korkeamman ionisaation omaavat alkuaineet voivat aiheuttaa matriisivaikutuksia, mikäli niiden pitoisuus näytteessä on yli 0,05 mol/l. (Trevizan & Nóbrega, 2007.) Ionisaatioefektiä voidaan vähentää laimentamalla näytettä niin, ettei häiriötä esiinny, valitsemalla oikea havaintokorkeus radiaalissa mittauksissa, optimoimalla RF-tehoa tai käyttämällä matemaattista korjausta. (Hou *et al.*, 2008; Trevizan & Nóbrega, 2007.)

### 2.2.2 Spektraaliset häiriöt

Spektraalisia häiriöitä ovat spektraalinen peittäminen, päällekkäisyys lähellä olevan alkuaineen piikin kanssa, jatkuva spektri ja hajavallo (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 247). Spektraalisessa peittämissä eri analyyttien emittoimat aallonpituudet menevät

päällekkäin, jolloin monokromaattori ei pysty riittävästi erottamaan niitä toisistaan. Mikäli alkuaineella on voimakas emissiosignaali se voi peittää mitattavan alkuaineen. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 89.) Spektraalisen peittämän aiheuttama häiriö voidaan eliminoida käyttämällä toista aallonpituutta, jossa ei esiinny häiriötä tai vaihtoehtoisesti häiritsevät komponentit voidaan erottaa toisistaan esikäsitteilyllä, esimerkiksi neste-neste-uuttomenetelmällä. (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 247.)

Spektrin piikki voi olla laajentunut niin, että se aiheuttaa häiriötä toisen alkuaineen määrittämisessä. Kuvasta 10 nähdään esimerkkitapaus tällaisesta häiriöstä. Häiriö voidaan korjata taustankorjauksella käyttämällä yhtä taustankorjauspaikkaa kahden sijaan tai valitsemalla mitattavalle analyylille toinen aallonpituusalue. (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 248.)



Kuva 10. Esimerkki spektraalisesta häiriöstä, jossa alumiinin aiheuttaa häiriötä kadmiumin määrittämisessä (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 249).

Jatkuva spektri voi aiheuttaa häiriötä joillakin mitattavista aallonpituusalueista. Häiriö voi aiheutua toisen alkuaineen korkeasta pitoisuudesta, esimerkiksi argon aiheuttaa häiriötä



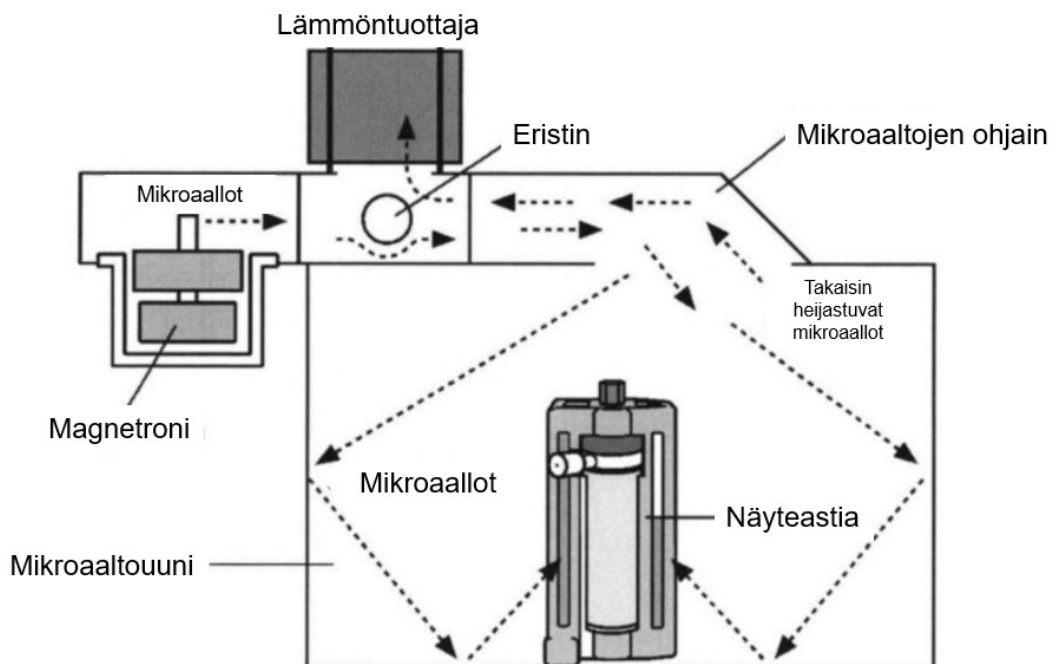
kasvattaen taustan voimakkuutta. Myös hajavalo voi lisätä taustan jatkuvuutta spektrissä. Jatkovaa spektriä voidaan eliminoida taustankorjauksella. (Nölte, 2003, s. 125.)

Hajavalo on häiriölähde, joka ei ole peräisin analyytistä, mutta se tallentuu yhteen analyttikanavista. Hajavalo voi johtua väärästä heijastuksesta laitteen sisältä tai ulkopuolelta. Korkean pitoisuuden omaavat alkuaineet saattavat olla hajavalon lähteenä, esimerkiksi polykromaattorin kalsiumkanavaa pidetään yhtenä tunnettuna hajavalon lähteenä. (Baloyi, 2006.) Hajavalo häiritsee erityisesti heikkojen ja pienten signaalien havaitsemista (G. Wang *et al.*, 2017). Tämä häiriö suurentaa taustan vaikutusta ja lisää kohinaa mittauksissa. Näitä efektejä voidaan minimoida käyttämällä korkealaatuisia optisia komponentteja. (Lajunen & Perämäki, 2004, s. 250.)

### 2.3 Näytteenkäsittely

Kiinteässä muodossa oleva näyte täytyy hajottaa, jotta analyytti saadaan liuosmuotoon ennen mittaamista ICP-OES-laitteella (J. Wang *et al.*, 2004). Hajottaminen tehdään mikroaltoaavusteisella märkähajotuksella. Näytteeseen lisätään hajotusreagenssia, joista tyypillisimmin käytettyjä ovat typpi- tai suolahappo. (Suomi 2009, s. 142.) Mikroaltojen avulla saadaan näyte hajoamaan tehokkaammin ja nopeammin kuin pelkillä lämmitysmenetelmillä (Hoenig & De Kersabiec, 1996). Mikroaltoaavusteisen hajotuksen hyötynä on myös, ettei näyte ei pääse haihtumaan eikä kontaminoitumaan suljettujen astioiden vuoksi (Sirén *et al.*, 2009, s. 88; Pinheiro *et al.*, 2019).

Mikroaltoaavusteisessa hajotuksessa näyte ja hajotusreagenssi lisätään suljettaviin polymeeriasiioihin, jotka kestävät korkeaa lämpötilaa ja painetta. (Suomi 2009, s. 143.) Hajotus tapahtuu mikroaltauunissa mikroaltojen avulla, joiden ansiosta reagenssi-seokset kuumenevat nopeasti ja tasaisesti ja tällöin hapettavien reagenssien vaikutus tehostuu (Sirén *et al.*, 2009, s. 88). Mikroaltojen siirtyminen magnetronista näyteastiaan on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Magnetronin avulla tuotetut mikroaallot kulkeutuvat eristimen kautta näyteastian seinämän läpi näytteeseen. Suomennettu Mesterin ja Sturgeonin (2003, s. 263) kuvasta.

Laboratoriomittakaavan mikroaaltouuneissa käytetään yleisesti 2450 MHz taajuutta (Sirén *et al.*, 2009, s. 89; Mester & Sturgeon, 2003, s. 259). Kemiallisten sidosten hajottaminen tapahtuu kineettisellä energiansiirrolla, jolloin astian läpi kulkevat mikroaallot saavat aikaan astiassa olevan näytteseoksen molekyylien värähtelyt. Tällöin näytteseos kuumenee molekyylien lämpöliikkeen vaikutuksesta. Näytettä pidetään valitussa lämpötilassa tietyn ajan, jolloin varmistetaan näytteen mahdollisimman täydellinen hajoaminen. (Mester & Sturgeon, 2003, s. 259–261.) Erilaisilla näytetyypeillä on eri hajotusreagenssit, hajotuslämpötilat sekä erilaiset lämpötilagradientit (CEM, 2021).

## 2.4 Sovelluksia

ICP-OES on laitteena hyvin monipuolinen, koska sillä voidaan mitata monia eri alkuaineita nopeasti ja erilaisista näytetyypeistä. Tämän vuoksi tekniikkaa hyödynnetäänkin monissa eri sovelluksissa. Näytetyypit voidaan jakaa kuuteen osa-alueeseen, jotka ovat: Maatalous- ja elintarvikenäytteet, biologiset- ja kliiniset näytteet, geologiset näytteet, ympäristö- ja vesinäytteet, metallit sekä orgaaniset näytteet. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-1.)

Maatalous- ja elintarvikenäytteistä on välttämätöntä analysoida ravintoaineiden pitoisuuksia sekä mahdolliset myrkyllisten aineiden pitoisuudet. Tämän osa-alueen näytteet eivät yleensä liukene veteen, joten ne voivat vaatia mikroaltoaavusteista näytteenhajotusta, joka on yleinen näytteenkäsittelytapa ICP-OES-tekniikassa. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-3.) Maatalouden näytteistä hyvä esimerkki on tässäkin työssä analysoitavat lannoitenäytteet, joista voidaan määrittää ICP:llä sivu- ja hivenravinteiden sekä raskasmetallien pitoisuuksia.

ICP:n käyttö on tullut myös tärkeäksi osaksi biologisten ja kliinisten näytteiden määrittämisessä. Näytteen huolellinen käsittely on aina tärkeää mitattaessa ICP:llä, mutta biologiset ja kliiniset näytteet vaativat erityisen tarkkaa ja huolellista työskentelyä suuren kontaminaatoriskin vuoksi. Kliiniset ja biologiset näytteet saattavat tarvita kokonsa ja pienien pitoisuuksien vuoksi vaihtoehtoisten näytteenotto- ja analyysitekniikoiden käyttöä kuten esimerkiksi ultraäänisumutusta tai sähkötermistä höyrystintä. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-3 & 5-4.) Biologisista materiaaleista voidaan esimerkiksi määrittää arseenin, kadmiumin, kuparin, raudan, elohopean, mangaanin, seleenin ja sinkin määrää ICP-OES-laitteella (Trevizan & Nóbrega, 2007).

Geologisista näytteistä voidaan mitata ICP-OES:lla kiviä, maaperiä ja sedimenttejä. Pääsääntöisesti näytteistä etsitään jotain tiettyä alkuainetta tai määritetään niiden pitoisuuksia. Tekniikkaa voidaan soveltaa myös muihin geologisiin sovelluksiin kuten kalliomuodostumien alkuperän määrittämiseen ja meren geologiaan. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-4.) ICP-OES:lla voidaan määrittää esimerkiksi maaperän arseeni-, kupari-, lyijy-, antimoni- ja sinkkipitoisuudet (Trevizan & Nóbrega, 2007).

ICP-OES-tekniikkaa hyödynnetään myös jätevesilietteiden määrittämiseen, kotitalouksien ja teollisuuden vesi- ja ympäristönäytteisiin sekä ilmassa olevien hiukkasten analysointiin. Vesinäytteet eivät usein vaadi laajaa esikäsittelyä ennen määrittämistä. Makeat vedet yleensä stabiloidaan hapolla ja suodatetaan hiukkasten poistamiseksi. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-5.) Vesinäytteistä voidaan määrittää ICP:llä esimerkiksi kadmium-, kupari-, rauta-, mangaani- ja lyijypitoisuudet (Trevizan & Nóbrega, 2007).

Metallituotannon raaka-aineiden ja lopputuotannon laadunvalvontaan käytetään ICP-OES-tekniikkaa. Näytteet vaativat yleensä happohajotusta tai fuusiotekniikoiden käyttöä. Metallien analysoinnissa esiintyy paljon spektraalisia häiriöitä monimutkaisten emissiospektrien vuoksi. Esimerkiksi alumiinista voidaan määrittää arseeni-, boori-,

vismutti-, cerium-, lantaani-, fosfori-, tina- ja tantaalipitoisuudet hyödyntäen ICP-OES-laitetta. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-5.)

Orgaanisia liuoksia kuten öljytuotteita voidaan myös analysoida ICP-OES-tekniikalla. Esimerkiksi bensiinistä voidaan määrittää lyijypitoisuus ICP-OES:n avulla. Orgaanisten aineiden analysointi edellyttää korkeamman RF-tehon käyttöä kuin muiden näytteiden kanssa. Orgaanisia näytteitä analysoitaessa on hyvä huomioida myös pumppuletkujen kemiallinen kestävyys. (Boss & Fredeen, 2004, s. 5-6.)

## 3 SISÄISEN STANDARDIN MENETELMÄ

### 3.1 Periaate

Sisäisen standardin menetelmän avulla voidaan kompensoida näytematriisista ja näytteen esikäsitteilyistä johtuvia satunnaisia ja systemaattisia virheitä ja se on menetelmänä tehokas ja yksinkertainen (Mutic *et al.*, 2011). Sisäisen standardin menetelmässä nollanäytteeseen, kalibrointiliuoksiin ja näytteisiin lisätään sama määrä sellaista alkuainetta, jota tutkittavassa aineessa ei ole havaittu ennestään tai niiden pitoisuus näytteessä on niin vähäinen, ettei se aiheuta häiriötä mittauksissa (Thompson & Ellison, 2005). Analyytin ja sisäisen standardin keskinäinen suhde on riippumaton häiriölähteistä, joten häiriöt saadaan korjattua intensiteettien ja konsentraatioiden välisellä suhteella korjauskertoimen avulla (kaava 1). (Mutic *et al.*, 2011.)

Näytteen valmistusprosessi, näytteensyöttö ja sumutustekniikka ovat vaiheita, jotka tuottavat häiriötä plasmassa. Näytteessä olevien alkuaineiden väliset vuorovaikutukset, joidenkin alkuaineiden korkeampien pitoisuuksien tai kiinteän näytteen käyttäytyminen saattavat aiheuttaa poikkeamia tai suuria vaihteluita sumuttamis- ja atomisoitumisprosesseissa. Nämä prosessit saattavat heikentää mittauksen tarkkuutta ja herkkyttä. (Mutic *et al.*, 2011.) Laitteelle luodaan oma sisäisen standardin menetelmä, johon määritellään mitattavat analyytit ja käytettävät sisäiset standardit. Laite korjaa tuloksen korjauskertoimen avulla seuraavan kaavan mukaan:

$$F = \frac{\left(\frac{I_X}{C_X}\right)}{\left(\frac{I_{IS}}{C_{IS}}\right)}$$

jossa  $F$  = korjauskerroin

$I_X$  = analyytin intensiteetti

$C_X$  = analyytin konsentraatio

$I_{IS}$  = sisäisen standardin intensiteetti

$C_{IS}$  = sisäisen standardin konsentraatio

Kaava 1. Korjauskertoimen laskukaava (Harris, 2010, s. 109).

### 3.2 Sisäisen standardin valintaan vaikuttavat tekijät

Sisäisen standardin valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa mittaussuunta, mitausmuoto, ionisaatioenergia, sekä sisäisen standardin määrä näytteessä entuudestaan. Mittaussyunnan on oltava sama kuin mitattavan analyytin. Jos analyytti mitataan radiaalisella atomiviivalla, niin silloin sisäinen standardi mitataan myös radiaalisella atomiviivalla. Sama pätee ioniviivojen ja aksiaalisen mittaussyunnan suhteen. Jos analyytti mitataan aksiaaliseen ioniviivalla, niin silloin sisäinen standardi mitataan myös aksiaaliseen ioniviivalla. (Scheffler & Pozebon, 2013.)

Alkuaineiden ionisaatioenergia määritetään kaasumaisessa muodossa olevasta alkuaineesta, jossa elektroni irrotetaan atomeista tai ioneista. Irrottamiseen vaadittavaa energiaa kuvataan ionisaatioenergialla. (Hänninen *et al.*, 2018, s. 31.) Sisäisen standardin ionisaatioenergian on oltava samalla tasolla analyytin ionisaatioenergian kanssa, jolloin alkuaineiden käyttäytyminen plasmassa on samankaltaista. Tämän vuoksi ionisaatioenergia on tärkeää ottaa huomioon sisäistä standardia valitessa. (Barros *et al.*, 2019.)

Sisäisen standardin määrää näytteessä voidaan määrittää tähtitaivasmittauksien avulla. Sisäiseksi standardiksi valittua alkuainetta ei saa esiintyä näytteessä entuudestaan, mikäli alkuainetta kuitenkin esiintyy, sen määrän on oltava erittäin vähäinen. (Thompson & Ellison, 2005.) Tähtitaivasmittauksia eli Full Frame -mittauksia voidaan suorittaa mm. Thermo Scientificin ICP-OES laitteella. Laitteella tehtäviä tähtitaivasmittauksia on mahdollista hyödyntää kvalitatiivisissa ja semikvantitatiivisissa mittauksissa. Kvalitatiivisessa analyysissä katsotaan, löytyykö alimatriisikuvista menetelmään merkittävät alkuaineita niille valituilla aallonpituuksilla. Kvalitatiivisesti voidaan myös tunnistaa signaaleja aallonpituuskirjaston avulla. Semikvantitatiivisessa analyysissä tähtitaivaskuva näyttää kaikki menetelmän alkuaineet. Nollanäyte voidaan vähentää näytteen tähtitaivaskuvasta, jolloin saadaan taustassa olevat signaalit eliminoitua. (Hosmed, 2014, s. 53.)

### 3.3 Vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi

Vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi etsittiin seuraavista tietokannoista: Sciene Direct, ACS American Chemical Society, Royal Society of Chemistry sekä Googlen tieteellisten julkaisujen hakukoneesta, Google Scholarista. Berylliumin, indiumin, skandiumin ja

yttriumin mahdollisuus käytettävänä sisäisenä standardina on tullut myös ilmi Hosmed Oy:n koulutuksissa.

Chiweshe *et al.* (2016) selvittivät tutkimuksessaan skandiumin, kobolttin, yttriumin, indiumin ja lantaanin soveltuvuutta sisäiseksi standardiksi jalometallien määrittämisessä. Kaikilla vaihtoehdoilla sisäiseksi standardiksi saatiin hyvät saantoprosentit ja ne todettiin toimivaksi määritettäville analyyyteille, joita olivat rutenium, rodium, palladium, iridium, platina ja kulta. Tutkimuksessa todettiin eritoten skandiumin antavan erinomaiset saantoprosentit kaikille analyyyteille. (Chiweshe *et al.*, 2016). Myös Ferreira *et al.* (2008) selvittivät indiumin käyttöä sisäisenä standardina kuparin määrittämisessä hedelmämehuista ja se todettiin toimivaksi parantaen tulosten tarkkuutta sekä analyyttistä suorituskykyä.

Mokgalaka *et al.* (2002) totesivat tutkimuksessaan yleisesti käytettävän skandiumin olevan erittäin kallis vaihtoehto sisäiseksi standardiksi, joten heidän tutkimuksensa tavoitteena oli todentaa myös yttriumin toimivuus sisäisenä standardina sekä ionisaatioefektin aiheuttamien häiriöiden kompensointi. Lopputuloksena he totesivat sisäisen standardin avulla häiriöiden kompensoinnin olevan rajallista, mikäli näyte sisältää suuria natriumpitoisuuksia. Skandium oli parempi vaihtoehto, mikäli näyte sisälsi natriumia enintään 5 g/l ja yttrium toimi parhaiten näytteissä, joissa natriumia oli alle 1 g/l. (Mokgalaka *et al.*, 2002). Yttrium näyttäytyykin useassa tutkimuksessa (Jones *et al.*, 2015; Marucco *et al.*, 1999; De Souza *et al.*, 2008) toimivaksi todetuksi sisäiseksi standardiksi ja sitä on suositeltu myös SFS-EN ISO 11494:2019 standardissa.

Analysoidessaan FAAS:lla (liekki-atomiabsorptiospektrofotometri) näytteistä alkalimetalleihin kuuluvia natriumia ja kaliumia tutkijat Amoores *et al.* (1957) osoittivat samaan alkalimetalliryhmään kuuluvan litiumin olevan toimiva alkuaine sisäisenä standardina. Kanen & Hall:n (2006) tutkimuksessa teetettiin raskasmetallien analysoinnin yhteistutkimus lannoitteiden raaka-aineista ja lannoitteista eri laboratorioiden välillä. Testaajia suositeltiin käyttämään joko berylliumia tai skandiumia sisäisenä standardina, niiden toimivuutta ei kuitenkaan käsitelty erikseen tuloksissa. Tutkimuksessa käytettiin myös cesiumia minimoimaan ionisaatioefektiä. (Kane & Hall, 2006).

Hopea, platina, iridium, zirkonium, titaani, rutenium ja rodium kuuluvat jaksollisessa järjestelmässä siirtymäalkuaineisiin, kuten suurin osa tässä työssä mitattavista analyyyteistä (lukuun ottamatta natriumia, magnesiumia ja kalsiumia), joten ne voisivat sopia ominaisuuksiensa vuoksi sisäisiksi standardeiksi. Hopea todettiinkin toimivaksi

ratkaisuksi Correian *et al.* (2004) tutkimuksessa kadmiumin ja lyijyn määrittämisessä veri-analyseissa SIMAAS-laitteella (simultaaninen-atomiabsorptiospektrofotometri). Qi *et al.* (2004) osoittivat tutkimuksessaan platinan olevan toimiva sisäinen standardi rodiumille ICP-MS-laitteella analysoitaessa. Morrison *et al.* (2000) käyttivät iridiumia sisäisenä standardina biopolttoaineiden määrittämisessä ICP-MS-laitteella.

Bechlin *et al.* (2014) selvittivät vismutin käyttöä sisäisenä standardina lyijyn määrittämisessä AAS-laitteella (atomiabsorptiospektrofotometri) erilaisista näytteistä, kuten siivouskemikaaleista, elintarvikkeista sekä lannoitteista. Tutkijat olivat valinneet vismutin sisäiseksi standardiksi kirjallisuuden perusteella. Vismutin käyttö sisäisenä standardina paransi tulosten saantoja huomattavasti, esimerkiksi liekki-AAS-laitteella analysoitaessa saannot paranivat 52–118 prosentista 97–109 prosenttiin. (Bechlin *et al.*, 2014).

Bechlin *et al.* (2015) tekivät tutkimuksen myös ICP-laitteilla. Tutkimuksessa määritettiin lyijypitoisuutta bio- ja maaperäpohjaisista näytteistä. Tutkijat mainitsivat myös yleisimpinä sisäisinä standardeina käytettävät yttriumin ja skandiumin, mutta totesivat vismutin olevan optimoitu juuri lyijylle yhtenevien fysikaaliskemiallisten ominaisuuksien vuoksi. Tutkimuksessa analysoitiin näytteitä ICP-OES-laitteella, ICP-MS-laitteella ja ETV-ICP-MS-laitteella (Elektrotermisellä höyrystimellä varustettu massa spektrometri). Vismutin käyttö paransi kaikilla menetelmillä tulosten tarkkuutta. ICP-MS:lla oli kuitenkin saatu tarkimmat tulokset (Saannot ICP-OES: 95–110 %, ICP-MS: 95–106 % & ETV-ICP-MS: 92–119 %). (Bechlin *et al.*, 2015.)

Rikkipitoisuuden määrittämiseen on standardissa SFS-EN 15749 ehdotettu sisäiseksi standardiksi molybdeeniä, mutta yhtenä kriteerinä sisäisen standardin valinnalle on, ettei näytteessä saisi olla ennestään sisäiseksi standardiksi valittua alkuainetta. Molybdeeni oli yksi tässäkin työssä analysoitavista hivenravinteista, joten sen mahdollisuutta ei voitu testata.

#### 3.4 Tulosten vertailu ja laskukaavat

Valvontanäytteiden ja lannoitenäytteiden tuloksia verrattiin käytössä olleen ulkoisen kalibroinnin menetelmän ja sisäisen standardin menetelmän välillä tilastollisiin menetelmiin kuuluvien F- ja t-testien avulla. Laboratorioille on myös olemassa pätevyysohjelmia, joiden avulla voidaan arvioida laboratorion suorituskykyä ja varmistaa laadukkaat tulokset. Tässä työssä testattiin lannoitteita analysoiville laboratorioille tarkoitettuja Magruder-



pätevyysohjelman lannoitenäytteitä ja vertailtiin sisäisen standardin menetelmällä saatuja tuloksia muiden laboratorioden saamiin tuloksiin. Rinnakkaismääritysten tuloksille laskettiin keskiarvo, keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Keskiarvon laskennassa käytetään kaavaa:

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

jossa  $x_i$  = i:nnen havainnon arvo

$n$  = tulosten lukumäärä

Kaava 2. Keskiarvon laskukaava (Harris, 2010, s. 69).

Valvontanäytteistä, lannoitenäytteistä ja Magruder-näytteistä laskettiin keskiarvot käyttämällä kaavaa 2 sekä keskihajonnat käyttämällä kaavaa 3. Valvontanäytteiden tuloksissa arvioitiin ja verrattiin mittaustulosten toistettavuutta suhteellisen keskihajonnan (RSD (%)) avulla (kaava 4). Keskihajontaa käytettiin myös tulosten tilastollisen eron arvioimiseen F- ja t-testien laskuissa. Keskihajonta lasketaan kaavalla:

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

jossa  $x_i$  = i:nnen havainnon arvo

$\bar{x}$  = mitattujen arvojen keskiarvo

$n$  = tulosten lukumäärä

Kaava 3. Keskihajonnan laskukaava (Harris, 2010, s. 69).

Keskihajonnalla kuvataan näytteen mittaustulosten välistä hajontaa ja epävarmuutta ja suhteellisella keskihajonnalla kuvataan näytetulosten vaihtelua prosentteina. Suhteellisella keskihajonnalla kuvataan myös mittausten toistettavuutta. (Hiltunen *et al.*, 2011, s. 19 & 46.)

Suhteellinen keskihajonta lasketaan kaavalla:

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100$$

jossa  $s$  = keskihajonta

$\bar{x}$  = keskiarvo

Kaava 4. Suhteellisen keskihajonnan laskukaava (Harris, 2010).

Valvontanäytteiden mittaustuloksista laskettiin saantoprosentit kaavalla 5, jossa saatua mittaustulosta verrattiin tavoitearvoon. Valvontanäytteiden mittaustulosten saantoprosentteja verrattiin sisäisen standardin menetelmän ja ulkoisen kalibroinnin menetelmän välillä. Saantoprosentti lasketaan kaavalla:

$$Saanto (\%) = \frac{\text{mitattu arvo (mg/l)}}{\text{tavoitearvo (mg/l)}} * 100$$

Kaava 5. Saantoprosentin laskukaava (LibreTexts, 2019).

Lannoitenäytteiden analyysituloksia verrattiin sisäisen standardin ja ulkoisen kalibroinnin menetelmien välillä. Tilastolliset tulokset laskettiin käyttäen kaksisuuntaista parittaista t-testiä, jossa näyteparien avulla voitiin verrata, onko menetelmissä tilastollisesti eroa. Ensin oli laskettava rinnakkaisten mittausten tulosparien erotusten keskihajonta (kaava 3), jonka jälkeen laskettiin t:n arvo (kaava 6). Saatua t:n arvoa verrattiin liitteessä 16 esitettyihin t:n kriittisiin arvoihin 95 %:n luottamustasolla. Mikäli laskettu t:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, tällöin menetelmien välillä on tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla. (Harris 2010, s. 79.)

Parittaisen t-testin t:n arvo lasketaan kaavalla:

$$t = \frac{|\bar{d}|}{s_d} \sqrt{n}$$

jossa  $|\bar{d}|$  = vertailtavien näytteiden erotusten keskiarvon itseisarvo

$s_d$  = vertailtavien näytteiden erotusten keskihajonta

$n$  = vertailtavien näytteiden lukumäärä

Kaava 6. Parittaisen t-testin laskukaava (Harris, 2010, s. 79).

Magruder-näytteiden vertailussa oli aluksi selvitetävä, ilmeneekö menetelmien välillä saatujen tulosten keskihajonnoissa tilastollisesti eroa. Menetelmien mittaustulosten keskihajontojen tilastollista eroa verrataan 1-suuntaisen varianssianalyysin, F-testin avulla 95 %:n luottamustasolla (kaava 7). Tuloksen avulla saadaan selville käytettävä laskukaava t-arvon määrittämiseksi. (Harris, 2010, s. 81.) F-arvon laskennassa käytetään kaavaa:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

jossa  $s_1$  = suurempi keskihajonta

$s_2$  = pienempi keskihajonta

Kaava 7. F-testin laskukaava (Harris, 2010, s. 81).

Suurempi keskihajonta asetetaan aina osoittajaan. Mikäli laskettu F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, tällöin ne eroavat toisistaan tilastollisesti merkittävästi. F:n taulukkoarvot on esitetty liitteessä 15. Jos laskettu F:n arvo on pienempi kuin taulukkoarvo eli keskihajonnoissa ei ole eroa, niin t-arvon laskemiseen käytetään kaavaa 8 ja mikäli F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo eli keskihajonnoissa on eroa, niin t-arvon laskemiseen käytetään kaavaa 11. (Harris, 2010, s. 81.) Menetelmien tulosten vertailuun käytetään 2-suuntaista Studentin t-testiä, jonka avulla saadaan selville, onko tulosten välillä

tilastollisesti merkitsevää eroa 95 %:n luottamustasolla (Harris, 2010, s. 77). Kun keskihajonnat ovat yhtä suuret, t:n arvo lasketaan kaavalla:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{yhdistetty}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

jossa  $\bar{x}_1$  = menetelmän 1 tulosten keskiarvo  
 $n_1$  = menetelmän 1 tulosten lukumäärä  
 $\bar{x}_2$  = menetelmän 2 tulosten keskiarvo  
 $n_2$  = menetelmän 2 tulosten lukumäärä  
 $s_{yhdistetty}$  = menetelmien 1 ja 2 yhdistetty keskihajonta (kaava 8)

Kaava 8. Laskennallisen t-arvon laskukaava, kun keskihajonnat ovat yhtä suuret (Harris, 2010, s. 77).

Kahden eri menetelmän yhdistetty keskihajonta lasketaan kaavalla:

$$s_{yhdistetty} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

jossa  $s_1$  = menetelmän 1 tulosten keskihajonta  
 $n_1$  = menetelmän 1 tulosten lukumäärä  
 $s_2$  = menetelmän 2 tulosten keskihajonta  
 $n_2$  = menetelmän 2 tulosten lukumäärä

Kaava 9. Eri menetelmillä saatujen tulosten yhdistetty keskihajonta (Harris, 2010, s. 77).

Mikäli keskihajonnoissa ilmenee tilastollisesti merkitsevä ero, vapausasteet lasketaan erillisellä kaavalla (kaava 10) ja t:n arvo lasketaan kaavalla 11.

Vapausasteet lasketaan käyttämällä kaavaa:

$$Vapausaste = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}$$

jossa  $s_1$  = menetelmän 1 tulosten keskihajonta  
 $n_1$  = menetelmän 1 tulosten lukumäärä  
 $s_2$  = menetelmän 2 tulosten keskihajonta  
 $n_2$  = menetelmän 2 tulosten lukumäärä

Kaava 10. Vapausasteiden laskukaava, kun keskihajonnat ovat erisuuret (Harris, 2010, s. 78).

Laskettua t-arvoa verrataan taulukosta saatavaan kriittiseen t:n arvoon (liite 16). Mikäli laskettu t-arvo on suurempi kuin taulukon arvo, on tuloksissa tilastollisesti merkittävä ero 95 %:n luottamustasolla. (Harris, 2010, s. 76–77.) Kun keskihajonnat ovat erisuuret, t:n arvo lasketaan kaavalla:

$$t_{laskettu} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

jossa  $n_1$  = menetelmän 1 tulosten lukumäärä  
 $\bar{x}_1$  = menetelmän 1 tulosten keskiarvo  
 $s_1$  = menetelmän 1 tulosten keskihajonta  
 $n_2$  = menetelmän 2 tulosten lukumäärä  
 $\bar{x}_2$  = menetelmän 2 tulosten keskiarvo  
 $s_2$  = menetelmän 2 tulosten keskihajonta

Kaava 11. Laskennallisen t-arvon laskukaava, kun keskihajonnat ovat erisuuret (Harris, 2010, s. 77).

## 4 SISÄISEN STANDARDIN MENETELMÄN KEHITTÄMINEN

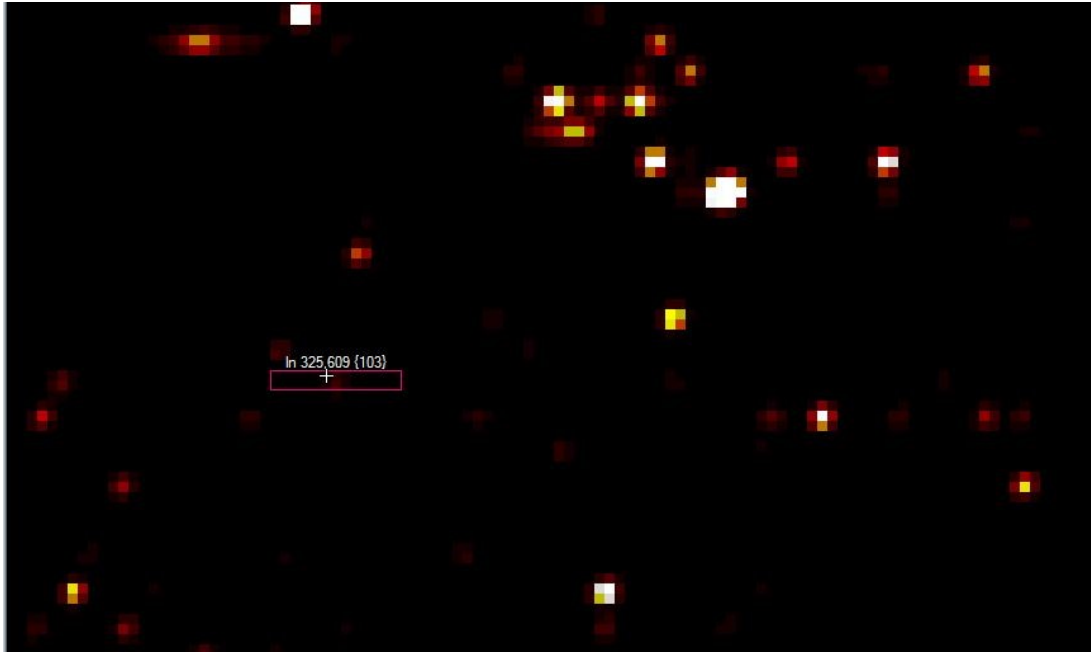
### 4.1 Ensimmäinen testausarja

Vaihtoehdot sisäiseksi standardiksi olivat alussa selkeät. Aiemman selvityksen perusteella vaihtoehtoja olivat beryllium, indium, skandium ja yttrium. Vaihtoehdoista kuitenkin poissuljettiin skandium ja yttrium, sillä fluoridi saostaa kyseisiä alkuaineita ja fluoridia saattaa esiintyä näytteissä vähäisissä määrin epäpuhtautena (Han, 2020). Mitattavien analyttien ionisaatioenergiat ovat 5,1–10,4 eV, joten beryllium ja indium vaikuttivat sopivilta sisäisiltä standardeilta ionisaatioenergioidensa perusteella. Berylliumin ionisaatioenergia on 9,3 eV ja indiumin 5,8 eV. (Kramida *et al.*, 2020).

#### 4.1.1 Tähtitaivasmittaukset

Tähtitaivasmittaukset suoritettiin Thermo Scientificin ICP-OES-laitteella. Tarkoituksena oli varmistaa ja todentaa, etteivät näytteet sisältäisi berylliumia tai indiumia. Mittaukset suoritettiin QC-valvontanäytteelle, muutamalle tyypilliselle lannoitenäytteelle sekä muutamalle raaka-aineelle. Näiden lisäksi mitattiin myös blank- eli nollanäyte, joka vähennettiin muiden näytteiden alimatriisikuvista. Tällä saatiin poistettua taustan aiheuttamat emissiot.

Raaka-aineissa ja lannoitteissa ei havaittu kumpaakaan alkuainetta, mutta toisesta valvontanäytteestä löytyi indiumia aallonpituudella 325,609 nm, ja sen emissiointensiteetti oli 627 cps (kuva 12). Sitä voidaan kuitenkin käyttää menetelmässä sisäisenä standardina, koska signaalin intensiteetti oli hyvin matala.



Kuva 12. Tähtitaivasanalysoinnissa havaittu matala intensiteetti indiumin 325,609 nm emissioaallonpituudella.

#### 4.1.2 Emissioaallonpituudet ja mittausmuoto

Analyyttien emissioaallonpituuksien ja mittaustapojen perusteella lähdettiin valitsemaan käytettäviä sisäisen standardin emissioaallonpituuksia. Mitattavista alkuaineista boori, kalsium, kupari, rauta, magnesium, mangaani, molybdeeni, rikki ja sinkki emittoivat UV-alueella. VIS-alueella emittoi ainoastaan natrium. Jokaisella alkuaineella on yksilöllisesti valittu mittaussuunta, aksiaalinen tai radiaalinen, ja mittausmuoto, ioni II tai atomi I, ja sisäisen standardin oli vastattava näitä. Taulukossa 1 on esitetty testeihin valitut emissioaallonpituudet berylliumille ja indiumille. Analyytit mitataan pääasiassa radiaalisella mittaussuunnalla, mutta testeihin otettiin käyttöön myös sisäisten standardien aksiaalinen mittasuunta, sillä sisäisen standardin on toimittava toivotulla tavalla molemmilla mittaussuunnilla.

Taulukko 1. Berylliumin ja indiumin emissioaallonpituudet, alue ja mittausmuoto.

Sisäinen standardi	Emissioaallonpituus nm	Alue	Mittausmuoto
Beryllium, Be	313,042	UV	ioni II
Beryllium, Be	313,107	UV	ioni II
Beryllium, Be	234,861	UV	atomi I
Beryllium, Be	265,045	UV	atomi I
Indium, In	230,606	UV	ioni II
Indium, In	303,936	UV	atomi I
Indium, In	451,131	VIS	atomi I
Indium, In	325,609	UV	atomi I

Taulukossa 2 on lueteltuna mitattavien analyttien ionisaatioenergiat, käytetyt emissioaallonpituudet, mittaussuunnat sekä mittausmuodot. Analyttien ionisaatioenergioiden perusteella havaitaan berylliumin olevan sopiva sisäinen standardi boorille, kuparille, raudalle, rikille ja sinkille, kun taas indium sopii kalsiumille, magnesiumille, mangaanille ja molybdeenille.

Taulukko 2. Analyttien ionisaatioenergiat, emissioaallonpituudet, mittaussuunta, mittausmuoto sekä suunniteltu sisäinen standardi. Ionisaatioenergiat ovat NIST:n taulukosta (Kramida *et al.*, 2020).

Analytti	Ionisaatioenergia eV	Alue	Emissioaallonpituus nm	Mittaussuunta	Mittausmuoto	Sisäinen standardi
B	8,3	UV	249,677	radiaalinen	atomi I	Be
B	8,3	UV	208,889	radiaalinen	atomi I	Be
Ca	6,1	UV	317,933	radiaalinen	ioni II	In
Ca	6,1	UV	315,887	radiaalinen	ioni II	In
Cu	7,7	UV	327,393	radiaalinen	atomi I	Be
Cu	7,7	UV	324,752	radiaalinen	atomi I	Be
Fe	7,9	UV	238,204	radiaalinen	ioni II	Be
Fe	7,9	UV	259,939	radiaalinen	ioni II	Be
Mg	7,6	UV	285,213	radiaalinen	atomi I	In
Mg	7,6	UV	279,077	radiaalinen	ioni II	In
Mn	7,4	UV	260,568	radiaalinen	ioni II	In
Mn	7,4	UV	293,305	radiaalinen	ioni II	In
Mo	7,1	UV	202,031	radiaalinen	ioni II	In
Mo	7,1	UV	204,597	aksiaalinen	ioni II	In
Na	5,1	VIS	589,592	radiaalinen	atomi I	In
Na	5,1	VIS	588,995	radiaalinen	atomi I	In
S	10,4	UV	181,975	aksiaalinen	atomi I	Be
S	10,4	UV	181,975	radiaalinen	atomi I	Be
S	10,4	UV	180,669	radiaalinen	atomi I	Be
Zn	9,4	UV	202,548	radiaalinen	ioni II	Be
Zn	9,4	UV	213,857	radiaalinen	atomi I	Be



#### 4.1.3 Sisäisen standardin pitoisuus ja toistettavuus

Berylliumille ja indiumille määritettiin käytettävät pitoisuustasot kalibrintisuorien avulla. Tavoitteena oli, että intensiteetit olisivat 100 000–1 000 000 cps, jolloin sisäinen standardi voitaisiin mitata toistettavasti (Väisänen, henkilökohtainen tiedonanto 23.9.2020). Tällöin myös sisäisen standardin signaalin suhde olisi hyvällä tasolla verrattuna mitattavien alkuaineiden signaaleihin. Liitteessä 1 esitetyistä kaupallisista standardeista tehtiin yksi kantaliuos, josta laimennettiin standardiliuokset kalibrintisuoran määrittämistä varten. Kalibrintisuorien avulla saatiin konsentraatioita vastaavat emissioiden intensiteetit (cps), jotka ovat esitetty taulukossa 3. Berylliumin atomiviiva 265,045 nm ja indiumin atomiviiva 325,609 nm jouduttiin jättämään pois konsentraatioiden ja emissioiden väärän suhteen vuoksi.

Taulukko 3. Berylliumin ja indiumin konsentraatioita vastaavat intensiteetit (cps).

Emissioaallonpituus (nm) & mittaussuunta (Aks./Rad.)	Blank cps	0,1 mg/l cps	1,0 mg/l cps	4,0 mg/l cps	8,0 mg/l cps	14,0 mg/l cps	20,0 mg/l cps
Be 313,042 A	15 480	395 137	4 210 358	16 706 621	32 570 770	54 287 243	75 018 439
Be 313,107 A	-3 520	209 771	2 209 225	8 905 371	17 776 080	30 573 712	43 325 371
Be 234,861 A	-1 287	93 699	976 246	4 148 861	8 247 033	13 438 370	18 607 317
Be 265,045 A	-64	3 635	37 327	151 074	304 464	524 890	749 726
Be 313,042 R	4 122	93 591	1 001 003	4 113 303	8 290 160	14 189 161	19 693 709
Be 313,107 R	-840	49 581	521 720	2 136 994	4 320 793	7 447 723	10 448 515
Be 234,861 R	-365	25 953	256 405	1 040 718	2 097 453	3 744 607	5 241 988
Be 265,045 R	-24	4 094	11 287	46 460	93 400	165 447	229 466
In 230,606 A	99	924	9 435	37 836	76 529	132 501	188 365
In 303,936 A	40	675	6 795	27 182	54 868	95 265	135 874
In 451,131 A	12 766	5 263	53 239	218 273	441 156	789 850	1 136 629
In 325,609 A	172	1 339	12 754	51 006	102 535	177 680	253 504
In 230,606 R	110	241	2 314	9 239	18 526	32 420	45 184
In 303,936 R	11 612	355	5 884	23 972	47 983	83 914	119 692
In 451,131 R	6	97	1 172	4 760	9 619	16 822	23 553
In 325,609 R	33	139	1 392	5 616	11 296	19 749	27 784

Taulukosta 3 havaitaan berylliumin intensiteettien olevan tavoitetasolla aksiaalisella mittaussuunnalla jo 0,1 mg/l pitoisuudella ja radiaalisella 1,0 mg/l pitoisuudella. Tavoitealueella olevien arvojen tausta on värjätty vihreällä. Berylliumin pitoisuudeksi toistettavuustestauksiin valittiin 0,5 mg/l ja 1,0 mg/l. Pitoisuuden kasvaessa intensiteetit kasvoivat samassa suhteessa, minkä vuoksi pitoisuuden 0,5 mg/l pääteltiin olevan tavoitellulla intensiteettitasolla (100 000–1 000 000 cps) molemmilla mittaussuunnilla.

Aksiaalisella mittaussuunnalla indiumin intensiteetit olivat tavoitetasolla vaihtelevasti pitoisuuksilla 4,0–20,0 mg/l (taulukko 3). Radiaalisella mittaussuunnalla tavoitearvoon

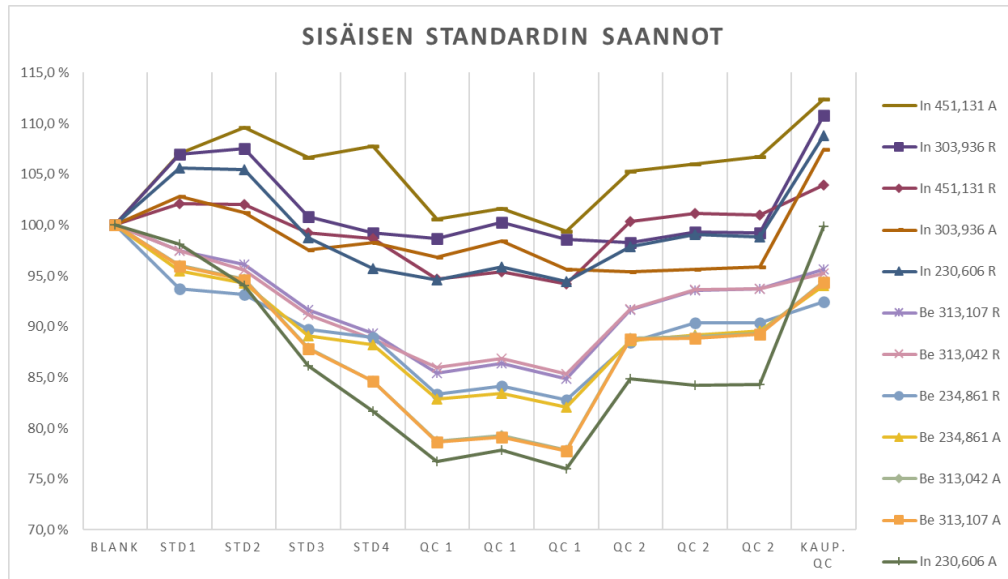
päästiin ainoastaan VIS-alueella emittoivalla aallonpituudella 451,131 nm. Vaikka tavoitealueelle ei indiumin kohdalla radiaalisessa mittaussuunnassa päästy, valikoitiin toistettavuusmittauksiin pitoisuudet 10 mg/l, 14 mg/l ja 20 mg/l.

Toistettavuusmittaukset suoritettiin mittaamalla valittuja pitoisuuksia kymmenen kertaa peräkkäin. Toistettavuustuloksissa ei havaittu suurta poikkeamaa pitoisuuksien välillä ja kaikkien pitoisuuksien kohdalla suhteellinen keskihajonta oli alle 1,5 %, mikä on tulosten tarkkuuden kannalta hyvä asia. Berylliumilta pitoisuudeksi valikoitui 0,5 mg/l, koska tällä pitoisuudella päästiin hyviin intensiteettitasoihin ja toistettavuuteen. Vaikka indiumilla ei päästy tavoiteltuihin intensiteettitasoihin, toistettavuustestien tulokset vakuuttivat indiumin käytettävyyden sisäisenä standardina. Pitoisuudella 20 mg/l päästiin erinomaisiin toistettavuuksiin, minkä vuoksi se valikoitui indiumin lopulliseksi pitoisuudeksi jatkotestauksiin. Tarkemmat tulokset on esitetty liitteessä 2.

#### 4.1.4 Mittaukset ja saantojen vertailu

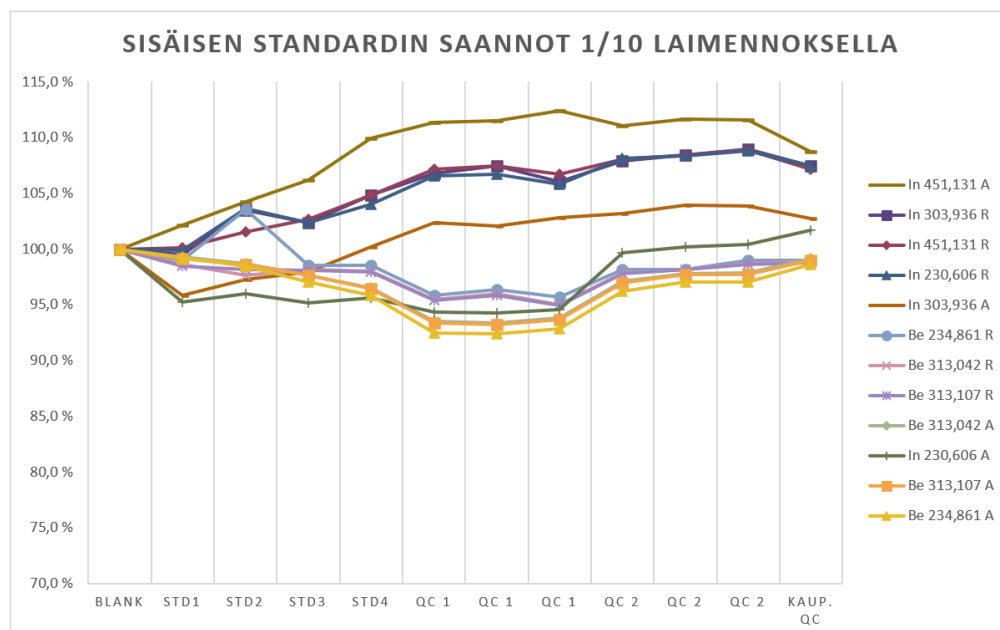
Koska beryllium ja indium emittoivat useita aallonpituuksia, voitiin myös testata eri aallonpituuksien toimivuutta sisäisen standardin detektioaallonpituutena. Mittausten saantoja vertailtiin tavoitteeseen sisäisen standardin sisältämien ja ilman sisäistä standardia olevien näytteiden välillä. Testeissä käytettiin valvontanäytteinä lannoite-QC 1:tä, lannoite-QC 2:ta ja kaupallista QC:tä. Mittauksissa käytettiin kahta eri lannoite-QC:tä, joissa oli erilaiset analyyttien pitoisuudet. Näin valvontanäytteiden pitoisuudet vastasivat määritettävien lannoitenäytteiden pitoisuuksia. Analyyttien saannoissa havaittiin parannusta, kun vaihdettiin sisäiseksi standardiksi ennalta suunnitellun berylliumin sijasta indium. Tämän havainnon perusteella testattiin jatkossa kaikille analyyteille sekä berylliumia, että indiumia sisäisenä standardina.

Kuvasta 13 nähdään sisäisen standardin saannot. Jokaiseen standardiin ja näytteeseen oli lisätty sama määrä sisäistä standardia, niin että berylliumin pitoisuus näytteessä oli 0,5 mg/l ja indiumin 20 mg/l. Blank eli nollaliuos oli referenssinäyte. Saantojen tulisi pysyä lähellä sataa prosenttia, mutta tuloksista havaitaan saantojen pienenemistä. Indium pysyi paremmin sadan prosentin lähellä lukuun ottamatta aksiaalista ioniviivaa 230,606 nm, joka erosi radiaalisesta vastaavasta viivasta jopa 20 %. Analyyttien kohdalla saanto pysyy kuitenkin toistettavana mutta näin suurta saannon vähenemistä ei kuitenkaan kuuluisi tapahtua. Saantojen pienentyminen viittaa ionisaatioefektin vaikuttavan näytteissä voimakkaasti ja sen seurauksena intensiteetit alkavat laskea.



Kuva 13. Sisäisen standardin saannot.

Seuraavaksi selvitettiin vaikuttaako ionisaatioefekti plasmassa, joten kaikki standardiliuokset ja näytteet laimennettiin kymmenesosaan. Alla olevasta kuvasta 14 voidaan havaita ionisaatioefektin vaikuttaneen, sillä saannot olivat stabiilimmat eikä saantojen merkittävää pienenemistä ollut havaittavissa. Kymmenesosaan laimennuksella kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet alkoivat kuitenkin heiketä ja intensiteetit laskea, joten näin suurta laimennosta ei voitaisi käyttää.



Kuva 14. Sisäisen standardin saannot kymmenesosaan laimennetuilla liuoksilla.

#### 4.1.5 Ensimmäisen testausarjan yhteenveto

Testausten alussa havaittu pieni määrä indiumia atomiviivalla 325,609 nm ei aiheuttanut häiriötä mittauksissa. Sisäisten standardien saantokokeessa saanto pieneni standardiliuosten ja lannoite-QC-näytteiden välillä, joten epäiltiin ionisaatioefektin vaikuttaneen häiritsevästi. Ionisaatioefektin vaikutuksen pienentämistä testattiin laimentamalla standardit ja QC-näytteet kymmenesosaan, jolloin saatiin näytteiden kokonaissuolapitoisuutta alemmas, mikä taas vähentää ionisaatioefektin vaikutusta. Laimentamisella saatiin stabiloitua ionisaatioefektin aiheuttamaa saantojen pienenemistä. Laimentamisen seurauksena kalibroitisuorien korrelaatiokertoimet alkoivat kuitenkin joidenkin alkuaineiden kohdalla laskea ja se näkyi myös valvontanäytteiden analyttikohtaisissa saannoissa.

QC-näytteiden saantoja verrattiin tavoitearvoihin ja vain muutaman analyytin kohdalla päästiin parempaan tulokseen sisäisen standardin kanssa verrattuna ilman sisäistä standardia tehtyihin mittauksiin. Kaupallisen QC:n tulosten pitäisi olla yhdenmukaiset lannoite-QC:n tulosten kanssa, mutta sisäisen standardin käyttö ei toiminut. Lannoite-QC:llä tehdyissä testeissä osalle analyteistä saatiin hyvät saannot, mutta kaupallisella valvontanäytteellä tulokset vaihtelivat.

Taulukkoon 4 on koottu esimerkki kuparin valvontanäytteiden tuloksista. Tässä vaiheessa lannoite-QC:stä oli tehty useampi rinnakkainen mittaus, kun taas kaupallisesta valvontanäytteestä vain yksi mittaus. Taulukosta 4 nähdään, etteivät lannoite-QC:n mitaustulokset vastaa kaupallisen QC:n tuloksia. Kun beryllium ja indium olivat sisäisenä standardeina, lannoite-QC:llä saatiin suuria tuloksia ja kaupallinen-QC oli lähempänä tavoitearvoa. Ilman sisäistä standardia sekä lannoite- että kaupallinen-QC olivat tavoitearvoissaan. Taulukosta nähdään myös kymmenesosalaimennosten saannot, joilla ei saatu toivottua parannusta valvontanäytteiden saantoihin. Kaupallisen valvontanäytteen tulokset olivat annetuissa rajoissa sekä sisäistä standardia käytettäessä että ilman, mutta sen tulokset eivät täsmänneet lannoite-QC:n kanssa, jolla saatiin suuria tuloksia. Laimennettujen näytteiden mittauksissa ilman sisäistä standardia ilmeni suuria tuloksia sekä lannoite- että kaupallisella-QC:n kanssa. Kun tulokset eivät olleet tavoitteenmukaisia, tarkasteltiin kirjallisuudesta muita vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi. Berylliumia ja indiumia ei kuitenkaan vielä täysin poissuljettu käytöstä vaan niiden testaamista jatkettiin uusien standardien kanssa.

Taulukko 4. Esimerkki kuparin valvontanäytteiden saantojen eroavuuksista.

<b>Cu 324,752 nm, atomi, radiaalinen</b>						
Rajoissa						
Hälytysrajalla						
Ei rajoissa						
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	suoraan	1/10	suoraan	1/10	suoraan	1/10
Valvontanäyte	saanto (%)	saanto (%)	saanto (%)	saanto (%)	saanto (%)	saanto (%)
Lannoite QC 1	115,5	121,7	112,0	110,2	102,7	119,7
Lannoite QC 1	115,3	121,5	111,1	110,6	103,6	119,0
Lannoite QC 1	115,6	111,1	111,5	100,4	102,1	105,6
Lannoite QC 1	115,6	110,2	111,6	100,0	102,5	105,4
Lannoite QC 1	107,7	112,1	104,8	101,6	95,4	106,8
Lannoite QC 1	107,2	109,6	105,3	101,5	95,0	109,9
Lannoite QC 1	110,0		107,3		97,3	
Lannoite QC 1	110,0		107,1		97,9	
Kaupallinen QC	98,8	103,6	95,4	95,4	96,8	108,4

Mitattaville analyyteille oli aluksi haettu sisäiset standardit niiden ionisaatioenergioiden perusteella, jolloin ionisaatioon vaadittava energia olisi analyytillä ja sisäisellä standardilla lähellä toisiaan. Sisäisen standardin ionisaatioenergian samankaltaisuus analyytin kanssa ei kuitenkaan suoraan osoita sisäisen standardin sopivuutta. Esimerkiksi kuparin (7,7 eV) määrittämiseen oli sisäiseksi standardiksi suunniteltu berylliumia (9,3 eV), mutta tulosten perusteella indium (5,8 eV) osoittautui toimivammaksi vaihtoehdoksi sisäiseksi standardiksi. Barnett *et al.* (1968) totesivat artikkelissaan, etteivät analyyttien ominaisuudet plasmassa ole samanlaiset, vaikka niiden ionisaatioenergiat olisivatkin lähellä toisiaan. Myös Barros *et al.* (2019) totesivat, ettei sopiva sisäinen standardi valikoitunut fyysikaalis-kemiallisten ominaisuuksien perusteella vaan puhtaasti saantojen perusteella. Scheffler & Pozebon (2013) korostivat myös tutkimuksessaan ionisaatioenergioiden tärkeyttä sisäistä standardia valittaessa, mutta eivät kuitenkaan löytäneet yksinkertaista yhteyttä tälle tuloksistaan ja totesivat, etteivät matriisihäiriöt vaikuttaisi enää plasmassa vaan näytteen kulkeutumisessa plasmaan.

#### 4.2 Toinen testausarja

Kirjallisuustutkimuksissa kävi vahvasti ilmi skandiumin (Sc) ja yttriumin (Y) mahdollisuudet sisäisenä standardina, joten työn seuraavassa vaiheessa tutkittiin vielä niiden esiintymää lannoitteissa tähtitaivasmittauksien avulla. Tutkimusten perusteella tähtitaivaista analysoitiin myös litium (Li), hopea (Ag), platina (Pt), iridium (Ir), vismutti (Bi), koboltti

(Co) sekä lantaani (La). Jaksollisen järjestelmän sijaintiensa vuoksi myös zirkonium (Zr), titaani (Ti), rutenium (Ru) ja rodium (Rh) otettiin tarkasteluun.

Tähtitaivaiden analysoinnissa havaittiin heti, ettei skandiumia ja yttriumia ole mahdollista käyttää sisäisenä standardina, sillä yksi lannoitteiden raaka-aineista sisälsi reilusti molempia alkuaineita. Näytteistä löytyi myös litiumia, iridiumia, titaania ja lantaania, joten nekin vaihtoehdot piti poissulkea. Hopea vaikutti hyvältä vaihtoehdolta, mutta se tuottaisi kuitenkin ongelmia näytematriisiin lisättävän vetykloridihapon kanssa saostumisen vuoksi. Rutenium ja rodium osoittautuivat erittäin kalliiksi vaihtoehdoiksi eikä niiden käyttö sisäisenä standardina olisi kustannustehokasta. Vismutti, platina, zirkonium ja koboltti vaikuttivat kuitenkin hyviltä myös ionisaatioenergioidensa vuoksi (taulukko 5), minkä vuoksi niitä päädyttiin testaamaan sisäisinä standardeina. Vismutin toimitus kuitenkin viivästyi, eikä sitä päästy testaamaan tämän opinnäytetyön aikana.

Taulukko 5. Koboltin, platinan, zirkoniumin ja vismutin ionisaatioenergiat (Kramida *et al.*, 2020).

Sisäinen standardi	Ionisaatioenergia (eV)
Koboltti, Co	7,9
Platina, Pt	9
Zirkonium, Zr	6,6
Vismutti, Bi	7,3

#### 4.2.1 Sisäisen standardin emissioaallonpituudet, pitoisuus ja toistettavuus

Taulukossa 6 on esitetty koboltille, platinalle ja zirkoniumille valitut emissioaallonpituudet, mittausalueet ja mittausmuodot. Zirkoniumilla emittoi sopiva aallonpituus myös VIS-puolella, joten natriumin sisäiseksi standardiksi saatiin toinenkin vaihtoehto. Kaikilta sisäisiltä standardeilta löytyi niin atomi- kuin ioniviivan emissioaallonpituuksia. Sisäisiä standardeja ei määritelty tietyille analytyille sopivaksi, vaan kaikkia vaihtoehtoja pidettiin avoimina.

Taulukko 6. Kobolttin, platinan ja zirkoniumin emissioaallonpituudet, mittausalue ja mittausmuoto.

Sisäinen standardi	Emissioaallonpituus nm	Alue	Mittausmuoto
Koboltti, Co	228,616	UV	ioni II
Koboltti, Co	238,616	UV	ioni II
Koboltti, Co	230,786	UV	ioni II
Koboltti, Co	236,380	UV	ioni II
Koboltti, Co	231,160	UV	ioni II
Koboltti, Co	340,510	UV	atomi I
Koboltti, Co	203,995	UV	atomi I
Platina, Pt	265,945	UV	atomi I
Platina, Pt	214,423	UV	ioni II
Platina, Pt	299,797	UV	atomi I
Platina, Pt	204,937	UV	atomi I
Platina, Pt	193,700	UV	atomi I
Zirkonium, Zr	343,823	UV	ioni II
Zirkonium, Zr	339,197	UV	ioni II
Zirkonium, Zr	257,139	UV	ioni II
Zirkonium, Zr	354,262	UV	ioni II
Zirkonium, Zr	357,247	UV	ioni II
Zirkonium, Zr	460,257	VIS	atomi I
Zirkonium, Zr	360,118	UV	atomi I

Liitteessä 1 esitetyistä kaupallisista standardeista tehtiin yksi kantaliuos, josta laimennettiin standardiliuokset kalibrintisuoran määrittämistä vasten. Standardiliuosten mittaustuloksista saatiin pitoisuuksia vastaavat emissioiden intensiteetit, jotka on koottu taulukkoon 7. Pitoisuustasot toistettavuustestauksiin valittiin intensiteettien mukaan ja tavoitteena oli, että näidenkin intensiteetit olisivat 100 000 – 1 000 000 cps, jolloin sisäinen standardi voitaisiin mitata toistettavasti (Väisänen, henkilökohtainen tiedonanto 23.9.2020). Tavoitevälillä olevat pitoisuudet on merkattu taulukkoon vihreällä taustaväriellä.

Taulukko 7. Koboltin, platinan ja zirkoniumin pitoisuuksia vastaavat intensiteetit (cps).

Emissioaallonpituus (nm) & mittaussuunta (Aks./Rad.)	Blank cps	0,1 mg/l cps	1,0 mg/l cps	4,0 mg/l cps	8,0 mg/l cps	14,0 mg/l cps	20,0 mg/l cps
Co 238,892 A	-74	7 053	72 073	282 803	571 083	991 219	1 436 474
Co 228,616 A	-252	6 414	65 494	256 914	519 211	901 240	1 305 173
Co 230,786 A	-164	3 701	37 794	147 769	297 652	534 975	741 944
Co 236,380 A	-25	3 460	37 615	138 423	278 635	500 441	697 158
Co 231,160 A	-64	1 366	14 357	54 845	110 069	192 896	272 874
Co 238,892 R	-15	1 165	11 548	46 267	92 624	170 362	234 340
Co 228,616 R	-55	1 003	9 821	39 514	79 010	145 266	200 162
Co 230,786 R	-46	575	6 204	23 291	46 335	83 716	121 058
Co 236,380 R	6	589	6 107	22 747	45 277	81 686	118 167
Co 231,160 R	-23	239	2 410	9 304	18 578	32 831	47 185
Pt 265,945 A	-35	1 241	13 582	54 195	108 368	193 186	271 272
Pt 214,423 A	-666	1 826	20 221	81 390	162 555	292 063	409 594
Pt 299,797 A	293	527	5 512	22 968	43 591	77 204	109 013
Pt 204,937 A	-345	209	2 120	8 772	17 805	19 682	42 403
Pt 265,945 R	-2	187	2 074	8 676	16 894	29 392	42 330
Pt 214,423 R	19	280	3 077	13 043	25 632	44 689	64 692
Pt 299,797 R	46	72	814	3 344	6 726	11 997	16 131
Pt 204,937 R	-62	25	327	1 376	2 766	4 896	7 041
Zr 343,823 A	173	29 897	307 283	1 213 719	2 503 371	4 336 722	6 129 589
Zr 339,197 A	-305	42 455	464 873	1 831 412	3 793 675	6 557 878	9 225 652
Zr 257,139 A	552	8 379	87 961	348 294	710 108	1 237 591	1 804 487
Zr 357,247 A	19 943	18 555	196 294	774 511	1 594 432	2 772 178	4 104 987
Zr 354,262 A	617	2 435	27 796	101 686	206 584	371 645	520 806
Zr 343,823 R	127	4 434	50 248	206 943	418 099	730 571	1 072 597
Zr 339,197 R	-259	6 634	75 699	311 828	629 940	1 099 398	1 618 193
Zr 257,139 R	114	1 312	13 336	54 378	109 684	192 241	280 198
Zr 357,247 R	12 500	2 727	29 925	121 103	243 869	426 291	624 349
Zr 354,262 R	606	463	5 196	21 168	42 628	78 100	113 407

Pitoisuutta vastaavien intensiteettien perusteella koboltille ja zirkoniumille valittiin toistettavuustestauksiin pitoisuudet 4 mg/l, 8 mg/l ja 20 mg/l. Koboltilla pienemmät pitoisuudet antoivat tavoitteenmukaisia intensiteettejä aksiaalisella mittaustavalla, mutta radiaalisella mittaustavalla päästiin tavoitealueelle vasta isommilla pitoisuuksilla. Zirkoniumilla intensiteetit vaihtelivat emissioaallonpituuden mukaan, minkä vuoksi toistettavuuksiin valittiin kolme pitoisuutta. Platinan intensiteetti oli tavoitetasolla aksiaalisessa mittauksessa, mutta radiaalisessa mittauksessa tavoitetasoon ei päästy. Aiemmin indiumilla tehty testi kuitenkin osoitti, että pienemmälläkin intensiteeteillä saatiin toistettavia tuloksia, joten platinalta valikoitui toistettavuustestauksiin pitoisuudet 14 mg/l ja 20 mg/l.

Toistettavuustestauksissa ei havaittu merkittäviä eroja eri pitoisuuksien suhteellisissa keskihajonnoissa, joten pitoisuudet valikoitiin intensiteettien perusteella. Koboltin kohdalla 8 mg/l pitoisuudella päästiin lähelle tavoiteltuja intensiteettejä aksiaalisella mittaustavalla, mutta radiaalisella jäätiin hieman alle tavoitteen. Tästä pääteltiin 10 mg/l olevan hyvä pitoisuus koboltille, koska tällöin intensiteetit kasvoivat lineaarisesti, mikä taas tarkoittaa intensiteettien olevan hyvällä tasolla. Suurimmilla pitoisuuksilla koboltin



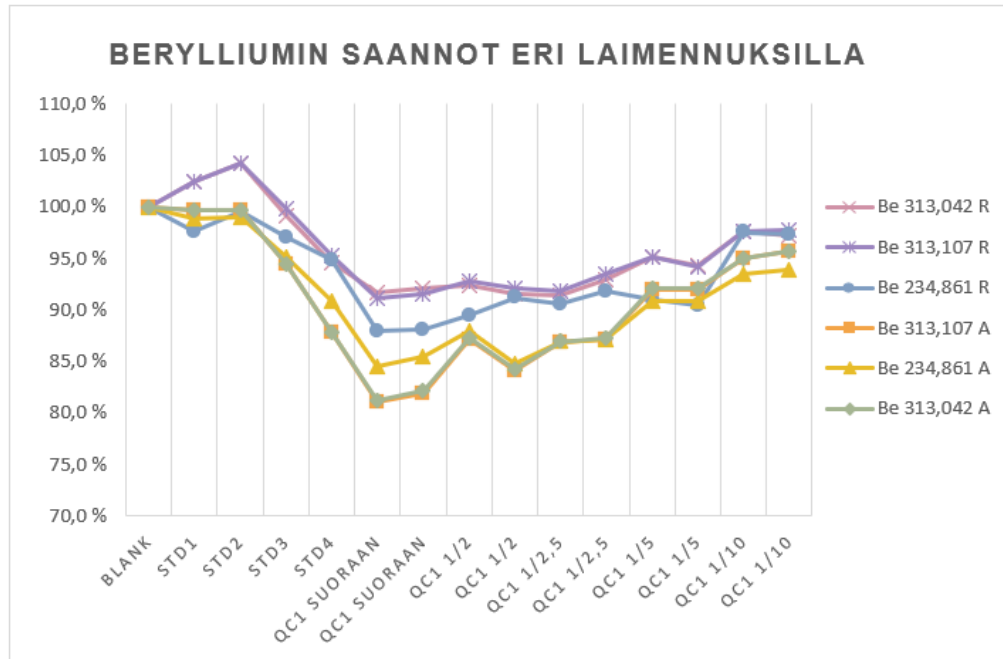
aksiaalisella mittaussuunnalla mitatut intensiteetit nousivat jo liian korkeiksi. Koboltilta jäi emissioaallonpituus 231,160 nm pois matalien intensiteettien vuoksi. Platinan intensiteetit olivat alle tavoitealueen, mutta toistettavuus oli kuitenkin hyvä molemmilla pitoisuuksilla. Jatkoon valikoitui kuitenkin 20 mg/l suurempien intensiteettien vuoksi. Platinalta jäi pois kaksi emissioaallonpituutta 299,797 nm ja 204,937 nm erittäin pienten intensiteettiensä vuoksi.

Zirkoniumilla pienin mitattu pitoisuus 4 mg/l antoi aksiaalisella mittaussuunnalla tavoitearvossa olevia intensiteetti-arvoja, joten se valittiin jatkotestien pitoisuudeksi. Pitoisuutta ei kuitenkaan voinut pienentää alle koboltin pitoisuuden, sillä siinä tapauksessa radiaalisen mittaussuunnan intensiteetit olisivat jääneet mataliksi. Zirkoniumilta jäivät pois emissioaallonpituudet 354,262 nm ja 360,118 nm erittäin pienten intensiteettien vuoksi, minkä seurauksena natriumin sisäiseksi standardiksi olisi vaihtoehtona ainoastaan indium. Koboltin, platinan ja zirkoniumin toistettavuustestien tulokset ovat liitteessä 3.

#### 4.2.2 Mittaukset ja saantojen vertailu

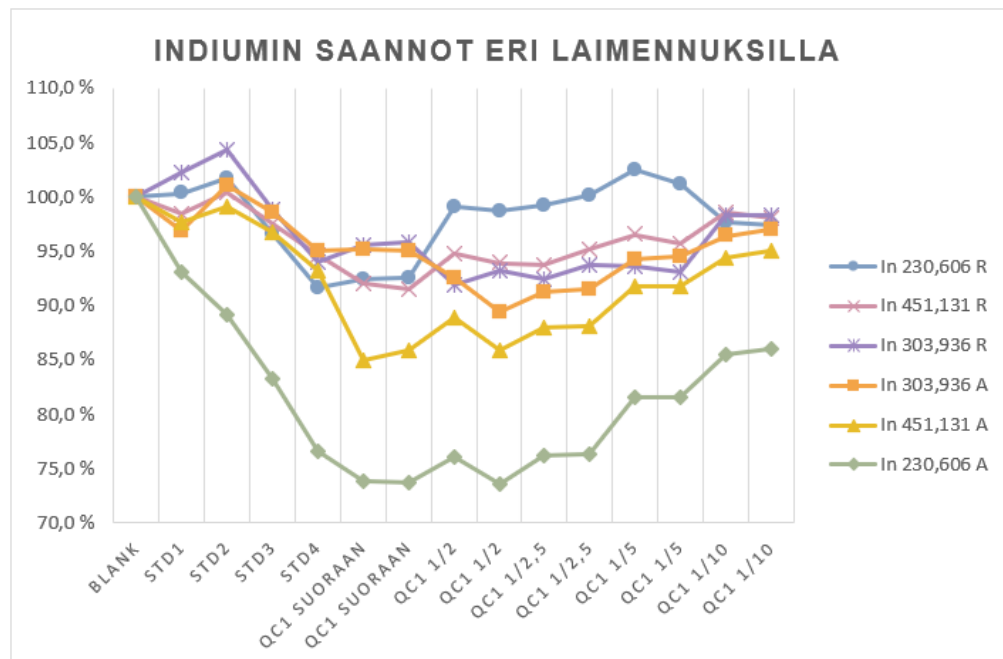
Saantojen merkittävää pienenemistä tapahtui yhtä lailla uusien vaihtoehtojenkin kanssa, minkä vuoksi saantoja testattiin eri laimennuksilla. Testattavaksi näytteeksi valittiin lannoite-QC 1, sillä se on lannoitepohjaisesta valvontanäytteestä väkevämpi. Zirkoniumia käytettäessä saannot pienenivät huomattavasti jopa 1 prosenttiin, joten se jätettiin pois heti testausten alussa. Lannoitematriisi aiheuttaa häiriötä mittauksissa, sillä se sisältää monia eri alkuaineita, joista osa niistä aiheuttaa ionisaatioefektiä. Tämän testin perusteella nähtiin millä laimennuksella näytteet pysyisivät stabiilimpana.

Kuvassa 15 on esitetty berylliumin eri emissioaallonpituuksien saannot. Radiaalisella mittaussuunnalla saannot olivat suhteellisen stabiilit sekä laimentamattomilla että laimennetuilla valvontanäytteillä. Aksiaalisella mittaussuunnalla parannusta nähdään vasta viidesosaan laimennetun valvontanäytteen kohdalla.



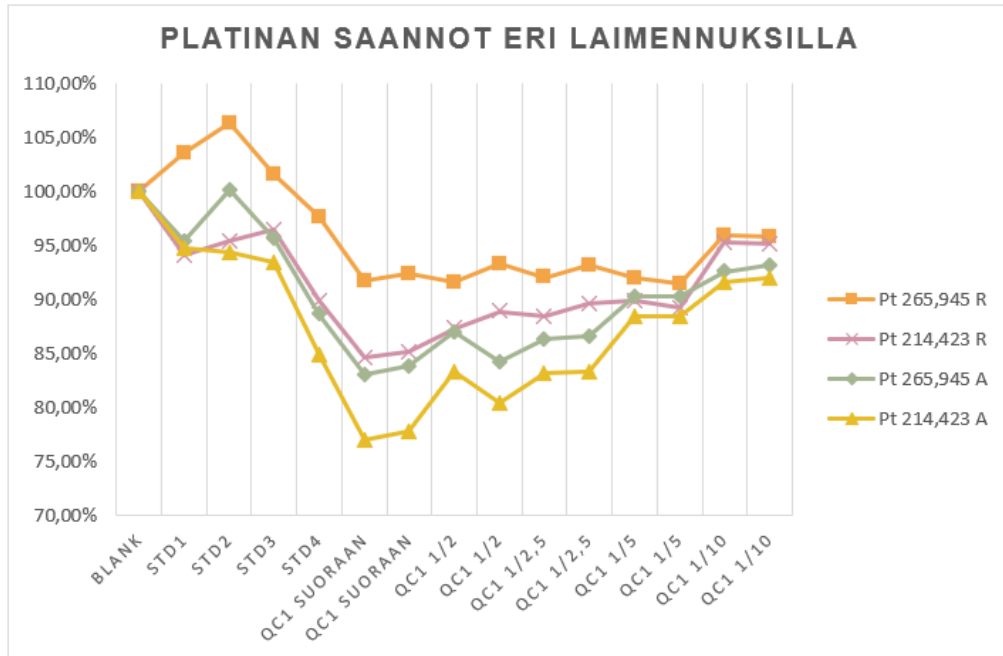
Kuva 15. Berylliumin saannot eri laimennuksilla.

Sisäisen standardien saannoissa olisi myös toivottavaa, että samalla emissioaallonpituudella saataisiin sekä aksiaaliseen että radiaaliseen mittaustavalla samankaltaisia tuloksia. Indiumin emittoimalla 230,606 nm aallonpituudella aksiaalisesti tehdyissä mittauksissa on havaittavissa jopa 20 %:n ero radiaaliseen tehtyihin mittauksiin (kuva 16).



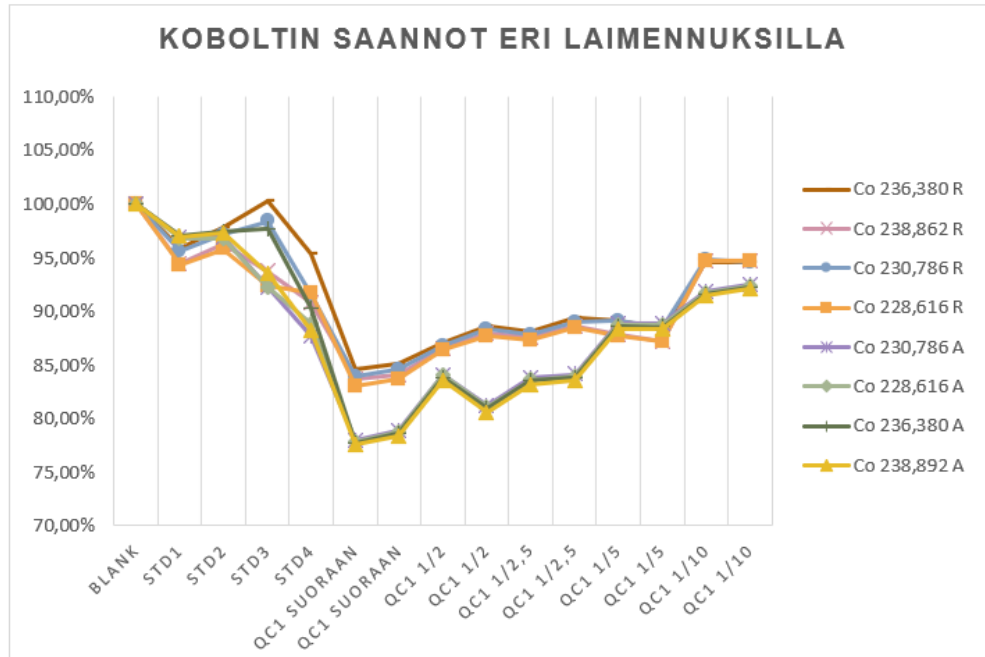
Kuva 16. Indiumin saannot eri laimennuksilla.

Platinan saannot on esitetty kuvassa 17, josta voidaan havaita radiaalisella mittaussuunnalla eri aallonpituuksilla mitattujen saantojen olevan suhteellisen tasaisia riippumatta mitattavasta laimennuksesta. Aksiaalisella mittaussuunnalla havaitaan parannusta vasta viidesosaan laimennettujen näytteiden kohdalla.



Kuva 17. Platinan saannot eri laimennuksilla.

Koboltin kohdalla parhaimmat saannot saatiin selkeästi vasta kymmenesosaan laimennetuilla näytteillä, eikä suurta eroa radiaalisten ja aksiaalisten mittausten välillä ole havaittavissa (kuva 18).



Kuva 18. Koboltin saannot eri laimennuksilla.

Kaikkien sisäisten standardien saannoista voidaan havaita sama trendi. Saannot pysyivät stabiilimpana jo viidesosaan laimennetuilla näytteillä ja sillä saataisiin kokonaissuolapitoisuutta pienemmäksi. Kun suolapitoisuutta saataisiin pienennettyä, se vähentäisi myös ionisaatioefektiä plasmassa. Kaikkien analyttien kalibrointialuetta ei kuitenkaan voinut pienentää viidesosaan jo valmiiksi pienen kalibrointialueensa vuoksi, joten osalle määriteltiin uudet kalibrointialueet. Mittaukset suoritettiin osittain uusilla kalibrointialueilla laimentamalla liuokset viidesosaan. Laimennuksista ei kuitenkaan saatu mittaustulosten kannalta tarpeellista hyötyä, joten mittauksia jatkettiin vanhalla kalibrointisuoralla ilman laimentamista.

#### 4.2.3 Toisen testaussarjan yhteenveto

Valvontanäytteitä analysoitiin uusilla viidesosaan laimennetuilla kalibrointialueilla ja saatuja tuloksia verrattiin sekä kymmenesosaan laimennettujen, että suoraan mitattujen näytteiden tuloksiin. Laimennettujen näytteiden tuloksista havaittiin sisäisen standardien saantojen pysyvän parempana ilman merkittävää pienenemistä. Analyttikohtaisissa saannoissa ei kuitenkaan päästy yhtä hyviin tuloksiin kuin ilman laimennuksia vanhoilla kalibrointialueilla. Taulukkoon 8 on koottu esimerkkinä rikinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset saantoprosentteina. Kalibrointisuorien korrelaatiokertoimissa ei ollut

merkittävää eroa laimennosten välillä, mutta laimennetuissa valvontanäytteissä tulokset ovat hälytysrajoilla ja osa jopa yli rajojen sisäistä standardia käytettäessä. Ilman sisäistä standardia valvontanäytteiden saannot olivat hyvällä tasolla ja linjassa keskenään.

Taulukko 8. Rikin valvontanäytteen tulokset eri laimennuksilla.

<b>S 180,669 nm, atomi, radiaalinen</b>												
Rajoissa												
Hälytysrajalla												
Ei rajoissa												
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen			In 303,936 nm, atomi, radiaalinen			Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen			ilman sisäistä standardia		
Laimennus	Suoraan	1/5	1/10	Suoraan	1/5	1/10	Suoraan	1/5	1/10	Suoraan	1/5	1/10
Korrelaatiokerroin	0,999980	0,999529	0,999977	0,999972	0,999996	0,999690	0,999892	0,999600	0,999954	0,999870	0,999738	0,999981
Lannoite QC 2 (saanto (%))	100,9	93,1	92,6	99,5	94,6	96,5	104,8	92,7	93,0	101,1	96,4	96,9
Lannoite QC 2 (saanto (%))	101,1	93,4	92,6	100,2	95,0	96,3	104,8	93,3	92,8	102,5	98,5	97,4
Kaupallinen QC (saanto (%))	97,3	92,3	90,5	90,1	94,3	95,1	103,8	93,5	92,3	101,2	96,6	96,3
Kaupallinen QC (saanto (%))	97,1	93,5	90,6	90,0	94,5	95,2	103,8	94,0	92,3	100,5	97,0	96,4

Laimentamisella ei lopulta todettu olevan työn kannalta oleellista hyötyä. Tämän vuoksi päätettiin, että testejä olisi jatkettava vanhoilla kalibrointialueilla ilman laimentamista, huolimatta sisäisen standardin saantojen merkittävästä pienenemisestä. Seuraavissa testeissä otettiin mukaan lannoitenäytteitä ja niiden mittausten yhteydessä oli tarkoitus kartoittaa, mikä sisäinen standardi sopisi kullekin mitattavalle alkuaineelle ja tehdä lopulliset johtopäätökset käytettävistä sisäisistä standardeista.

#### 4.3 Valvontanäytteiden ja lannoitenäytteiden analysointi sisäisen standardin kanssa

Lannoitteista tuotiin edustava näyte laboratorioon ja rakeena saapuvat lannoitteet sekoitettiin ja jauhettiin. Jauhamisen jälkeen näytteestä punnittiin ohjeessa määritetty määrä teflon-putkeen, jonka jälkeen putkeen lisättiin ionivaihdettua vettä ja vetykloridihappoa. Näytteelle suoritettiin hajotus märkäpolttona MARS- mikroaaltouunissa 170 asteen lämpötilassa 20 minuutin ajan. Hajotuksen jälkeen näyte siirrettiin mittapulloon ja täytettiin ionivaihdetulla vedellä merkkiin. Suodatetusta näytteestä tehtiin laimennukset ja lisättiin sisäinen standardi, jonka jälkeen näyte oli valmis mitattavaksi. Lannoite-QC esikäsiteltiin samalla tavalla kuin lannoitenäytteetkin ja tällöin se oli kulkenut saman prosessin läpi. Kaupallinen QC oli valmis liuos, joka laimennettiin oikeaan pitoisuuteen.

Lannoitenäytteitä mitattiin sisäisen standardin kanssa vanhalla kalibrointialueella viitenä päivänä. Kalibrointisuorien vaatimuksena oli, että kaikkien suorien korrelaatiokertoimet olisivat suurempia kuin 0,9995 ja tämä toteutui kaikkien alkuaineiden kohdalla. Seuraavaksi tarkasteltiin tuloksia ja sisäisen standardin toimivuutta analyysi kerrallaan.

Tulosten yhteenvetotaulukoissa on korostettu vihreällä toimiva ja valittu emissioaallonpituus niille, joille sopiva sisäinen standardi löydettiin. Niille, joille ei löydetty sisäistä standardia, ulkoisella kalibroinnilla saatu tulos on korostettu vihreällä.

Boorille oli vaihtoehtoina sisäiseksi standardiksi beryllium, indium ja platina. Kaupallisella valvontanäytteellä saatiin berylliumia sisäisenä standardina käytettäessä hyviä tuloksia, mutta lannoite-QC:llä tulokset olivat suuria. Indium vaikutti aluksi hyväksi vaihtoehdoksi sisäiseksi standardiksi lannoite-QC:n saantojen perusteella. Kaupallisen QC:n saannot olivat paljon pienempiä, joten valvontanäytteet eivät indiuminkaan kohdalla toimineet toivotusti. Platinalla saatiin vaihtelevasti suuria tuloksia sekä kaupallisella että lannoite-QC:llä, joten platinaakaan ei voitu käyttää sisäisenä standardina boorin määrittämisessä. Taulukosta 9 havaitaan suhteellisen keskihajonnan perusteella, että näytteissä sisäisen standardin läsnä ollessa toistettavuudet olivat hyvällä tasolla, vaikka saannot olivatkin suuria. Ilman sisäistä standardia päästiin kuitenkin oikeellisimpiin tuloksiin ja molempien valvontanäytteiden saannot olivat tavoitetasolla. Lannoitenäytteiden booripitoisuutta ei mitattu sisäisen standardin kanssa. QC-näytteiden boorinmääritysten laajemmat tulokset ovat liitteessä 4.

Taulukko 9. Boorinmäärittämisvalvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
Be 234,861 nm (n=12)	106,8	1,08	99,6	1,04
In 303,936 nm (n=24)	100,1	4,59	94,8	5,91
Pt 265,945 nm (n=24)	106,1	2,29	105,6	1,77
Ilman IS (n=24)	98,6	3,49	99,9	3,47

Kalsiumpitoisuuden määrittämisessä oli useampia sisäisen standardin vaihtoehtoja, sillä kalsium mitattiin ioniviivasta ja ioniviivalta mitattavia sisäisiä standardeja oli enemmän kuin atomiviivoja. Indium toimi hyvin sisäisenä standardina lannoite-QC:n kanssa, mutta kaupallisen valvontanäytteen mittauksissa saatiin toistuvasti liian pieniä pitoisuuksia kalsiumille. Berylliumin kaksi ja koboltin neljä emissioaallonpituutta vaikuttivat toimivilta sisäiseksi standardiksi, mutta ne eivät toimineet muille mitattaville alkuaineille, joten niiden käyttö lopetettiin mittausten loppuvaiheessa. Käytettäessä platinaa sisäisenä standardina molempien valvontanäytteiden saannot olivat tavoitearvossa ja näin ollen niiden

tulokset olivat myös oikeellisia. Taulukosta 10 voidaan havaita suhteellisen keskihajonnan perusteella platinan parantaneen mittausten toistettavuutta huomattavasti. Ilman sisäistä standardia kalsiumin kohdalla ilmeni suurta vaihtelua molempien valvontanäytteiden kohdalla. Taulukkoon 10 on koottu kalsiumin valvontanäytteiden suhteelliset keskihajonnat ja saantoprosentit. Valvontanäytteiden kalsiuminmäärityksen laajemmat tulokset ovat liitteessä 5.

Taulukko 10. Kalsiuminmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 230,606 nm (n=25)	98,6	1,03	90,9	2,12
Be 313,107 nm (n=12)	99,7	0,81	96,0	0,88
Be 313,042 nm (n=12)	99,4	0,62	96,0	1,31
Co 228,616 nm (n=12)	97,6	0,95	96,2	1,36
Co 238,616 nm (n=12)	98,2	0,83	96,5	1,53
Co 230,789 nm (n=12)	100,8	0,88	98,6	1,35
Co 236,380 nm (n=12)	103,1	0,73	100,2	1,17
Pt 214,423 nm (n=25)	98,5	1,32	98,5	1,61
Ilman IS (n=25)	97,5	4,49	97,1	4,66

Valvontanäytteiden oikeellisuuden perusteella lannoitenäytteistä analysoitiin kalsiumpitoisuus käyttäen platinaa sisäisenä standardina. Taulukossa 11 on esitetty kahden eri näytteen rinnakkaismääritysten tulokset sekä niille suoritettun t-testin tulos, joka on laskettu kaavalla 6. Testin suorittamiseen on käytetty tarkempia arvoja, kuin taulukossa esitetyt arvot.

Taulukko 11. Lannoitenäytteiden tulokset kalsiumpitoisuuden määrittämisessä.

Näyte	Pt 214,423 nm m (%)	ilman IS m (%)	Erutus m (%)
Näyte 1	1,405	1,460	-0,055
Näyte 1	1,409	1,490	-0,081
Näyte 1	1,355	1,438	-0,083
Näyte 2	2,067	2,205	-0,139
Näyte 2	2,059	2,184	-0,125
Näyte 2	2,057	2,210	-0,153
		Keskiarvo	-0,106
		Keskihajonta (%)	0,039
		± t-laskettu	6,741

$t_{\text{taulukko}} = 2,447$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 6)

$t_{\text{laskettu}} > t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa on tilastollisesti eroa

Koska laskettu t:n arvo on suurempi kuin taulukon arvo, menetelmien välillä on tilastollisesti eroa. Tulosten perusteella voidaankin todeta, että sisäisen standardin menetelmällä saadaan systemaattisesti pienempiä tuloksia kuin ulkoisen kalibroinnin menetelmällä. Tulos on kuitenkin laskettu vähäisellä näytemäärällä, joten luotettavampaan lopputulokseen tarvitaan lisää mittauskertoja. Verrattaessa taulukossa 10 esitettyihin valvontanäytteiden saantoihin platinaa sisäisenä standardina, menetelmällä saadut tulokset ovat oikeellisia, joten sen perusteella lannoitenäytteiden mittaustulokset sisäisen standardin menetelmällä ovat hyviä. Taulukkoarvot kriittisille t-arvoille ovat liitteessä 16.

Kuparin määrittämisessä käytettäessä platinaa sisäisenä standardina sekä lannoite- että kaupallisen-QC:n tulokset olivat oikeellisia ollen tavoitearvossa. Taulukosta 12 havaitaan suhteellisen keskihajonnan perusteella toistettavuuden olleen testiajanjaksolla ilman sisäistä standardia 6,1 % ja platinaa käytettäessä huomattavasti parempi 2,2 %. Vastaava parannus oli havaittavissa myös kaupallisen valvontanäytteen kohdalla. Berylliumia käytettäessä sisäisenä standardina kuparinmäärittämisessä lannoite-QC:llä saatiin suuria tuloksia, kun taas kaupallisen-QC:n saannot olivat paremmalla tasolla. Käytettäessä indiumia sisäisenä standardina lannoite-QC:n saannot olivat hyvällä tasolla, mutta kaupallisen-QC:n tulokset olivat matalia. Valvontanäytteiden laajemmat tulokset ovat liitteessä 6.



Taulukko 12. Kuparinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
Be 234,861 nm (n=12)	105,2	2,67	97,0	3,01
In 303,936 nm (n=25)	102,8	2,10	95,3	2,61
Pt 265,945 nm (n=25)	101,1	2,19	98,0	1,85
Ilman IS (n=25)	93,7	6,11	93,1	6,22

Kuparinmäärityksessä platinaa käytettäessä sisäisenä standardina valvontanäytteiden saannot olivat oikeellisia, joten lannoitenäytteistä määritettiin kuparipitoisuutta sisäisen standardin kanssa. Lannoitenäytteiden kuparipitoisuutta mitattiin ja verrattiin sisäisen standardin menetelmän ja käytössä olevan menetelmän välillä. Näytepareja verrattiin parittaisen t-testin avulla (kaava 6). Tulokset on esitetty taulukossa 13. Testin suorittamiseen on käytetty tarkempia arvoja, kuin taulukossa esitetyt arvot.

Taulukko 13. Lannoitenäytteiden tuloksia kuparipitoisuuden määrittämisessä.

Näyte	Pt 265,945 nm m (%)	ilman IS m (%)	Erotus m (%)
Näyte 1	0,057	0,061	-0,003
Näyte 2	0,028	0,030	-0,001
Näyte 3	0,037	0,039	-0,002
Näyte 4	0,063	0,066	-0,003
Näyte 5	0,055	0,059	-0,004
	Keskiarvo		-0,003
	Keskihajonta (%)		0,001
	± t-laskettu		5,152

$t_{\text{taulukko}} = 2,571$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 5)

$t_{\text{laskettu}} > t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa on tilastollisesti eroa

Koska laskettu t:n arvo on suurempi kuin taulukon arvo, se tarkoittaa menetelmien välillä olevan eroa tilastollisesti. Myös kuparipitoisuuden määrittämisessä näyteparien t-testin tuloksesta havaitaan, että sisäisen standardin kanssa saadaan systemaattisesti pienempiä

tuloksia kuin ulkoisen kalibroinnin kanssa. Verrattaessa tuloksia valvontanäytteiden taulukossa 12 esitettyihin saantoihin, jossa platinaa sisäisenä standardina käytettäessä tulokset olivat oikeellisempia kuin ilman sisäistä standardia mitattaessa, voidaan sisäisen standardin menetelmän tuloksia pitää luotettavina.

Rautapitoisuuden määrittämisessä valvontanäytteitä mitattaessa sisäisenä standardina indiumia käytettäessä tulokset vaikuttivat aluksi hyviltä. Mittausten edetessä käytettäessä indiumia sisäisenä standardina lannoite-QC:llä saatiin suuria tuloksia, kun taas kaupallisella valvontanäytteellä saatiin matalia tuloksia. Valvontanäytteet eivät käyttäytyneet samanlaisesti indiumin ollessa sisäisenä standardina rautapitoisuuden määrittämisessä. Berylliumin, koboltin ja platinan ollessa sisäisenä standardina lannoite-QC:llä saatiin toistuvasti suuria tuloksia, kun taas kaupallisella valvontanäytteillä tulokset olivat tavoitetasolla. Ilman sisäistä standardia saannot vaihtelivat tavoitearvon molemmin puolin pysyen kuitenkin hyvin asetettujen rajojen sisällä. Rautapitoisuuden määrittämiselle ei löydetty sisäistä standardia näiden testien aikana. Raudan tulokset on koottu taulukkoon 14 ja ne ovat esitetty laajemmin liitteessä 7.

Taulukko 14. Raudanmäärittämisessä valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 230,606 nm (n=12)	103,6	2,76	95,7	2,95
Be 313,107 nm (n=12)	106,9	1,97	100,9	3,04
Be 313,042 nm (n=12)	105,6	2,18	101,0	3,06
Co 228,616 nm (n=12)	108,9	1,94	100,1	2,35
Co 238,616 nm (n=12)	109,1	1,82	100,7	2,40
Co 230,789 nm (n=12)	111,9	1,70	103,1	2,46
Co 236,380 nm (n=12)	113,0	1,74	103,9	2,70
Pt 214,423 nm (n=12)	110,2	1,74	103,9	2,33
Ilman IS (n=25)	98,9	4,35	99,2	3,74

Magnesiumpitoisuuden määrittämisessä käytetään valvontanäytteenä kahta eri lannoite-QC:tä lannoitenäytteiden sisältämien eri magnesiumpitoisuuksien vuoksi. Valvontanäytteissä olevat pitoisuudet ovat määritelty kalibrointialueen eri kohdista. Testiajanjaksolla ei löydetty sisäistä standardia, joka olisi toiminut kaikilla valvontanäytteillä samanlaisesti.

Korkeammalla pitoisuudella (lannoite-QC 1) käytettäessä indiumia sisäisenä standardina saatiin hyviä tuloksia. Pienemmällä pitoisuudella (lannoite-QC 2) käytettäessä sisäisenä standardina indiumia, berylliumia, kobolttia ja platinaa saatiin hyviä tuloksia. Indium sisäisenä standardina osoitti toimivuutensa molemmille lannoite-QC:ille mutta kaupallisella QC:lla indiumin saannot olivat liian matalia. Kaupallisella valvontanäytteellä toimivia sisäisiä standardeja olisivat olleet beryllium, koboltti ja platina. Magnesiumpitoisuuden määrittämiseen ei löytynyt sopivaa sisäistä standardia näistä vaihtoehdoista, joten lannoitenäytteiden magnesiumpitoisuutta ei analysoitu sisäisen standardin kanssa. Taulukosta 15 voidaan kuitenkin havaita suhteellisen keskihajonnan perusteella sisäisen standardin läsnäolon parantavan toistettavuutta, vaikka toimivaa sisäistä standardia ei näistä vaihtoehdoista löytynykään. Magnesiuminmäärittäysten laajemmat tulokset ovat liitteessä 8.

Taulukko 15. Magnesiuminmäärittäksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n= mittausten lkm.)	Lannoite-QC 1 saanto (%)	Lannoite-QC 1 RSD (%)	Lannoite-QC 2 saanto (%)	Lannoite-QC 2 RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 230,606 nm (n=15)	101,5	1,35	101,4	1,50	90,6	3,13
Be 313,107 nm (n=12)	105,5	0,35	103,1	0,88	96,4	1,32
Be 313,042 nm (n=12)	104,1	0,38	102,6	0,70	96,2	1,78
Co 228,616 nm (n=12)	110,1	1,71	102,4	1,35	98,1	1,07
Co 238,616 nm (n=12)	109,7	0,47	102,6	0,57	98,0	0,89
Co 230,789 nm (n=12)	111,9	0,87	105,0	0,80	99,7	1,07
Co 236,380 nm (n=12)	114,9	0,78	108,5	0,66	102,5	0,81
Pt 214,423 nm (n=15)	109,6	1,34	102,8	1,39	100,1	1,72
Ilman IS (n=25)	101,5	3,52	102,7	4,24	99,8	4,10

Mangaanipitoisuuden määrittämisessä käytettäessä berylliumia, kobolttia ja platinaa sisäisenä standardina saatiin toistuvasti suuria tuloksia lannoite-QC:llä, kun taas kaupallisella-QC:llä saatiin matalia tuloksia, joten niitä ei voinut käyttää sisäisenä standardina. Käytettäessä indiumia sisäisenä standardina lannoite-QC:n saannot olivat tavoitetasolla, mutta kaupallisen-QC:n saannot olivat matalia. Kaikkien vaihtoehtojen kohdalla

vertailunäytteet käyttäytyivät keskenään eri tavalla. Valvontanäytteiden tulosten perusteella mangaanin määrittämiseen ei löytynyt sopivaa sisäistä standardia. Suhteellisen keskihajonnan perusteella voidaan havaita toistettavuuden olevan jälleen parempi sisäisen standardin läsnä ollessa, vaikka mikään sisäinen standardi ei osoittanutkaan toimivuutta saantojen perusteella. Mangaanin määrittämisen saannot ja suhteelliset keskihajonnat on koottu taulukkoon 16 ja laajemmat tulokset ovat liitteessä 9.

Taulukko 16. Mangaaninmäärittämisen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 230,606 nm (n=12)	102,1	2,08	89,6	3,17
Be 313,107 nm (n=12)	105,5	1,17	94,7	1,39
Be 313,042 nm (n=12)	104,2	1,38	94,7	1,65
Co 228,616 nm (n=12)	107,9	0,95	94,3	2,39
Co 238,616 nm (n=12)	108,0	1,12	94,7	2,43
Co 230,789 nm (n=12)	110,8	1,11	96,9	2,13
Co 236,380 nm (n=12)	112,1	0,96	98,1	1,95
Pt 214,423 nm (n=12)	109,0	1,09	97,8	2,58
Ilman IS (n=25)	98,4	4,92	95,4	5,35

Molybdeeni on mitattavista analyyteistä ainoa, joka mitataan aksiaalilla mittaussuunnalla. Aksiaalinen mittaussuunta on radiaalista mittausta herkempi ja tämä herkkyys näkyikin tuloksissa selkeästi. Molybdeenipitoisuuden määrittämiseen ei löytynyt vaihtoehtoa monista vaihtoehtoista, joita olivat indium, beryllium, koboltti & platina. Molybdeenipitoisuuden määrittämisessä tulokset olivat alusta asti suuria lannoite-QC:llä kaikkien sisäisten standardien vaihtoehtojen kanssa, kaupallisella QC:lla saatiin sen sijaan parempia tuloksia. Sisäisten standardien käyttö lopetettiin molybdeenin määrittämisessä, sillä valvontanäytteet eivät käyttäytyneet keskenään samalla tavalla. Ilman sisäistä standardia molybdeenin saannot olivat tavoitearvossa ja oikeellisempia. Taulukkoon 17 on koottu esimerkkinä indiumia sisäisenä standardina käytettäessä saadut tulokset sekä ilman sisäistä standardia saadut tulokset. Molybdeenin laajemmat tulokset ovat liitteessä 10.

Taulukko 17. Molybdeeninmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 230,606 nm (n=4)	123,9	0,56	97,4	0,17
Ilman IS (n=25)	99,8	4,97	98,0	4,44

Natriumpitoisuuden määrittäminen tapahtuu näkyvän valon (VIS) puolelta, eikä analyylille ollut lopulta vaihtoehtona kuin indium sisäiseksi standardiksi. Indium osoittautuikin toimivaksi sisäiseksi standardiksi natriumpitoisuuden määrittämisessä molempien valvontanäytteiden kanssa parantaen toistettavuutta huomattavasti. Natriumin valvontanäytteiden mittausten saannot ja suhteellinen keskihajonta on koottu taulukkoon 18 sekä laajemmin liitteeseen 11.

Taulukko 18. Natriuminmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
In 451,131 nm (n=25)	103,3	2,25	96,1	0,86
Ilman IS (n=25)	98,4	3,64	98,3	3,85

Natriumin pitoisuutta määritettiin lannoitenäytteistä, sillä indiumin todettiin osoittaneen toimivuutensa sisäisenä standardina. Näyteparien tuloksia verrattiin sisäisen standardin menetelmän ja ulkoisen kalibroinnin menetelmän välillä parittaisen t-testin avulla (kaava 6). Tulokset on esitetty taulukossa 19. Testin suorittamiseen on käytetty tarkempia arvoja, kuin taulukossa esitetyt arvot.

Taulukko 19. Lannoitenäytteiden tuloksia natriumpitoisuuden määrittämisessä.

Näyte	In 451,131 nm m (%)	ilman IS m (%)	Erotus m (%)
Näyte 1	8,027	8,632	-0,605
Näyte 1	8,014	8,580	-0,566
Näyte 2	7,988	8,586	-0,598
Näyte 2	7,975	8,493	-0,518
		Keskiarvo	-0,572
		Keskihajonta (%)	0,039
		± t-laskettu	28,959

$t_{\text{taulukko}} = 2,776$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 4)

$t_{\text{laskettu}} > t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa on tilastollisesti eroa

Suoritettu t-testi osoittaa myös natriumin kohdalla tuloksissa olevan tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla, minkä perusteella voidaan todeta sisäisen standardin menetelmällä saatujen tulosten olevan systemaattisesti pienempiä kuin ulkoisen kalibroinnin menetelmällä saadut tulokset. Tulos on kuitenkin laskettu pienellä näytemäärällä, joten luotettavampaan lopputulokseen vaaditaan enemmän mittauskertoja.

Rikkipitoisuuden määrittäminen on aiemman kokemuksen perusteella tutkituista analyysiteistä haasteellisin. Rikki mitataan atomiviivasta, joten sisäisten standardien vaihtoehtoja on vähemmän. Taulukossa 20 on esitetty eri sisäisen standardin toistettavuuksien tulokset valvontanäytteillä. Käytettäessä berylliumia sisäisenä standardina tulokset olivat matalia tuloksia molempien valvontanäytteiden kohdalla, eikä se näin ollen toiminut sisäisenä standardina rikin määrittämisessä, minkä vuoksi sen käyttö lopetettiin mittausten alussa. Indium toimi sisäisenä standardina lannoite-QC:n kanssa hyvin, parantaen toistettavuutta jopa kolmasosan verrattuna ilman sisäistä standardia mitattuihin. Indiumia käytettäessä kaupallisen-QC:n mittauksesta saadut tulokset olivat toistuvasti pienempiä kuin lannoite-QC:n tulokset. Sen sijaan platina osoittautui toimivaksi sisäiseksi standardiksi molempien valvontanäytteiden kanssa parantaen mittausten toistettavuutta, mikä voitiin päätellä suhteellisen keskihajonnan perusteella. Toistettavuuden parantuminen vaikuttaisi valvontakorteissa havaittuihin tulosten vaihteluihin vähentäen vaihtelua. Ilman sisäistä standardia tehtyjen mittausten saannot olivat myös tavoitetasolla, mutta toistettavuus oli huomattavasti korkeampi.

Taulukko 20. Rikinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
Be 234,861 nm (n=12)	95,8	3,27	92,8	2,81
In 303,936 nm (n=25)	99,4	2,72	90,7	2,37
Pt 265,945 nm (n=25)	103,5	3,68	102,1	3,20
Ilman IS (n=25)	98,7	6,43	96,9	6,20

Mittausten loppuvaiheessa rikinmäärityksen valvontanäytteiden tulokset olivat hieman korkealla tasolla, joten mittaustuloksia tarvitaan vielä lisää. Rikinmäärityksen valvontanäytteiden laajemmat tulokset ovat liitteessä 12. Rikkipitoisuuden määrittämisessä platinan käyttö sisäisenä standardina osoittautui onnistuneeksi, joten lannoitenäytteitä päätettiin analysoida käyttäen platinaa sisäisenä standardina. Lannoitenäytteiden analyysitulokset ovat taulukossa 21. Parittaisen t-testin suorittamiseen on käytetty tarkempia arvoja, kuin taulukossa esitetyt arvot ja se on laskettu kaavalla 6.

Taulukko 21. Lannoitenaytteiden tuloksia rikkipitoisuuden määrittämisessä.

Näyte	Pt 214,423 nm m (%)	ilman IS m (%)	Erotus m (%)
Näyte 1	2,404	2,135	0,269
Näyte 2	4,903	4,649	0,254
Näyte 3	5,116	4,815	0,302
Näyte 4	2,987	2,672	0,315
Näyte 5	3,829	3,523	0,306
Näyte 6	8,112	7,702	0,409
Näyte 7	13,445	12,494	0,951
Näyte 8	13,676	13,437	0,240
Näyte 9	14,173	13,944	0,229
Näyte 10	14,707	14,456	0,251
Näyte 11	14,559	12,547	2,012
Näyte 12	14,528	14,087	0,441
Näyte 13	15,374	13,737	1,636
Näyte 14	22,757	19,847	2,911
Näyte 15	23,426	23,258	0,168
Näyte 16	24,825	24,090	0,735
Näyte 17	3,875	3,500	0,375
Näyte 18	12,622	11,874	0,748
Näyte 19	12,348	11,721	0,627
Näyte 20	3,545	3,376	0,168
Näyte 21	2,921	2,747	0,174
Näyte 22	2,731	2,487	0,244
Näyte 23	5,483	5,171	0,312
Näyte 24	5,482	5,122	0,361
Näyte 25	12,702	12,828	-0,126
Näyte 26	12,589	12,515	0,074
Näyte 27	3,639	3,649	-0,010
	Keskiarvo		0,532
	Keskihajonta (%)		0,663
	± t-laskettu		4,172

$t_{\text{taulukko}} = 2,060$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen., vapausaste 27)

$t_{\text{laskettu}} > t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa on tilastollisesti eroa

Näytepareille suoritettu t-testi osoittaa myös rikinmäärittämisessä tuloksissa olevan tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla. Testin perusteella ei voida sanoa, kumman



menetelmän tulokset ovat oikeellisempia. Valvontanäytteiden tuloksissa sekä platinaa käytettäessä sisäisenä standardina, että ilman sisäistä standardia saannot olivat tavoitearvoilla. Sisäisen standardin läsnä ollessa toistettavuus oli kuitenkin huomattavasti parempi.

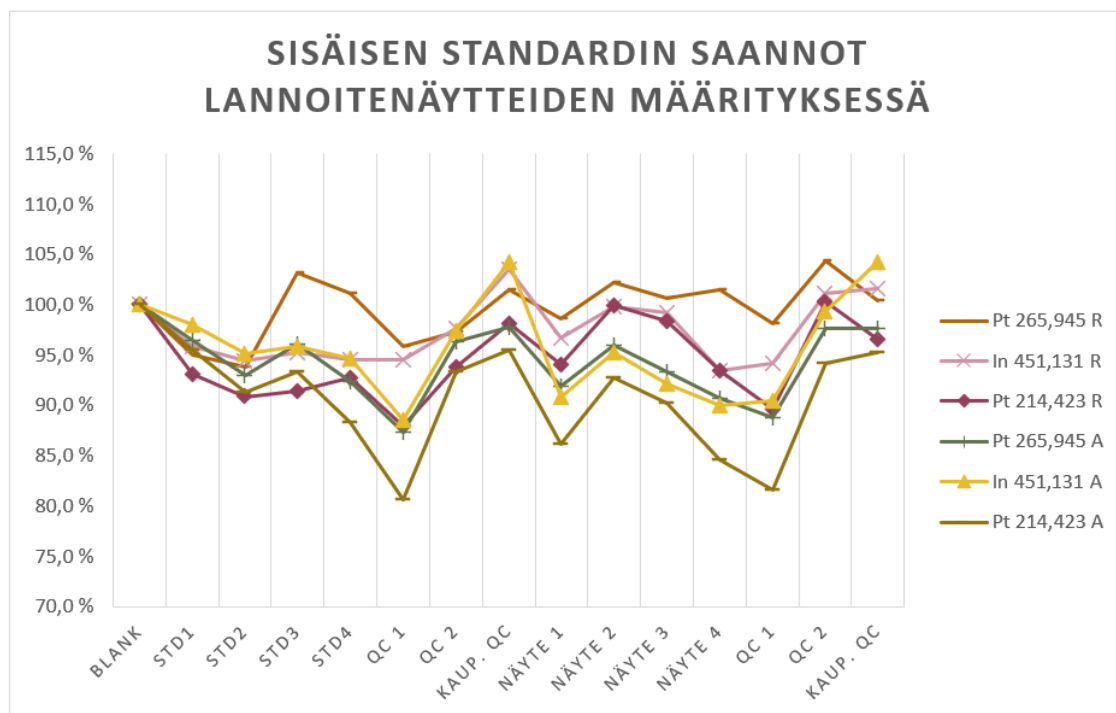
Sinkkipitoisuuden määrittämisessä valvontanäytteiden tulokset vaihtelivat sekä käytettäessä sisäistä standardia että ilman sitä tehdyissä mittauksissa. Sinkki mitattiin atomivieralta, joten vaihtoehtoina sisäiseksi standardiksi olivat beryllium, indium ja platina. Tulokset ovat esitetty taulukossa 22. Berylliumia käytettäessä sisäisenä standardina saatiin lannoite-QC:n määrittämisessä toistuvasti suuria tuloksia, mutta kaupallisen-QC:n tulokset sen sijaan olivat hyvällä tasolla. Käytettäessä indiumia sisäisenä standardina lannoite-QC:n määrittämisessä saannot olivat aluksi suuria, mutta tasaantuivat mittausten loppuvaiheilla, kaupallisen valvontanäytteen määrittämisessä tulokset olivat hyvällä tasolla. Käytettäessä platinaa sisäisenä standardina tulokset olivat suuria molempien valvontanäytteiden kanssa. Sinkkimäärittämisessä todettiin, ettei sisäisen standardin käytöstä olisi toivottavaa hyötyä ja tulokset olivat oikeellisempia ilman sisäistä standardia, vaikka toistettavuudessa havaitaankin parantumista sisäisen standardin läsnä ollessa. Sinkkimäärittämisessä valvontanäytteiden laajemmat tulokset ovat liitteessä 13.

Taulukko 22. Sinkkimäärittämisessä valvontanäytteiden tulokset.

Sisäinen standardi (n=mittausten lkm.)	Lannoite-QC saanto (%)	Lannoite-QC RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
Be 234,861 nm (n=12)	110,3	1,46	104,0	0,59
In 303,936 nm (n=25)	104,6	2,87	99,3	5,09
Pt 265,945 nm (n=25)	110,1	0,70	110,3	1,04
Ilman IS (n=25)	102,5	4,03	104,5	3,70

Kuvassa 19 on esitetty esimerkki sisäisten standardien saannoista lannoite-QC:n määrittämisessä. Kuvassa on esitetty niiden sisäisten standardien emissioaallonpituudet, jotka osoittautuivat toimiviksi kalsiumille, kuparille, natriumille ja rikille. Kaikki sisäisen standardin menetelmällä määritetyt analyytit mitattiin radiaalisella mittaussuunnalla, mutta aksiaalisen mittaussuunnan toimivuus oli myös tärkeä huomioida mittauksissa. Kuvasta voidaan havaita saantojen pysyneen suhteellisen tasaisena 80–120 % välillä,

mikä oli määritelty toimivan sisäisen standardin menetelmän saantotoleranssiksi Barrosin *et al.* (2019) tutkimuksessa.



Kuva 19. Sisäisen standardin saantoprosentit lannoitenäytteiden määrittämisessä.

#### 4.4 Magruder-näytteiden vertailu

Menetelmän toimivuuden varmistamiseksi lopuksi analysoitiin vielä Magruder-näytteitä ja verrattiin saatuja tuloksia toisten laboratorioden saamiin tuloksiin. Vertailuun valittiin kaksi erilaista Magruder-näytettä. Näytteisiin oli ennalta määritelty eri alkuaineiden pitoisuusarviot, joiden mukaan tehtiin laimennukset. Molemmille näytteille tehtiin yksi hajoitus, josta mitattavat näytteet laimennettiin. Kullekin laimennokselle tehtiin viisi rinnakkaismittausta.

Magruder-näytteiden oikeat tulokset on saatu Magruderin nettisivuilta, joissa raportit ovat vapaasti nähtävillä. Tulosvertailuun valittiin samalla mittausmenetelmällä määritetyt tulokset, eli ICP-OES-laitteella tehdyt määritykset. Näytteestä #201111 määritettiin kalsium-, kupari- ja rikkipitoisuudet. Näytteestä #201211 määritettiin rikkipitoisuus. Kaikille mitatuille alkuaineille suoritettiin ensin 1-suuntainen F-testi, jonka avulla selvitettiin, onko menetelmien keskihajonnoissa eroa (kaava 7). Alla olevissa taulukoissa on esitetty F- ja

t-testien tulokset. Testin suorittamiseen on käytetty tarkempia arvoja, kuin taulukossa esitetyt arvot. F:n kriittiset arvot ovat liitteessä 15 ja t:n kriittiset arvot liitteessä 16.

Taulukko 23. Magruder #201111 näytteen kalsiumpitoisuuden määrittelyn t-testin tulokset.

	Pt 214,423 nm m (%)	Magruder m (%)
Keskiarvo	10,031	9,955
Keskihajonta SD	0,0406	1,097
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,405	11,02
Määrittysten lukumäärä	5	3
F-laskettu	729	
t-laskettu	0,120	
Vapausasteet	2	

$F_{\text{taulukko}} = 5,41$  (95 %:n luottamustaso, 1-suuntainen, vapausasteet ovat 3 ja 5)

$F_{\text{laskettu}} > F_{\text{taulukko}} \rightarrow$  mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla. Keskihajonnoissa ilmenneen eron perusteella vapausasteiden laskemiseen käytettiin kaavaa 10 ja t:n arvon laskemiseen käytettiin kaavaa 11.

$t_{\text{taulukko}} = 4,303$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 2)

$t_{\text{laskettu}} < t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa ei tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu t:n arvo on pienempi kuin taulukkoarvo, tuloksissa ei ole tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla verrattuna muiden laboratorioden saamiin tuloksiin.

Taulukko 24. Magruder #201111 näytteen kuparipitoisuuden määrittämisen t-testin tulokset.

	Pt 265,945 nm m (%)	Magruder m (%)
Keskiarvo	0,040	0,041
Keskihajonta	0,0001	0,0045
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,227	10,86
Määrittysten lukumäärä	5	3
F-laskettu	2396	
t-laskettu	0,211	
Vapausasteet	2	

$F_{\text{taulukko}} = 5,41$  (95 %:n luottamustaso, 1-suuntainen, vapausasteet ovat 3 ja 5)

$F_{\text{laskettu}} > F_{\text{taulukko}} \rightarrow$  mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla. Keskihajonnoissa ilmenneen eron perusteella vapausasteiden laskemiseen käytettiin kaavaa 10 ja t:n arvon laskemiseen käytettiin kaavaa 11.

$t_{\text{taulukko}} = 4,303$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 2)

$t_{\text{laskettu}} < t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa ei tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu t:n arvo on pienempi kuin taulukkoarvo, tuloksissa ei ole tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla verrattuna muiden laboratorioden saamiin tuloksiin.

Taulukko 25. Magruder #201111 näytteen rikki-pitoisuuden määrittämisen t-testin tulokset.

	Pt 265,945 nm m (%)	Magruder m (%)
Keskiarvo	3,567	3,516
Keskihajonta	0,0062	0,1901
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,174	5,41
Määrittysten lukumäärä	5	16
F-laskettu	933	
t-laskettu	1,070	
Vapausasteet	15	

$F_{\text{taulukko}} = 4,62$  (95 %:n luottamustaso, 1-suuntainen, vapausasteet ovat 16 ja 5)

$F_{\text{laskettu}} > F_{\text{taulukko}} \rightarrow$  mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla. Keskihajonnoissa ilmenneen eron perusteella vapausasteiden laskemiseen käytettiin kaavaa 10 ja t:n arvon laskemiseen käytettiin kaavaa 11.

$t_{\text{taulukko}} = 2,131$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 15)

$t_{\text{laskettu}} < t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa ei tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu t:n arvo on pienempi kuin taulukkoarvo, tuloksissa ei ole tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla verrattuna muiden laboratorioden saamiin tuloksiin.

Taulukko 26. Magruder #201211 näytteen rikkipitoisuuden määrittämisen t-testin tulokset.

	Pt 265,945 nm m (%)	Magruder m (%)
Keskiarvo	4,755	5,047
Keskihajonta SD	0,0346	0,6283
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,727	12,45
Määrittysten lukumäärä	5	16
F-laskettu	330	
t-laskettu	1,850	
Vapausasteet	15	

$F_{\text{taulukko}} = 4,62$  (95 %:n luottamustaso, 1-suuntainen, vapausasteet ovat 16 ja 5)

$F_{\text{laskettu}} > F_{\text{taulukko}} \rightarrow$  mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu F:n arvo on suurempi kuin taulukkoarvo, mittausten keskihajontojen välillä on eroa 95 %:n luottamustasolla. Keskihajonnoissa ilmenneen eron perusteella vapausasteiden laskemiseen käytettiin kaavaa 10 ja t:n arvon laskemiseen käytettiin kaavaa 11.

$t_{\text{taulukko}} = 2,131$  (95 %:n luottamustaso, 2-suuntainen, vapausaste 15)

$t_{\text{laskettu}} < t_{\text{taulukko}} \rightarrow$  Tuloksissa ei tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla.

Koska laskettu t:n arvo on pienempi kuin taulukkoarvo, tuloksissa ei ole tilastollisesti eroa 95 %:n luottamustasolla verrattuna muiden laboratorioden saamiin tuloksiin.

Kaikkien analyyttien kohdalla havaitaan, ettei sisäisen standardin menetelmällä saaduissa tuloksissa ole eroa muiden laboratorioden tuloksiin verrattuna. Tämä osoittaa sisäisen standardin menetelmän toimivuuden. Tässä työssä tehtiin 5 rinnakkaista mitausta, joten luotettavampaan tulokseen vaaditaan lisää mittaustuloksia. Magruder-näytteistä analysoitiin ulkoisen kalibroinnin menetelmällä myös ne analyytit, joille ei löytynyt sisäistä standardia. Ulkoisen kalibroinnin menetelmällä saaduissa tuloksissa ei myöskään havaittu eroa Magruder-ohjelman eri laboratorioden saamiin tuloksiin.

#### 4.5 Yhteenveto ja jatkotoimenpide-ehdotukset

Tulosten perusteella voidaan todeta sisäisen standardin käytön parantavan toistettavuutta huomattavasti, kun tuloksia verrattiin ulkoisen kalibroinnin menetelmällä saatuihin tuloksiin. Valvontanäytteille tehtiin monia testejä ja jokainen sisäisen standardin vaihtoehto kokeiltiin kunkin mitattavan alkuaineen kohdalla. Sisäisen standardin oli toimittava sekä lannoite-QC:lle että kaupalliselle-QC:lle. Lopulta oli kuitenkin todettava, ettei sisäisen standardin avulla päästy tilanteeseen, jossa jokaiselle mitattavalle alkuaineelle löytyisi toimiva sisäinen standardi.

Testien aikana löydettiin kuitenkin sopivat sisäiset standardit kalsiumin, kuparin, natriumin ja rikin analysointiin. Kyseisten analyyttien pitoisuus mitattiin lannoitenäytteistä sekä sisäisen että ulkoisen standardin menetelmällä ja saatujen tulosten välistä eroa verrattiin parittaisen t-testin avulla. Testien perusteella sisäisen standardin menetelmällä tulokset erosivat ulkoisen kalibroinnin menetelmästä 95 %:n luottamustasolla. Valvontanäytteiden tulosten toistettavuus ja oikeellisuus parantuivat sisäisen standardin kanssa, ja kun parittaisen t-testin tulosta verrataan valvontanäytteiden tuloksiin, niin tällöin menetelmien tilastollinen ero ei ollut merkittävä.

On erittäin positiivista, että platina osoittautui toimivaksi sisäiseksi standardiksi yhdelle vaikeimmista määritettävistä analyyteistä eli rikille. Kirkbright *et al.* (1972) totesivat rikin emissioaallonpituuden olevan hankala mitata, koska signaali mitataan aallonpituusalueen alaosasta (180 nm) ja alueella epäpuhtautena vaikuttava happikaasu aiheuttaa häiriötä mittauksiin. He kuitenkin totesivat määritysten jälkeen, että häiriö saadaan

kompensoitua typpikaasuhuuhtelulla. Nykyaikaisissa laitteissa tämä on myös huomioitu. (Kirkbright *et al.*, 1972.)

Taulukkoon 27 on koottu yhteenveto kaikista mitattavista analyyteistä. Taulukossa on esitetty toimiva sisäinen standardi kalsiumin-, kuparin-, natriumin- ja rikinmääritykseen ja niitä vastaavat ulkoisen kalibroinnin menetelmällä saadut valvontanäytteiden tulokset. Suhteellisen keskihajonnan perusteella on havaittavissa eroa mittausten toistettavuudessa, kun sisäinen standardi on käytössä. Niille alkuaineille, joille ei löytynyt sopivaa sisäistä standardia, on esitetty ulkoisen kalibroinnin menetelmällä saatu oikeellisin tulos.

Taulukko 27. Tulosten yhteenvetotaulukko.

	Lannoite-QC 1 saanto (%)	Lannoite-QC 1 RSD (%)	Lannoite-QC 2 saanto (%)	Lannoite-QC 2 RSD (%)	Kaupallinen-QC saanto (%)	Kaupallinen-QC RSD (%)
<b>Boori</b>						
Ilman IS	98,6	3,49			99,9	3,47
<b>Kalsium</b>						
Pt 214,423 nm			98,5	1,32	98,5	1,61
Ilman IS			97,5	4,49	97,1	4,66
<b>Kupari</b>						
Pt 265,945 nm	101,1	2,19			98,0	1,85
Ilman IS	93,7	6,11			93,1	6,22
<b>Magnesium</b>						
Ilman IS	101,5	3,52	102,7	4,24	99,8	4,10
<b>Rauta</b>						
Ilman IS	98,9	4,35			99,2	3,74
<b>Mangaani</b>						
Ilman IS	98,4	4,92			95,4	5,35
<b>Molybdeeni</b>						
Ilman IS	99,8	4,97			98,0	4,44
<b>Natrium</b>						
In 451,131 nm	103,3	2,25			96,1	0,86
Ilman IS	98,4	3,64			98,3	3,85
<b>Rikki</b>						
Pt 265,945 nm			103,5	3,68	102,1	3,20
Ilman IS			98,7	6,43	96,9	6,20
<b>Sinkki</b>						
Ilman IS	102,5	4,03			104,5	3,70

Sisäisen standardin saannon havaittiin pysyvän aavistuksen stabiilimpana laitteen huoltotoimenpiteiden jälkeen. Sisäisen standardin saannot pysyivät atomiviivoilla ja radiaalisella mittaustavalla mitattaessa paremmalla tasolla, kun taas ioniviivoilla ja aksiaalisella mittaustavalla esiintyi enemmän sisäisen standardin saantojen vaihtelua. Saantojen parantamista testattiin tekemällä lisälaimennoksia kalibroitiluuoksesta ja valvontanäytteistä, mutta valvontanäytteiden analyttikohtaisissa saannoissa ei havaittu tulosten kanalta ratkaisevaa parannusta. Vaikka lopulta saantojen merkittävää pienenemistä esiintyikin vähäisissä määrin, saatiin sisäisen standardin menetelmää käyttäen parempia

analyttikohtaisia saantoja. Tämän havainnon vuoksi menetelmää voidaan jatkossa käyttää.

Valvontanäytemittauksissa käytettiin kahta eri pitoisuuksilla olevaa lannoite-QC:tä, joissa on eri pitoisuudet määritettäviä alkuaineita. Näin toimittiin, koska myös näytteissä on eri määrät analyyttejä. Esimerkiksi magnesiumia esiintyy näytteissä laajalla kalibrointialueella sekä suurina että pieninä pitoisuuksina, minkä vuoksi valvontanäytteitäkin on kaksi. Magnesiumin valvontanäytteiden kaksi eri pitoisuutta osoittivat, ettei sisäinen standardi kuitenkaan toimi välttämättä kaikilla pitoisuuksilla samalla tavalla. Tämän havainnon vuoksi olisi jatkossa syytä määrittää valvontanäytteiden analyttipitoisuuksia myös eri pitoisuusalueilla ja testata käyttäytykö sisäinen standardi samalla tavalla.

Magruder-pätevyysohjelman näytteiden analyyseillä pystytään myös osoittamaan menetelmän toimivuutta. Tehtyjen t-testien perusteella eroa muiden laboratorioiden tuloksiin ei havaittu 95 %:n luottamustasolla. Vertailumateriaali valittiin siten, että mitatut tulokset olivat saatu samalla mittausmenetelmällä eli ICP-OES:lla. Tämä valinta tehtiin sen vuoksi, että tulokset ja verrattavat menetelmät olisivat mahdollisimman oikeellisia eikä mahdollisia virhelähteitä olisi niin paljoa. Magruder-näytteiden analyysitulokset on määritetty myös titrimetrisesti, gravimetrisesti, spektrofotometrisesti ja atomiabsorptiospektrofotometrisesti pätevyysohjelmaan osallistuneiden laboratorioiden mukaan.

### **Jatkotoimenpide-ehdotukset**

Opinnäytetyön aikana tehdyissä testeissä sisäinen standardi lisättiin jokaiseen kalibrointiliuokseen, valvontanäytteisiin ja lannoitenäytteisiin manuaalisesti. Manuaalinen lisääminen tuo lisää työtä etenkin lannoitenäytteiden analysoinnissa. Tämä johtuu siitä, että sisäisen standardin lisääminen vaatii aina liuoksen laimentamisen, vaikka ulkoisen standardin menetelmässä laimennus ei olisi tarpeen. Jotta työ saadaan pidettyä tehokkaana menetelmän laadusta tinkimättä, voisi erillisen sisäisen standardin näytelinjan käyttäminen olla hyvä vaihtoehto. Sisäinen standardiliuos liitettäisiin t-haaralla näytelinjaan, jolloin jokainen mitattava näyte sisältää saman määrän sisäistä standardia. Laitteen toimittajalla on olemassa Internal standard -paketteja, joiden käyttöä olisi hyvä pohtia. Scheffler ja Pozebon (2013) perustelivat t-haaran käyttöä samoista syistä ja totesivat sen vähentävän myös kontaminaatoriskiä. Myös Kane ja Hall (2006) suosittelivat sisäisen standardin lisäämistä t-haaran avulla toteuttaessaan yhteistutkimusta lannoitteiden analysoinneissa eri laboratorioiden kanssa.



Kalsium, kupari ja natrium ovat harvemmin analysoitavat alkuaineet lannoitteista, joten niissä käytettävää sisäistä standardia on hyvä harkita myös kustannustehokkuuden kannalta. Platina osoittautui kalsiumille, kuparille ja rikille toimivaksi sisäiseksi standardiksi ja rikkiä analysoidaan useasti, joten kalsiumin ja kuparin analysoinnissa saman sisäisen standardin liuoksen käyttö olisi perusteltua. Indium toimi natriumanalyysin sisäisenä standardina, mutta natriumia mitataan harvemmin, joten kustannustehokkuuden kannalta natriumin kohdalla on tehtävä päätös, käytetäänkö sisäistä standardia.

Testeissä havaittiin, että opinnäytetyössä tutkitut sisäiset standardit eivät toimi kaikkien analyttien kohdalla. Jatkossa kannattaa kokeilla vismutin käyttöä sisäisenä standardina, sillä se vaikutti kirjallisuuden perusteella toimivalta vaihtoehdolta. Esimerkiksi Bechlin *et al.* (2014) osoittivat sen olevan toimiva sisäinen standardi lyijyn määrittämisessä lannoitteista.

Kanen ja Hall:n (2006) toteuttamassa yhteistyötutkimuksessa näytteisiin lisättiin cesiumia vähentämään ionisaatioefektin häiriövaikutusta. Myös Hoobin ja Vanclay (2011) käyttivät cesiumia yhdessä sisäisen standardin kanssa. Van Bussel *et al.* (2010) suosittelivat, että jokaisella standardilla olisi sama ionisaatioefekti-taso, joten sen vuoksi cesiumin käyttö ionisaatiopuskurina olisi hyvä tapa kompensoida ionisaatioefektin vaikutusta. Näiden tutkimusten perusteella cesiumin käyttöä ionisaatiopuskurina voisi kokeilla sisäisen standardin kanssa.

Mikäli kaikille mitattaville analyyteille ei löydy sisäistä standardia, eräs vaihtoehto voisi olla CAIS-tekniikan testaaminen (common analyte internal standardization). Kyseessä on analyytin sisäinen standardointi. Al-ammam ja Barnes (1998) kehittivät tekniikan alun perin korjaamaan signaalin vaeltamista, mutta saivatkin sen avulla lupaavia tuloksia myös matriisivaikutusten vähentämiseksi. Tekniikka perustuu saman analyytin kahden eri emissioaallonpituuden mittaamiseen samanaikaisesti, jolloin toista aallonpituutta käytetään pitoisuuden määrittämiseen ja toista aallonpituutta matriisivaikutuksen korjaamiseen. (Al-ammam & Barnes, 1998.)

## 5 LOPPUPÄÄTELMÄT

Työn tavoitteena oli korjata ICP-mittauksissa havaittuja matriisihäiriöitä sisäisen standardoinnin avulla ja sitä kautta parantaa mittausten toistettavuutta. Lannoitteista määritetään sivu- ja hivenravinteet, joista kaikille oli tarkoitus löytää sopiva sisäinen standardi. Sisäisen standardin löytäminen vaati eri vaihtoehtojen testaamista erikseen kaikille analyyteille. Menetelmäkehitys vaati useita alustavia mittauksia ja toiminnan muutoksia, joten tavoitteena olleet määritykset varsinaisista lannoitenäytteistä jäivät vähäiseksi. Työssä keskityttiin pääasiassa valvontanäytteiden analysointiin.

Sisäisen standardin valinta osoittautuikin haastavaksi, sillä sisäistä standardia valitessa oli huomioitava sisäisen standardin jo olemassa oleva pitoisuus näytteessä, analyytin ja sisäisen standardin ionisaatioenergiat, valitun sisäisen standardin toistettavuus ja intensiteetit, mittaustavat (aksiaalinen vai radiaalinen) ja mittaumuodot (ioni- vai atomiviiva). Yleisesti ottaen ioniviivoilla mitattaessa vaihtoehtoja sisäiseksi standardiksi oli enemmän kuin atomiviivoilla mitattaessa, minkä vuoksi osalla analyyteistä oli myös enemmän vaihtoehtoja. Sisäisen standardin valinnan haastavuus ja testien laajuus ilmenivät myös monissa kirjallisuuslähteistä. Esimerkiksi Barros *et al.* (2019) olivat havainneet samoja haasteita ja totesivat sisäisen standardin valinnan olevan vaikeaa ottaen huomioon kaikki sisäiselle standardille asetetut vaatimukset.

Sisäisen standardin läsnä ollessa analyyttien saannoissa ja toistettavuudessa havaittiin selkeä parannus. Tälle löytyi myös näyttöä useista tutkimuksista, esimerkiksi Harville & Marcus (1993) totesivat sisäisen standardin parantavan toistettavuutta jopa 50 prosentin verran. Myös Bechlin *et al.* (2014; 2015) osoittivat tutkimuksissaan toistettavuuden ollen selkeästi parempi verrattuna tuloksiin ilman sisäistä standardia ja Ferreira *et al.* (2008) totesivat sisäisen standardin tuottavan tarkempia tuloksia sekä paremman analyyttisen suorituskyvyn.

Sisäisen standardin menetelmällä tehdyistä mittauksista saatiin kuitenkin lopulta dataa ja näyttöä siitä, että kalsiumin-, kuparin-, natriumin- ja rikinmääritykseen löytyivät toimivat sisäiset standardit. Magruder-pätevyysohjelman vertailunäytteiden analysointi osoitti myös sisäisen standardin käytön toimivuuden.

Oppimiskokemuksen kannalta laajan, monipuolisen ja haastavan työn tekeminen oli erittäin hyvä asia antaen erittäin arvokasta käytännön kokemusta menetelmän kehityksestä ja siihen liittyvistä haasteista.

Lopuksi haluan lausua kiitokset Yara Suomen Uudenkaupungin laboratoriolle mielenkiintoisesta Opinnäytetyön aiheesta ja opinnäytetyöni ohjaajille Esa-Pekka Mattilalle ja Hanna Hänniselle työni ohjaamisesta. Kiitos myös puolisololleni, muille perheenjäsenilleni, ystäväilleni ja työkavereille koko opiskelujeni aikana saamastani tuesta ja tsempeistä.

## LÄHTEET

- Agilent Technologies. (2016). Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) Application eHandbook. *e-kirja*. <https://www.agilent.com/en/products/mp-aes>
- Al-ammam, A. S., & Barnes, R. M. (1998). Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(11), 1583–1593. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00190-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00190-6)
- Amoore, J. E., Parsons, D. S., & Werkheiser, W. C. (1957). A Lithium Internal-Standard Flame Photometer. *The Biochemical journal*, 69(2), 236–238. <https://doi.org/10.1042/bj0690236>
- Baloyi, J. N. (2006). Spectral interferences in ICP-OES. *Mining and Metallurgy*, 1–5. <https://www.saimm.co.za/Conferences/AnalyticalChallenges/06-Baloyi.pdf>
- Barnard, T. W., Crockett, M. I., Ivaldi, J. C., & Lundberg, P. L. (1993). Design and Evaluation of an Echelle Grating Optical System for ICP-OES. *Analytical Chemistry*, 65(9), 1225–1230. <https://doi.org/10.1021/ac00057a020>
- Barnard, T. W., Crockett, M. I., Ivaldi, J. C., Lundberg, P. L., Yates, D. A., Levine, P. A., & Sauer, D. J. (1993). Solid-State Detector for ICP-OES. *Analytical Chemistry*, 65(9), 1231–1239. <https://doi.org/10.1021/ac00057a021>
- Barnett, W. B., Fassel, V. A., & Kniseley, R. N. (1968). Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy \*. Teoksessa *Spectrochimica Acta* (Vsk. 23). Pergamon Press. Printed in Northern Ireland.
- Barros, A. I., Pinheiro, F. C., & Nóbrega, J. A. (2019). Calibration strategies to correct for matrix effects in direct analysis of urine by ICP OES: Internal standardization and multi-energy calibration. *Analytical Methods*, 11(27), 3401–3409. <https://doi.org/10.1039/c9ay00907h>
- Bechlin, M. A., Ferreira, E. C., Neto, J. A. G., Ramos, J. C., & Borges, D. L. G. (2015). Contributions on the use of Bismuth as internal standard for lead determinations using icp-based techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9), 1879–1886. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150165>
- Bechlin, M. A., Fortunato, F. M., Ferreira, E. C., Neto, J. A. G., Nóbrega, J. A., Donati, G. L., & Jones, B. T. (2014). Bismuth as a general internal standard for lead in atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 831, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.002>
- Boss, C. B., & Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* (3rd p.). Perkin Elmer. [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE\\_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf)
- Broekaert, J. A. C. (2002). *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* (1. p.). Saksa: Wiley-Vch.
- CEM. (2021). *MARS 6 Method Note Compendium*. Viitattu 17.1.2021. <https://cem.com/mars-6-method-note-compendium>
- Chiweshe, T. T., Purcell, W., & Venter, J. A. (2016). Evaluation of different internal standards for precious metals quantification. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 30(1), 55–70. <https://doi.org/10.4314/bcse.v30i1.5>

- Correia, P. R. M., Oliveira, P. V., Neto, J. A. G., & Nóbrega, J. A. (2004). Silver as internal standard for simultaneous determination of Cd and Pb in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7), 917–922. <https://doi.org/10.1039/b400519h>
- De Souza, R. M., Leocádio, L. G., & Da Silveira, C. L. P. (2008). ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical Letters*, 41(9), 1615–1622. <https://doi.org/10.1080/00032710802122248>
- Ferreira, S. L. C., Da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., Matos, G. D., De Santana, F. A., Korn, M. G. A., & Costa, A. C. S. (2008). Evaluation and application of the internal standard technique for the direct determination of copper in fruit juices employing fast sequential flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 41(9), 1571–1578. <https://doi.org/10.1080/00032710802122123>
- Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., & Banji, D. D. (2013). Inductively Coupled Plasma: Optical Emission Spectroscopy. *Asian journal of pharmaceuticals*, 3(1), 24–33. <https://doi.org/10.1021/ac60349a023>
- Han, K. N. (2020). Characteristics of precipitation of rare earth elements with various precipitants. *Minerals*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/min10020178>
- Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M., & Pohjakallio, M. (2018). *Tekniikan kemia* (14. p.). Helsinki: Edita.
- Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis* (8. p.). New York: Freeman.
- Harville, T. R., & Marcus, R. K. (1993). Line Selection and Evaluation of Radio Frequency Glow Discharge Atomic Emission Spectrometry for the Analysis of Copper and Aluminum Alloys. *Analytical Chemistry*, 65(24), 3636–3643. <https://doi.org/10.1021/ac00072a017>
- Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S., & Kärhä, P. (2011). *Laadukkaan mittaamisen perusteet* (J4/2011). Espoo: Metrologian neuvottelukunta (MIKES).
- Hoenig, M., & De Kersabiec, A. M. (1996). Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: Present status. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 51(11), 1297–1307. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01507-8](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01507-8)
- Hoobin, D., & Vanclay, E. (2011). *Ultra-fast ICP-OES determinations of soil and plant material using next generation sample introduction technology*.
- Hosmed. (2014). *iCAP Käyttöohje. Versio 9.4 v3*.
- Hou, X., Amais, R. . S., Jones, B. . T., & Donalti, G. . L. (2008). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Atomic Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.A5110.PUB2>
- Jaarinen, S., & Niiranen, J. (2005). *Laboratorion analyysitekniikka* (5. p.). Helsinki: Edita.
- Jones, W. B., Donati, G. L., Calloway, C. P., & Jones, B. T. (2015). Standard dilution analysis. *Analytical Chemistry*, 87(4), 2321–2327. <https://doi.org/10.1021/ac504152x>
- Kane, P. F., & Hall, W. L. (2006). Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel, and Selenium in Fertilizers by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Detection: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 89(6), 1447–1466.
- Kauppalehti. (2021). *Yara Suomi Oy taloustiedot*. Almamedia. Viitattu 17.1.2021.

<https://www.kauppalehti.fi/yritykset/yritys/yara+suomi+oy/0948865-5>

- Kirkbright, G. F., Ward, A. F., & West, T. S. (1972). The determination of sulphur and phosphorus by atomic emission spectrometry with an induction-coupled high-frequency plasma source. *Analytica Chimica Acta*, 62(2), 241–251. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(72\)80030-8](https://doi.org/10.1016/0003-2670(72)80030-8)
- Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., & Team., N. A. (2020). *NIST Atomic Spectra Data-base (ver. 5.8)*. <https://physics.nist.gov/asd>
- Lajunen, L. H. J., & Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission* (2. p.). Royal Society of Chemistry. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/turkuamk-ebooks/detail.action?docID=1186095>
- LibreTexts. (2019). *Limiting Reactant, Theoretical Yield, and Percent Yield from Initial Masses of Reactants - Chemistry LibreTexts*. Viitattu 21.2.2021. <https://bit.ly/3dxOF7E>
- Marucco, A., Marcolli, C., & Magarini, R. (1999). ICP-OES analysis of gold alloys using yttrium or indium as internal standard. *Atomic Spectroscopy*, 20(4), 134–141.
- Mester, Z., & Sturgeon, R. E. (2003). *Sample Preparation for Trace Element Analysis* (41. p.). Elsevier B.V. <http://bot.fi/3imf>
- Mokgalaka, N. S., Mccrindle, R. I., Botha, B. M., & Marjanovic, L. (2002). Internal Standard Method for the Determination of Au and some Platinum Group Metals Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *South African Journal of Chemistry*, 55, 72–86.
- Moore, G. L. (1985). *Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma*. [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/18/026/18026298.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/18/026/18026298.pdf)
- Morrison, J. G., White, P., Mcdougall, S., Firth, J. W., Woolfrey, S. G., Graham, M. A., & Greenslade, D. (2000). Validation of a highly sensitive ICP-MS method for the determination of platinum in biofluids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 24, 1–10.
- Mutic, J., Manojlovic, D., Kovacevic, R., Trifunovic, J., Amaizah, N. R., & Ignjatovic, L. (2011). Feasibility of the internal standardization in direct determination of arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 98(1), 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.10.004>
- Nölte, J. (2003). *ICP Emission Spectrometry* (1. p.). Saksa: Wiley-Vch.
- PerkinElmer. (2021). *Burgener T2100 PTFE Nebulizer*. Viitattu 9.2.2021. <https://www.perkinelmer.com/fi/product/t2100-nebulizer-0-5-to-3-0-ml-min-n0777033>
- Pinheiro, F. C., Babos, D. V., Barros, A. I., Pereira-Filho, E. R., & Nóbrega, J. A. (2019). Microwave-assisted digestion using dilute nitric acid solution and investigation of calibration strategies for determination of As, Cd, Hg and Pb in dietary supplements using ICP-MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 174, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.06.018>
- Qi, L., Zhou, M. F., & Wang, C. Y. (2004). Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(10), 1335–1339. <https://doi.org/10.1039/b400742e>
- Scheffler, G. L., & Pozebon, D. (2013). Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation. *Analytical Methods*, 5(17), 4371–4377. <https://doi.org/10.1039/c3ay40723c>

- Sirén, H., Perämäki, P., & Laiho, J. (2009). *Esikäsittelyn käsikirja* (1. p.). Ylöjärvi: Kemian kustannus Oy.
- Suomi, J. (2009). *Kemiallisen näytteen esikäsittely* (1. p.). Keuruu: Otavan kirjapaino Oy.
- Thompson, M., & Ellison, S. L. R. (2005). A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, 10(3), 82–97. <https://doi.org/10.1007/s00769-004-0871-5>
- Trevizan, L. C., & Nóbrega, J. A. (2007). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: An overview of applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(4), 678–690. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000400003>
- Van Bussel, W., Kerkhof, F., Van Kessel, T., Lamers, H., Nous, D., Verdonk, H., Verhoeven, B., Boer, N., & Toonen, H. (2010). Accurate determination of titanium as titanium dioxide for limited sample size digestibility studies of feed and food matrices by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with real-time simultaneous internal standardization. *Atomic Spectroscopy*, 31(3), 81–88.
- Wang, G., Xing, F., Wei, M., & You, Z. (2017). Rapid optimization method of the strong stray light elimination for extremely weak light signal detection. *Optics Express*, 25(21). <https://doi.org/10.1364/oe.25.026175>
- Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., & Saito, I. (2004). Microwave digestion with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 514(1), 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.040>
- Yara. (2020). *Uudenkaupungin tehtaat*. Viitattu 11.10.2020. <https://www.yara.fi/tietoa-yarasta/yara-suomi/toimipaikat/uusikaupunki/tehtaat/>
- Yara. (2021). *Ravinteet*. Viitattu 10.1.2021. <https://www.yara.fi/lannoitus/ravinteet/>
- Yara International ASA. (2017). *Implementing continuous improvement at Yara's production plants*. Viitattu 12.2.2021. <https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2017/implementing-continuous-improvement-at-yaras-production-plants/>

## Sisäisten standardien standardiliuokset

Standardi	mg/l	Valmistaja
Beryllium	10 000	AccuStandard
Indium	10 000	AccuStandard
Koboltti	10 000	Merck KGaA
Platina	10 028 ± 20	Sigma-Aldrich
Zirkonium	10 000	Merck KGaA



## Berylliumin ja indiumin toistettavuusmittausten tulokset

Beryllium 313,042 nm aksiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	2 102 148	4 163 973
2	2 126 226	4 164 292
3	2 114 237	4 201 790
4	2 076 424	4 159 941
5	2 098 029	4 180 128
6	2 080 736	4 169 166
7	2 114 584	4 150 765
8	2 105 552	4 158 338
9	2 095 801	4 160 788
10	2 084 291	4 199 311
Keskiarvo (mg/l)	2 099 803	4 170 849
Keskihajonta (mg/l)	16 102	17 406
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,77	0,42

Beryllium 313,107 nm aksiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	1 100 620	2 197 212
2	1 112 741	2 216 846
3	1 106 751	2 194 650
4	1 087 070	2 205 112
5	1 097 799	2 199 449
6	1 088 921	2 188 935
7	1 107 138	2 192 936
8	1 102 108	2 194 432
9	1 096 847	2 214 769
10	1 090 682	2 197 181
Keskiarvo (mg/l)	1 099 068	2 200 152
Keskihajonta (mg/l)	8 476	9 284
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,77	0,42

Beryllium 234,861 nm aksiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	454 640	911 853
2	461 071	911 990
3	459 158	919 307
4	450 938	911 574
5	455 271	917 880
6	450 228	914 113
7	459 056	911 777
8	456 494	913 537
9	454 697	913 601
10	452 130	922 187
Keskiarvo (mg/l)	455 368	914 782
Keskihajonta (mg/l)	3 640	3 712
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,80	0,41

Beryllium 313,042 nm radiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	527 572	1 066 568
2	531 186	1 060 256
3	525 329	1 077 782
4	521 632	1 071 383
5	524 045	1 062 890
6	521 753	1 057 763
7	525 540	1 058 771
8	529 982	1 063 591
9	522 753	1 062 297
10	521 429	1 066 509
Keskiarvo (mg/l)	525 122	1 064 781
Keskihajonta (mg/l)	3 505	6 108
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,67	0,57

Beryllium 313,107 nm radiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	276 693	558 443
2	278 379	555 049
3	275 401	564 375
4	273 321	560 716
5	274 769	556 127
6	273 723	553 872
7	275 762	554 172
8	277 913	556 529
9	274 072	555 770
10	273 188	558 428
Keskiarvo (mg/l)	275 322	557 348
Keskihajonta (mg/l)	1 860	3 252
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,68	0,58

Beryllium 234,861 nm radiaalinen		
	0,5 mg/l	1,0 mg/l
1	128 446	257 430
2	129 302	256 337
3	128 044	259 568
4	127 426	258 493
5	127 898	257 670
6	127 042	255 699
7	128 072	256 619
8	128 993	257 258
9	127 546	256 847
10	127 216	258 025
Keskiarvo (mg/l)	127 998	257 395
Keskihajonta (mg/l)	743	1 122
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,58	0,44

Indium 230,606 nm aksiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	93 651	130 497	187 164
2	93 500	130 052	187 360
3	93 780	130 397	185 378
4	93 286	131 170	186 851
5	93 503	130 222	185 952
6	94 142	131 302	187 474
7	93 636	131 336	187 351
8	93 586	131 548	187 317
9	93 744	131 270	187 960
10	93 434	130 388	187 487
Keskiarvo (mg/l)	93 626	130 818	187 029
Keskihajonta (mg/l)	233	555	782
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,25	0,42	0,42

Indium 303,936 nm aksiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	66 135	92 088	132 492
2	66 058	91 858	132 321
3	66 252	91 948	130 838
4	65 945	92 813	132 225
5	65 920	92 109	131 089
6	66 477	92 806	132 307
7	66 065	92 540	132 310
8	65 950	92 965	132 620
9	66 101	92 811	133 002
10	65 739	92 126	132 579
Keskiarvo (mg/l)	66 064	92 406	132 178
Keskihajonta (mg/l)	202	421	681
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,31	0,46	0,51

Indium 451,131 nm aksiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	551 930	799 868	1 132 942
2	552 362	796 998	1 129 414
3	550 980	798 566	1 120 293
4	547 139	804 637	1 128 374
5	567 279	799 063	1 114 971
6	557 606	785 569	1 121 060
7	550 027	805 219	1 128 140
8	551 032	807 606	1 118 430
9	566 929	804 825	1 125 572
10	564 416	800 196	1 136 482
Keskiarvo (mg/l)	555 970	800 254	1 125 568
Keskihajonta (mg/l)	7 557	6 232	6 784
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,36	0,78	0,60

Indium 230,606 nm radiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	14 587	20 374	28 744
2	14 499	20 046	28 891
3	14 488	20 095	28 794
4	14 455	20 318	28 785
5	14 380	20 192	28 556
6	14 506	20 347	28 830
7	14 572	20 330	28 837
8	14 505	20 292	28 857
9	14 486	20 293	28 686
10	14 444	20 289	28 967
Keskiarvo (mg/l)	14 492	20 258	28 795
Keskihajonta (mg/l)	60	110	114
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,41	0,54	0,40

Indium 303,936 nm radiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	12 382	17 228	24 293
2	12 228	16 996	24 442
3	12 229	17 083	24 322
4	12 149	17 269	24 316
5	12 144	17 146	24 164
6	12 306	17 259	24 328
7	12 318	17 201	24 257
8	12 221	17 264	24 399
9	12 298	17 150	24 237
10	12 245	17 162	24 420
Keskiarvo (mg/l)	12 252	17 176	24 318
Keskihajonta (mg/l)	75	88	86
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,61	0,51	0,35

Indium 451,131 nm radiaalinen			
	10 mg/l	14 mg/l	20 mg/l
1	69 625	92 871	129 959
2	69 635	92 775	129 641
3	69 108	93 732	129 129
4	68 505	94 085	128 897
5	68 862	93 366	128 145
6	69 157	93 645	130 000
7	69 586	94 104	130 283
8	69 240	93 845	129 675
9	69 686	93 535	129 500
10	69 039	93 098	130 585
Keskiarvo (mg/l)	69 244	93 506	129 582
Keskihajonta (mg/l)	390	472	713
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,56	0,50	0,55

## Kobolttin, platinan ja zirkoniumin toistettavuusmittausten tulokset

Koboltti 238,892 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	280 324	563 762	1 418 578
2	286 097	565 542	1 431 474
3	281 364	565 011	1 406 549
4	280 809	568 427	1 390 069
5	283 537	565 874	1 420 744
6	281 617	570 850	1 407 546
7	278 615	570 110	1 405 017
8	282 320	570 723	1 416 861
9	282 465	562 571	1 425 293
10	281 161	570 914	1 410 995
Keskiarvo (mg/l)	281 831	567 378	1 413 313
Keskihajonta (mg/l)	2 003	3 192	11 843
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,71	0,56	0,84

Koboltti 228,616 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	254 975	513 028	1 292 349
2	260 058	515 330	1 303 570
3	256 063	514 495	1 281 192
4	255 473	517 403	1 266 454
5	258 105	515 374	1 293 056
6	255 956	519 221	1 280 994
7	253 401	518 752	1 279 504
8	256 563	519 848	1 290 111
9	256 766	512 075	1 298 453
10	255 531	519 789	1 284 633
Keskiarvo (mg/l)	256 289	516 532	1 287 031
Keskihajonta (mg/l)	1 804	2 860	10 721
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,70	0,55	0,83

Koboltti 230,786 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	146 755	293 969	734 955
2	149 591	294 996	740 652
3	147 208	294 783	728 617
4	146 961	296 367	720 040
5	148 457	295 353	735 176
6	147 250	297 246	728 212
7	145 727	297 192	727 311
8	147 597	297 655	733 213
9	147 740	293 537	737 686
10	146 962	297 593	730 340
Keskiarvo (mg/l)	147 425	295 869	731 620
Keskihajonta (mg/l)	1 039	1 539	5 959
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,71	0,52	0,81

Koboltti 238,892 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	45 927	92 182	228 479
2	46 462	91 340	232 118
3	46 036	91 890	227 436
4	46 265	92 394	226 821
5	46 395	91 996	226 913
6	46 144	93 553	226 394
7	46 055	92 789	232 456
8	46 305	92 542	229 199
9	46 193	91 422	231 649
10	45 485	93 051	230 405
Keskiarvo (mg/l)	46 127	92 316	229 187
Keskihajonta (mg/l)	280	700	2 332
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,61	0,76	1,02

Koboltti 228,616 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	39 244	78 848	195 710
2	39 730	78 077	198 830
3	39 335	78 637	194 702
4	39 564	78 901	194 055
5	39 508	78 670	194 272
6	39 353	79 996	193 834
7	39 359	79 358	199 094
8	39 453	79 222	196 417
9	39 367	77 996	198 653
10	38 903	79 536	197 538
Keskiarvo (mg/l)	39 382	78 924	196 311
Keskihajonta (mg/l)	218	626	2 093
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,55	0,79	1,07

Koboltti 230,786 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	22 969	46 178	119 413
2	23 268	45 716	121 527
3	23 079	45 978	118 766
4	23 241	46 203	118 980
5	23 198	46 024	117 890
6	23 053	46 910	118 229
7	23 054	46 481	120 702
8	23 183	46 421	119 433
9	23 088	45 718	121 485
10	22 776	46 570	120 439
Keskiarvo (mg/l)	23 091	46 220	119 686
Keskihajonta (mg/l)	145	382	1 293
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,63	0,83	1,08

<b>Koboltti 236,380 nm aksiaalinen</b>			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	137 029	275 012	687 416
2	139 922	275 951	693 657
3	137 629	275 447	681 512
4	137 328	276 957	673 674
5	138 790	275 790	688 453
6	137 827	278 223	681 575
7	136 416	277 890	680 511
8	138 252	278 180	686 241
9	138 207	274 437	690 292
10	137 549	278 579	683 365
Keskiarvo (mg/l)	137 895	276 647	684 669
Keskihajonta (mg/l)	977	1 506	5 736
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,71	0,54	0,84

<b>Koboltti 236,380 nm radiaalinen</b>			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	22 555	45 168	116 379
2	22 817	44 610	118 314
3	22 552	44 949	115 841
4	22 602	45 208	116 051
5	22 756	45 001	115 020
6	22 571	45 762	115 368
7	22 554	45 399	117 578
8	22 682	45 279	116 401
9	22 619	44 592	118 360
10	22 259	45 491	117 245
Keskiarvo (mg/l)	22 597	45 146	116 656
Keskihajonta (mg/l)	150	371	1 172
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,66	0,82	1,00

<b>Koboltti 231,160 nm aksiaalinen</b>			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	54 277	108 533	269 413
2	55 446	108 886	271 817
3	54 493	108 674	266 747
4	54 314	109 444	263 949
5	54 767	108 914	269 908
6	54 523	109 709	266 948
7	53 928	109 574	266 586
8	54 613	109 775	268 858
9	54 640	108 394	270 209
10	54 378	109 824	267 567
Keskiarvo (mg/l)	54 538	109 173	268 200
Keskihajonta (mg/l)	396	550	2 278
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,73	0,50	0,85

<b>Koboltti 231,160 nm radiaalinen</b>			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	9 837	18 480	46 423
2	9 334	18 294	47 155
3	9 243	18 432	46 147
4	9 330	18 479	46 218
5	9 306	18 422	45 917
6	9 262	18 777	45 980
7	9 258	18 579	46 955
8	9 266	18 575	46 424
9	9 236	18 294	47 358
10	9 139	18 662	46 694
Keskiarvo (mg/l)	9 321	18 499	46 527
Keskihajonta (mg/l)	189	153	498
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,03	0,83	1,07

Platina 265,945 nm aksiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	189 451	267 248
2	191 993	270 145
3	191 811	269 356
4	191 327	269 474
5	192 551	270 202
6	191 872	270 230
7	191 507	269 293
8	192 854	269 598
9	191 818	272 161
10	191 960	270 848
Keskiarvo (mg/l)	191 714	269 855
Keskihajonta (mg/l)	913	1 257
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,48	0,47

Platina 214,423 nm aksiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	287 000	405 152
2	290 055	408 292
3	289 721	407 026
4	288 677	406 359
5	290 037	408 375
6	289 341	408 600
7	289 059	406 014
8	290 804	407 544
9	289 130	411 030
10	289 865	409 419
Keskiarvo (mg/l)	289 369	407 781
Keskihajonta (mg/l)	1 032	1 739
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,36	0,43

Platina 299,797 nm aksiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	75 904	107 232
2	76 858	108 434
3	76 889	108 051
4	76 712	108 184
5	77 122	108 633
6	77 051	108 568
7	76 771	108 221
8	77 237	108 325
9	76 932	109 197
10	76 961	108 804
Keskiarvo (mg/l)	76 844	108 365
Keskihajonta (mg/l)	366	521
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,48	0,48

Platina 204,937 nm aksiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	29 468	42 254
2	29 686	42 612
3	29 700	42 481
4	29 558	42 335
5	29 681	42 528
6	29 618	42 640
7	29 574	42 336
8	29 794	42 494
9	29 578	42 827
10	29 676	42 711
Keskiarvo (mg/l)	29 633	42 522
Keskihajonta (mg/l)	92	181
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,31	0,43

Platina 265,945 nm radiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	28 900	41 288
2	29 229	41 590
3	28 792	41 657
4	29 099	41 556
5	29 138	42 058
6	29 168	43 053
7	29 121	41 866
8	29 214	43 065
9	29 260	42 197
10	29 208	43 053
Keskiarvo (mg/l)	29 113	42 138
Keskihajonta (mg/l)	152	684
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,52	1,62

Platina 214,423 nm radiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	44 370	63 565
2	44 760	63 663
3	44 556	64 103
4	44 532	63 764
5	44 337	64 606
6	44 731	63 715
7	44 619	64 274
8	44 901	63 802
9	44 707	64 724
10	44 669	64 412
Keskiarvo (mg/l)	44 618	64 063
Keskihajonta (mg/l)	175	420
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,39	0,66

Platina 299,797 nm radiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	11 243	15 773
2	11 275	15 924
3	11 229	15 942
4	11 241	15 933
5	11 264	16 106
6	11 181	16 359
7	11 211	16 024
8	11 242	16 353
9	11 229	16 130
10	11 230	16 324
Keskiarvo (mg/l)	11 235	16 067
Keskihajonta (mg/l)	26	205
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,23	1,27

Platina 204,937 nm radiaalinen		
	14 mg/l	20 mg/l
1	4 677	6 965
2	4 705	6 960
3	4 672	6 995
4	4 710	6 989
5	4 670	6 983
6	4 666	6 804
7	4 711	7 011
8	4 734	6 827
9	4 692	7 014
10	4 683	6 820
Keskiarvo (mg/l)	4 692	6 937
Keskihajonta (mg/l)	22	84
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,48	1,22

Zirkonium 343,823 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	1 206 458	2 469 754	6 011 595
2	1 229 716	2 478 236	6 112 984
3	1 211 815	2 474 591	6 000 956
4	1 207 926	2 487 789	5 977 887
5	1 220 990	2 480 022	5 989 439
6	1 212 729	2 501 841	6 021 683
7	1 199 073	2 494 887	6 029 102
8	1 216 386	2 500 453	6 007 366
9	1 216 533	2 465 688	6 081 337
10	1 209 792	2 501 529	6 025 042
Keskiarvo (mg/l)	1 213 142	2 485 479	6 025 739
Keskihajonta (mg/l)	8 441	13 675	41 487
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,70	0,55	0,69

Zirkonium 339,197 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	1 817 472	3 745 689	9 039 654
2	1 851 949	3 755 301	9 185 510
3	1 825 294	3 748 791	9 020 702
4	1 819 911	3 768 279	8 996 420
5	1 841 501	3 755 284	9 014 104
6	1 830 270	3 788 662	9 053 706
7	1 809 162	3 778 685	9 066 328
8	1 836 544	3 787 736	9 029 684
9	1 835 278	3 733 980	9 138 602
10	1 825 712	3 788 237	9 058 816
Keskiarvo (mg/l)	1 829 309	3 765 064	9 060 352
Keskihajonta (mg/l)	12 532	20 003	58 725
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,69	0,53	0,65

Zirkonium 257,139 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	348 346	702 622	1 785 716
2	355 103	705 600	1 801 695
3	349 492	705 006	1 771 342
4	348 010	709 176	1 747 633
5	351 773	706 790	1 786 748
6	348 670	712 500	1 770 509
7	344 785	710 390	1 769 245
8	349 902	712 324	1 783 993
9	350 254	702 700	1 796 136
10	348 130	712 474	1 776 639
Keskiarvo (mg/l)	349 446	707 958	1 778 966
Keskihajonta (mg/l)	2 700	3 933	15 471
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,77	0,56	0,87

Zirkonium 343,823 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	207 330	417 504	1 045 644
2	209 223	413 845	1 061 645
3	207 529	415 956	1 041 364
4	208 188	417 787	1 036 806
5	208 767	417 068	1 038 668
6	207 418	423 809	1 035 264
7	207 340	419 952	1 063 152
8	208 383	419 489	1 048 703
9	207 780	413 683	1 060 212
10	205 144	420 921	1 054 166
Keskiarvo (mg/l)	207 710	418 001	1 048 562
Keskihajonta (mg/l)	1 109	3 154	10 669
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,53	0,75	1,02

Zirkonium 339,197 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	311 729	628 903	1 576 071
2	314 417	622 835	1 599 695
3	311 894	625 505	1 569 650
4	312 937	628 361	1 563 982
5	314 344	627 093	1 566 725
6	312 302	637 804	1 561 436
7	312 281	631 666	1 603 120
8	314 182	631 298	1 581 319
9	312 879	622 354	1 597 065
10	308 874	632 944	1 589 132
Keskiarvo (mg/l)	312 584	628 876	1 580 820
Keskihajonta (mg/l)	1 645	4 758	15 606
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,53	0,76	0,99

Zirkonium 257,139 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	54 426	109 763	273 044
2	54 860	108 549	276 801
3	54 375	109 078	271 626
4	54 568	109 573	271 036
5	54 873	109 326	271 555
6	54 559	111 083	270 588
7	54 596	110 212	277 680
8	54 916	109 996	274 070
9	54 731	108 571	276 602
10	54 000	110 477	275 285
Keskiarvo (mg/l)	54 590	109 663	273 829
Keskihajonta (mg/l)	279	816	2 635
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,51	0,74	0,96

Zirkonium 257,139 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	790 326	1 594 212	4 068 785
2	805 020	1 599 062	4 109 748
3	793 561	1 597 530	4 040 871
4	791 276	1 605 761	3 991 522
5	799 100	1 600 366	4 074 129
6	794 132	1 614 189	4 038 878
7	785 198	1 609 429	4 033 023
8	796 109	1 613 792	4 066 655
9	796 002	1 591 765	4 090 457
10	791 688	1 614 034	4 048 639
Keskiarvo (mg/l)	794 241	1 604 014	4 056 271
Keskihajonta (mg/l)	5 367	8 550	33 238
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,68	0,53	0,82

Zirkonium 354,262 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	101 560	204 506	513 761
2	103 694	205 358	518 675
3	102 105	204 893	509 297
4	101 822	206 045	503 451
5	102 866	205 210	514 710
6	101 988	207 150	509 798
7	100 919	206 664	508 823
8	102 520	207 047	513 324
9	102 548	204 091	516 294
10	101 997	207 202	510 964
Keskiarvo (mg/l)	102 202	205 817	511 910
Keskihajonta (mg/l)	759	1 160	4 366
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,74	0,56	0,85

Zirkonium 360,118 nm aksiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	24 419	45 172	113 007
2	24 795	45 317	114 633
3	24 528	45 184	112 556
4	24 515	45 450	111 314
5	24 645	45 322	113 448
6	24 724	45 684	112 807
7	24 447	45 517	112 194
8	24 632	45 777	113 165
9	24 626	45 024	113 941
10	24 410	45 695	112 714
Keskiarvo (mg/l)	24 574	45 414	112 978
Keskihajonta (mg/l)	131	253	918
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,53	0,56	0,81

Zirkonium 257,139 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	133 627	256 098	620 850
2	134 685	253 869	629 556
3	133 694	254 815	618 155
4	134 091	255 879	616 315
5	134 663	255 381	617 397
6	133 817	259 440	615 189
7	133 789	257 294	630 902
8	134 649	257 058	622 739
9	134 078	253 631	628 904
10	132 470	257 736	625 574
Keskiarvo (mg/l)	133 956	256 120	622 558
Keskihajonta (mg/l)	665	1 809	5 871
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,50	0,71	0,94

Zirkonium 354,262 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	21 789	43 168	111 954
2	21 969	42 801	113 857
3	21 935	43 053	111 664
4	21 948	43 251	111 609
5	21 952	43 221	110 634
6	21 877	43 852	111 049
7	21 873	43 466	113 007
8	21 847	43 361	112 057
9	21 851	42 767	113 884
10	21 533	43 552	112 798
Keskiarvo (mg/l)	21 857	43 249	112 251
Keskihajonta (mg/l)	128	332	1 108
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,58	0,77	0,99

Zirkonium 360,118 nm radiaalinen			
	4,0 mg/l	8,0 mg/l	20,0 mg/l
1	2 638	5 269	13 304
2	2 691	5 240	13 486
3	2 544	5 182	13 187
4	2 636	5 273	13 177
5	2 620	5 248	13 095
6	2 669	5 314	13 133
7	2 646	5 388	13 364
8	2 670	5 312	13 290
9	2 560	5 271	13 386
10	2 644	5 275	13 371
Keskiarvo (mg/l)	2 632	5 277	13 279
Keskihajonta (mg/l)	47	54	127
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,78	1,02	0,95



## Valvontanäytteiden tulokset: boorinmääritys

B 208.889 nm, atomi, radiaalinen								
Lannoite-QC 1								
Rajoissa								
Hälytysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
3,760	4,004	106,5	3,796	101,0	3,995	106,2	3,685	98,0
3,760	4,010	106,6	3,802	101,1	3,997	106,3	3,502	93,1
3,760	4,068	108,2	4,122	109,6	4,054	107,8	3,686	98,0
3,760	4,032	107,2	4,129	109,8	4,036	107,3	3,349	89,1
3,760	4,022	107,0	3,813	101,4	4,052	107,8	3,662	97,4
3,760	4,068	108,2	3,796	100,9	4,107	109,2	3,875	103,1
3,760	4,076	108,4	4,168	110,9	4,134	110,0	3,635	96,7
3,760	4,014	106,8	3,852	102,4	4,067	108,2	3,700	98,4
3,760	3,982	105,9	3,674	97,7	3,915	104,1	3,629	96,5
3,760	4,000	106,4	3,668	97,5	3,923	104,3	3,776	100,4
3,760	3,938	104,7	3,618	96,2	3,843	102,2	3,667	97,5
3,760	3,955	105,2	3,596	95,6	3,864	102,8	3,721	99,0
3,760			3,682	97,9	3,968	105,5	3,734	99,3
3,760			3,670	97,6	3,935	104,7	3,681	97,9
3,760			3,698	98,4	3,958	105,3	3,561	94,7
3,760			3,666	97,5	3,979	105,8	3,787	100,7
3,760			3,654	97,2	3,978	105,8	3,878	103,1
3,760			3,557	94,6	3,837	102,0	3,721	99,0
3,760			3,565	94,8	3,906	103,9	3,791	100,8
3,760			3,581	95,2	3,905	103,9	3,898	103,7
3,760			3,682	97,9	3,923	104,3	3,587	95,4
3,760			3,799	101,0	4,128	109,8	3,729	99,2
3,760			3,854	102,5	4,114	109,4	3,895	103,6
3,760			3,853	102,5	4,099	109,0	3,785	100,7
Keskiarvo	4,014	106,8	3,762	100,1	3,988	106,1	3,706	98,6
Keskihajonta	0,043	1,153	0,173	4,597	0,091	2,424	0,128	3,406
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,08	1,08	4,59	4,59	2,28	2,28	3,46	3,46

Kaupallinen-QC								
Rajoissa								
Hälytysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
3,750	3,700	98,7	3,779	100,8	3,956	105,5	3,638	97,0
3,750	3,733	99,5	3,824	102,0	3,991	106,4	3,732	99,5
3,750	3,705	98,8	3,770	100,5	3,940	105,1	3,705	98,8
3,750	3,822	101,9	3,871	103,2	4,046	107,9	3,513	93,7
3,750	3,705	98,8	3,811	101,6	4,014	107,1	3,622	96,6
3,750	3,774	100,6	3,889	103,7	4,104	109,5	3,642	97,1
3,750	3,701	98,7	3,835	102,3	4,034	107,6	3,523	93,9
3,750	3,725	99,3	3,844	102,5	4,055	108,1	3,679	98,1
3,750	3,765	100,4	3,447	91,9	3,943	105,1	3,795	101,2
3,750	3,768	100,5	3,453	92,1	3,949	105,3	3,841	102,4
3,750	3,703	98,7	3,350	89,3	3,847	102,6	3,719	99,2
3,750	3,716	99,1	3,378	90,1	3,864	103,0	3,771	100,6
3,750			3,425	91,3	3,916	104,4	3,698	98,6
3,750			3,392	90,5	3,922	104,6	3,718	99,1
3,750			3,419	91,2	3,942	105,1	3,553	94,8
3,750			3,399	90,6	3,920	104,5	3,961	105,6
3,750			3,366	89,8	3,929	104,8	3,924	104,6
3,750			3,307	88,2	3,861	103,0	3,862	103,0
3,750			3,341	89,1	3,896	103,9	3,934	104,9
3,750			3,322	88,6	3,898	103,9	3,916	104,4
3,750			3,421	91,2	3,935	104,9	3,746	99,9
3,750			3,471	92,5	3,982	106,2	3,776	100,7
3,750			3,606	96,2	4,078	108,7	3,914	104,4
3,750			3,556	94,8	4,024	107,3	3,710	98,9
Keskiarvo	3,735	99,6	3,553	94,8	3,960	105,6	3,745	99,9
Keskihajonta	0,039	1,039	0,210	5,601	0,070	1,865	0,130	3,462
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,04	1,04	5,91	5,91	1,77	1,77	3,47	3,47



## Valvontanäytteiden tulokset: kalsiuminmääritys

Ca 317,933 nm, ioni, radiaalinen																		
Lannoite-QC 2																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Ei rajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
25,79	25,58	99,2	25,79	100,0	25,70	99,6	25,33	98,2	25,33	98,2	26,03	100,9	26,64	103,3	25,54	99,0	24,92	96,6
25,79	25,54	99,0	25,78	100,0	25,68	99,6	25,34	98,3	25,31	98,1	26,04	101,0	26,61	103,2	25,57	99,1	24,31	94,3
25,79	25,46	98,7	25,60	99,3	25,51	98,9	25,45	98,7	25,43	98,6	26,14	101,4	26,73	103,6	25,65	99,4	22,35	86,7
25,79	25,30	98,1	25,86	100,3	25,77	99,9	25,09	97,3	25,08	97,3	25,76	99,9	26,38	102,3	25,33	98,2	24,22	93,9
25,79	25,74	99,8	25,82	100,1	25,68	99,6	25,29	98,1	25,30	98,1	25,99	100,8	26,54	102,9	25,52	99,0	24,07	93,3
25,79	26,07	101,1	26,05	101,0	25,91	100,5	25,56	99,1	25,51	98,9	26,23	101,7	26,85	104,1	25,80	100,0	26,32	102,1
25,79	25,67	99,5	25,94	100,6	25,78	100,0	25,18	97,6	25,26	98,0	25,89	100,4	26,52	102,8	25,47	98,7	24,42	94,7
25,79	25,21	97,7	25,84	100,20	25,66	99,51	24,73	95,9	24,78	96,1	25,43	98,6	26,11	101,2	25,06	97,2	23,34	90,5
25,79	25,27	98,0	25,48	98,79	25,45	98,68	24,93	96,67	25,40	98,47	26,02	100,9	26,59	103,1	25,53	99,0	26,31	102,0
25,79	25,17	97,6	25,48	98,81	25,45	98,69	24,90	96,55	25,36	98,33	25,97	100,7	26,58	103,1	25,51	98,9	25,71	99,7
25,79	25,41	98,5	25,43	98,60	25,42	98,55	25,16	97,58	25,52	98,97	26,22	101,7	26,75	103,7	25,98	100,7	25,68	99,6
25,79	25,44	98,6	25,50	98,87	25,48	98,79	25,18	97,63	25,50	98,89	26,23	101,7	26,71	103,6	25,98	100,7	25,51	98,9
25,79	25,24	97,9													25,02	97,0	25,77	99,9
25,79	25,69	99,6													25,65	99,5	25,14	97,5
25,79	25,61	99,3													25,54	99,0	24,74	95,9
25,79	25,60	99,26													25,32	98,2	25,83	100,15
25,79	25,09	97,28													24,96	96,8	27,23	105,57
25,79	25,68	99,58													25,50	98,9	26,07	101,10
25,79	25,43	98,61													25,35	98,3	26,36	102,22
25,79	25,21	97,75													25,13	97,4	26,85	104,11
25,79	25,19	97,69													25,02	97,0	24,33	94,34
25,79	25,88	100,37													25,90	100,4	25,16	97,56
25,79	25,29	98,05													25,04	97,1	24,84	96,31
25,79	25,15	97,54													24,83	96,3	25,29	98,07
25,79	25,06	97,16													24,92	96,6	23,97	92,96
Keskiarvo	25,44	98,6	25,71	99,7	25,62	99,4	25,18	97,6	25,32	98,2	26,00	100,8	26,58	103,1	25,41	98,5	25,15	97,5
Keskihajonta	0,262	1,016	0,207	0,803	0,158	0,614	0,238	0,923	0,209	0,811	0,228	0,885	0,194	0,751	0,336	1,303	1,129	4,377
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,03	1,03	0,80	0,80	0,62	0,62	0,95	0,95	0,83	0,83	0,88	0,88	0,73	0,73	1,32	1,32	4,49	4,49

Ca 317,933 nm, ioni, radiaalinen																		
Kaupallinen-QC																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Ei rajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
25,00	23,86	95,4	23,96	95,8	24,06	96,2	23,89	95,6	23,84	95,4	24,4	97,8	24,81	99,3	24,54	98,2	23,20	92,8
25,00	24,07	96,3	23,88	95,5	23,99	95,9	24,12	96,5	24,08	96,3	24,7	98,6	25,13	100,5	24,80	99,2	23,81	95,2
25,00	22,22	88,9	24,11	96,5	24,22	96,9	23,96	95,8	23,89	95,6	24,5	98,1	24,92	99,7	24,62	98,5	23,83	95,3
25,00	22,29	89,1	24,25	97,0	24,19	96,7	24,77	99,1	24,72	98,9	25,1	100,4	25,54	102,2	25,30	101,2	22,48	89,9
25,00	22,49	90,0	23,41	93,6	23,04	92,1	24,07	96,3	24,05	96,2	24,6	98,4	25,05	100,2	24,75	99,0	23,41	93,6
25,00	21,65	86,6	24,07	96,3	24,11	96,4	23,57	94,3	23,58	94,3	24,1	96,4	24,54	98,2	24,23	96,9	22,59	90,4
25,00	22,28	89,1	24,05	96,2	24,07	96,3	23,67	94,7	23,71	94,8	24,2	97,0	24,70	98,8	24,35	97,4	22,42	89,7
25,00	22,25	89,0	24,22	96,9	24,22	96,9	23,73	94,9	23,82	95,3	24,3	97,2	24,78	99,1	24,46	97,8	23,41	93,6
25,00	22,75	91,0	24,03	96,1	24,03	96,1	24,08	96,3	24,43	97,7	24,9	99,4	25,21	100,8	25,08	100,3	24,75	99,0
25,00	22,75	91,0	24,00	96,0	24,02	96,1	24,04	96,2	24,42	97,7	24,8	99,1	25,19	100,8	25,06	100,3	25,00	100,0
25,00	22,96	91,8	24,01	96,0	24,02	96,1	24,35	97,4	24,48	97,9	25,0	100,2	25,29	101,1	25,51	102,1	24,82	99,3
25,00	22,95	91,8	24,01	96,0	24,02	96,1	24,30	97,2	24,49	97,9	25,0	100,0	25,31	101,2	25,49	101,9	25,08	100,3
25,00	22,76	91,1													24,36	97,4	24,29	97,2
25,00	22,62	90,5													24,17	96,7	24,23	96,9
25,00	22,47	89,9													24,12	96,5	23,12	92,5
25,00	22,83	91,3													24,46	97,8	26,11	104,4
25,00	22,60	90,4													24,47	97,9	25,71	102,8
25,00	22,98	91,9													24,72	98,9	25,92	103,7
25,00	22,86	91,4													24,64	98,6	26,08	104,3
25,00	22,79	91,2													24,60	98,4	25,97	103,9
25,00	22,66	90,6													24,41	97,6	24,43	97,7
25,00	22,76	91,0													24,44	97,8	24,32	97,3
25,00	22,93	91,7													24,40	97,6	23,97	95,9
25,00	22,77	91,1													24,20	96,8	24,55	98,2
25,00	22,55	90,2													24,19	96,8	23,48	93,9
Keskiarvo	22,72	90,9	24,00	96,0	24,00	96,0	24,05	96,2	24,13	96,5	24,64	98,6	25,04	100,2	24,61	98,5	24,28	97,1
Keskihajonta	0,481	1,923	0,211	0,846	0,314	1,254	0,327	1,308	0,369	1,475	0,333	1,330	0,293	1,174	0,397	1,589	1,130	4,522
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,12	2,12	0,88	0,88	1,31	1,31	1,36	1,36	1,53	1,53	1,35	1,35	1,17	1,17	1,61	1,61	4,66	4,66

## Valvontanäytteiden tulokset: kuparinmääritys

Cu 324,752 nm, atomi, radiaalinen									
Lannoite-QC 1									
Rajoissa									
Hälytysrajalla									
Ei rajoissa									
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia		
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	
Tavoite	2,704	2,803	103,7	2,728	100,9	2,724	100,8	2,41	89,2
2,704	2,801	103,6	2,726	100,8	2,720	100,6	2,28	84,2	
2,704	2,791	103,2	2,901	107,3	2,709	100,2	2,36	87,2	
2,704	2,780	102,8	2,922	108,1	2,711	100,3	2,14	79,0	
2,704	2,811	104,0	2,811	104,0	2,874	106,3	2,50	92,3	
2,704	2,796	103,4	2,796	103,4	2,861	105,8	2,60	96,1	
2,704	2,786	103,0	2,786	103,0	2,827	104,5	2,42	89,5	
2,704	2,782	102,9	2,782	102,9	2,863	105,9	2,50	92,5	
2,704	2,959	109,4	2,844	105,2	2,689	99,5	2,50	92,6	
2,704	2,947	109,0	2,812	104,0	2,671	98,8	2,59	95,6	
2,704	2,938	108,6	2,810	103,9	2,649	98,0	2,54	94,0	
2,704	2,943	108,8	2,794	103,3	2,657	98,3	2,57	95,2	
2,704			2,782	102,9	2,736	101,2	2,59	95,8	
2,704			2,782	102,9	2,723	100,7	2,56	94,8	
2,704			2,806	103,8	2,743	101,4	2,48	91,8	
2,704			2,714	100,4	2,714	100,4	2,70	100,0	
2,704			2,694	99,6	2,699	99,8	2,76	101,9	
2,704			2,717	100,5	2,700	99,9	2,74	101,4	
2,704			2,684	99,3	2,707	100,1	2,75	101,7	
2,704			2,700	99,9	2,713	100,3	2,83	104,8	
2,704			2,797	103,5	2,738	101,2	2,49	92,0	
2,704			2,748	101,6	2,736	101,2	2,45	90,7	
2,704			2,801	103,6	2,733	101,1	2,47	91,5	
2,704			2,783	102,9	2,723	100,7	2,56	94,8	
2,704			2,796	103,4	2,728	100,9	2,50	92,6	
Keskiarvo	2,845	105,2	2,781	102,8	2,734	101,1	2,532	93,7	
Keskihajonta	0,076	2,812	0,059	2,164	0,060	2,215	0,155	5,726	
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,67	2,67	2,10	2,10	2,19	2,19	6,11	6,11	
Kaupallinen-QC									
Rajoissa									
Hälytysrajalla									
Ei rajoissa									
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia		
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	
Tavoite	2,50	2,369	94,8	2,496	99,8	2,464	98,5	2,159	86,4
2,50	2,372	94,9	2,506	100,3	2,466	98,6	2,201	88,0	
2,50	2,376	95,0	2,493	99,7	2,456	98,3	2,207	88,3	
2,50	2,382	95,3	2,489	99,5	2,451	98,0	2,014	80,6	
2,50	2,383	95,3	2,375	95,0	2,407	96,3	2,265	90,6	
2,50	2,377	95,1	2,371	94,8	2,570	102,8	2,229	89,2	
2,50	2,375	95,0	2,375	95,0	2,548	101,9	2,194	87,8	
2,50	2,371	94,8	2,371	94,8	2,541	101,7	2,277	91,1	
2,50	2,522	100,9	2,376	95,0	2,407	96,3	2,332	93,3	
2,50	2,516	100,7	2,372	94,9	2,403	96,1	2,353	94,1	
2,50	2,529	101,2	2,390	95,6	2,395	95,8	2,331	93,2	
2,50	2,525	101,0	2,385	95,4	2,393	95,7	2,352	94,1	
2,50			2,405	96,2	2,469	98,8	2,348	93,9	
2,50			2,374	94,9	2,460	98,4	2,349	94,0	
2,50			2,397	95,9	2,480	99,2	2,250	90,0	
2,50			2,317	92,7	2,426	97,0	2,582	103,3	
2,50			2,291	91,7	2,426	97,0	2,553	102,1	
2,50			2,286	91,4	2,420	96,8	2,550	102,0	
2,50			2,294	91,8	2,427	97,1	2,581	103,2	
2,50			2,290	91,6	2,438	97,5	2,579	103,2	
2,50			2,364	94,6	2,456	98,2	2,323	92,9	
2,50			2,364	94,6	2,448	97,9	2,306	92,3	
2,50			2,403	96,1	2,451	98,1	2,282	91,3	
2,50			2,385	95,4	2,434	97,3	2,322	92,9	
2,50			2,392	95,7	2,443	97,7	2,236	89,4	
Keskiarvo	2,425	97,0	2,382	95,3	2,451	98,0	2,327	93,1	
Keskihajonta	0,073	2,915	0,062	2,487	0,045	1,814	0,145	5,790	
Suhteellinen keskihajonta (%)	3,01	3,01	2,61	2,61	1,85	1,85	6,22	6,22	

## Valvontanäytteiden tulokset: raudan määrittäminen

Fe 238,204 nm, ioni, radiaalinen																		
Lannoite-QC 1																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
12,59	13,33	105,9	13,63	108,3	13,52	107,4	13,90	110,4	13,88	110,2	14,22	113,0	14,37	114,1	14,03	111,4	12,31	97,8
12,59	13,25	105,2	13,58	107,9	13,48	107,0	13,85	110,0	13,83	109,8	14,16	112,5	14,31	113,6	13,95	110,8	11,64	92,5
12,59	12,24	97,2	12,85	102,1	12,66	100,5	13,13	104,3	13,15	104,4	13,53	107,5	13,68	108,7	13,33	105,8	11,52	91,5
12,59	13,09	104,0	13,67	108,6	13,48	107,0	14,07	111,8	14,03	111,5	14,43	114,6	14,61	116,0	14,18	112,7	11,19	88,9
12,59	13,43	106,7	13,65	108,4	13,52	107,4	13,88	110,3	13,85	110,0	14,20	112,8	14,32	113,8	14,02	111,4	12,39	98,4
12,59	13,23	105,1	13,67	108,6	13,54	107,6	13,88	110,2	13,86	110,1	14,20	112,8	14,36	114,0	14,01	111,2	12,95	102,8
12,59	12,48	99,1	13,11	104,2	12,90	102,4	13,28	105,5	13,33	105,9	13,70	108,8	13,84	109,9	13,50	107,2	11,65	92,5
12,59	13,42	106,6	13,77	109,4	13,63	108,3	13,79	109,5	13,88	110,3	14,18	112,7	14,39	114,3	14,00	111,2	12,56	99,8
12,59	13,07	103,8	13,37	106,2	13,20	104,8	13,67	108,6	13,75	109,2	14,10	112,0	14,23	113,0	13,80	109,6	12,34	98,00
12,59	13,04	103,6	13,42	106,6	13,25	105,2	13,68	108,6	13,77	109,4	14,11	112,0	14,24	113,1	13,81	109,7	12,82	101,8
12,59	13,04	103,6	13,42	106,6	13,24	105,2	13,67	108,6	13,76	109,3	14,12	112,1	14,21	112,8	13,89	110,3	12,63	100,3
12,59	12,95	102,9	13,37	106,2	13,20	104,9	13,70	108,8	13,75	109,2	14,12	112,2	14,22	112,9	13,94	110,7	12,76	101,3
12,59																	12,64	100,4
12,59																	12,59	100,0
12,59																	12,11	96,2
12,59																	12,90	102,4
12,59																	13,15	104,5
12,59																	12,99	103,2
12,59																	13,01	103,3
12,59																	13,40	106,4
12,59																	12,22	97,0
12,59																	12,04	95,7
12,59																	12,19	96,8
12,59																	12,74	101,2
12,59																	12,42	98,6
Keskiarvo	13,05	103,6	13,46	106,9	13,30	105,6	13,71	108,9	13,74	109,1	14,09	111,9	14,23	113,0	13,87	110,2	12,446	98,9
Keskiahjonta	0,360	2,860	0,265	2,102	0,291	2,308	0,266	2,112	0,249	1,980	0,240	1,906	0,247	1,964	0,241	1,911	0,542	4,303
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,76	2,76	1,97	1,97	2,18	2,18	1,94	1,94	1,81	1,81	1,70	1,70	1,74	1,74	1,73	1,73	4,35	4,35

Fe 238,204 nm, ioni, radiaalinen																			
Kaupallinen-QC																			
Rajoissa																			
Hälytysrajalla																			
Eirajoissa																			
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia		
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
12,5	12,37	99,0	12,46	99,7	12,53	100,2	12,23	97,9	12,30	98,4	12,66	101,3	12,74	101,9	12,70	101,6	11,76	94,1	
12,5	12,47	99,7	12,40	99,2	12,47	99,8	12,33	98,7	12,40	99,2	12,74	102,0	12,88	103,1	12,82	102,5	12,05	96,4	
12,5	11,50	92,0	12,50	100,0	12,57	100,5	12,22	97,8	12,28	98,2	12,7	101,2	12,75	102,0	12,70	101,6	12,04	96,3	
12,5	11,52	92,2	12,56	100,4	12,54	100,3	12,62	101,0	12,69	101,5	12,9	103,5	13,06	104,5	13,03	104,3	11,34	90,7	
12,5	12,33	98,7	12,80	102,4	12,61	100,9	12,98	103,8	13,05	104,4	13,4	107,2	13,55	108,4	13,47	107,7	12,64	101,1	
12,5	12,13	97,0	13,42	107,3	13,46	107,6	12,98	103,8	13,06	104,5	13,4	107,1	13,56	108,4	13,46	107,7	12,47	99,7	
12,5	12,39	99,1	13,33	106,6	13,35	106,8	12,95	103,6	13,05	104,4	13,4	107,1	13,56	108,5	13,44	107,5	12,29	98,3	
12,5	11,69	93,6	12,67	101,4	12,69	101,5	12,23	97,8	12,36	98,9	12,7	101,3	12,82	102,5	12,74	101,9	12,08	96,7	
12,5	11,76	94,1	12,36	98,8	12,35	98,8	12,38	99,0	12,47	99,7	12,7	101,5	12,76	102,1	12,78	102,3	12,48	99,9	
12,5	11,79	94,3	12,37	98,9	12,37	99,0	12,39	99,1	12,49	99,9	12,7	101,4	12,78	102,2	12,80	102,4	12,63	101,1	
12,5	11,80	94,4	12,28	98,2	12,28	98,2	12,44	99,5	12,42	99,4	12,7	101,6	12,72	101,8	12,92	103,4	12,44	99,5	
12,5	11,81	94,5	12,29	98,3	12,29	98,3	12,43	99,4	12,43	99,5	12,7	101,6	12,75	102,0	12,93	103,4	12,58	100,7	
12,5																		12,29	98,3
12,5																		12,34	98,7
12,5																		11,83	94,7
12,5																		13,23	105,8
12,5																		13,04	104,3
12,5																		13,00	104,0
12,5																		13,13	105,0
12,5																		13,11	104,9
12,5																		12,35	98,8
12,5																		12,27	98,2
12,5																		12,13	97,0
12,5																		12,50	100,0
12,5																		11,98	95,8
Keskiarvo	11,96	95,7	12,62	100,9	12,62	101,0	12,51	100,1	12,58	100,7	12,88	103,1	12,99	103,9	12,98	103,9	12,40	99,2	
Keskihajonta	0,353	2,822	0,384	3,073	0,386	3,086	0,295	2,357	0,302	2,414	0,316	2,532	0,350	2,801	0,302	2,415	0,464	3,711	
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,95	2,95	3,04	3,04	3,06	3,06	2,35	2,35	2,40	2,40	2,46	2,46	2,69	2,69	2,33	2,33	3,74	3,74	

## Valvontanäytteiden tulokset: magnesiumin määrittäminen

Mg 279,077 nm, ioni, radiaalinen																		
Lannoite-QC 1																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite	130,1	104,1	132,1	105,8	130,6	104,6	139,3	111,5	137,0	109,7	139,2	111,4	143,1	114,6	137,4	110,0	126,9	101,6
124,9	129,2	103,4	131,5	105,3	130,1	104,1	138,8	111,1	136,5	109,3	138,5	110,9	142,4	114,0	136,6	109,4	120,3	96,3
124,9	127,1	101,8	132,5	106,1	130,0	104,1	140,3	112,4	136,3	110,7	141,0	112,9	145,2	116,3	139,0	111,3	126,9	101,6
124,9	126,6	101,3	131,3	105,1	129,0	103,3	139,7	111,9	137,3	109,9	140,0	112,1	144,2	115,4	137,7	110,3	114,9	92,0
124,9	129,1	103,4	132,0	105,7	130,3	104,3	139,0	111,3	136,6	109,3	138,7	111,1	142,2	113,8	137,1	109,8	124,1	99,3
124,9	127,0	101,7	132,1	105,8	130,4	104,4	138,8	111,1	136,5	109,3	138,6	111,0	142,4	114,0	136,8	109,5	123,4	103,6
124,9	124,8	99,9	132,2	105,8	129,5	103,7	138,8	111,1	137,1	109,7	139,5	111,7	143,3	114,8	137,6	110,2	121,9	97,6
124,9	128,1	102,6	132,3	105,9	130,5	104,5	137,1	109,8	135,9	108,8	137,6	110,2	141,9	113,6	135,9	108,8	124,9	100,0
124,9	126,7	101,4	130,9	104,8	129,3	103,5	134,0	107,3	137,0	109,7	140,4	112,4	144,0	115,3	137,5	110,1	126,0	100,9
124,9	126,5	101,2	131,5	105,3	129,9	104,0	134,2	107,4	137,2	109,9	140,5	112,5	144,2	115,5	137,7	110,2	131,0	104,9
124,9	126,7	101,5	131,8	105,5	130,1	104,2	134,5	107,6	137,5	110,1	141,0	112,9	144,3	115,5	138,8	111,2	129,4	103,6
124,9	126,3	101,1	131,7	105,5	130,2	104,2	135,2	108,3	137,8	110,4	141,5	113,3	144,9	116,0	139,9	112,0	131,1	105,0
124,9	124,7	99,8													134,8	107,9	127,5	102,1
124,9	125,6	100,6													133,8	107,1	126,7	101,4
124,9	124,1	99,4													133,4	106,8	121,3	97,1
124,9																	128,8	103,1
124,9																	131,6	105,4
124,9																	131,8	105,5
124,9																	131,1	105,0
124,9																	135,0	108,1
124,9																	124,0	99,3
124,9																	122,9	98,4
124,9																	124,3	99,5
124,9																	129,8	103,9
124,9																	126,3	101,1
Keskiarvo	126,8	101,5	131,8	105,5	130,0	104,1	137,5	110,1	137,1	109,7	139,7	111,9	143,5	114,9	136,9	109,6	126,7	101,5
Keskihajonta	1,711	1,370	0,461	0,369	0,497	0,398	2,357	1,887	0,645	0,516	1,210	0,968	1,125	0,901	1,833	1,467	4,458	3,569
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,35	1,35	0,35	0,35	0,38	0,38	1,71	1,71	0,47	0,47	0,87	0,87	0,78	0,78	1,34	1,34	3,52	3,52

Mg 279,077 nm, ioni, radiaalinen																		
Lannoite-QC 2																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
31,92	32,91	103,1	33,03	103,5	32,85	102,9	33,13	103,8	32,83	102,8	33,53	105,1	34,69	108,7	32,93	103,2	33,08	103,6
31,92	32,73	102,5	32,89	103,0	32,69	102,4	33,02	103,4	32,67	102,3	33,42	104,7	34,52	108,2	32,83	102,9	32,20	100,9
31,92	32,53	101,9	32,56	102,0	32,38	101,4	33,06	103,6	32,73	102,5	33,45	104,8	34,57	108,3	32,84	102,9	29,64	92,9
31,92	32,85	102,9	33,43	104,7	33,24	104,1	33,14	103,8	32,81	102,8	33,50	104,9	34,67	108,6	32,96	103,3	32,50	101,8
31,92	32,71	102,5	32,93	103,1	32,68	102,4	32,95	103,2	32,65	102,3	33,33	104,4	34,38	107,7	32,75	102,6	31,40	98,4
31,92	32,85	102,9	32,93	103,2	32,69	102,4	33,01	103,4	32,63	102,2	33,35	104,5	34,47	108,0	32,82	102,8	33,94	106,3
31,92	32,56	102,0	33,02	103,4	32,75	102,6	32,75	102,6	32,53	101,9	33,15	103,8	34,29	107,4	32,62	102,2	31,77	99,5
31,92	32,49	101,8	33,44	104,7	33,14	103,8	32,71	102,5	32,44	101,6	33,09	103,7	34,32	107,5	32,63	102,2	30,91	96,8
31,92	32,29	101,2	32,74	102,6	32,72	102,5	32,02	100,3	32,95	103,2	33,75	105,7	34,84	109,2	33,13	103,8	34,66	108,6
31,92	32,15	100,7	32,74	102,6	32,73	102,5	31,98	100,2	32,90	103,1	33,68	105,5	34,83	109,1	33,10	103,7	33,88	106,1
31,92	32,38	101,4	32,57	102,0	32,58	102,1	32,23	101,0	33,01	103,4	33,90	106,2	34,94	109,5	33,61	105,3	33,73	105,7
31,92	32,44	101,6	32,69	102,4	32,69	102,4	32,28	101,1	33,02	103,4	33,94	106,3	34,91	109,4	33,65	105,4	33,54	105,1
31,92	31,87	99,9													32,37	101,4	33,51	105,0
31,92	31,50	98,7													32,20	100,9	31,73	99,4
31,92	31,30	98,0													31,95	100,1	31,13	97,5
31,92																	33,11	103,7
31,92																	35,54	111,4
31,92																	33,53	105,0
31,92																	33,96	106,4
31,92																	34,84	109,1
31,92																	31,80	99,6
31,92																	31,93	100,0
31,92																	32,62	102,2
31,92																	33,43	104,7
31,92																	31,53	98,8
Keskiarvo	32,37	101,4	32,91	103,1	32,76	102,6	32,69	102,4	32,76	102,6	33,51	105,0	34,62	108,5	32,83	102,8	32,80	102,7
Keskihajonta	0,484	1,517	0,289	0,905	0,230	0,719	0,442	1,385	0,187	0,585	0,269	0,843	0,229	0,717	0,458	1,434	1,390	4,353
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,50	1,50	0,88	0,88	0,70	0,70	1,35	1,35	0,57	0,57	0,80	0,80	0,66	0,66	1,39	1,39	4,24	4,24

Mg 279,077 nm, ioni, radiaalinen																		
Kaupallinen-QC																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
32,50	31,54	97,1	31,53	97,0	31,59	97,2	32,17	99,0	31,78	97,8	32,37	99,6	33,26	102,3	32,52	100,1	31,77	97,7
32,50	31,53	97,0	31,13	95,8	31,20	96,0	32,18	99,0	31,79	97,8	32,34	99,5	33,36	102,6	32,56	100,2	32,26	99,3
32,50	29,42	90,5	31,77	97,8	31,84	98,0	32,30	99,4	31,88	98,1	32,51	100,0	33,44	102,9	32,67	100,5	32,62	100,4
32,50	28,59	88,0	30,94	95,2	30,80	94,8	32,31	99,4	31,93	98,2	32,25	99,2	33,18	102,1	32,51	100,0	29,91	92,0
32,50	29,00	89,2	30,32	93,3	29,76	91,6	31,92	98,2	31,56	97,1	32,08	98,7	33,02	101,6	32,29	99,3	31,04	95,5
32,50	28,54	87,8	31,87	98,1	31,86	98,0	31,97	98,4	31,63	97,3	32,11	98,8	33,08	101,8	32,32	99,4	30,68	94,4
32,50	29,06	89,4	31,52	97,0	31,47	96,8	31,76	97,7	31,48	96,8	31,98	98,4	32,94	101,4	32,13	98,9	30,12	92,7
32,50	28,95	89,1	31,65	97,4	31,58	97,2	31,77	97,7	31,54	97,0	31,96	98,3	32,96	101,4	32,19	99,0	31,33	96,4
32,50	29,37	90,4	31,25	96,2	31,27	96,2	31,31	96,4	32,12	98,8	32,66	100,5	33,50	103,1	32,98	101,5	33,08	101,78
32,50	29,39	90,4	31,23	96,1	31,28	96,3	31,29	96,3	32,12	98,8	32,58	100,3	33,50	103,1	32,98	101,5	33,42	102,85
32,50	29,71	91,4	31,29	96,3	31,34	96,4	31,74	97,7	32,25	99,2	32,97	101,4	33,66	103,6	33,62	103,5	33,23	102,25
32,50	29,73	91,5	31,31	96,3	31,35	96,5	31,69	97,5	32,28	99,3	32,95	101,4	33,71	103,7	33,61	103,4	33,60	103,39
32,50	29,05	89,4													31,97	98,4	32,06	98,66
32,50	29,07	89,4													31,96	98,3	32,22	99,12
32,50	28,75	88,5													31,76	97,7	30,63	94,25
32,50																	34,43	105,93
32,50																	33,89	104,29
32,50																	34,18	105,15
32,50																	34,34	105,65
32,50																	34,12	104,99
32,50																	32,54	100,13
32,50																	32,55	100,15
32,50																	31,99	98,43
32,50																	33,04	101,65
32,50																	31,52	96,97
Keskiarvo	29,45	90,6	31,32	96,4	31,28	96,2	31,87	98,1	31,86	98,0	32,40	99,7	33,30	102,5	32,54	100,1	32,42	99,8
Keskihajonta	0,920	2,932	0,414	1,275	0,558	1,718	0,342	1,054	0,283	0,870	0,346	1,064	0,268	0,825	0,560	1,723	1,329	4,088
Suhteellinen keskihajonta (%)	3,13	3,13	1,32	1,32	1,78	1,78	1,07	1,07	0,89	0,89	1,07	1,07	0,81	0,81	1,72	1,72	4,10	4,10



## Valvontanäytteiden tulokset: mangaanin määrittys

Mn 260,568 nm, ioni, radiaalinen																		
Lannoite-QC 1																		
Rajoissa																		
Hälytysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioallonpituus, mittausuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
18,86	19,65	104,2	20,10	106,6	19,92	105,6	20,59	109,2	20,52	108,8	21,00	111,4	21,27	112,8	20,72	109,8	18,25	96,8
18,86	19,37	102,7	19,86	105,3	19,70	104,4	20,35	107,9	20,28	107,5	20,74	110,0	21,00	111,4	20,44	108,4	17,09	90,6
18,86	18,50	98,1	19,42	103,0	19,11	101,3	19,97	105,9	19,94	105,7	20,50	108,7	20,79	110,2	20,18	107,0	17,54	93,0
18,86	18,69	99,1	19,52	103,5	19,24	102,0	20,17	107,0	20,09	106,5	20,64	109,4	20,94	111,0	20,29	107,6	16,00	84,8
18,86	19,79	104,9	20,13	106,7	19,93	105,7	20,58	109,1	20,49	108,7	20,99	111,3	21,21	112,5	20,72	109,9	18,30	97,0
18,86	19,35	102,6	20,02	106,2	19,82	105,1	20,42	108,3	20,35	107,9	20,83	110,5	21,10	111,9	20,54	108,9	19,00	100,7
18,86	18,76	99,5	19,76	104,8	19,42	103,0	20,13	106,8	20,16	106,9	20,69	109,7	20,96	111,1	20,39	108,1	17,60	93,3
18,86	19,57	103,8	20,11	106,6	19,89	105,5	20,23	107,2	20,32	107,7	20,74	110,0	21,09	111,8	20,47	108,5	18,37	97,4
18,86	19,31	102,4	19,79	105,0	19,53	103,6	20,27	107,5	20,43	108,3	20,97	111,2	21,21	112,5	20,50	108,7	18,29	97,0
18,86	19,46	103,2	20,07	106,4	19,81	105,0	20,48	108,6	20,67	109,6	21,20	112,4	21,45	113,7	20,74	110,0	19,24	102,0
18,86	19,39	102,8	20,01	106,1	19,74	104,7	20,42	108,2	20,59	109,2	21,15	112,1	21,34	113,1	20,80	110,3	18,88	100,1
18,86	19,30	102,3	19,98	105,9	19,72	104,6	20,51	108,7	20,63	109,4	21,21	112,5	21,41	113,5	20,93	111,0	19,13	101,4
18,86																	18,83	99,8
18,86																	18,68	99,0
18,86																	17,96	95,2
18,86																	19,60	103,9
18,86																	19,79	104,9
18,86																	19,43	103,0
18,86																	19,51	103,5
18,86																	20,16	106,9
18,86																	18,15	96,2
18,86																	18,24	96,7
18,86																	18,19	96,4
18,86																	19,02	100,9
18,86																	18,83	99,8
Keskiarvo	19,26	102,1	19,90	105,5	19,65	104,2	20,34	107,9	20,37	108,0	20,89	110,8	21,15	112,1	20,56	109,0	18,56	98,4
Keskihajonta	0,401	2,126	0,233	1,235	0,271	1,436	0,193	1,022	0,228	1,207	0,232	1,230	0,203	1,078	0,224	1,186	0,913	4,841
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,08	2,08	1,17	1,17	1,38	1,38	0,95	0,95	1,12	1,12	1,11	1,11	0,96	0,96	1,09	1,09	4,92	4,92

Mn 260,568 nm, ioni, radiaalinen																		
Kaupallinen-QC																		
Rajoissa																		
Hälyysrajalla																		
Eirajoissa																		
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 230,606 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,107 nm, ioni, radiaalinen		Be 313,042 nm, ioni, radiaalinen		Co 228,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 238,616 nm, ioni, radiaalinen		Co 230,786 nm, ioni, radiaalinen		Co 236,380 nm, ioni, radiaalinen		Pt 214,423 nm, ioni, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l
20,00	18,63	93,1	18,75	93,7	18,84	94,2	18,51	92,5	18,55	92,8	19,07	95,4	19,26	96,3	19,14	95,7	17,84	89,2
20,00	18,79	94,0	18,68	93,4	18,78	93,9	18,69	93,4	18,73	93,7	19,23	96,2	19,50	97,5	19,35	96,7	18,31	91,6
20,00	17,30	86,5	18,82	94,1	18,92	94,6	18,51	92,6	18,54	92,7	19,08	95,4	19,29	96,5	19,16	95,8	18,28	91,4
20,00	17,60	88,0	19,19	96,0	19,16	95,8	19,43	97,1	19,47	97,3	19,83	99,1	20,07	100,4	19,97	99,9	17,49	87,5
20,00	17,65	88,3	18,35	91,7	18,07	90,3	18,68	93,4	18,75	93,8	19,23	96,2	19,49	97,5	19,35	96,7	18,16	90,8
20,00	16,99	85,0	18,86	94,3	18,91	94,5	18,28	91,4	18,37	91,9	18,82	94,1	19,08	95,4	18,93	94,7	17,51	87,6
20,00	17,54	87,7	18,91	94,6	18,94	94,7	18,42	92,1	18,54	92,7	19,01	95,1	19,28	96,4	19,09	95,4	17,44	87,2
20,00	17,48	87,4	18,99	95,0	19,01	95,1	18,43	92,1	18,58	92,9	19,01	95,0	19,29	96,5	19,13	95,6	18,18	90,9
20,00	18,18	90,9	19,18	95,9	19,17	95,9	19,22	96,1	19,43	97,1	19,78	98,9	19,97	99,9	19,95	99,8	19,55	97,7
20,00	18,21	91,0	19,19	95,9	19,20	96,0	19,22	96,1	19,44	97,2	19,75	98,7	19,99	100,0	19,97	99,9	19,78	98,9
20,00	18,34	91,7	19,16	95,8	19,16	95,8	19,43	97,2	19,46	97,3	19,92	99,6	20,03	100,1	20,30	101,5	19,59	98,0
20,00	18,35	91,8	19,17	95,8	19,17	95,9	19,40	97,0	19,47	97,4	19,91	99,5	20,06	100,3	20,29	101,5	19,82	99,1
20,00																	19,18	95,9
20,00																	19,27	96,4
20,00																	18,39	92,0
20,00																	20,72	103,6
20,00																	20,45	102,2
20,00																	20,40	102,0
20,00																	20,55	102,8
20,00																	20,50	102,5
20,00																	19,29	96,4
20,00																	19,20	96,0
20,00																	18,97	94,9
20,00																	19,52	97,6
20,00																	18,73	93,6
Keskiarvo	17,92	89,6	18,94	94,7	18,94	94,7	18,85	94,3	18,95	94,7	19,39	96,9	19,61	98,1	19,55	97,8	19,09	95,4
Keskihajonta	0,568	2,839	0,263	1,316	0,312	1,560	0,450	2,249	0,460	2,298	0,413	2,066	0,382	1,910	0,505	2,523	1,021	5,104
Suhteellinen keskihajonta (%)	3,17	3,17	1,39	1,39	1,65	1,65	2,39	2,39	2,43	2,43	2,13	2,13	1,95	1,95	2,58	2,58	5,35	5,35

## Valvontanäytteiden tulokset: molybdeenin määrittys

Mo 204,597 nm, ioni, aksiaalinen				
<b>Lannoite-QC 1</b>				
Rajoissa				
Hälytysrajalla				
Ei rajoissa				
<b>Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta</b>	<b>In 230,606 nm, ioni, aksiaalinen</b>		<b>Ilman sisäistä standardia</b>	
Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
0,330	0,409	123,8	0,320	97,1
0,330	0,409	123,8	0,313	94,8
0,330	0,406	123,1	0,306	92,6
0,330	0,412	124,8	0,290	87,9
0,330			0,319	96,8
0,330			0,327	99,2
0,330			0,312	94,6
0,330			0,317	96,0
0,330			0,320	97,0
0,330			0,327	99,0
0,330			0,325	98,6
0,330			0,334	101,3
0,330			0,346	104,7
0,330			0,336	101,8
0,330			0,330	100,1
0,330			0,347	105,3
0,330			0,353	107,0
0,330			0,352	106,6
0,330			0,344	104,3
0,330			0,362	109,6
0,330			0,326	98,8
0,330			0,324	98,1
0,330			0,330	99,9
0,330			0,346	104,9
0,330			0,329	99,8
Keskiarvo	0,409	123,9	0,329	99,8
Keskihajonta	0,002	0,692	0,016	4,957
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,56	0,56	4,97	4,97
<b>Kaupallinen-QC</b>				
<b>Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta</b>	<b>In 230,606 nm, ioni, aksiaalinen</b>		<b>Ilman sisäistä standardia</b>	
Tavoite	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
0,350	0,342	97,7	0,330	94,2
0,350	0,341	97,4	0,328	93,7
0,350	0,341	97,3	0,332	94,8
0,350	0,341	97,3	0,322	92,0
0,350			0,321	91,8
0,350			0,338	96,5
0,350			0,312	89,2
0,350			0,328	93,6
0,350			0,348	99,3
0,350			0,349	99,7
0,350			0,347	99,2
0,350			0,355	101,4
0,350			0,344	98,2
0,350			0,348	99,6
0,350			0,334	95,4
0,350			0,368	105,2
0,350			0,365	104,4
0,350			0,366	104,6
0,350			0,369	105,4
0,350			0,348	99,5
0,350			0,347	99,2
0,350			0,339	96,8
0,350			0,356	101,6
0,350			0,340	97,1
0,350			0,338	96,6
Keskiarvo	0,341	97,4	0,343	98,0
Keskihajonta	0,001	0,161	0,015	4,348
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,17	0,17	4,44	4,44

## Valvontanäytteiden tulokset: natriumin määrittäminen

Na 589,592 nm, atomi, radiaalinen					Kaupallinen-QC				
<b>Lannoite-QC 1</b>									
Rajoissa									
Hälytysrajalla									
Ei rajoissa									
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 451,131 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia		Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittaussuunta	In 451,131 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)		mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite	22,14	104,7	20,97	99,2	22,5	21,60	96,0	21,17	94,1
21,15	22,09	104,4	19,81	93,7	22,5	21,63	96,1	21,66	96,3
21,15	22,05	104,3	20,32	96,1	22,5	21,73	96,6	21,77	96,8
21,15	22,02	104,1	18,68	88,3	22,5	21,77	96,8	20,71	92,0
21,15	21,90	103,6	20,64	97,6	22,5	21,60	96,0	21,26	94,5
21,15	22,74	107,5	22,13	104,6	22,5	21,58	95,9	20,59	91,5
21,15	21,88	103,5	19,92	94,2	22,5	21,63	96,1	20,59	91,5
21,15	21,84	103,3	20,68	97,8	22,5	21,62	96,1	21,33	94,8
21,15	22,18	104,9	20,89	98,8	22,5	21,72	96,5	22,59	100,4
21,15	22,08	104,4	21,67	102,4	22,5	21,75	96,7	22,80	101,3
21,15	21,97	103,9	21,10	99,8	22,5	21,75	96,7	22,46	99,8
21,15	22,07	104,3	21,38	101,1	22,5	21,78	96,8	22,64	100,6
21,15	21,57	102,0	20,87	98,7	22,5	21,54	95,7	22,39	99,5
21,15	21,97	103,9	20,99	99,2	22,5	21,79	96,9	22,64	100,6
21,15	21,63	102,3	20,28	95,9	22,5	21,79	96,9	22,03	97,9
21,15	21,38	101,1	21,29	100,7	22,5	21,62	96,1	23,55	104,7
21,15	21,75	102,8	21,58	102,0	22,5	21,74	96,6	23,25	103,3
21,15	21,21	100,3	20,89	98,8	22,5	21,54	95,7	23,14	102,9
21,15	21,57	102,0	21,15	100,0	22,5	21,46	95,4	23,14	102,9
21,15	21,29	100,7	21,71	102,7	22,5	21,23	94,3	23,05	102,4
21,15	21,04	99,5	19,80	93,6	22,5	21,27	94,5	22,10	98,2
21,15	21,20	100,3	20,18	95,4	22,5	21,27	94,5	22,15	98,4
21,15	23,35	110,4	21,64	102,3	22,5	22,07	98,1	22,20	98,7
21,15	21,84	103,2	20,94	99,0	22,5	21,65	96,2	22,35	99,3
21,15	21,61	102,2	20,65	97,6	22,5	21,63	96,2	21,56	95,8
Keskiarvo	21,86	103,3	20,81	98,4	Keskiarvo	21,63	96,1	22,13	98,3
Keskihajonta	0,491	2,320	0,757	3,579	Keskihajonta	0,185	0,823	0,851	3,780
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,25	2,25	3,64	3,64	Suhteellinen keskihajonta (%)	0,86	0,86	3,84	3,84

## Valvontanäytteiden tulokset: rikin määräitys

S 180,669 nm, atomi, radiaalinen								
Lannoite-QC 2								
Rajoissa								
Hälytysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite								
215,5	204,0	94,7	208,6	96,8	213,4	99,0	204,3	94,8
215,5	203,1	94,2	207,9	96,5	212,4	98,5	199,0	92,4
215,5	199,4	92,5	205,2	95,2	208,7	96,9	180,9	83,9
215,5	203,3	94,3	207,7	96,4	212,0	98,4	199,7	92,7
215,5	201,7	93,6	206,3	95,7	212,6	98,7	194,4	90,2
215,5	204,7	95,0	209,6	97,3	215,0	99,7	211,3	98,0
215,5	201,2	93,4	208,7	96,8	212,7	98,7	196,5	91,2
215,5	199,9	92,8	207,3	96,2	211,8	98,3	190,8	88,5
215,5	218,4	101,3	217,9	101,1	225,2	104,5	226,2	105,0
215,5	216,7	100,6	214,5	99,5	224,0	103,9	220,1	102,1
215,5	213,1	98,9	210,7	97,8	218,8	101,6	214,6	99,6
215,5	212,4	98,6	208,6	96,8	218,3	101,3	212,6	98,6
215,5			219,9	102,0	230,1	106,8	224,2	104,0
215,5			216,1	100,3	228,7	106,1	212,2	98,5
215,5			218,2	101,2	229,7	106,6	210,1	97,5
215,5			217,7	101,0	229,4	106,5	220,6	102,4
215,5			220,5	102,3	231,5	107,4	238,8	110,8
215,5			215,0	99,8	229,4	106,4	221,7	102,9
215,5			214,9	99,7	229,9	106,7	226,3	105,0
215,5			215,3	99,9	229,6	106,6	232,2	107,8
215,5			218,4	101,4	228,3	105,9	212,2	98,5
215,5			218,2	101,3	228,4	106,0	213,1	98,9
215,5			223,5	103,7	232,1	107,7	220,0	102,1
215,5			224,9	104,3	232,2	107,8	224,8	104,3
215,5			222,1	103,1	229,3	106,4	210,9	97,9
Keskiarvo	206,5	95,8	214,3	99,4	222,9	103,5	212,7	98,7
Keskihajonta	6,741	3,128	5,829	2,705	8,211	3,810	13,677	6,347
Suhteellinen keskihajonta (%)	3,26	3,26	2,72	2,72	3,68	3,68	6,43	6,43
Kaupallinen-QC								
Rajoissa								
Hälytysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite								
225,0	205,8	91,5	209,3	93,0	220,3	97,9	204,8	91,0
225,0	206,2	91,7	210,4	93,5	220,7	98,1	208,4	92,6
225,0	206,7	91,8	209,4	93,1	220,1	97,8	208,9	92,9
225,0	205,4	91,3	207,2	92,1	217,7	96,8	191,9	85,3
225,0	204,3	90,8	209,2	93,0	220,4	97,9	201,0	89,3
225,0	204,0	90,7	209,3	93,0	220,8	98,1	198,4	88,2
225,0	202,8	90,2	209,2	93,0	220,0	97,8	194,6	86,5
225,0	204,4	90,9	210,0	93,4	221,5	98,4	203,0	90,2
225,0	218,1	96,9	199,6	88,7	230,6	102,5	222,2	98,8
225,0	218,7	97,2	200,3	89,0	231,4	102,8	225,2	100,1
225,0	214,5	95,3	194,0	86,2	225,2	100,1	217,9	96,8
225,0	214,7	95,4	195,1	86,7	225,6	100,3	220,3	97,9
225,0			202,5	90,0	233,9	104,0	221,3	98,4
225,0			201,4	89,5	235,1	104,5	223,3	99,2
225,0			202,6	90,0	235,9	104,8	213,6	94,9
225,0			204,2	90,7	237,2	105,4	238,0	105,8
225,0			200,8	89,3	236,1	104,9	234,2	104,1
225,0			199,7	88,8	234,9	104,4	233,3	103,7
225,0			200,8	89,2	235,8	104,8	236,3	105,0
225,0			199,3	88,6	235,6	104,7	234,9	104,4
225,0			202,8	90,1	235,5	104,7	224,9	99,9
225,0			203,6	90,5	235,8	104,8	224,3	99,7
225,0			208,1	92,5	237,2	105,4	223,2	99,2
225,0			209,4	93,1	239,0	106,2	230,0	102,2
225,0			205,8	91,5	235,0	104,5	217,8	96,8
Keskiarvo	208,8	92,8	204,2	90,7	229,7	102,1	218,1	96,9
Keskihajonta	5,870	2,609	4,838	2,150	7,353	3,268	13,52	6,010
Suhteellinen keskihajonta (%)	2,81	2,81	2,37	2,37	3,20	3,20	6,20	6,20

## Valvontanäytteiden tulokset: sinkin määrittäminen

Zn 213,857 nm, atomi, radiaalinen								
Lannoite-QC 1								
Rajoissa								
Hälyysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite								
4,440	4,855	109,3	4,621	104,1	4,838	109,0	4,465	100,6
4,440	4,865	109,6	4,630	104,3	4,844	109,1	4,254	95,8
4,440	4,889	110,1	4,961	111,7	4,866	109,6	4,428	99,7
4,440	4,848	109,2	4,972	112,0	4,846	109,1	4,038	90,9
4,440	4,835	108,9	4,602	103,6	4,874	109,8	4,413	99,4
4,440	4,821	108,6	4,520	101,8	4,871	109,7	4,596	103,5
4,440	4,841	109,0	4,957	111,6	4,913	110,7	4,332	97,6
4,440	4,846	109,2	4,667	105,1	4,913	110,7	4,477	100,8
4,440	5,009	112,8	4,692	105,7	4,905	110,5	4,559	102,7
4,440	5,016	113,0	4,663	105,0	4,902	110,4	4,724	106,4
4,440	4,970	111,9	4,630	104,3	4,833	108,9	4,619	104,0
4,440	4,953	111,5	4,580	103,1	4,820	108,6	4,649	104,7
4,440			4,587	103,3	4,907	110,5	4,628	104,2
4,440			4,612	103,9	4,912	110,6	4,606	103,7
4,440			4,613	103,9	4,902	110,4	4,428	99,7
4,440			4,560	102,7	4,916	110,7	4,720	106,3
4,440			4,532	102,1	4,898	110,3	4,696	105,8
4,440			4,526	101,9	4,850	109,2	4,792	107,9
4,440			4,487	101,0	4,881	109,9	4,752	107,0
4,440			4,497	101,3	4,871	109,7	4,873	109,8
4,440			4,645	104,6	4,920	110,8	4,508	101,5
4,440			4,551	102,5	4,905	110,5	4,440	100,0
4,440			4,659	104,9	4,920	110,8	4,494	101,2
4,440			4,666	105,1	4,945	111,4	4,687	105,6
4,440			4,671	105,2	4,933	111,1	4,563	102,8
Keskiarvo	4,896	110,3	4,644	104,6	4,887	110,1	4,550	102,5
Keskihajonta	0,071	1,605	0,133	3,003	0,034	0,769	0,183	4,125
Suhteellinen keskihajonta (%)	1,46	1,46	2,87	2,87	0,70	0,70	4,03	4,03
Kaupallinen-QC								
Rajoissa								
Hälyysrajalla								
Ei rajoissa								
Sisäinen standardi, emissioaallonpituus, mittausuunta	Be 234,861 nm, atomi, radiaalinen		In 303,936 nm, atomi, radiaalinen		Pt 265,945 nm, atomi, radiaalinen		Ilman sisäistä standardia	
	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)	mg/l	saanto (%)
Tavoite								
5,000	5,200	104,0	5,311	106,2	5,547	110,9	5,116	102,3
5,000	5,187	103,7	5,315	106,3	5,533	110,7	5,185	103,7
5,000	5,215	104,3	5,308	106,2	5,535	110,7	5,217	104,3
5,000	5,182	103,6	5,252	105,0	5,474	109,5	4,775	95,5
5,000	5,171	103,4	5,317	106,3	5,589	111,8	5,062	101,2
5,000	5,166	103,3	5,323	106,5	5,605	112,1	4,997	99,9
5,000	5,172	103,4	5,356	107,1	5,622	112,4	4,935	98,7
5,000	5,184	103,7	5,348	107,0	5,630	112,6	5,124	102,5
5,000	5,257	105,1	4,787	95,7	5,491	109,8	5,292	105,8
5,000	5,259	105,2	4,792	95,8	5,497	109,9	5,352	107,0
5,000	5,203	104,1	4,756	95,1	5,393	107,9	5,220	104,4
5,000	5,207	104,1	4,757	95,1	5,403	108,1	5,278	105,6
5,000			4,850	97,0	5,515	110,3	5,219	104,4
5,000			4,786	95,7	5,499	110,0	5,224	104,5
5,000			4,838	96,8	5,546	110,9	5,018	100,4
5,000			4,799	96,0	5,505	110,1	5,564	111,3
5,000			4,737	94,7	5,496	109,9	5,493	109,9
5,000			4,707	94,1	5,464	109,3	5,467	109,3
5,000			4,719	94,4	5,470	109,4	5,524	110,5
5,000			4,695	93,9	5,475	109,5	5,502	110,0
5,000			4,828	96,6	5,527	110,5	5,269	105,4
5,000			4,832	96,6	5,515	110,3	5,237	104,7
5,000			4,896	97,9	5,501	110,0	5,165	103,3
5,000			4,925	98,5	5,541	110,8	5,324	106,5
5,000			4,904	98,1	5,520	110,4	5,101	102,0
Keskiarvo	5,200	104,0	4,966	99,3	5,516	110,3	5,226	104,5
Keskihajonta	0,031	0,617	0,253	5,051	0,057	1,147	0,193	3,869
Suhteellinen keskihajonta (%)	0,59	0,59	5,09	5,09	1,04	1,04	3,70	3,70

## Magruder-näytteiden mittaustulokset sisäisen standardin menetelmällä

Magruder #20111 rikinmääritys	
	Pt 265,945 nm m (%)
1. rinnakkainen	3,566
2. rinnakkainen	3,576
3. rinnakkainen	3,570
4. rinnakkainen	3,562
5. rinnakkainen	3,561

Magruder #20111 kalsiuminmääritys	
	Pt 214,423 nm m (%)
1. rinnakkainen	9,990
2. rinnakkainen	10,042
3. rinnakkainen	9,987
4. rinnakkainen	10,061
5. rinnakkainen	10,076

Magruder #20111 kuparinmääritys	
	Pt 214,423 nm m (%)
1. rinnakkainen	0,041
2. rinnakkainen	0,040
3. rinnakkainen	0,040
4. rinnakkainen	0,040
5. rinnakkainen	0,040

Magruder #201211 rikinmääritys	
	Pt 265,945 nm m (%)
1. rinnakkainen	4,705
2. rinnakkainen	4,799
3. rinnakkainen	4,772
4. rinnakkainen	4,748
5. rinnakkainen	4,751

## 1-suuntaisen F-testin kriittiset arvot 95 %:n luottamustasolla (Harris, 2010, s.81)

Degrees of freedom for $s_2$	Degrees of freedom for $s_1$													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	30	$\infty$
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.84	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.62	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.75	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.50	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.81	3.67
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.58	3.51	3.44	3.38	3.23
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.08	2.93
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.86	2.71
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.84	2.77	2.70	2.54
11	3.98	3.59	3.36	3.20	3.10	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.57	2.40
12	3.88	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.47	2.30
13	3.81	3.41	3.18	3.02	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.38	2.21
14	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.31	2.13
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.25	2.07
16	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.19	2.01
17	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.15	1.96
18	3.56	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.11	1.92
19	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.07	1.88
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.04	1.84
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.84	1.62
$\infty$	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.46	1.00



## 2-suuntaisen t-testin kriittiset arvot (Harris, 2010, s. 73)

Degrees of freedom	Confidence level (%)						
	50	90	95	98	99	99.5	99.9
1	1.000	6.314	12.706	31.821	63.656	127.321	636.578
2	0.816	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	31.598
3	0.765	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	12.924
4	0.741	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	8.610
5	0.727	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	6.869
6	0.718	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.959
7	0.711	1.895	2.365	2.998	3.500	4.029	5.408
8	0.706	1.860	2.306	2.896	3.355	3.832	5.041
9	0.703	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.781
10	0.700	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.587
15	0.691	1.753	2.131	2.602	2.947	3.252	4.073
20	0.687	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.850
25	0.684	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.725
30	0.683	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.646
40	0.681	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.551
60	0.679	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.460
120	0.677	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.373
∞	0.674	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.291