



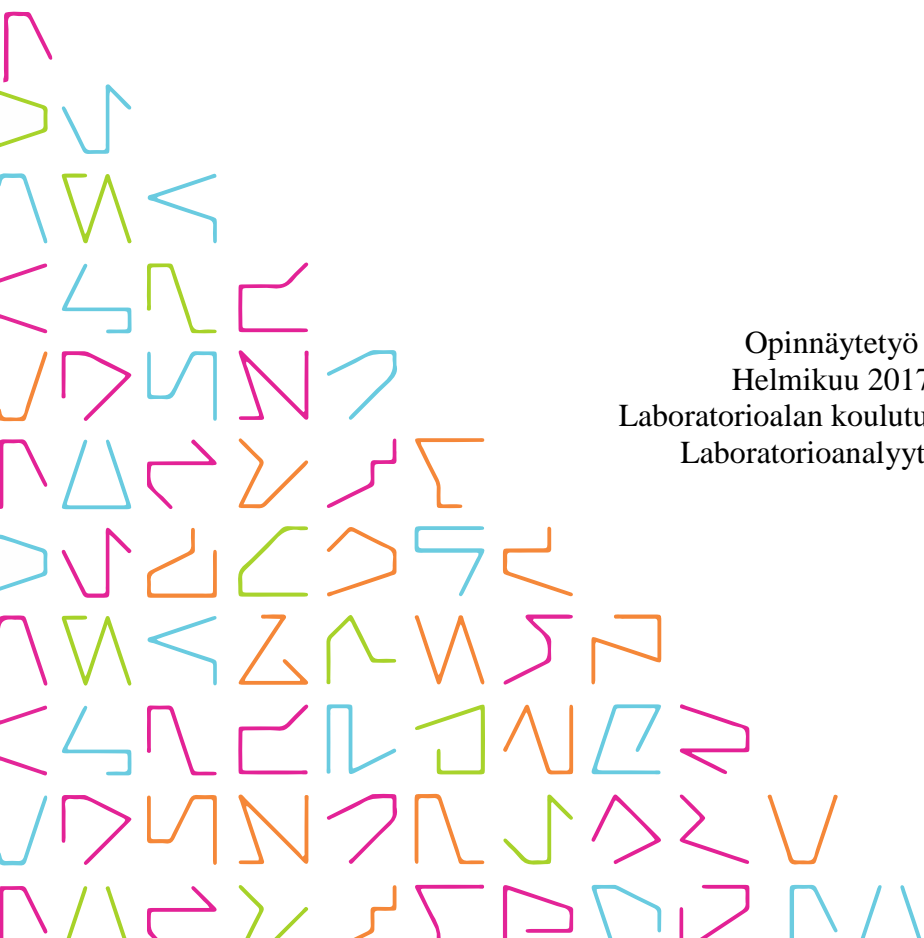
TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

HARVINAISTEN MAAMETALLIEN MÄÄRIT- TÄMINEN VESINÄYTTEESTÄ ICP-MS:LLA

Menetelmän kehitys ja validointi

Hilka Väänänen

Opinnäytetyö
Helmikuu 2017
Laboratorioalan koulutusohjelma
Laboratorioanalyytikko



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma
Laboratorioanalytiikka

VÄÄNÄNEN HILKKA:

Harvinaisten maametallien määrittäminen vesinäytteestä ICP-MS:lla
Menetelmän kehitys ja validointi

Opinnäytetyö 50 sivua, joista liitteitä 5 sivua
Helmikuu 2017

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ahma Ympäristö Oy:n laboratoriossa Oulussa. Ahma ympäristö Oy on erikoistunut vesi-, ympäristö- ja polttoaineanalytiikkaan. Ympäristölaboratorioissa tutkittavia vesinäytteitä ovat talous-, jäte- ja luonnonvedet. Vesianalytiikkaa ohjataan niin lainsäädännön avulla kuin erilaisilla asetuksilla ja ohjelmilla. Ohjauksen avulla voidaan paremmin taata sekä ympäristön että ihmisten hyvinvointi. Validoinnin tarkoituksena on osoittaa, että menetelmällä saadut tulokset ovat luotettavia ja menetelmä sopii sille suunniteltuun käyttötarkoitukseen.

Työssä tavoitteena oli kehittää induktiivisesti kytketylle plasma-massaspektrometrille (ICP-MS) menetelmä, jolla voitaisiin määrittää vesinäytteestä harvinaisia maametalleja. Työn tarkoituksena oli testata menetelmää sekä validoida se rutiinikäyttöön. Menetelmän validoinnin parametreiksi valittiin lineaarisuus, määrittämis- ja toteamisraja, poikkeama, tarkkuus, toistettavuus sekä häiriönkestävyys ja toimintavarmuus. Lisäksi tarkasteltiin menetelmän mahdollisia häiriöitä.

Validoinnin perusteella menetelmä toimii harvinaisille maametalleille. Menetelmän alkuaineilla päästiin kaikilla 0,006 µg/l määrittämisrajoihin, mikä on työssä käytetylle laitteistolle hyvä. Stabiilisuustestissä sisäisten standardien saannot pysyivät koko ajan hyvällä tasolla. Myös saantokokeiden tulokset niin näytteille kuin referenssiluoksilla olivat lähes poikkeuksetta 90–110 % rajoissa. Lineaarisuustarkastelussa huomattiin, että suurimmalla osalla menetelmän alkuaineista lineaarisuus kriteerit eivät täytyneet enää yli 100 µg/l pitoisuudessa. Menetelmän analyteille tehtiin häiriötutkimusta, jossa huomattiin että barium aiheutti suurimmat häiriöt osalla analyteista.

Tehdyn validoinnin perusteella menetelmä on sopiva harvinaisten maametallien määrittämiseen. Lisämittauksia olisi hyvä tehdä vielä häiriöihin liittyen sekä laskea menetelmälle mittauserävarmuudet. Myös muiden referenssiluosten mittaamista voisi harkita, jotta saataisiin kattavampia tuloksia. Lisäksi happomatriisin muuttamista laimeammaksi voisi pohtia.

Harvinaiset maametallit, induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri, vesinäyte, validointi, alkuaineanalytiikka

ABSTRACT

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

VÄÄNÄNEN, HILKKA:
Determination of Rare Earth Metals from Water Sample by ICP-MS
Method Development And Validation

Bachelor's thesis 50 pages, appendices 5 pages
February 2017

This bachelor's thesis was made in an Ahma Ympäristö Oy laboratory in Oulu, Finland. The Ahma Ympäristö Oy laboratory concentrates on water, environment, and fuel analytics. The water samples examined in the environment laboratory are domestic, waste and natural water samples. Water analytics are strictly controlled with legislation, different acts- and guidance of the programmes. This guidance effectively secures the wellbeing of people and the environment. The purpose of the validation made in this thesis was to prove the reliability of the methods.

The aim of this thesis was to create a method for inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) with which one can analyze the rare earth elements (REE) in water samples. The objective was to test the method and validate it for daily use. Linearity, detection limit and limit of quantitation, bias, accuracy, repeatability, ruggedness and robustness were chosen as the parameters for the validation process. Additionally, possible interference of the analytes were reviewed.

Based on the validation, the method should work perfectly for rare earth elements. The 0,006 µg/l limit of determination was reached with all analytes, which is good for the equipment used in this work. The recovery of the inner internal standards in the stability tests stayed perfectly fine during the tests. The results of recovery tests for reference liquids and samples were almost invariably between the 90% and 110% limits. In the linearity review phase, it was noticed that almost every element used in the method was no longer linear in quantities of more than 100 µg/l. Interference analysis was made for the analytes, which revealed that barium caused most of the interferences with some of the analytes.

Based on the validation, the method can be seen as fit for defining the rare earth elements. Additional tests could be made for more accurate interferences and calculating uncertainties from them. Also other reference liquids could be tested for more comprehensive results. Changing the acid matrix should also be considered.

Rare earth metals, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, water sample, validation, elemental analysis

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA-MASSASPEKTROMETRI	9
	2.1 Käyttö ja toimintaperiaate.....	9
	2.2 Laitteisto	9
	2.3 Mittauksissa esiintyvät häiriöt	13
3	ANALYYSIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN JA VALIDOINTI	16
	3.1 Analyysimenetelmän kehittäminen.....	16
	3.2 Validoinnin tarkoitus ja vaiheet.....	17
	3.3 Validoinnin parametrit	17
	3.3.1 Selektiivisyys, lineaarisuus ja mittausalue.....	17
	3.3.2 Toteamis- ja määrittysraja sekä poikkeama	19
	3.3.3 Häiriökestävyys, toimintavarmuus ja tarkkuus	20
	3.3.4 Toistettavuus, uusittavuus ja mittausepävarmuus	22
4	HARVINAISET MAAMETALLIT	24
	4.1 Ominaisuudet ja käyttö	24
	4.2 Jalostus ja markkinat.....	25
5	VESIANALYTIikka	27
	5.1 Talous-, luonnon- ja jätevesien alkuaineanalytiikka.....	27
6	KOKEELLINEN OSA	29
	6.1 Työssä käytetty laitteisto	29
	6.2 Esivalmistelut ja työssä käytetyt reagenssit.....	30
	6.3 Validoinnin parametrit	31
	6.3.1 Mittausalue, lineaarisuus ja määrittysraja	32
	6.3.2 Poikkeama, tarkkuus ja toistettavuus	32
	6.3.3 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus.....	32
7	TULOKSET	34
	7.1 Mittausalue ja lineaarisuus.....	34
	7.2 Määrittys- ja toteamisraja	35
	7.3 Poikkeama, tarkkuus ja toistettavuus	35
	7.4 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus	39
	7.5 Häiriöt mittauksissa	39
8	POHDINTA.....	41
	LÄHTEET.....	44
	LIITTEET	46
	Liite 1. Häiriöt	46
	Liite 2. Lineaarisuuden tutkiminen	47

Liite 3. SPS-SW1 mittaustulokset ja saannot.....	48
Liite 4. SPS-SW2 mittaustulokset ja saannot.....	49
Liite 5. Poikkeama referenssiluokselle SPS-SW2.....	50

LYHENTEET JA TERMIT

C_{LOD}	toteamisraja
C_{LOQ}	määrittämisraja
HREE	heavy rare earth elements, raskaat harvinaiset maametallit
HR-ICP-MS	high resolution- inductively coupled plasma - mass spectrometry, korkea erotuskykyinen induktiivisesti kytketty plasma-massa spektrometri
ICP-MS	inductively coupled plasma-mass spectrometry, induktiivisesti kytketty plasma-massa spektrometri
LREE	light rare earth elements, keveät harvinaiset maametallit
m/z	massa-varaussuhde
RF	Radio-Frequency, radiotaajuinen
CCT	Collision cell technique, törmäysreaktiokenno

1 JOHDANTO

Laboratorioissa tehtävien vesianalyysien taustalla on yleensä viranomaisten määräykset teollisuuden päästöille, yritysten oma tarve analytiikalle tai yksittäisen kuluttajan veden laadun selvityspyyntö. Tutkittavia vesiä ovat talousvedet, jätevedet sekä luonnonvedet. Kuluttajat haluavat usein tutkituttaa porakaivovesien rauta- ja mangaanipitoisuuksia, yritysten ja viranomaisten tilaamat analyysit liittyvät erilaisiin vesistöjen tarkkailuihin sekä jätevesiin. Talousvesille on Sosiaali- ja terveysministeriö määritellyt laatuvaatimukset, joita selvitetään säännöllisillä talousvesien tutkimuksilla. Luonnonvesistä määritetään eri metalleja, joita päätyy vesistöihin muun muassa teollisuudesta. Erityisesti raskasmetallit kiinnostavat sekä luonnonvesien että jätevesien analytiikassa, koska ne ovat haitallisia kertyvyytensä vuoksi.

Harvinaiset maametallit ovat raskaimpia luonnossa esiintyviä ei-radioaktiivisia alkuaineita ja ne jaetaan keveisiin sekä raskaisiin alkuaineisiin. Lantaaniryhmän alkuaineet sekä skandium ja yttrium muodostavat harvinaisten maametallien ryhmän. Näillä kaikilla alkuaineilla on samankaltaisia fysikaalisia ominaisuuksia ja niitä saadaan usein samoista malmiesiintymistä.

Menetelmän kehittämisessä lähdetään liikkeelle ongelmasta, johon pyritään etsimään ratkaisukeinoja ja pyritään valitsemaan käyttötarkoitukseen mahdollisimman sopiva ratkaisu. Menetelmän kehittäminen ja validointi ovat prosesseja, jotka liittyvät hyvin läheisesti toisiinsa ja niitä onkin usein vaikea erotella toisistaan. Validointia tarvitaan, kun halutaan osoittaa menetelmän soveltuvan sille suunniteltuun käyttötarkoitukseen, tuottavan oikeita ja luotettavia tuloksia.

Tämä opinnäytetyö tehtiin Ahma Ympäristö Oy:n laboratoriossa Oulussa. Ahma Ympäristö Oy on erikoistunut vesi-, ympäristö- ja polttoaineanalytiikkaan. Lisäksi laboratoriossa tehdään viljavuustutkimuksia, lanta-analyyssejä sekä neulasanalyyssejä. Laboratorio on FINAS – akkreditointipalvelun akkreditoima (SFS-EN ISO/IEC 17025:2005) ja menetelmät perustuvat kansainvälisiin standardeihin (SFS-EN, ISO, ASTM, EPA, CEN). Laboratoriossa analysoidaan ICP-MS:lla talous-, jäte- ja luonnonvesiä. Opinnäytetyön tavoitteena on kehittää ICP-MS – laitteistolle menetelmä, jolla voidaan määrittää vesinäytteestä harvinaisia maametalleja. Työn tarkoituksena oli testata ja validoida mene-

telmä rutiinikäyttöön. Menetelmän kehitettäessä tutkittiin mahdollisia isobaarisia että polyatomisia häiriöitä ja määriteltiin validoinnille parametrit.

2 INDUKTIIVISESTI KYTKETTY PLASMA-MASSASPEKTROMETRI

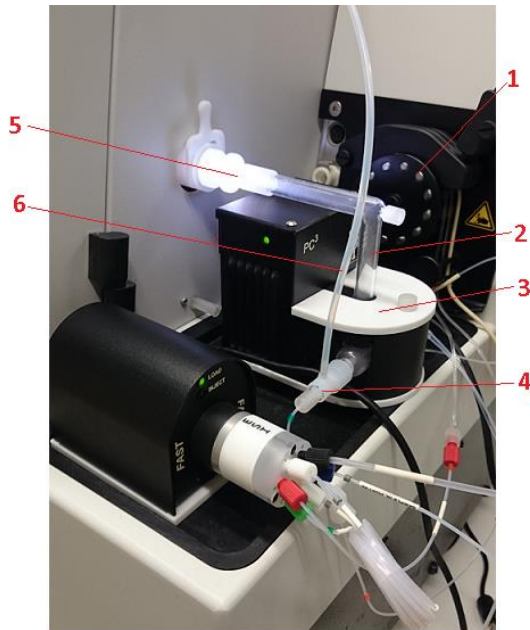
2.1 Käyttö ja toimintaperiaate

ICP-MS – tekniikassa induktiivisesti kytketty plasma (ICP) toimii massaspektrometrin (MS) ionilähteenä. ICP-MS – tekniikalla voidaan mitata useita alkuaineita samalla kertaa ja siinä yhdistyvät tarkkuus, virheettömyys sekä matalat määrittäysrajat. ICP-MS on erityisen suosittu vesianalytiikassa, koska tekniikalla on mahdollista mitata samaan aikaan sekä korkeita että matalia pitoisuuksia. (Jaarinen & Niiranen 2008, 204; Hosmed Oy 2016.)

ICP-MS – tekniikassa liuosmuodossa olevien näytteen syöttäminen plasmaan tapahtuu peristalttisen pumpun ja sumuttimen avulla. Typpihappopitoinen matriisi on suosituin, sillä se aiheuttaa vähemmän häiriöitä kuin muut mineraalihatot (suola- ja rikkihappo). Erittäin kuuma plasma, jopa 10 000 K, ionisoi näytteessä olevat yhdisteet. Synntyneet ionit ohjataan kartioiden ja ionioptiikan kautta massaspektrometrin sisään massa-analysointilaitteelle, jossa ionien erottelu tapahtuu. Massa-analysointilaitteelta ionit ohjataan detektorille, josta sähkösignaali ohjataan tietokoneelle. (Jaarinen & Niiranen 2008, 83, 204–206; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 6.)

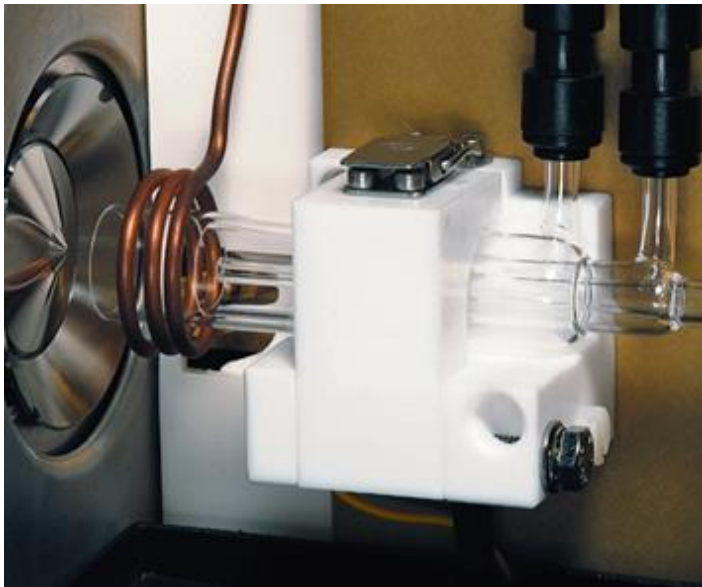
2.2 Laitteisto

Laitteisto muodostuu näytteen syötöstä, plasmasta, liitososassa olevista kartioista, ionioptiikasta ja massa-analysointilaitteesta. Näytteen syöttö koostuu peristalttisesta pumpusta, sumuttimesta ja sumukammioista (kuva 1.). Näyte syötetään peristalttisen pumpun avulla sumuttimelle, jossa siihen johdetaan argonkaasua. Argon toimii kantajakaasun ja auttaa muodostamaan näytteestä aerosolin. Peristalttisen pumpun avulla näyte saadaan syötettyä tasaisena virtauksena. Sumukammion tehtävänä on erotella näyteaerosolista suurimmat pisarat pois, jolloin pienimmät pisarat pääsevät argon – kaasun mukana injektorin kautta plasmaan. Suuremmat pisarat tiivistyvät sumukammion seinämille ja poistuvat jätteenä. Sumukammion avulla voidaan tasata pumpusta aiheutuvaa sykettä sekä lisätä plasman stabiilisuutta, jotta hienojakoisin aerosoli pääsee plasmaan. (Egorova 2013, 14–15; Thermo Scientific 2016,3; Jaarinen & Niiranen 2008, 204–205.)



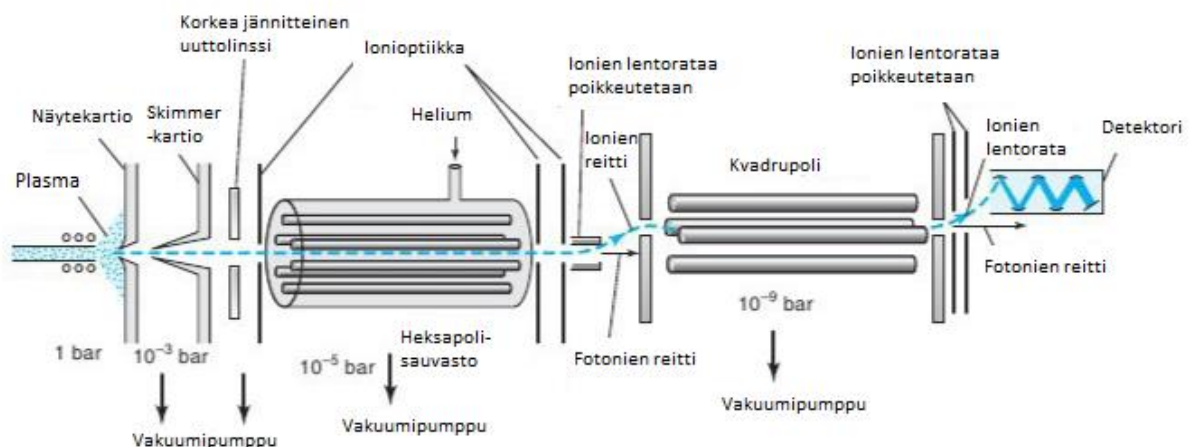
KUVA 1. Näytteensyöttö plasmaan. 1 = peristalttinen pumppu, 2 = sumukammiosta injektorille menevä putki, 3 = Peltier – jäädytyn, 4 = sumutin, 5 = injektor, 6 = kaasulinja sumuttimelle.

Plasma muodostetaan radiotaajuisen (RF, Radio-Frequency) magneettikentän avulla plasmasoihdussa, joka kostuu kolmesta sisäkkäisestä lasiputkesta. Soihdun ympärillä on vesijäähdytteinen induktiokela (kuva 2.). Kuuma näyte virtaa soihdun sisimmässä putkessa (injektor) sumutinkaasun avulla. Keskimmaisessä osassa virtaa apukaasu ja uloimmassa osassa virtaa puhdas argonkaasu, joka toimii plasmakaasuna ja jäähdytyskaasuna. Apukaasun tarkoituksena on estää injektoriin kertymästä näytteisiin liuenneita aineita, sekä jäähdyttää injektoria. Apukaasun avulla voidaan myös säätää plasman asemaa ja näytteensyötön tehokkuutta. Plasma- ja jäähdytyskaasun tarkoitus on ylläpitää plasmaa sekä jäähdyttää soihtua. Plasma syntyy, kun inertti argonkaasu ionisoidaan sähkökipinän avulla ja vapaat elektronit kiihdytetään törmäilemään neutraaleihin argonatomeihin radiotaajuisen magneettikentän avulla. Magneettikenttä saadaan aikaan tuottamalla induktiokäämiin RF-generaattorin avulla vaihtovirtaa, jonka taajuus on 27–56 MHz ja teho 0,6 -2 kW. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 8; Egorova 2013, 15–17; Harris 2010,486; Jaarinen & Niiranen 2008, 83; Välimäki, 2011, 3-4.)



KUVA 2. Soihtu, induktiokela ja kaasuliitännät. (Hosmed, lupa H. Köymäri, 2017.)

Näytteensyötön ja plasman liittäminen massaspektrometriin tapahtuu liitososan avulla. Kuviossa 1 on esitetty liitososan ja massaspektrometrin rakenne ja ionien lentorata plasmasta detektorille. Liitososa koostuu kartioista, näytekartiosta ja skimmer -karttiosta, mahdollisesta törmäysreaktiokennosta sekä ionioptiikasta (kuvio 1.). Kartioissa on vesi-jäähdytys ja ne ovat yleensä valmistettu hyvin lämpöä kestävästä nikkelistä tai platinasta. Kartioiden reiän halkaisija on 0,3-1 mm ja näytekartion reiän halkaisija on yleensä isompi kuin skimmer -kartion. Skimmer -kartion läpi tuleva näyte törmää reaktiokennossa pienipaineiseen kaasuun, jolloin ionien lentonopeus tasaantuu ja mahdolliset häiriömolekyylit hajoavat tai jäävät kennoon, riippuen reaktiokaasusta. Reaktiokennon jälkeen ionit lentävät massa-analysaattorille. Mikäli laitteessa ei ole törmäysreaktiokennoa, lentävät ionit suoraan kartioiden läpi massa-analysaattorille. (Harris 2010, 495–496; Jaarinen & Niiranen 2008, 204–205.)

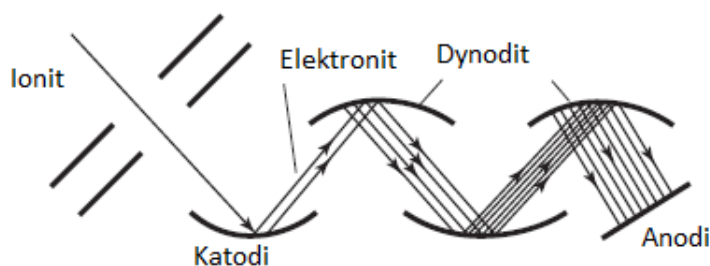


KUVIO 1. Plasma, välikappale ja massaspektrometri (Harris 2010, muokattu)

Ionien lentorataa poikkeutetaan ennen massa-analysointia sekä sen jälkeen, jotta valo ei pääse detektorille asti (kuviot 1.). Massa-analysointia erottaa ionit niiden massa- m/z suhteen mukaan ja ohjaa ne detektorille. Yleisin massa-analysointia on kvadrupoli, jolla päästään jo varsin pieniin pitoisuuksiin (0,1-0,01 $\mu\text{g/l}$). Kvadrupolissa neljä yhdensuuntaista sauvaa tuottaa sähkökentän, joka ohjaa ionien kulkua detektorille. Kvadrupolisauvastoissa on sekä radiotaajuinen vaihtojännite että tasajännite. Kun mittauksen aikana muutetaan sekä jännitettä että taajuutta, voidaan samalla mitata sekä keveitä että raskaita ioneja. Kvadrupolilta detektorille pääsee kerrallaan vain tietyn m/z - suhteen omaavat ionit ja muut ionit osuvat sauvoihin eivätkä kulkeudu detektorille saakka. (Egorova 2013, 13; Harris 2010, 513–514; Jaarinen & Niiranen 2008, 125–128.)

Kvadrupolilaitteet ovat hyvin suosittuja hintansa ja tehokkuutensa puolesta, varsinkin kun laitteistoille on hyvät häiriönpoistomahdollisuudet. Korkean erotuskyvyn laitteilla (HR-ICP-MS) voidaan tehdä erittäin häiriöttömiä mittauksia, niiden hyvän resoluution ansiosta. Tällaisia laitteita ovat magneettisektorilaitte, lentoaikamassaspektrometri sekä ioniloukkumassaspektrometri. Esimerkiksi magneettierotuksella päästään vielä noin kymmenen kertaa pienempiin (1 ng/l) pitoisuuksiin kuin kvadrupolilaitteilla. (Jaarinen & Niiranen 2008, 125–128; Hosmed Oy 2016.)

Detektorina ICP-MS:ssä toimii elektronimonistin, jonka avulla ionien energia saadaan muutettua sähköiseksi signaaliksi. Ionit lentävät elektronimonistimelle, jossa ne törmäävät ensimmäiseen dynodiin, jolla on korkea negatiivinen potentiaali ja josta irtoaa elektroneja (kuviot 2.). Nämä elektronit lentävät seuraavalle dynodille, jolla on alhaisempi negatiivinen potentiaali ja irrottavat tästä dynodista taas lisää elektroneja. Näin elektronien määrä monistetaan ja signaali saadaan vahvemmaksi. Viimeisenä elektronit lentävät anodille, jossa signaali vahvistetaan ja ohjataan tietokoneelle. Tietokoneelle vahvistettu signaali on suoraan verrannollinen analysointia läpi tulevien ionien määrään. Jotta detektorille tulisi vain sinne tarkoitetut positiiviset ionit, on massa-analysointia jälkeen asetettu poikkeutuslevy, jonka avulla positiiviset ionit ohjautuvat detektorille. (Harris 2010, 503; Hoffmann & Stroobant 2007, 177–178; Jaarinen & Niiranen 2008, 125–128.)



KUVIO 2. Elektronimonistimen toimintaperiaate (Harris 2010, muokattu)

2.3 Mittauksissa esiintyvät häiriöt

ICP-MS:lla mitattaessa esiintyy häiriöitä, jotka voidaan jakaa spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. Spektraalisia häiriöitä ovat isobaariset, polyatomiset ja kahdenarvoisista ioneista syntyvät häiriöt. Ei-spektraalisia häiriöitä ovat pääosin näytteiden matriisista aiheutuvat häiriöt, joita kutsutaan matriisivaikutuksiksi. (Jaarinen & Niiranen 2008, 205; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 13.)

Isobaarisilla häiriöillä tarkoitetaan sitä, että tutkittavan analyytin kanssa esiintyy samalla massaluvulla jonkin toisen alkuaineen isotooppi, esimerkiksi ^{58}Ni häiritsee ^{58}Fe määrittystä. Kahdenarvoiset ionit aiheuttavat häiriön siten, että niiden massa/varaus – suhde on sama tutkittavan analyytin kanssa. Esimerkkinä $^{138}\text{Ba}^{2+}$ -ionilla on sama m/z – suhde kuin $^{69}\text{Ga}^{+}$ -ionilla molemmat antavat tulokseksi 69. Polyatomisia häiriöitä voi aiheutua sekä näytematriisista että plasmasta. Polyatomisissa häiriöissä jokin molekyyli-ioni esiintyy samalla massaluvulla tutkittavan analyytin kanssa. Tyypillisimpiä häiriöitä aiheuttavia molekyyli-ioneja ovat argonia, happea tai klorideja sisältävät ionit. Argonia sisältävät molekyyli-ionit muodostuvat usein plasmakaasusta, kloridia sisältäviä ioneja muodostuu pääosin näytematriisin vaikutuksesta ja metallioksiedeja muodostuu, kun näyte ei hajoa täydellisesti. (Jaarinen & Niiranen 2008, 205; Rüdél, Kösters & Schörmann 2011, 7; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 13.)

Spektraalisia häiriöitä voidaan korjata matemaattisesti, valitsemalla menetelmään mahdollisimman häiriöttömät isotoopit sekä törmäyskennolla. Oksidien muodostumista voidaan vähentää jäädyttämällä sumukammiota esimerkiksi Peltier – jäädyttimellä. Lisäksi näytteiden esikäsitelyssä typpihapon käyttö vähentää häiriöitä verrattuna esimer-

kiksi suolahappoon (HCl), vetyfluorihappoon (HF) tai rikkihappoon (H₂SO₄). Laitteen oikealla virityksellä voidaan vähentää spektraalisia häiriöitä, muun muassa plasman voimakkuus, kantajakaasun virtaus, näytteensyöttö sekä näytteenottoosvyvyys eli soihdun ja näytekartion välinen etäisyys vaikuttavat kahdenarvoisten ionien muodostumiseen. (Rüdel, Kösters & Schörmann 2011, 7; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 13–15; Välimäki, 2011, 6-7.)

Ei-spektraalisia häiriöitä aiheutuu näytteiden matriisista. Esimerkiksi näytteiden viskositeetti, pintajännitys ja tiheys vaikuttavat siihen, kuinka hyvin näyte saadaan aerosolimuotoon. Usein näytteensyötössä tapahtuvien matriisihäiriöiden taustalla on näytteen korkea suolapitoisuus, korkeat mineraalihappopitoisuudet, orgaaniset yhdisteet, sumuttimen tukkeutuminen tai keskiputken ja kartioiden likaantuminen. Plasmassa matriisi voi aiheuttaa analyyttien ionisaatiopotentiaalien muutoksia, jolloin ne eivät ionisoidu täydellisesti. Alkuaineet, joiden ensimmäinen ionisaatioenergia on pienempi kuin 8 eV ionisoituvat lähes täydellisesti plasmassa, jolloin niihin ei kohdistu niin suuria matriisi-vaikutuksia. Korkean pitoisuuden omaavasta näytteestä voi jäädä jäännöksiä esimerkiksi näytteensyöttöön ja ne kulkeutuvat seuraavan näytteen mukana plasmaan, aina detektorille asti ja näin vääristävät näytteen todellista signaalia, tätä kutsutaan muistiefektiksi. (Rüdel, Kösters & Schörmann 2011, 8; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 15–18; Välimäki, 2011, 8-9.)

Linssijärjestelmässä tapahtuu positiivisten ja negatiivisten ionien erottelu, jolloin positiivisten ionien tulisi lentää linssijärjestelmän läpi. Positiiviset ionit kuitenkin hylkivät toisiaan, mikä saa osan positiivisista ioneista poikkeamaan oikealta lentoreitiltä eivätkä ne näin päädy detektorille asti, jolloin saatu signaali on todellista pienempi. Kun analysoidaan sekä keveitä että raskaita alkuaineita, poikkeavat keveiden alkuaineiden positiiviset ionit herkemmin lentoreitiltä kuin raskaiden alkuaineiden. Tämän takia kevyet alkuaineet kärsivät enemmän tästä häiriöstä kuin raskaat alkuaineet. (SFS-EN ISO 17294–1:2004, 15–18.)

Ei-spektraalisia häiriöitä voidaan vähentää esimerkiksi laimentamalla näytteitä, jolloin suolapitoisuus laskee ja saostumien riski pienenee. Näytteiden ja kalibrointiliuosten matriisien samankaltaisuus vähentää myös häiriöitä. Lisäksi näytteiden mittausten välissä tehtävä huuhtelu vähentää muistiefektin syntymistä. Myös sisäisellä standardilla voidaan vähentää mittausten aikana esiintyviä häiriöitä, kuten laitteen herkkyuden muutok-

sia, ryömintää ja näytteiden viskositeettimuutoksia. Sisäinen standardi valitaan tutkittavan alkuaineen mukaan ja sen tulee olla massaltaan sekä ionisaatiopotentiaaliltaan lähellä tutkittavan alkuaineen massaa sekä ionisaatiopotentiaalia, jolloin sen voidaan olettaa käyttäytyvän samalla tavalla kuin tutkittava alkuaine. (Jaarinen & Niiranen 2008, 205–206; Rüdél, Kösters & Schörmann 2011, 8; SFS-EN ISO 17294–1:2004, 17–18.)

3 ANALYYSIMENETELMÄN KEHITTÄMINEN JA VALIDOINTI

3.1 Analyysimenetelmän kehittäminen

Analyysimenetelmän kehittäminen alkaa yleensä ongelmasta, joka voi olla lähtöisin asiakkaan tai laboratorion omista tarpeista. Kun menetelmää lähdetään kehittämään, asetetaan aluksi tavoite menetelmälle sekä tehdään tarvittavat esiselvitykset. Esiselvityksiin kuuluu aiheeseen perehtyminen esimerkiksi erilaisten lainsäädäntöjen, standardien ja kirjallisuuden avulla. Lisäksi voidaan hyödyntää mahdollisia aiempia tutkimuksia, mikäli sellaisia on samasta aihepiiristä tehty aiemmin. Esiselvitysten perusteella luodaan tutkimussuunnitelma, johon on koottu ehdotukset analyysimenetelmiksi. (Päällysaho 2013, 2-4.)

Analyysimenetelmän valintaan vaikuttavat tutkittava analyytti tai analyytit, näytteiden olomuoto, määritysten pitoisuusalue, haluttu tarkkuus, näytteiden matriisi sekä kustannukset ja menetelmän nopeus. Tutkimussuunnitelmassa rajataan menetelmät niihin, jotka mahdollisimman hyvin soveltuvat haluttuun analyysiin. Kun analyysimenetelmä on valittu, voidaan aloittaa testimittaukset ja selvittää, saavutetaanko menetelmällä haluttuja tuloksia ja vastaavatko ne varmennettujen vertailumateriaalien tuloksia. (Päällysaho 2013, 5-8; Jaarinen & Niiranen 2008, 11,30–31.)

Kun testimittauksia on suoritettu ja tuloksia arvoitu, voidaan miettiä tarvetta menetelmän jatkokehitykseen, osa-alueiden poistoon tai lisäykseen. Mittaukset suunnitellaan huolella ja niistä pidetään päiväkirjaa, jotta voidaan vähentää tarpeettomia mittauksia, arvioida tuloksia helpommin ja pohtia tarvittavia jatkotoimenpiteitä. Kun testausmittauksia on tehty riittävästi ja menetelmää hiottu, voidaan menetelmä validoida. Usein kuitenkin analyysimenetelmän kehitysvaihe sisältää jo osittain validointia ja näin ollen on hankalaa erotella menetelmän kehitys ja validointi täysin toisistaan. (Päällysaho 2013, 9-10; MIKES 2005, 25.)

3.2 Validoinnin tarkoitus ja vaiheet

Menetelmän validointi on prosessi, jolla todistetaan, että analyysimenetelmä on sopiva ja hyväksyttävä sille suunniteltuun käyttötarkoitukseen, sekä arvioidaan analyysimenetelmän suorituskykyä tuottaa oikeita tuloksia toistomittausten ja vertailumateriaalien avulla. Validoinnissa otetaan huomioon myös mahdolliset viranomaisvaatimukset, esimerkiksi elintarvikealalla. Validointi on ajankohtaista silloin, kun halutaan osoittaa todoksi menetelmän suorituskyky jonkin analyttisen ongelman suhteen. Tällaisia tilanteita voivat olla uuden menetelmän kehittäminen, vanhan menetelmän uudistaminen tai laajentaminen, laadunvarmistuksen osoittamat muutokset menetelmässä, mittalaitteen tai työntekijän vaihtuminen tai menetelmän käyttö toisessa laboratoriossa. (Huber 2010, 5-6; Harris 2010, 100–105; MIKES 2005, 25–26.)

Validointiprosessi käsittää useamman eri vaiheen, joiden johtopäätöksistä kootaan lopuksi validointiraportti. Validoinnin vaiheisiin kuuluvat suunnittelu, sekä validointisuunnitelma, mittausten suorittaminen, tulosten arviointi, laskut, menetelmäohjeen laadinta ja laadunvalvontarutiinien luominen. Validointisuunnitelmassa esitellään validoinnin laajuus ja mitä parametreja validoinnissa tullaan käyttämään. Parametrien määrä vaihtelee riippuen siitä, millaisia muutoksia menetelmään on tehty tai ollaanko kehittämässä kokonaan uusi menetelmä. (Jaarinen & Niiranen 2008, 30–31; MIKES 2005, 25–26.)

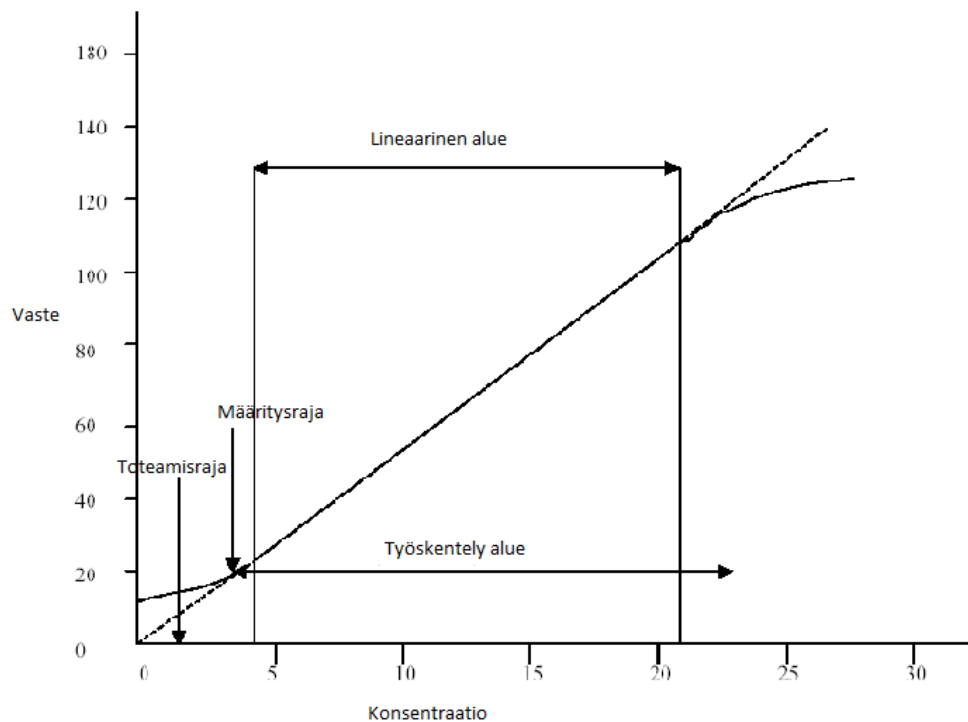
3.3 Validoinnin parametrit

3.3.1 Selektiivisyys, lineaarisuus ja mittausalue

Selektiivisyys kertoo kuinka hyvin analyysimenetelmän kykenee mittaamaan tiettyä analyyttia tai analyytteja sellaisesta näytematriisista, jossa on muitakin komponentteja. Selektiivisyyttä tutkitaan yleensä mittaamalla sekä puhtaita aineita, seoksia että erilaisen matriisin omaavia näytteitä. Mittauksista määritetään halutun analyytin tai analyyttien saannot ja selvitetään mitkä tekijät häiritsevät mittausta. Selektiiviseen menetelmään voidaan liittää käsite spesifinen, joka tarkoittaa menetelmän kykyä mitata vain tiettyä analyyttia. Menetelmä on silloin spesifinen, mikäli se on täysin selektiivinen analyytin

tai analyyttien suhteen. Usein menetelmät eivät kuitenkaan ole täysin selektiivisiä, joten ne eivät näin ollen voi olla spesifisiä. (MIKES 2005, 27; Harris 2010, 101.)

Lineaarisuudella tarkoitetaan sitä, että menetelmä kykenee antamaan tulosten ja näytteestä tutkittavan analyytin pitoisuuden välille lineaarisen korrelaation. Kun tietty pitoisuuden muutos näyteliuoksessa antaa yhtä suuren muutoksen laitteen mittaussignaalin koko mitattavalla pitoisuusalueella, on kyseessä lineaarinen alue. Lineaarisuus määritetään mittaamalla nollanäyte ja vähintään viisi eripitoista liuosta, jotka käsittävät koko mittausalueen. Tuloksista saadaan piirrettyä kalibrointisuora, jonka korrelaatiokerroin kertoo analyysimenetelmän herkkyydestä. Kuviossa 3 on esitetty mittaustuloksista piirretty suora ja määritetty lineaarinen alue. Laitteet piirtävät kalibrointisuoran yleensä automaattisesti ja laskevat suoralle korrelaatiokertoimen, jonka avulla lineaarisuutta voidaan tarkastella. Korrelaatiokertoimen tulisi olla mahdollisimman lähellä arvoa 1, jolloin mittauksissa ei esiinny hajontaa paljon ja mittaus on lineaarinen. (Harris 2010, 101–102; Jaarinen & Niiranen 2008, 13–18; MIKES 2005, 28–29.)



KUVIO 3. Lineaarisuus. (MIKES 2005, muokattu.)

Lineaarisuutta voidaan myös tarkastella residuaalien avulla. Residuaali kuvastaa mittaustuloksen pystysuoraa etäisyyttä regressiosuorasta eli kalibrointisuorasta. Residuaalit piirretään usein omaan kuvaajaan, jolloin niitä on helpompi tarkastella. Jos residuaalit

poikkeavat nollassa tasaisesti molemmiin puolin, ovat mittaustulokset tällöin normaalijakautuneet ja kalibrointisuora on lineaarinen. Määritettäessä lineaarisuutta saadaan samalla määritettyä myös mittausalue. Kun mittauslaitteen virhe pysyy tietyissä rajoissa tietyllä mittaussuureen arvojen joukolla, saadaan menetelmälle mittausalue. Mittausalue on laajempi kuin lineaarinen alue ja sillä voidaan vielä saavuttaa hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys. Kuviossa 3 mittausalue on merkitty työskentelyalueena ja kuvioista nähdään kuinka mittausalue on laajempi kuin lineaarinen alue. (Harris 2010, 102; Huber 2010, 20–22; MIKES 2005, 28–29.)

3.3.2 Toteamis- ja määrittämissuora sekä poikkeama

Toteamisrajalla tarkoitetaan tutkittavan analyytin pienintä mahdollista pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti todeta ja se eroaa merkittävästi nollassa tuloksesta. Toteamisrajan määrittämistä varten mitataan nollassa näytteitä toistuvasti ja näin saadaan tutkittua taustan hajontaa. Rinnakkaismäärittämisen perusteella saadaan laskettua taustalle keskihajonta sekä keskiarvo. Nollassa näytteiden tulosten keskiarvo lisättyä kolminkertaisella keskihajonnalla antaa toteamisrajan tutkittavalle analyyttille (kaava 1). Tämän lisäksi toteamisrajan tulee olla niin suuri, että sen ei voida katsoa johtuvan taustan satunnaisvaihtelusta. Toteamisraja riippuu tutkittavasta analyytistä. (Harris 2010, 103–105; MIKES 2005, 29–30.)

$$c_{LOD} = x + 3 \cdot s \quad (1.)$$

missä

x = nollassa näytteiden keskiarvo

s = nollassa näytteiden keskihajonta

Määrittämissuora kertoo pienimmän pitoisuuden, joka voidaan määrittää matriisista mitattuna ja jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Määrittämissuoraa todettaessa mittaus toistetaan yleensä kuudesta kymmeneen kertaan ja siinä käytetään nollassa näytteitä. Määrittämissuora voidaan laskea toteamisrajan avulla (kaava 2.). Määrittämissuora voidaan myös laskea nollassa näytteen hajonnan avulla, jolloin määrittämissuora on nollassa näytteen keskiarvo lisättyä kymmenen, kuusi tai viisi kertaa nollassa näytteen keskihajonta. Jos analyytin pitoisuus on alle määrittämissuoran mutta suurempi kuin toteamisraja, voidaan todeta että näytteessä on

tutkittavaa analyytia mutta sen pitoisuus jää alle määrittäysrajan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 13; MIKES 2005, 30.)

$$c_{LOQ} = 3 \cdot c_{LOD} \quad (2.)$$

missä

c_{LOD} = toteamisraja

Poikkeama eli menetelmän systemaattinen virhe on virhe, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Poikkeama voidaan määrittää varmennettujen vertailumateriaalien avulla, joista tehdään rinnakkaisnäytteitä vähintään viisi ja niiden tuloksista lasketaan keskiarvo, keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta. Poikkeama voidaan laskea kaavan 3 avulla. Vertailumateriaalilla tulisi olla myös sama näytematriisi ja pitoisuus kun varsinaisilla näytteillä. Systemaattinen virhe voi aiheutua mittalaitteen viasta, mittausolosuhteiden virheestä tai virheellisistä liuoksista. (Jaarinen & Niiranen 2008, 34; MIKES 2005, 30–32.)

$$B (\%) = x - T/T \cdot 100 \quad (3.)$$

missä

B = poikkeama prosentteina

x = mittaustulosten keskiarvo

T = teoreettinen arvo

3.3.3 Häiriökestävyys, toimintavarmuus ja tarkkuus

Menetelmän häiriökestävyyttä voidaan testata aiheuttamalla suorituksen eri vaiheissa pieniä muutoksia, jolloin ne joko vaikuttavat tai eivät vaikuta menetelmän tulosten oikeellisuuteen. Toimintavarmuus taas kertoo menetelmän kyvystä tuottaa hyväksyttäviä tuloksia mittausten yksityiskohdissa tapahtuvista poikkeamista huolimatta. Esimerkiksi määrittäminen eri laitteella tai eri valmistuserän kemikaaleilla kertoo menetelmän häiriökestävyydestä. Tutkittaessa häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta, on valittava tekijöitä, jotka voivat vaikuttaa mittaustuloksiin, kuten esimerkiksi määrittäksen suorittava henkilö, reagenssien ja muiden liuosten ikä ja lähde, lämpötila, pH sekä lämmitysnopeus. (Jaarinen & Niiranen 2008, 12; MIKES 2005, 33–34.)

Tarkkuus kertoo mitatun ja todellisen arvon yhteensopivuutta sekä mittalaitteen kyvystä antaa vasteita, jotka ovat lähellä todellisia arvoja. Tarkkuutta tutkitaan sekä mittauksen oikeellisuudella että toistotarkkuudella, koska siihen vaikuttavat aina sekä poikkeama eli systemaattinen virhe että satunnaisvirhe. Mittauksen oikeellisuus tarkoittaa useiden mittaustulosten keskiarvon ja todellisen arvon välistä yhtäpitävyyttä. Toistotarkkuus taas kertoo toisistaan riippumattomien mittaustulosten keskinäistä paikkansapitävyyttä, kun mittaukset on tehty tunnetuissa olosuhteissa. Toistotarkkuutta arvioidaan tarkastelemalla mittausten suhteellista hajontaa eli RSD-prosentteja. Suhteellinen hajonta saadaan laskettua kaavalla 4. Jos suhteellinen hajonta mittauksessa on alle 10 %, se on hyvä ja mikäli alle 5 % on tulos erinomainen. (Huber 2010, 20; Jaarinen & Niiranen 2008, 12; MIKES 2005, 35–36.)

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

jossa

s = näytteiden keskihajonta

x = näytteiden keskiarvo

Mittauksen oikeellisuutta, E , tutkitaan vertaamalla saatuja mittaustuloksia tiettyyn referenssiarvoon, joka on peräisin vertailumateriaalista tai se on mitattu toisella tunnetulla menetelmällä. Mittauksen oikeellisuutta tutkittaessa hyvä vertailumateriaali olisi sertifioitu ja mahdollisimman samankaltainen näytematriisiltaan tutkittavien näytteiden kanssa. Usein kuitenkin ei ole saatavilla tällaisia vertailumateriaaleja, joten niitä joudutaan tekemään itse puhtaista sertifioiduista reagensseista. Myös osallistumalla laboratorioiden välisiin vertailumittauksiin saadaan tietoa menetelmän mittauksen oikeellisuudesta. Oikeellisuutta määritettäessä mitataan vertailumateriaaleista kuudesta kymmeneen rinnakkaista näytettä, lasketaan saatujen konsentraatioiden keskiarvo, keskihajonta sekä vaihtelukerroin. Tämän jälkeen lasketaan oikeellisuus kaavan 5 avulla. Saatujen mittaustulosten keskihajonta kuvaa menetelmän toistotarkkuutta. (Harris 2010, 102; Huber 2010, 19; MIKES 2005, 35–36; Jaarinen & Niiranen, 2008, 33–34.)

$$E = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \cdot 100 \% \quad (5.)$$

missä

E = mittaustuloksen oikeellisuus

x = saatujen konsentraatioiden keskiarvo

μ = vertailumateriaalin sertifioitu arvo

Menetelmän tarkkuutta voidaan tutkia myös saantojen avulla. Saanto kertoo menetelmän kyvystä havaita tutkittavan analyytin kokonaismäärä näytteessä. Saanto kertoo sen analyytin määrän näytteessä, mikä siitä saadaan menetelmällä mitattua esikäsittelyn jälkeen. Usein saantoon vaikuttavat häiritsevästi monet tekijät, joita ei voida aina tunnistaa. Saantoa voidaan tutkia vertailemalla tuloksia saannoltaan tunnetun menetelmän antamiin tuloksiin, vertaamalla tuloksia vertailumateriaaleista saatuihin tuloksiin tai tekemällä näytteisiin tunnettuja lisäyksiä. Saanto ilmoitetaan yleensä prosentteina. Kun tehdään tunnettu lisäys näytteeseen, mitataan varsinainen näyte sekä näyte, johon on lisätty tunnettu määrä analyyttiä. Saantoprosentti saadaan kun vähennetään varsinaisen näytteen pitoisuus lisäysnäytteen pitoisuudesta ja jaetaan tulos lisäyksen määrällä (kaava 6). Mikäli menetelmä havaitsee koko lisäystä vastaavan määrän, menetelmän voidaan katsoa toimivan. (Jaarinen & Niiranen 2008, 30–31; MIKES 2005, 32–33.)

$$\text{Saantoprosentti} = \frac{(C_2 - C)}{C_1} \cdot 100 \% \quad (6.)$$

missä

C = varsinaisen näytteen pitoisuus

C_1 = tunnettu lisäys

C_2 = mitattu pitoisuus, jossa tunnettu lisäys

3.3.4 Toistettavuus, uusittavuus ja mittausepävarmuus

Toistettavuudella, r tarkoitetaan sitä, että samaa näytettä analysoidaan samoissa mittausolosuhteissa, samalla laitteella sekä samalla menetelmällä lyhyen aikavälin sisällä ja saatujen mittaustulosten hajonta on pieni. Toistettavuutta määritettäessä yleensä mittaussarjojen välinen hajonta on hieman suurempi kuin mittaussarjan sisäinen hajonta. Mikäli ero on merkittävä mittaussarjojen sisäisen hajonnan ja mittaussarjojen välisen hajonnan kesken, täytyy etsiä syy vaihtelulle. Usein syynä ovat erilaiset analyysitekijät, kuten lämpötila, uuttoaika ja homogeenisuus, jotka ovat yleensä samat mittaussarjan sisällä mutta voivat vaihdella mittaussarjojen välillä. Toistettavuus voidaan laskea kaavan 7 avulla. (Jaarinen & Niiranen 2008; 12; MIKES 2005, 37.)

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s \quad (7.)$$

jossa

s = keskihajonta

Uusittavuus kertoo mittaustulosten yhtäpitävyyden kun mittaolosuhteet muuttuvat. Uusittavuudella voidaan testata koko menetelmän uusittavuutta mittaamalla samaa näytettä samalla menetelmällä eri laboratorioissa ja eri laitteilla. Menetelmän sisäistä uusittavuutta voidaan testata mittaamalla samaa näytettä useita kertoja pitkän ajan kuluessa. Toistuvuus on aina pienempi lukuarvoltaan kuin uusittavuus. Uusittavuutta testattaessa kerrotaan myös miten mittaolosuhteet ovat muuttuneet. (Jaarinen & Niiranen, 12; Huber 2010, 18–19; MIKES 2005, 37.)

Mittausepävarmuus kertoo mille vaihteluvälille mittaustulos sijoittuu tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuutta tarvitaan silloin, kun halutaan arvioida ovatko mittaustulokset riittävän tarkkoja. Yleensä menetelmien mittausepävarmuus ilmoitetaan 95 % todennäköisyydellä. Mittaustuloksen mittausepävarmuuteen vaikuttavat useat eri tekijät aina näytteenotosta satunnaisiin vaihteluihin. Mittausepävarmuutta määritettäessä on hyvä tehdä prosessikaavio, missä näkyy menetelmän eri vaiheet. Kaavion avulla on helpompi arvioida mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä sekä identifioida epävarmuustekijät ja muodostaa epävarmuusarvio. Kaikki menetelmän eri vaiheiden epävarmuuksien yhdistelmä on kokonaisepävarmuus u . (MIKES 2005, 18–24; Jaarinen & Niiranen 2008, 35–36.)

Mittausepävarmuus voidaan joko laskea tilastollisten menetelmien avulla tai arvioida muita analyyseja käyttäen. Usein lopullinen mittausepävarmuus ilmoitetaan laajennettuna epävarmuutena, jolloin kokonaisepävarmuus kerrotaan halutulla t -jakauman kertoimella. Yleensä kerroin on 2, joka vastaa 95 % suuruista luotettavuustasoa. Tämä tarkoittaa sitä, että tuloksista 95 % on mittausepävarmuusrajojen sisäpuolella. (MIKES 2005, 18–24; Jaarinen & Niiranen 2008, 35–36.)

4 HARVINAISET MAAMETALLIT

4.1 Ominaisuudet ja käyttö

Harvinaiset maametallit koostuvat lantaaniryhmän alkuaineista sekä lisäksi skandiumista ja yttriumista. Näillä alkuaineilla on samankaltaisia fysikaalisia ominaisuuksia ja niitä löytyykin usein samoista malmiesiintymistä. Harvinaisilla maametalleilla on esimerkiksi magneettisia, luminoivia sekä sähkökemiallisia ominaisuuksia, joiden avulla erilaisissa tekniikoissa voidaan esimerkiksi vähentää tuotteen painoa, energian kulusta tai parantaa suorituskykyä. Harvinaiset maametallit voidaan jakaa keveisiin (LREE, light rare earth elements) ja raskaisiin (HREE, heavy rare earth elements) alkuaineisiin. Keveisiin kuuluvat cerium, praseodymium, neodymium, samarium sekä europium ja raskaisiin kuuluvat gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, skandium sekä yttrium. Harvinaiset maametallit ovat raskaimpia ei-radioaktiivisia alkuaineita, joita esiintyy luonnossa. (Massachusetts Institute of Technology 2016; Geology.com 2016; Rare Earth Technology Alliance, 2016.)

Vaikka näitä alkuaineita kutsutaan harvinaisiksi maametalleiksi, ne eivät kuitenkaan ole todellisuudessa harvinaisia maankuoressa, mutta niitä löytyy vain vähän runsaina esiintyminä. Lisäksi harvinaisten maametallien esiintymien löytämiseen vaaditaan usein merkittäviä maaperätutkimuksia. Niitä voidaan kuitenkin louhia yhdessä, koska niillä on samankaltaisia kemiallisia ominaisuuksia. Maailmassa tuotetaankin yhteensä vuosittain noin 100 kilotonnia harvinaisia maametalleja. Ne muodostavat epämetallien kanssa kiteitä, joissa harvinaiset maametallit voivat vaihdella, ilman että kiteen rakenne merkittävästi muuttuu. (Massachusetts Institute of Technology 2016; Lucas, Lucas, Mercier, Rollat, & Davenport, 2015, 15–16.)

Harvinaisia maametalleja sekä niiden seoksia käytetään paljon arkipäiväisissä sovelluksissa, kuten matkapuhelimissa, tietokoneissa, ladattavissa paristoissa ja akuissa, magneeteissa sekä loistelampuissa. Skandiumia käytetään esimerkiksi televisioissa ja energiansäästölamppuissa. Syövän hoidossa käytetään useita harvinaisia maametalleja, kuten yttriumia, samariumia, gadoliniumia, ytterbiumia ja lutetiumia. Erilaiset terveydenhuollon sovellukset hyödyntävätkin paljon harvinaisia maametalleja, muun muassa laserit, kirurgiset tarvikkeet, reumalääkkeet, magneettikuvantaminen ja kasvainten paikantami-

nen sekä tunnistaminen. Esimerkiksi ytterbium -seostetut kuitulaserit ovat nousemassa lääketieteen ja teollisuuden sovelluksiin sekä gadolinium -yhdisteet ovat käytössä magneettikuvantamisessa. (Lucas ym. 2015, 17–19; Geology.com 2016; Massachusetts Institute of Technology 2016; Rare Earth Technology Alliance, 2016.)

Harvinaisista maametalleista cerumia ja lantania käytetään stabiloimaan erilaisia reaktioita, kuten kuten öljynjalostuksen tärkeimpiin tuotteisiin kuuluvan bensiinin valmistuksessa. Harvinaisia maametalleja käytetään myös monien orgaanisten reaktioiden katalysoinnissa, kuten esimerkiksi ketonien reaktioissa sekundäärisiksi alkoholeiksi. Neodymiumia, dysprosiumia, holmiumia, praseodymiumia, samariumia ja terbiumia käytetään esimerkiksi magneeteissa. Yhdessä muiden alkuaineiden kanssa ne pystyvät muodostamaan kestävimpiä magneetteja teollisuuden käyttöön. Thulium on harvinaisin kaikista maametalleista ja sen isotooppeja käytetään yleisesti röntgentekniikassa sekä lääketieteellisissä lasereissa. Kun aiheena on ympäristön kuormituksen vähentäminen, ovat harvinaiset maametallit etusijalla ja niitä käytetäänkin ympäristöystävällisissä teknologioissa. Harvinaisten maametallien käyttö on yleistynyt sovelluksissa vasta sen jälkeen, kun erottamisesta saatiin taloudellisesti kannattavaa (Geology.com 2016; Massachusetts Institute of Technology 2016; Rare Earth Technology Alliance, 2016.)

4.2 Jalostus ja markkinat

Harvinaisten maametallien puhdistamiseen kuuluu erottaminen malmista ja epäpuhtauksista. Jotta kuljetuskustannuksia saadaan vähennettyä, täytyy metallit erotella malmista ja yleensä kaivos tekee tämän vaiheen itse. Puhdistaminen tapahtuu erottamalla metallit toisistaan kemiallisilla menetelmillä ja joskus se voi käsittää tuhansia eri vaiheita. Koska kaikki harvinaiset maametallit ja niiden muodostamat malmit ovat erilaisia, vaativat ne erilaiset erotusmenetelmät. Menetelmän valintaan vaikuttaa muun muassa sulamispiste, höyrynpaine sekä muut alkuaineen fysikaaliset ominaisuudet. Koska puhdistusprosesseissa on useita eri vaiheita ja niissä käytetään paljon kemikaaleja, syntyy runsaasti jätettä ja sivutuotteita. Osa niistä voi olla myrkyllisiä tai radioaktiivisia ja tästä syystä jätteiden-käsittelyn on oltava kunnossa. Puhdistus määrittelee pitkälti hinnan puhtaalle alkuaineelle, mitä enemmän vaiheita ja reagensseja tarvitaan, sitä korkeampi on puhtaan alkuaineen hinta. (Massachusetts Institute of Technology 2016.)

Kiinassa tuotetaan suurin osa maailmassa käytettävistä harvinaisista maametalleista, jopa 97 % ja näin ollen sillä on valtavasti valtaa kun neuvotellaan harvinaisista maametalleista. Sen lisäksi että Kiina on suurin harvinaisten maametallien tuottaja, on se myös suuri kuluttaja, koska siellä valmistetaan paljon erilaista elektroniikkaa, joissa käytetään harvinaisia maametalleja. Kiina onkin rajoittanut vientiä Eurooppaan, USA:han ja Japaniin, jotta se saisi lisäarvoa tuotteilleen. Geologisia tutkimuksia on tehty myös muualla, joiden avulla on saatu selville, että USA:ssa ja Britanniassakin on harvinaisten maametallien esiintymiä. Kaivoksia on tarkoitus avata tulevaisuudessa muun muassa Brasiliassa, Venäjällä ja Australiassa. Monissa paikoissa selvitetään onko kannattavaa alkaa louhia malmia ja erottelemaan siitä harvinaisia maametalleja. (Geology.com 2016; Massachusetts Institute of Technology 2016.)

5 VESIANALYTIKKA

5.1 Talous-, luonnon- ja jätevesien alkuaineanalytiikka

Juomavetenä, ruoan valmistukseen sekä elintarvikealan yrityksen tuotteiden valmistuksessa käytettävä vesi luokitellaan talousvedeksi. Talousveden toimittajaksi voi päästä vasta, kun terveydensuojeluviranomainen on antanut siihen luvan. Kaikki laitokset, jotka jakavat vesijohtovettä, pakkaavat pulloihin tai säiliöihin vettä myytäväksi ovat talousveden toimittajia. Talousveden laatua on tärkeä seurata säännöllisesti, jotta sen laatu pysyy kokoajan terveydelle haitattomana. Talousvesi ei saa sisältää mitään kemiallisia aineita terveydelle haitallisina pitoisuuksina, eikä mitään bakteereja, viruksia tai loisia. Talousvettä toimittavat laitokset voidaan jakaa suuriin ja pieniin laitoksiin. Ne laitokset, jotka toimittavat vähintään 10 m³ vettä päivässä tai vähintään 50 henkilön tarpeisiin, ovat suuria laitoksia.

Talousvesistä tutkitaan bakteerit, pH, sähkönjohtavuus, väri, saostumat, rauta- ja mangaanipitoisuudet, kovuus, alkaliteetti, fluoridi, typpiyhdisteet, radon, kupari, arseeni ja uraani sekä muita raskasmetalleja. Talousvesien valvontatutkimusten tulee perustua SFS-EN – standardien mukaiseen määrittämenetelmään tai vähintäänkin ISO – standardien mukaisiin menetelmiin. Mikäli määrittämenetelmä ei perustu kumpaankaan näistä, tulee se ilmoittaa tulosten yhteydessä. Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (1352/2015) on esitetty sekä kemialliset että mikrobiologiset laatuvaatimukset talousvedelle, lisäksi siinä on määritelty tavoite tasot ja suurimmat sallitut pitoisuudet eri haittekkijöille. (Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 2015; Valvira, 2016; Oy WatMan Ab, 2016.)

Kemiallisten määrittysten osalta menetelmällä tulee voida mitata pitoisuuksia siten, että menetelmän oikeellisuus, täsmällisyys ja toteamisraja saavuttavat vähintään asetuksen (1352/2015) liitteessä 3 kuvatut vaatimukset. Rauta ja mangaani ovat tavallisimpia metalleja, joita talousvesistä tutkitaan. Rauta onkin yleisin talousveden epäpuhtaus, erityisesti kaivovedessä ja se aiheuttaa metallisen, pistävän maun ja mahdollisesti sakkaa, jos pitoisuus vedessä on yli 1 mg/l sekä voi tukkeuttaa vesilaitteita. Yleensä jos vedessä esiintyy rautaa, on siinä myös mangaania ja sillä on samankaltaisia haitallisia ominaisuuksia kuin raudalla mutta huomattavasti pienempinä pitoisuuksina. Sosiaali- ja ter-

veysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksissa (1352/2015) raudan suurin sallittu pitoisuus on 200 µg/l, kun mangaanilla pitoisuus on 50 µg/L. (Oy WatMan Ab, 2016; Valvira 2016.)

Luonnonvedet käsittävät sekä pohjavedet että vesistövedet ja niistä määritetään paljon eri metalleja. Pintavesiin voi päätyä metalleja esimerkiksi teollisuudesta, kaatopaikoilta, hulevesistä, kaivos- sekä turvetuotannosta. Myös säävaihtelut sekä eri vuodenaikojen tuomat muutokset tulee ottaa huomioon pintavesien metallipitoisuuksia tutkittaessa. Erityisesti raskasmetalleihin kiinnitetään huomiota, koska ne ovat myrkyllisiä ja kertyvät helposti elimistöön. Pintavesistä tutkittavia raskasmetalleja ovat kadmium, elohopea, nikkeli sekä lyijy. Lisäksi turvetuotannon seurauksena tutkitaan myös pintavesien rautapitoisuutta. Myös alumiini, sinkki ja uraani ovat raskasmetallien ohella yleisimmin tutkittavia metalleja, koska niitä pääsee usein vesistöihin kaivostoiminnan seurauksena. (Hämäläinen, 2016, 8-11.)

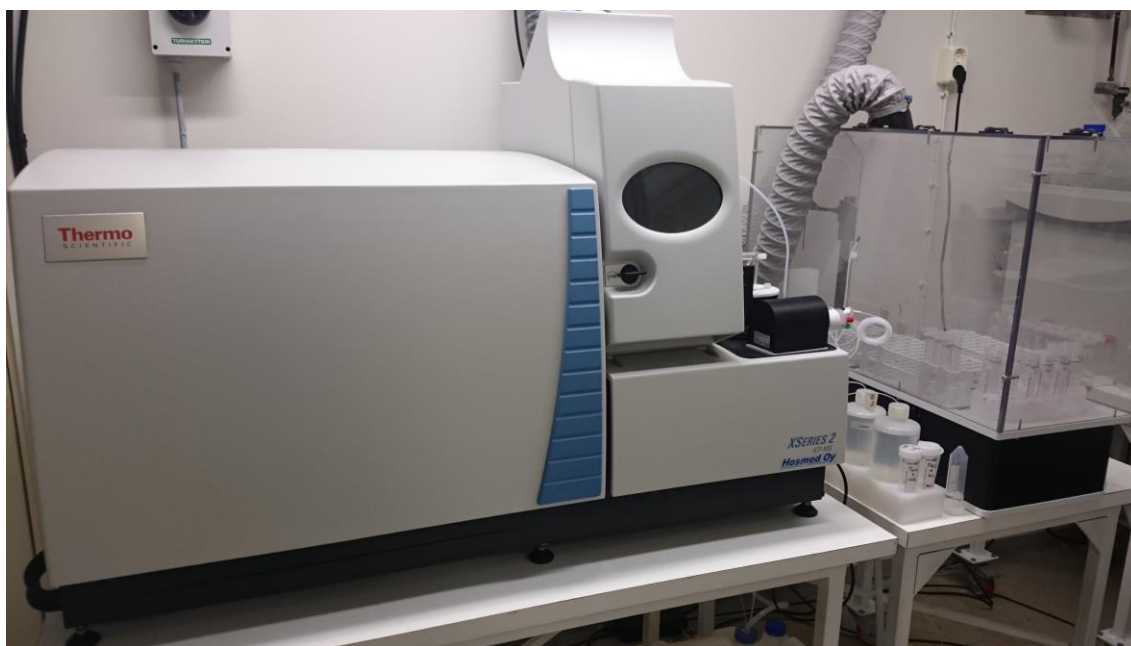
Pohjavesiä tutkittaessa täytyy huomioida, että pohjaveden laatu vaihtelee alueellisesti sekä ajallisesti. Keväisin ja syksyisin voidaan havaita suurimmat vaihtelut ja alueelliseen vaihteluun vaikuttavat esimerkiksi maaperän koostumus. Pohjavesiä onkin seurattava jatkuvasti, jotta voidaan tunnistaa helpommin milloin kyseessä on pilaantuminen ja milloin luontainen vaihtelu. Pohjavesistä seurataan yleensä kupari-, kromi-, nikkeli-, sinkki- ja arseenipitoisuuksia. (Hämäläinen, 2016, 8-11.)

Jätevesiin kuuluvat ovat kaikki asumisesta aiheutuvat ja poikkeavat jätevedet, jotka syntyvät teollisuuden toiminnasta. Poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin on aina luvanvaraista toimintaa ja yrityksen tulee sitoutua tarkkailmaan jätevesiensä laatua. Ympäristönsuojelulaissa määritellään jätevesien yleinen puhdistamisvelvollisuus ja asetetaan kriteerit puhdistamiselle. Jätevedet on puhdistettava ja johdettava siten, ettei niistä aiheudu vaaraa ympäristön pilaantumiseksi. Jätevesistä analysoidaan pääasiassa raskasmetalleja, sillä ne aiheuttavat haittaa biomassalle, jota käytetään jäteveden biologisessa puhdistuksessa. Lisäksi raskasmetallit ovat haitallisia vesistöihin päästyään kertyvyytensä vuoksi. (HSY, 2015; Vesilaitosyhdistys, 2016; Suomen Vesiensuojeluyhdistysten Liitto ry, 2016.)

6 KOKEELLINEN OSA

6.1 Työssä käytetty laitteisto

Työssä käytettiin Thermo Scientific XSeries II QICP-MS – laitteistoa (kuva 3.), joka on varustettu törmäysreaktiokennolla (CCT H₂/He) sekä X_t – kartioilla. Lisäksi laitteistossa on jäähdytettävä sumukammio (Peltier – jäähdytin) sekä Elemental Scientific SC4 FAST ESI – näytteenvaihtaja. Laitteisto on varustettu PlasmaLab – ohjelmistolla, josta löytyy esimerkiksi erilaisia mallipohjia, joita voidaan muokata omiin käyttötarkoituksiin sopiviksi tai tehdä kokonaan uuden menetelmän. Laitteistossa on plasmatilan edessä luukku, josta pääsee käsiksi osiin, jotka vaativat useimmin puhdistamista, kuten soihtu ja keskiputki. Lisäksi liitososa saadaan helposti avattua kartioiden puhdistusta varten. (Thermo Scientific, 2008, 4-8; Välimäki, 2011, 11.)



KUVA 3. Mittauksissa käytetty laitteisto, Thermo Scientific XSeries II QICP-MS.

SC4 FAST ESI koostuu automaattisesta näytteenvaihtajasta, kuusiporttisesta suunta-venttiilistä, sisäisen standardin sekoittajasta, lujatekoisesta ja vähäisen kuolleentilavuuden omaavasta sumuttimesta sekä Peltier – jäähdytetystä sumukammioista. Näyte imeetään koeputkesta näytesilmukkaan, joka täytetään käyttämällä apuna suurivirtauksista tyhjiöpumppua. Kun silmukka on täytetty, venttiili kytketään päälle ja näyte työnnetään sumuttimeen kantajan avulla. Tekniikka vähentää niinsanottua kertymisilmiötä ja nolla-

näytteiden kontaminaatiota. Pitämällä silmukan ja sumuttimen etäisyyden lyhyenä, saadaan tuotettua vakaa signaali ja suuntaventtiili saadaan palautumaan nopeasti lähtötasolle, mikä vähentää huuhtelu-aikaa. Näytteen analysoinnin aikana automaattinen näytteenotin lähettää näytetikun huuhteluasemalle puhdistettavaksi ja tämän jälkeen se on valmis ottamaan seuraavan näytteen. (Thermo Scientific, 2008, 9.)

Laitteistossa törmäysalueena toimii heksapolisauvasto, jossa polyatomisia häiriöitä minimoidaan. Massa-analysaattorina toimii kvadrupoli ja detektorina on elektronimonistin. Laitteisto on myös helppo liittää mihin tahansa näytteenoton järjestelmään, kuten kaasukromatografiin, HPLC:hen tai laserablaatioon. (Thermo Scientific, 2008, 4-8.)

6.2 Esivalmistelut ja työssä käytetyt reagenssit

Työ aloitettiin tekemällä suunnitelma, johon kirjattiin, kuinka menetelmää lähdetään kehittämään. Suunnitelma toimi samalla validointisuunnitelmana, johon kirjattiin menetelmään mukaan otettavat alkuaineet ja validoinnissa käytettävät parametrit. Menetelmään valikoitui kaikki muut lantaaniryhmän alkuaineet paitsi lantaani sekä prometium. Prometium jäi ulkopuolelle, koska se on synteettisesti valmistettava ja lantaani, koska sille ei ollut tarvittavaa liuosta työtä aloitettaessa. Aluksi selvitettiin mahdollisia isobaarisia sekä polyatomisia häiriöitä, joita menetelmässä voisi esiintyä. Häiriöistä koottiin taulukko (liite 1), jossa näkyy menetelmään aluksi valitut isotoopit, suhteellinen esiintyminen, samalla massaluvulla esiintyvät alkuaineet sekä kloridi- ja oksidihäiriöt.

Määritysrajan selvittämiseksi valmistettiin aluksi nollanäytesarjoja, jotka mitattiin työn alussa. Nollanäytteinä toimivat ultrapuhtaasta vedestä valmistetut 5 % typpihappoliuokset, joita mitattiin useana päivänä ja saatiin riittävän kattava otos määritysrajan laske-
mista varten. Taulukossa 1 on esitetty työssä käytetyt reagenssit. Laitteiston kaasuna toimi argon sekä helium ja kaikki liuokset valmistettiin siten, että niiden matriisiksi tuli 5 % typpihappo. Kalibrintistandardit valmistettiin Romil Ltd PrimAg-plus ja AccuTrace Reference Standard yksialkuainestandeista. Referenssimateriaaleina käytettiin Spectrapure Standardsin SPS-SW1 ja SPS-SW2 – liuoksia, sekä itse valmistettuja liuoksia yksialkuainestandeista. Referenssiluokset otettiin mukaan mittauksiin mitta-
alueen valinnan ja standardien pitoisuusalueen päättämisen jälkeen. Menetelmän sisäisenä standardina käytettiin yhdistelmäliuosta, jossa oli rodiumia, indiumia, platinaa ja

vismuttia. Näillä alkuaineilla oli riittävän samankaltaiset massat sekä ionisaatiopotentiaalit kuin menetelmän analyyyteilla.

TAULUKKO 1. Työssä käytetyt reagenssit.

Esikäsitelyreagenssit	Väkevä typpihappo, HNO ₃ Romil-SpA Super Purity Acid Ultrapuhdas vesi
Kalibroitistandardit	Seostandardit, valmistettu Romil Ltd PrimAg-plus ja AccuTrace Reference Standard yksialkuainestandardeista 1000 mg/l Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb
Referenssimateriaalit	SPS-SW1 Spectrapure Standards Norway SPS-SW2 Spectrapure Standards Norway
Sisäinen standardi	5 % HNO ₃ Liuos, jossa 20 µl Romil Ltd PrimAg-plus yksialkuainestandardeja Rh, In, Pt ja Bi
Kantaja	5% HNO ₃
Optimointiliuokset	Romil ICP Calibration mix EG10 (Tune A) Romil ICP Calibration mix EH61 (Tune F)
Huuhteluliuos	5% HNO ₃

Laitteen optimointi, detektorin kalibrointi sekä massakalibrointi tehtiin Romilin ICP Calibration mix EG10 ja EH61 liuoksilla. Laitteen optimointi tehtiin joka kerta ennen mittauksia, massa- ja detektorin kalibrointi tarvittaessa. Mittausmenetelmänä työssä käytettiin vain normaalimoodia eli ilman kennokaasua tapahtuvaa mittauksia. Menetelmälle valittiin toistomittausten lukumääräksi kolme, näytteen huuhteluajaksi 20 s sekä näytteiden välissä tapahtuvalle pesulle ajaksi 20s, lisäkaasun virtaus oli 0,8 l/min ja jäähdytyskaasun virtaus 13 l/min. Sumutuskaasun virtaus optimoitiin aina välille 0,9-1,0 l/min. Ennen varsinaisia mittauksia tehtiin mittaus, jolla testattiin laiteparametreja. Testimittauksen jälkeen huomattiin, että kalibrointisuora kaareutuu suurilla pitoisuuksilla (yli 100 µg/L) ja tästä syystä havainto varmistettiin lisämittauksilla suurten pitoisuuksien ollessa mukana.

6.3 Validoinnin parametrit

6.3.1 Mittausalue, lineaarisuus ja määrittäysraja

Aluksi päätettiin tehdä yhdeksän liuosta pitoisuusalueelta $0,01\mu\text{g/l}$ – $1000\mu\text{g/l}$. Pitoisuuksiksi valittiin $0,01\mu\text{g/l}$, $0,1\mu\text{g/l}$, $1,0\mu\text{g/l}$, $5,0\mu\text{g/l}$, $10\mu\text{g/l}$, $50\mu\text{g/l}$, $100\mu\text{g/l}$, $500\mu\text{g/l}$ ja $1000\mu\text{g/l}$. Nämä liuokset mitattaisiin useamman kerran, jonka jälkeen valittaisiin varsinainen mittausalue menetelmälle. Lineaarisuutta päätettiin tutkia kalibrointisuorien lisäksi myös korrelaatiokertoimien avulla sekä mittaamalla liuokset, jotka olisivat kaksi, kymmenen ja 20 kertaa suurimman standardin pitoisuus ja tarkastella näiden saantoja. Korrelaatiokertoimelle asetettiin rajaksi 0,9999, jolloin suoran voidaan katsoa olevan riittävän hyvä. Määrittäys- ja toteamisrajoja varten päätettiin mitata 10 kappaletta nollanäytteitä viidellä eri mittauskerralla ja laskea niistä kaavojen 1 ja 2 avulla toteamis- ja määrittäysrajat.

6.3.2 Poikkeama, tarkkuus ja toistettavuus

Menetelmän poikkeamaa sekä tarkkuutta tutkittiin saantokokeilla eli tekemällä tunnettu lisäys näytteeseen sekä mittaamalla referenssiluoksia (SPS-SW1 ja SPS-SW2). Saantokokeista laskettiin saantoprosentti (kaava 6.) ja sen katsotaan olevan hyvä, mikäli se on 90–110%. Lisäksi referenssiluoksille laskettiin kaavan 3 avulla poikkeama, jolla myös voidaan tarkkailla systemaattista virhettä. Hajontaa tarkasteltiin laskemalla toistettavuus standardien pitoisuuksille. Toistettavuus, r voidaan laskea, kun toistomittaukset tehdään lyhyellä aikavälillä, samalla laitteella, samasta näyttemateriaalista saman mittajaan toimesta. Toistettavuus kertoo menetelmään liittyvästä hajonnasta.

6.3.3 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus

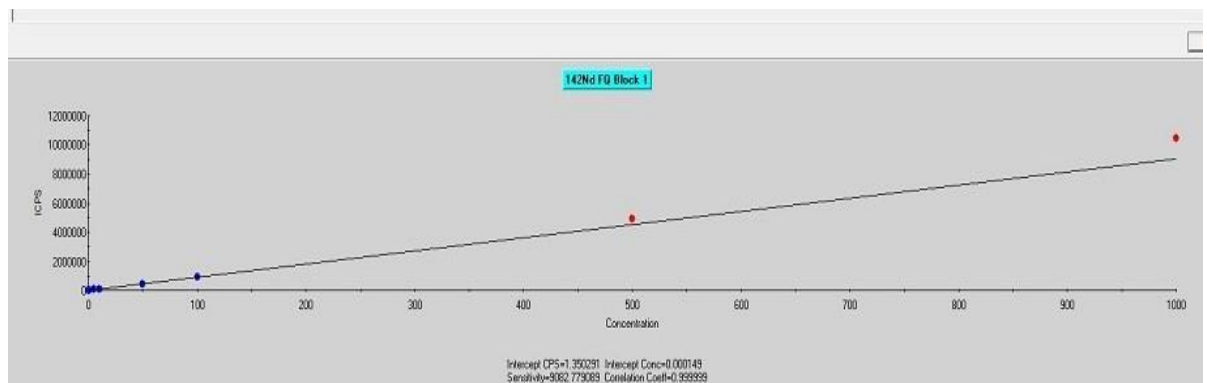
Häiriökestävyyden ja toimintavarmuuden avulla selvitetään menetelmän kykyä tuottaa hyväksyttäviä tuloksia huolimatta muutoksista ja poikkeamista mittauksen aikana (Jaarinen & Niiranen 2008, 12). Häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta tutkittiin stabiiliisuustestillä, jossa mitattiin yhtä liuosta pitkäkestoisesti. Liuos on pitoisuudeltaan kalibrointialueen keskivaiheilta ja sitä mitataan ilman välikalibrointeja 7 tuntia. Tämän jälkeen tarkastellaan sisäisen standardin saantoja ja mahdollista ryömintää. Menetelmän

alkuaineille valittiin sisäiseksi standardiksi indium, koska sen 1. ionisaatiopotentiaali ja massa ovat lähimpänä menetelmän alkuaineiden 1. ionisaatiopotentiaalia ja massaa. Massaltaan platina olisi myös ollut lähellä menetelmän alkuaineita, mutta sen 1.ionisaatiopotentiaali on paljon suurempi kuin tutkittavien alkuaineiden. Vaihtoehtoisena sisäisenä standardina menetelmän alkuaineille voisi olla rhodium, koska sen 1.ionisaatiopotentiaali on hyvin lähellä menetelmän alkuaineiden 1.ionisaatiopotentiaalia, vaikka sen massa onkin pienempi kuin analyyttien massat.

7 TULOKSET

7.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalueen valintaa varten mitattiin kaikki yhdeksän liuosta kolmella eri mittauskerrolla. Heti ensimmäisten mittauskertojen jälkeen huomattiin, että menetelmä on mahdollisesti lineaarinen noin 100 µg/L asti, tämän jälkeen kalibrointisuoran huomattiin kaareutuvan isoimmilla pitoisuuksilla (kuva 4). Kalibrointisuoran kaareutuminen johtui detektorin ristiinkalibroinnista, joka ei toimi suurilla pitoisuuksilla riittävän hyvin. Näiden mittausten jälkeen päätettiin mittausalueeksi valita 0,01 µg/L – 50 µg/L. Kalibrointisuorien katsottiin järkeväksi kulkea nollan kautta, eikä suorille tehty painotuksia vaan käytettiin koko kalibrointialuetta. Pienimmille pitoisuuksille sallittiin 15 % mittausepävarmuus ja muille 5 % mittausepävarmuus, eli pienin standardi sai poiketa 15 % laskennallisesta tuloksesta ja muut 5 %.



KUVA 4. Ceriumin kalibrointisuora.

Lineaarisuutta tarkasteltaessa kiinnitettiin huomiota kalibrointisuorien korrelaatiokerrotimeihin, niiden tuli olla yli 0,9999. Tämän kriteeri täyttyi kaikilla alkuaineilla sen jälkeen, kun suurimmat pitoisuudet jätettiin pois mittauksista ja tarvittaessa poistettiin yksi piste kalibrointisuoralta. Lineaarisuutta tarkasteltaessa tehtiin myös saantokoe, jossa mitattiin kaksi, kymmenen ja 20 kertaa ylin standardi. Mikäli saanto poikkesi 10 % teoreettisesta arvosta, katsottiin, että lineaarisuus kriteeri ei täyty kyseisen alkuaineen kohdalla. Liitteessä 2 on esitetty saantokokeen tulokset ja alleviivatut luvut täyttävät lineaarisuus kriteerin. Tuloksista nähdään, että suurin osa menetelmän alkuaineista on vielä lineaarisia 100 µg/l pitoisuuteen asti. Pitoisuuden 500 µg/l kohdalla enää yksikään analysoitava alkuaine ei täytä lineaarisuus kriteeriä, ja sama huomio tehtiinkin jo ensimmäisten mittausten jälkeen.

määrien mittausten aikana, kun huomattiin, että kalibrintisuora alkaa kaareutua 100 µg/l pitoisuuden jälkeen suurimmalla osalla.

7.2 Määrittys- ja toteamisraja

Määrittys- ja toteamisrajan laskemista varten mitattiin nollanäytteitä viidellä eri mittauskerralla. Näistä tuloksista laskettiin kaavan 1 avulla toteamisraja ja kaavan 2 avulla määrittysraja. Taulukossa 2 on esitetty sekä toteamis- että määrittysrajat menetelmän alkuaineille ja siitä huomataan, että lähes kaikilla menetelmän alkuaineilla päästiin 0,006 µg/l määrittysrajaan ja toteamisrajat olivat kaikilla alkuaineilla 0,002 µg/l.

TAULUKKO 2. Määrittys- ja toteamisrajat menetelmän alkuaineille.

Analyytti	Keskiarvo <i>x</i>	Keskihajonta <i>s</i>	Toteamisraja ug/l	Määrittysraja ug/l
140Ce	0,0004	0,0005	0,002	0,006
141Pr	0,0004	0,0005	0,002	0,006
142Nd	0,0004	0,0005	0,002	0,006
146Nd	0,0006	0,0005	0,002	0,007
147Sm	0,0005	0,0005	0,002	0,006
151Eu	0,0004	0,0005	0,002	0,006
153Eu	0,0004	0,0005	0,002	0,005
158Gd	0,0004	0,0006	0,002	0,006
159Tb	0,0004	0,0005	0,002	0,005
160Gd	0,0004	0,0004	0,002	0,005
163Dy	0,0004	0,0005	0,002	0,006
165Ho	0,0004	0,0004	0,002	0,005
167Er	0,0004	0,0005	0,002	0,005
169Tm	0,0004	0,0005	0,002	0,005
173Yb	0,0004	0,0005	0,002	0,006
174Yb	0,0004	0,0006	0,002	0,006
175Lu	0,0004	0,0004	0,002	0,005

7.3 Poikkeama, tarkkuus ja toistettavuus

Poikkeamaa ja tarkkuutta tutkittaessa tehtiin tunnettuja lisäyksiä sekä näytteisiin että referenssiluoksiin. Referenssiluoksia mitattiin useampaan kertaan, jotta saatiin selville myös pitkän aikavälin hajontaa. Liitteissä 3 ja 4 on esitetty referenssiluosten (SPS-SW1 ja SPS-SW2) tulokset. Lisäksi yhdellä mittauskerralla referenssiluoksista tehtiin laimennokset sekä lisäysoikeet, joiden tulokset taulukossa 3. Lisäysoikeissa referenssi-

liuosten saannot olivat kaikilla analyyteilla 90–110 % rajoissa. Referenssiluoksille laskettiin myös poikkeama, kaavan 3 avulla. SPS-SW1 tulokset on esitetty taulukossa 4 ja SPS-SW2 tulokset liitteessä 5.

TAULUKKO 3. SPS-SW1 ja SPS-SW2 Lisäyskokeiden tulokset.

Analyytti	SW1	SW1 +lis.	SW1 +lis.	SW2	SW2 + lis.	SW2 + lis.
	0,5	LK2	LK5	2,5	LK2	LK5
	ppb	2,5	5,5	ppb	4,5	7,5
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
140Ce	0,46	2,52	5,77	2,35	4,36	7,60
141Pr	0,45	2,51	5,74	2,28	4,33	7,57
142Nd	0,45	2,48	5,69	2,30	4,28	7,43
146Nd	0,45	2,52	5,77	2,30	4,34	7,55
147Sm	0,45	2,48	5,74	2,29	4,32	7,57
151Eu	0,46	2,48	5,69	2,35	4,35	7,53
153Eu	0,47	2,48	5,67	2,37	4,38	7,58
158Gd	0,45	2,52	5,76	2,31	4,33	7,56
159Tb	0,46	2,52	5,74	2,31	4,35	7,55
160Gd	0,46	2,52	5,76	2,31	4,31	7,54
163Dy	0,45	2,50	5,78	2,29	4,30	7,62
165Ho	0,46	2,51	5,76	2,29	4,34	7,63
167Er	0,45	2,51	5,70	2,32	4,35	7,65
169Tm	0,46	2,51	5,78	2,33	4,36	7,61
173Yb	0,46	2,54	5,79	2,31	4,37	7,64
174Yb	0,46	2,51	5,71	2,30	4,32	7,52
175Lu	0,45	2,51	5,76	2,28	4,31	7,58

Kuten taulukon 4 tuloksista nähdään, systemaattinen virhe vaikuttaa koko mittauksen ajan samalla tavalla. Systemaattinen virhe on tässä kohtaa voinut johtua esimerkiksi laitteen virityksestä, olosuhteista tai kalibrointiliuosten virheellisyydestä.

TAULUKKO 4. SPS-SW1 poikkeama.

SW1		k.a.	Hajonta	RSD %	Poikkeama %
0,5 ppb	140Ce	0,48	0,02	5,12	-4,45
	141Pr	0,46	0,02	4,09	-7,83
	142Nd	0,47	0,02	4,54	-6,27
	142Ce	0,47	0,02	4,54	-6,27
	146Nd	0,47	0,02	5,02	-5,10
	147Sm	0,47	0,03	5,56	-5,18
	151Eu	0,48	0,02	5,15	-3,89
	153Eu	0,49	0,02	4,84	-2,97
	158Gd	0,47	0,02	4,61	-5,55
	159Tb	0,47	0,02	3,67	-6,89
	160Gd	0,47	0,02	4,36	-5,19
	163Dy	0,47	0,02	4,48	-5,94
	165Ho	0,46	0,02	3,55	-7,80
	167Er	0,47	0,02	5,27	-5,39
	169Tm	0,47	0,02	4,78	-5,45
	173Yb	0,47	0,02	4,28	-5,00
	174Yb	0,47	0,02	4,41	-5,92
175Lu	0,46	0,02	4,52	-7,43	

Taulukossa 5 on esimerkkinä eräisiin näytteisiin tehtyjen tunnettujen lisäysten saannot praseodymiumilla ja lutetiumilla. Lähes kaikilla näytteillä ja kaikilla menetelmän alkua-aineilla päästiin saantokokeiden osalta vaadittuun 90–110 % tuloksiin. Ainoastaan yhden näytteen kohdalla saannot jäivät hieman alle vaaditun 90 %, tämä saattoi johtua näytteen matriisista.

TAULUKKO 5. Näytteiden lisäyskokeiden saannot.

Näyte	141Pr	175Lu
	Saanto %	Saanto %
R240117B / 7	96,7	97,7
R240117B / 12	96,5	97,5
V1629 / 2	96,0	101,3
V1629 / 1 *2	98,4	97,8
V1629 / 2 *2	97,0	96,9
V1659 / 2	99,3	98,4
V16732 / 1 *2	89,4	88,8
V16732 / 2 *2	99,6	98,4
V16732 / 3 *2	95,8	95,7
V16732 / 4 *2	96,6	94,8
V16732 / 5 *2	96,4	95,2
V16732 / 5	98,5	95,8

Poikkeamaa ja tarkkuutta tutkittiin lisäksi kolmella eri pitoisuuksisella laaduntarkkailuluoksella (QC1, QC2, QC3), jotka valmistettiin yksialkuainestandeista. Taulukossa 6 on esitetty QC2 liuoksen tulokset. Mittauksia tehtiin yhteensä kolmella eri kerralla ja tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta, RSD % ja saanto %.

TAULUKKO 6. QC2 – liuoksen tulokset.

QC2 Analyyytti	mittausten lkm n	lasken.arvo $\mu\text{g/l}$	tulosten k.a $\mu\text{g/l}$	Saanto %	RSD %	keskihajonta s
140Ce	3	0,2	0,193	96	4,07	0,008
141Pr	3	0,2	0,174	87	0,55	0,001
142Nd	3	0,2	0,185	92	1,92	0,004
146Nd	3	0,2	0,187	93	0,30	0,001
147Sm	3	0,2	0,188	94	1,64	0,003
151Eu	3	0,2	0,179	89	0,91	0,002
153Eu	3	0,2	0,180	90	1,32	0,002
158Gd	3	0,2	0,190	95	1,45	0,003
159Tb	3	0,2	0,184	92	1,46	0,003
160Gd	3	0,2	0,189	94	3,10	0,006
163Dy	3	0,2	0,188	94	1,70	0,003
165Ho	3	0,2	0,179	89	1,09	0,002
167Er	3	0,2	0,186	93	2,51	0,005
169Tm	3	0,2	0,186	93	0,65	0,001
173Yb	3	0,2	0,196	98	1,76	0,003
174Yb	3	0,2	0,197	98	0,31	0,001
175Lu	3	0,2	0,186	93	0,30	0,001

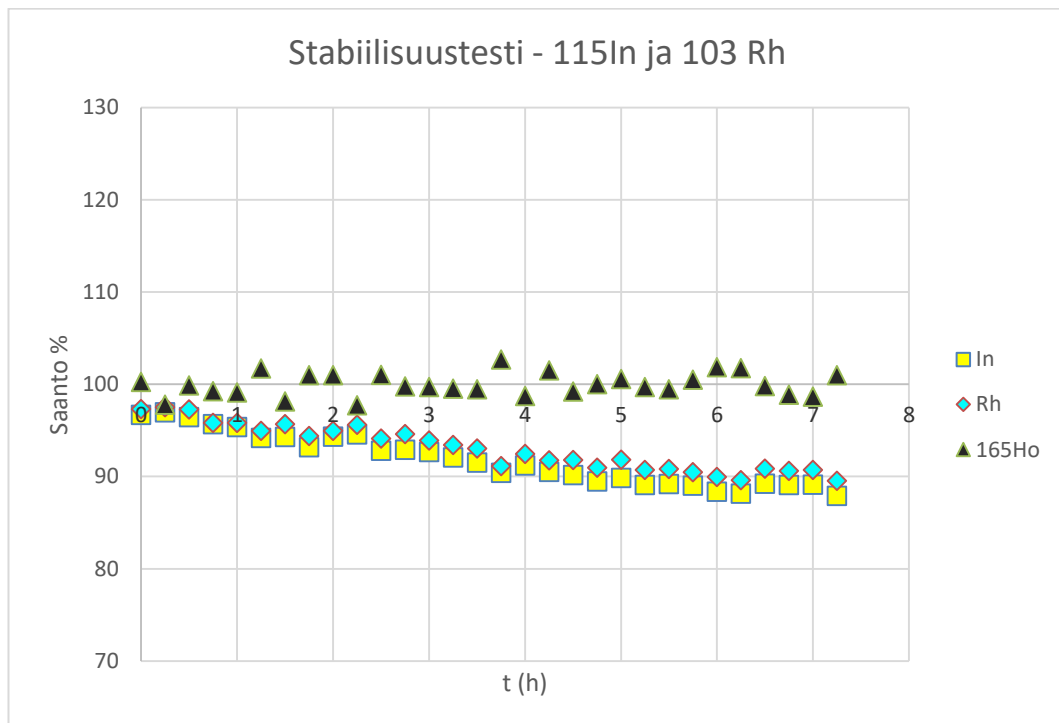
Toistettavuus r , laskettiin kaavan 6 avulla ja taulukossa 7 on esimerkkinä laskettu 140Ce -standardeille toistettavuus. Laskuissa on huomioitu yhteensä kuuden eri mitauskerran kalibrintisuorat ja niistä laskettu keskihajonta, s ja toistettavuus r .

TAULUKKO 7. Toistettavuus 140Ce standardeille.

	140Ce	140Ce	140Ce	140Ce	140Ce	140Ce	Keskihajonta s	Toistettavuus r
Std1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	0,005
Std2	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,003	0,009
Std3	0,91	0,91	0,93	0,99	0,99	0,96	0,039	0,111
Std4	4,49	4,47	4,63	5,00	4,98	4,95	0,251	0,710
Std5	9,05	9,10	9,33	10,00	10,01	9,93	0,460	1,300
Std6	48,83	49,21	50,17	56,23	56,57	50,02	3,569	10,095

7.4 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus

Häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta tutkittiin stabiilisuustestillä, jossa seurattiin sisäisen standardin saantoja. Kuvioissa 4. on esitetty sisäisten standardien, ^{115}In ja ^{103}Rh tulokset stabiilisuustestistä. Kuten kuvioista nähdään sekä indiumin että rhodiumin saannot pysyivät yli 85 % koko mittauksen ajan. Rhodiumin stabiilisuus oli hiukan indiumia parempi. Myös menetelmässä sisäisenä standardina mukana olleiden vismutin ja platinan saannot pysyivät koko mittauksen ajan yli 85 %. Sisäinen standardi korjaa analyytin saantoja ja kuvioista 4 nähdään kuinka holmiumin saannot pysyvät koko mittauksen ajan 100 % tienoilla.



KUVIO 4. Stabiilisuustestin tulokset.

7.5 Häiriöt mittauksissa

Menetelmää testattaessa tutkittiin myös mahdollisia häiriöitä, joita voi mittauksissa esiintyä. Häiriöitä tutkittiin mittaamalla liuoksia, joihin oli tarkoituksella tehty erilainen matriisi esimerkiksi lisäämällä suolahappoa. Lisäksi tutkittiin häiriöitä mittaamalla eripitoisia yksialkuaineliuoksia. Häiriömittauksia tehtäessä matriisi ei juuri aiheuttanut häiriöitä. Eniten häiriöitä analyteille aiheutti barium, koska useamman analyytin iso-

toopilla oli bariumoksidihäiriö, myös lantaani, samarium, gadolinium ja neodymium aiheuttivat oksidihäiriöitä muutamille analyyteille.

8 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää ICP-MS – laitteistolle menetelmä, jolla voitaisiin määrittää vesinäytteistä harvinaisia maametalleja. Menetelmään päätettiin ottaa mukaan kaikki lantaaniryhmän alkuaineet lantaania ja prometiumia lukuunottamatta. Työn tarkoituksena oli saada testattua menetelmä sekä validoitua se rutiinikäyttöön. Validoinnissa tarkasteltiin mittausaluetta, lineaarisuutta, määritys- ja toteamisrajoja, poikkeamaa, tarkkuutta, toistettavuutta sekä häiriönkestävyyttä ja toimintavarmuutta.

Menetelmän kehitys aloitettiin mittausalueen ja lineaarisuuden tutkimisella. Mittausalueen valintaa varten mitattiin yhdeksän eri pitoista liuosta ja heti ensimmäisen mittauksen jälkeen huomattiin, että menetelmä on todennäköisesti lineaarinen noin 100 µg/l-alueella. Kaikilla analyyteilla kalibroitisuorat kaareutuivat yli 100 µg/l pitoisuuksilla. Mittausalueeksi päätettiin tämän jälkeen valita 0,01-100 µg/l, josta kuitenkin päätettiin lisämittausten jälkeen jättää 100 µg/l pitoisuus pois, koska suurimmalla osalla analyyteista ristiinkalibrointi ei enää toiminut ko. pitoisuudella, vaan detektori mittasi ne virtana eikä pulssina niin kuin olisi tarkoitus. Lisäksi korrelaatiokertoimet paranivat kaikilla analyyteilla, kun suurin pitoisuus jätettiin pois ja suurimmaksi standardiksi asetettiin 50 µg/l. Lineaarisuuden tarkastelussa tehtiin myös saantokoe, jossa mitattiin kaksi, kymmenen ja 20 kertaa ylin standardi. Myös tässä huomattiin, että menetelmä ei ollut lineaarinen kaikilla analyyteilla enää 100 µg/l jälkeen.

Kun lineaarinen alue oli saatu määritettyä, keskityttiin tutkimaan määritys- ja toteamisrajoja mittaamalla nollanäytteitä useammalla mittauskerralla. Menetelmän analyteille saatiin kaikille määritettyä toteamis- ja määritysrajat ja kaikilla alkuaineilla päästiin määritysrajoissa 0,006 µg/l tai alle. Toteamisrajoiksi analyteille saatiin 0,002 µg/l, osalle jopa 0,001 µg/l. Sekä toteamis- että määritysrajoille voisi vielä laskea mittausepävarmuudet ja pohtia, ovatko ne järkevällä tasolla vai nostetaanko esimerkiksi määritysrajoja.

Poikkeamaa, tarkkuutta ja toistettavuutta tutkittiin saantokokeilla, joita tehtiin sekä näytteille että referenssiluoksille. Referenssiluoksille laskettiin myös systemaattinen virhe *E* eli poikkeama. Laaduntarkkailuluoksille laskettiin RSD- %:t sekä saannot. Tässä vaiheessa mukana mittauksissa oli vielä kaikille analyteille useampi isotooppi.

Referenssiluosten osalta saantokokeiden tulokset olivat lähes poikkeuksetta 90–110 % saantojen sisällä. Näytteiden osalta saannot olivat hyviä. Ainoastaan yhdellä näytteellä havaittiin, että lähes kaikkien analyyttien saannot jäivät alle 90 % ja tämä johtui mahdollisesti näytteen matriisista.

Referenssiluosten poikkeamat saattoivat johtua laitteen toimintakunnosta, koska sen kanssa oli aika ajoin ongelmia esimerkiksi virityksen suhteen. Laaduntarkkailuluosten saantokokeissa saatiin hyviä tuloksia, ainoastaan muutama tulos jäi alle 90 %. Lisäksi RSD- %:t olivat kaikilla analyyteilla alle 5 %. Myöskään hajontaa ei ollut paljon, mikä johtui osaltaan siitä, että liuoksia ei ehditty mitata kovin moneen kertaan. Jatkossa lisämittauksilla saataisiin kattavampaa tietoa RSD- %:sta ja hajonnasta.

Häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta tutkittiin stabiilisuustestillä, jossa seurattiin sisäisen standardin saantoja. Kuviosta 4 havaittiin In- ja Rh- saantojen pysyvän koko mitauksen ajan yli 85 %. Saantoja olisi todennäköisesti saatu parannettua vielä laitteen virityksellä. Kuviosta nähtiin myös, kuinka hyvin holmiumin saannot pysyivät kokoajan 100 % tienoilla. Menetelmästä voisi mahdollisesti jättää ainakin platinan pois sisäisestä standardista, koska sen 1. ionisaatiopotentiaali on paljon suurempi kuin analyyttien. Vismutin pois jättäminen sisäisestä standardista voisi myös harkita, koska se on massaltaan raskaampi ja ionisaatiopotentiaaliltaan poikkeaa analyyttien ionisaatiopotentiaalista. Rhodiumin ja indiumin 1. ionisaatiopotentiaalit ovat lähimpänä analyyttien 1. ionisaatiopotentiaaleja ja ne ovat myös massoiltaan lähellä analyyttien massoja.

Menetelmässä esiintyviä häiriöitä tutkittiin ensin isotooppi-aulukon avulla ja tehtiin taulukko mahdollisista häiriöistä (liite 1). Lisäksi mitattiin erilaisia häiriöntutkimisliuoksia, joiden avulla voitiin havainnoida aiheuttaako esimerkiksi suolahappomatriisi jollekin analyyttille vasteen. Ainoaksi ongelmakohtaksi muodostui barium, joka muodostaa helposti oksideja, jotka häiritsevät joitakin menetelmän alkuaineista. Lisäksi joillakin analyyteilla huomattiin häiriöitä aiheutuvan lantaanista, samariumista, gadoliniumista sekä neodymiumista. Bariumin aiheuttamat häiriöt ovat kuitenkin hankalimpia, koska häiriöitä aiheutui jo varsin pienillä pitoisuuksilla osalle analyyteista ja näytteet sisältävät usein bariumia. Häiriöiden tutkimisen suhteen voisi vielä tehdä lisämittauksia ja miettiä, otetaanko kaikille analyyteille kaksi eri isotooppia menetelmään, jolloin häiriöitä voisi tarkastella helpommin. Lisäksi häiriöiden suhteen voisi miettiä, jätetäänkö

menetelmän ulkopuolelle ne analyytit, joille esimerkiksi barium aiheuttaa suurimmat häiriöt.

Kokonaisuudessaan menetelmä toimii tähänastisten mittausten perusteella. Koska mitattavat alkuaineet ovat massoiltaan raskaammasta päästä, ovat ne helpommin todettavia kuin kevyemmän pään alkuaineet. Jatkotoimenpiteenä häiriöiden vähentämistä tulisi miettiä ja mahdollisesti mitata muitakin referenssiliuoksia kuin SPS-SW1 ja SPS-SW2, jolloin saisi paremman käsityksen menetelmän toimivuudesta. Häiriöitä voisi tutkia mittaamalla lisää erilaisia alkuaineliuoksia, sekä erilaisen matriisin omaavia liuoksia. Happomatriisina menetelmässä oli 5 % typpihappo, jota voisi mahdollisesti muuttaa laimeammaksi ja ottaa lisäksi esimerkiksi 0,01 % fluorivetyhapon. Myös mittausepävarmuuden määrittäminen menetelmälle olisi tärkeää, jotta tuloksia voisi vertailla paremmin ja menetelmän voisi ottaa rutiinikäyttöön.

LÄHTEET

Egorova, T. 2013. Investigation of Ion Transmission in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Different Configurations of a Vacuum Interface. A dissertation submitted to attain the degree of DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH.

Geology.com. 2016. REE - Rare Earth Elements and their Uses. Luettu 15.11.2016.
<http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>

Harris, D. 2010. Quantitative Chemical Analysis. 8.painos. W.H. Freeman and Company.

Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY. 2015. Poikkeavat jätevedet. Muokattu 16.11.2015. Luettu 12.12.2016.
<https://www.hsy.fi/fi/yhteisollejayritykselle/vesihuolto/Sivut/poikkeavat-jatevedet.aspx>

Hoffmann, E. & Stroobant, V. 2007. Mass Spectrometry. Principles and Applications. 3. painos. John Wiley & Sons, Ltd.

Hosmed Oy. 2016. Tuotteet. ICP-MS (massa). Luettu 29.8.2016.
<http://hosmed.fi/tuote/icp-ms-massa/>

Huber, L. 2010. Validation of Analytical Methods. Agilent Technologies. Luettu 26.10.2016. [PDF] <https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/5990-5140EN.pdf>

Hämäläinen, M. 2016. ICP-MS-laitteiston uudelleen validointi talous- ja luonnonvesien alkuainemäärittäyksille. Tampereen ammattikorkeakoulu. Laboratorioalan koulutusohjelma.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6.painos. Edita Prima Oy.

Lucas, J., Lucas, P., Mercier, T., Rollat, A., Davenport, W. 2015. Rare Earths - Science, Technology, Production and Use. Elsevier.

MIKES. 2005. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian metrologian opas. Tulostettu 23.10.2016.

MIT- Massachusetts Institute of Technology. 2016. Mission 2016: The Future of Strategic Natural Resources. Rare Earth Elements. Luettu 15.11.2016.
<http://web.mit.edu/12.000/www/m2016/finalwebsite/elements/ree.html>

Oy WatMan Ab. 2016. Mitä vesianalyysit kertovat?. Luettu 27.11.2016.
<http://www.watman.fi/yksityistaloudet/vesianalyyseista.asp>

Päällysaho, T. 2013. Analyysimenetelmän kehittämisen toimintamalli. Centria ammattikorkeakoulu. Kemiantelekniiikan koulutusohjelma.

Rare Earth Technology Alliance. 2016. What Are Rare Earths?. Luettu 23.11.2016.
<http://www.rareearthtechalliance.com/What-are-Rare-Earths>

Rüdel, H., Kösters, J. & Schörmann, J. 2011. Guidelines for Chemical Analysis. Determination of the Elemental Content of Environmental Samples using ICP-MS. Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology. Tulostettu 6.10.2016. [PDF] http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/en/documents/AE/SOP_ICP-MS_en.pdf

SFS-EN ISO 17294-1:2004. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 1: General guidelines. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista. 17.11.2015/1352.

Suomen Vesiensuojeluyhdistysten Liitto ry. 2016. Jätevesiopus. Luettu 11.12.2016. <http://vesiensuojelu.fi/jatevesi/etusivu/lainsaadanto-pahkinankuossa/>

Thermo Scientific. 2016. Product Specifications. Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS. Tulostettu 7.9.2016. [PDF] <https://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/cmd-documents/bro/spec/ea/icp-ms/PS-43096-ICP-MS-iCAP-Q-PS43096-EN.pdf>

Thermo Scientific. 2008. Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS. Tulostettu 13.11.2016. [PDF] <https://static.thermoscientific.com/images/D14528~.pdf>

Valvira. 2016. Talousvesi. Päivitetty 19.8.2016. Luettu 27.11.2016. <http://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi>

Vesilaitosyhdistys. 2016. Jätevedet. Luettu 12.12.2016. http://www.vvy.fi/vesihuolto_linkit_lainsaadanto/jatevedet

Välimäki, I. 2011. Menetelmäohje 28. Alkuainemääritykset vesinäytteestä ICP-Massaspektrometrilla. Mikroaaltoavusteinen märkäpoltto, mittaushappouutteista sekä suorat mittaukset. Päivitetty 25.2.2016.

LIITTEET

Liite 1. Häiriöt

	%	Isobaariset häiriöt	Oksidihäiriöt (M-16)	Kloridihäiriöt (M-35)
140 Ce	88,48	ei muita samalla massaluvulla	124 Sn, Te	105 Pd
141 Pr	100	ei muita samalla massaluvulla	125 Te	106 Pd, Cd
142 Nd	27,13	Ce	126 Te, Xe	107 Ag
142 Ce	11,08	Nd	126 Te, Xe	107 Ag
144 Nd	23,8	Sm	128 Te, Xe	109 Ag
146 Nd	17,19	ei muita samalla massaluvulla	130 Ba, Te, Xe	111Cd
147 Sm	15	ei muita samalla massaluvulla	131 Xe	112 Sn, Cd
151 Eu	47,8	ei muita samalla massaluvulla	135 Ba	116 Sn, Cd
152 Sm	26,7	Gd	136 Ba, Ce	117 Sn
153 Eu	52,2	ei muita samalla massaluvulla	137 Ba	118 Sn
154 Sm	7	Gd	138 Ba, Ce, La	119 Sn
157 Gd	15,65	ei muita samalla massaluvulla	141 Pr	122 Sn, Te
158 Gd	2484	Dy	142 Nd, Ce	123 Te, Sb
159 Tb	100	ei muita samalla massaluvulla	143 Nd	124 Sn, Te, Xe
160 Gd	21,86	Dy	144 Nd, Sm	125 Te
162 Dy	25,5	Er	146 Nd	127 I
163 Dy	24,9	ei muita samalla massaluvulla	147 Sm	128 Te, Xe
164 Dy	28,2	Er	148 Nd, Sm	129 Xe
165 Ho	100	ei muita samalla massaluvulla	148 Sm	130 Ba, Te, Xe
166 Er	33,6	ei muita samalla massaluvulla	150 Nd, Sm	131 Xe
167 Er	22,95	ei muita samalla massaluvulla	151 Eu	132 Ba, Xe
168 Er	26,8	Yb	152 Gd, Sm	133 Cs
169 Tm	100	ei muita samalla massaluvulla	153 Eu	134 Ba, Xe
172 Yb	21,9	ei muita samalla massaluvulla	156 Gd, Dy	137 Ba
173 Yb	16,12	ei muita samalla massaluvulla	157 Gd	138 Ba, La, Ce
174 Yb	318	Hf	158 Gd, Dy	139 La
175 Lu	97,41	ei muita samalla massaluvulla	159 Tb	140 Ce
176 Lu	2,59	Yb, Hf	160 Gd, Dy	141 Pr

Liite 2. Lineaarisuuden tutkiminen

Alkuaine	Mitatut pitoisuudet		
	100 ug/l	500 ug/l	1000 ug/l
	Saannot %		
140Ce	124	126	121
141Pr	118	128	123
142Nd	<u>109</u>	130	132
142Ce	<u>109</u>	130	132
144Nd	<u>101</u>	129	130
146Nd	<u>101</u>	129	131
147Sm	<u>100</u>	125	122
151Eu	123	126	121
152Sm	<u>101</u>	129	125
153Eu	<u>102</u>	124	120
154Sm	<u>101</u>	129	125
157Gd	<u>101</u>	129	126
158Gd	<u>102</u>	131	127
159Tb	122	122	117
160Gd	<u>102</u>	131	127
162Dy	<u>104</u>	128	125
163Dy	<u>105</u>	129	125
164Dy	<u>104</u>	127	123
165Ho	123	122	118
166Er	123	126	122
167Er	<u>101</u>	129	124
168Er	<u>102</u>	128	123
169Tm	128	130	122
172Yb	<u>105</u>	129	126
173Yb	<u>105</u>	132	129
174Yb	<u>105</u>	126	122
175Lu	130	128	122
176Lu	<u>104</u>	128	124

Liite 3. SPS-SW1 mittaustulokset ja saannot

Analyyt- ti	1. mit- taus	2. mit- taus	3.mittau- s	4. mit- taus	1. mit- taus Saanto %	2. mit- taus Saanto %	3. mittaus Saanto %	4. mit- taus Saanto %
140Ce	0,498	0,499	0,463	0,451	99,6	99,8	92,5	90,3
141Pr	0,476	0,478	0,445	0,444	95,3	95,6	89,0	88,8
142Nd	0,488	0,486	0,448	0,453	97,7	97,1	89,6	90,5
142Ce	0,488	0,486	0,448	0,453	97,7	97,1	89,6	90,5
144Nd	0,476	0,480	0,455	0,451	95,3	95,9	91,0	90,2
146Nd	0,494	0,496	0,452	0,456	98,9	99,2	90,3	91,3
147Sm	0,506	0,486	0,453	0,452	101,1	97,2	90,6	90,3
151Eu	0,501	0,503	0,460	0,458	100,2	100,6	92,0	91,7
152Sm	0,499	0,506	0,475	0,457	99,8	101,2	94,9	91,4
153Eu	0,507	0,504	0,469	0,461	101,3	100,8	93,7	92,3
154Sm	0,545	0,552	0,575	0,499	109,1	110,4	115,0	99,7
157Gd	0,497	0,502	0,460	0,444	99,4	100,4	92,0	88,7
158Gd	0,496	0,486	0,454	0,454	99,1	97,2	90,8	90,7
159Tb	0,483	0,476	0,456	0,447	96,7	95,3	91,2	89,4
160Gd	0,494	0,489	0,460	0,453	98,8	97,8	92,0	90,6
162Dy	0,491	0,488	0,461	0,452	98,1	97,6	92,3	90,3
163Dy	0,492	0,485	0,454	0,451	98,4	97,0	90,8	90,1
164Dy	0,479	0,490	0,462	0,447	95,8	98,1	92,4	89,4
165Ho	0,468	0,480	0,455	0,442	93,5	95,9	91,0	88,3
166Er	0,484	0,498	0,450	0,449	96,8	99,7	90,1	89,8
167Er	0,498	0,492	0,450	0,453	99,5	98,3	90,0	90,7
168Er	0,492	0,492	0,453	0,451	98,3	98,4	90,7	90,2
169Tm	0,493	0,492	0,459	0,448	98,5	98,3	91,7	89,7
172Yb	0,495	0,487	0,462	0,457	99,1	97,5	92,3	91,4
173Yb	0,492	0,493	0,460	0,455	98,4	98,6	91,9	91,1
174Yb	0,492	0,483	0,459	0,448	98,5	96,6	91,8	89,5
175Lu	0,479	0,482	0,451	0,440	95,7	96,5	90,1	87,9
176Lu	0,497	0,488	0,457	0,456	99,3	97,6	91,3	91,2

Liite 4. SPS-SW2 mittau tulokset ja saannot

Analyyt- ti	1. mit- taus	2. mit- taus	3.mittau s	4. mit- taus	1. mit- taus Saanto %	2. mit- taus Saanto %	3. mittaus Saanto %	4. mit- taus Saanto %
140Ce	2,517	2,480	2,348	2,288	100,7	99,2	93,9	91,5
141Pr	2,417	2,448	2,282	2,236	96,7	97,9	91,3	89,4
142Nd	2,484	2,474	2,296	2,281	99,4	98,9	91,8	91,3
142Ce	2,484	2,474	2,296	2,281	99,4	98,9	91,8	91,3
144Nd	2,484	2,469	2,287	2,249	99,4	98,7	91,5	90,0
146Nd	2,492	2,470	2,303	2,269	99,7	98,8	92,1	90,7
147Sm	2,491	2,467	2,292	2,281	99,7	98,7	91,7	91,2
151Eu	2,542	2,539	2,353	2,333	101,7	101,6	94,1	93,3
152Sm	2,540	2,515	2,375	2,317	101,6	100,6	95,0	92,7
153Eu	2,572	2,548	2,372	2,363	102,9	101,9	94,9	94,5
154Sm	2,760	2,725	2,880	2,564	110,4	109,0	115,2	102,5
157Gd	2,528	2,496	2,294	2,291	101,1	99,8	91,8	91,7
158Gd	2,539	2,484	2,307	2,291	101,6	99,4	92,3	91,6
159Tb	2,487	2,430	2,313	2,283	99,5	97,2	92,5	91,3
160Gd	2,533	2,501	2,309	2,281	101,3	100,0	92,4	91,2
162Dy	2,514	2,486	2,302	2,286	100,6	99,4	92,1	91,5
163Dy	2,517	2,479	2,286	2,291	100,7	99,2	91,4	91,6
164Dy	2,526	2,491	2,301	2,278	101,0	99,6	92,0	91,1
165Ho	2,418	2,467	2,295	2,252	96,7	98,7	91,8	90,1
166Er	2,538	2,530	2,314	2,301	101,5	101,2	92,6	92,0
167Er	2,522	2,506	2,324	2,331	100,9	100,2	92,9	93,2
168Er	2,529	2,515	2,309	2,328	101,2	100,6	92,3	93,1
169Tm	2,533	2,504	2,328	2,285	101,3	100,2	93,1	91,4
172Yb	2,504	2,497	2,314	2,316	100,1	99,9	92,6	92,6
173Yb	2,557	2,516	2,309	2,292	102,3	100,7	92,3	91,7
174Yb	2,509	2,485	2,300	2,271	100,3	99,4	92,0	90,8
175Lu	2,486	2,462	2,275	2,250	99,4	98,5	91,0	90,0
176Lu	2,537	2,484	2,315	2,300	101,5	99,4	92,6	92,0

Liite 5. Poikkeama referenssiuokselle SPS-SW2.

SW2		k.a.	Hajonta	RSD %	Poikkeama %
2,5	140Ce	2,41	0,11	4,49	-3,67
ppb	141Pr	2,35	0,10	4,38	-6,18
	142Nd	2,38	0,11	4,62	-4,66
	142Ce	2,38	0,11	4,62	-4,66
	146Nd	2,38	0,11	4,78	-4,66
	147Sm	2,38	0,11	4,69	-4,69
	151Eu	2,44	0,11	4,68	-2,33
	153Eu	2,46	0,11	4,54	-1,46
	158Gd	2,41	0,12	5,19	-3,79
	159Tb	2,38	0,10	4,05	-4,86
	160Gd	2,41	0,13	5,37	-3,77
	163Dy	2,39	0,12	5,10	-4,27
	165Ho	2,36	0,10	4,28	-5,69
	167Er	2,42	0,11	4,47	-3,17
	169Tm	2,41	0,12	5,15	-3,51
	173Yb	2,42	0,14	5,70	-3,26
	174Yb	2,39	0,12	5,15	-4,37
	175Lu	2,37	0,12	5,19	-5,28