



# Litiumin ja berylliumin määrittäminen vesinäytteistä ICP-MS:llä

Menetelmän kehitys ja verifiointi

Suvi Luoma-Keturi

OPINNÄYTETYÖ  
Lokakuu 2024

Laboratoriotekniikka

# TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

LUOMA-KETURI, SUVI:  
Litiumin ja berylliumin määrittäminen vesinäytteistä ICP-MS:llä  
Menetelmän kehitys ja verifiointi

Opinnäytetyö 71 sivua, joista liitteitä 24 sivua  
Lokakuu 2024

---

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli KVVY Tutkimus Oy ja tavoitteena oli kehittää ja verifioida menetelmä litiumin ja berylliumin määrittämiseksi vesinäytteistä ICP-MS:llä. Työ tehtiin yrityksen Tampereen toimipaikassa metalli- ja alkuaineanalytiikan osastolla. Tähän asti berylliumin määrittäminen on tehty alihankintana, joten menetelmän käyttöön saaminen toisi säästöä niin ajassa kuin kuluissakin.

Työn tarkoitus oli menetelmää kehitettäessä testata eri ajoparametrien vaikutusta litiumin ja berylliumin määrittämiseen. Menetelmää verifioitaessa tarkoitus oli mitata taustaliuosta eli nollia, kontrolliliuosta eri pitoisuuksilla sekä näytteitä kaikista näyttematriiseista. Verifiointin onnistumista tarkasteltiin vertailukoetulosten, toisen akkreditoidun laboratorion kanssa rinnakkain tehtyjen määrittäysten sekä useiden verifiointiparametrien avulla.

Litium ja beryllium yhdistettiin samaan menetelmään, koska ominaisuuksiensa vuoksi niiden arveltiin hyötyvän samoista ajoparametreista. Työn tuloksena todettiin, että menetelmälle asetetut tavoitteet toteutuivat ja se voidaan ottaa käyttöön. Työssä on käytetty osin luottamuksellista aineistoa, joka on poistettu julkisesta raportista.

---

Asiasanat: ICP-MS, litium, beryllium, verifiointi, menetelmäkehitys

## **ABSTRACT**

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

SUVI LUOMA-KETURI:  
Determination of Lithium and Beryllium from Water Samples by ICP-MS  
Method Development and Verification

Bachelor's thesis 71 pages, appendices 24 pages  
October 2024

---

The purpose of the thesis was to develop and verify a method for determining lithium and beryllium from water samples using ICP-MS. The thesis was commissioned by KVVY Tutkimus Oy and was carried out in the elemental analytics department of the company's laboratory in Tampere.

In the development phase of this study, the objective was to test different parameters used in analysis and observe their impact on determining lithium and beryllium from water samples. The aim of the verification phase was to measure blank solution, concentration control solutions, and samples covering all sample matrices. Success of verification was considered on the basis of several verification parameters, method performance in two proficiency tests, and parallel determination carried out simultaneously with another accredited laboratory.

As a result of this study, a combined method was developed for lithium and beryllium due to their significantly similar chemical properties. It was assumed that using the same analysis parameters would work well in the determination process. Overall, the goals set for this study were met successfully and the verification method can be taken into use.

---

Key words: ICP-MS, lithium, beryllium, verification, method development

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	TEORIA .....	8
2.1	Litium .....	8
2.2	Beryllium .....	9
2.3	ICP-MS .....	9
2.3.1	Laitteisto .....	10
2.3.2	Häiriönpoisto .....	14
2.3.3	Sisäinen standardi .....	14
2.4	Verifiointi .....	15
3	KOKEELLINEN OSUUS .....	19
3.1	Laitteisto .....	19
3.2	Käytetyt reagenssit .....	19
3.3	Työssä käytettyjen näytteiden käsittely .....	20
3.4	Menetelmäkehitys .....	21
3.5	Verifiointimittausten suoritus .....	25
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	28
4.1	Menetelmäkehityksen välitulokset .....	28
4.2	Verifiointin tulokset .....	31
4.3	Mittausepävarmuuden laskeminen .....	40
5	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA .....	42
	LÄHTEET .....	45
	LIITTEET .....	47
	Liite 1. Verifiointisuunnitelma .....	47
	Liite 2. Moodin valinta .....	52
	Liite 3. Sisäisten standardien vertailutaulukot .....	53
	Liite 4. Suorien vertailu .....	54
	Liite 5. Pienimmän kalibrointipisteen valinta .....	55
	Liite 6. Kontrolliliuosten vertailu .....	56
	Liite 7. Nollanäytteet .....	57
	Liite 8. Määritysrajakontrollit .....	61
	Liite 9. Saantokokeet .....	63
	Liite 10. Mittausepävarmuusraportit .....	66

**LYHENTEET JA TERMIT**

CPS	<i>counts per second</i> , signaaleja sekunnissa
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer</i> , induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
ISTD	<i>Internal Standard</i> , sisäinen standardi
KED	<i>Kinetic Energy Discrimination</i> , polyatomisten häiriöiden poistotekniikka, jota käytetään ICP-MS kaasukennossa
LOD	<i>Limit of detection</i> , analyytin havaitsemisraja
LOQ	<i>Limit of quantification</i> , analyytin määritysraja
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , suhteellinen keskihajonta

## 1 JOHDANTO

Ympäristönsuojelulain luvussa 2 momentissa 6 (2014/527) veloitetaan toiminnanharjoittajia pysymään selvillä toimintansa mahdollisesta ympäristökuormasta. Työkaluiksi on laadittu ympäristölaatunormeja Euroopan unionissa (*Environmental Quality Standards*, EQS) (direktiivi 2008/105/EU), analyysimenetelmien suorituskyvylle vähimmäisvaatimuksia sekä muita laboratorioiden tuottamien analyysitulosten laatuun ja vertailtavuuteen liittyviä vaatimuksia (Näykki & Väisänen 2016, 13). Ympäristökuormaan kuuluvat erilaisten alkuaineiden, usein metallien, päästäminen ympäristöön esimerkiksi jätevesien mukana. Niiden analysoimiseen ympäristönäytteistä ympäristölaboratoriot tarjoavat palveluitaan.

Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS) on hyvin soveltuva väline tuntemattomien näytteiden tutkimiseen. Sillä voidaan esimerkiksi määrittää vesinäytteestä metallien häviävän pieniä pitoisuuksia, vähemmän kuin nanogramma litrassa. Massaspektrometria perustuu varautuneen partikkelin eli ionin liikkeisiin sähkö- tai magneettikentässä, ja ionin massa-varaussuhde on se, jota määritetään. ICP-MS käyttää näytteen ionisoimiseen kuumaa plasmaa. (Thomas 2001, 2; Van Bramer n.d.)

Työn tavoitteena oli verifioida litiumin ja berylliumin määrittäminen vesinäytteistä ICP-MS:llä. Tässä työssä muokattiin litiumin määrittämiseen validoitua menetelmää lisäämällä beryllium mitattavaksi alkuaineeksi eli analyytiksi ja vaihtamalla toinen sisäisen standardin alkuaine. Menetelmässä litiumin määrittämiseen käytettiin berylliumia sisäisenä standardina. Koska berylliumin määrittämisen arvioitiin hyötyvän samoista ajoparametreista kuin litiumin, lisättiin se tähän olemassa olevaan menetelmään. Menetelmässä sisäinen standardi jouduttiin siksi vaihtamaan ja myös kalibrointiliuos sekä kontrolliliuos muuttuivat. Siksi myös litiumin määrittäminen oli verifioitava uudelleen. Työ tehtiin Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys (KVY) Tutkimus Oy:n toimeksiannosta yrityksen Tampereen laboratoriossa. Se on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T064, ja heidän tavoitteenaan oli laajentaa oman laboratorion analyysivalikoimaa. Berylliumin määrittäminen ostettiin aiemmin alihankintana, joten berylliumin määrittä-

seen verifioitu menetelmä omassa laboratoriossa toisi yritykselle säästöä niin rahallisesti kuin ajallisestikin. KVVY tarjoaa alkuaineanalytiikkaa erilaisista luonnon-, talous- ja jätevesistä, lietteistä ja sedimenteistä, elintarvikkeista sekä ympäristö-, kala-, kasvi- ja jätenäytteistä. Tällä hetkellä valikoimaan kuuluu 28:n eri alkuaineen määritykset. (KVVY 2024.)

Työn aihe rajattiin vesinäytteisiin. Työn tarkoituksena on mitata taustaliuosta eli nollanäytteitä, kontrolliliuosta eri pitoisuuksina, näytteitä eri taustamatriiseilla sekä näytteitä, joihin oli lisätty tunnettu pitoisuus analyyttejä. Kokeellisen osuuden alussa on menetelmän kehitysvaihe, jolloin haetaan määrittämiseen parhaiten soveltuvat ajoparametrit. KVVY Tutkimus Oy:n asiakkaita tai reagenssina käytetyn typpihapon tarkkoja tietoja ei mainita tässä raportissa.

## 2 TEORIA

### 2.1 Litium

Litiumin järjestysnumero on 3, se on alkalimetalliryhmän toiseksi kevyin alkuaine ja atomimassaltaan 6,941 u. Keskimäärin litiumin yleisyys maaperässä vaihtelee  $14\text{--}32 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ :n välillä, joissa sen esiintyvyys on noin  $3 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  ja pohjavesissä alle  $0,1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ . Monet litiumin suolat ovat vähäliukoisia, joten sen pitoisuus vedessä riippuu maaperän litiumia sisältävistä savimineraaleista. Litiumia päätyy luonnon kiertoon vähäisessä määrin luonnollisista prosesseista, suurimmat päästöt syntyvät litiumin louhimisesta, hiilen poltosta ja laskeumasta ilmakehästä. Eurooppalainen standardi SFS-EN ISO 17294-2:2023 antaa määritysrajaksi litiumille ICP-MS-laitteistolla mitatessa  $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  massaluvulla 7 ja  $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  massaluvulla 6. (Eaton, Clesceri, Rice & Greenberg 2005, 3–82; Adeel, Zain, Shakoor, Ahmad, Azeem, Aziz, Tulcan, Rathore, Tahir, Horton, Xu & Yukui 2023, 7; SFS-EN ISO 17294-2:2023, 5.)

Jo vuodesta 1970, löytämisestä lähtien, litiumia on käytetty kaksisuuntaisten mielialahäiriöiden hoidossa, ja sen saanti juomavedessä ja ruokatuotteista (pitoisuus noin  $0,1\text{--}130 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ) on yhdistetty alhaisempaan itsemurhakuolleisuuteen. Litiumin yhdisteitä käytetään myös muun muassa pesuaineissa ja kosmetiikassa, sekä valtaosin nykyään akuissa ja pattereissa. Litiumia ei pidetä tarpeellisena kasveille tai eläimille, mutta joillekin mikro-organismeille se on. Jotkin litiumsuolat ovat myrkyllisiä sisäisesti nautittuna, ja mikäli juomaveden pitoisuus ylittää  $117 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  (kyseisessä aineistossa vaihteluväli oli  $117\text{--}14\,343 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ), pitkäaikainen altistus saattaa vaikuttaa kilpirauhasen ja munuaisten toimintaan. YK:n elintarvike ja maatalousjärjestön Food and Agriculture Organizationin (FAO) suositus kasteluveden litiumpitoisuudeksi on korkeintaan  $2,5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ . (Eaton ym. 2005, 3–82; Adeel ym. 2023, 6.)



## 2.2 Beryllium

Beryllium on kevyin maa-alkalimetalli, sen atomimassa on 9,012 u ja jaksollisessa järjestelmässä se on 4. alkuaine. Maaperässä berylliumin yleisyys on keskimäärin noin  $0,8\text{--}1,3 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$  ja joissa  $0,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Yhdysvalloissa juoma- ja pohjavedessä sitä on yleensä alle  $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Se ei ole tarpeellinen kasveille tai eläimille. SFS-EN ISO 17294-2:2023 antaa määritysrajaksi berylliumille ICP-MS-laitteistolla mitatessa  $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Berylliumia esiintyy runsaimmin silikaattimalmeissa kuten berylli ja bert-randiitti, joista jälkimmäistä louhitaan Yhdysvaltojen Utahissa. Yhdysvallat on maailman suurin berylliumin tuottaja, prosessoija ja kuluttaja. Berylliumia voi käyttää puhtaana metallina, metalliseoksissa, prosessoituna veteen liukeneviksi suoloiksi tai muodostamaan oksideja ja keraamisia materiaaleja. Se on korroosion kestävä, epämagneettista, todella kevyttä ja kovaa, ja sillä on korkea sulamispiste ( $1285\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). (Taylor, Ding, Ehler, Foreman, Kaszuba & Sauer 2003, 440; Eaton ym. 2005, 3–63; SFS-EN ISO 17294-2:2023, 5.)

Beryllium on yksi myrkyllisimmistä alkuaineista. Hengitysteiden kautta se aiheuttaa usein kuolemaan johtavan keuhkotaudin, beryllioosin eli *Chronic Beryllium Disease (CBD)*. Akuutti myrkytystila tapahtuu pitoisuuden ollessa  $130 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , mutta makean veden eliöille aiheutuu krooninen myrkytystila jo pitoisuuden ollessa  $5 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . YK:n elintarvike ja maatalousjärjestön FAO:n suositus kasteluveden pitoisuudeksi korkeintaan  $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluvirasto EPA on määrittänyt ensisijaisessa juomavesi standardissaan berylliumin hyväksyttäväksi pitoisuudeksi  $4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Ihmisen aiheuttamasta ympäristön saastuttamisesta berylliumilla on olemassa vain vähän tieteellistä tietoa, vaikka se olisi tärkeää ihmisten ja ympäristön suojelemiseksi laadittavien toimintamallien suunnittelemisessa. (Taylor ym. 2003, 439, 460; Eaton ym. 2005, 3–64.)

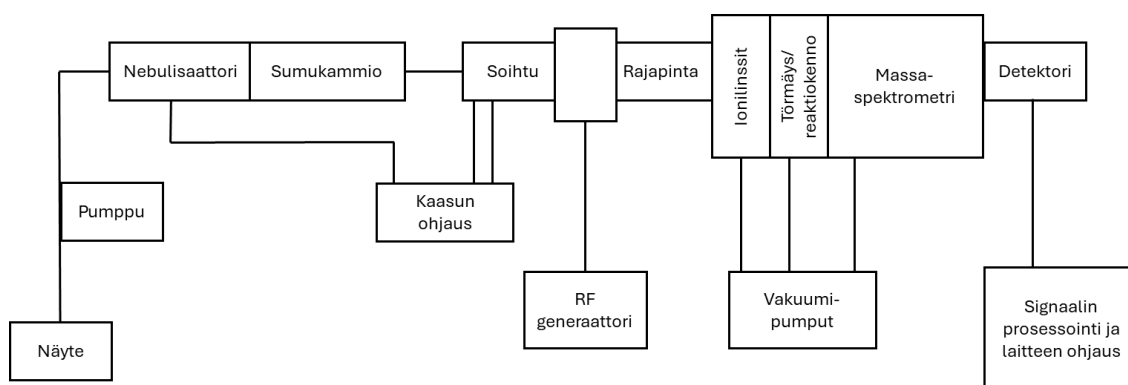
## 2.3 ICP-MS

ICP-MS:llä pystytään havaitsemaan ja määrittämään lähes kaikkien jaksollisen järjestelmän alkuaineiden pitoisuus. Pääasiassa sillä määritetään positiivisesti

varautuneita ioneja, mutta myös negatiivisesti varautuneita ioneja, kuten halo-geeneja, muodostuu plasmassa. Yleensä kaupallisessa käytössä olevia ICP-MS-laitteistoja ei ole suunniteltu määrittämään niitä. Jo tekniikan alkuaajoista lähtien ICP-MS:ää on käytetty laajasti ympäristöanalytiikassa, ja edelleen sen yleisin käyttötarkoitus on määrittää äärimmäisen pieniäkin määriä alkuaineita monenlaisista näytematriiseista. (Thomas 2001, 2; Pröfrock & Prange 2012.)

### 2.3.1 Laitteisto

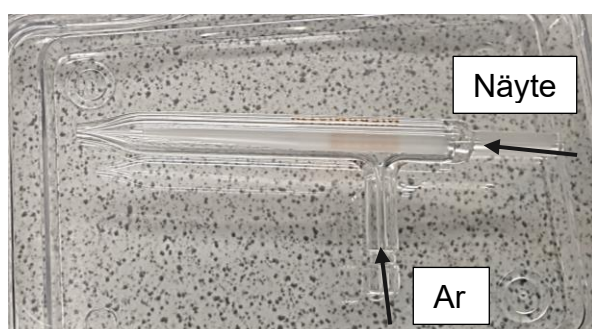
ICP-MS-analyysilaitteistoon kuuluu tyypillisesti näytteen syöttö, ionien generointi, plasman ja vakuumin rajapinta, ionien keskittäminen sekä ionien erottelu ja määrittäminen. Kuviossa 1 on esitetty kaavio ICP-MS-laitteistosta.



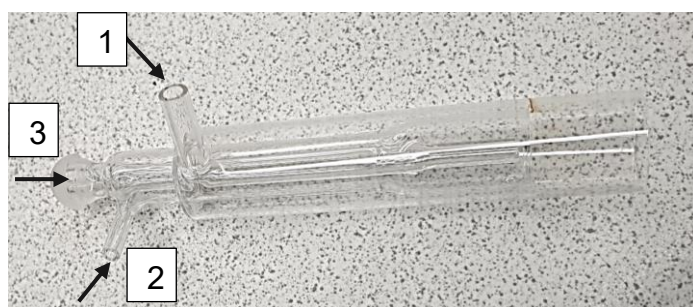
KUVIO 1. Kaavio ICP-MS-laitteistosta (SFS 17294-1:2024, 9)

Näytteen syötössä sumutin eli nebulisaattori, jollainen esitetään kuvassa 1, sumuttaa näytteen sumukammioon hienona aerosolina. Kuumassa argonplasmassa (Ar) näyteaerosoleista haihtuu liuotin ja näyte höyrystyy ionisoituen, ja liian suuret pisarat valuvat sumukammion alaosasta jäteletkuun. Jo tekniikan alkuaajoista lähtien sen ongelmana on ollut, että vain pieni osa, yhdestä kahteen prosenttia, näytteestä pääsee plasmaan asti (Thomas 2001, 5). Argon on plasmamuodossa vain kvartsiputken eli soihtun (*torch*), joka esitetään kuvassa 2, sisällä, koska plasman lämpötila voi nousta jopa 10 000 Kelviniin, keskimmäisen kanavan lämpötilan pysytellessä noin 7500 Kelvinissä. Niin kutsutun kylmän plasman lämpötila on noin 2500 K. Plasmaa ylläpitää radiotaajuuskenttä (*radio-frequency field*, RF) yleensä 40 megahertsin taajuudella. Kuvaan 2 on piirretty nuolet osoittamaan, missä kaasut kulkevat kolmekerroksisessa soihtuputkessa. Nuo-

len 1 osoittamasta aukosta syötetään sytytettävä Ar-kaasu, nuolen 2 osoittamasta aukosta syötetään apukaasua, joka säätelee soihdun lämpötilaa, ja nuolen 3 osoittamasta aukosta syötetään näyte, joka kulkee sumukammioista nebulisaattorikaasun avulla. Korkeassa plasman lämpötilassa aerosolipisaroiden kuivuminen, hajoaminen, höyrystyminen sekä atomisoituminen ja ionisoituminen tapahtuu kymmenessä millisekunnissa. Korkea lämpötila vähentää oksidien aiheuttamia häiriöitä ja auttaa näytematriisin hajottamisessa. (Thomas 2001, 10–11; Agilent 2005, 6; SFS 17294-1:2024, 8.)



KUVA 1. Nebulisaattori (Kuva: Suvi Luoma-Keturi)



KUVA 2. Soihtu (Kuva: Suvi Luoma-Keturi)

Ionisoitumisessa ainakin yksi elektroni poistuu kustakin atomista, joten niistä tulee positiivisesti varautuneita ioneja. Ionit imetään vakuumiin kahden kartion kautta, jotka toimivat vakuumin ja plasman rajapintana. Rajapinnan tehtävä on siirtää ionit tehokkaasti, keskeytyksettä ja häiriöttä plasmasta, jossa vallitsee ilmakehän (101,325 kPa) paine, massaspektrometrin analyysialueelle, jossa vallitsee noin  $1,3332 \cdot 10^{-6}$  Pa paine. Kartiot, kuten kuvassa 3, valmistetaan joko nikkelistä tai platinasta ja niiden keskellä on aukko, joka on halkaisijaltaan noin 0,8–1,2 millimetriä suuremmassa sample-kartiossa ja noin 0,4–0,8 millimetriä pienemmässä skimmer-kartiossa. Materiaalina platina on erityisen korroosion

kestävää, mutta nikkeli on yleisemmin käytössä. Kuvan 3 nikkelikartiot ovat olleet jo hetken käytössä. (Thomas 2001, 13; Agilent 2005, 6–7.)



KUVA 3. Kartiot sample ja skimmer (Kuva: Suvi Luoma-Keturi)

Kartioiden jälkeen ionisuihku pidetään tiiviinä ionioptiikan avulla. Se koostuu elektrostaattisesta linssistä, joka on esillä kuvassa 4. Linssi koostetaan metallisista levyistä, holkeista tai sylintereistä, joihin johdetaan jännite. Linssien tehtävä on ohjata ionisuihku vakuumiosion läpi massaspektrometria ja detektoria kohti, sekä erotella fotonit ja muu neutraali jäännösmateriaali positiivisesti varautuneista ioneista. Ne aiheuttaisivat muuten ylimääräistä taustahäiriötä. (Thomas 2001, 17; Agilent 2005, 7.)



KUVA 4. Linssit osiin purettuna (Kuva: Suvi Luoma-Keturi)

Yleisin ICP-MS-laitteistossa käytetty analysaattori on kvadrupoli. Se koostuu neljästä sylinterimäisestä tai hyperbolisesta metallitangosta, jotka ovat samanlaiset pituudeltaan ja halkaisijaltaan. ICP-MS:ssä käytettävien kvadrupolien tangot on yleensä valmistettu ruostumattomasta teräksestä tai molybdeenistä (Mo), niiden pituus on tavallisesti 15-20 cm, halkaisija 1 cm ja niiden käyttämä taajuus on 2-3 MHz. Kvadrupolissa vaihtovirta- ja tasavirtasähkökenttien yhdistelmä erottaa ionit niiden massa-varaus-suhteen ( $m/z$ ) perusteella. Koska plasma tuottaa lähes ainoastaan yksinkertaisesti varautuneita ioneja, on massa-varaus-suhde yhtä suuri kuin ionin massa, jolloin spektriä on yksinkertaista tulkita. (Thomas 2001, 21; Agilent 2005, 7.)

Ionien määrittämisen tekee elektronimonistaja (*electron multiplier*), joka elektroni-  
sesti laskee ja tallentaa jokaisen ionin signaalin jokaiselle massalle ( $m/z$ ) ionien poistuessa kvadrupolista. Elektronimonistajia on muutamia erilaisten periaatteiden mukaan toimivia, mutta kaikkien niiden tarkoitus on voimistaa yksittäisen ionin vapauttamia elektroneja, jotka muodostavat detektorin havaitseman signaalin. Signaaleista muodostuu massaspektri, joka esitetään x,y-koordinaatistossa, jossa x on massa-varaus-suhde ja y on signaalien lukumäärä eli CPS. Piikin suuruus on suoraan verrannollinen ionin eli alkuaineen isotoopin pitoisuuteen näytteessä, ja kvantitatiivinen määrittäminen tehdään vertaamalla signaalien voimakkuutta kalibrointistandardeihin. (Thomas 2002, 41; Agilent 2005, 7.)

### 2.3.2 Häiriönpoisto

Polyatomiset ionit aiheuttavat massaspektriin häiriöitä, koska niillä voi olla sama massa-varaus-suhde kuin yksittäisellä ionilla. Polyatomisia ioneja voi muodostua näytematriisista, näytteen käsittelyyn käytetyistä reagensseista, käytetystä plasmakaasusta tai näytteeseen liuenneista ilmakehän kaasuista. Kaasukennoa käytettäessä sijoitetaan pieni kaasulla paineistettu kenno kvadrupolin eteen. Laitteesta riippuen kenno voi olla kvadrupoli, heksapoli tai oktopoli. (May & Wiedmeyer 1998, 150; Neubauer 2010; SFS 17294-2:2023, 13.)

Kennon käyttötavat ovat törmäys- (*collision*) tai reaktiomoodit. Standardi- eli no gas -moodi tarkoittaa, että heliumia ei käytetä. Sitä käytetään tyypillisesti sellaisten alkuaineiden kanssa, joilla ei ole polyatomisia häiriötekijöitä, kuten litium, beryllium ja boori. Törmäysmoodia kutsutaan KED- (*Kinetic Energy Discrimination*) eli He-moodiksi ja sitä käytetään sellaisten alkuaineiden kanssa, joilla esiintyy matriisipohjaisia tai plasmasta johtuvia häiriötekijöitä. Kennossa heliummolekyylit törmäilevät kaikkiin, mutta enemmän polyatomisiin ioneihin, jotka menettävät siten enemmän kineettistä energiaa. Kennosta detektorille pääsevät vain sellaiset ionit, joilla on tietty määrä kineettistä energiaa. Koska heliumkaasu on inerttiä eikä siten aiheuta mitään reaktiota näytteessä, sitä voi käyttää, vaikka matriisi olisi tuntematon. KED-moodin käyttöä rajoittaa sen aiheuttama analyytin havaitsemisen herkkyyden aleneminen, joten erittäin pienten alkuaineiden määrittäminen vaikeutuu merkittävästi. Reaktiomoodissa kennoon johdettava kaasu valitaan yleensä sen perusteella, että se reagoi oletettavasti nopeammin häiriöiden kuin analyytin kanssa. Reaktiomoodin käyttöä rajoittaa, ettei se ole toimiva tuntemattomien matriisien kanssa, joita ympäristönäytteet useimmiten ovat. (Agilent 2005, 30–31; Neubauer 2010.)

### 2.3.3 Sisäinen standardi

Sisäinen standardi (*internal standard*, ISTD) on yhdiste tai alkuaineliuos, joka lisätään analysoitavaan liuokseen. Sitä käytetään korjaamaan matriisin aiheuttamat tai muut satunnaiset häiriöt määrittämisessä. Sen täytyy olla eri yhdiste tai alkuaine kuin määritettävä analyytti ja sen pitoisuuden tulee olla kaikissa standardeissa ja näytteissä sama. Massaspektrometrilla sisäiseksi standardiksi pyritään

valitsemaan aine tai yhdiste, joka on mahdollisimman samankaltainen kuin määritettävä analyytti, jotta se todennäköisemmin käyttäytyy näytematriisissa samalla tavalla. Samankaltaisuus tarkoittaa atomimassojen ja ionisaatioenergian samankaltaisuutta. Ionisaatioenergia (yksikkö elektronivoltti eV) tarkoittaa sitä määrää energiaa, joka tarvitaan irrottamaan elektroni atomista tai molekyylistä (NCBI n.d.). Sisäiseksi standardiksi kannattaa valita alkuaine, jolla on vain yksi pääasiallinen isotooppi parhaan tuloksen saamiseksi. Sen on kuitenkin oltava myös harvinainen, ettei näytematriisiin todennäköisesti sisälly kyseistä ainetta. (Harris ja Lucy 2020, 249, 1126; SFS 17294-1:2024, 20–21.)

## 2.4 Verifiointi

Margareta Häggin (2016, 7–8) toimittamassa Teknologian tutkimuskeskuksen Validoinnin suunnittelun oppaassa kerrotaan validoinnin ja verifiointin eroista. Verifiointi on kevyempi menettelytapa kuin validointi, ja se tehdäänkin vain jo validoidulle menetelmälle, johon tehdään muutoksia esimerkiksi näytematriisissa tai analyysimenetelmässä. Oppaassa mainitaan myös Kansainvälisen metrologian sanaston määritelmä verifiointille: ”objektiivisen näytön esittäminen siitä, että tietty kohde täyttää määritellyt vaatimukset” (Hägg 2016, 7). Verifiointiin kuuluu useita vaiheita, jotka kaikki on dokumentoitava.

### Suunnitelma

Validointi ja verifiointi aloitetaan tekemällä suunnitelma. Suunnitelmassa määritellään verifioitava menetelmä tai laite sekä näytematriisit ja muu soveltamisala. Verifiointin tavoitteen määrittäminen on myös olennaista, jotta pystytään keskittymään tavoitteen kannalta kriittisiin parametreihin ja tekijöihin. Verifiointissa kuitenkin arvioidaan mittausmenetelmän suorituskkyä halutussa tarkoituksessa. Siihen liittyen suunnitelmaan kirjataan myös käytettävät näytematriisit ja niille tehtävät käsittelyt. Näytematriisien valinta määrittää menetelmän verifioitavan alan, sillä eri näytematriiseissa on erilaisia häiriötekijöitä. Suunnitelmaan kirjataan myös verifiointiin osallistuvat henkilöt ja heidän roolinsa, tavoiteltava aika-tila verifiointille, käytettävät laitteet sekä tilat, jos niissä on jotain erityistä huomioonotettavaa. (Hägg 2016, 9–11.)

## Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalue on alue analyysin pitoisuudessa, jolla kyseisellä metodilla saatu tulos on hyväksyttävän mittausepävarmuuden sisällä. Mittausalueen alkupää rajoittuu määrittämissuorituksen ja korkein määritettävä pitoisuus rajoittuu sellaiseen pitoisuuteen, jossa havaitaan huomattavia poikkeamia analyysin tuloksissa. Mittausalueen ja sen lineaarisuuden toteamiseksi mitataan nollaliuosta, kalibrointiliuokset ja analyttiliuosta kuudesta kymmeneen näytettä eri pitoisuuksilla. Pitoisuuksien tulisi kattaa koko tarkastettava alue. Liuoksen pitoisuuden ja laitteen antaman vasteen suhde tulisi varmistaa visuaalisen arvioinnin lisäksi tarkastelemalla regressioanalyysiä ja residuaalikuvaajaa. (Magnusson & Örnemark 2014, 27–29.)

## Toteamis- ja määrittämissuoritus

Toteamissuoritus (*Limit of Detection*, LOD) on pitoisuus, joka menetelmällä pystytään havaitsemaan. Määrittämissuoritus (*Limit of Quantification*, LOQ) on pitoisuus, joka menetelmällä pystytään mittausepävarmuuden puitteissa luotettavasti määrittämään. Niiden väliin jää harmaa alue, jossa analytti pystytään havaitsemaan, mutta sen määrää ei pystytä luotettavasti mittaamaan. Tyypillinen toteamissuorituksen laskemiseen käytettävä kaava on kaava 1. Määrittämissuorituksen laskemiseen käytetään yleisesti kaavaa 2. Kaavoissa  $s$  merkitsee mitattujen nollanäytteiden keskihajontaa. (Magnusson & Örnemark 2014, 24–25.)

$$LOD = 3s \quad (1)$$

$$LOQ = 10s \quad (2)$$

## Tarkkuus

Replikaattien mittaus on tärkeä työkalu arvioitaessa menetelmän tarkkuutta ja siihen sisältyvää virhettä. Mittausten tarkkuudella tarkoitetaan sitä, kuinka lähellä replikaattitulokset ovat toisiaan, sekä kuinka lähellä äärettömän monen mittaus tuloksen keskiarvo on referenssiarvoa. Menetelmää tulisi testata kaikilla mahdollisilla olosuhteilla, joita voi odottaa menetelmän jokapäiväisessä käytössä. Tarkkuus ei ole määrittää pienintä vaihtelua vaan tyypillinen vaihtelu. Tarkkuutta ilmaistaan harhan avulla, kuten laskemalla kaavalla 3 mittauksen saantoprosentti suhteessa referenssiarvoon. Toinen tapa tarkkuuden ilmaisemiseen ovat tilastolliset määreet, kuten keskihajonta tai suhteellinen keskihajonta (RSD, kaava 4),



jotka lasketaan ajetuista replikaattinäytteistä määritellyissä olosuhteissa. (Magnusson & Örnemark 2014, 31, 35.)

$$Saanto - \% = \frac{Tulos \frac{\mu g}{l}}{Referenssiarvo \frac{\mu g}{l}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

$$RSD - \% = \frac{näytteen keskihajonta}{näytteen keskiarvo} \cdot 100\% \quad (4)$$

Mittauksen toistettavuus sekä mittauksen uusittavuus kuuluvat menetelmän tarkkuuteen. Toistettavuus tarkoittaa sellaista vaihtelua, jota saa aikaan yksi työntekijä käyttäen samaa laitteistoa lyhyellä aikavälillä. Toistettavuuden vaihtelun odotetaan olevan melko vähäistä. Uusittavuus tarkoittaa tulosten vaihtelua eri laboratorioden välillä, ja niiden odotetaan vaihtelevan enemmän. Niiden välille asetuu laboratorion sisäinen uusittavuus, jolla tarkoitetaan sellaista tulosten vaihtelua, mikä syntyy, kun eri työntekijät suorittavat menetelmää eri laitteilla pitämällä aikavälillä, mutta samassa laboratoriossa. (Magnusson & Örnemark 2014, 35.)

Näytteiden terästämisen on yksi validoinnin työkalu. Näytteitä voi terästää lisäämällä niihin mitattavaa analyyyttiä, sekä oikeastaan mitä vain, minkä vaikutusta analyysiin halutaan tarkastella. Analyytin lisääminen auttaa saamaan mitattavia tuloksia näytteistä. Terästetyistä näytteistä lasketaan saantoprosentti kaavalla 5. On huomattava, että näytteiden terästämisen analyytillä ei saa analyyyttiä sitoutumaan näytematriisiin samalla tavalla, kuin jos sitä esiintyisi siellä luonnostaan, joten terästettyjen näytteiden saannot näyttäytyvät hiukan ylioptimistisina saannon suhteen. (Magnusson & Örnemark 2014, 15.)

$$Saanto - \% = \frac{Tulos_{Näyte+lisäys} \frac{\mu g}{l} - Tulos_{Näyte} \frac{\mu g}{l}}{Lisäys \frac{\mu g}{l}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

### Mittausepävarmuus

Kaikkeen mittaamiseen liittyy virheen mahdollisuus. Mittausepävarmuus kertoo, minkä verran mittauksessa voi olla virhettä. Sen symbolina käytetään yleensä

kirjainta  $U$ , joka viittaa laajennettuun mittausepävarmuuteen. Mittausepävarmuus on tarpeellinen tieto, kun mittaustulosta verrataan hyväksyttäviin rajoihin, joita ovat asettaneet esimerkiksi viranomaiset. Sen avulla voi myös tehdä päätelmiä, onko eri laboratorioiden tuloksissa eroa. (Magnusson, Näykki, Hovind, Krysell & Sahlin 2017, 6–7.)

Laajennettu mittausepävarmuus  $U$  koostuu kahdesta osa-alueesta: laboratorion sisäisestä uusittavuudesta  $u_{RW}$  ja systemaattisesta virheestä  $u_{bias}$ . Sisäisen uusittavuuden määrittämiseen voidaan käyttää tunnetun pitoisuuden referenssinäytettä, tavallisesti näytteet matalalta ja korkealta pitoisuusalueelta, tai yhtä kontrollinäytettä yhdessä rinnakkaisten, pitoisuudeltaan vaihtelevien, näytemittausten kanssa. Systemaattista virhettä voidaan tarkastella sertifioidun referenssimateriaalin mittausten, pätevyystesteihin osallistumisen tai saantokokeiden avulla. Sertifioidun referenssimateriaalin mittaus tarkoittaa kontrollien mittaamista, jota on tehtävä ainakin viitenä eri päivänä, että tuloksia voidaan käyttää. Pätevyystesteihin tulisi osallistua ainakin kuusi kertaa kohtuullisessa ajassa, jotta testituloksia voisi käyttää systemaattisen virheen määrittämiseen. Saantokokeilla voi tarkastella vain yhtä osaa systemaattisesta virheestä, sillä ne ovat alttiita esimerkiksi kontaminaatiolle. (Magnusson ym. 2017, 15, 19–23.)

### **3 KOKEELLINEN OSUUS**

#### **3.1 Laitteisto**

Mittauksissa käytettiin Agilent Technologies 7900 ICP-MS analysaattoria varustettuna ISIS3-näytteensyötöllä. Laitteistoon kuului myös automaattinen näytteenvaihtaja Agilent Technologies SPS 4, vakuumipumppu Agilent Technologies MS40+ Foreline pump sekä jäähdytin Agilent Technologies recirculating chiller G3292A. Ohjelmistona oli MassHunter 4.6 Workstation Software for 7900 ICP-MS sekä MS Excel.

#### **3.2 Käytetyt reagenssit**

Työssä käytetyt reagenssit on esitetty taulukossa 1. Laimentamiseen käytettiin pelkästään ultrapuhdistettua MilliQ-vettä. Myös käytetty typpihappo oli ultra-puhdasta laatua.

TAULUKKO 1. Työssä käytetyt reagenssit

Liuos ja tarkoitus	Kauppanimi	Eränumero
Beryllium kalibrointi	Aristar 1000 µg/l 456662N	221105163
C-kontrolli-liuos	AccuStandard ICP multi-element Std Sol XXI / MES-21-1	222105035
D-kontrolli-liuos	Merck ICP multi-element Std Sol XVI / 1.09487	HC27970187
Germanium ISTD	Merck 1000 mg/l 1.70320	HC32534420
Litium kalibrointi	ThermoFisher 1006 µg/ml 13821	1186016
Skandium ISTD	Merck 1000 mg/l 1.70349	HC02469649
Yttrium ISTD	Merck 1000 mg/l 1.70368	HC17331668

Verifioitavan menetelmän näytetyypit kuuluivat kahteen erilaiseen happopitoisuuteen eli happotaustaan. Taulukossa 2 on esitetty näytetyyppien happotaustat.

TAULUKKO 2. Käytössä olleet happotaustat

Näytteet	HNO <sub>3</sub>	Vesi
Suorat ja liukoiset	0,5 %	MilliQ-vesi
Kokonaiset	10 %	MilliQ-vesi

### 3.3 Työssä käytettyjen näytteiden käsittely

Kaikkia laboratorioon saapuvia vesinäytteitä varten oli näytepurkkeihin valmiiksi annosteltu  $7 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  typpihappoa 1 ml, ja alkuperäisestä näytepullostasta kaadettiin näytepurkkiin 100 ml näytettä. Liukoisia näytteitä suodatettiin ennen kestävöintiä pienempään näytepurkkiin 0,45 µm huokoskokoisella ruiskusuodattimella ja lisättiin  $7 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  typpihappoa 1 % tilavuudesta. Kokonaispitoisuuden määrittämistä varten

näytteet käsiteltiin mikroaaltoavusteisesti typpihapolla, jolloin kiintoaine ja siinä olevat analyytit saadaan liukenemaan veteen. ICP-MS-laitteistoon ei saa kulkeutua kiintoainepartikkeleita. Teflonisiin hajotusputkiin lisättiin 20 ml näytettä ja 5 ml typpihappoa ja ne käsiteltiin mikroaaltouunissa. Näytteiden mukana oli aina myös kahdessa putkessa nollanäytettä (MilliQ-vesi) sekä analyysissä tarvittavat kontrolliliuokset, joihin myös lisättiin typpihappoa samassa suhteessa.

Sekä suoriksi että kokonaisiksi kutsutuista näytteistä määritettiin analyytin kokonaispitoisuus, mutta kokonaisiksi kutsutut näytteet happohajotettiin ensin. Selkeyden vuoksi vain niitä kutsutaan kokonaisiksi, ja suoraan mitattavia näytteitä suoriksi. Täysin kirkkaat ja suodatetut vesinäytteet eivät vaadi erillistä typpihappohajotusta, joten ne mitattiin suoraan. Kokonaisten näytteiden happotausta oli 20 %, jonka takia näytteet laimennettiin aina vähintään kaksinkertaisesti MilliQ-vedellä vastaamaan ajon happotaustaa.

### 3.4 Menetelmäkehitys

#### Verifiointin tavoitearvot

Litiumin ja berylliumin mitattavien isotooppien massaluvut ja verifiointin tavoitearvot on esitetty taulukossa 3, joka on sama kuin verifiointisuunnitelman (liite 1) taulukko 1. Litiumin tavoitearvot perustuvat käytössä olevan määrittämenetelmän arvoihin, ja berylliumin Suomen ympäristökeskuksen suositusarvoihin (Näykki & Väisänen 2016, 35). Suomen ympäristökeskuksen suositusarvot koskevat vain luonnonvesiä, mutta työssä käytettiin samoja tavoitearvoja kaikille näytematriiseille.

TAULUKKO 3. Verifiointin tavoitearvot

Alkuaine ja mitattava isotooppi	Isotoopin runsaus (%)	Määrittämissrajatavoite	Mittausepävarmuustavoite
Litium ( $^7\text{Li}$ )	92,5	$0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	20 %
Beryllium ( $^9\text{Be}$ )	100	$0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	$\leq 0,33 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}: \pm 0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ $> 0,33 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}: 15 \%$

Koska kokonaiset näytteet mitataan kaksinkertaisena laimennoksena, niiden määrittämisrajoite on kaksinkertainen ilmoitettuihin arvoihin verrattuna.

### Moodin valinta

Menetelmäkehitykseen kuului mittausmoodin valitseminen ja valinnan perustelu. Vaihtoehtoina olivat standardi- ja KED-moodit, eli käytetäänkö analyysissä heliumia häiriönpoistokaasuna vai ei.

### Sisäisen standardin valinta

Sopivan sisäisen standardin (ISTD) valinta oli osa menetelmän kehittämistä. ICP-MS 7900-ohjelmiston vanhaan litium-menetelmään muutettiin analytyiksi litiumin lisäksi beryllium. Analytytien massaluvun ja ionisaatioenergian perusteella testattaviksi sisäisiksi standardeiksi valittiin  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{89}\text{Y}$  sekä Ge (massaluvut 70, 72, 74). Taulukkoon 4 on koottu massaluvut ja ionisaatioenergiat, joiden perusteella niiden soveltuvuutta arvioitiin.

TAULUKKO 4. Massaluvut ja ionisaatioenergiat

Alkuaine	Yleisimmän isotoopin massaluku	Ionisaatioenergia (eV)
Litium	7	5,392
Beryllium	9	9,323
Skandium	45	6,561
Germanium	70 / 72 / 74	7,900
Yttrium	89	6,217

ISTD-liuoksen pitoisuudella ei ole menetelmän kannalta suurta merkitystä, kunhan pitoisuus vain on kaikissa näytteissä sama ja riittävän suuri, ettei näytteessä mahdollisesti oleva sisäiseen standardiin sisältyvä alkuaine häiritse mittausta.

Ajosta kerättiin neljät eri tulokset, kaikilla sisäisillä standardeilla erikseen. Sisäisen standardin valinta suoritettiin laskemalla havaitsemis- ja määrittämisrajoit, sekä saanto kontrolleista ja näytteistä, joihin oli tehty tietyn suuruinen lisäys. Valinnan perusteina olivat alhaisimmat havaitsemis- ja määrittämisrajoit sekä kontrollien ja li-

säyskokeiden saantoprosentit, joiden tuli olla mahdollisimman lähellä sataa prosenttia. Lisäksi arvioitiin ISTD-kuvaajia sekä niillä mahdollisesti esiintyviä häiriöitä.

### Suoran valinta ja kalibrointipisteet

Kalibrointisuoran muoto oli myös päätettävä. Analyysiohjelmisto tarjosi kolmea vaihtoehtoa kalibrointisuoran muodolle: Blank offset, Ignore ja Force. Blank offset pakottaa suoran kulkemaan mitatun kalibrointinollan kautta, Ignore ei huomioi nollaa vaan suora alkaa ensimmäisestä kalibrointipisteestä, ja Force pakottaa suoran kulkemaan origon kautta. Ignore-suoralle pystyi myös valitsemaan painotuksen, esimerkiksi pieniä kalibrointipisteitä painottavan  $\frac{1}{x}$ .

Suoran valinta tehtiin järjestyksessä toisen ajon perusteella. Ajon tulokset oli kerättävä neljä kertaa, erikseen jokaista suoran muotoa käyttäen. Blank offsetin, Ignoren ja Forcen lisäksi tulokset kerättiin painotetulla suoralla Ignore  $\frac{1}{x}$ .

Analyyteille määritettiin kalibrointi-arvot, jotka litiumilla poikkesivat hieman tasaluvuista, koska kalibrointiliuoksen pitoisuudeksi valmistaja ilmoitti  $1006 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ . Koska kalibrointialue saattaa vaikuttaa merkittävästi näytteiden tuloksiin, menetelmähityksen alussa mitattiin useita kalibrointiliuoksia. Testattavat kalibrointiliuokset on esitetty taulukossa 5 mikrogrammoina litrassa.

TAULUKKO 5. Kalibrointipisteet  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$

	Taso 0	Taso 1	Taso 2	Taso 3	Taso 4	Taso 5	Taso 6	Taso 7
<sup>7</sup> Li	0	0,1006	0,2012	0,2515	0,503	1,006	10,06	100,6
<sup>9</sup> Be	0	0,1	0,2	0,25	0,5	1	10	100

Kalibroinnin varastoliuosten pitoisuuden ollessa  $1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  tehtiin kalibroinnin työliuosta (Kalibrointi 1000) varten varastoliuoksista ensin satakertainen laimennos, josta kymmenkertaisella laimennoksella saavutettiin haluttu pitoisuus  $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Kalibrointi 1000 -työliuoksesta laimennettiin joka ajoa varten kalibrointiliuokset, joiden happopitoisuus säädettiin vastaamaan näytteiden happopitoisuutta.

## Lineaarisuus

Kalibrointisuorat määritettiin joka ajossa. Kalibrointisuorien lineaarisuutta arvioitiin korrelaatiokertoimen avulla, jonka tuli ylittää vaadittu arvo 0,995.

## Kontrolliliuokset

Menetelmäkehityksen alussa mitattiin eri kontrolliliuoksia useassa eri pitoisuudessa. Molemmat analyytit sisältyivät jo käytössä oleviin ICP-MS-multielementtiliuoksiin, joita ovat niin kutsutut C- ja D-kontrollit, joten molemmista tehtiin tarvittavat laimennokset koko määrittämisalueelle. Taulukoissa 6 ja 7 on esitetty kontrollien työliuosten pitoisuudet yksikössä  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  ja pipetointilavuudet ml. Kirjaimen perässä oleva luku viittaa työliuoksen pitoisuuteen.

TAULUKKO 6. C-kontrollin työliuoksen valmistus

	Pipetoidaan ml	Varastoliuos	HNO <sub>3</sub> ml	Lopputilavuus ml
C100	1	Std Sol XXI	0,5	100
C100 kokonaiset	1	Std Sol XXI	10	100

TAULUKKO 7. D-kontrollin työliuoksen valmistus

	Pipetoidaan ml	Varastoliuos	HNO <sub>3</sub> ml	Lopputilavuus ml
D1000	1	Std Sol XVI	0,5	100

Kontrollien pitoisuuksien oli katettava koko tavoiteltu määrittämisalue, joka ulottui berylliumin 0,05 mikrogrammasta litrassa molempien 100 mikrogrammaan litrassa. Taulukossa 8 on esitetty mitattavien kontrolliliuosten pitoisuudet. Ne valmistettiin C- ja D-sarjan työliuoksista. Ennen mittausta kontrolliliuosten happotausta säädettiin vastaamaan kalibrointiliuosten happotaustaa, koska laimennokset tehtiin joka päivä suoraan näyteputkiin.



TAULUKKO 8. Kontrollien pitoisuudet

Kontrolli	Pitoisuus $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$
C0,05 / D0,05	0,05
C0,1 / D0,1	0,1
C0,5 / D0,5	0,5
C1 / D1	1
C10 / D10	10
C50 / D50	50
C100 / D100	100

Kokonaisten metallien analyysiin kuuluu myös typpihappohajotetun kontrolliliuoksen määrittäminen. C-kontrolliliuoksesta tehdään mikrotusta varten oma liuos, niin kutsuttu M-K6. Pitoisuudeltaan M-K6 on  $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  eli se vastaa kontrollia C50. Typpihappohajotusta varten siihen lisätään happoa saman verran kuin näytteisiin, joka on yksi osa typpihappoa neljään osaan näytettä.

### 3.5 Verifiointimittausten suoritus

Kun moodi, suora, kalibrointipisteet ja kontrolliliuos oli päätetty, suoritettiin mittaukset menetelmän verifiointia varten. Verifiointisuunnitelman (liite 1) mukaan mittauksia tuli olla vähintään kolmelta eri päivältä ja kaikkia matriiseja tuli mitata vähintään 25 kertaa, myös nolla- ja kontrollinäytteitä. Jo ennen verifiointimittauksia oli käynyt ilmi, että berylliumia ei löydy määritettäväksi käytännössä ollenkaan. Mittausepävarmuuden arviointia varten näytteitä tuli mitata koko mittausalueelta, jonka vuoksi näytteisiin lisättiin berylliumia eri pitoisuustasoissa.

Toteamis- ja määrittämissrajien määrittämiseksi mitattiin nollanäytteitä eli MilliQ-vettä, joka oli käsitelty samalla tavalla kuin määritettävät näytteet. Litiumin määrittämissrajan luotettavuuden osoittamiseksi mitattiin kontrolliliuosta myös  $0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  pitoisuudella vähintään kolmena eri päivänä. Pienin kontrolli  $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , joka oli berylliumin tavoiteltu määrittämissraja, oli rutiininomaisesti mitattavana. Mittausepävarmuuden ja tulosten luotettavuuden arvioimiseksi mitattiin kontrolliliuoksia

useilla eri pitoisuustasoilla. Kokonaisten ajossa mitattiin myös typpihappohajotettua kontrolliliuosta M-K6, joka käsiteltiin kuten näyte. Tämän tarkoituksena oli arvioida esikäsittelyn onnistumista ja sen vaikutusta analyyttien pitoisuuteen.

### Lisäys- eli saantokokeet ja näytematriisit

Lisäysliuosta käytettiin saantokokeissa ja sillä voi myös lisätä analyyttiä näytteisiin, jos sitä muuten ei määritettäväksi löydy. Mitattavia tuloksia oli tärkeä saada mittaasepävarmuuden laskemista varten. Lisäysliuos, jonka pitoisuus oli  $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , valmistettiin samalla tavalla kuin Kalibrointi 1000 -liuos.

Taulukkoon 9 on koottu kaikki näytematriisit, joiden tuli olla mukana verifiointissa. Taulukko perustuu verifiointisuunnitelman (liite 1) taulukkoon 3.

TAULUKKO 9. Näytematriisit

Matriisi	Määrä
Nollanäyte (MilliQ-vesi)	$\geq 25$
Talousvesi	$\geq 25$
Luonnonvesi	$\geq 25$
Jätevesi	$\geq 25$
Prosessivesi	$\geq 25$
Muut nestemäiset näytteet	$\geq 25$
Kontrolliliuokset (C- tai D-sarja)	$\geq 25$

Saantokokeet suoritettiin siten, että näyteputkeen kymmeneen millilitraan näyte-liuosta lisättiin 100 mikrolitraa Lisäys 1000 -liuosta. Putkea ravistettiin korkki kiinni liuosten sekoittumiseksi. Tuloksen tuli olla  $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  enemmän kuin näytteen tulos ilman lisäystä. Lisäys 1000 -liuosta lisättiin kaikkiin matriiseihin eri määriä, tavoitteena saada molemmista analyyteistä mittaustuloksia koko kalibrointialueelle.

### Vertailukokeet

Menetelmää kehitettäessä saatiin vertailukoetulokset sekä litiumille että berylliumille. Litiumin vertailukokeen järjesti LGC Proficiency Testing ja berylliumin Proftest Syke. Litiumin vertailukokeessa oli yksi näyte, joka mitattiin suorana ja happohajotettuna. Berylliumin vertailukokeeseen kuului kolme erilaista näytettä,

jotka kaikki mitattiin suorana ja lisäksi yksi happohajotettuna. Lisäksi valmistettiin itse kolme näytettä, joihin lisättiin erikseen valmistettua berylliumin lisäysliuosta  $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ :n pitoisuuteen ja ne lähetettiin toiseen akkreditoituun laboratorioon määritettäväksi.

## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

### 4.1 Menetelmäkehityksen välitulokset

#### Moodi

Moodi valittiin ensimmäisen ajon CPS-arvojen perusteella, joista kalibrointi ja alkukontrollit on esitetty taulukossa 26 liitteessä 2. STD- ja KED-moodien sarakkeita vertaamalla oli selkeää, että heliumin käyttö pienensi CPS-arvot niin pieniksi, että pienten pitoisuuksien erottaminen nolasta oli epäluotettavaa. Tämä vaikeuttaisi tavoiteltujen määrittäysrajojen saavuttamista, jotka olivat litiumilla 0,4 ja berylliumilla  $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . KED-moodilla myös pienten pitoisuuksien RSD-arvot nousivat merkittävästi. Moodiksi valittiin standardimoodi.

#### Sisäinen standardi

Valinnan perusteina olivat analyttien kanssa samankaltainen massaluku ja ionisaatioenergia, alhaisimmat havaitsemis- ja määrittäysrajat sekä kontrollien ja näytteiden saannot, jotka olivat mahdollisimman lähellä sataa prosenttia. Lisäksi arvioitiin sisäisen standardin kuvaajia ja niissä mahdollisesti esiintyviä häiriöitä. Taulukossa 27 liitteessä 3 on esitetty litiumin tulokset kaikkien sisäisten standardien osalta. Saantoprosentit on laskettu kaavalla 3, esimerkkinä C-sarjan berylliumin pienin kontrolli  $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ .

$$\frac{0,0495 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}}{0,0500 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}} \cdot 100 \% = 99 \%$$

Taulukossa mukana on kalibrointisuorat  $0,1\text{--}100 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  sekä  $1\text{--}100 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Parhaat arvot kullekin parametrille on lihavoitu ja merkitty vihreällä. Litiumin kontrollien saantoprosenttien keskiarvosta on jätetty pois kontrollit 0,05 ja  $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , koska niiden erottuminen nolasta on epäluotettavaa. Alhaisimmat LOD ja LOQ olivat yttriumilla, kontrollien parhaat saannot ja näytteiden paras saanto skandiumilla. Erot olivat kuitenkin todella pieniä.

Taulukossa 28 liitteessä 3 on esitetty berylliumin tulokset kaikkien sisäisten standardien osalta, sekä molemmilla kalibrintisuorilla. Parhaat arvot kullekin parametrille on lihavoitu ja merkitty vihreällä. Alhaisimmat LOD ja LOQ saatiin käyttämällä skandiumia sekä toista germaniumia, kontrollien parhaat saannot jakautuivat myös skandiumin ja toisen germaniumin välille ja näytteiden paras saanto oli skandiumilla. Myös berylliumin tapauksessa erot olivat hyvin pieniä.

Sisäisen standardin valinnassa kuitenkin painottui polyatomisten häiriöiden vähäinen määrä ja samankaltainen ionisaatioenergia kuin litiumilla ja berylliumilla. Molemmat germaniumin isotoopit hylättiin sisäisen standardin käyrässä olevien satunnaisten muutosten vuoksi, koska ne tekivät germaniumista epäluotettavan sisäisen standardin. Sillä esiintyy myös lukuisia polyatomisia häiriöitä, joka myös puolsi hylkäyspäätöstä (May & Wiedmeyer 1998, 151). Skandium oli ollut käytössä jo edellisessä litium-menetelmässä vaihtoehtoisena sisäisenä standardina. Ensisijaiseksi sisäiseksi standardiksi valittiin skandium ja toissijaiseksi yttrium.

### **Suoran valinta**

Taulukoissa 29 ja 30 liitteessä 4 on esitetty litiumin ja berylliumin tulokset neljällä eri tavalla painottuvalla kalibrintisuoralla. Parhaat arvot kullekin parametrille on lihavoitu ja merkitty vihreällä. Erot arvoissa olivat jälleen pieniä.

Määritysrajoissa ei ollut suorien välillä suurta eroa, ja koska mitattuja nollia oli vain seitsemän, ei alhaisimmalle määritysrajalle annettu suurta painoarvoa. Suoran muodoksi molemmille analyyteille valittiin Ignore  $\frac{1}{x}$ , koska useimmiten kummankin analyytin pitoisuus näytteissä on pieni ja pieniä kalibrintipisteitä painottava suora koettiin hyödylliseksi. Suora Ignore  $\frac{1}{x}$  ei käytä kalibrintinollaa, joten se voitiin poistaa kalibrintipisteistä.

### **Kalibrintipisteet**

Hyvin nopeasti havaittiin, että litiumin kalibrintipisteen  $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  CPS-arvo ei erottunut nolasta tarpeeksi tuottaakseen luotettavan tuloksen. Litiumin kalibrintialuetta haluttiin kuitenkin tarkentaa pienempien pitoisuuksien suuntaan, jotta pienien pitoisuuksien määrittäminen tulisi luotettavammaksi. Kalibrintialuetta tarkasteltiin

ajossa, jossa oli mukana kalibrointipisteet 0,1; 0,2; 0,25; 0,5; 1; 10; 100  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Kalibrointipiste 0,25 hylättiin heti, koska käytännön työssä eli sarjapipetoinnissa se poikkesi liikaa sarjasta, eivätkä sen tulokset merkittävästi eronneet pisteestä 0,2. Taulukkoon 31 liitteessä 5 on kerätty litiumin tulokset jaoteltuina sarakkeisiin sen mukaan, mikä oli pienin kalibrointipiste.

Litiumin pienimmän standardin 0,1-sarake on merkitty punaisella, koska pitoisuuden 0,1  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  erottuminen nolasta on epävarmaa. 0,2  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  olisi mahdollista saada erottumaan nollanäytteestä, mutta laitteen tulisi olla erittäin puhdas. Litiumin alimaksi kalibrointipisteeksi määritettiin 0,5  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , koska se paransi litiumin pienten kontrollien (0,5 ja 1  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ) saantoa verrattuna siihen, että pienin kalibrointipiste olisi 1  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Lisäksi se on helpompi yhdistää käytännön työssä sarjapipetointiin kuin 0,2  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Pienin kontrolli, johon litiumin tuloksia verrataan, on 0,5  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ .

Samalla tarkasteltiin myös berylliumin kalibrointipisteitä. Taulukossa 32 samaisessa liitteessä 5 on esitetty berylliumin tulokset jaoteltuina sarakkeisiin pienimmän kalibrointipisteen mukaan. Vertailuun mukaan on otettu myös vaihtoehto, jossa pienin piste on 0,1 ja seuraava on 0,5  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ . Taulukkoon 32 kerätyn datan perusteella berylliumin pienten pitoisuuksien määritysten luotettavuus paranee, kun kalibroinnissa ovat mukana sekä 0,1 että 0,5  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ .

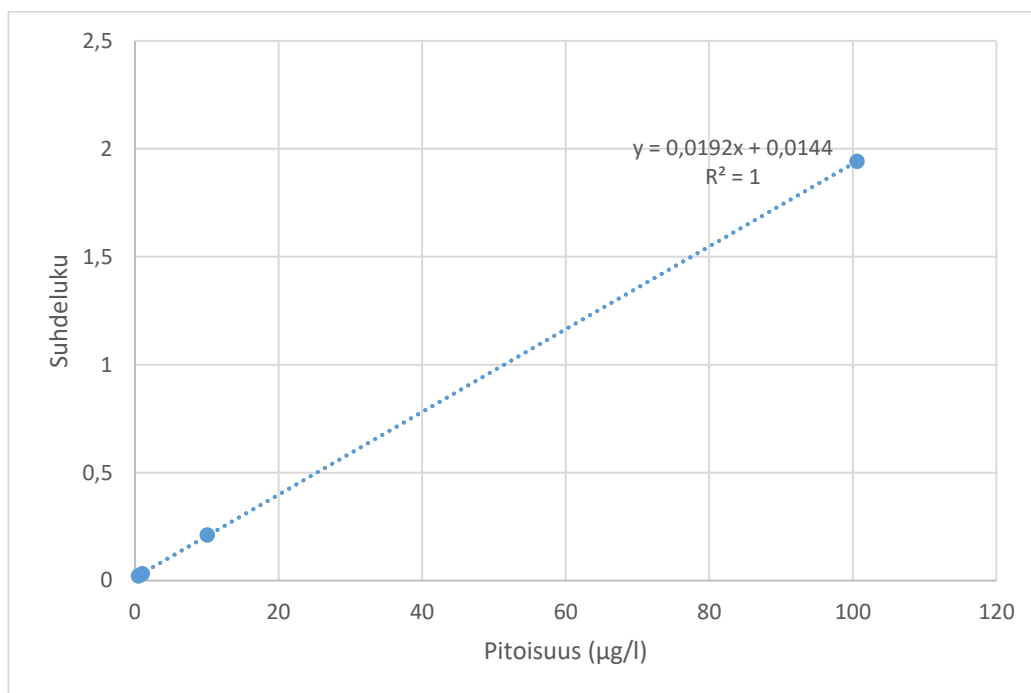
### Kontrolliliuos

Kontrolliliuoksen valinta tehtiin ensimmäisen ajon perusteella. Jokaista pitoisuutta mitattiin ajon aluksi ja lopuksi eli kaksi kertaa. Liitteen 6 taulukossa 33 on esitetty C- ja D-kontrolliliuosten eri pitoisuuksien saantoprosentit litiumille ja taulukossa 34 berylliumille. Sarjojen välillä ei ollut merkittäviä eroja. Kontrolliliuokseksi valittiin C-kontrolli.

## 4.2 Verifiointin tulokset

### Lineaarisuus

Kalibrointisuora mitattiin joka ajossa. Kuviossa 2 on esitetty litiumin kalibrointisuora suorien näytteiden ajosta.



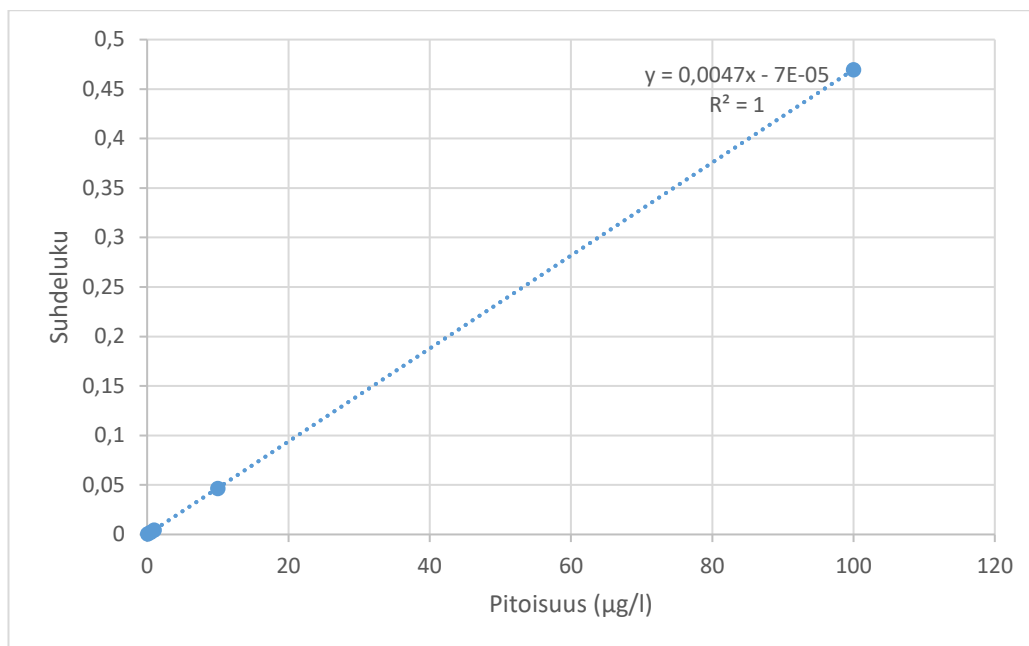
KUVIO 2. Litiumin kalibrointisuora suorien näytteiden ajosta

Taulukkoon 10 on koottu MassHunter-ohjelmiston suoran muodostamisessa käyttämät tiedot edellä kuvatusta litiumin kalibroinnista.

TAULUKKO 10. Litiumin kalibrointi suorien ajossa

Pitoisuus ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	Suhdeluku
0,503	0,0220
1,006	0,0319
10,06	0,2116
100,6	1,9423

Kuviossa 3 on esitetty berylliumin kalibrointisuora suorien näytteiden ajosta.



KUVIO 3. Berylliumin kalibrointisuora suorien näytteiden ajosta

Taulukossa 11 on esitetty MassHunter-ohjelmiston suoran muodostamisessa käyttämät tiedot edellä kuvatussa berylliumin kalibroinnista.

TAULUKKO 11. Berylliumin kalibrointi suorien ajossa

Pitoisuus ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	Suhdeluku
0,1	0,0005
0,5	0,0024
1	0,0046
10	0,0467
100	0,4697

Litiumin ja berylliumin kalibrointisuorien perusteella (kuviot 2 ja 3) mittausalue on lineaarinen. Korrelaatiokertoimen arvo R ylittää vaaditun rajan 0,995.

### Toteamis- ja määrittäysrajat

Toteamis- ja määrittäysrajojen laskemista varten nollanäytteitä mitattiin vähintään viitenä eri päivänä. Nollanäytteiden tulokset on koottu liitteeseen 7 taulukoihin 35–38. LOD ja LOQ laskemiseen käytettiin kaavoja 6 ja 7 laboratorion käytössä olevan ohjeistuksen mukaan. Toteamisrajan laskemiseen käytettiin verifiointi-



suunnitelman (liite 1) mukaisesti kaavaa 6. Verifiointisuunnitelman kaavat eroavat kaavoista 1 ja 2 siten, että nollatulosten kolmin- tai yhdeksänkertainen keskihajonta lisätään nollatulosten keskiarvoon.

$$LOD = x + 3s \quad (6)$$

$$LOQ = x + 9s \quad (7)$$

Taulukossa 12 on esitetty litiumin ja taulukossa 13 berylliumin nollanäytteiden tulosten keskiarvot, keskihajonnat sekä toteamis- ja määritysrajat näytetyypeittäin. Molemmille rajoille on merkitty laskettu, asetettu ja tavoitearvot. Asetetut arvot ovat samat kuin tavoitearvot, koska rajojen alentamiseen ei ollut tarvetta. Toteamisrajoille ei ollut asetettua tavoitetta verifiointisuunnitelmassa, joten toteamisrajan tavoitteen on laskettu olevan noin yksi kolmasosa määritysrajasta pyöristettynä ylöspäin. Määritysrajat laskettiin verifiointisuunnitelman mukaan kaavalla 7, esimerkkinä litiumin liukoisten näytteiden rajat. Koska keskiarvot ovat negatiivisia, niitä ei otettu huomioon toteamis- ja määritysrajojen laskemisessa.

$$LOD = 3 \cdot 0,033346 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} = 0,100038 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$$

$$LOQ = 9 \cdot 0,033346 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}} = 0,300117 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$$

TAULUKKO 12. Litiumin nollanäytteet sekä toteamis- ja määrittäysrajat

		Liukoinen	Suora	Kokonainen
$n$ (kpl)		44	57	49
Nollien keskiarvo $\bar{x}$ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )		-0,0183	-0,0302	-0,0146
Nollien keskihajonta $s$ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )		0,0333	0,0252	0,0151
LOD ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	laskettu	0,1000	0,0742	0,0453
	tavoite	0,1500	0,1500	0,1500
	asetettu	0,1500	0,1500	0,1500
LOQ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	laskettu	0,3001	0,2227	0,1358
	tavoite	0,4000	0,4000	0,4000
	asetettu	0,4000	0,4000	0,4000

TAULUKKO 13. Berylliumin nollanäytteet sekä toteamis- ja määrittäysrajat

		Liukoinen	Suora	Kokonainen
$n$ (kpl)		44	69	49
Nollien keskiarvo $\bar{x}$ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )		0,0050	0,0022	0,0058
Nollien keskihajonta $s$ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )		0,0044	0,0051	0,0034
LOD ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	laskettu	0,0182	0,0175	0,0160
	tavoite	0,0200	0,0200	0,0200
	asetettu	0,0200	0,0200	0,0200
LOQ ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	laskettu	0,0447	0,0481	0,0364
	tavoite	0,0500	0,0500	0,0500
	asetettu	0,0500	0,0500	0,0500

Kokonaisten näytteiden tuloksissa on huomioitava, että ne mitataan aina vähintään kaksinkertaisena laimennoksena, ja todelliset analyysin toteamis- ja määrittäysrajat ovat kaksinkertaiset mitattuun arvoon nähden.

Taulukkoon 14 on laskettu litiumille asetetun määrittäysrajan luotettavuus. Kontrolliliuosta C mitattiin pitoisuudella  $0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  suorien ja kokonaisten ajoissa vähintään neljänä päivänä. Tulokset on koottu taulukkoon 39 liitteessä 8. Saantoprosentti on laskettu kaavalla 3, ja poikkeama näyttää, paljonko saantoprosentti eroaa sadasta prosentista.

TAULUKKO 14. Litiumin asetetun määrittäysrajan ( $0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ) varmistus

Mittaus	Suora	Kokonainen
$n$ (kpl)	13	13
Keskiarvo ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	0,3986	0,3949
Keskihajonta	0,0322	0,0208
Saanto-%	99,65	98,73
Poikkeama (%)	0,35	1,27

Kuten taulukossa 14 on esitetty, litiumin määrittäysrajalla virheprosentti on hyvin pieni, alle kaksi prosenttia. Myös näytteiden keskihajonta on alle kymmenesosan keskiarvosta, joten näytteiden keskinäinen ero on alle kymmenen prosenttia.

Taulukossa 15 on esitetty berylliumin asetetun määrittäysrajan luotettavuus. Kontrollia  $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  mitattiin suorien ja kokonaisten ajoissa vähintään viitenä päivänä. Tulokset on koottu taulukkoon 40 liitteessä 8. Saantoprosentti on laskettu kaavalla 3, ja poikkeama näyttää, paljonko saantoprosentti eroaa sadasta prosentista.

TAULUKKO 15. Berylliumin asetetun määrittäysrajan ( $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ ) varmistus

Mittaus	Suora	Kokonainen
$n$ (kpl)	21	15
Keskiarvo ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )	0,0506	0,0527
Keskihajonta	0,0046	0,0042
Saanto-%	101,24	105,47
Poikkeama (%)	1,24	5,47

Taulukon 15 mukaan berylliumin määrittäysrajalla virheprosentti voi olla yli viisi prosenttia. Näytteiden keskihajonta on kuitenkin alle kymmenesosan keskiarvosta, eli näytteiden keskinäinen ero on alle kymmenen prosenttia. Poikkeama määrittäysrajalla on molemmilla analyyteillä huomattavasti pienempi, kuin menetelmälle määritetty mittausepävarmuus (alaluku 4.3 Mittausepävarmuuden laskeminen).

### Lisäys- eli saantokokeet ja näytematriisit

Kaikki näytematriisit olivat edustettuina ajetuissa näytteissä. Lisäyskokeiksi luettiin  $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  lisäykset, muiden lisäysten tarkoitus oli varmistaa eritasoiset mittaustulokset mittausepävarmuuden laskemista varten. Saantokokeiden suorien näytteiden tuloksia mitattiin viitenä päivänä. Tulokset on koottu taulukkoon 43 liitteessä 9. Taulukkoon 16 on koottu tulosten saantoprosenttien keskiarvo, keskihajonta ja niiden RSD-prosentti.

TAULUKKO 16. Suorien näytteiden saantokokeiden tulos

Saantoprosenttien	Litium	Beryllium
näytteitä $n$ (kpl)	24	24
keskiarvo $\bar{x}$	97,93	95,80
keskihajonta $s$	7,42	6,36
RSD (%)	7,58	6,64

Saantokokeiden liukoisten näytteiden tuloksia mitattiin neljänä päivänä. Tulokset on koottu taulukkoon 42 liitteessä 9. Taulukossa 17 on esitetty tulosten saantoprosenttien keskiarvo, keskihajonta ja niiden RSD-prosentti.

TAULUKKO 17. Liukoisten näytteiden saantokokeiden tulos

Saantoprosenttien	Litium	Beryllium
näytteitä $n$ (kpl)	19	19
keskiarvo $\bar{x}$	98,40	95,61
keskihajonta $s$	7,98	5,32
RSD (%)	8,11	5,57

Saantokokeissa kokonaisia näytteitä mitattiin neljänä päivänä. Tulokset on koottu taulukkoon 41 liitteessä 9. Taulukkoon 18 on koottu saantoprosenttien keskiarvo, keskihajonta ja niiden RSD-prosentti.

TAULUKKO 18. Kokonaisten näytteiden saantokokeiden tulos

Saantoprosenttien	Litium	Beryllium
näytteitä $n$ (kpl)	24	23
keskiarvo $\bar{x}$	97,42	95,78
keskihajonta $s$	7,30	4,67
RSD (%)	7,50	4,88

**Vertailukokeet**

Vertailukoenäytteiden tuloksista laskettiin saantoprosentti kaavalla 3,  $z$ -arvo kaavalla 8, paitsi berylliumin vertailukokeen  $z$ -arvo kaavalla 9, ja  $z_{lab}$ -arvo kaavalla 10. Poikkeamaprosentti laskettiin vähentämällä saantoprosentista sata.

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{SDPA} \quad (8)$$

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{0,01 \cdot s_{pt}(\%) \cdot x_{pt}} \quad (9)$$

Laboratorion  $z$ -arvo  $z_{lab}$  lasketaan kaavalla 10.

$$z_{lab} = \frac{x_i - x_{pt}}{0,01 \cdot \frac{1}{2} \cdot \text{Mittausepävarmuus}(\%) \cdot x_{pt}} \quad (10)$$

Kaavoissa 9,10 ja 11 käytettyjen symbolien merkitykset:

$x_i$	laboratorion tulos $\frac{\mu g}{l}$
$x_{pt}$	vertailuarvo $\frac{\mu g}{l}$
$s_{pt}$	arvioinnissa käytetty tavoitehajonta (%)
$SDPA$	arvioinnissa käytetty keskihajonnan arvo
Mittausepävarmuus (%)	menetelmälle määritetty laajennettu mittausepävarmuus (% , $k = 2$ )

Eroprosentti toisen laboratorion kanssa rinnan analysoiduista näytteistä laskettiin kaavalla 11.

$$Ero - \% = \frac{Tulos_{KVVY} - Tulos_{laboratorio\ 2}}{\frac{1}{2} \cdot (Tulos_{KVVY} + Tulos_{Laboratorio\ 2})} \cdot 100 \% \quad (11)$$

z-arvoja tulkitaan siten, että mikäli z-arvon itseisarvo on korkeintaan 2, tulos on hyväksyttävä, mikäli se on suurempi kuin 2, mutta pienempi kuin 3, on tulos kyseenalainen. Mikäli itseisarvo on vähintään 3, on tulos hylätty.

$ z  \leq 2$	Hyväksyttävä tulos
$2,0 <  z  < 3,0$	Epäilyttävä tulos
$ z  \geq 3$	Hylätty tulos

Taulukkoon 19 on koottu litiumin tulokset.

TAULUKKO 19. Litiumin vertailukokeen tulokset

LGC Proficiency Testing	Kokonainen	Suora
Matriisi	Luonnonvesi	Luonnonvesi
Mittaustulos	42,2	43,1
Vertailuarvo	43,1	43,1
Saanto-%	97,79	100,10
Poikkeama-%	-2,21	0,10
z-arvo	-0,30	0,01
$z_{lab}$ -arvo	-0,22	0,01

Litiumin vertailukokeen tulokset olivat hyvät. Kokonaisen näytteen mittaustuloksen poikkeama vertailuarvosta on hieman yli kaksi prosenttia, ja z-arvon sekä  $z_{lab}$ -arvon itseisarvot ovat selvästi pienemmät kuin kaksi. Suorana mitatun näytteen poikkeama vertailuarvosta on vain 0,1 prosenttia, z-arvon sekä  $z_{lab}$ -arvon itseisarvot ovat lähes nolla. Taulukkoon 20 on koottu berylliumin vertailukokeen tulokset.

TAULUKKO 20. Berylliumin vertailukokeen tulokset

Proftest Syke	Kokonainen	Suora		
Matriisi	Jätevesi	Luonnonvesi	Synteettinen	Jätevesi
Näyte	TY3	G2M	A1M	T3N
Mittaustulos	2,58	0,53	0,80	2,34
Vertailuarvo	2,61	0,54	0,80	2,61
Saanto-%	98,95	98,15	100	89,46
Poikkeama-%	-1,05	-1,85	0	-10,54
z-arvo	-0,14	-0,25	0	-1,40
$z_{lab}$ -arvo	-0,14	-0,25	0	-1,40

Myös berylliumin vertailukokeen tulokset olivat hyvät. Kokonaisena näytteenä mitatun T3N:n tulos poikkesi vertailuarvosta hieman yli prosentin ja z- sekä  $z_{lab}$ -arvojen itseisarvot ovat selvästi pienemmät kuin 2. Kaikki näytteet mitattiin suorana, ja näytteen T3N tulokset erosivat vertailuarvosta hieman enemmän, kuin näytteiden G2M ja A1M tulokset. Tuloksen G2M poikkeamaprosentti oli alle kaksi ja molempien z-arvojen itseisarvot selvästi alle 2. Näytteen A1M tulos sama kuin vertailuarvo, joten poikkeamaprosentti sekä z-arvot olivat nolla. Suorana mitattu T3N poikkesi eniten vertailuarvosta, kun sen tuloksen poikkeamaprosentti oli yli kymmenen ja z-arvojen itseisarvot yli 1,4. z-arvot ovat silti alle kaksi, joten tulos on hyväksyttävä.

Toiseen akkreditoituun laboratorioon ("laboratorio 2") lähetettyjen, itse tehtyjen näytteiden tulokset on esitetty taulukossa 21. Tulosten vertailussa vertailuarvona on käytetty laboratorio 2:den mittaamaa tulosta. Tuloksista on laskettu z-arvo kaavalla 8 ja eroprosentti kaavalla 11. Eroprosentti ei saa ylittää menetelmälle asetettua mittausepävarmuusprosenttia.

TAULUKKO 21. Rinnakkain analysoitujen näytteiden tulokset

Näyte	Nro1 (kokonainen)	Nro2 (kokonainen)	Nro3 (suora)
Mittaustulos	10,19	9,987	9,828
Laboratorio 2 tulos	10	10,4	11,4
Ero-%	1,92	-4,05	-14,82
$z_{lab}$ -arvo	0,26	-0,53	-1,84

Rinnakkain toisen laboratorion kanssa tehtyjen analyysien tulokset näyttävät osuvan melko hyvin yhteen lisätyn pitoisuuden  $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  kanssa. Kokonaisissa näytteissä eroprosentit jäävät alle viiden ja z-arvojen itseisarvot ovat selvästi pienemmät kuin kaksi. Suorana mitatun näytteen 3 tulokset erosivat eniten toisistaan: eroprosentti on yli 14 ja z-arvon itseisarvo lähellä kahta. Eroprosentti kuitenkin pysyy alle asetetun mittausepävarmuuden  $U$ , joka on kerrottu taulukossa 23 seuraavalla sivulla. Myös z-arvo pysyy hyväksyttävän tuloksen puolella.

### 4.3 Mittausepävarmuuden laskeminen

Verifiointisuunnitelmassa (liite 1) mittausepävarmuuden määrittämiseen käytetään laboratorion sisäisen uusittavuuden ( $u_{RW}$ ) ja systemaattisen virheen ( $u_{bias}$ ) arvoja, jotka laskettiin MUKit-mittausepävarmuuslaskentaohjelman avulla. Laboratorion sisäinen uusittavuus määritettiin rinnakkaisista näytteistä ja kontrollinäytteistä mitattujen tulosten perusteella. Systemaattisen virheen arviointiin käytettiin sertifioidusta liuoksesta laimennettujen kontrolliliuosten mittaustuloksia eri pitoisuustasoilta. (Liite 1: Verifiointisuunnitelma.)

Laboratorion sisäisen uusittavuuden  $u_{RW}$  arviointiin käytettiin kontrollinäytteen – litiumilla  $0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  ja berylliumilla  $0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  – ja rinnakkaisten näytteiden tuloksia. Systemaattinen harha  $u_{bias}$  on laskettu sertifioidusta liuoksesta tehtyjen eri tasoisten kontrollien tuloksista. Kontrollinäytteiden tuloksista havaittiin niiden hajonnan olevan hieman suurempaa pienemmillä pitoisuuksilla. Käyttämällä pienempien kontrollien tuloksia sisäisen uusittavuuden arvioinnissa mittausepävarmuudelle saatiin realistisempi arvo. Taulukkoon 22 on koottu litiumin ja taulukkoon 23 berylliumin sisäisen uusittavuuden, systemaattisen harhan ja niistä lasketun, laajennetun mittausepävarmuuden  $U$  tulokset. Mittausepävarmuusraportit ovat liitteessä 10.



TAULUKKO 22. Litiumin tulosten laboratorion sisäinen uusittavuus ja systemaattinen harha, sekä laajennettu mittausepävarmuus  $U$

Litium 0,4–100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	$u_{RW}$	$u_{bias}$	$U$	$U$ (asetettu)
kokonainen	5,48 %	2,33 %	12 %	20 %
liukoinen	8,45 %	1,58 %	18 %	20 %
suora	8,67 %	1,58 %	18 %	20 %

TAULUKKO 23. Berylliumin tulosten laboratorion sisäinen uusittavuus ja systemaattinen harha, sekä laajennettu mittausepävarmuus  $U$

Beryllium 0,05–100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	$u_{RW}$	$u_{bias}$	$U$	$U$ (asetettu)
kokonainen	6,13 %	3,27 %	14 %	15 %
liukoinen	5,83 %	2,00 %	13 %	15 %
suora	6,03 %	2,00 %	13 %	15 %

Berylliumin suorien mittausepävarmuusraportissa (liitteen 10 sivu 6) on mukana myös arviointi alueittain 0,05–20  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  ja 20–100  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ , koska rinnakkaisten näytteiden ja pienten kontrollien perusteella havaittiin hajonnan olevan hieman suurempaa pienillä pitoisuuksilla. Alueittain arviointi ei kuitenkaan muuttanut laajennettua mittausepävarmuutta oleellisesti, joten se laskettiin koko alueelle ilman osiin jakamista.

## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Työn tavoitteena oli verifioida litiumin ja berylliumin määrittäminen vesinäytteistä ICP-MS:llä. Litiumin määrittämiseen oli jo käytössä menetelmä, joka käytti berylliumia sisäisenä standardina. Koska berylliumin määrittämisen arvioitiin hyötyvän samoista ajoparametreista kuin litiumin, lisättiin se tähän menetelmään. Työn tarkoitus oli mitata taustaliuosta eli nollanäytteitä, kontroleja, näytteitä eri taustamatriiseilla sekä näytteitä, joihin oli lisätty tunnettu pitoisuus analyyttejä. Kokeellisen osuuden aluksi oli menetelmän kehitysvaihe, jolloin tuloksia kerättiin erilaisilla ajoparametreilla toimivimpien asetusten ja vaihtoehtojen löytämiseksi. Työn aihe rajattiin vesinäytteisiin. Menetelmä saatiin kehitettyä ja verifioitua onnistuneesti, joten menetelmä voidaan ottaa käyttöön. Menetelmäkehityksen lopulliset tulokset on esitetty taulukossa 24.

TAULUKKO 24. Lopulliset valinnat menetelmäkehityksessä

Parametri	Litium ( <sup>7</sup> Li)	Beryllium ( <sup>9</sup> Be)
Moodi	Standardi eli <i>no gas</i>	Standardi eli <i>no gas</i>
ISTD	<sup>45</sup> Sc ja <sup>89</sup> Y	<sup>45</sup> Sc ja <sup>89</sup> Y
Kalibrointialue $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	0,5; 1; 10; 100	0,1; 0,5; 1; 10; 100
Kontrolliliuos	C-kontrolliliuos	C-kontrolliliuos
Kontrollien pitoisuus $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	0,5; 1; 10; 50	0,05; 0,1; 0,5; 1; 10; 50

Menetelmän verifiointinille asetetut tavoitteet saavutettiin. Menetelmän verifiointin tulokset on koottu taulukkoon 25.

TAULUKKO 25. Verifiointin tulokset

Parametri	Litium ( <sup>7</sup> Li)	Beryllium ( <sup>9</sup> Be)
Määrittäysraja LOQ $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	0,4	0,05
Mittausepävarmuus	20 %	15 %
Mittausalue $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	0,4–100	0,05–100
Näytematriisit	Kaikki vesinäytteet	Kaikki vesinäytteet

Mittausalue määräytyi määritysrajan ja asetetun  $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ :n väliin. Toteamis- ja määritysrajojen osalta päästiin tavoitteeseen. Laskennalliset LOD ja LOQ olivat tavoitteita pienemmät, mutta rajoja ei silti asetettu tavoitteita pienemmiksi. Käytännön työhön kuuluu erilaisia olosuhteita ja näytematriiseja, joten liian alhainen määritysraja aiheuttaisi liikaa epävarmuutta alhaisten pitoisuustulosten tulkin-  
taan.

Menetelmän tarkkuutta kuvaava laajennettu mittausepävarmuus asettui myös sille asetettuihin tavoitteisiin. Jälleen laskennallinen mittausepävarmuus oli aset-  
tua tavoitetta pienempi kaikissa tapauksissa, mutta menetelmään sitä ei pienen-  
netty. Liian pieni mittausepävarmuus ei ole tarkoituksenmukaista, koska näyte-  
matriiseissa ja niiden aiheuttamissa häiriöissä on suurta vaihtelua, kuten myös  
laitteen ja sen letkujen puhtaudessa. Menetelmän verifiointi myös tehdään melko  
lyhyellä aikavälillä. Mitattaessa näytteitä pitemmällä aikavälillä ja eri vuoden-  
aikoina olosuhteet muuttuvat enemmän ja mahdollisesti määritettäväksi tullessa  
laajemmin erilaisia näytteitä, hyvin tiukaksi laskettu mittausepävarmuus saattaa  
osoittautua liian pieneksi.

Litiumilla havaittiin taipumus kertyä näytteesyöttöjärjestelmän osiin, joista se voi  
lähteä ajon aikana huuhtoutumaan pois. Tämä saattaa vaikeuttaa pienten pitoi-  
suuksien havaitsemista, sillä nollanäytteissä voidaan havaita toteamisrajan ylit-  
täviä pitoisuuksia. Tämän lisäksi kontrollien tasossa voidaan havaita ajon aikana  
muutoksia, koska ajon alussa, kalibroinnin aikana, on ollut enemmän litiumia ha-  
vaittavaksi kuin myöhemmässä ajon vaiheessa. Näissä tapauksissa kalibrointi oli  
tehtävä uudestaan kesken ajon. Tarvittaessa myös näytteiden mittaus jouduttiin  
uusimaan. Berylliumilla ei havaittu vastaavaa. Vaihdeettavissa olevien osien vaih-  
tamisen lisäksi havaittiin, että 10 %:sen typpihappoliuoksen syöttäminen laitteis-  
toon ennen ajon aloitusta auttoi puhdistuksessa. Ajon alettua puhdistusta ja sa-  
malla ”päivän litiumtason” tarkastelua tehtiin laittamalla ajon alkuun useita nolla-  
näyteputkia ja seuraamalla niiden CPS-tuloksia. Litiumin määritys viileää plas-  
maa käyttämällä pienentäisi huomattavasti litiumin nollanäytteiden pitoisuutta  
(Nelms 2020). Litiumin ja berylliumin yhteiseen analyysiin viileä plasma ei sovi,  
sillä berylliumin suurempi ionisaatioenergia (ks. taulukko 4) tarvitsee kuumem-  
man plasman aikaansaaman energian ionisoitumiseen (Agilent 2021, 5).

Myös jotkut näytematriisit olivat ongelmallisempia kuin toiset. Erityisesti murtovesi, jätevesi ja jotkut prosessivedet aiheuttivat ISTD-käyrässä rajuja muutoksia, jotka näkyivät myös kontrollien tasossa. Mainitut näytematriisit sisältävät jotain analyysiä häiritseviä aineita, esimerkiksi suoloja. Matriisin vaikutusta voi vähentää laimentamalla näytettä, mutta laimentamisessa ongelmaksi muodostuu analyytin laimeneminen. Ajon suorittaminen on tasapainoilua analyytin määritysrajoissa pysymisen ja näytematriisin häiriöiden minimoimisen välillä.

Näyteajoissa, kevään edetessä, havaittiin yhä useammin näytteistä riippumattonta ISTD-käyrän sahaamista. Ongelma paikallistui lopulta näytteensyöttäjän letkuun, jonka vaihtaminen sai ISTD-käyrän tasaantumaan.

Myös käytetty ohjelmisto, MassHunter 4.6 Workstation Software for 7900 ICP-MS, toi omat haasteensa menetelmän kehittämiseen. Ohjelmisto on hyvin pitkälle automatisoitu, joten käyttäjä ei pysty muokkaamaan moniakaan asetuksia menetelmässä. Automatisointi helpottaa käytännön työssä, jossa valitaan ajettavan näytetyypin perusteella menetelmä ja ajetaan suurikin määrä näytteitä, mutta menetelmän kehittämisessä se jätti paljon yksityiskohtia pimentoon.

Tulevaisuudessa laboratorioilta tullaan todennäköisesti vaatimaan entistä pienempien pitoisuuksien määrittämistä sekä näytematriisiltaan haastavampien näytteiden mittaamista. Haastavimmat näytematriisit saattavat lisätä sisäisen standardin polyatomisia häiriöitä, joka voi vaatia häiriönpoistokaasun käyttöä. Mutta kuten tässä työssä on todistettu, pienten alkuaineiden kineettinen energia ei riitä ylittämään häiriönpoistokaasun asettamaa kynnystä edes nykyisin vaadittavalla määritysrajalla. Näytteen ionien häviäminen plasman ja detektorin välillä myös hankaloittaa pienten määritysrajojen saavuttamista etenkin keveillä alkuaineilla kuten litium ja beryllium. Mittauksen herkkyyttä voidaan parantaa optimoimalla useita ICP-MS:n parametreja, jonka seurauksena suurempi osa plasmassa muodostuneista ioneista voidaan havaita (Murtazin, Groh & Niemax 2011; Niemax 2012). Parametrien optimointi olisi todella työlästä ja veisi paljon aikaa, koska jokainen parametri vaikuttaa muihin ja jokaisen säädön yhteydessä tulisi optimoida kaikki uudelleen (Niemax 2012). Tämä vaatii uusia ratkaisuja sekä laitevalmistajilta että analyysejä suorittavilta laboratorioilta.

## LÄHTEET

Adeel, M., Zain, M., Shakoor, N., Ahmad, M. A., Azeem, I., Aziz, M. A., Tulcan, R. X. S., Rathore, A., Tahir, M., Horton, R., Xu, M. & Yukui, R. 2023. Global navigation of Lithium in water bodies and emerging human health crisis. *npj Clean Water* 6, 33 (2023). Viitattu 24.8.2024. <https://doi.org/10.1038/s41545-023-00238-w>

Agilent Technologies. 2005. ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Primer. Painettu Yhdysvalloissa.

Agilent. 2021. Optimizing ICP-MS Methods and Performance. *Agilent ICP-MS Journal* 85, 1-8. Viitattu 8.10.2024. [https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/public/newsletter-journal-issue85-icp-ms-5994-3758en\\_agilent\\_us.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/periodicals/public/newsletter-journal-issue85-icp-ms-5994-3758en_agilent_us.pdf)

Direktiivi 2008/105/EU. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi ympäristölaatumormeista vesipolitiikan alalla. 3. artikla. Euroopan yhteisöjen virallinen lehti 24.12.2008. Viitattu 31.8.2024. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105>

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W. & Greenberg, A. E. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. painos. Baltimore, MD: Port City Press.

Hägg, M. (toim.) 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Espoo: Teknologian Tutkimuskeskus VTT Oy. Viitattu 25.5.2024. <https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-38-8469-7>

KVVY Tutkimus Oy 2024. Verkkosivu. Viitattu 3.9.2024. <https://kvvy.fi/>

Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H., Krysell, M. & Sahlin, E. 2017. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537. 4. painos. Viitattu 10.8.2024. [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info)

Magnusson, B. & Örnemark, U. (toim.) 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2. painos. ISBN 978-91-87461-59-0. Viitattu 10.8.2024. <http://www.eurachem.org>

May, T. W. & Wiedmeyer, R. H. 1998. Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy* 19(5), 150-155.

Murtazin, A., Groh, S. & Niemax, K. 2011. Investigation of sample introduction- and plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry applying single analyte droplet and particle injection. *Spectrochimica Acta Part B* 67 (2012), 3-16. Viitattu 19.9.2024. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.12.003>

NCBI National Center for Biotechnology Information. n.d. "Ionization Energy in the Periodic Table of Elements" *PubChem*. Viitattu 4.8.2024. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/ionization-energy>

Nelms, S. 2020. A ICP-MS Expedition through the Elements: Part 1. ThermoFisher Scientific. Verkkosivu. Viitattu 8.10.2024. <https://www.thermoFisher.com/blog/analyteguru/an-icp-ms-expedition-through-the-elements-part-1/>

Neubauer, K. 2010. Reducing the effects of interferences in quadrupole ICP-MS. Spectroscopy 25 (11), 30+. Viitattu 25.8.2024. [link.gale.com/apps/doc/A248264540/ITOF?u=tampere&sid=bookmark-ITOF&xid=e3124a95](http://link.gale.com/apps/doc/A248264540/ITOF?u=tampere&sid=bookmark-ITOF&xid=e3124a95)

Niemax, K. 2012. Considerations about the detection efficiency in inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 76 (2012), 65-69. Viitattu 19.9.2024. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.027>

Näykki, T. & Väisänen, T. 2016. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle. 2. uud. painos. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus. Saatavana [www.syke.fi/julkaisut](http://www.syke.fi/julkaisut)

Pröfrock D. & Prange A. 2012. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. Applied Spectroscopy 66(8), 843-868. Viitattu 25.8.2024. doi:10.1366/12-06681

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2024. SFS-EN ISO 17294-1:2024 Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 1: General guidelines (17294-1:2004). Viitattu 10.8.2024. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/>

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2023. SFS-EN ISO 17294-2:2023 Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. Viitattu 10.8.2024. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index/>

Taylor, T. P., Ding, M., Ehler, D. S., Foreman, T., M., Kaszuba, J. P. & Sauer, N. N. 2003. Beryllium in the Environment: A Review. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 38(2), 439-469. <http://dx.doi.org/10.1081/ESE-120016906>

Thomas, R. 2001. A Beginner's Guide to ICP-MS. PDF-dokumentti. Viitattu 1.9.2024. <http://scientificsolutions1.com/Beginners%20guide%20to%20ICP-MS.pdf>

Van Bramer, S. n.d. An Introduction to Mass Spectrometry. Widener University. Libre Texts. Viitattu 3.9.2024. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/An\\_Introduction\\_to\\_Mass\\_Spectrometry\\_\(Van\\_Bramer\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/An_Introduction_to_Mass_Spectrometry_(Van_Bramer))

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527. Viitattu 28.7.2024. <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527#L2P6>

## LIITTEET

## Liite 1. Verifiointisuunnitelma

1 (5)

8.5.2024



## Verifiointisuunnitelma litiumin ja berylliumin määrittämiseksi vesinäytteistä Agilent 7900 ICP-MS:llä

Verifioitavana menetelmänä on menetelmä numero LA116, VEDEN LAATU. ALKUAINEIDEN MÄÄRITTÄMINEN INDUKTIIVISESTI KYTKETYLÄ PLASMA-MASSASPEKTROMETRILLA. Verifiointi suoritetaan alkuaineiden ja niiden liukoisten pitoisuuksien määrittämiseksi vesinäytteistä (talous-, luonnon-, jäte- ja prosessivesi sekä muut nestemäiset näytteet) Agilent 7900 ICP-MS:llä. Berylliumin ja litiumin mittaukset tehdään samassa ajossa ilman häiriönpoistokaasua. Jo käytössä olevan litiumin määrittämenetelmään joudutaan tämän vuoksi tekemään muutoksia ainakin sisäisen standardin osalta, sillä aiemmin sisäisenä käytettiin berylliumia. Tämän vuoksi myös litiumin määrittämenetelmä joudutaan verifioidaan uudestaan.

Verifiointi suoritetaan opinnäytetyönä<sup>1</sup>. Tavoitteena on osoittaa menetelmien toimivuus ja luotettavuus sekä määrittää menetelmän toteamis- ja määrittärajat (LOD, LOQ) sekä mittausepävarmuus.

Alkuaineiden mitattavien isotooppien massaluvut ja verifiointin tavoitearvot on esitetty taulukossa 1. Litiumin tavoitearvot perustuvat jo käytössä olevan määrittämenetelmän arvoihin. Berylliumin tavoitearvot perustuvat suositusarvoihin (luonnonvedet)<sup>2</sup>.

Taulukko 1. Verifiointin tavoitearvot

Alkuaine ja mitattava isotooppi	Isotoopin runsaus (%)	Määrittärajatavoite <sup>1</sup>	Mittausepävarmuustavoite
Litium ( <sup>7</sup> Li)	93	0,4 µg/L	20 %
Beryllium ( <sup>9</sup> Be)	100	0,05 µg/L	≤ 0,33 µg/L: ± 0,05 µg/L > 0,33 µg/L: 15 %

<sup>1</sup> Happohajotetut näytteet mitataan happotaustan vuoksi 2x-laimennoksen jälkeen; määrittärajat 2x ilmoitettuihin arvoihin verrattuna

### 1. Laitteistot

Verifiointissa käytetään seuraavia laitteistoja:

- Agilent Technologies 7900 ICP-MS analysaattori varustettuna ISIS3-näytteensyötöllä (21-0002)

<sup>1</sup> Suvi Luoma-Keturi, Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma, Tampereen ammattikorkeakoulu

<sup>2</sup> Näykki, T. ja Väisänen, T., Laatusuosituksat ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle. Vesistä tehtävien analyttien määrittärajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016, 2 painos.

## Sivu 2 / 5

- Automaattinen näytteenvaihtaja Agilent Technologies SPS 4 (21-0002C)
- Vakuumipumppu Agilent Technologies MS40+ Foreline pump (21-0002B)
- Agilent Technologies recirculating chiller G3292A (21-0002D)

## 1. Menetelmästandardit

- SFS-EN ISO 17294-1:2006 Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004)
- SFS-EN ISO 17294-2:2023: Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016)
- SFS-EN ISO 15887-2 Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittystä varten vedestä. Osa 2: Typpihappohajotus (2002)

## 2. Verifioitavat ominaisuudet

Verifiointi suoritetaan LM17 ja LM18 toimintaohjeiden mukaisesti ja sen yhteydessä määritetään seuraavat suuret:

### 2.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Kalibrointisuorien lineaarisuus määritetään mittaamalla tunnetun pitoisuuden omaavia standardiliuoksia kasvavassa pitoisuudessa halutulla mittausalueella (Taulukko 2). Kalibrointisuorien lineaarisuus arvioidaan kalibrointisuorien avulla. Menetelmien mittausalue määräytyvät määrittäysrajojen (LOQ) ja kalibrointisuorien suurimman pisteen mukaisesti.

Taulukko 2. Kalibrointistandardien pitoisuudet

Alkuaine	Kalibrointistandardit
Litium (Li)	0; 0.5; 1; 10; 100
Beryllium (Be)	0; 0.1; 0.5; 1; 10; 100

### 2.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajojen (LOD, LOQ) laskentaa varten mitataan nollanäytteitä (MilliQ-vesi), jotka käsitellään kuten varsinaiset näytteet. Nollanäytteiden tuloksia tulee kerätä vähintään 10 kpl ainakin 3:lta eri mittauspäivältä. LOD ja LOQ lasketaan nollanäytteiden tuloksista yhtälöillä 1 ja 2, joissa  $x$  = nollanäytteiden keskiarvo ja  $s$  = nollanäytteiden keskihajonta. Mikäli nollanäytteiden keskiarvoksi saadaan negatiivinen arvo, se jätetään huomioimatta.

$$LOD = x + 3s \quad (1)$$

$$LOQ = x + 9s \quad (2)$$



## 2.3 Mittausepävarmuus

Menetelmien mittausepävarmuus määritetään laboratorion sisäisen uusittavuuden ( $u(Rw)$ ) ja systemaattisen virheen ( $u_{bias}$ ) perusteella hyödyntäen MUKIT-mittausepävarmuuslaskentaohjelmaa.

Laboratorion sisäinen uusittavuus arvioidaan varsinaisista näytteistä tehtyjen rinnakkaismääritysten ( $n \geq 25$ ) ja kontrollinäytteistä tehtyjen mittaustulosten perusteella ( $n \geq 25$ ). Rinnakkaismäärityksiä tulee tehdä kaikista verifiointissa mukana olevista vesinäytteistä (talous-, jäte-, luonnon- ja prosessivesinäytteet sekä muut nestemäiset näytteet).

Menetelmien systemaattinen virhe arvioidaan sertifioidusta kontrollinäytteistä saatujen mittaustulosten perusteella. Systemaattisen virheen laskennassa huomioidaan kontrollinäytteitä eri pitoisuustasoilta.

## 2.4 Lisäys- eli saantokokeet ja tarkkuus

Menetelmien oikeellisuutta ja luotettavuutta eri matriiseissa arvioidaan tekemällä varsinaisiin näytteisiin standardinlisäyksiä eli ns. saantokokeiden perusteella ( $n \geq 10$ ). Näytteisiin lisätään berylliumia ja litiumia 10 µg/L. Lisäksi analysoidaan vertailukoenäytteitä. Saanto-% lasketaan yhtälöllä 3:

$$\text{Saanto} - \% = \frac{\text{Tulos}_{\text{Näyte+Lisäys}} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right) - \text{Tulos}_{\text{Näyte}} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right)}{\text{Lisäys} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right)} \cdot 100 \% \quad (3)$$

## 3. Tulosten luotettavuus ja oikeellisuus

Tulosten luotettavuutta ja oikeellisuutta arvioidaan sertifioiduista kontrollinäytteistä tehtyjen mittaustulosten perusteella ja analysoimalla vertailukoenäytteitä. Tuloksista lasketaan saanto-% ja poikkeama yhtälöillä 4 ja 5, jossa  $\text{Tulos}_{\text{KVY}} =$  laboratorion tulos (µg/L) ja vertailuarvo = oikeana pidetty arvo (vertailukoejärjestäjän ilmoittama vertailuarvo tai sertifioitu arvo (µg/L)).

$$\text{Saanto} - \% = \frac{\text{Tulos}_{\text{KVY}} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right)}{\text{Vertailuarvo} \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right)} \cdot 100 \% \quad (4)$$

$$\text{Poikkeama} = \text{Saanto} - \% - 100\% \quad (5)$$

Vertailukoenäytteille lasketaan Z-arvo yhtälöllä 6 tai 7, missä  $x_i$ =laboratorion tulos (µg/L),  $x_{pt}$ =vertailuarvo (µg/L),  $s_{pt}$ =arviointissa käytetty tavoitehajonta (%) ja SDPA = arviointissa käytetty keskihajonnan arvo:

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{0,01 \cdot s_{pt}(\%) \cdot x_{pt}} \quad (6)$$

## Sivu 4 / 5

$$z = \frac{x_i - x_{pt}}{SDPA} \quad (7)$$

Vastaavasti laboratorion z-arvo ( $Z_{lab}$ ) lasketaan yhtälöllä 8, jossa mittausepävarmuus(%)=menetelmälle määritetty (laajennettu) mittausepävarmuus (%;  $k=2$ ):

$$z_{lab} = \frac{x_i - x_{pt}}{0,01 \frac{1}{2} \text{Mittausepävarmuus}(\%) \cdot x_{pt}} \quad (8)$$

Z-arvoja tulkitaan seuraavasti:

$|z| \leq 2$ : Hyväksyttävä tulos  
 $2,0 < |z| < 3,0$ : Epäilyttävä tulos  
 $|z| \geq 3$ : Hylätty tulos

Lisäksi näytteitä lähetetään analysoitavaksi rinnan toiseen akkreditoituun laboratorioon. Tuloksia verrataan toisiinsa laskemalla niiden välinen ero yhtälöllä 9, joka ei saa ylittää menetelmälle asetettua mittausepävarmuutta. Lisäksi lasketaan laboratorion z-arvo (yhtälö 8).

$$\text{Ero} - \% = \frac{Tulos_{KVVY} - Tulos_{Laboratorio\ 2}}{\frac{1}{2} \cdot (Tulos_{KVVY} + Tulos_{Laboratorio\ 2})} \cdot 100\% \quad (9)$$

#### 4. Verifiointissa käytettävät näytteet

Verifiointin tuloksia tulee kerätä vähintään viideltä eri mittauspäivältä. Verifiointissa käytettävät näytteet ja kontrolliliuokset on esitetty alla olevassa taulukossa 3.

## Sivu 5 / 5

Taulukko 3. Verifiointissa käytettävät näytteet

	Verifiointin parametri	Määrä	Kokonaispitoisuus	Liukoinen pitoisuus (0,45 µm)
<b>Toteamis- ja määrittäysraja</b>				
Nollanäyte (MilliQ-vesi)	LOD, LOQ	≥ 25	x	x
<b>Mittausepävarmuus</b>				
Varsinainen näyte (talousvesi = raaka-, verkosto- ja kaivosvesi)	Mittausepävarmuus	≥ 25	x	x
Varsinainen näyte (luonnonvesi=pohja- ja vesistövesi)	Mittausepävarmuus		x	x
Varsinainen näyte (jätevesi)	Mittausepävarmuus		x	x
Varsinainen näyte (prosessivesi)	Mittausepävarmuus		x	x
Varsinainen näyte (muut nestemäiset näytteet)	Mittausepävarmuus		x	x
Kontrolliliuokset (PC- ja/tai PD-sarja, eri pitoisuudet kalibroitamiseksi)	Mittausepävarmuus	≥ 25	x	x
<b>Saantokokeet</b>				
Varsinainen näyte (talousvesi = raaka-, verkosto- ja kaivosvesi)	Matriisihäiriö, oikeellisuus	≥ 25	x	x
Varsinainen näyte (luonnonvesi=pohja- ja vesistövesi)	Matriisihäiriö, oikeellisuus		x	x
Varsinainen näyte (jätevesi)	Matriisihäiriö, oikeellisuus		x	x
Varsinainen näyte (prosessivesi)	Matriisihäiriö, oikeellisuus		x	x
<b>Oikeellisuus ja luotettavuus</b>				
Vertailukoenäytteet/näytteet rinnan toisen akkreditoituneen laboratorion kanssa	Oikeellisuus ja luotettavuus	≥ 3	x	x

8.5.2024 Virva Kinnunen

## Liite 2. Moodin valinta

TAULUKKO 26. CPS-tulokset STD- ja KED-moodeilla

Sample	<sup>7</sup> Li [STD]		<sup>7</sup> Li [KED]		<sup>9</sup> Be [STD]		<sup>9</sup> Be [KED]	
	CPS	RSD	CPS	RSD	CPS	RSD	CPS	RSD
Nolla	649,75	1,8	3,44	29,6	12,67	44,9	0,56	91,5
Std0.1	2162,05	2,8	7	20,8	351,71	5	4,22	27,7
Std1	15865,15	1,3	46,45	5	3345,39	1,1	39	6
Std10	152137	0,6	429,56	4,7	33820,42	0,1	362,34	2,9
Std100	1528742	0,3	4248,7	1,1	340882,2	0,7	3597,76	1,1
pesu	1334,54	11,5	3,67	68,6	60,67	39,3	0,11	173,2
Nolla	910,79	5,1	3	40	14	21,4	0,44	44,3
Nolla	826,45	5,4	3,11	48,3	16,33	24,7	0,33	100,5
PC0.05	1473,9	0,6	6,22	40,9	173,35	2,9	2,33	42,9
PD0.05	1476,9	1,6	5,89	17,3	153,35	10,2	2,11	24,1
PC0.1	2160,72	3	8,89	13,1	321,37	7	3,11	32,7
PD0.1	2206,06	2,5	6,78	22,7	319,04	11,7	4,56	40,2
PC0.5	7390,22	0,1	24,11	4,2	1473,9	1,5	18	12,8
PD0.5	7360,55	1	23,56	7	1452,56	0,4	16,44	4,7
PC1	14932,12	1,5	42,34	1,4	3148,66	0,3	32,11	10,4
PD1	15083,61	0,6	44,56	10,4	3194,01	1,3	32,33	13,9
PC10	144524	0,2	389,12	3,9	32087,57	0,5	349,01	5,4
PD10	143720,8	0,6	407,12	4,5	31081,42	0,7	331,45	3,9
PC50	704459,1	0,2	1967,13	3,1	158119,4	0,1	1713,99	1,8
PD50	693449,1	0,4	1924,68	0,7	151422,3	0,1	1625,64	1,5
PC100	1388159	1,2	3929,51	0,6	312968,8	0,7	3392,27	1,5
PD100	1376421	0,1	3829,7	1,1	299883,7	0,4	3262,02	1,8

## Liite 3. Sisäisten standardien vertailutaulukot

TAULUKKO 27. Litiumin sisäisten standardien vertailu

Parametri	<sup>45</sup> Sc		<sup>70</sup> Ge		<sup>72</sup> Ge		<sup>89</sup> Y	
Kalibrointi	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100
LOD	0,07397	0,09337	0,0707	0,0867	0,07077	0,0877	<b>0,06922</b>	0,09322
LOQ	0,15912	0,17752	0,15091	0,16691	0,15032	0,16791	<b>0,14545</b>	0,16945
C-sarja saanto-% keskiarvo	96,0664	<b>97,2791</b>	93,5047	94,4636	94,691	95,6901	93,7018	95,1395
D-sarja saanto-% keskiarvo	94,9297	<b>96,1522</b>	92,2789	93,2588	93,3744	94,3749	92,6743	94,1122
Näytteet saanto-% keskiarvo	<b>85,7171</b>	85,6729	82,5729	82,5386	84,5957	84,56	84,3086	84,2557

TAULUKKO 28. Berylliumin sisäisten standardien vertailu

Parametri	<sup>45</sup> Sc		<sup>70</sup> Ge		<sup>72</sup> Ge		<sup>89</sup> Y	
Kalibrointi	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100	0,1–100	1–100
LOD	<b>0,0065</b>	0,0413	<b>0,0065</b>	0,0375	0,00761	0,0385	0,0082	0,04688
LOQ	<b>0,01229</b>	0,04709	<b>0,01229</b>	0,04329	0,01442	0,04429	0,0148	0,05323
C-sarja saanto-% keskiarvo	<b>95,7273</b>	112,198	93,6874	108,313	94,6149	109,534	94,0741	112,45
D-sarja saanto-% keskiarvo	92,2746	108,776	90,2357	<b>104,798</b>	91,2865	106,014	90,9658	109,199
Näytteet saanto-% keskiarvo	<b>86,2829</b>	86,2043	83,0157	82,95	85,1814	85,11	84,86	84,7729

## Liite 4. Suorien vertailu

TAULUKKO 29. Litiumin tulokset eri suorilla, kalibrointi 0,1–100  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ 

$^7\text{Li}$	Blank offset	Ignore	Ignore $\frac{1}{x}$	Force
Kontrolli	saanto-%	saanto-%	saanto-%	saanto-%
C0,5	<b>103,133</b>	76,867	92,733	105,533
C1	<b>102,1</b>	89,033	96,833	103,333
C10	101,787	<b>100,617</b>	101,083	101,893
C50	99,549	99,429	99,257	<b>99,56</b>
C100	98,784	98,794	98,545	98,782
Näytteiden saan- non keskiarvo	88,553	<b>88,677</b>	88,384	88,539
LOQ $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	0,429	<b>0,302</b>	0,378	0,445

TAULUKKO 30. Berylliumin tulokset eri suorilla, kalibrointi 0,1–100  $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ 

$^9\text{Be}$	Blank off- set	Ignore	Ignore $\frac{1}{x}$	Force
Kontrolli	saanto-%	saanto-%	saanto-%	saanto-%
C0,05	90	198	112	<b>92,667</b>
C0,1	92,667	147	<b>104</b>	94
C0,5	92,6	<b>103,4</b>	94,933	92,867
C1	95,067	<b>100,433</b>	96,333	95,233
C10	96,357	<b>96,843</b>	96,61	96,37
C50	98,188	98,239	<b>98,353</b>	98,19
C100	98,559	98,555	<b>98,714</b>	98,559
Näytteiden saan- non keskiarvo	86,067	86,02	<b>86,194</b>	86,067
LOQ $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	<b>0,007</b>	0,060	0,018	0,007

## Liite 5. Pienimmän kalibrointipisteen valinta

TAULUKKO 31. Litiumin pienimmän kalibrointipisteen valinta

Parametri/ kontrolli	Pienin standardi $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ / kontrollien saanto-%			
	0,1	0,2	0,5	1
LOQ (9s)	0,012	0,037	0,039	0,039
C0,5	102,8	100,3	95,7	88,5
C1	103,5	102,3	100,0	96,5
C10	104,1	104,0	103,9	103,6
C50	101,3	101,3	101,3	101,3
C100	96,4	96,4	96,5	96,5

TAULUKKO 32. Berylliumin pienimmän kalibrointipisteen valinta

Parametri/ kontrolli	Pienin standardi $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ / kontrollien saanto-%				
	0,1	0,2	0,5	1	0,1 + 0,5
LOQ (9s)	0,007	0,007	0,008	0,007	0,007
C0,05	87,0	81,0	78,5	57,5	87,5
C0,1	95,3	92,3	91,3	81,3	95,3
C0,5	98,4	97,7	97,5	95,4	98,4
C1	99,1	98,8	98,7	97,7	99,1
C10	99,0	98,9	98,9	98,9	99,0
C50	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
C100	96,7	96,8	96,8	96,8	96,7

## Liite 6. Kontrolliliuosten vertailu

TAULUKKO 33. Kontrolliliuosten saantoprosentit litiumille (ISTD  $^{45}\text{Sc}$ , suora Ignore  $\frac{1}{x}$ )

Kontrollin pitoisuus $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	C-sarja saanto-%	D-sarja saanto-%
0,5	99,50	97,30
1	97,95	96,75
10	95,35	95,01
50	94,02	93,26
100	93,51	92,33
<b>Keskiarvo</b>	<b>96,07</b>	<b>94,93</b>

TAULUKKO 34. Kontrolliliuosten saantoprosentit berylliumille (ISTD  $^{45}\text{Sc}$ , suora Ignore  $\frac{1}{x}$ )

Kontrollin pitoisuus $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	C-sarja saanto-%	D-sarja saanto-%
0,05	99,00	94,00
0,1	96,50	95,50
0,5	96,00	90,50
1	95,80	93,65
10	94,67	91,85
50	94,12	90,88
100	94,00	89,54
<b>Keskiarvo</b>	<b>95,73</b>	<b>92,27</b>



## Liite 7. Nollanäytteet

1 (4)

TAULUKKO 35. Kokonaisten näytteiden käytetyt nollanäytteet ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )

PVM	Li	Be	PVM	Li	Be
9.4.	-0,01	0,005	24.4.	-0,029	0,005
9.4.	-0,013	0,005	24.4.	-0,029	0,005
9.4.	-0,012	0,004	29.4.	-0,033	0,001
9.4.	-0,016	0,005	29.4.	-0,036	0
12.4.	-0,007	0,012	29.4.	-0,038	0,001
12.4.	-0,008	0,012	29.4.	-0,029	0
12.4.	-0,007	0,012	29.4.	-0,038	0
12.4.	-0,008	0,012	29.4.	-0,039	0
12.4.	-0,009	0,011	29.4.	-0,039	0
12.4.	-0,007	0,012	15.5.	0,008	0,005
12.4.	-0,005	0,012	15.5.	0,007	0,006
12.4.	-0,008	0,012	15.5.	0,025	0,006
12.4.	-0,006	0,011	15.5.	0,02	0,005
24.4.	-0,011	0,006	15.5.	0,009	0,005
24.4.	-0,019	0,005	15.5.	0,003	0,006
24.4.	-0,02	0,005	15.5.	-0,006	0,006
24.4.	-0,024	0,005	15.5.	-0,003	0,006
24.4.	-0,022	0,005	15.5.	-0,004	0,005
24.4.	-0,024	0,006	15.5.	-0,004	0,006
24.4.	-0,026	0,005	15.5.	-0,006	0,005
24.4.	-0,027	0,006	15.5.	-0,006	0,005
24.4.	-0,027	0,005	15.5.	-0,005	0,006
24.4.	-0,028	0,005	15.5.	-0,022	0,004
24.4.	-0,029	0,005	15.5.	-0,022	0,006
24.4.	-0,028	0,006			

TAULUKKO 36. Liukoisten näytteiden käytetyt nollanäytteet ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )

PVM	Li	Be
17.4.	0,013	0,004
17.4.	0,007	0,004
17.4.	0,006	0,003
17.4.	0,011	0,004
17.4.	0,014	0,003
17.4.	0,006	0,004
17.4.	0,002	0,003
17.4.	0	0,003
17.4.	-0,008	0,003
17.4.	-0,004	0,003
17.4.	-0,006	0,003
17.4.	-0,013	0,003
17.4.	-0,01	0,003
17.4.	-0,016	0,003
17.4.	-0,021	0,003
17.4.	-0,024	0,003
17.4.	-0,027	0,003
17.4.	-0,025	0,003
17.4.	-0,022	0,002
17.4.	-0,026	0,003
17.4.	-0,036	0,003
17.4.	-0,025	0,003
17.4.	-0,036	0,003
19.4.	-0,021	0,004
19.4.	-0,023	0,004
19.4.	-0,026	0,004
19.4.	-0,022	0,004
19.4.	-0,025	0,003
19.4.	-0,024	0,004
19.4.	-0,024	0,003
19.4.	-0,026	0,004
19.4.	-0,026	0,003
19.4.	-0,027	0,003
26.4.	-0,09	0,005
26.4.	-0,093	0,005
26.4.	-0,096	0,005
26.4.	-0,101	0,005
30.4.	0,057	0,02
30.4.	0,056	0,02
30.4.	0,055	0,021
24.5.	-0,025	0,008
24.5.	-0,027	0,007
24.5.	-0,028	0,007
24.5.	-0,029	0,008

3 (4)

TAULUKKO 37. Suorien näytteiden litiumin käytetyt nollanäytteet ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )

PVM	Li	PVM	Li
8.4.	-0,039	17.4.	0,006
8.4.	-0,043	17.4.	-0,001
8.4.	-0,036	17.4.	-0,012
8.4.	-0,04	19.4.	-0,019
8.4.	-0,045	19.4.	-0,022
8.4.	-0,046	19.4.	-0,016
8.4.	-0,049	19.4.	-0,02
8.4.	-0,048	19.4.	-0,013
8.4.	-0,049	19.4.	-0,025
8.4.	-0,044	19.4.	-0,001
8.4.	-0,046	19.4.	-0,002
8.4.	-0,046	19.4.	0,005
8.4.	-0,049	19.4.	-0,002
8.4.	-0,05	19.4.	-0,001
8.4.	-0,048	19.4.	-0,002
8.4.	-0,047	26.4.	-0,056
8.4.	-0,051	26.4.	-0,065
8.4.	-0,052	26.4.	-0,078
17.4.	0,011	26.4.	-0,08
17.4.	0,012	26.4.	-0,042
17.4.	0,015	26.4.	-0,04
17.4.	0,014	26.4.	-0,056
17.4.	-0,035	24.5.	0,003
17.4.	-0,035	24.5.	0,001
		24.5.	-0,03
		24.5.	-0,019
		24.5.	-0,022
		24.5.	-0,035
		24.5.	-0,021
		24.5.	-0,025
		24.5.	0,009
		24.5.	0,016
		24.5.	-0,01

4 (4)

TAULUKKO 38. Suorien näytteiden berylliumin käytetyt nollanäytteet ( $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ )

PVM	Be	PVM	Be
8.4.	-0,004	19.4.	0,005
8.4.	-0,005	19.4.	0,004
8.4.	-0,005	19.4.	0,005
8.4.	-0,005	19.4.	0,004
8.4.	-0,006	19.4.	0,003
8.4.	-0,007	19.4.	0,004
8.4.	-0,006	19.4.	0,004
8.4.	-0,006	19.4.	0,004
8.4.	-0,007	19.4.	0,003
8.4.	-0,006	19.4.	0,003
8.4.	-0,005	19.4.	0,003
8.4.	-0,006	19.4.	0,004
8.4.	-0,006	26.4.	0,009
8.4.	-0,006	26.4.	0,006
8.4.	-0,006	26.4.	0,008
8.4.	-0,006	26.4.	0,006
8.4.	-0,006	26.4.	0,005
8.4.	-0,007	26.4.	0,005
8.4.	-0,007	26.4.	0,006
17.4.	0,006	26.4.	0,005
17.4.	0,004	26.4.	0,005
17.4.	0,005	26.4.	0,005
17.4.	0,004	26.4.	0,005
17.4.	0,004	26.4.	0,007
17.4.	0,003	26.4.	0,004
17.4.	0,002	26.4.	0,006
17.4.	0,002	24.5.	0,008
17.4.	0,003	24.5.	0,008
17.4.	0,004	24.5.	0,008
17.4.	0,003	24.5.	0,008
17.4.	0,003	24.5.	0,008
17.4.	0,004	24.5.	0,008
17.4.	0,003	24.5.	0,009
17.4.	0,004	24.5.	0,008
17.4.	0,003	24.5.	0,007

## Liite 8. Määrittämissrajakontrollit

1 (2)

TAULUKKO 39. Litiumin kontrolliliuoksen  $0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  tulokset

<b>C0,4 KOKONAISET</b>	Li	<b>C0,4 SUORAT</b>	Li
	$0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$		$0,4 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$
PVM	Tulos $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	PVM	Tulos $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$
12.4.	0,393	17.4.	0,402
12.4.	0,378	17.4.	0,366
24.4.	0,39	17.4.	0,376
24.4.	0,389	19.4.	0,402
24.4.	0,35	19.4.	0,401
29.4.	0,384	19.4.	0,42
29.4.	0,384	19.4.	0,437
29.4.	0,401	26.4.	0,346
15.5.	0,402	26.4.	0,43
15.5.	0,399	30.4.	0,424
15.5.	0,416	30.4.	0,441
15.5.	0,411	24.5.	0,39
15.5.	0,437	24.5.	0,347

TAULUKKO 40. Berylliumin kontrolliliuoksen  $0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$  tulokset

<b>C0,05 KOKONAISET</b>	Be	<b>C0,05 SUORAT</b>	Be
	$0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$		$0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$
PVM	Tulos $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$	PVM	Tulos $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$
9.4.	0,051	8.4.	0,043
9.4.	0,05	8.4.	0,045
12.4.	0,061	8.4.	0,047
12.4.	0,058	8.4.	0,04
24.4.	0,051	17.4.	0,057
24.4.	0,054	17.4.	0,052
24.4.	0,051	17.4.	0,051
24.4.	0,046	17.4.	0,044
29.4.	0,048	19.4.	0,053
29.4.	0,048	19.4.	0,052
29.4.	0,052	19.4.	0,052
29.4.	0,057	19.4.	0,055
15.5.	0,054	26.4.	0,054
15.5.	0,053	26.4.	0,049
15.5.	0,057	26.4.	0,054
		26.4.	0,048
		30.4.	0,053
		30.4.	0,053
		24.5.	0,057
		24.5.	0,05
		24.5.	0,054

## Liite 9. Saantokokeet

1 (3)

TAULUKKO 41. Kokonaisten näytteiden saantokokeiden tulokset

Kokonaiset	Näyte	Matriisi	Saanto-%	
			Li	Be
PVM				
9.4.	1	Luonnonvesi	95,03479	94,525
9.4.	2	Luonnonvesi	80,82008	87,48
9.4.	3	Prosessivesi	92,19682	90,42
9.4.	4	Luonnonvesi	101,173	99,7
9.4.	5	Jätevesi	107,7684	103,48
12.4.	6	Luonnonvesi	103,7127	99,37
12.4.	7	Luonnonvesi	102,6193	99,035
12.4.	8	Luonnonvesi	100,1541	99,595
12.4.	9	Luonnonvesi	88,37972	88,215
12.4.	10	Luonnonvesi	96,92346	95,295
12.4.	11	Luonnonvesi	94,13519	93,82
12.4.	12	Prosessivesi	92,67396	92,945
24.4.	13	Luonnonvesi	102,1173	97,275
24.4.	14	Luonnonvesi	96,52584	94,865
24.4.	15	Luonnonvesi	98,12127	95,125
24.4.	16	Muu vesinäyte	94,42346	91,435
24.4.	17	Muu vesinäyte	95,12922	91,49
24.4.	18	Muu vesinäyte	90,93439	88,57
24.4.	19	Prosessivesi	83,06163	
29.4.	20	Luonnonvesi	100,9046	98,625
29.4.	21	Luonnonvesi	100,5865	97,97
29.4.	22	Muu vesinäyte	102,5646	99,61
29.4.	23	Prosessivesi	108,8917	102,525
29.4.	24	Muu vesinäyte	109,339	101,49

TAULUKKO 41. Liukoisten näytteiden saantokokeiden tulokset

Liukoiset	Näyte	Matriisi	Saanto-%	
			Li	Be
PVM				
8.4.	1	Luonnonvesi	104,9205	100,075
8.4.	2	Luonnonvesi	107,0179	102,65
8.4.	3	Luonnonvesi	109,9801	104,4
8.4.	4	Luonnonvesi	99,85089	95,585
8.4.	5	Luonnonvesi	107,674	101,95
8.4.	6	Luonnonvesi	103,6481	99,89
19.4.	7	Luonnonvesi	101,5805	97,25
19.4.	8	Luonnonvesi	95,34791	92,105
19.4.	9	Prosessivesi	104,329	99,495
19.4.	10	Prosessivesi	108,0219	99,795
30.4.	11	Luonnonvesi	96,37674	93,795
30.4.	12	Luonnonvesi	95,73559	93,39
30.4.	13	Luonnonvesi	96,05865	94,265
30.4.	14	Luonnonvesi	95,83499	93,2
30.4.	15	Jätevesi	92,15706	91,96
24.5.	16	Talousvesi	97,167	95,94
24.5.	17	Talousvesi	85,12922	87,76
24.5.	18	Muu vesinäyte	83,55368	85,445
24.5.	19	Muu vesinäyte	85,29821	87,66



TAULUKKO 42. Suorien näytteiden saantokokeiden tulokset

Suorat	Näyte	Matriisi	Saanto-%	
			Li	Be
PVM				
8.4.	1	Talousvesi	104,6272	100,49
8.4.	2	Talousvesi	104,1153	102,07
8.4.	3	Talousvesi	100,6014	97,4
8.4.	4	Luonnonvesi	107,8429	102,5
8.4.	5	Luonnonvesi	103,9761	100,145
19.4.	6	Luonnonvesi	102,4304	98,32
19.4.	7	Luonnonvesi	99,75149	95,8
19.4.	8	Luonnonvesi	89,50795	87,29
19.4.	9	Muu vesinäyte	105,5219	100,24
19.4.	10	Muu vesinäyte	98,17097	98,38
26.4.	11	Muu vesinäyte	88,91153	89,75
26.4.	12	Luonnonvesi	100,1292	97,295
26.4.	13	Muu vesinäyte	100,3877	109,36
26.4.	14	Muu vesinäyte	98,99602	93,89
26.4.	15	Muu vesinäyte	94,49801	90,54
26.4.	16	Jätevesi	92,34592	91
30.4.	17	Talousvesi	96,85885	94,4
30.4.	18	Talousvesi	89,96024	90,39
30.4.	19	Muu vesinäyte	96,5507	95,255
30.4.	20	Luonnonvesi	93,43439	92,435
30.4.	21	Luonnonvesi	82,93738	87,1
30.4.	22	Muu vesinäyte	94,92048	92,77
30.4.	23	Jätevesi	87,71372	84,105
24.5.	24	Prosessivesi	116,0537	108,335

Liite 10. Mittausepävarmuusraportit

1 (6)

Litium kokonaiset

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name	Litium ICP-MS kokonaiset
Sample Type (Matrix)	Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0,4-100	Control sample and routine sample replicates	6,14 %	Certified reference material / Control Sample	2,33 %	6,57 %	14 %

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Litium ICP-MS LA116 kokonaiset	9.9.2024																																																												
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,4-100 µg/l Sample Type (Matrix): Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> PC0,5 Period of measurements: 9.4.2024-15.5.2024 Number of control samples: 15 Average concentration: 0,4934 µg/l Standard deviation, : 4,94 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki matriisit Period of measurements: 9.4.2024-15.5.2024 Number of routine replicate series: 119 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,4005-85,89 µg/l Pooled standard deviation, : 2,36 %  : 5,48 %																																																													
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 5 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,5 µg/l</td><td>1 µg/l</td><td>10 µg/l</td><td>50 µg/l</td><td>100 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,4934 µg/l</td><td>0,97 µg/l</td><td>10,08387 µg/l</td><td>50,61364 µg/l</td><td>97,338 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>4,94 %</td><td>5,61 %</td><td>5,76 %</td><td>5,95 %</td><td>6,26 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>15</td><td>11</td><td>15</td><td>14</td><td>12</td></tr><tr><td></td><td>-1,32 %</td><td>-3,00 %</td><td>0,84 %</td><td>1,23 %</td><td>-2,66 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 2,00 % : 2,33 %		i	1	2	3	4	5	Certified concentration,	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,4934 µg/l	0,97 µg/l	10,08387 µg/l	50,61364 µg/l	97,338 µg/l	Standard deviation of measured concentration,	4,94 %	5,61 %	5,76 %	5,95 %	6,26 %	Number of Measurements,	15	11	15	14	12		-1,32 %	-3,00 %	0,84 %	1,23 %	-2,66 %	Period of measurements	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	Sample Type (Matrix)						Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100
i	1	2	3	4	5																																																										
Certified concentration,	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l																																																										
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																										
Measured concentration,	0,4934 µg/l	0,97 µg/l	10,08387 µg/l	50,61364 µg/l	97,338 µg/l																																																										
Standard deviation of measured concentration,	4,94 %	5,61 %	5,76 %	5,95 %	6,26 %																																																										
Number of Measurements,	15	11	15	14	12																																																										
	-1,32 %	-3,00 %	0,84 %	1,23 %	-2,66 %																																																										
Period of measurements	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024																																																										
Sample Type (Matrix)																																																															
Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																										
4	Convert components to standard uncertainty	= 5,48 % = 2,33 %																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 5,95 %																																																													
6	Calculate expanded uncertainty,	= 12 %																																																													

Litium liukoiset

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name	Litium ICP-MS LA116 liu
Sample Type (Matrix)	Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range ( )	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0.4-100	Control sample and routine sample replicates	6.21 %	Certified reference material / Control Sample	1.58 %	6.41 %	13 %

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Litium ICP-MS LA116 liu	9.9.2024																																																												
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,4-100 Sample Type (Matrix): Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> PC0,5 Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of control samples: 17 Average concentration: 0,50235 Standard deviation, : 8,36 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki matriisit Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of routine replicate series: 69 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,4165-80,5725 Pooled standard deviation, : 1,24 %  : 8,45 %																																																													
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 5 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,5</td><td>1</td><td>10</td><td>50</td><td>100</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,50235</td><td>1,00788</td><td>10,18817</td><td>49,77875</td><td>99,15767</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>8,36 %</td><td>6,12 %</td><td>5,83 %</td><td>5,25 %</td><td>4,72 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>17</td><td>16</td><td>18</td><td>16</td><td>12</td></tr><tr><td></td><td>0,47 %</td><td>0,79 %</td><td>1,88 %</td><td>-0,44 %</td><td>-0,84 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 1,03 % : 1,58 %		i	1	2	3	4	5	Certified concentration,	0,5	1	10	50	100	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,50235	1,00788	10,18817	49,77875	99,15767	Standard deviation of measured concentration,	8,36 %	6,12 %	5,83 %	5,25 %	4,72 %	Number of Measurements,	17	16	18	16	12		0,47 %	0,79 %	1,88 %	-0,44 %	-0,84 %	Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	Sample Type (Matrix)						Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100
i	1	2	3	4	5																																																										
Certified concentration,	0,5	1	10	50	100																																																										
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																										
Measured concentration,	0,50235	1,00788	10,18817	49,77875	99,15767																																																										
Standard deviation of measured concentration,	8,36 %	6,12 %	5,83 %	5,25 %	4,72 %																																																										
Number of Measurements,	17	16	18	16	12																																																										
	0,47 %	0,79 %	1,88 %	-0,44 %	-0,84 %																																																										
Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024																																																										
Sample Type (Matrix)																																																															
Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																										
4	Convert components to standard uncertainty	= 8,45 % = 1,58 %																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 8,60 %																																																													
6	Calculate expanded uncertainty,	= 18 %																																																													

## Litium suorat

**Summary of the method's measurement uncertainties****Method information**

Method name	Litium ICP-MS LA116 suorat
Sample Type (Matrix)	Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet

**Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels**

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0.4-100	Control sample and routine sample replicates	8.58 %	Certified reference material / Control Sample	1.58 %	8.72 %	18 %

**MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION**

Step	Action	Litium ICP-MS LA116	9.9.2024																																																												
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,4-100 µg/l Sample Type (Matrix): Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevedet sekä muut nestemäiset näytteet																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> PC0,5 Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of control samples: 17 Average concentration: 0,50235 µg/l Standard deviation, : 8,36 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki vedet, jätetty pois prosessivedet joiden pitoisuus 3000 Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of routine replicate series: 135 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,508-108,1485 µg/l Pooled standard deviation, : 2,32 %  : 8,67 %																																																													
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 5 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,5 µg/l</td><td>1 µg/l</td><td>10 µg/l</td><td>50 µg/l</td><td>100 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,50235 µg/l</td><td>1,00788 µg/l</td><td>10,18817 µg/l</td><td>49,77875 µg/l</td><td>99,15767 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>8,36 %</td><td>6,12 %</td><td>5,83 %</td><td>5,25 %</td><td>4,72 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>17</td><td>16</td><td>18</td><td>16</td><td>12</td></tr><tr><td></td><td>0,47 %</td><td>0,79 %</td><td>1,88 %</td><td>-0,44 %</td><td>-0,84 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 1,03 % : 1,58 %		i	1	2	3	4	5	Certified concentration,	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,50235 µg/l	1,00788 µg/l	10,18817 µg/l	49,77875 µg/l	99,15767 µg/l	Standard deviation of measured concentration,	8,36 %	6,12 %	5,83 %	5,25 %	4,72 %	Number of Measurements,	17	16	18	16	12		0,47 %	0,79 %	1,88 %	-0,44 %	-0,84 %	Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	Sample Type (Matrix)						Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100
i	1	2	3	4	5																																																										
Certified concentration,	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l																																																										
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																										
Measured concentration,	0,50235 µg/l	1,00788 µg/l	10,18817 µg/l	49,77875 µg/l	99,15767 µg/l																																																										
Standard deviation of measured concentration,	8,36 %	6,12 %	5,83 %	5,25 %	4,72 %																																																										
Number of Measurements,	17	16	18	16	12																																																										
	0,47 %	0,79 %	1,88 %	-0,44 %	-0,84 %																																																										
Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024																																																										
Sample Type (Matrix)																																																															
Additional information	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																										
4	Convert components to standard uncertainty	= 8,67 % = 1,58 %																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 8,82 %																																																													
6	Calculate expanded uncertainty,	= 18 %																																																													

## Beryllium kokonaiset

**Summary of the method's measurement uncertainties****Method information**

Method name	Beryllium ICP-MS LA116 kokonaiset
Sample Type (Matrix)	Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevesi sekä muut nestemäiset näytteet

**Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels**

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0,05-100	Control sample and routine sample replicates	4,54 %	Certified reference material / Control Sample	3,27 %	5,59 %	12 %

**MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION**

Step	Action	Beryllium ICP-MS LA116 kokonaiset	9.9.2024																																																																																
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,05-100 µg/l Sample Type (Matrix): Talous-, luonnon-, prosessi- ja jätevesi sekä muut nestemäiset näytteet																																																																																	
2	Quantify within-laboratory reproducibility,  A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> PC0,1 Period of measurements: 9.4.2024-15.5.2024 Number of control samples: 15 Average concentration: 0,10167 µg/l Standard deviation, : 5,76 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki matriisit Period of measurements: 9.4.2024-15.5.2024 Number of routine replicate series: 65 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,052-82,735 µg/l Pooled standard deviation, : 2,10 %  : 6,13 %																																																																																	
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 7 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,05 µg/l</td><td>0,1 µg/l</td><td>0,5 µg/l</td><td>1 µg/l</td><td>10 µg/l</td><td>50 µg/l</td><td>100 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,05273 µg/l</td><td>0,10167 µg/l</td><td>0,49482 µg/l</td><td>0,95609 µg/l</td><td>9,72733 µg/l</td><td>49,39913 µg/l</td><td>98,32 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>7,90 %</td><td>5,76 %</td><td>5,62 %</td><td>4,09 %</td><td>5,06 %</td><td>6,42 %</td><td>3,49 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>15</td><td>15</td><td>17</td><td>11</td><td>15</td><td>15</td><td>11</td></tr><tr><td></td><td>5,46 %</td><td>1,67 %</td><td>-1,04 %</td><td>-4,39 %</td><td>-2,73 %</td><td>-1,20 %</td><td>-1,68 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td><td>9.4.2024-15.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,05</td><td>PC0,1</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 3,04 % : 3,27 %		i	1	2	3	4	5	6	7	Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,05273 µg/l	0,10167 µg/l	0,49482 µg/l	0,95609 µg/l	9,72733 µg/l	49,39913 µg/l	98,32 µg/l	Standard deviation of measured concentration,	7,90 %	5,76 %	5,62 %	4,09 %	5,06 %	6,42 %	3,49 %	Number of Measurements,	15	15	17	11	15	15	11		5,46 %	1,67 %	-1,04 %	-4,39 %	-2,73 %	-1,20 %	-1,68 %	Period of measurements	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	Sample Type (Matrix)								Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100
i	1	2	3	4	5	6	7																																																																												
Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l																																																																												
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																																												
Measured concentration,	0,05273 µg/l	0,10167 µg/l	0,49482 µg/l	0,95609 µg/l	9,72733 µg/l	49,39913 µg/l	98,32 µg/l																																																																												
Standard deviation of measured concentration,	7,90 %	5,76 %	5,62 %	4,09 %	5,06 %	6,42 %	3,49 %																																																																												
Number of Measurements,	15	15	17	11	15	15	11																																																																												
	5,46 %	1,67 %	-1,04 %	-4,39 %	-2,73 %	-1,20 %	-1,68 %																																																																												
Period of measurements	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024	9.4.2024-15.5.2024																																																																												
Sample Type (Matrix)																																																																																			
Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																																												
4	Convert components to standard uncertainty	= 6,13 % = 3,27 %																																																																																	
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 6,94 %																																																																																	
6	Calculate expanded uncertainty,	= 14 %																																																																																	

## Beryllium liukoiset

**Summary of the method's measurement uncertainties****Method information**

Method name      Beryllium ICP-MS LA116 liu

**Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels**

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0.05-100	Control sample and routine sample replicates	4.25 %	Certified reference material / Control Sample	2.00 %	4.69 %	10 %

**MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION**

Step	Action	Beryllium ICP-MS LA116 liu	9.9.2024																																																																																
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,05-100 µg/l																																																																																	
2	Quantify within-laboratory reproducibility,  A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> PC0,1 Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of control samples: 20 Average concentration: 0,10155 µg/l Standard deviation, : 5,71 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki matriisit Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of routine replicate series: 47 Number of parallell measurements: 2 Concentration range: 0,07-75,531 µg/l Pooled standard deviation, : 1,18 %  : 5,83 %																																																																																	
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 7 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,05 µg/l</td><td>0,1 µg/l</td><td>0,5 µg/l</td><td>1 µg/l</td><td>10 µg/l</td><td>50 µg/l</td><td>100 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,05062 µg/l</td><td>0,10155 µg/l</td><td>0,49409 µg/l</td><td>0,97939 µg/l</td><td>9,77933 µg/l</td><td>49,13656 µg/l</td><td>99,30792 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>9,13 %</td><td>5,71 %</td><td>4,25 %</td><td>3,77 %</td><td>4,16 %</td><td>3,79 %</td><td>3,30 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>21</td><td>20</td><td>23</td><td>18</td><td>18</td><td>16</td><td>12</td></tr><tr><td></td><td>1,24 %</td><td>1,55 %</td><td>-1,18 %</td><td>-2,06 %</td><td>-2,21 %</td><td>-1,73 %</td><td>-0,69 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,05</td><td>PC0,1</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 1,60 % : 2,00 %		i	1	2	3	4	5	6	7	Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,05062 µg/l	0,10155 µg/l	0,49409 µg/l	0,97939 µg/l	9,77933 µg/l	49,13656 µg/l	99,30792 µg/l	Standard deviation of measured concentration,	9,13 %	5,71 %	4,25 %	3,77 %	4,16 %	3,79 %	3,30 %	Number of Measurements,	21	20	23	18	18	16	12		1,24 %	1,55 %	-1,18 %	-2,06 %	-2,21 %	-1,73 %	-0,69 %	Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	Sample Type (Matrix)								Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100
i	1	2	3	4	5	6	7																																																																												
Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l																																																																												
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																																												
Measured concentration,	0,05062 µg/l	0,10155 µg/l	0,49409 µg/l	0,97939 µg/l	9,77933 µg/l	49,13656 µg/l	99,30792 µg/l																																																																												
Standard deviation of measured concentration,	9,13 %	5,71 %	4,25 %	3,77 %	4,16 %	3,79 %	3,30 %																																																																												
Number of Measurements,	21	20	23	18	18	16	12																																																																												
	1,24 %	1,55 %	-1,18 %	-2,06 %	-2,21 %	-1,73 %	-0,69 %																																																																												
Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024																																																																												
Sample Type (Matrix)																																																																																			
Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																																												
4	Convert components to standard uncertainty	= 5,83 % = 2,00 %																																																																																	
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 6,16 %																																																																																	
6	Calculate expanded uncertainty,	= 13 %																																																																																	

# Beryllium suorat

## Summary of the method's measurement uncertainties

### Method information

Method name	Beryllium ICP-MS LA-116 suorat
Sample Type (Matrix)	Talous-, luonnon-, jäte- ja prosessivesi sekä muut nestemäiset näytteet

### Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u(Rw)	Bias Data	u(bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0.05-20	Control sample and routine sample replicates	6.13 %	Certified reference material / Control Sample	2.08 %	6.47 %	13 %
0.05-100	Control sample and routine sample replicates	5.99 %	Certified reference material / Control Sample	2.00 %	6.32 %	13 %
20-100	Control sample and routine sample replicates	3.90 %	Certified reference material / Control Sample	2.05 %	4.41 %	9 %

#### MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Beryllium ICP-MS LA-116 suorat	9.9.2024																																																																																
1	Specify Measurand	Concentration range: 0,05-100 µg/l Sample Type (Matrix): Talous-, luonnon-, jäte- ja prosessivesi sekä muut nestemäiset näytteet																																																																																	
2	Quantify within-laboratory reproducibility,  A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<b>A: Control samples</b> Kontrolli PC0,1 Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of control samples: 20 Average concentration: 0,10155 µg/l Standard deviation, : 5,71 %  <b>B: Routine replicate samples</b> Kaikki matriisit Period of measurements: 8.4.2024-30.4.2024 Number of routine replicate series: 96 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,0505-80,8685 µg/l Pooled standard deviation, : 1,95 %  : 6,03 %																																																																																	
3	Quantify method and laboratory bias,	<b>Method and laboratory bias from certified reference material</b> Different certified reference materials count, : 7 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th></tr><tr><td>Certified concentration,</td><td>0,05 µg/l</td><td>0,1 µg/l</td><td>0,5 µg/l</td><td>1 µg/l</td><td>10 µg/l</td><td>50 µg/l</td><td>100 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration,</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td><td>1,20 %</td></tr><tr><td>Measured concentration,</td><td>0,05062 µg/l</td><td>0,10155 µg/l</td><td>0,49409 µg/l</td><td>0,97939 µg/l</td><td>9,77933 µg/l</td><td>49,13656 µg/l</td><td>99,30792 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration,</td><td>9,13 %</td><td>5,71 %</td><td>4,25 %</td><td>3,77 %</td><td>4,16 %</td><td>3,79 %</td><td>3,30 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements,</td><td>21</td><td>20</td><td>23</td><td>18</td><td>18</td><td>16</td><td>12</td></tr><tr><td></td><td>1,24 %</td><td>1,55 %</td><td>-1,18 %</td><td>-2,06 %</td><td>-2,21 %</td><td>-1,73 %</td><td>-0,69 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td><td>8.4.2024-24.5.2024</td></tr><tr><td>Sample Type (Matrix)</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td>PC0,05</td><td>PC0,1</td><td>PC0,5</td><td>PC1</td><td>PC10</td><td>PC50</td><td>PC100</td></tr></table> : 1,20 % : 1,60 % : 2,00 %	i	1	2	3	4	5	6	7	Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	Measured concentration,	0,05062 µg/l	0,10155 µg/l	0,49409 µg/l	0,97939 µg/l	9,77933 µg/l	49,13656 µg/l	99,30792 µg/l	Standard deviation of measured concentration,	9,13 %	5,71 %	4,25 %	3,77 %	4,16 %	3,79 %	3,30 %	Number of Measurements,	21	20	23	18	18	16	12		1,24 %	1,55 %	-1,18 %	-2,06 %	-2,21 %	-1,73 %	-0,69 %	Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	Sample Type (Matrix)								Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100	
i	1	2	3	4	5	6	7																																																																												
Certified concentration,	0,05 µg/l	0,1 µg/l	0,5 µg/l	1 µg/l	10 µg/l	50 µg/l	100 µg/l																																																																												
Standard uncertainty of certified concentration,	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %	1,20 %																																																																												
Measured concentration,	0,05062 µg/l	0,10155 µg/l	0,49409 µg/l	0,97939 µg/l	9,77933 µg/l	49,13656 µg/l	99,30792 µg/l																																																																												
Standard deviation of measured concentration,	9,13 %	5,71 %	4,25 %	3,77 %	4,16 %	3,79 %	3,30 %																																																																												
Number of Measurements,	21	20	23	18	18	16	12																																																																												
	1,24 %	1,55 %	-1,18 %	-2,06 %	-2,21 %	-1,73 %	-0,69 %																																																																												
Period of measurements	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024	8.4.2024-24.5.2024																																																																												
Sample Type (Matrix)																																																																																			
Additional information	PC0,05	PC0,1	PC0,5	PC1	PC10	PC50	PC100																																																																												
4	Convert components to standard uncertainty	= 6,03 % = 2,00 %																																																																																	
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 6,36 %																																																																																	
6	Calculate expanded uncertainty,	= 13 %																																																																																	