

Taustahäiriöiden ennakointi ja eliminointi ICP-OES:llä

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto

7.12.2016

Kati-Mari Kakko

Tiivistelmä

Kirjallisessa osassa tarkasteltiin näytetaustasta peräisin olevia häiriöitä. Näytetaustassa yleisimpinä häiriötekijöinä ovat epäorgaaniset hapot, helposti ionisoituvat alkuaineet, orgaaniset hapot ja liuottimet. Taustan häiriötekijät ovat peräisin joko näytteestä itsestään tai suoritetuista näytteenkäsittelyvaiheista.

Mittausvirheiden ennakoimiseen analyysissä voidaan käyttää useita eri parametrejä, kuten aerosolinmuodostus ja -kuljetus, plasman ominaisuudet (virittymislämpötila, ionitiheys) sekä emissiointensiteetti (esim. Mg I/II suhde). Taustahäiriöiden vähentämiseen on olemassa useita menetelmiä. Mikään menetelmistä ei ole muita huomattavasti ylivoimaisempi, että sillä saataisiin korjattua mittaustulokset kaikissa olosuhteissa ja nopeasti. Korjausmenetelmä tulisi valita mitattavan näytetaustan ja analyytin mukaan, etsien sopiva tasapaino halutun mittaustarkkuuden, mittausten kustannusten ja ajankäytön välillä.

Kokeellisessa osassa tarkasteltiin viiden eri taustan (HNO_3 , HCl, kuningasvesi, H_3PO_4 ja CaCl_2) vaikutusta alumiinin mittaauksessa eri mittaolosuhteissa. Tutkimalla taustahäiriön vaikutusta eri taustapitoisuuksilla havaittiin, että analyytin mitattu pitoisuus oli pääsääntöisesti huomattavasti todellista korkeampi silloin, kun näytteiden taustapitoisuus oli pienempi kalibrintiliuoksiin verrattuna. Kun taas taustapitoisuuden ollessa korkeampi, mitattu analyyttipitoisuus oli todellista pienempi, mutta ei yhtä huomattavasti. Kalibrintiliuosten taustansäätö tulisi siis tehdä mahdollisimman lähelle todellista ja mieluummin hieman näytteen todellisen taustapitoisuuden alle.

Mitään kaikille näytetaustoille yhtenäisiä johtopäätöksiä ei pystytty tekemään laitteen asetusten, mittaus- tai korjausmenetelmän suhteen. Näiden mittausparametrien paras kombinaatio vaihteli taustoittain, mutta samantyyppisillä taustoilla (HCl, HNO_3 ja kuningasvesi) ne olivat lähellä toisiaan. Yleisesti ottaen sisäisen standardin avulla saatiin lähimpänä todellista olevia mittaustuloksia.

Esipuhe

Pro gradu -tutkielma on laadittu Jyväskylän yliopistossa epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla lehtori Rose Matilaisen ohjauksessa. Kirjalliseen osaan etsittiin materiaalia SciFinderin, Google Scholarin ja JYKDOKin avulla. Hakutermeinä käytettiin mm. ”interferences in ICP-OES”, ”predicting interferences in ICP-OES” ja ”method validation for ICP-OES”. Lisäksi hyödynnettiin käytetyillä hakutermeillä löydettyjen artikkeleiden viitteitä sekä Elsevierin tarjoamia samaan aiheeseen liittyviä artikkeleita.

Kokeellinen osa perustui Al-Ammarin ja Barnesin¹ tutkimukseen mittaustulosten korjaamisesta käyttämällä analyttin yhtä emissioviivaa sisäisenä standardina. Sen lisäksi tarkasteltiin korjausta sisäisen standardin avulla.

Haluan kiittää ohjaajaani lehtori Rose Matilaista ohjauksesta ja tuesta koko graduprosessin aikana. Lisäksi haluan kiittää perhettäni sekä ystäviäni kaikesta tuesta ja ymmärryksestä, kanssaopiskelijoita eritoten vertaistuesta sekä vielä erityismainintana Juha Julkusta Excelin salojen avaamisesta tiedonkäsittelyn nopeuttamiseksi.

Omistettu ukille.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	vii
KIRJALLINEN OSA.....	1
1. Johdanto	1
2. ICP-OES laitteisto	1
3. Taustahäiriöt ICP-OES:llä	1
3.1. Epäorgaaniset hapot	6
3.2. Helposti ionisoituvat alkuaineet	15
3.2.1. Kalsium ja natrium.....	16
3.3. Orgaaninen aines	21
3.3.1. Hapot	27
3.3.2. Liuottimet	27
3.4. Plasmaan liittyvät häiriöt	28
4. Häiriöherkät analyytit ja vaikeat näytetaustat	32
4.1. Harvinaiset maametallit.....	32
4.2. Kadmium	33
4.3. Kasvinäytteet	33
4.4. Lyijy	35
4.5. Viini	35
5. Taustahäiriön eliminoiminen	36
5.1. Analyytin eristys.....	37
5.2. Konsentroidi	38
5.3. Matrix matching.....	38
5.4. Laimennus.....	39

5.5. Matriisipuskurointi.....	39
5.6. Optimointi.....	40
5.6.1. Mittausaallonpituuden valinta	40
5.6.2. Robustit olosuhteet	40
5.7. Sisäinen standardi.....	41
5.7.1. Analyytin sisäinen standardointi	43
5.8. Standardin lisäys	45
6. Yhteenveto.....	46
KOKEELLINEN OSA.....	48
7. Johdanto	48
8. Materiaalit ja menetelmät.....	48
9. Liuosten valmistus	48
9.1. HNO ₃	49
9.2. HCl.....	49
9.3. Aqua Regia	50
9.4. H ₃ PO ₄	50
9.5. CaCl ₂	50
10. Käytetyt lyhenteet	50
11. Mittaukset.....	51
11.1. A (HNO ₃)	54
11.1.1. A-1.....	54
11.1.2. A-2.....	55
11.1.3. A 3	56
11.1.4. A 4	56
11.1.5. Semikvantitatiivinen	57
11.1.6. Johtopäätökset	58
11.2. B (HCl).....	58

11.2.1.	B 1	58
11.2.2.	B 2	59
11.2.3.	B 3	60
11.2.4.	B 4	60
11.2.5.	Semikvantitatiivinen	61
11.2.6.	Johtopäätökset	61
11.3.	C (Aqua Regia)	61
11.3.1.	C 1	62
11.3.2.	C 2	62
11.3.3.	C 3	63
11.3.4.	C 4	64
11.3.5.	Semikvantitatiivinen	64
11.3.6.	Johtopäätökset	65
11.4.	D (H_3PO_4)	65
11.4.1.	D 1	65
11.4.2.	D 2	66
11.4.3.	D 3	67
11.4.4.	D 4	67
11.4.5.	Semikvantitatiivinen	68
11.4.6.	Johtopäätökset	68
11.5.	E ($CaCl_2$)	68
11.5.1.	E 1	68
11.5.2.	E 2	69
11.5.3.	E 3	70
11.5.4.	E 4	71
11.5.5.	Semikvantitatiivinen	71
11.5.6.	Johtopäätökset	71

12. Tulosten tilastollinen tarkastelu	72
12.1. Näytteiden keskiarvo verrattuna todelliseen t-testien avulla	72
12.2. Parittaiset t-testit	75
12.3. Varianssianalyysit	76
13. Johtopäätökset	78
13.1. Suora mittaus	78
13.2. Sisäinen standardi	79
13.3. CAIS.....	79
13.4. Semikvantitatiivinen	79
13.5. Alumiinin mittausaallonpituus	80
14. Yhteenveto.....	81
15. Kirjallisuusluettelo	82
16. Liitteet	84

Käytetyt lyhenteet

CAIS: analyytin sisäinen standardointi (common analyte internal standardization)

E_{sum} : emissioviivan ionisaatio- ja virittymisenergian summa

EIE: helposti ionisoituvat alkuaineet (easily ionized elements)

ICP-OES: induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektrometri

REE: harvinaiset maametallit (rare earth elements)

RF: radiotaajuus (radio frequency)

TEE: kokonaisvirittymisenergia (total excitation energy)

W_{tot} : sumutinkammiosta lähtevän analyytin massa per aikayksikkö

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Kirjallisen osuuden tarkoituksena oli perehtyä induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektrometrin (ICP-OES) mittauksissa esiintyviin näytetaustan aiheuttamiin häiriöihin. Kirjallisuuskatsauksessa tarkasteltiin mistä erilaiset häiriöt johtuvat, miten ne voivat vaikuttaa mittaustulokseen ja miten häiriövaikutusten läsnäoloa voisi ennakoida. Tarkastelun kohteena oli myös se, minkälaisilla menetelmillä kyseisten häiriöiden vaikutuksia voitaisiin vähentää tai jopa kokonaan ehkäistä, jotta mittausten luotettavuutta ja tuloksia saataisiin parannettua.

2. ICP-OES laitteisto

ICP-OES -laitteisto koostuu näytteensyötöstä, sumutinkammioista, argonplasmaohdusta ja mittaustaitteistosta. Näytteensyöttö voidaan suorittaa joko manuaalisesti tai automaattisen näytteensyöttäjän kanssa esim. peristalttisen pumpun avulla. Letkuun imeytynyt näyte kulkeutuu sumutinkammioon, missä siitä muodostuu aerosoli, joka kulkeutuu kantokaasun mukana plasmaan. Plasman korkea lämpötila atomisoi ja ionisoi näytteen alkuaineet sekä virittää ne. Virittyneet alkuaineet emittoivat valoa alkuaineelle ominaisilla aallonpituuksilla, jotka saadaan eroteltua esim. monokromaattorin avulla ja mitattua intensiteetteinä, joista saadaan kalibraation avulla analyytin pitoisuusarvo kyseisessä näytteessä.

3. Taustahäiriöt ICP-OES:llä

Taustahäiriöt johtuvat analysoitavan näytteen ja kalibrointiin käytettävien standardien taustan välisistä pitoisuuseroista, jotka vääristävät mittaustuloksia.² Kalibrointiin käytettävät standardiliuokset ovat yleensä yksinkertaisia liuoksia, kun taas analysoitavat näytteet ovat usein huomattavasti monimutkaisempia seoksia.³ Näytetausta eli matriisi voi vaikuttaa monessa eri kohdassa mittauksen aikana. Taustan

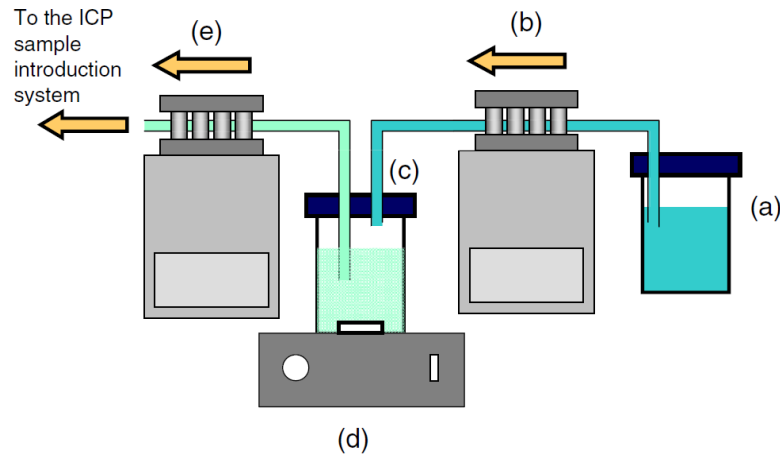
häiriötekijät voivat olla peräisin suoraan näytteestä itsestään tai analyysiä edeltävästä näytteenkäsittelystä.

Matriisivaikutus on laaja termi kuvaamaan muita kuin spektraalisia häiriöitä, jotka voivat ilmetä yleisimmin esiintyvistä alkuaineista ja reagenssien läsnä ollessa. Matriisivaikutus voi aiheuttaa joko analyyttsignaalin vahvistumista tai heikkenemistä. Vaikutusten alkuperä on vaikeasti todettavissa, sillä ne voivat tapahtua aerosolin muodostuksessa, kuljetuksessa ja suodatuksessa sekä atomisaatio-, virittymis- ja ionisaatioprosesseissa.⁴ Taustahäiriöitä koskevissa tutkimuksissa on yksiselitteisesti tullut esille, että taustahäiriöt ovat riippuvaisia laitteistosta ja sen käyttöolosuhteista, varsinkin tehosta ja kantokaasun nopeudesta, taustan sisältämistä merkittävimmistä alkuaineista ja niiden pitoisuuksista, sekä analyyttien kokonaisvirittymisenergiasta (TEE).⁵ Matalan toisen ionisaatiopotentiaalin (10 - 15 eV) omaavien alkuaineiden on havaittu olevan taipuvaisempia aiheuttamaan voimakasta taustahäiriötä, verrattuna korkean toisen ionisaatiopotentiaalin alkuaineisiin.⁶

Yleisimpiä näytematriiseja ovat epäorgaaniset hapot ja helposti ionisoituvat alkuaineet (EIE) sekä myös orgaaniset liuottimet. Niiden aiheuttamat häiriöt voidaan luokitella tapahtuvaksi joko näytteenäytössä (muutokset sumuttimen muodostamien pisaroiden eli primääriaerosolin tai plasmaan päätyvien pisaroiden eli tertiääriaerosolin kokojakaumassa) tai plasman sisällä. Pisarakokojakauma vaikuttaa myös sumutinkammista lähtevän analyytin sekä liuottimen määrään. Näytematriisin aineet voivat muuttaa plasman lämpöominaisuuksia sekä emittoivan aineen avaruudellista jakaumaa. Muutokset johtavat analyyttsignaalin poikkeavuuteen vesipohjaisiin liuoksiin verrattuna. Taustahäiriön vaikutuksen suuruus on riippuvainen häiriötekijöiden pitoisuuksista.⁷

EIE:t voivat joko pienentää tai suurentaa mittaussignaalia, kun taas epäorgaaninen happotausta pääosin vain pienentää sitä. Taustahäiriöiden vähentämiseksi on kehitetty useita tapoja mm. näytteen esikäsittely analyytin ja matriisin erotukseen, vaihtoehtoisia näytteenäytöjärjestelmiä (esim. multinebulisaatiojärjestelmiä), laitteen parametrien optimointia ja kalibrointimodaaliteetteja kuten taustan säätäminen näytettä vastaavaksi (matrix matching) ja standardin lisäys.⁸

Sekoitustankin (kuva1) avulla voidaan tutkia taustahäiriötä häiriötekijöiden pitoisuuden funktiona hyvinkin suurella pitoisuusalueella ja lyhyessä ajassa. Yli 50 matriisipitoisuutta oli mahdollista analysoida alle 7 minuutissa. Tällä menetelmällä voidaan helposti havaita häiriön vaikutus pienissäkin pitoisuuden muutoksissa.⁷



Kuva 1. Sekoitustankin koearrangementti. (a) Pitoisuudeltaan tunnettu matriisiliuos; (b) peristalttinen pumppu 1; (c) sekoitussäiliö magneettisauvalla; (d) magneettisekoittaja; (e) peristalttinen pumppu 2.⁷

Sekoitustankilla mittaamalla, olettaen virheeksi 5 %, Paredes *et al.*⁷ havaitsivat, että etanoli ja EIE:t aiheuttivat pienemmässä taustapitoisuudessa suhteellisen intensiteetin I_{rel} -arvon muutoksen 0,95:een kuin etikkahappo ja epäorgaaniset hapot. Sekoitustankin avulla he saivat todettua, että epäorgaaninen matriisi aiheuttaa pitoisuuden kasvaessa tertiääriaerosolien muuttumisen hienojakoisemmiksi. Kun matriisien pitoisuudet muunnettiin molaariseen muotoon ja sen lisäksi kompensoitiin ionivaraus, huomattiin tertiääriaerosoleihin kohdistuvan taustahäiriön olevan samankaltaista niinkin erilaisilla matriiseilla kuin typpi- ja rikkihapolla, kalsiumilla sekä natriumilla. Tämän perusteella pisaroiden jakautumisen, eli fission mekanismi aiheuttaisi aerosolin ominaisuuksissa tapahtuvat muutokset ja samalla muutokset analyytin plasmaan kulkeutuvassa määrässä. Lisätodistetta pisaroiden fission osallisuudesta antoi se, että tertiääriaerosolin olosuhteiden muutoksiin tarvittava pitoisuus oli paljon korkeampi orgaanisella matriisilla, jolla on matala kokonaisvaraus, kuin epäorgaanisilla hapoilla, joilla puolestaan on korkeat ionivahvuudet.

Matriisivaikutukset vakavuutta (ja tarvetta korjaaville toimenpiteille) arvioidaan sen perusteella, kuinka paljon taustan häiriötekijät vaikuttavat aerosolin muodostukseen sekä sen kuljetukseen ja plasmaolosuhteisiin. Näytetyypin lisäksi haluttu tuloksen oikeellisuus ja toistotarkkuus vaikuttavat taustahäiriötä minimoivan toimintasuunnitelman valintaan.⁹

Tarkkaa analyysia varten aerosolin muodostus, kuljetus sekä plasman olosuhteet tulisivat olla samanlaisia niin standardeja kuin näytettä analysoitaessa. Plasman virittymisolosuhteita ja näytteen kuljetusta tarkkailemalla voidaan havaita mahdollisia analyysivirheitä. Jos nämä olosuhteet saadaan pidettyä vakioina näytetyypistä huolimatta, taustahäiriö voidaan eliminoida.⁹

Ei-spektroskopiset taustahäiriöt liittyvät muutoksiin, jotka tapahtuvat aerosolin ominaisuuksissa, kuljetuksessa plasmaan ja/tai plasman viritysolosuhteissa. On myös huomioitavaa, että tietyissä kokeellisissa olosuhteissa pneumaattisesti muodostetun aerosolin ominaisuudet ovat riippuvaisia liuoksen fysikaalisista ominaisuuksista, lähinnä pintajännityksestä. Primääriaerosolin muodostuttua, sen ominaisuudet muuttuvat matkalla plasmaan kuljetusilmiön vaikutuksesta. Tietyllä primäärisellä pisarakokojakaumalla näiden ilmiöiden vaikutus riippuu pääosin liuoksen volatiliteetista ja tiheydestä. Korkea volatiliteetti lisää liuoksen haihtumista ja vähentää pisaroiden pinta-alaa sekä siten aerosolin kokoa, kun taas korkea tiheys lisää aerosolin hävikkiä näytteenäytössä.¹⁰

Taustahäiriöt ovat mittausvaiheen yleisin ja pääsääntöisesti suurin epätarkkuuden lähde, minkä vuoksi niiden tutkiminen ja tunteminen on oleellinen osa tarkkojen ja globaalisti vertailukelpoisten tulosten saamiseksi. Vaikka taustahäiriöiden eliminoimiseksi on kehitetty useita menetelmiä, häiriöistä aiheutuvien epävarmuuksien arviointi on jäänyt suhteellisen vähälle huomiolle.³

Taustan häiritsevistä alkuaineista voidaan yrittää päästä eroon analyytin eristyksellä tai minimoimalla esiintyviä virheitä erilaisilla kalibrointi- ja käsittelymenetelmillä. On hyvä erottaa tuloksissa esiintyvät virheet (a) näytteenkäsittelyssä häviävän analyytin, mikä voidaan todeta saantokokeilla ja (b) mittausvaiheessa tapahtuvan signaalin muutoksen

eli häiriövaikutuksen välillä, jotka molemmat ovat useimmiten riippuvaisia näytteen matriisista. Matriisivaikutus aiheuttaa ongelmia, kun se vaikuttaa näytteen saantoon tai kalibrointiin.³

Taustahäiriö on todennäköisemmin vakavampaa, kun analyytin pitoisuuksia määritetään ilman minkäänlaista erotusta. Erottelumenetelmät, kuten kromatografia tai elektroforeesi, eivät kuitenkaan itsessään ole immuuneja taustasta johtuville häiriöille. Taustahäiriöiden tunnistus ja karakterisointi tulisi olla olennaisena osana menetelmän validointia mitattaessa suppeaakin näytetyypivalikoimaa.³

Häiriöiden korjaamisen pitäisi pienentää mittauksen epävarmuutta, mutta käytetyt menetelmät kuitenkin usein pienentävät tulosten toistotarkkuutta, esimerkiksi mittauksen varianssin kasvaessa kemiallisten ja operatiivisten vaiheiden lisääntyessä. Tämä ristiriita voidaan ratkaista ymmärtämällä, että taustakorjaamattomaan tulokseen liityvä todellinen epävarmuus koostuu sekä tulosten epätäydellisestä koratusta virheestä että mittauksen toistotarkkuudesta. Taustahäiriön ollessa hyvin pieni, turhat korjausmenetelmät saattavat vain kasvattaa kokonaisepävarmuutta.³

Matriisivaikutuksen jäännöksen arvioinnin menetelmät voidaan jakaa kolmeen laajaan kategoriaan: systemaattiset menetelmät, satunnaisvaihtelu ja "worst case" -arviointi. Tulosten epävarmuuteen ja luotettavuuteen vaikuttavat useat seikat. Luotettava referenssimateriaali vaaditaan analysoitujen tulosten arviointiin. Matriisivaikutus voi olla riippuvainen myös analyytin pitoisuudesta eivätkä analyysit eri materiaalien välillä välttämättä ole keskenään vertailukelpoisia. Korjaamaton tai myös väärin korjattu taustahäiriö vääristää tuloksia.³

Vaikka muut (korkeamman ionisaatiopotentiaalin) alkuaineet eivät aiheuta yhtä suuria taustahäiriöitä kuin EIE:t, aiheuttavat ne silti myös huomattavia häiriöitä signaalissa. Tosin niiden pitoisuuksien tulisi ylittää $0,05 \text{ mol l}^{-1}$, jotta vaikutukset olisivat merkittäviä. Molemmat aineryhmät aiheuttavat häiriötä lähes kaikissa analyysin vaiheissa näytteesyötöstä emissiosignaaliin. Sumutinkammioista poistuvan aerosolin tilavuus muuttuu ionisen matriisin läsnä ollessa. Koska vastaavaa muutosta ei tapahdu ionittomalla taustalla, varauksiin liittyvät prosessit olisivat vastuussa näistä em.

muutoksista. Eri vaiheissa tapahtuvien häiriöiden tunnistamiseen käytettäviä parametrejä ovat mm. emissiointensiiteetti, plasman virittymislämpötila, ionitiheys ja kaasun lämpötila.¹¹

3.1. Epäorgaaniset hapot

Epäorgaaniset hapot ovat hyvin yleisiä näytetaustoja. Niitä käytetään usein jossain vaiheessa näytteenkäsittelyä mm. analyytin uutossa ja näytteen stabiloinnissa. Yleensä epäorgaaniset hapot aiheuttavat emissiosignaalin heikkenemistä.¹² Happojen vaikutukset jaetaan yleensä kahteen kategoriaan: näytteensyötössä tai plasmassa tapahtuviin muutoksiin.^{6, 12-14} Näytteensyötössä tapahtuvat muutokset ovat tilanteesta riippuen helpommin korjattavissa erilaisten kalibrointitekniikoiden (matrix matching, sisäinen standardi, standardin lisäys) tai jopa analyytin eristyksen avulla, kun taas plasmassa tapahtuvat muutokset ovat yleensä ennalta-arvaamattomia.¹³ Taustan happo ja sen konsentraatio vaikuttavat aerosolin pisaroiden kokojakaumaan ja kuljetusnopeuteen näytteen syötön tyypistä huolimatta.⁹

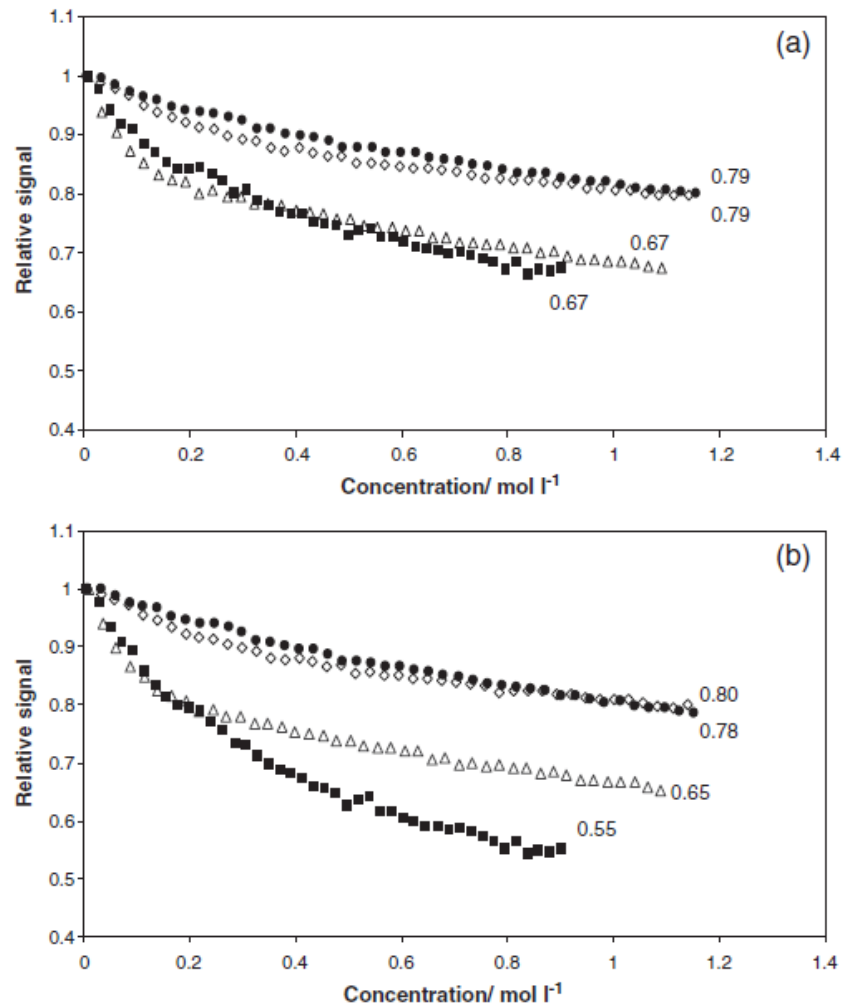
Aguirre *et. al.*⁸ havaitsivat, että epäorgaanisen happopitoisuuden väkevöityessä, saantoprosentti putosi happojen aiheuttaman matriisivaikutuksen heikentäessä signaalia. Typpi- ja vetykloridihapolla häiriötä alettiin havaita 10 % (w/w) väkevyydestä ja rikkihapolla jo 1 % (w/w) väkevyydestä alkaen. Nämä erot johtuvat pääosin nebulisaatio- ja aerosolinkuljetusprosesseissa tapahtuvista muutoksista, jotka ovat peräisin happojen vaihtelevista fysikaalisista ominaisuuksista kuten pintajännityksensä, tiheydestä, viskositeetista ja volatilitetistä. Happojen aiheuttamat häiriöt saatiin eliminoidua standardinlisäysmenetelmällä. On-line standardinlisäys on tutkijoiden mukaan korjausmenetelmänä vähemmän työläs, nopeampi ja vähintäänkin yhtä hyvä kuin matrix matching.⁸

Epäorgaanisten happojen vaikutus aerosolin ominaisuuksiin perustuu pisaroiden fission. Ne pienentävät signaalin intensiteettiä ja heikentävät plasman lämpöominaisuuksia. Hapoista johtuva signaalin alentuminen on peräisin liuoksen kasvaneen tiheyden aiheuttamasta analyytin matalammasta kuljetusnopeudesta. Mitä

korkeampi on näytteen typpihappopitoisuus, sitä pienempi aerosolinestemassa kuljetetaan plasmaan.⁷

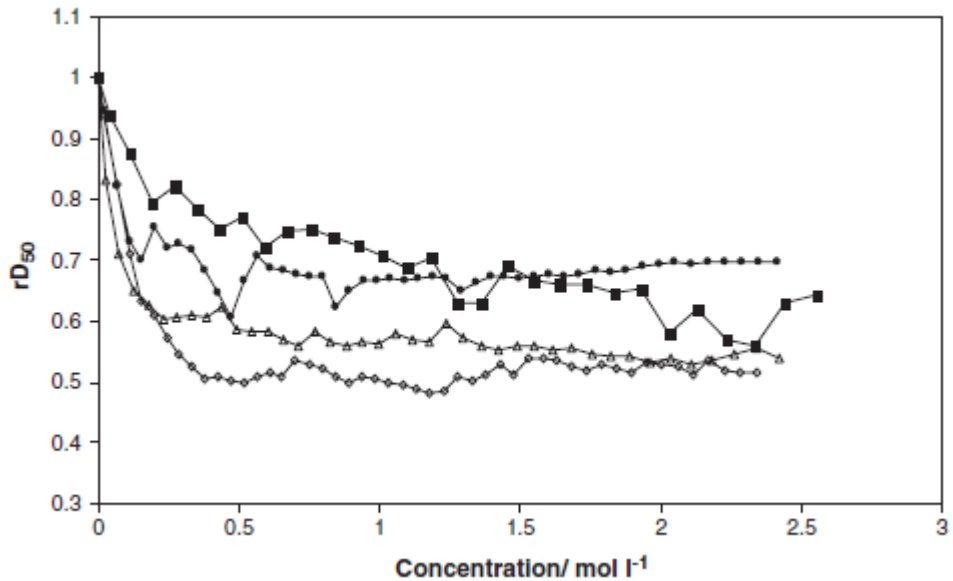
Matalissa pitoisuuksissa hapoilla huomattiin erilaisia taipumuksia. Alle 1 % v/v pitoisuuksissa vetykloridihappo aiheutti emissiosignaalin vahvistumista perkloorihapon puolestaan laskiessa sitä, kun taas typpihapolla ei havaittu mitään huomattavaa vaikutusta. Näiden havaintojen syyksi esitettiin pisaroiden analyyttipitoisuuksien muutosta eri happojen välillä.⁷

Happopitoisuuden kasvaessa sekä atomi- että ioniviivojen signaalit heikkenevät. Pelkkä typpihappo tai vetykloridihappo alentaa signaalia huomattavasti vähemmän kuin pelkkä rikkihappo tai näiden kolmen hapon seos, kuten kuvassa 2 on havainnollistettu. Tilastollisesti merkittävä (5 %) muutos on havaittavissa typpihapolla 0,11; vetykloridihapolla 0,17; rikkihapolla 0,03 ja näiden happojen ollessa seoksessa 0,04 mol l⁻¹ pitoisuuksissa. Jyrkin muutos suhteellisissa signaaleissa on havaittavissa pitoisuusvälillä 0 - 0,2 mol l⁻¹. Emissiosignaalin alentumisen todettiin johtuvan analyytin kuljetusnopeuden pienenemisestä happopitoisuuksien kasvaessa, koska sumutinkammiossa tapahtuvat prosessit muuttuvat.⁷



Kuva 2. Suhteellinen signaali happokonsentraation funktiona sekoitustankin avulla eri aallonpituuksilla: (a) Mn II, 257,610 nm (b) Al I, 396,192 nm. (●) Vetykloridihappo; (◇) typpihappo; (△) rikkihappo; (■) happojen sekoitus.⁷

Tutkittaessa tertiääriaerosolin koon muutosta happomatriisin pitoisuuden funktiona, havaittiin pisaroiden suhteellisen kokojakauman pienenevän jo matalissa pitoisuuksissa, mikä on havainnollistettu kuvassa 3. Tähän muutokseen on yritetty hakea selitystä mm. liuottimen haihtumisesta, liuoksen tiheydestä ja pisaroiden fissionprosesseista. Pisaroiden koon pieneminen tapahtui jyrkimmin alhaisissa taustapitoisuuksissa ja pitoisuutta edelleen kasvatettaessa ei enää havaittu yhtä merkittäviä muutoksia. Tämä vahvistaa käsityksen siitä, että epäorgaaniset hapot vaikuttavat aerosolin kuljetusmekanismeihin.⁷



Kuva 3. Tertiääriaerosolien pisarakokojakauman suhteellinen mediaani (rD_{50}) happokonsentraation funktiona sekoitustankilla. (●) Vetykloridihappo; (◊) typpihappo; (Δ) rikkihappo; (■) happojen sekoitus.⁷

Typpihapolla pisaroiden kokojakauman puolittuminen tapahtui jo $0,38 \text{ mol l}^{-1}$ pitoisuudessa, eikä liuottimen haihtumisnopeuden tai tiheyden muutokset riitä näin pienessä pitoisuudessa selittämään pisaroiden koossa tapahtuvaa muutosta. Hienojakoisten pisaroiden muodostuminen voisi siis olla peräisin pisaroiden fissiosta, kun pisarahalkaisija pienenee kriittiseen arvoon (esim. lähelle $4 \mu\text{m}$) liuottimen haihtuessa. Happopitoisuuden ollessa tarpeeksi korkea aiheuttaakseen viivettä liuottimen haihtumisessa, havaittiin fissionaajuuden pienenevän ja rD_{50} -arvon tasautuvan. Tämä on varsin hyvä selitys, kun otetaan huomioon vakaaseen rD_{50} -arvoon tarvittava happopitoisuus. Typpi-, vetykloridi- ja rikkihapon pitoisuuksiksi, joissa rD_{50} -arvo vakioitui, saatiin $0,38$; $0,40$ ja $0,23 \text{ mol l}^{-1}$. Näiden pitoisuusarvojen ja hapon höyrynpaineiden välillä havaittiin selvä korrelaatio. Mitä matalampi hapon höyrynpaine, sitä pienempi pitoisuus tarvitaan rD_{50} -arvon vakioitumiseen.⁷

Erilaisilla happomatriiseilla oli käytännössä samanlaiset vaikutukset, kun varausten määrä otettiin huomioon, mikä indikoi pisaroiden fissionprosessien vaikuttavan tertiääriaerosolin eroavaisuuksiin. Muut ilmiöt, kuten liuosten erilaiset haihtuvuudet tai muutokset liuostiheydessä, voidaan jättää huomioimatta matalissa matriisipitoisuuksissa. Vetykloridihapon tapaus oli jokseenkin erikoinen, nimittäin sillä on korkein höyrynpaine tutkimuksessa käytetyistä hapoista. Sen seurauksena

vetykloridihapon todellinen pitoisuus aerosolipisaroissa oli todennäköisesti matalampi kuin typpi- ja rikkihapolla, minkä vuoksi varausten vaikutus ei vetykloridihapolla ollut yhtä selvä muihin happoihin verrattuna.⁷

Grotti *et al.*⁶ määrittivät regressiomalleja, joiden avulla voitaisiin tietyllä todennäköisyydellä arvioida taustan happopitoisuus, jonka alle jäätessä voitaisiin vielä käyttää vesipohjaista kalibrointia ilman huomattavaa vaikutusta tulosten oikeellisuudessa. He saivat määritettyä kertoimia eri emissioviivoille ja tutkituille matriiseille. Kertoimien absoluuttiset arvot ovat koeolosuhteista riippuvaisia. Näitä empiirisiä malleja voidaan kuitenkin käyttää useisiin tarkoituksiin, ne esimerkiksi mahdollistavat häiriövaikutuksen ja happokonsentraation välisen riippuvuuden luotettavan arvioinnin, sillä ne perustuvat n. viiteenkymmeneen taustapitoisuusarvoon. Happovaikutus on riippuvainen käytetystä analyysiaallonpituudesta, joten sen valinta on tärkeää myös robusteissa olosuhteissa, eli kun emissiosignaalin vaihtelu pysyy mahdollisimman pienenä vaikka tausta muuttuisikin.⁶ Vähentääkseen happovaikutuksen aiheuttamia muutoksia, tulisi käyttää korkeaa RF-tehoa ja matalaa kaasuvirtausta (Q_q).¹²

Happojen yhteisvaikutukset ovat yleensä monimutkaisempia kuin niiden yksittäisvaikutusten summa. Olennaiset vuorovaikutukset olivat vetykloridihapon ja typpihapon seoksella sekä molempien happojen seoksilla rikkihapon kanssa. Näiden happojen välillä tapahtuvien vuorovaikutusten vuoksi analyysisignaali laskee odotettua enemmän. Vuorovaikutuksen laajuus riippuu esiintyvän häiriön luonteesta. Liuoksen viskositeetin muutokseen liittyvillä fyysisillä vuorovaikutuksilla havaittiin selvää happovaikutuksen vaimenemista, kun toista happoa oli taustassa läsnä korkeana pitoisuutena. Puolestaan plasman viritysominaisuuksien muutoksiin liittyvillä vuorovaikutuksilla havaittiin happojen yhteisvaikutuksen olevan suurempi kuin yksittäisten happojen vaikutusten summa.¹⁴

Vetykloridi- ja typpihapolla ei ollut huomattavaa vaikutusta liuoksen kuljetusnopeuteen, kun taas rikki- ja perkloorihapolla sekä happojen seoksilla oli kuljetusnopeutta alentava vaikutus. Rikkihapon ja sen seosten aiheuttama vaikutus voidaan yhdistää liuoksen tiheyden ja viskositeetin kasvun aiheuttamaan hävikkiin ja

karkeamman primääriaerosolin muodostumisen aiheuttamaan haihtumisprosessien vähenemiseen. Yhden hapon läsnäolo vaimentaa toisen hapon aiheuttamaa fysikaalista vaikutusta analyysin kuljetustehokkuuteen. Yhteisvaikutus virityslämpötilaan ja elektronitiheyteen ei ole lineaarinen, vaan suurempi kuin yksittäisten happojen aiheuttamien vaikutusten summa.¹⁴

Happohäiriön voimakkuus riippuu emissioviivojen energiasta, aiheuttaen suurempaa häiriötä ioniviivoilla, ja häiriön on havaittu olevan riippuvainen plasman opeointiolosuhteista. Joissain tapauksissa virityslämpötilassa ei havaittu muutoksia hapon pitoisuuden funktiona elektronitiheyden pienentyessä. Ioniviivojen signaalien huomattavan pienenemisen todettiin johtuvan plasman viritysolosuhteiden muutoksista.¹⁵

Vedyn lisäämisen sumuttimen kautta on havaittu nostavan virityslämpötilaa sekä elektronitiheyttä pääosin vedyn argonia suuremman termisen johtokyvyn vuoksi. Vedyn käyttäminen sumutinkammion ulostulossa lisättävänä suojakaasuna aiheuttaa huomattavaa kasvua plasman elektronitiheydessä, mutta ei vaikuta sen virityslämpötilaan. Tällä pystyttäisiin kompensoimaan happotaustan aiheuttamaa laskua elektronitiheydessä.¹⁵

Käyttämällä vetyä suojakaasuna Murillo *et al.*¹⁵ saivat vanadiinin ioniviivojen emission pienenemisen jopa puolitettua vetykloridihappopitoisuuden suuretessa. Vastaavanlainen vaikutus havaittiin myös typpihappotaustalla. Atomiviivojen (energiasumma < 7,5 eV) emission pienentymiseen vedyllä ei ollut huomattavaa vaikutusta, kun taas ioniviivoilla 9 - 13 eV korjaava vaikutus oli huomattavin. Pieni määrä vetyä suojakaasussa kompensoi ioniviivojen signaalien pienenemistä happotaustan vaikutuksesta. Havaintojen perusteella happohäiriön todettiin olevan riippuvainen plasman elektronitiheydestä. Elektronitiheyden ollessa alle $75 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ häiriön vaikutus oli huomattavasti suurempi, kun taas sen yläpuolella havaittu happovaikutus jäi alle 10 %.

Hapoilla on tiettyjä vedestä poikkeavia fysikaalisia ominaisuuksia esim. hapon läsnä ollessa liuoksen tiheys ja viskositeetti yleensä kasvavat. Atomispektroskopian kannalta

oleellisimpina ovat muutokset viskositeetissä ja pintajännityksessä, jotka vaikuttavat liuoksen imussa ja sumuttumisessa, sekä tiheyden ja volatilitiitin muutokset, jotka puolestaan vaikuttavat aerosolin kuljetukseen sumutinkammion läpi. Liuoksen viskositeetin kasvaessa liuoksen virtausnopeus pienenee, mikä voisi selittää emissiointensiteetin laskun useiden eri epäorgaanisten happojen läsnäollessa. Happotaustan vaikutukset ovat myös riippuvaisia näytteensyötöstä ja kaasuvirtauksesta. Suurimmalla osalla hapoista pintajännityksen muutos on pieni verrattuna viskositeettiin ja tiheyteen. Liuoksen pintajännityksellä on suurin vaikutus primääriaerosolien ominaisuuksiin. Rikkihappotausta aiheuttaa karkeamman aerosolin muodostumista, mikä vähentää sumutinkammiossa tapahtuvia haihtumisprosesseja sekä suurentaa liuoksen tiheyttä.¹²

Happotaustaisen ja vesipohjaisen liuoksen välisen näytteensyöttönopeuden suhteen on havaittu olevan sama kuin vastaavien liuosten emissiosignaalien suhde. Signaalin normalisointi liuoksen näytteensyöttönopeuden avulla toimi hyvänä korjauksena fosforihapolle, mutta ei kuitenkaan rikkihapolle. Happovaikutus pieneni käytettäessä pumppua, esim. injektio-pumpun avulla vetykloridihapon taustavaikutukset lievenivät. Korkean viskositeetin nesteillä peristalttinen pumppu ei onnistu eliminoimaan häiriötä kokonaan, mutta auttaa niiden vähentämisessä.¹²

Todolí ja Mermet¹² listasivat useita eri parametrejä (taulukko 1), joiden avulla olisi mahdollista arvioida happotaustasta aiheutuvaa häiriötä. Näiden parametrien avulla voidaan tunnistaa happotaustan vaikutuskohdat, mikä on oleellista valittaessa sopivaa menetelmää happovaikutuksen pienentämiseksi.

Taulukko 1. Happovaikutuksen arviointiin käytettäviä parametrejä ja niiden määrittäjiä.¹²

Parameter	Definition and identification
Liquid uptake rate, Q_l (ml min ⁻¹) Sauter mean diameter, $D_{3,2}$ (μm)	Indicates whether the presence of acid influences the amount of solution that is being nebulized. Corresponds to the surface mean diameter, $d_{sm} = (\sum nd^3 / (\sum nd^2))$ (d corresponds to the diameter of an individual droplet) and, when measuring primary aerosols (at the exit of the nebulizer), the contribution of the acid presence to the nebulization process can be evaluated. Another application of this parameter is to determine whether the acid has changed the aerosol transport and filtering in the spray chamber. In this case aerosols leaving the spray chamber are measured. This parameter is given by $d_{mm} = (\sum nd^4 / (\sum nd^3))$, and can be used, as the $D_{3,2}$, in order to evaluate the influence of the acid on the aerosol drop size. It has the advantage against the former that it represents the mean of the distribution based on a property directly related with the emission signal, i.e. the aerosol mass or volume. This indicates that 50% of the liquid aerosol volume is contained below this diameter. Its usefulness lies in the fact that it gives the central trend of the drop size distribution. The D_{50} is used to study the changes in the aerosol drop diameters.
Mass or volume mean diameter, $D_{4,3}$ or mass median equivalent diameters, MMED (μm)	Is referred to as the aerosol liquid volume percentage that is present in form of droplets of diameter lower than 1.2 μm. The acid effects on the finest aerosol fraction are evaluated when considering this parameter.
Median of the volume drop size distribution, D_{50} (μm)	Is the percentage of the aerosol measurement volume that is occupied by liquid droplets. The measurement of this parameter at the exit of the spray chamber could be a relative indication of the influence of acids on the solution transported through it.
Volume percentage in droplets below 1.2 μm, $V_{1,2}$ (%)	Defined as the total volume of droplets passing a cross-sectional area in a given direction per unit of time. Also gives indication of the mass transport rate and it helps to detect the changes in the transport of the aerosol along the spray chamber induced by acids. This variable is a direct reading of the solvent (liquid and vapour) that is introduced in the plasma base (or flame) per unit of time. The acid phenomena occurring inside the spray chamber are mainly characterized by using this and the next parameter.
Volume concentration, VC (%)	Directly indicates the mass of analyte leaving the spray chamber per unit of time.
Volume flux of droplets (cm ³ s ⁻¹ cm ⁻²)	This parameter can help us to evaluate the acid effect on the plasma excitation capability. A reduction in this parameter indicates that the plasma state is deviating from the LTE.
Total mass solvent transport rate, S_{tot} (mg min ⁻¹ or μg s ⁻¹)	Also indicates the deterioration or enhancement of the plasma thermal properties when dealing with acids.
Total mass analyte transport rate W_{tot} (normally μg s ⁻¹ or μg min ⁻¹) MgII/MgI net intensity ratio	
Excitation temperature, T_{exc} (K)	

Hapot laskevat analyytin kuljetusnopeutta pienentäen signaalin muodostukseen käytettävän analyytin määrää aikayksikköä kohden. Vapaalla aspiraatio- eli sumutusmoodilla sumutinkammiosta lähtevän analyytin massa per aikayksikkö (W_{tot}) laski enemmän kuin liuoksen kontrolloidulla aspiraatiolla. W_{tot} -arvon pieneminen on riippuvainen kaasun virtausnopeudesta ja käytetyn sumutinkammion mallista. Aiemmassa tutkimuksessa oli havaittu, että mitä matalampi kaasun virtausnopeus, sitä suurempi W_{tot} -arvon lasku happotaustaisella liuoksella oli verrattuna vesiliuokseen. Typpi-, vetykloridi- ja perkloorihapoilla W_{tot} -arvon pieneminen oli huomattavaa vain korkeissa pitoisuuksissa (30 % w/w), kun taas rikki- ja fosforihapoilla muutos oli havaittavissa selvästi matalammassa jo 5 % (w/w) pitoisuudessa. Fosforihappo ei

vaikuttanut kalsiumin emissiosignaaliin alle 5 % pitoisuudessa, jonka ylittyessä signaalin pieneneminen johtuu häiriöistä aerosolin kuljetuksessa. Mitä pienempi aerosolin pisarakoko, sitä suurempi on taustan happovaikutus. Elektrostaattiset vaikutukset eivät olleet vastuussa typpihappotaustasta havaittuihin häiriöihin, mutta aerosolin ioninen uudelleenjakautuminen laski analyyttipitoisuutta hienojakoisemmissa aerosolipisaroissa.¹²

2,5 kW radiotaajuus (RF) teholla ja 0,7 - 0,9 l min⁻¹ kaasuvirtauksella mitattuna typpihappo aiheutti 400 K laskun virityslämpötilassa happopitoisuuden noustessa 7,2 mol l⁻¹, kun taas vetykloridihapolla ei havaittu merkittäviä muutoksia virityslämpötilassa. Muutamissa tutkimuksissa oli päätelty, että happovaikutus johtuu analyytin kuljetuksen vähenemisestä robusteissa olosuhteissa. Ei-robustisissa olosuhteissa happovaikutus johtuisi enemmänkin plasman viritysolosuhteiden heikkenemisestä. Heikompaan plasmaan johtavissa olosuhteissa hapon aiheuttama häiriö oli riippuvainen mittaukseen käytetystä spektriviivasta: mitä suurempi emissioviivan ionisoitumis- ja virittymisenergian summa (E_{sum}), sitä vahvempi happovaikutus.¹²

Atomi/ionin -suhteen käyttäytymistä happokonsentraation mukaan oli tutkittu eri alkuaineilla. Mg, Mn ja Zn tapauksissa kyseiset suhteet laskivat happokonsentraation mukana, kun taas kalsiumilla suhde nousi huomattavasti 1 mol l⁻¹ asti typpi-, perkloori- ja rikkihappotaustoissa. Syyksi kalsiumilla havaittuun käytökseen oli väitetty laskua elektronitiheydessä, mikä lisäsi ionien ja laski atomien lukumäärää. Kolmella muulla alkuaineella (Mg, Mn ja Zn) oli havaittu, että korkean ionisaatiopotentiaalın alkuaineilla elektronitiheyden lasku oli merkityksetöntä ja muutokset virityslämpötilassa vaikuttivat näihin atomi/ionin -suhteisiin. Vesitaustaan verrattuna atomi- ja ioniviivojen emissiointensiteettien suhteet typpihapossa laskivat lineaarisesti virityspotentiaalın kasvaessa. Kun intensiteettien suhteet esitettiin virityspotentiaalın funktiona, saadun suoran kulmakerroin laski typpihapon pitoisuuden noustessa 1 mol l⁻¹, mikä tarkoitti sitä, että myös plasman virityslämpötila laski. Suuremmat pitoisuudet eivät enää aiheuttaneet muutosta kulmakertoimessa. Happopitoisuuden kasvaessa virityslämpötilan laskua havaittiin myös vetykloridi- ja rikkihappotaustoissa. Nämä havainnot johtivat ehdotukseen

kahdesta eri vaikutusmekanismista. Virittymislämpötilan laskeminen selittäisi signaalin heikkenemisen matalissa happopitoisuuksissa, kun taas aspiraationopeuden aleneminen olisi tärkeämpää korkeissa happopitoisuuksissa.¹²

Happopitoisuuden kasvaessa signaalin pieneneminen ei ollut yhtä huomattavaa robustisissa olosuhteissa kuin ei-robustisissa. Robustisissa olosuhteissa happohäiriö oli kutakuinkin samansuuruista käytetyillä atomi- ja ioniemissioviivoilla, eikä elektronitiheys tai virittymislämpötila eronneet vesitaustaisesta liuoksesta.¹²

Joillakin epäorgaanisilla hapoilla emissiosignaalin alenemista ei havaita ollenkaan ja joillakin signaaleilla taas on raportoitu vahvistumista happotaustan vaikutuksesta. Esimerkiksi osmiumilla 9 mol l^{-1} typpihappotausta aiheuttaa signaalin vahvistumista ja ruteniumilla vahvistumista puolestaan aiheuttaa perjodihappo. Näissä kahdessa tapauksessa signaalin vahvistuminen johtuu analyytin hapettumisesta helposti haihtuviksi OsO_4 ja RuO_4 yhdisteiksi, jotka kulkeutuvat plasmaan ja atomisoituvat siellä tehokkaammin. Helposti haihtuvien ja plasmaan kulkeutuvien kaasumaisten yhdisteiden muodostaminen myös eristää analyytin suurimmasta osasta matriisia.¹²

Hapot voidaan jakaa kahteen ryhmään sen mukaan, vaikuttavatko ne fysikaalisiin aerosolinmuodostusprosesseihin. Happoihin, jotka eivät vaikuta fysikaalisiin prosesseihin, kuuluu mm. typpi-, vetykloridi- ja perkloorihappo, joista jälkimmäisin alentaa signaalia voimakkaimmin. Fysikaalisiin prosesseihin vaikuttavat epäorgaaniset hapot, kuten rikki- ja fosforihappo, heikentävät nebulisaatiota ja aiheuttavat karkeamman primääriaerosolin muodostumista. Rikki- ja fosforihappo aiheuttavat häiriöitä kaikissa spektroskopisen analyysin vaiheissa.¹²

3.2. Helposti ionisoituvat alkuaineet

EIE:isiin kuuluvat alkali- ja maa-alkalimetallit, joista yleisimpiä ovat $\text{Ca}^{7,16}$, $\text{K}^{10,16}$, Mg^{16} ja $\text{Na}^{7,17}$. EIE:t ovat läsnä luonnon näytteissä vaihtelevasti ja ennalta-arvaamattomasti, joten niiden koostumukset voivat erota kalibrintistandardeista huomattavasti vaikeuttaen kalibrintiliuosten taustan säädön todenmukaisuutta. Plasman

viritystehokkuus mitattavan alkuaineen kohdalla voi laskea EIE:iden ionisoituessa ja virittyessä ensin, kuluttaen osan plasman energiasta. Matriisivaikutusta saadaan pienennettyä parantamalla olosuhteiden robustisuutta, mutta se ei kuitenkaan poista matala- ja korkeaenergistien spektriviivojen intensiteettien vaimenemista. Robusteilla olosuhteilla ja sisäisen standardin avulla on saatu kompensoitua EIE:ista aiheutuvia häiriöitä osittain huomattavastikin, mutta kattavampaa parannusta varten tarvitaan useita sisäisiä standardeja. Häiriöiden kompensointi havaittiin olevan tehottomampia aksiaalisella kuin radiaalisella mittaumenetelmällä.¹⁷

Sekä ioni- että atomiviivojen signaalit pienenevät matriisin pitoisuuden kasvaessa, jos käytössä ei ole robustiset olosuhteet. Tällöin plasman lämpöominaisuudet pääsevät muuttumaan, mikä aiheuttaa signaalimuutokset. Esim. natriumin pitoisuuden vaikutus signaaliin on riippuvainen mitattavasta aallonpituudesta.⁷

Paredes *et al.*⁷ totesivat pisaroiden fission olevan aerosolin ominaisuuksiin vaikuttava mekanismi. EIE-pitoisuuden kasvaessa pienten pisaroiden suhteellinen osuus kasvaa.⁷ Tämä johtuu liuottimen haihtumisesta sumutinkammiossa ja pisaroiden Coulomb-fissiosta, jossa erittäin varautunut ja epävakaa primäärinen pisara muodostaa suuren määrän huomattavasti pienempiä sekundaarisia pisaroita.¹⁸

3.2.1. Kalsium ja natrium

Kalsium ja natrium usein pienentävät signaalia 5 - 30 %, kalsiumin aiheuttaessa suurempaa häiriötä. Natriumin aiheuttamat häiriöt ovat energiariippuvaisia aksiaalisella mittaumenetelmällä, kun taas radiaalisella ne ovat enemmän yhtenäisiä varsinkin energian keskialueilla. Robusteissa olosuhteissa havaittava häiriö johtuu pääosin natriumin vaikutuksesta aerosolin muodostumiseen. Signaalin heikkeneminen liittyy liuottimen kuljetusnopeuden pienemiseen, joka puolestaan johtui tertiääriaerosolin pienemmästä pisarakoosta. Natriumin aiheuttamien häiriöiden todettiin olevan pääosin peräisin aerosolin muodostuksesta ja kuljetuksesta, eikä plasmasta.¹⁷

Natrium aiheuttaa tertiäriaerosolin keskikoon kasvua ja suurentaa sumutinkammiosta poistuvan aerosolin tilavuuspitoisuutta, tämä havaittiin viidellä eri aerosolinmuodostusmekanismeihin perustuvalla sumuttimella.¹¹ Tehon suurentamisella (1,2 -> 1,5 kW) ei ollut juuri vaikutusta natriumin aiheuttamiin häiriöihin, kun taas kalsiumin aiheuttamiin häiriöihin sillä oli huomattava pienentävä vaikutus. Radiaalisella mittausmenetelmällä saadaan pääsääntöisesti suurempia saantoja, kuin aksiaalisella menetelmällä.¹⁷

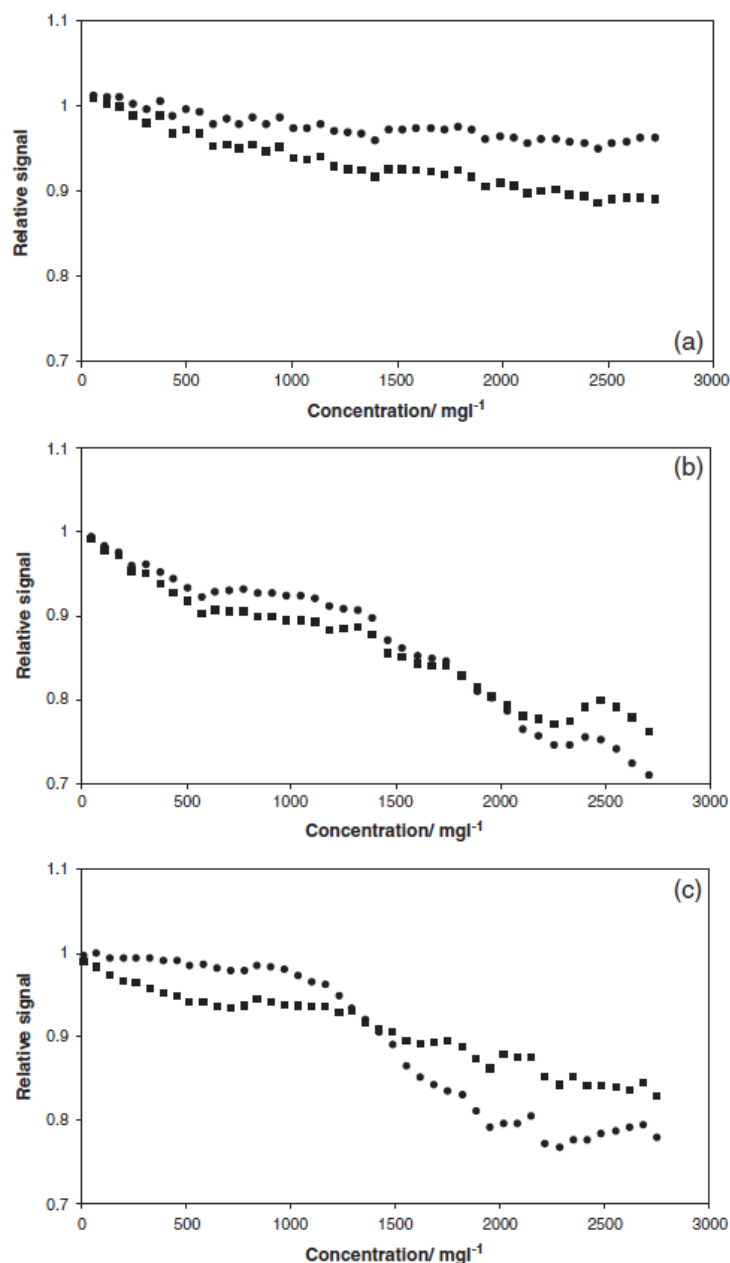
Emissiointensiteetti laskee matala- ja korkeaenergisillä spektriviivoilla siitä huolimatta, että plasman robustisuutta kasvattamalla saadaan minimoitua taustavaikutusta. Natriumin aiheuttama keskienergistien spektriviivojen heikkeneminen johtuu pääosin häiriöistä aerosolin muodostumisessa ja kuljetuksessa. Puolestaan kalsiumin aiheuttama signaalin aleneminen korkeaenergisillä viivoilla on peräisin pitkälti käytettävissä olevan energian laskusta, kun osa siitä kuluu suolapitoisen aerosolin atomisointiin. Tämän lisäksi plasman virityslämpötila ja robustisuus laskevat, mikä on huomattavissa Mg II / Mg I -suhteen pienenemisenä. Häiriövaikutukset näyttäisivät olevan suurempia aksiaalisella kuin radiaalisella mittaustavalla ja syiksi tälle arvioitiin seuraavia vaihtoehtoja: (a) tietyissä aksiaalisissa konfiguraatioissa havainnointivyöhyke sisältää alueita käämin ja plasman reuna-alueelta, joissa häiriöt ovat vallitsevia; (b) leikkauskaasu voi olla riittämätön häiriöalueen poistoon tai kylmä huuhtelukaasu voi johtaa häiriöihin.¹⁷

Natrium pienentää analyytin signaalia robusteissa olosuhteissa, näytteensyöttömenetelmästä riippumatta. Näytteen kuljetustehokkuuden pieneneminen selittää vain osittain signaalin pienentymisen. On raportoitu, että Mg I -signaali liittyy suoraan plasmaan kulkeutuvan analyytin määrästä. Tästä voitiin päätellä, että signaalin heikkeneminen natriumtaustassa johtui osittain W_{tot} -arvon pienenemisestä.¹⁹

Natriumin läsnä ollessa kuljetus- ja suodatusprosessien todettiin muuttuvan selvästi, sillä sumutinkammiosta tuleva aerosoli oli hienojakoisempaa. Analyytisignaalin pienenemisellä ja tertiäriaerosolin hienojakoisempien pisaroiden osuudella havaittiin mahdollinen yhteys. Natrium näyttäisi vaikuttavan kuljetus- ja suodatusprosesseissa,

sillä muutokset ilmenevät vain tertiääriaerosolissa. Robustisissa olosuhteissa natriumin vaikutus on pääosin peräisin aerosolin muodostuksesta, kuljetuksesta ja suodatuksesta. Sen läsnä ollessa näytetaustassa voidaan havaita lasku plasmaan kuljetettavan analyytin massassa. Kuitenkaan kyseinen ilmiö ei riitä selittämään signaalia heikentävää vaikutusta. Taustan natrium ei vaikuta primääriaerosolien kokojakaumaan, mutta tertiääriaerosolit ovat huomattavasti hienojakoisempia. Tälle ei ole löydetty suoranaista selitystä.¹⁹

Kuten kuvasta 4 voidaan havaita, kasvava kalsiumtausta pienentää tasaisesti ioniviivan signaalia, kun taas atomiviivan signaaliin sillä ei ole huomattavaa vaikutusta. Natriumtaustan kasvu puolestaan pienentää molempien signaalia, vaikuttaen aavistuksen voimakkaammin ioniviivaan n. 1700 mg l⁻¹ pitoisuuden risteymäkohtaan asti, jonka jälkeen vaikutus atomiviivaan on suurempi. Ca:n ja Na:n seosten vaikutus signaaleihin oli yksittäisten suolojen vaikutusten välimuoto 1000 mg l⁻¹ pitoisuuteen asti, risteymäkohdan ollessa 1300 mg l⁻¹ pitoisuudessa. Kalsium ja natrium matriisien yhdistetty häiriö ei ole additiivinen, vaan suurinta häiriötä aiheuttavaksi taustaksi havaittiin natrium, seostaustan ollessa toinen ja kalsiumin aiheuttaessa pienimmän häiriön.⁷

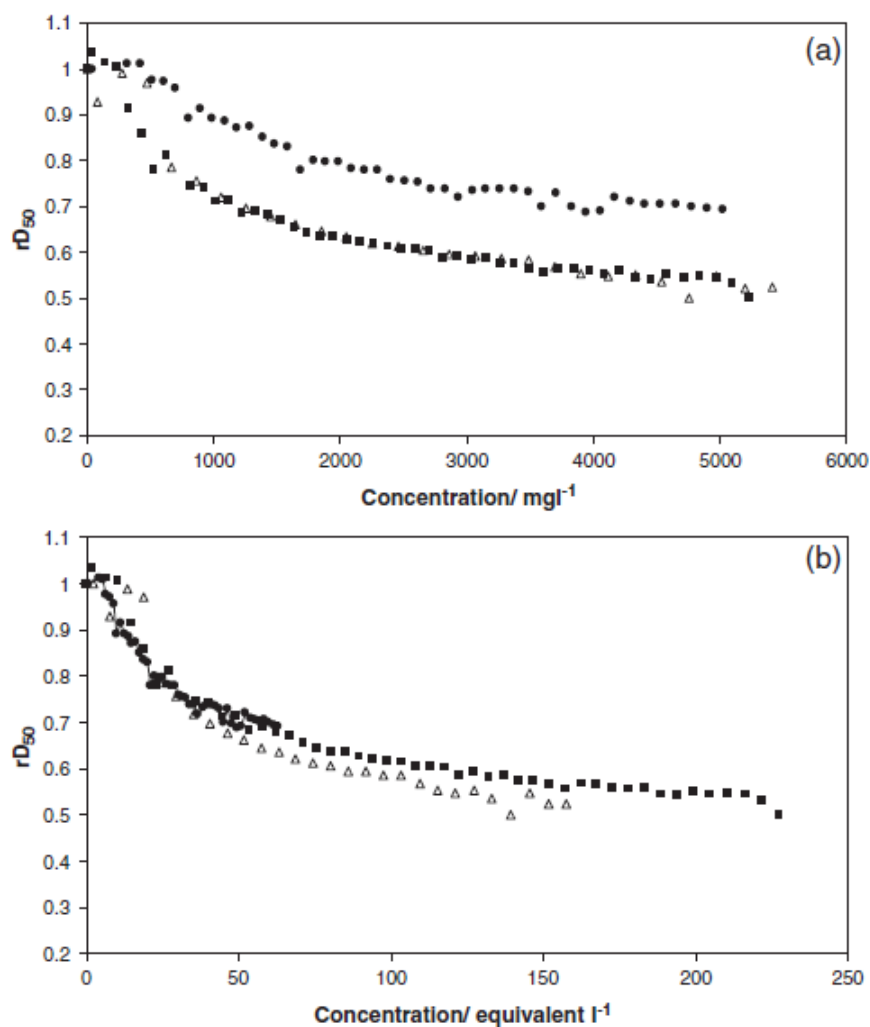


Kuva 4. Suhteellinen signaali taustan pitoisuuden funktiona sekoitustankilla mitattuna eri näytetaustoilla (a) kalsium; (b) natrium; (c) natrium ja kalsium. (●) Li 670,781 nm; (■) Mn 257,610.⁷

Kaikkien kuvassa 4 esitettyjen muutosten voidaan todeta johtuvan muutoksista aerosolin kuljetuksessa plasmaan. Tämä myös varmistettiin Mg II / Mg I -suhteen avulla. Kuten huomattiin jo epäorgaanisilla hapoilla, tämä suhde ei muuttunut huomattavasti taustapitoisuuden mukana. Vain natriumin tapauksessa Mg II / Mg I -suhteessa havaittiin 6 %:n kasvu 2700 mg l⁻¹ pitoisuudessa.⁷

Toisin kuin epäorgaanisilla hapoilla, EIE:illa kuten natriumilla tai kalsiumilla 5 %:n signaalin aleneman aiheuttava taustapitoisuus on riippuvainen analysoitavasta

alkuaineesta. Litiumilla I_{rel} -arvon lasku lähelle 0,95 tapahtui taustapitoisuuksissa 2700, 400 ja 1200 mg l^{-1} kalsiumille, natriumille ja näiden seokselle vastaavasti. Mangaanin tapauksessa vastaavat pitoisuudet olivat 620, 250 ja 400 mg l^{-1} . Huomion arvoista on, että mangaanin aallonpituudella 257,610 nm häiriötä aiheuttavat pitoisuudet EIE:illa olivat suunnilleen kymmenen kertaa pienemmät kuin mitä havaittiin hapoilla.⁷



Kuva 5. Tertiääriaerosolien pisarakokojakauman suhteellinen mediaani (rD_{50}) EIE:iden pitoisuuden funktiona (a) mg l^{-1} ja (b) mmol l^{-1} . (●) kalsium; (■) natrium; (Δ) kalsium + natrium.

Tertiääripisaroiden suhteellisessa kokojakaumassa ei natriumtaustalla havaittu huomattavaa muutosta alle 240 mg l^{-1} , jonka jälkeen pieneneminen tapahtui jyrkästi 1200 mg l^{-1} pitoisuuteen asti lopulta tasoittuen loivaksi (kuva 5). Matalissa pitoisuuksissa tapahtuvat muutokset johtuivat liuottimen haihtumisesta, kun taas jyrkästi tapahtunut muutos on peräisin pisaroiden fissiona. Vahvan natriumtaustan liuoksissa havaittiin signaalin ylikyllästymisen, jolloin aerosoliominaisuudet olivat

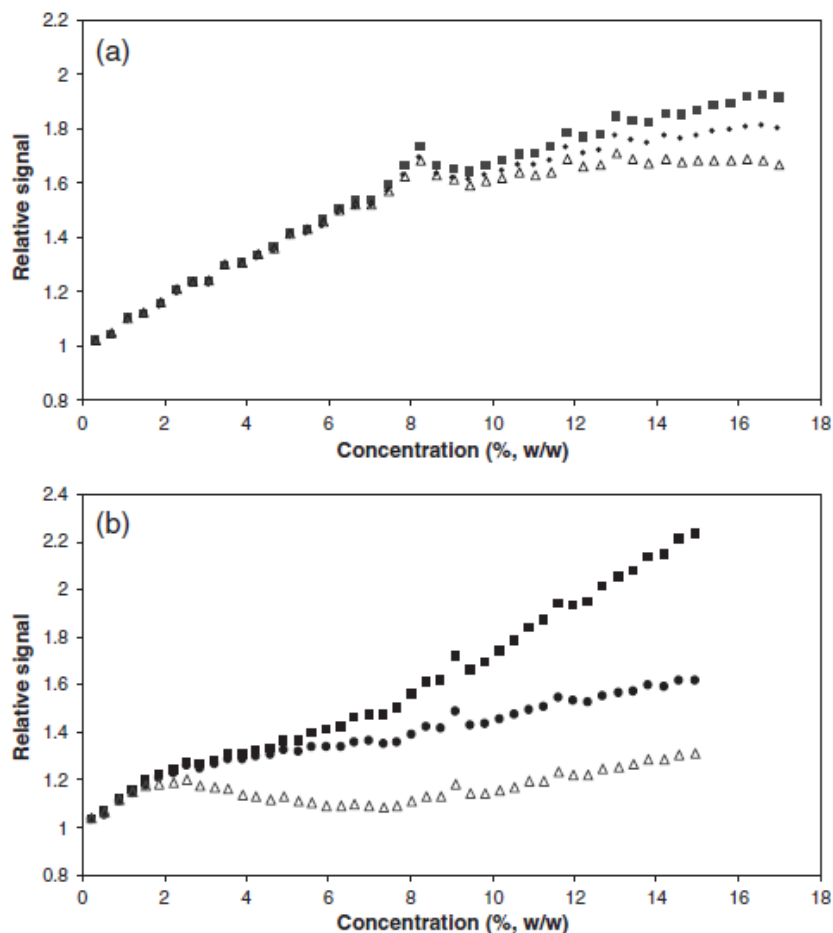
vähemmän herkkiä taustapitoisuuden muutoksille. Kalsiumtaustalla vaikutukset olivat natriumtaustaa vähäisempiä samoissa pitoisuuksissa (m/v). Nämä eroavaisuudet tosin johtuvat natriumionien suuremmasta määrästä verrattuna kalsiumioneihin ja ne tasoittuvat käytettäessä mol l⁻¹ pitoisuuksia. Eli taustan aiheuttaman häiriön suuruus olisi suoraan riippuvainen ionien lukumäärästä eikä epäpuhtauden massasta.⁷

Kuvasta 5 voidaan myös havaita, että pisaroiden suhteellisen mediaanin muutoksella molaarisen konsentraation funktiona oli sama vaikutus kaikilla kolmella taustalla. Tämä varmistaa pisaroiden fysiomekanismien osallistuvan sumutinkammiossa tapahtuviin aerosoliominaisuuksien muutoksiin.⁷

3.3. Orgaaninen aines

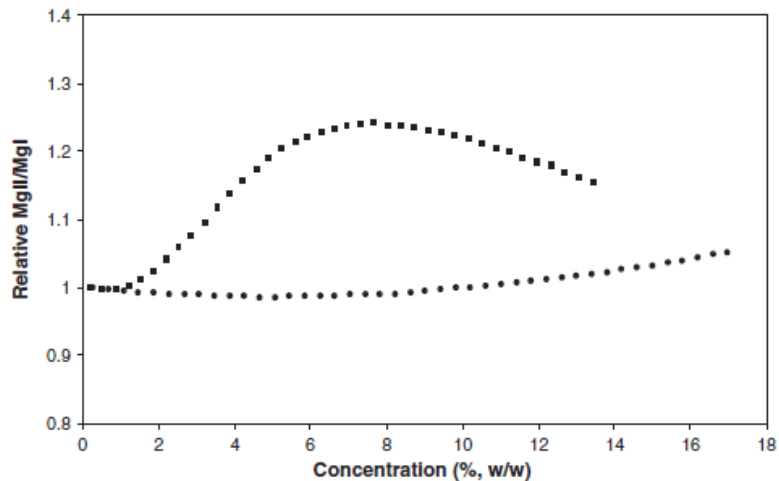
Sekoitustankkikokeella Paredes *et al.*⁷ totesivat orgaanisten matriisien aiheuttamien häiriöiden johtuvan muutoksista plasman lämpöominaisuuksissa sekä aerosolin kuljetuksessa. Orgaaniset yhdisteet lisäävät sekä analyytin että liuottimen kuljetusnopeutta. Tämä saattaa joissain tapauksissa suurentaa analyytin signaalia, ellei liuottimen määrä plasmassa kasva liian suureksi aiheuttaakseen muutoksia lämpöominaisuuksissa ja näin ollen pienentääkseen signaalia. Korkeatehoista plasmaa käytettäessä orgaaniset hapot, etanoli ja asetoni suurensivat signaalia, mutta sitruunahappo puolestaan pienensi sitä.

Etanoli ja etikkahappo suurentavat emissiointensiteettiä pitoisuuden kasvaessa. Jos niiden vastaavat pitoisuudet alittavat 0,03 ja 0,09 mol l⁻¹, analyysissä voidaan vielä käyttää vesipohjaista kalibrointia. Nämä muutokset ovat havaittavissa kuvassa 6. Aerosolin muodostus ja kuljetus sekä plasman viritysprosessit aiheuttavat nämä signaalimuutokset.⁷



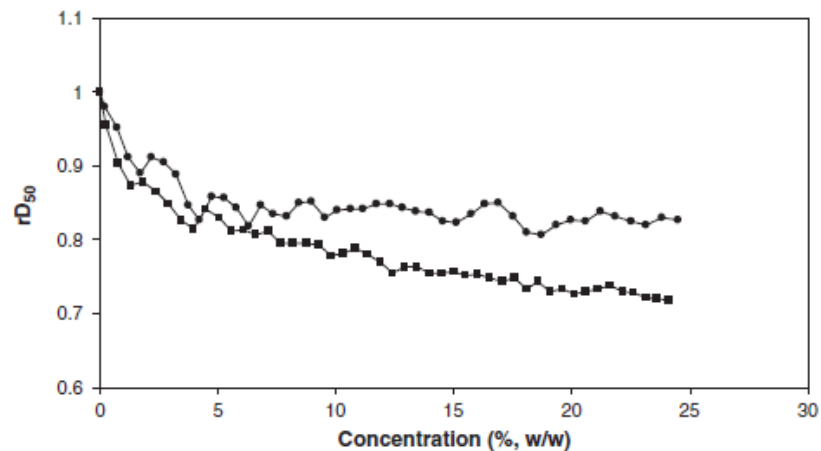
Kuva 6. Suhteellinen signaali orgaanisen taustan pitoisuuden funktiona sekoitustankilla eri aallonpituuksilla. (a) Etikkahappo, (b) etanol. (■) Cu 324,754 nm; (●) Mn 257,610 nm; (Δ) Zn 213,856 nm.⁷

Kuvassa 7 havaitaan magnesiumin atomi/ioni -suhteen muutos taustan pitoisuuden kasvaessa. Etikkahapolla 5 %:n kasvu havaitaan vasta n. 17 %:sella taustalla, kun taas etanolilla suhteen kasvu alkaa huomattavasti pienemmässä pitoisuudessa kunnes se tasoittuu ja kääntyy laskuun ennen kuin etikkahapotaustalla on edes havaittu mitään muutoksia. Magnesiumin atomi/ioni -suhteen avulla Paredes *et al.*⁷ päättelivät, että etikkahapon vaikutukset olisivat pääosin peräisin plasmassa kuljetettavan analyytin massan lisääntymisestä, mikä johtuu sekä hienojakoisemman aerosolin muodostumisesta että liuoksen volatilitiitin kasvusta taustapitoisuuden kasvaessa. Etanolin tapauksessa tilanne oli paljon monimutkaisempi.



Kuva 7. Magnesiumin ioni/atomi -suhte organisen taustan pitoisuuden funktiona sekoitustankilla. (■) Etanoli; (●) etikkahappo.⁷

Sekä etanolin että etikkahapon kohdalla pisaroiden suhteellinen kokojakauma laski aluksi jyrkästi, jonka jälkeen se tasoittui (kuva 8).



Kuva 8. Tertiääriaerosolien pisarakokojakauman suhteellinen mediaani (rD₅₀) organisen taustan pitoisuuden funktiona sekoitustankilla mitattuna. (●) Etikkahappo; (■) etanoli.⁷

Tässä tapauksessa ei voida vedota pisaroiden fysiomekanismiin, sillä matriisit eivät aiheuta pisaroiden pinnoille riittävää sähkövarausta. Sen sijaan syyksi esitettiin seuraavia väitteitä: (a) etikkahapon tai etanolin pitoisuuden kasvu aiheutti hienojakoisemman primääriaerosolin muodostumiseen, mikä niin edelleen johti hienojakoisempaan tertiääriaerosoliin; (b) pitoisuuden kasvaessa liuottimen haihtuminen sumutinkammiossa kasvoi, mikä pienensi karkeiden pisaroiden kokoa johtaen hienojakoisempaan tertiääriaerosoliin.⁷

Biologiset ja petrokemialliset näytteet sekä ympäristönäytteet sisältävät taustoissaan usein hiiltä. Sen alkuperällä ei ole vaikutusta siitä aiheutuvaan taustahäiriöön. Häiriö muuttuu vakavammaksi plasmaan kulkeutuvan hiilen määrän kasvaessa, esimerkiksi pitoisuuden ylittäessä 5 g l^{-1} , korkeilla näytteenottonopeuksilla ja tehokkailla näytteenotto- ja analyysimenetelmillä. Plasmaan päätyvä hiili laskee atomiviivojen, joilla virittymisenergia alle 6 eV, emissiointensiiteettiä jopa 15 %, kun taas korkeamman virittymisenergian (esim. As ja Se) intensiteetit vahvistuvat jopa 30 %.¹⁰

Hiilen läsnäolo ei vaikuta ioniviivojen emissiointensiiteetteihin. Atomiviivoilla hiilen läsnäolosta havaittava häiriö liittyy muutoksiin viivojen virittymismekanismien, sillä hiilipohjaisilla liuoksilla havaitaan samat aerosoliominaisuudet ja kuljetustehokkuudet kuin vastaavissa vesipohjaisissa liuoksissa.¹⁰

Grindlay *et al.*¹⁰ mukaan orgaanisten liuottimien aiheuttamat häiriöt olisivat riippuvaisia liuottimen luonteesta ja näytteenotto- ja analyysimenetelmästä. Fyysisten ominaisuuksiensa vuoksi ne muodostavat hienojakoisempaa pneumaattista aerosolia ja nopeuttavat aerosolin kuljetusta, minkä seurauksena signaali kasvaisi. Samalla kuitenkin plasman liuoskuorma kasvaa mahdollisesti heikentäen sen virittymisolosuhteita, minkä seurauksena signaali heikkenisi. Orgaanisten liuottimien haitalliset vaikutukset plasman viritys- ja ionisaatiokapasiteettiin voidaan minimoida kokeellisten olosuhteiden ja näytteen syötön ominaisuuksien asianmukaisella valinnalla.

Propaanin syöttö plasmaan aiheuttaa muutoksia joidenkin alkuaineiden atomiviivojen emissiointensiiteeteissä. Esimerkiksi 20 ml min^{-1} aiheutti 20 % kasvun Al I 396,2 nm emissioviivalla, kun taas Ca I 422,7 nm viivan intensiteetti pieneni 50 %. Nämä tulokset voidaan laskea kemiallisista reaktioista ja viivojen virittymismekanismista johtuviksi. Seleenin atomiviivoilla havaittiin huomattavaa voimistumista glyserolin pitoisuuden ollessa 20 g l^{-1} . Syyksi ehdotettiin seleenin ja hiilen välillä tapahtuvia monimutkaisia viivan virittymismekanismia, jotka selittäisivät seleenin signaalin vahvistumisen niin optiseen emissiospektriin kuin massaspektrometriin kytketyllä ICP:llä.¹⁰

Taustan hiilen vaikutus emissioviivojen intensiteetteihin riippuu energiasummasta (E_{sum}) ja mitattavan viivan laadusta (atomi vai ioni). Atomiviivoilla havaittiin erilaisia vaikutuksia viivan energiasummasta riippuen. Alle 6 eV:n viivoilla signaali heikkeni (keskimäärin 10 % glyseorilla ja 13 % sitruunahapolla), kun taas yli 6 eV:n viivoilla havaittiin signaalin vahvistumista. Yli 14 eV:n ioniviivoilla havaittiin jonkin verran signaalin heikkenemistä.¹⁰

Plasmaan päätyvä hiili ei vaikuta plasman virittymislämpötilaan tai elektronitiheyteen. Tästä pääteltiin, että hiilen aiheuttamat taustahäiriöt eivät johdu spektraalisista häiriöistä tai aerosolin muodostumiseen ja kuljetukseen liittyvistä ei-spektraalisista häiriöistä, eikä plasman energiaolosuhteiden muutoksista. Taustahäiriöiden alkuperä vaikuttaisi siis selvästi liittyvän muutoksiin viivojen virittymismekanismissa. Alle 6 eV:n E_{sum} -arvon omaaville atomiviivoille emissiosignaalin vaimentuminen johtuisi viritystilassa olevien atomien määrän laskusta. Ioniviivojen emissiosignaaleihin hiilellä ei näyttäisi olevan vaikutusta.¹⁰

Hiilen alkuperällä ei ollut vaikutusta hiiliperäisiin taustahäiriöihin. Erojen glyseroli-, sitruunahappo- ja kaliumvetyftalaattitaustojen välillä todettiin johtuvan niiden sisältämistä muista häiriötekijöistä (esim. H^+ ja K^+). Liuoksen pH:lla on myös vaikutusta hiilen aiheuttamaan häiriöön, varsinkin matalan pH:n liuoksia mitattaessa hiilen lisääminen standardien taustaan olisi hyödyllistä. Esimerkiksi seleenin analysointi sillä rikastetusta hiivasta antaa 20 % sertifioituja arvoja suurempia tuloksia mitattaessa pelkällä vesipohjaisella kalibroinnilla, kun taas näytteen hiilitaustaa vastaavilla standardeilla saatiin oikeat tulokset 95 % luottamusvälillä. Tämä on kuitenkin aikaavievää, joten vaihtoehtoisena menetelmänä tutkittiin näytteen ja standardien puskurointia vähintään 30 g l^{-1} hiilen pitoisuuksiin.¹⁰

Hiilen aiheuttama taustahäiriö on riippuvainen seuraavista kolmesta eri tekijästä: (a) Mittaukseen käytettävän emissioviivan ominaisuuksista: atomiviivojen signaali joko heikkenee tai vahvistuu riippuen mitattavan viivan virittymisenergiasta (heikkenee $< 6 \text{ eV}$ < vahvistuu), kun taas ioniviivoilla ei juurikaan havaita muutosta; (b) Plasmaan päätyvän hiilen määrästä: korkeampi hiilipitoisuus vahvistaa taustahäiriötä, mutta vain 30 g l^{-1} pitoisuuteen asti. Häiriötä lisäävät myös korkeat

näytteenottonopeudet ja korkeatehoiset sumuttimet; (c) Hiilimatriisin sisältämistä muista häiriötekijöistä kuten K^+ ja H^+ ioneista.¹⁰

Taustahäiriöt atomiviivoille, joiden E_{sum} -arvot ovat yli 6 eV, olivat huomattavampia sitruunahappo- kuin glyserolitaustalla johtuen sitruunahapon suuremmasta happamuudesta lisäten hiilen kuljetusta/kulkeutumista plasmaan. Aerosolin ominaisuuksissa sekä analyytin ja liuottimen kuljetustehokkuuksissa ei havaittu eroavaisuuksia vesi- ja hiilipohjaisten liuosten välillä. Myöskään plasman energiaolosuhteissa ei todettu muutoksia, joten hiilen aiheuttamat häiriöt olisivat peräisin muutoksista alkuaineen virittymismekanismeissa. Kalibrointi on oleellista hiilipitoisten (esim. biologisten ja petrokemiallisten) näytteiden analysoimiseksi. Lisäämällä tietty määrä hiiltä sekä näytteisiin että standardeihin häiriövaikutukset voidaan puskuroida, jotta emissiosignaali olisi riippumaton näytteen alkuperäisestä hiilipitoisuudesta. Tällä menetelmällä onnistuttiin seleenin tarkassa määrittämisessä käyttäen hiilirikastettuja standardeja yksittäisen näytteiden hiilipitoisuuksista riippumatta.¹⁰

Varsinkin eloperäiset näytteet sisältävät paljon orgaanista ainesta. Esimerkiksi kasvinäytteet koostuvat kuivamateriaaliltaan jopa 95 % hiilihydraateista. Kloridin analyysissä sukraloosipitoisuuden kasvaminen 8 %:iin (m/v) aiheuttaa muutosta pohjaviivassa sekä emissiosignaalin pienentäen tuloksia varsinkin suurissa taustapitoisuuksissa.²⁰

Hiilen aiheuttaman signaalin pienentymisen epäillään johtuvan aerosolin pisaroiden koon muutoksesta liuoksen viskositeetin ja pintajännityksen muuttuessa sekä analyteille plasmassa saatavilla olevan energian absorboimisesta hiileen. Taustankorjauksella sekä matrix matching -menetelmällä saadaan hyvin vähennettyä orgaanisesta taustasta johtuvia virheitä analysoiduissa pitoisuuksissa.²⁰

3.3.1. Hapot

Orgaaniset hapot näyttäisivät aiheuttavan tietyille alkuaineille pienemmän vaikutuksen ionisilla kuin atomisilla emissioviivoilla. Hapot (esim. etikka-, muurahais- ja propionihappo) usein laskevat liuoksen pintajännitystä, mikä on päätekijä hienompijakoisen aerosolin muodostumisessa orgaanisilla hapoilla, ja nostavat liuoksen viskositeettiä sekä W_{tot} -arvoja vahvistaen emission signaalia. Sitruunahappo kuitenkin heikentää signaalia.¹² Etikkahapon aiheuttamat muutokset ovat lähtöisin plasmaan kuljetettavan analyytin massan kasvusta, mikä johtuu hienojakoisemman aerosolin muodostumisesta ja liuoksen volatiliteetin kasvusta happopitoisuuden kasvaessa.⁷ Etikkahappotaustalla havaittiin emissiosignaalin vahvistumista, vaikka liuoksen syöttönopeus pieneni. Tulosten selittämiseen näyttäisi olevan joku muukin tekijä aspiraationopeuden lisäksi.¹²

Fysikaalisiin prosesseihin vaikuttavat orgaaniset hapot, kuten etikka- ja propionihappo, pienentävät aerosolin pisaroiden kokojakaumaa.¹² Tutkittaessa etikka- ja muurahaishapon vaikutuksia havainnointikorkeuden funktiona, signaalin vahvistuminen oli selvempää ionisilla kuin atomisilla viivoilla magnesiumilla, kadmiumilla ja sinkillä. RF-tehon nostaminen pienensi happovaikutusta ioniviivoilla, kun taas atomiviivoilla sillä ei ollut huomattavaa vaikutusta. Optimoiduissa olosuhteissa etikkahapon vaikutus oli yhdenmukaisempaa matalan virittymispotentiaalin viivoilla. Sen myös raportoitiin parantavan plasman lämpöominaisuuksia. Robusteissa olosuhteissa etikkahapon havaittiin vahvistavan signaalia, kun taas ei-robustisissa olosuhteissa se aiheutti huomattavaa laskua intensiteetissä.¹²

3.3.2. Liuottimet

Pienikin määrä orgaanista liuotinta voi vaikuttaa analyytin emissiointensiteettiin sitä laskevasti. Orgaaniset liuottimet usein pienentävät pisaroiden kokoa ja siten kasvattavat kuljetusnopeutta. Niillä on haitallinen vaikutus ICP:ihin, esimerkiksi

ksyleenin kanssa plasman tehoa tulisi nostaa n. 500 W vastaamaan virittymisolosuhteita vesipitoisten aerosolien kanssa.⁹

Helposti haihtuvien liuottimien kuten asetonin ja etanolin pitoisuuksien kasvaessa, myös signaalin intensiteetti kasvaa. Pienemmän volatilitteen liuottimet kuten etyleeniglykoli ja glyseroli taas eivät aiheuttaneet muutosta. Tämä ero voi johtua haihtuvien liuottimien aiheuttamista muutoksista niin liuoksen fysikaalisissa ominaisuuksissa kuin analyysin virittymistehokkuudessa.⁷

Etanolin pitoisuuden suurenemisen 0:sta 25 %:iin on havaittu kasvattavan elektronien määrää sekä vedyn analyysiviivojen intensiteettiä. Pienissä pitoisuuksissa plasman virittymislämpötilan huomattiin nousevan ja korkeissa pitoisuuksissa plasman lämpötilaominaisuudet heikkenivät. Laimeassa etanoliliuoksessa emissiosignaalit pienenivät koska analyysin massa kasvoi liuoksen fysikaalisten ominaisuuksien muuttuessa ja plasman elektronitiheys suureni vahvistaen analyysin virittymistä.⁷

3.4. Plasmaan liittyvät häiriöt

Plasmaan liittyvät taustahäiriöt ovat monimutkaisia ja ennalta-arvaamattomia, minkä vuoksi ne eivät ole aina helposti havaittavissa. Häiriöt ovat yleensä riippuvaisia analyysin ominaisuuksista ja mittaukseen käytettävästä emissioviivasta, minkä vuoksi yhden sisäisen standardin käyttö ei ole mahdollista yleispätevänä korjausmenetelmänä monialkuaineanalyyseissä. Edellä mainituista seikoista johtuen on tarpeellista kehittää varoitussignaaleja plasmaan liittyvien taustahäiriöiden tunnistamiseksi rutiinianalyyseissä.²

Plasmaan vaikuttavien häiriöiden emissioon perustuvaan tunnistamiseen on lähtökohtaisesti aina käytetty alkuaineen ioni- ja atomiemissioviivojen suhdetta. Etenkin magnesiumin ioni/atomi -suhde on laajalti käytetty, sillä sitä käytetään yleisesti plasman robustisuuden määrittämiseen. Ioni/atomi suhteen määrittäminen vaatii menetelmään käytettävän analyysin pitoisuuden näytteessä olevan laitteen dynaamisen mittausalueen sisällä, tai sitten sitä tulee lisätä, jos näyte ei sisällä sitä joko

ollenkaan tai tarpeeksi. Valituilla emissioviivoilla ei saa esiintyä spektraalista häiriötä. Esimerkiksi magnesiumilla on vain yksi hyvin emittoiva Mg I viiva, ja jos siihen kohdistuu häiriötä, koko laskettu ioni/atomi -suhde on virheellinen. Magnesiumpitoisten näytteiden, kuten ympäristö- ja kasvinäytteiden kohdalla ongelmaksi voi muodostua myös näytteen magnesiumpitoisuuden pysyminen dynaamisen alueen sisällä sekä taustan muiden aineiden aiheuttamat spektraaliset häiriöt magnesiumin emissioviivoihin.²

Ioni/atomi -suhdetta voitaisiin tarkastella magnesiumin sijaan viivarikkaammilta alkuaineilta, mutta suurimmalla osalla alkuaineista neutraalin atomin emissioviivat ovat heikkoja ICP:llä. Lisäksi kunkin spektriviivan emissio on yleisesti heikompaa viivarikkailla alkuaineilla, jolloin niillä tarvittaisiin korkeampia pitoisuuksia näytteen muiden aineiden aiheuttamien spektraalihäiriöiden välttämiseksi. Selvästikin vaihtoehtoinen menetelmä, joka ei olisi yhtä altis erityisesti näille rajoitteille, olisi hyödyllinen ja muita menetelmiä täydentävä.²

Ioni-atomi -suhde on riippuvainen ainoastaan plasman virittymisominaisuuksien muutoksista (kunhan pitoisuudet ovat dynaamisen mittausalueen sisällä), minkä vuoksi se on laajalti käytetty plasman robustisuuden määrittämisessä. Mg II 280,270 nm ja Mg I 285,215 nm emissioviivojen suhdetta on käytetty yleisimmin, mutta myös muiden alkuaineiden on todettu olevan käyttökelpoisia. Käyttökelpoisten alkuaineiden ioni/atomi -suhteiden herkkyys tutkituilla alkuaineilla havaittiin seuraavanlaisiksi: Cr > Fe > Mn ≈ Cd ≈ Mg ≈ Zn > Pb. Tämä herkkyysien trendi havaittiin myös operoitaessa plasmaa olosuhteiden (kantokaasun virtausnopeus, teho ja injektoriputken sisähalkaisija) erilaisilla kombinaatioilla. Kun ioni/atomi -suhdetta käytetään plasmaan liittyvien taustahäiriöiden tunnistamiseen, on huomioitava, että valitaan ionille emissioviiva, joka ei ole suoraan tai epäsuorasti peräisin Ar-ionin varauksen siirrolla virittämältä energiatasolta. Muuten viivojen intensiteettisuhde on parhaimmassakin tapauksessa normaalia epäherkempi ja huonoimmassa tapauksessa tehoton.²

Analyytin ioniemissioviivat ovat paljon herkempiä taustan vaikutuksille kuin neutraalit atomiemissioviivat. Neljää matriisia (Ba, Ca, Na ja La) tutkittaessa häiriön vakavuudessa

ioniviivoilla havaittiin seuraavanlainen trendi $\text{Na} < \text{Ca} < \text{Ba} < \text{La}$. Atomiviivoilla se ei ollut yhtä selvä, sillä Cr I -emissioviivalla havaittiin selvä vahvistuminen Ba ja La läsnä ollessa, kun taas emissioviivoilla Zn I, Cd I, Pb I ja Mg I havaittiin signaalin huomattavaa heikkenemistä. Tällainen kaksisuuntainen vaikutus on voimakasta varsinkin La -matriisilla, mikä vaikeuttaa käyttökelpoisen sisäisen standardin valintaa sekä ioni/atomi -suhteen käyttämistä matriisivaikutuksen indikaattorina.²

Argonin emissioviivojen intensiteetti on verrannollinen sen virittyneiden tilojen tiheyteen, jotka ovat tärkeitä kuljettajia Penning -ionisaatiolle, jossa neutraalilta atomilta siirtyvä energia aiheuttaa ionisoituvan atomin elektronin poistumisen. Onkin ehdotettu, että Penning -ionisaatio voisi olla tärkeässä osassa analyysin atomien ionisoimisessa ja virittämisessä, ja että matriisin läsnäolo voisi vaimentaa argonin viritystiloja johtaen taustahäiriöihin.²

Argonin emissioviivojen ehdotetaan soveltuvan hyvin matriisivaikutuksen tunnistamiseen: täydentämään ioni- ja atomiviivojen intensiteettien suhde -menetelmää tai käytettäväksi sen sijasta, vaikkakin menetelmän herkkyys ei aina ole aivan samaa luokkaa ioni/atomi -suhteen kanssa. Argonin viivojen suhteelliset intensiteetit barium- ja lantaanitaustoilla olivat välillä 94 - 99 % ja 81 - 93 %, kun taas samoilla taustoilla mitatut ioni/atomi -intensiteettisuhteet olivat välillä 76 - 89 % ja 51 - 82 %.²

Argonin emission herkkyys matriisivaikutuksen indikaattorina on verrattavissa ioni/atomi -suhteeseen, kun emissiointensiteetti määritetään radiaalisesti plasman keskikanavasta 3 mm:n säteellä keskustasta. Tämä argonemission radiaalisesti määritetty intensiteetti saadaan määritettyä lateraalisesti mitatusta emissioprofiilista Abel -inversion avulla. Kuitenkin tämä menetelmä jätettiin pois laajemmasta tarkastelusta, sillä suurimmalla osalla kaupallisista laitteista ei ilman huomattavia optisia muutoksia pystytä mittaamaan koko lateraalista emissioprofiilia.²

On huomattava, että argonemission herkkyys taustahäiriöindikaattorina riippuu viivan yläenergiasta. Korkeaenergisillä argonin emissioviivoilla on suurempi herkkyys plasmaan liittyviin taustahäiriöihin, kuin matalenergisillä. Vastaavaa käyttäytymistä

havaittiin myös vaihtelevilla plasman operointiolosuhteilla (kantokaasun virtausnopeus, teho, soihdun injektoriputken sisähalkaisija). Nämä havainnot implikoivat taustasta johtuvaa muutosta argonin virittymislämpötilassa, mutta se jätettiin tutkimuksessa arvioimatta selvien vastaavuuksien puuttuessa mittaustulosten ja keskikanavassa tapahtuvien muutosten välillä. Todettiin kuitenkin, että käytettäessä argonin emissioviivoja plasmaan liittyvien taustahäiriöiden tunnistamisessa, korkeaenergisä emissioviivoja tulisi käyttää niiden suuremman herkkyuden vuoksi.²

Tutkimuksessa esitettyjen tulosten ja argumenttien perusteella Chan ja Hieftje² ehdottavat argonin emissioviivojen ioni/atomi -suhteen käyttämistä vaihtoehtoisena tai tukevana menetelmänä taustahäiriöiden havaitsemisessa. Argonin emissioviivat ovat vahvoja ja niitä on monta, joten olisi hyvin todennäköistä löytää emissioviiva, jolla ei olisi spektraalista häiriötä näytteen komponenteista.²

Analyyttien vertikaalisesti määritettyjen emissiointensiteettien käyttäminen plasmaan liittyvien taustahäiriön tunnistamiseen perustuu väitteeseen, että häiriöttömässä mittauksessa mittaustulosten tulisi olla identtisiä plasman havainnointikorkeudesta riippumatta. Sitä vastoin, jos määritetyt pitoisuudet eroavat eri havainnointikorkeuksissa, jonkinlainen häiriövaikutus olisi olemassa. Tyypillisissä plasman käyttöolosuhteissa taustavaikutus kasvattaa mittaustulosta matalalla havainnointikorkeudella, kun taas korkealla tulokset pienenevät. Analyytin vertikaalisesti eri havainnointikorkeuksista mitatut emissiointensiteetit olisivat siis lupaavia plasmaan liittyvien taustavaikutusten tunnistamiseen.²

Vertikaalisesti määritetyn analyyttiemission soveltuvuus taustahäiriöiden tunnistamiseen on riippuvainen pelkästään eroissa taustan aiheuttamassa häiriössä vertikaalisella akselilla. Siksi on tärkeää tutkia plasman operointiolosuhteiden ominaisuuksia ja vaihteluväliä, jotka johtavat tähän korkeusriippuvaiseen taustahäiriövasteeseen. Tärkeimmiksi muuttujiksi Chan ja Heftje² määrittivät kantokaasun virtausnopeus ja soihdun injektoriputken sisähalkaisija.

Injektoriputken sisähalkaisijan ollessa vakio, kantokaasun virtauksen tulee ylittää tietty kynnyksen ennen kuin risteyskohta, jossa signaalin vahvistuminen ja heikkeneminen

kumoavat toisensa eli havaitaan selvää häiriövaikutusta, on latauskäämin yläpuolella. Jos kaasunvirtausnopeus on liian alhainen, risteyskohta todennäköisesti on olemassa, mutta sijaitsee käämin alueella eikä ole kätevästi mitattavissa. Tyypillistä virtausnopeutta ($0,8 \text{ l min}^{-1}$) korkeammat nopeudet $1,00$ ja $1,25 \text{ l min}^{-1}$ vaaditaan injektoriputken sisähalkaisijan ollessa 2 ja 3 mm vastaavasti. Tämä hieman korkeampi virtausnopeus laajentaa plasman virittymisolosuhteita ja robustisuutta vertikaalisella akselilla.²

4. Häiriöherkät analyytit ja vaikeat näytetaustat

4.1. Harvinaiset maametallit

Harvinaisten maametallien (REE) analyyseissa voi ilmetä kemikaalista häiriötä, sumuttumis-, atomisaatio- ja spektraalihäiriötä. Muut häiriöt atomisaatiota lukuun ottamatta olisi helposti vältettävissä tai ratkaistavissa. Atomisaatioon liittyvät häiriöt voidaan minimoida tarkalla fysikokemiallisten mekanismien tarkastelulla. Suurimpina häiriötekijöinä ovat kalium, natrium ja kalsium, jotka pienentävät signaalia sekä rauta, joka puolestaan suurentaa sitä. Häiriön vahvuus riippuu analyytistä ja häiritsevän alkuaineen pitoisuudesta. Edellä mainitut häiritsevät alkuaineet eivät aiheuta häiriötä kaikilla harvinaisilla maametalleilla tai kaikissa pitoisuuksissa. Niiden aiheuttamat häiriöt voivat olla ennalta-arvaamattomia esim. häiriö saattaa pienetä tai hävitä kokonaan häiritsevän alkuaineen pitoisuuden suuretessa. Häiritsevien alkuaineiden pitoisuuksien tietäminen etukäteen edesauttaa sopivimpien analyysiaallonpituuksien valinnassa, mutta niiden valinta voi olla erittäin vaikeaa, ellei jopa mahdotonta kaikkien häiritsevien aineiden läsnä ollessa.²¹

Vaikka REE:t ovat samankaltaisia fysikaalisilta ja kemikaalisilta ominaisuuksiltaan, niiden emissioviivat eivät reagoi samanlaisella vastaavuudella typpi- tai vetykloridihappotaustaan. Poikkeamat emissioviivojen välillä lisääntyvät happopitoisuuden kasvaessa. Signaalin aleneman ja virittymispotentialin välistä korrelaatiota ei löydetty. Todolí ja Mermet¹² onnistuivat ryhmittelemään eri alkuaineita ottaen huomioon parametrejä kuten oksidisidosvahvuus ja ionisaatioenergia. He ehdottivat pienten erojen oksidisidosten vahvuuden ja

virittymisenergian välillä vaikuttavan vahvasti emissioviivojen vasteeseen typpihapon läsnä ollessa.

4.2. Kadmium

Kadmiumilla on kolme käyttökelpoista emissioviivaa, joista tosin kaikilla ilmenee häiriötä tietyistä alkuaineista. 214,438 nm emissioviivalle alumiini aiheuttaa laaja-alaista spektrihäiriötä, kun taas 226,502 nm viivaa häiritsee rauta ja 228,802 nm viivan lähellä sijaitseva arseenin emissioviiva (228,812 nm) aiheuttaa spektraalihäiriötä.²²

Kadmiumia analysoitaessa olisi siis hyvä käyttää kaikkia aallonpitoisuuksia ja lisäksi määrittää näytteen arseeni- ja rautapitoisuudet mahdollisten häiriöiden ennakoimiseksi. Arseenin aiheuttama häiriö on huomattavaa, jos arseenipitoisuus ylittää $50 \mu\text{g l}^{-1}$ tai jos kadmiumin ja arseenin pitoisuuksien välinen suhde (Cd/As) on alle 0,5.²²

4.3. Kasvinäytteet

Mineralisoituneet kasvinäytteet sisältävät usein helposti ionisoituvia aineita sekä kasvin rakennusaineena käyttämiä ravinteita. Emissiosignaalin intensiteetti heikkenee ioniviivoilla, mutta puolestaan vahvistuu atomiviivoilla mitattaessa. Tämä johtuu plasman keskuskanavaan kulkeutuvista partikkeleista, joiden höyrystyminen madalsi plasman lämpötilaa ja mitattuja emissiointensiteettejä, sekä EIE:ista, jotka kääntävät ioni/atomi -suhteen enemmän atomien puolelle vahvistaen atomiemissiota. ICP:llä tapahtuvien häiriöiden oletetaan johtuvan muutoksista plasman virittymisolosuhteissa kuten elektronitiheydessä ja ionisaatiolämpötiloissa. Mineralisoituneiden kasvien näyteliuokset voivat siis aiheuttaa huomattavaa analyttistä virhettä, kun ne sisältävät liuennutta kiintoainetta korkeina pitoisuuksina.¹⁶

As, Cd, Co, Cr, Ni ja Pb mittauksessa K, Ca, Mg, P, Na, Fe ja Mn taustasta havaittiin, että tausta aiheutti saman alkuaineen atomi- ja ioniviivoille erilaiset muutokset. Korkean

ionisaation ja virittymispotentiaalin omaavilla ioniviivoilla emissiointensiteetti laski eniten. Atomiemissioiden vahvistuminen taas oli suurinta vähemmän virittymisenergiaa vaativilla spektriviivoilla, mutta emissio pieneni matriisipitoisuuden kasvaessa.¹⁶ Kloridin määrittämistä kasvimateriaalista voivat häiritä natrium ja muut kasviraavintoaineet kuten kalium, magnesium ja kalsium. Suurimman häiriön kuitenkin aiheuttaa hiilyyhdisteiden suuret pitoisuudet.²⁰

Kasvinäytteissä joidenkin alkuaineiden (esim. Cd, Pb ja As) pitoisuudet voivat olla havainnointipitoisuuden alapuolella. Suurin rajoittava tekijä on matala näytteensyöttötehokkuus, sillä vain pieni osa (2 - 3 %) näyteliuksesta saadaan muutettua hienojakoiseksi aerosoliksi, joka lopulta tavoittaa plasman. Ultraäänisumuttimen käyttö voi kasvattaa alkuaineiden emissiosignaaleja, koska ICP-analyysiin sopivan aerosolin muodostaminen on sen avulla tehokkaampaa.¹⁶

Ultraääninebulisaattorin käyttö vähensi plasmaan päätyvän veden määrää suuretaen plasman energiaa, verrattuna pneumaattiseen sumuttimeen. Silti huomattava määrä partikkeleita kulkeutuu plasmaan hyvin suolapitoisessa kasvimatriisissa. Plasman keskikanavaan päätyneet partikkelit absorboivat energiaa partikkeleiden haihtumisen, dissosiaation, ionisaation ja virittymisen kautta laskien huomattavasti plasman ionisaatiolämpötilaa ja elektronipopulaatiota. Plasman jäähtymisvaikutus laskee analyysiviivojen intensiteettejä ei-robustisissa olosuhteissa, sen puutteellisen energian vuoksi.¹⁶

Näytteensyötön ja sumutinpaineen pienentäminen auttaa minimoimaan plasman energian absorboimisesta johtuvaa matriisivaikutusta. Vedellä on hyvin tärkeä rooli plasman virittymisominaisuuksissa. Veden puuttuminen aiheuttaa heikkoa energian siirtoa plasmasta.¹⁶

Kasvimatriisiin häiriöt liittyvät analyytin virittymispotentiaaleihin ja ovat peräisin partikkeleiden ja EIE:iden yksittäisten vaikutusten kombinaatiosta plasman aksiaalisella alueella. Molemmat vaikuttavat samalla tavalla ioniviivojen intensiteetteihin aiheuttaen signaalin heikkenemistä. Toisaalta atomiviivoilla vaikutukset kilpailevat

keskenään, mutta EIE:iden signaalia vahvistava vaikutus on vahvempi kuin partikkeleiden aiheuttama heikkeneminen.¹⁶

Käyttämällä aksiaalista mittaustapaa ja ultraääninebulisaattoria havaintorajat saadaan grafiittiuunin mittausaluetta vastaavaksi, jolloin näytteitä pystyisi laimentamaan taustahäiriön pienentämiseksi. Kasvinäytteiden häiriötekijöiden pitoisuudet olivat suhteellisen alhaisia eivätkä aiheuta maksimaalista matriisivaikutusta, jota saatetaan havaita muista ympäristönäytteistä mitattaessa kuten maaperästä tai jätteistä.¹⁶

4.4. Lyijy

Lyijyn määrittäminen merivedestä on tärkeää, sillä se on hyvä indikaattori meriveden saastumisesta ihmistoiminnan seurauksena. Esikäsittelynkään kanssa ICP-OES:n määrittämissä ei riitä lyijyn määrittämiseen saastumattomasta merivedestä, mutta määrittämissä on kuitenkin riittävä saastuneen meriveden tunnistamiseen ja sen lyijypitoisuuden mittaamiseen. Mittauksissa on huomioitava, että lyijyn analyysiviivoista varsinkin 220,353 nm aallonpituus kärsii laajasta taustasta, alumiinin 220,4 nm emissioviivasta ja raudan aiheuttamasta taustan siirtymästä. Myös rauta aiheuttaa spektriviivojen päällekkäisyyttä lyijyn 216,9 ja 283,9 nm aallonpituuksilla.²³

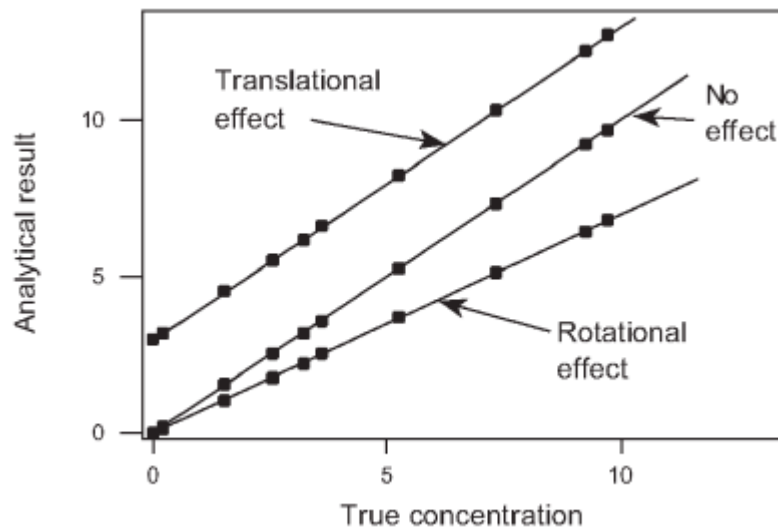
4.5. Viini

Viini on mm. liuennetta epäorgaanisia ja orgaanisia yhdisteitä sisältävä kompleksinen liuos, jonka suora analyysi on hyvin haastavaa taustasta aiheutuvien häiriöiden vuoksi.²⁴ Sen sisältämien metallipitoisuuksien (mm. arseenin) analyysillä saadaan parhaiten määritettyä viinien maantieteellinen alkuperä maaperän koostumuksen perusteella.²⁵ Metallipitoisuuksien määrittämissä vaikeuttaa sen sisältämä alkoholi, orgaaniset hapot ja liuenneet epäorgaaniset yhdisteet, jotka häiritsevät analyysiä. Varsinkin etanoli vaikuttaa plasman lämpötilaominaisuuksiin.²⁴

Näytetaustasta aiheutuvien häiriöiden eliminoimiseen voidaan näytteelle suorittaa esikäsittely esim. kuiva- tai märkätuhkauksella.²⁵ Työläiden esikäsittelyvaiheiden välttämiseksi analyysi voidaan suorittaa myös sisäisen standardin avulla analyytistä riippuen, siten että analyytti ja sisäinen standardi ovat ns. yhteensopivia. Arsenia analysoitaessa on todettu vanadiumin toimivan hyvänä sisäisenä standardina usein käytetyn yttriumin rinnalla.²⁴

5. Taustahäiriön eliminoiminen

Taustasta johtuva virhe voi aiheuttaa tuloksissa rotationaalista tai translaationaalista virhettä (kuva 9) tai jopa niitä molempia.



Kuva 9. Rotationaalisen ja translationalaisen häiriön vaikutus kalibraatiosuoraan.³

Taustahäiriön korjaamiseen on useita menetelmiä, joiden avulla voidaan pienentää toista näistä vaikutuksista (translationaalista tai rotationaalista) tai jopa molempia (taulukko 2).³

Taulukko 2. Menetelmiä matriisivaikutusten vähentämiseen.³

Method	Addresses translational effects	Addresses rotational effects	Method of uncertainty estimation
Matrix modification methods			
Matrix matching	✓	✓	Matrix effect uncertainties assessed as residual effects using representative or extreme materials
Dilution	✓	✓	
Matrix swamping	✓	✓	
Internal calibration methods			
Standard additions	✗	✓	Residual matrix effects as above; calibration uncertainty assessed as standard error of extrapolated concentration, including uncertainties in standards used
Internal standardisation	✗	✓	
Interferent measurement and correction	✗	✓	
Infinite dilution	✗	✓	Residual effects as above; uncertainties from calibration from standard error of intercept, dilution effects and any (correlated) uncertainties for individual observations
Baseline estimation	✓	✗	
Interferent modelling (analyte concentration correction as output)	✓	✓	Matrix effect uncertainties best estimated as residual effect, though baseline measurement model allows baseline correction component to be assessed separately
Multivariate calibration (with analyte signal as input effect.)	✓	✓	
			Residual matrix effects and uncorrected analyte concentration as for ordinary or internal calibration; analyte correction uncertainty from model standard error combined with interferent reference value uncertainties propagated through interferent correction model
			Residual effects as above; analyte concentration uncertainty from model, using standard error of prediction and reference value uncertainties propagated through model

5.1. Analyytin eristys

Tietyille näytteille analyytin erottaminen matriisista voi olla paras vaihtoehto taustahäiriön poistamiseen esimerkiksi ionikromatografian avulla, mutta se voi olla hyvinkin työlästä. On olemassa myös erilaisia tapoja pienentää nestemäisen taustan kulkua plasmaan kuten liuottimen poistaminen nesteaerosolista kalvopohjaisella laitteella tai kryogeenisellä jäähdytyksellä.⁹

Analyytin kemiallisia reaktioita taustan kanssa voidaan myös hyödyntää analyytin eristämisessä suurimmasta osasta matriisia. Analyytin hapettuminen esimerkiksi happotaustan vaikutuksesta muodostaen helpommin haihtuvia yhdisteitä, lisää analyytin plasmaan kulkeutumisen ja atomisoitumisen tehokkuutta sekä lopulta emissiosignaalin intensiteettiä.¹²

Näytteenkäsittelyssä näyte voidaan myös tuhkata ylimääräisen taustan poistamiseksi. Moreno *et al.*²⁵ tutkivat kuiva- ja märkätuhkausta sekä haihdutusta punaviinien orgaanisen aineksen (lähinnä alkoholin) poistamiseen näytetaustasta. Kaikki kolme menetelmää antavat kelvollisia saantoja tutkituille metalleille, vaikka haihdutuksen epävarmuus oli näistä menetelmistä suurinta. Kyseiseen käyttöön kuivatuhkaus oli

käytännöllisyydellään paras menetelmä, sillä se ei vaatinut ylimääräistä happolisäystä, joka vaatisi ylimääräistä haihdutusvaihetta ja voisi itsessään vaikuttaa mittaustulokseen. Lisäargumenttina oli, että märkätuhkauksessa pitäisi käyttää hyvin puhtaita ja kalliita reagensseja ylimääräisten häiriöiden välttämiseksi.

5.2. Konsentroidi

Analyytin konsentroidi voi olla tarpeellista pienten pitoisuuksien määrittämisessä. Konsentroidi voidaan suorittaa esikonsentroidina esimerkiksi kiinteäfaasiuutolla hiilinanoputkien avulla.²⁶

Skandiumia voidaan käyttää merkkiaineena mm. hylättyjen kaivosten valumavesistä saastuneiden veden tai maaperän tunnistamiseen. Sen määrittäminen näistä ympäristönäytteistä on kuitenkin hyvin hankalaa alhaisten pitoisuuksien vuoksi. Online esikonsentroidin avulla saadaan käyttökelpoisia ja suhteellisen häiriöttömiä tuloksia, koska alkali- ja maa-alkalimetallit eivät tartu tutkimuksessa käytettyyn kiinteäfaasiuuttokoloniin.²⁶

5.3. Matrix matching

Taustahäiriöitä voidaan yrittää eliminoida tekemällä standardien taustoista mahdollisimman paljon näytetaustoja vastaavat ns. matrix matching -menetelmällä tai standardin lisäysmenetelmällä, kun taustasta on jonkinlaista esitietoa tai käytetään interaktiivista menetelmää.⁹ Analysoitavan näytteen taustasta tulisi identifioida häiriötä aiheuttavat komponentit ja niiden pitoisuudet. Useimmiten suurin häiriön lähde on näytteenkäsittelyssä käytetyt mineraalihapot, joiden käytetyt määrät ja pitoisuudet ovat helposti tiedossa ilman minkäänlaisia esianalyysyjä. Mutta jos häiriö on pääosin peräisin näytteestä itsestään, häiritsevien aineiden (esim. EIE:t) pitoisuudet tulisi ensin määrittää (vähintäänkin) semikvantitatiivisesti. Standardien taustaan lisätään häiritseviä aineita näytteen taustaa vastaavalle tasolle. Tällä menetelmällä

saadaan parhaassa tapauksessa jäljelle jäävä taustasta aiheutuva virhe pienemmäksi kuin laitteen mittausepävarmuus.³

Täydellisen tai edes riittävän vastaavuuden saaminen standardien ja näytteiden välille voi olla hyvin vaikeaa ja jopa epäkäytännöllistä erittäin heterogeenisissä ja vaihtelevissa näytteissä. Tämän vuoksi taustan aiheuttaman häiriön vakavuuden arvioinnin olisi hyvä olla osa analyysiprosessia.³

5.4. Laimennus

Näytteille, joilla on suhteellisen yksinkertainen tausta kuten vain yksi analyysiä häiritsevä taustakomponentti, voidaan käyttää laimennusmenetelmää standardien ja näytteen taustojen yhtenäistämiseksi. Näytteen taustan häiriötekijän pitoisuus tulee määrittää ja näytettä tulee laimentaa siten, että häiriötekijän pitoisuus vastaa standardien pitoisuutta. Laimennetusta näytteestä tehdystä mittauksesta saadut tulokset korjataan laimennuskertoimen avulla. Automatisoituna laimennusmenetelmä ei juuri pidennä analyysiäikää tai vaikuta analyysin täsmällisyyteen. Menetelmän rajoittavan tekijänä on taustan lisäksi se, että analyytin pitoisuuden pitää jäädä laimennuksen jälkeen määritysrajan yläpuolelle.³

5.5. Matriisipuskurointi

Matriisin puskurointia käytetään laajalti atomispektrometrisissä mittauksissa, kun taustahäiriöt ovat hallitsevia. Näytteeseen ja standardeihin molempiin lisätään ylimäärin näytteessä taustahäiriötä aiheuttavaa komponenttia häiriömekanismiltaan vastaavaa ainetta. Menetelmä on laajalti soveltuva matriisin häiriötekijän aiheuttamasta häiriömekanismista riippumatta. Menetelmää käytetään esimerkiksi silikaattimateriaalien alkuainemäärityksiin puskuroimalla standardi ja näyte litiummetaboraattilla. Matriisipuskurointi on hyvin laajalti käytetty menetelmä varsinkin grafiittiuunilla tehtävissä mittauksissa.³

5.6. Optimointi

Mittauslaitteen parametrejä optimoimalla voidaan vähentää tai jopa eliminoida taustan aiheuttamia taustahäiriöitä. Näihin parametreihin kuuluu plasman teho, plasma- ja kantokaasun virtausnopeudet, mittausuunnan ja -kohdan valinta sekä käytettävä näyttönsyöttömenetelmä ja -nopeus.^{7,8} Optimointi voidaan tarpeen mukaan suorittaa yksittäisen alkuaineen analyysiä varten tai keskimääräisesti ryhmälle analyyttejä.²⁷

5.6.1. Mittausaallonpituuden valinta

Mitattavalle alkuaineelle pyritään aina valitsemaan häiriöttömin ja herkin emissioviiva. On myös merkittävää, käytetäänkö kunkin tutkittavan alkuaineen atomi- vai ioniemissioaallonpituutta.

5.6.2. Robustit olosuhteet

Plasman robustisuudella viitataan sen kykyyn pitää analyysisignaalin vaihtelu mahdollisimman pienenä taustan muuttumisesta huolimatta. Magnesiumin ioni- ja atomiviivojen emissioiden suhdetta käytetään usein robustisuuden määrittämiseen ominaisuuksiensa, kuten niiden läheisten virittymisenergioidensa ja hyväksyttävän tarkkuutensa vuoksi. Tarkastelussa tulee ottaa huomioon, että Mg II / Mg I -suhteeseen vaikuttaa plasman havainnointitapa: aksiaalisella saadaan pienempiä arvoja kuin radiaalisella menetelmällä muuten samoissa mittausolosuhteissa.¹²

Robustisten olosuhteiden saavuttamiseksi varioidaan laitteen tehoa sekä aerosolin ja kantokaasun virtausnopeuksia. Näytteen ja plasman välinen energiansiirto on vahvasti riippuvainen näistä parametreista. Käytetty teho vaikuttaa plasmassa olevan energian määrään. Aerosolin virtausnopeutta voidaan vaihdella muuttamalla peristalttisen pumpun nopeutta, mikä vaikuttaa kuivan aerosolin määrään plasmassa. Kaasun virtausnopeuteen vaikuttaa sumutinpaine ja siitä riippuu näytteen viipymäaika

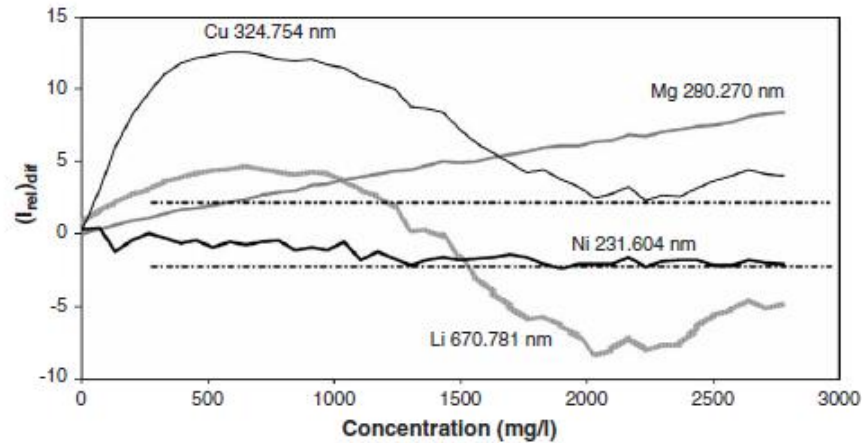
plasmassa.¹⁶ Plasman tehon nostaminen ($> 1,4$ kW) ja kantokaasun virtausnopeuden hidastaminen ($< 0,6$ l min⁻¹) pääsääntöisesti vähentävät taustahäiriöitä tai jopa eliminoivat ne tietyiltä osilta kokonaan.^{6,7}

5.7. Sisäinen standardi

Sisäistä standardia voidaan toisinaan käyttää analyttisen oikeellisuuden parantamiseen, mutta se ei välttämättä korjaa matriisin aiheuttamia häiriöitä plasman viritysolosuhteissa. Muutokset plasman lämpötilassa vaikuttavat vaihtelevasti spektriviivoilla, joilla on erilaiset ylimpien tilojen energiat. Tämän vuoksi sisäinen standardi tulee valita niin, että sen ominaisuudet vastaisivat mitattavan analyttiviivan ominaisuuksia, tarvittaessa kullekin analyttille erikseen.⁹

Menetelmä perustuu siihen, että taustan häiriöt vaikuttaisivat samalla tavalla sekä analyttin että sisäisen standardin signaaleihin niin, että signaalien suhde pysyy muuttumattomana matriisin muutoksista huolimatta.³ Analyttin ja sisäisenä standardina käytettävän alkuaineen tulisi reagoida samoin olosuhteiden muutoksiin, jotta niiden välinen suhde olisi vertauskelpoinen. Yttrium on suositeltu standardi ruoka-aineiden, ympäristö- ja biologisten näytteiden analyysissä, sillä sen ionisaatiopotentiaali on yleisimpien analyttien välissä. Vismuttia puolestaan käytetään analysoitaessa veri-, istukka- ja virtsanäytteitä.²⁴

Taustan pitoisuuden vaikutukset jätetään usein huomioimatta sisäistä standardia valitessa. Sekoitustankin avulla Paredes *et al.*⁷ pystyivät tutkimaan alkuaineen käyttökelpoisuutta sisäisenä standardina taustavaikutuksen kompensoimiseen laajalla taustapitoisuusalueella. Hyvän sisäisen standardin emissiosignaalin tulisi käyttäytyä yhtäläisesti analyttin kanssa taustan pitoisuudesta huolimatta.



Kuva 10. Eri emissioviivojen suhteellisen signaalin erotus Mn 257,610 nm emissioviivan signaalista kalsium + natrium taustan pitoisuuden funktiona.⁷

Standardin ja analyytin suhteellisten intensiteettien erotuksen tulisi olla mahdollisimman lähellä nollaa. Kuten kuvasta 10 voidaan havaita, sopivan sisäisen standardin löytäminen analysoitavalle alkuaineelle on riippuvainen taustasta ja sen pitoisuudesta. Mangaani on hyvä sisäinen standardi ainoastaan nikkelille taustan pitoisuudesta huolimatta, litiumille vain hyvin kapealla taustapitoisuusvälillä.⁷

Sopivan sisäisen standardin valinta on hyvin vaikeaa. Energian, aallonpituuden, kemiallisen stabiiliteetin ja matriisipitoisuuden lisäksi tulee ottaa huomioon useat ennalta-arvaamattomat prosessit näytteensyötössä. Nämä selittämättömät vaihtelut ovat epäsäännöllisiä eivätkä ne ole havaittavissa rutiinianalysissä. Tutkimuksessa ehdotettu regressiomallien määritysmenetelmä todettiin tehokkaaksi oppaaksi, kun valitaan optimaalista sisäistä standardia tietylle matriisille ja analyyttiviivalle, sillä se perustui suureen määrään kokeellista dataa.⁶

Thompsonin ja Ellisonin³ mukaan sisäisenä standardina käytettävää alkuainetta tulisi olla näytteessä itsessään vähäpätöinen määrä. Mutic *et al.*²⁴ taas toteavat hyväksi käytännöksi lisäämään reilusti näytteen jo mahdollisesti sisältämää sisäistä standardia siten, että työskennellään lähellä sen lineaarisen vastealueen ylärajaa. Koostumukseltaan vähän metalleja sisältäviä metalliseoksia analysoitaessa taustan pysyessä kutakuinkin vakiona näytteestä toiseen, sisäisenä standardina voidaan käyttää taustan alkuaineiden spektriviivoja.

Analyytin ja sisäisen standardin tulee täsmätä tarkoituksenmukaisilta kemiallisilta tai spektrokemiallisilta ominaisuuksiltaan. Esimerkiksi emissiospektroskopiassa analyytin signaalin muodostumisen tehokkuus riippuu emittoivan atomin virittymis- ja ionisaatiopotentiaalista. Sopivalla sisäisellä standardilla näiden arvojen tulee olla vastaavanlaisia, jotta se reagoisi samalla tavalla taustan aiheuttamiin häiriöihin. Menetelmät kuten GIRM (graphite isotope ratio method) ja PRISM (parameter-related internal standard method), joissa suoritetaan monimutkaisemmat korjaukset useiden samanaikaisten sisäisten standardien avulla, eivät vaadi yhtä tarkkaa vastaavuutta. Siitä huolimatta sisäisen standardin efektiivinen käyttö vaatii häiriövaikutusten perustana olevien fysikaalisten periaatteiden hyvää ymmärtämistä.³

5.7.1. Analyytin sisäinen standardointi

Analyytin sisäinen standardointi on menetelmä (CAIS), jonka Al-Ammar ja Barnes¹ olivat kehittäneet alun perin korjaamaan mittauksissa tapahtuvaa tulosten liukumista, mutta saivat sen avulla lupaavia tuloksia myös ei-spektroskopisten taustahäiriöiden vähentämisessä. Menetelmä perustuu saman analyytin kahden eri spektriviivan samanaikaiseen mittaukseen. Toista viivaa käytetään pitoisuuden mittaamiseen (analyyttiviiva) ja toista sisäisenä referenssinä matriisivaikutuksen korjaukseen. Taustan korjauskerroin arvioidaan sen lineaarisesta korrelaatiosta näiden mitattujen viivojen intensiteettien suhteen.¹

Tietyn parametrin P (esim. taustan pitoisuus) muuttuessa, analyyttiviivan (a) intensiteetin tulisi muuttua eri tahtiin kuin sisäisen referenssiviivan (b) intensiteetti. Matemaattisesti tämä voidaan ilmaista: $(I^{\circ}a - Ia) / I^{\circ}a \neq (I^{\circ}b - Ib) / I^{\circ}b$. Termit vastaavat analyytti- ja referenssiviivojen intensiteettien suhteellista muutosta $I^{\circ} \rightarrow I$ parametrin muuttuessa $P^{\circ} \rightarrow P$ (esim. taustan pitoisuuden muuttuessa $C^{\circ} \rightarrow C$). Eli $I^{\circ}a$:n arvo on kontrolliliuoksesta mitattu intensiteetti, kun liuoksen taustapitoisuus on sama kuin standardiliuoksissa.¹

Mitä suurempi ero suhteellisten intensiteettien muutoksessa analyytti- ja referenssiviivojen välillä, sitä paremmin viivapari toimisi. Tämä on päinvastoin kuin

tavanomaisessa sisäisessä referenssimenetelmässä, jossa halutaan mahdollisimman pieni ero intensiteettimuutoksissa. Tästä johtuen CAIS olisi yleispätevämpi ja tehokkaampi menetelmä. Atomi/ioniviiva -pari on täydellinen yhdistelmä, mutta atomi/atomi tai ioni/ioni -viivaparit olisivat myös käyttökelpoisia, kunhan kyseisen parin viivojen välinen energiaero on suuri.¹

Tutkimukseensa Al-Ammar ja Barnes¹ kokeilivat menetelmää rikkihappo-, natriumkloridi- ja typpihappotaustoilla neljällä eri analytyillä, joista bariumilla ja lantaanilla oli käytössä ioni/ioni -viivapari sekä magnesiumilla ja mangaanilla ioni/atomi -viivapari. Tutkimukseen oli valittu nämä neljä alkuainetta, koska ne ovat hydrolyysiresistenttejä vesipohjaisissa liuoksissa.

Kaikilla muilla paitsi bariumilla näytteiden ja standardien väliset taustan pitoisuuksien erot olivat suuremmat kuin mitä olettaisi käytännössä olevan (0,5 mol l⁻¹ happo- ja 1 mol l⁻¹ suolataustalla). Tällä validoitiin menetelmän käytännöllisyys. Bariumilla taustan pitoisuuksien erot olivat pienempiä (0,25 mol l⁻¹ happo- ja 0,5 mol l⁻¹ suolataustalla) eli lähempänä menetelmissä esiintyviä eroja, koska sen on havaittu olevan muita käytettyjä alkuaineita herkempi taustan vaikutuksille.¹

Tutkimuksessa käytettiin taustakontrolliliuoksia, joiden analytyypitoisuus pysyi vakiona, mutta taustan pitoisuus vaihteli tasaisin pitoisuusvälein. Esimerkiksi tutkittaessa magnesiumia typpihappotaustassa, kaikkien viiden taustakontrolliliuoksen magnesiumpitoisuus oli 10,0 µg ml⁻¹, mutta happotaustan pitoisuus vaihteli 0; 0,25; 0,5; 0,75 ja 1 M. Näiden liuosten mittauksista saatujen tulosten avulla piirrettiin kuvaajaan korjauskerroin $I^{\circ}a/Ia$ emissioviivojen välisen suhteen Ia/Ib funktiona kussakin taustapitoisuudessa. Suoran sovitukselta saadaan yhtälö, jonka avulla voidaan määrittää korjauskerroin tiettyyn taustapitoisuuteen.¹

Johtopäätöksensä Al-Ammar ja Barnes¹ toteavat menetelmän olevan tarkka ja tehokas matriisivaikutuksen korjauksessa. Yksinkertaisuutensa ja nopeutensa vuoksi se olisi sopiva korjausmenetelmä rutiinikäyttöön. Menetelmä vaatii sen, että saman alkuaineen viivat ovat atomi/ioni -pari tai että ioni/ioni ja atomi/atomi -parin virittymispotentiaalit eroavat toisistaan. Tämän ei tosin uskota olevan oleellinen

ongelma, koska saman alkuaineen kahden eri viivan määrittämisen mahdottomuuden voidaan olettaa olevan harvinaista spektrometrin monialkuainemittauskyvyn vuoksi.

5.8. Standardin lisäys

Standardin tai ts. analyytin lisäys on menetelmä, jota voidaan käyttää puhtaasti rotaationaalisten häiriöiden korjaamiseen ilman viitettä niiden mekanismeista, kunhan kalibroitifunktio on lineaarinen. Menetelmää käytetään yleisimmin, kun näytteen tausta on tuntematon ja oletetaan, että kalibrointi kyseisessä matriisissa on lineaarinen kulmien origon kautta, jolloin vain kulmakerroin olisi tuntematon. Tosin leikkauspisteen olettaminen nolnaan on harvoin mahdollista, mutta sen saavuttamiseksi translaatiovaikutukselle voidaan usein tehdä itsenäinen korjaus.³

Mittausvalmiista näyteliuksesta otetaan erillisiä (suositus 6 kpl) osuuksia, joihin kuhunkin lisätään määritettävää analyyttiä tasaisin pitoisuusvälein nollasta alkaen pitäen kokonaistilavuuden kuitenkin vakiona. Analyytin mitatuista arvoista saadaan näytteen alkuperäinen pitoisuus ekstrapoloimalla pisteiden läpi kulkeva viiva x-akselin leikkauspisteeseen. Ekstrapolointi vähentää tuloksen toistotarkkuutta verrattuna tavalliseen kalibrointiin ja sitä parantamaan ehdotetaan käyttämään vain kahta lisättyä pitoisuutta (nolla ja maksimi) useampana rinnakkaisnäytteenä kuuden tasaisin väliajoin olevan lisäyksen sijaan. Kuuden lisäyksen menetelmää puolustetaan epälineaarisuuden havaitsemiseksi, mutta tämän kahden lisäyksen menetelmän puolesta argumentoidaan sillä, että kuudella datapisteellä ei voida riittävästi testata sekä todeta epälineaarisuutta, ja että standardin lisäysmenetelmää ei pitäisi edes käyttää, jos ei ole jo olemassa olevaa näyttöä kalibraation lineaarisuudesta kyseisellä näyttematriisilla.³

Oikein käytettynä standardin lisäyksen vahvuutena on, että rotationaalinen vääristymä saadaan pienennettyä mitättömäksi. Menetelmällä on kuitenkin rajoituksia. Toistotarkkuuden vaikutus epätarkkuuteen yleensä kasvaa, joten menetelmä ei takaa korjatun tuloksen kokonaisepätarkkuuden olevan automaattisesti korjaamatonta pienempi, vaikka näin usein käykin. Lisäksi yleisen uskomuksen vastaisesti standardin

lisäys ei korjaa translaationaalisia vaikutuksia, kuten muutoksia taustasignaalin, vaan ne täytyy tarvittaessa käsitellä erikseen.³

6. Yhteenveto

Analyysin mitattu pitoisuus voi vääristyä mittauksen eri vaiheissa ilmenevistä matriisista aiheutuvista häiriöistä. Näytetaustassa yleisimpinä häiriötekijöinä vaikuttavat epäorgaaniset hapot, helposti ionisoituvat alkuaineet, orgaaniset hapot ja liuottimet. Taustan häiriötekijät voivat olla peräisin näytteestä itsestään, esimerkiksi kompleksiset luonnonnäytteet kuten kasvi- ja maaperänäytteet sisältävät usein orgaanisia yhdisteitä ja helposti ionisoituvia alkuaineita. Häiriötekijät voivat myös olla peräisin erinäisistä näytteenkäsittelyvaiheista, esimerkiksi epäorgaanisilla hapoilla usein käsitellään ja stabiloidaan näytteitä. Jos näytetausta vaikuttaa analyysin saantoon tai kalibrointiin, aiheuttaa se ongelmia.

Aiheutuva häiriö on riippuvainen analysoitavasta alkuaineesta ja käytetystä emissioviivasta (aallonpituus, atomi/ioni) sekä tietenkin näytetaustasta. Analyysissä tapahtuvien mittausvirheiden ennakoimiseen voidaan käyttää useita eri parametrejä aiheutuvan häiriön luonteesta riippuen. Pääsääntönä mittaustulokseen vaikuttavien parametrien (kuten aerosolin muodostuksen, kuljetuksen ja plasman virittymisolosuhteiden) tulisi olla samat standardia ja näytettä mitattaessa.

Mittausvirheiden ennakoimiseen analyysissä voidaan käyttää erilaisia parametrejä. Plasman ominaisuuksien (esim. ionitiheys ja lämpötila) ja näytteenkuljetuksen tarkkaileminen ovat hyviä indikaattoreita taustahäiriön olemassaolosta, sillä useat häiriövaikutukset aiheuttavat niissä muutoksia mm. vaikuttamalla muodostuvien aerosolien ominaisuuksiin. Lopulta nämä kaikki vaikuttavat mitattavaan emissiointensiteettiin.

Magnesiumin atomi- ja ioniviivojen suhteen avulla voidaan tarkkailla plasman robustisuutta ja olosuhteiden muutoksia, mutta viivat itsessään eivät ole immuuneja häiriöille. Myös muiden alkuaineiden ioni/atomisuhdetta voidaan käyttää samaan

tarkoitukseen sekä argonin emissioviivojen ja analyyttiviivojen vertikaalisesti määritettyjen intensiteettien tarkastelu voi paljastaa plasmaan vaikuttavien häiriöiden läsnäolon.

Matriisivaikutuksen vähentämiseen on olemassa useita menetelmiä. Mikään menetelmistä ei ole muita huomattavasti ylivertaisempi, että sillä saataisiin aina korjattua mittaustulokset kaikissa olosuhteissa ja nopeasti, mutta plasman robustiset olosuhteet pääsääntöisesti pienentävät esiintyvien häiriöiden vaikutuksia. Korjausmenetelmä tulisi valita mitattavan näytetaustan ja analyytin mukaan, etsien sopiva tasapaino analyysin tarkkuuden ja täsmällisyyden, kustannusten sekä ajankäytön välillä.

KOKEELLINEN OSA

7. Johdanto

Kokeellisessa osassa tutkittiin alumiinin määritystä viidellä eri näytetaustalla vaihtelevilla taustapitoisuuksilla, sekä neljällä eri tehon ja mittaustavan yhdistelmällä. Tutkimuksessa vertailtiin suoraan näytteistä mitattuja pitoisuuksia, sisäisenä standardina käytetyn yttriumin kolmella eri aallonpituudella korjattuja tuloksia sekä CAIS-menetelmään perustuvien korjauskertoimien avulla laskettuja korjattuja arvoja todellisiin arvioihin. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös näyteliuoksen laimentamisen vaikutusta semikvantitatiivisessa mittauksessa.

8. Materiaalit ja menetelmät

Tutkimuksessa käytetyt reagenssit ja laitteet tietoisena ovat koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3. Käytetyt reagenssit ja laitteet.

Reagenssi / laite	Tiedot
Al	Laitoksella valmistettu, 10 000 mg/l
Y	PerkinElmerPure, 1000 mg/l
HNO ₃	Sigma-Aldrich, ≥ 65%
HCl	Sigma-Aldrich, ≥ 37%
H ₃ PO ₄	Merck, ≥ 85%
CaCl ₂	Baker, > 95%
Vaaka	Denver Instrument APX-200, d = 0,1 mg
Automaattipipetti	Brand Transferpette 5 ml
ICP-OES	PerkinElmer Optima 4300 DV
Elga-laite	ELGA ULTRA AN MK2

9. Liuosten valmistus

Viidelle eri taustalle valmistettiin kalibrointi-, taustakontrolli- ja näyteliuokset. Taulukkoon 4 on kirjattu kunkin liuoksen pitoisuudet analyytin ja kaikkien eri taustojen suhteen.

Taulukko 4. Valmistettujen liuosten pitoisuudet analyytin (Al) ja viiden eri taustan suhteen.

	Nimike	Alumiini (mg/l)	HNO ₃ , HCl, H ₃ PO ₄ (mol/l)	Aqua Regia (ml → 100 ml)	CaCl ₂ (mol/l)
Kalibroitiliuokset	Blank	0	0,5	10	1
	Stnd 1	4	0,5	10	1
	Stnd 2	8	0,5	10	1
	Stnd 3	12	0,5	10	1
	Stnd 4	16	0,5	10	1
Taustakontrolli- liuokset	Cntrl 1	12	0	0	0
	Cntrl 2	12	0,25	5	0,5
	Cntrl 3	12	0,5	10	1
	Cntrl 4	12	0,75	15	1,5
	Cntrl 5	12	1	20	2
Näyteliuokset	Smpl 1	6	1	20	2
	Smpl 2	6	1	20	2
	Smpl 3	6	1	20	2

Kuhunkin liuokseen lisättiin vielä sisäiseksi standardiksi yttriumia siten, että sen lopullinen pitoisuus liuoksissa oli 1 mg/l. Kaikkien liuosten valmistuksessa käytettiin ultrapuhdasta vettä.

9.1. HNO₃

65 % typpihappo (MW: 63,01 g/mol ρ: 1,39 g/ml), jonka molaarinen pitoisuus laskettiin:

$$c = \frac{\rho}{M} \cdot \% = \frac{1390 \text{ g/l}}{63,01 \text{ g/mol}} \cdot 0,65 \approx 14,339 \text{ mol/l}$$

Eli väkevän hapon pitoisuus on n. 15 M, josta pipetoidaan 70 ml happoa 100 ml:aan, että saadaan n. 10 mol l⁻¹ kantaliuos.

9.2. HCl

37 % vetykloridihappo (MW: 36,64 g/mol ρ: 1,2 g/ml) eli pitoisuus on n. 12 mol l⁻¹, josta pipetoidaan 80 ml happoa 100 ml:aan, että saadaan n. 10 mol l⁻¹ kantaliuos.

9.3. Aqua Regia

Kuningasvesi valmistettiin mittaamalla 3:1 väkevää vetykloridi- ja typpihappoa. Ultraääniavusteisessa näytteenkäsittelyssä käytetään 5 + 5 ml (AqR + H₂O), joka laimennetaan 50 ml:aan.²⁸ Kalibrointiliuokset ja keskimäinen kontrolliliuos (Cntrl 3) valmistettiin taustapitoisuuksiltaan em. näytteenkäsittelyä vastaaviksi. Valmistettua kuningasvettä pipetoitiin kuhunkin analyysiliuokseen taulukon 4 mukaan.

9.4. H₃PO₄

85 % fosforihappo (MW: 98,00 g/mol ρ: 1,71 g/ml) eli pitoisuus on n. 15 mol l⁻¹, josta pipetoidaan 65 ml happoa 100 ml:aan, että saadaan n. 10 mol l⁻¹ kantaliuos.

9.5. CaCl₂

M: 110,99 g/mol V: 0,5 l c: 5 mol/l

$$cV = \frac{m}{M} \rightarrow m = cVM = 5 \text{ mol/l} \cdot 0,5 \text{ l} \cdot 110,99 \text{ g/mol} = 277,475 \text{ g}$$

Valmistettiin 5 mol l⁻¹ liuos punnitsemalla ja liuottamalla 277,48 g CaCl₂ veteen 500 ml mittapullossa.

10. Käytetyt lyhenteet

Analyysissä käytetyt lyhenteet ovat koottuna taulukkoon 5.

Taulukko 5. Käytetyt lyhenteet.

Näytetaustat	A	Typpihappo
	B	Vetykloridihappo
	C	Kuningasvesi
	D	Fosforihappo
	E	Kalsiumkloridi
Mittausasetukset	1	Tehdasasetukset (1300 W ja 0,80 l/min), radiaalinen mittaustapa
	2	Tehdasasetukset (1300 W ja 0,80 l/min), aksiaalinen mittaustapa
	3	Korkeammat tehot (1500 W ja 0,60 l/min), radiaalinen mittaustapa
	4	Korkeammat tehot (1500 W ja 0,60 l/min), aksiaalinen mittaustapa
Alumiinin mittausaallonpituus ja virityspotentiaali	a	237,313 nm ; 5,22 eV
	b	308,215 nm ; 4,02 eV
	c	396,153 nm ; 3,13 eV
Sisäisen standardin (Y) aallonpituus ja virityspotentiaali	IS 1	324,227 nm ; 3,84 eV
	IS 2	360,073 nm ; 3,44 eV
	IS 3	371,029 nm ; 3,34 eV

11. Mittaukset

Mittaukset suoritettiin PerkinElmer ICP-OES Optima 4300 DV -laitteella CemTip Crossflow -sumuttimella ja Scott sumutinkammiolla. Näytteensyöttönopeus oli 1,50 ml/min ja näytteen huuhtelu-aika 5 sekuntia. Näytetaustoilla A - D analyysit suoritettiin manuaalisesti mittausten välisen huuhteluajan ollessa vähintään 30 sekuntia automaattisen näytteensyöttäjän ollessa rikki. Näytetaustalla E mittausta sen sijaan suoritettiin näytteensyöttäjän avulla ja huuhteluajaksi asetettiin 45 sekuntia taustan pidemmästä viipymästä johtuen.

Kaikki liuokset mitattiin neljällä eri mittausmenetelmällä:

- 1: Tehon ja näytteensyötön tehdasasetukset (1300 W ja 0,80 l/min) sekä radiaalinen mittausmenetelmä
- 2: Tehon ja näytteensyötön tehdasasetukset (1300 W ja 0,80 l/min) sekä aksiaalinen mittausmenetelmä
- 3: Tehdasasetuksia korkeampi teho ja hitaampi näytteensyöttö (1500 W ja 0,60 l/min) sekä radiaalinen mittausmenetelmä
- 4: Tehdasasetuksia korkeampi teho ja hitaampi näytteensyöttö (1500 W ja 0,6 l/min) sekä aksiaalinen mittausmenetelmä

Lähes kaikilla näytetaustoilla ja mittausparametreilla kontrolliliuosten (alumiinipitoisuus 12 mg/l) alumiinin intensiteetit olivat eri kymmenyksillä siten, että $a < b < c$. Esim. tehdasasetuksilla radiaalisesti mitattuna alumiinin aallonpituuksista a:n (237,313 nm) intensiteetit olivat n. sadoissa, b:n (308,215 nm) intensiteetit n. tuhansissa ja c:n (396,153 nm) intensiteetit n. kymmenissä tuhansissa.

CAIS-menetelmässä korjauskertoimet laskettiin kontrolliliuoksista aina kahden aallonpituuden intensiteettien avulla. Ensin laskettiin kullakin aallonpituudella yksittäisen kontrolliliuoksen alumiinin emissiointensiteetin suhde kalibroitiliuoksen taustaa vastaavan liuoksen intensiteettiin verrattuna, eli korjauskerroin $I^{\circ}a/Ia$, jossa $I^{\circ}a$ on taustaltaan kalibroitiliuosta vastaavan kontrolliliuoksen (Cntrl 3) emissiointensiteetti ja Ia on kontrolliliuoksen intensiteetti.

$$A1: I^{\circ}a/Ia_1 = \frac{392,41175}{499,97020} = 0,78487$$

Tällä tavalla laskettiin suhteet kontrolliliuoksista mitatuille intensiteeteille ja tulokset ovat havainnollistettu taulukossa 6.

Taulukko 6. Mittauksen A1 kontrolliliuoksista mitatut analyytin intensiteetit ja niiden suhteet kalibroitaa vastaavan taustapitoisuuden liuokseen ($I^{\circ}a$).

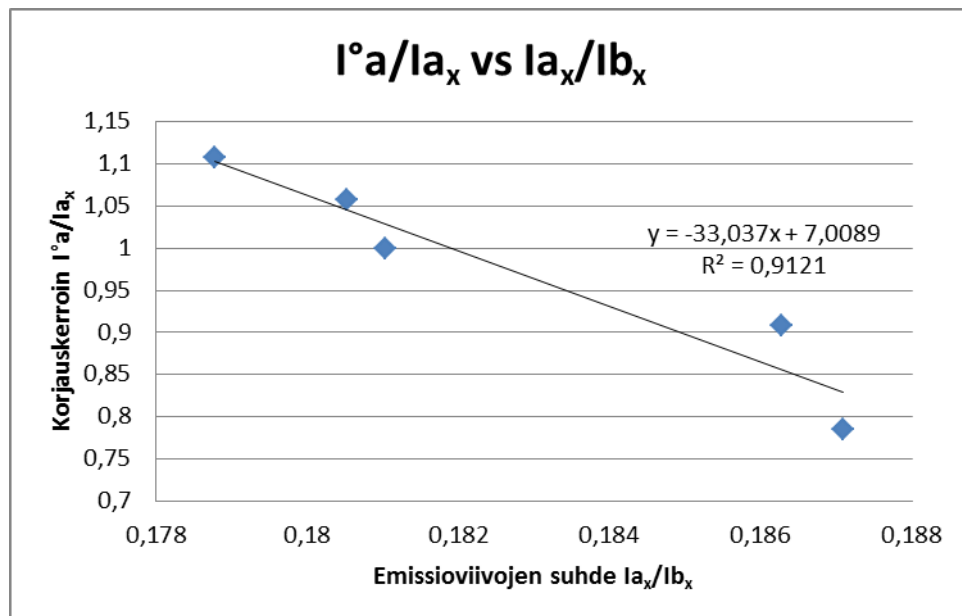
a (Al 237.313)	Taustapitoisuus HCl (mol/l)		Analyytin intensiteetti	$I^{\circ}a/Ia_x$
Cntrl 1	0	Ia_1	499,97020	0,78487
Cntrl 2	0,25	Ia_2	431,85528	0,90866
Cntrl 3	0,5	$Ia_3 = I^{\circ}a$	392,41175	1,00000
Cntrl 4	0,75	Ia_4	370,95107	1,05785
Cntrl 5	1	Ia_5	354,18796	1,10792

Seuraavaksi laskettiin Ia/Ib eli korjattavan aallonpituuden (a) emissiointensiteetin suhde toisen aallonpituuden (b) intensiteettiin nähden samanvahvuudessa taustassa. Näillä aallonpituuksilla mitatut intensiteetit ja niiden suhteet ovat koottu taulukkoon 7.

Taulukko 7. Mittauksen A1 kontrolliliuosten analyytti-intensiteetit aallonpituuksilla a ja b sekä niiden suhde.

Liuos	la_x	lb_x	la_x/lb_x
Cntrl 1	499,97020	2672,52490	0,18708
Cntrl 2	431,85528	2318,40605	0,18627
Cntrl 3	392,41175	2167,71326	0,18103
Cntrl 4	370,95107	2054,82774	0,18053
Cntrl 5	354,18796	1981,20960	0,17877

Kullekin kontrolliliuokselle eli taustapitoisuudelle saadaan näin kaksi arvoa $I^{\circ}a/la$ ja la/lb , joista piirretään kuvaaja korjauskerroin $I^{\circ}a/la$ aallonpituuksien suhteen la/lb funktiona (kuva 11).



Kuva 11. A1-mittauksen a-aallonpituuden korjauskerroin a/b emissiiviivojen suhteen funktiona.

Suoran sovituksen avulla saadaan suoran yhtälö ($y = -33,037x + 7,0089$) eli korjauskerroin, jossa x on kyseisessä taustapitoisuudessa mitattujen aallonpituuksien suhde la/lb . Analyysin lopullinen korjattu pitoisuus saadaan kertomalla suoraan mitattu pitoisuus taustapitoisuutta vastaavalla korjauskertoimella.¹ Mittauksessa A1 Cntrl 1 -liuoksen pitoisuudeksi saatiin suoralla mittauksella 15,30675 mg/l, josta laskettiin korjattu pitoisuus seuraavasti:

$$A1: Cntrl1_{korj} = 15,30675 * (-33,037 * 0,18708 + 7,0089) = 12,4424$$

Tarkasteluun otettiin vain ne korjatut arvot, joiden laskemiseen käytettyjen korjauskertoimien suorien korrelaatiokerroin (R^2) oli vähintään 0,1.

Havainnot alumiinipitoisuuksien määrittämisestä kontrolliliuoksista eri taustapitoisuuksissa käydään läpi seuraavissa luvuissa. Havainnollistamisen avuksi kustakin mittauksesta piirrettiin kuvaaja analyytin pitoisuudesta kullakin määrittämenetelmällä taustan pitoisuuden funktiona (LIITE 1). Kullakin näytetaustalla suoritettiin myös semikvantitatiivinen mittaus, 10 ppm multistandardin kalibroinnilla, mittaussasetuksella 3 (korkeammat tehot, radiaalinen mittaustapa) ja aallonpituudella c (396,153 nm). Tällä tavalla mitattiin suoraan yksi näyteliuoksista (Smpl 2) ja sen lisäksi siitä 1:1 laimennettu näyte. Tällä tutkittiin näytteen laimentamisen vaikutusta sen taustan aiheuttamiin häiriöihin. Todelliset pitoisuudet näille liuoksille olivat siis 6 ja 3 mg/l vastaavasti.

11.1. A (HNO_3)

Suoraan mitattuna kaikilla kolmella aallonpituudella havaitaan mittaussasetuksista riippumatta seuraavaa: näytteen taustan pitoisuuden ollessa alhaisempi kuin kalibroitiliuoksissa (Cntrl 1 - 2), analyytin suoraan mitattu pitoisuus on todellista korkeampi ja taustan pitoisuuden ollessa korkeampi kuin kalibroitiliuoksissa (Cntrl 4 - 5), suoraan mitattu pitoisuus on todellista matalampi.

11.1.1. A-1

Mittaussuorituksissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Pitoisuusväli on suurin näillä mittaussuorituksilla, eli matalimman ja korkeimman taustapitoisuuden kontrolliliuosten (Cntrl 1 ja 5) emissiointensiteeteillä on suurin ero.

IS

Sisäinen standardi näyttäisi toimivan hyvin korjaten suoraan mitatut arvot lähemmäksi todellista taustan pitoisuudesta huolimatta. Suurin korjaus saadaan aikaiseksi kalibroitiliuosten taustan eniten alittavalla näytetaustalla (Cntrl 1), jolla suoraan mitatun pitoisuuden ero todellisesta on kaikista suurin. Lähemmäs todellisia arvoja näytettäisiin päästävän kalibrointia korkeammissa taustan pitoisuuksissa (Cntrl 4 - 5).

CAIS

Korjauskertoimet näyttäisivät toimivan vähintäänkin kohtalaisen hyvin korjaten suoraan mitatut arvot lähelle todellista pitoisuutta. Alumiinin aallonpituuksien a (237,313 nm) ja c (396,153 nm) välisten suhteiden korjauskertoimilla (a/c ja c/a) sekä a/b suhteella saadaan parhaat korrelaatiokertoimet ($> 0,91$; muilla aallonpituuksien suhteilla $> 0,748$). Korjauskerroin ei välttämättä toimi kalibrointia vastaavassa taustapitoisuudessa (Cntrl 3), mutta se onkin samassa pitoisuudessa tarpeeton.

11.1.2. A-2

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Alumiinin mitattu pitoisuusväli on hieman pienempi kuin samoilla tehoilla mutta radiaalisesti mitatuilla tuloksilla.

IS

Sisäisen standardi näyttäisi toimivan hyvin korjaten suoraan mitatut arvot lähelle todellista. Aallonpituuksilla a ja c paras korjaus tapahtuu korkeammissa (Cntrl 4 - 5) ja aallonpituudella b matalammissa taustapitoisuuksissa (Cntrl 1 - 2).

CAIS

Korjauskertoimen $I^{\circ}a/Ia$ korkeimmalla arvolla (suurin kontrolliliuoksen taustapitoisuus) aallonpituuksien välinen suhde (Ia/Ib tai Ia/Ic) ei enää seuraa lineaarista trendiä, eli kuvaajalla kyseinen datapiste on kaukana sovitetusta suorasta. Sama on havaittavissa

myös muilla aallonpituuksilla ja tästä seuraa, että näytettä vastaavan taustapitoisuuden (1 mol l^{-1}) korjauskerrointa käytettäessä näytteiden pitoisuus ”korjautuu” pienemmäksi kuin alkuperäinen korjaamaton pitoisuus, joka sekkin on jo itsessään alle todellisen pitoisuuden. Koska kaikki korjauskerroinkombinaatiot laskevat näytteiden pitoisuuksia entisestään, menetelmä ei ole käyttökelpoinen näissä mittausolosuhteissa.

11.1.3. A 3

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Analyytin mittausaallonpituuksilla ei näyttäisi juurikaan olevan vaikutusta saatuihin tuloksiin.

IS

Sisäisellä standardilla saadaan hyvin korjattua tulokset lähemmäksi todellista pitoisuutta. Korjaus toimii paremmin korkeammassa kuin matalammassa taustapitoisuudessa, joissa suoraan mitattu tulos on itsessään jo lähellä todellista pitoisuutta. Analyytin tai sisäisen standardin aallonpituuksilla ei näytä olevan juuri vaikutusta.

CAIS

Korjauskertoimilla a/c ja c/a on olematon korrelaatio ($< 0,1$) ja parhainkin korrelaatiokerroin vain 0,4983 (a/b). Sillä paras tulos saadaan kalibrointia laimeamman taustan (Cntrl 2) alumiinipitoisuuden korjaamisessa.

11.1.4. A 4

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Pitoisuusväli on

hieman suurempi kuin edellisillä asetuksilla mitattaessa ja ero on enemmän huomattavissa taustapitoisuuden kasvaessa.

IS

Tulosten korjaus sisäisellä standardilla näyttäisi toimivan hyvin. Aallonpituuksilla a ja c paras korjaus saadaan aikaiseksi korkeissa taustapitoisuuksissa (Cntrl 4 - 5), kun taas aallonpituudella b matalissa taustapitoisuuksissa (Cntrl 1 - 2).

CAIS

Korjauskertoimet ovat hyödyttömiä a ja b aallonpituuksien suhteen (a/b ja b/a), koska niillä on huonot korrelaatiot (R^2 arvot minimaalisia, $\ll 0,1$). Muille aallonpituuksien suhteille korrelaatio on oikein hyvä ($> 0,8924$) ja näillä korjatut tulokset ovatkin suurimmaksi osin lähempänä todellisia pitoisuuksia. Korjaus onnistuu jopa sisäistä standardia paremmin vesipohjaisessa liuoksessa (Cntrl 1).

11.1.5. Semikvantitatiivinen

Näytteen alumiinipitoisuudeksi saatiin semikvantitatiivisesti mittaamalla suoraan näytteestä 4,42 ja 1:1 laimennetulla näytteellä 1,11 mg/l, kun todelliset pitoisuudet olivat 6 ja 3 mg/l vastaavasti. Näyteliuoksen laimennus siis pienensi mitattua pitoisuutta neljännekseen oletetun puolen sijaan, eli typpihappotaustan laimennus näissä mittausolosuhteissa muuttaisi sen vaikutusta mittaukseen oletettua huomattavasti enemmän. Lähempänä todellista vastaava pitoisuus saatiin laimentamattomasta näytteestä ja saatu tulos on hyvä ottaen huomioon kalibrointipisteiden minimaalisuuden ja taustojen selvän erotuksen (kalibrointi vesitaustalla ja näytteessä 1 mol l^{-1} typpihappotausta).

11.1.6. Johtopäätökset

Suoralla määrittelyksellä tehdasasetuksilla mitattaessa aksiaalisella mittaustavalla saadaan hieman paremmat tulokset, kuin radiaalisesti. Korkeammat tehot (robustisuuden parantaminen) kokonaisuudessaan parantavat tuloksia eikä mittaustavalla enää näyttäisi olevan huomattavaa eroa varsinkaan matalammissa taustapitoisuuksissa, korkeammassa taustapitoisuuksissa taas on havaittavissa hienoista pitoisuuden pienenemistä aksiaalisesti mitattuna. Laajalla pitoisuusalueella suoraan näytteestä mitattaessa korkeat tehot ja radiaalinen mittaustapa vaikuttaisi olevan paras valinta.

Sisäinen standardi toimi CAIS -menetelmää paremmin ja luotettavammin. CAIS:lla saatiin hyvät korjauskertoimien korrelaatiokertoimet radiaalisesti mittaamalla tehosta huolimatta (1 ja 3) aallonpituuksien a ja c kaikilla suhteilla.

11.2. B (HCI)

Suoralla mittauksella on vetykloridihappotaustalla sama trendi kuin typpihappotaustalla: kalibrointia pienemmällä taustalla (Cntrl 1 - 2) näytepitoisuus on todellista korkeampi ja suuremmalla taustalla (Cntrl 4 - 5) todellista matalampi aallonpituudesta ja mittauseroista huolimatta.

11.2.1. B 1

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Alumiinipitoisuus eroaa todellisesta arvosta n. kolminkertaisesti todellista suuremmaksi alimmassa taustapitoisuudessa (Cntrl 1), verrattuna todellista pienemmäksi olevaan eroon korkeimmassa taustapitoisuudessa (Cntrl 5).

IS

Sisäinen standardi näyttäisi korjaavaan tulokset vallan hyvin lähelle todellista pitoisuutta, mutta kalibroitua vastaavassa taustassa (Cntrl 3) aiheuttaa pientä pitoisuuden alenemaa.

CAIS

Korjausmenetelmä on täysin hyödytön näillä mittausasetuksilla, sillä kaikilla korjauskertoimilla $R^2 < 0,1$.

11.2.2. B 2

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibroitien $R^2 = 0,9999$. Suoraan mitatuilla pitoisuuksilla on vastaava trendi kuin aiemmalla mittausasetuksella, jossa teho on sama, mutta mittaustapa eri.

IS

Suoraan mitattujen alumiinipitoisuuksien korjaus toimii parhaiten kalibroitua korkeammassa taustapitoisuudessa (Cntrl 4 - 5) alumiinin aallonpituuksilla a ja c. Aallonpituudella b tulosten korjaus ei ole ihan yhtä hyvää ja matalammassa taustapitoisuudessa korjaus tapahtuu huomattavasti todellista pienemmäksi muihin verrattuna, yttriumin aallonpituudesta huolimatta.

CAIS

Korjauskertoimet näyttäisivät toimivan suhteellisen hyvin. Käyttökelpoisilla korjauskertoimilla on myös kohtalaiset korrelaatiot ($R^2 = 0,5 \dots 0,9$).

11.2.3. B 3

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Matalimmassa taustapitoisuudessa (Cntrl 1) alumiinipitoisuus on n. 1 mg/l todellista suurempi ja korkeammassa (Cntrl 5) n. 0,5 mg/l pienempi.

IS

Aallonpituuksilla a ja b sisäisellä standardilla saadaan parhaiten korjattua matalampia taustapitoisuuksia, kun taas c-aallonpituudella korjaus onnistuu paremmin korkeammassa taustapitoisuuksissa.

CAIS

Parhaimmillaankin korjauskertoimen korrelaationkerroin on vain 0,557 (a/b) ja muilla se on alle 0,5. Tulosten korjaukset ovat sentään kohtalaisia.

11.2.4. B 4

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Alumiinipitoisuuden poikkeamat todellisesta ovat kutakuinkin samat kuin edellisillä mittaasetuksilla. Tosin näillä asetuksilla kalibrointia vastaavassa taustapitoisuudessa (Cntrl 3) analyytin pitoisuus jää edellistä selvemmin hieman todellista pienemmäksi.

IS

Näillä mittaasetuksilla on jo havaittavissa hieman eroja korjaukseen käytettyjen yttriumin aallonpituuksien välillä: IS 1:n (324,227 nm) avulla tulokset korjautuvat hieman korkeammiksi kuin kahdella muulla Y:n aallonpituudella, varsinkin korkeammassa taustapitoisuuksissa (Cntrl 4 - 5). Tästä johtuen IS 2 ja 3 näyttäisivät toimivan parhaiten mittausaallonpituuksilla b sekä c, ja IS 1 toimisi puolestaan parhaiten a-aallonpituudella. Erot ovat kuitenkin suhteellisen pieniä.

CAIS

Korjauskertoimista a/b:lla on paras korrelaatiokerroin (0,9177) ja b/a:lla toiseksi paras (0,8825). Näillä saadaan parhaat korjaukset aikaiseksi aivan taustapitoisuuksien ääripäissä (Cntrl 1 ja 5), muissa pitoisuuksissa korjatut tulokset jäävät liian alhaisiksi.

11.2.5. Semikvantitatiivinen

Näytteen pitoisuudeksi saatiin suoraan näytteestä 2,13 ja 1:1 laimentamalla 1,19 mg/l. Vaikka mitatut tulokset jäivät kauas todellisista, pitoisuuksien suhde oli lähelle odotettua (vähän alle 2), sillä taustakontrolliliuoksista mitattujen tulosten perusteella näiden taustapitoisuuksien välillä saadaan pieni pitoisuusero alhaisemmalla taustalla saatavan pitoisuuden ollessa korkeampi. Eli laimennus ei näillä mittausasetuksilla aiheuttaisi oletettua suurempaa muutosta taustan vaikutukseen.

11.2.6. Johtopäätökset

Alumiinipitoisuuden erotus todellisesta arvosta on n. kolminkertainen taustapitoisuuden ollessa 0 mol l⁻¹ (Cntrl 1) verrattuna erotukseen taustapitoisuuden ollessa 1 mol l⁻¹ (Cntrl 5) tehdasasetuksia käytettäessä. Korkeammilla tehoilla vastaavien poikkeamien ero on n. kaksinkertainen matalimmassa taustapitoisuudessa (Cntrl 1) korkeimpaan (Cntrl 5) verrattuna.

Sisäinen standardi on tälläkin taustalla paras korjausmenetelmä ja osalta mittausasetus/aallonpitoisuus -yhdistelmistä ainoa mahdollinen/käyttökelpoinen.

11.3. C (Aqua Regia)

Analyytin pitoisuuden poikkeama on myös kuningasvesitaustalla huomattavasti suurempaa vesipohjaisessa liuoksessa (Cntrl 1), kuin taustaltaan väkevimmässä liuoksessa (Cntrl 5).

11.3.1. C 1

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9997$ (a = 0,9999 ; b = 0,9998 ja c = 0,9997). Vesipohjaisessa liuoksessa (Cntrl 1) saadaan pitoisuuden poikkeamaksi vähintään kolminkertainen vahvimman taustapitoisuuden poikkeamaan verrattuna. Kalibrointia vastaavassa taustapitoisuudessa (Cntrl 3) saadaan yleensä todellista vastaava pitoisuus, mutta aallonpituudella c todellista pitoisuutta lähimpänä oleva arvo saadaan kalibrointia hieman korkeammalla taustapitoisuudella (Cntrl 4).

IS

Sisäisen standardin käyttö parantaa tuloksia varsinkin alhaisen taustapitoisuuden liuoksilla (Cntrl 1 - 2), korkeassa taustapitoisuudessa (Cntrl 4 - 5) korjaus menee vähän todellista korkeammaksi aallonpituuksilla b ja c. Yleisesti ottaen paras tasalaatuinen korjaus saadaan tehtyä a-aallonpituudella. Yttriumin 371,029 nm aallonpituuden (IS 3) avulla korjatut pitoisuudet näyttäisivät erottuvan hieman edukseen muilla Y:n aallonpituuksilla korjatuista arvoista.

CAIS

Kaikki korjauskertoimet ovat suhteellisen hyviä (0,7581 ... 0,9315), mutta korjatut arvot ovat hyvin vaihtelevia todelliseen pitoisuuteen verrattuna.

11.3.2. C 2

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9997$ (a = 0,9998 ja b & c = 0,9997). Vesipohjaisessa liuoksessa (Cntrl 1) on havaittavissa sama trendi kuin edellisillä asetuksilla, eli taustapitoisuuden ääripäiden poikkeamat eroavat hyvin selvästi toisistaan.

IS

Mittausaallonpituudella b kaikki sisäisen standardin aallonpituudet korjaavat matalimman taustapitoisuuden (Cntrl 1) tuloksia huomattavasti todellista pienemmäksi muiden mittausaallonpituuksien alumiinipitoisuuksiin verrattuna. Parhaimmat korjaukset näyttäisivät onnistuvan aallonpituudella a, eikä sisäisenä standardina käytetyn yttriumin aallonpituuksilla näytä olevan havaittavia eroja.

CAIS

Määritetyt korjauskertoimet ovat korrelaatioltaan kohtalaisia ($R^2 = 0,5 \dots 0,7$) ja näyttäisivät toimivan parhaiten kalibroitua korkeammassa taustapitoisuuksissa (Cntrl 4-5). Matalammassa taustapitoisuuksissa korjaukset eivät ole oikein yhtä onnistuneita, varsinkaan vesipohjaisessa taustassa.

11.3.3. C 3

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibroitien $R^2 \geq 0,9997$ (a = 0,9998 ; b = 0,9999 ja c = 0,9997). Kalibroitua vastaavalla taustalla suoraan mitatut pitoisuudet ovat kaikilla aallonpituuksilla todellista aavistuksen korkeammat. Korkeammilla taustapitoisuuksilla saadaan varsin kohtalaisia suoraan määritettyjä alumiinipitoisuuksia.

IS

Sisäisen standardin avulla tulokset saadaan hyvin korjattua taustan pitoisuuden vaihtelusta huolimatta. Laimeimman taustan (Cntrl 1) korjattu pitoisuus jää eniten todellista korkeammaksi varsinkin aallonpituudella c, mutta tulos on silti huomattava parannus suoraan mitattuun tulokseen verrattuna.

CAIS

Korjauskertoimet ovat laadultaan hyvin vaihtelevia hylätystä ($R^2 < 0,1$) suhteellisen hyvään (parhaan $R^2 = 0,7933$). Käyttökelpoiset kertoimet antavat vaihtelevia tuloksia, välillä parantaen suoraan mitattua tulosta huomattavastikin, mutta välillä huonontaan.

11.3.4. C 4

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9995$ (a & c = 0,9996 ja b = 0,9995). Kaikilla aallonpituuksilla kalibrointia vastaavassa taustapitoisuudessa (Cntrl 3) saatiin puolestaan todellista aavistuksen alhaisempia alumiinipitoisuuksia.

IS

Aallonpituudella a näytettäisiin saavan parhaiten korjattua analyytin mitatut pitoisuudet muilla kuin vesipohjaisella taustalla, vaikka kyllä senkin korjaus parantaa mitattua pitoisuutta huomattavasti. B-aallonpituudella puolestaan saatiin hyvin korjattua vesipohjainen ja taustapitoisuudeltaan laimein liuos (Cntrl 1 ja 2), kun taas aallonpituudella c kaikki korjatut arvot näyttäisivät jäävän hieman todellista pitoisuutta korkeammaksi.

CAIS

Korjauskertoimet olivat laadultaan hyvin vaihtelevia hylätystä ($R^2 < 0,1$) suhteellisen hyvään ($R^2 = 0,8623$) ja käyttökelpoisilla saadut korjatut tulokset ovat niin ikään myös hyvin vaihtelevia huomattavasti parantavasta selvästi huonontavaan.

11.3.5. Semikvantitatiivinen

Näytteen pitoisuudeksi saatiin näytteelle 1,92 ja 1:1 laimennetulle 1,10 mg/l. Samoin kuin vetykloridihappotaustalla, kuningasvesitaustalla laimentaminen ei näyttäisi vaikuttavan taustan aiheuttamaan häiriöön oletettua kummemmin.

11.3.6. Johtopäätökset

Tehdasasetuksilla mitattaessa c-aallonpituudelle saadaan todellista vastaava pitoisuus kalibroitua pykälän vahvemmassa taustapitoisuudessa (Cntrl 4), muilla aallonpituuksilla todellista vastaavat pitoisuudet saadaan kalibroitua vastaavassa taustassa (Cntrl 3). Korkeammilla tehoilla mitattaessa vesipohjaisen liuoksen (Cntrl 1) alumiinipitoisuuden poikkeama todellisesta on pienempi kuin mitä se on tehdasasetuksia käytettäessä.

Korjausmenetelmistä sisäinen standardi näyttäisi jälleen olevan paras menetelmä yttriumin korjaukseen käytetystä aallonpituudesta huolimatta. CAIS:lla saatiin korrelaatioltaan vain yksi hyvä ($> 0,9$) korjauskerroin koko taustasta (1a/c).

11.4. D (H₃PO₄)

Fosforihappotaustalla tulosten vaihtelevuus eri mittausparametrien välillä oli hyvin vaihtelevaa muihin happotaustoihin verrattuna. Laskevan lineaarisuuden sijaan alumiinipitoisuus voikin kääntyä nousuun taustan kasvaessa.

11.4.1. D 1

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibroitien $R^2 \geq 0,9998$ (a & b = 0,9999 ja c = 0,9998). Aallonpituuksilla a ja b kalibroitua vastaavassa ja sitä korkeammassa taustapitoisuuksissa suoralla mittauksella saadaan hyvin lähelle todellista vastaavia arvoja. Aallonpituudella c mitatut pitoisuudet jäävät parhaimmillaankin n. 1 mg/l todellista korkeammiksi.

IS

Paras korjaus koko taustapitoisuusalueella saatiin aikaiseksi aallonpituudelle 237,313 nm (a), jolla sisäisen standardin aallonpituuksien välillä on pieniä eroja, IS 3:n

(371,029 nm) suoriutuen aavistuksen muita heikommin. C aallonpituudella (396,153 nm) korjaus vesipohjaisella taustalla vastaa hyvinkin lähellä todellista (IS 2 ja 3 parhaiten), mutta sen jälkeen alumiinin pitoisuus korjaantuu nousujohteisesti todellista korkeammaksi pitoisuuden kasvaessa.

CAIS

Korjauskertoimien R^2 -arvoilla on hyvin suuri hajonta (0,1581 ... 0,9822), kuitenkin kolme niistä on hyviä (a/b, a/c ja b/a $R^2 > 0,9$). Molemmat korjaukset näyttäisivät toimivan erinomaisesti alumiinin aallonpituuksilla a ja b. C-aallonpituudella pitoisuudet korjaantuvat myös tällä menetelmällä todellista korkeammiksi.

11.4.2. D 2

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. A-aallonpituudella kalibrointia vastaavassa ja sitä korkeammassa taustapitoisuudessa saadaan pitoisuuksille todellista lähellä olevat arvot. Aallonpituudella c kaikilla taustapitoisuuksilla analyytin pitoisuudet ovat selvästi todellista suurempia.

IS

Kokonaisuutena sisäinen standardi näyttäisi toimivan parhaiten aallonpituudella a, jolla alumiinin pitoisuudet saadaan lähelle todellista kaikilla taustoilla vesipohjaista lukuun ottamatta. B-aallonpituudella pitoisuudet korjautuvat todellista alhaisemmiksi, kun taas aallonpituudella c ne jäävät todellista korkeammiksi.

CAIS

Kaikilla korjauskertoimilla on vähintäänkin kohtalaiset R^2 -arvot ($> 0,5163$) ja kahdella jopa hyvät (a/c ja b/c $> 0,9$). Parhaimmat korjaukset saadaan aikaiseksi aallonpituudella b koko taustapitoisuusalueella muihin menetelmiin verrattuna.

11.4.3. D 3

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 = 0,9999$. Todellista vastaava pitoisuus saadaan kaikilla analyysin aallonpituuksilla kalibrointia laimeammassa taustapitoisuudessa.

IS

Vesipohjaista liuosta lukuun ottamatta kaikkien muiden liuosten alumiinipitoisuudet saadaan korjattua hyvin lähelle todellista 396,153 nm (c) aallonpituudella.

CAIS

Näillä mittausasetuksilla ei saada yhtään kelvollista korjauskerrointa, sillä kaikkien $R^2 < 0,1$.

11.4.4. D 4

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9998$ (a & b = 0,9999 ja c = 0,9998). Mitatut pitoisuudet ovat hyvin lähellä todellista a-aallonpituudella mitattaessa ja taustapitoisuuden ollessa lähellä kalibrointia vastaavaa tai sen yli.

IS

Korjaukset näyttäisivät onnistuvan parhaiten aallonpituudella a muuten kuin vahvimmalla taustalla. B-aallonpituudella puolestaan kaikki pitoisuudet korjaantuvat todellista pienemmiksi.

CAIS

Käyttökelpoiset korjauskertoimet ovat kohtalaisia ($R^2 = 0,0225 \dots 0,7602$), mutta niiden avulla tulokset saadaan korjattua vaihtelevasti.

11.4.5. Semikvantitatiivinen

Suoraan näytteestä mittaamalla pitoisuudeksi saatiin 1,90 ja laimentamalla 1:1 1,12 mg/l. Kuten kahdella edellisellä taustalla, taustan aiheuttamassa vaikutuksessa ei tapahtuisi havaittavaa muutosta näytettä laimentaessa.

11.4.6. Johtopäätökset

Fosforihappotaustassa alhaisemmillä tehoilla CAIS -menetelmä näyttäisi toimivan kaikista menetelmistä parhaiten aallonpituuksilla a ja b, kun taas c-aallonpituudella lähes kaikki pitoisuudet jäävät liian korkeiksi jokaisella menetelmällä. Tehoja kasvattamalla radiaalisesti mitatut alumiinipitoisuudet laskevat huomattavasti korkeammassa taustapitoisuuksissa.

11.5. E (CaCl₂)

Alumiinipitoisuus ei ole kalsiumkloriditaustalla enää yhtä lineaarinen taustapitoisuuden funktiona, kuin happotaustoilla. Todellista pitoisuutta vastaava alumiinipitoisuus saadaan pääsääntöisesti kalibrointia vastaavassa taustapitoisuudessa, se on aina seuraavaa matalampitaustaista ja välillä myös vesipohjaista liuosta suurempi. Vahvemmassa taustassa analyyttipitoisuudet jälleen laskevat.

11.5.1. E 1

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9889$ (a = 0,9889 ; b = 0,9893 ja c = 0,9895). Kalibrointia vastaavan taustan kontrolliliuoksesta saadaan määritettyä todellista arvoa kohtalaisen lähellä oleva pitoisuus (ero n. 11 - 14 %).

IS

Muissa kuin kalibroitua vastaavassa taustassa sisäisellä standardilla korjatuilla pitoisuuksilla jäädytään edelleen todellista pitoisuutta selvästi alhaisemmaksi. Aallonpituuksilla a ja b sisäisen standardin avulla saadaan kalibroitua vastaavasta taustasta mitatun pitoisuuden ero todellisesta pienennettyä alle 7 %:iin. C-aallonpituudella ei enää saada korjauksista aivan yhtä huomattavaa hyötyä.

CAIS

Menetelmällä ei saada korrelaatioltaan kovinkaan hyviä korjauskertoimia. Tosin parhaalla korjauskertoimella (b/c, $R^2 = 0,5531$) saadaan korjattua kontrolliliuosten tuloksia varsin hyvin, lukuun ottamatta liuosta jolla sama taustapitoisuus kuin kalibroituliuksilla, sillä pitoisuusero todellisesta jää alle 5,5 %.

11.5.2.**E 2**

Mittausmetodissa käytettiin tehdasasetuksia (1300 W ja 0,80 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibroitien $R^2 \geq 0,9827$ (a = 0,9870 ; b = 0,9842 ja c = 0,9827). Suoraan mittaamalla päästään kaikilla mittausaallonpituuksilla kalibroitua vastaavan taustan alumiinipitoisuudessa todelliseen pitoisuuteen (ero < 2,7 %). Aallonpituuksilla b ja c näytettäisiin päästävän kohtalaisen lähelle todellista pitoisuutta myös vesipohjaisesta liuksesta mitattaessa, sillä ero on n. 10 %. Kaikilla muilla taustoilla jäädytään huomattavasti todellisen pitoisuuden alle, suurimman eron ollessa vahvimmassa 2 mol l⁻¹ taustassa.

IS

Parhaimmat korjaukset sisäisen standardin avulla saadaan tehtyä kalibroitua seuraavaksi vahvemmassa liuksessa mittausaallonpituudella b käyttäen yttriumin aallonpituuksia IS 1 ja 2.

CAIS

Näillä asetuksilla ei saada yhtään edes kohtalaista korjauskerrointa ($R^2 < 0,2467$) ja korjausten vaihtelevuus on hyvin suurta.

11.5.3. E 3

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja radiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9774$ ($a = 0,9812$; $b = 0,9774$ ja $c = 0,9838$). Aallonpituuksilla a ja b saadaan lähimpänä todellista pitoisuutta oleva tulos kalibrointia vastaavalla taustalla, kun taas c-aallonpituudella lähin tulos saadaan kalibrointia hieman laimeammassa taustassa. Korkein taustapitoisuus häiritsee näillä mittausasetuksilla muita enemmän ja siinä saadaan c-aallonpituudella mitattaessa jopa negatiivisia pitoisuuksia.

IS

Menetelmä parantaa c-aallonpituudella mitattuna kalibrointia vastaavan taustan sekä vesipohjaisen liuoksen alumiinipitoisuudet hyvin lähelle todellista kaikilla yttriumin aallonpituuksista. Vesipohjaisen liuoksen pitoisuuden korjaus on huomattava, sillä suoraan mitattu arvo on n. 27 mg/l. Muilla aallonpituuksilla yhtä hyviä korjauksia ei saada aikaiseksi edes kalibrointitaustalla.

CAIS

Korjauskertoimien korrelaatiot ovat hyviä ($R^2 > 0,8356$), mutta niillä ei saada tuloksia ollenkaan parannettua, vaan päinvastoin huononnettua entisestään. Varsinkin aallonpituudella c saadaan korjauskertoimilla korjatuista pitoisuuksista joko hyvin suuria (jopa yli 200 mg/l) tai negatiivisia arvoja.

11.5.4. E 4

Mittausmetodissa käytettiin korkeampia tehoja (1500 W ja 0,6 l/min) ja aksiaalista mittaustapaa. Kaikkien aallonpituuksien kalibrointien $R^2 \geq 0,9863$ ($a = 0,9884$; $b = 0,9863$ ja $c = 0,9898$). Suoralla mittauksella todellista vastaavaa pitoisuutta lähimmäksi olevat tulokset saadaan toiseksi laimeimmasta taustasta (cntrl 2). Kalibrointipitoisuudesta (cntrl 3) mitattu pitoisuus on todellista korkeampi.

IS

Sisäisellä standardilla saadaan korjattua tulokset vähintäänkin kohtalaisen lähelle todellista kalibrointia vastaavassa tai sitä korkeammassa pitoisuudessa (cntrl 3 - 5) mitattaessa alumiinin aallonpituuksilla a ja b.

CAIS

Menetelmällä ei saatu korrelaatioiltaan kovinkaan hyviä korjauskertoimia ($R^2 \leq 0,3757$) eivätkä niillä korjatut tulokset paranna suoraan mitattuja, lukuun ottamatta b ja c -aallonpituuksien suhteilla korjattuja tuloksia vahvimmassa taustapitoisuudessa (cntrl 5).

11.5.5. Semikvantitatiivinen

Näytteen pitoisuudeksi saatiin suoraan -0,705 ja 1:1 laimennetulla -0,344 mg/l. Kalsiumkloridin 2 mol l⁻¹ ja laimennettunakin 1 mol l⁻¹ tausta on aivan liian vahva mitattavaksi vesipohjaisella kalibroinnilla.

11.5.6. Johtopäätökset

Kalsiumkloridi on hyvin haastava näytetausta ainakin mitattaessa näin laajalla pitoisuusalueella. Hyviä tuloksia saadaan mitattua pääosin vain silloin, kun kalibrointiliuosten taustapitoisuus vastaa näytteen taustaa (Cntrl 3). Sisäisen standardin käyttöalue on huomattavasti suppeampi. CAIS -menetelmällä ei saada

korjauskertoimille yhtään hyvää ($R^2 > 0,9$) korrelaatiokerrointa (jolla myös saataisiin käyttökelpoisia tuloksia). Tähän vaikuttanee, että kalsiumkloriditaustan kontrolliliuosten emissiointensiteetit eivät ole samalla tavalla lineaarisia taustapitoisuuden suhteen kuten on tilanne muilla taustoilla. Matrix matching eli kalibroinnin taustan saaminen mahdollisimman lähelle näytetaustaa olisi siis tällä taustalla hyvin oleellista.

Kirjallisessa osuudessa mainitusta poiketen tehon nostaminen ei näyttäisi laskevan korkean kalsiumpitoisuuden aiheuttamaa taustahäiriötä varsinkaan c aallonpituudella radiaalisesti mitattuna.

12. Tulosten tilastollinen tarkastelu

Tutkimuksen tuloksia analysoitiin tilastollisten keinojen avulla. Näyteliuoksista mitattujen tulosten keskiarvoa verrattiin niiden todelliseen pitoisuuteen t-testin avulla. Parittaisella t-testillä tutkittiin tarkemmin kunkin mittausmenetelmän vaikutusta koko pitoisuusalueella verraten sekä taustakontrolli- että näyteliuoksista mitattuja pitoisuuksia todellisiin. Lopuksi varianssianalyysin avulla tarkasteltiin onko mittaukseen käytetyllä aallonpituudella tai menetelmällä vaikutusta kullakin mittausasetuksella, ja vaikuttaako mittausasetusten tai määrittämenetelmän valinta tietyllä aallonpituudella mitattaessa. Kaikki tulokset laskettiin 95 %:n varmuudella.²⁹

12.1. Näytteiden keskiarvo verrattuna todelliseen t-testien avulla

Kullekin näytetaustalle mitattiin kolme rinnakkaista näytettä. Näille näyteliuoksille saatujen tulosten keskiarvoa verrattiin todelliseen pitoisuuteen t-testin avulla. Näyteliuosten taustapitoisuudet olivat kaksinkertaisia kalibroitiliuosten taustoihin verrattuna. Nollahypoteesina (H_0) on, ettei todellisen ja määritetyn pitoisuuden välillä ole merkitsevää eroa, eli näytetausta ei aiheuttaisi systemaattista virhettä 95 %:n varmuudella.

Näyteliuosten alumiinipitoisuus mitattuna typpihappotaustasta tehdasasetuksilla radiaalisella mittaustavalla alumiinin aallonpituudella 237,313 nm (A1a):

$$H_0: \bar{x} = \mu$$

$$\bar{x}_{A1a} = \frac{5,464 + 5,474 + 5,424}{3} = 5,454$$

$$s_{A1a} = \sqrt{\frac{(5,464 - 5,454)^2 + (5,474 - 5,454)^2 + (5,424 - 5,454)^2}{3 - 1}} \approx 0,02646$$

$$t_{A1a} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{n}} = \frac{|5,454 - 6|}{0,02646/\sqrt{3}} \approx 35,74$$

$$t_{crit}(0,05) = 4,30$$

$$t_{A1a} \gg t_{crit}$$

H_0 hylätään, eli tulos poikkeaa keskihajonnallaan merkitsevästi oikeasta arvosta.

Tarvittavat arvot testiä varten laskettiin suoraan Excel -taulukkolaskentaohjelmalla, joista t-arvot on koottu liitteeseen 2. Näiden koostettujen t-arvojen perusteella tehtiin seuraavanlaisia johtopäätöksiä näytetaustakohtaisesti.

A: Testin mukaan typpihappotaustalla parhaimmat tulokset saadaan sisäistä standardia käyttämällä, lukuun ottamatta b-aallonpituutta (308,215 nm) aksiaalisesti mitattuna tehosta riippumatta (2b ja 4b). Suoralla mittauksella ei saada lainkaan testinläpäiseviä tuloksia. CAIS -menetelmällä näyttäisi toimivan parhaiten b ja c-aallonpituuksien yhdistelmät (b/c ja c/b), muuten kuin tehdasasetuksilla aksiaalisesti mitattuna.

B: Vetykloridihapolla parhaimmat tulokset saadaan sisäisellä standardilla yttriumin 324,227 nm aallonpituudella (IS 1), lukuun ottamatta alumiinin b-aallonpituudella (308,215 nm) aksiaalisesti mitattuna tehosta riippumatta (2b ja 4b). CAIS 1:llä (a/b, b/a ja c/a) saatiin hyviä tuloksia aina kun korjaussuoran korrelaatiokerroin oli yli 0,1 (pienemmällä korrelaatiolla olevia arvoja ei ole otettu huomioon), mutta vain yhdellä näistä korjauskertoimien yhtälöistä on hyvä (> 0,9) korrelaatiokerroin (4a/b) ja kolmella kerroin 0,7 - 0,9 (2a/b, 2b/a ja 4b/a).

C: Kuningasvesitaustalla suora mittaus toimi c-aallonpituudella (396,153) radiaalisesti mitattuna molemmilla tehoilla ja aksiaalisesti mitattuna vain tehdasasetuksilla (1 - 3). Sisäisellä standardilla saatiin parhaiten korjattua tehdasasetuksilla aksiaalisesti mitattuna (2) a ja b-aallonpituuksia (237,313 ja 308,215 nm) ja korkeammalla teholla radiaalisesti mitattuna b-aallonpituutta. CAIS -menetelmälle ei saada oikein tehtyä yleistettäviä johtopäätöksiä. Korkeammalla teholla radiaalisesti mitattuna a ja c-aallonpituuksien yhdistelmät toimivat parhaiten (a/c ja c/a).

D: Fosforihappotaustasta suoraan mitattaessa a-aallonpituus (237,313 nm) toimii kaikilla mittausparametreilla, lukuun ottamatta radiaalisesti mitattuna korkeammilla tehoilla (3). Sisäisellä standardilla (yttriumin käytetystä aallonpituudesta huolimatta) saadaan korjattua parhaiten a-aallonpituus matalammalla teholla molemmilla mittaustavoilla ja korkeammalla teholla radiaalisesti mitattuna (1 - 3); ja b-aallonpituus korkeammalla teholla molemmilla mittaustavoilla. CAIS-menetelmällä saaduista tuloksista suurimmalla osalla nollahypoteesi hylätään.

E: Mikään kalsiumkloriditaustasta tehdyistä suorista mittauksista tai sisäisellä standardilla korjatuista tuloksista ei läpäise testiä eli ne eroavat todellisesta arvosta 95 %:n varmuudella. CAIS-menetelmällä saadaan testin läpäiseviä tuloksia pääosin tehdasasetuksilla, mutta käypien korjauskerrointen korrelaatiokerroin on parhaimmillaankin vain 0,5531. Korkealla teholla mitatuilla tuloksilla on kaksinkertainen pitoisuus todelliseen verrattuna ja hyvin suuri varianssi, minkä vuoksi osa niistä läpäisee testin, vaikka saadut tulokset eivät ole käyttökelpoisia.

Osalla taustoista näytteiden varianssit saattoivat olla hyvinkin pieniä, jolloin t-testi ei mennyt läpi, vaikka tulokset itsessään vaikuttivat hyviltä. Esimerkkinä typpihappotaustasta 237,313 nm aallonpituudella tehdasasetuksilla radiaalisesti mitattujen ja CAIS -menetelmällä korjattujen näytteiden (A1a, CAIS 2) keskiarvo on 6,08473 ja varianssi 0,02969, jolloin t-testin arvoksi saadaan 4,94 kriittisen arvon kolmella rinnakkaisnäytteellä ollessa 4,30 johtaen nollahypoteesin hylkäämiseen.

12.2. Parittaiset t-testit

Kaksisuuntaisella parittaisella t-testillä verrattiin yksittäisiä mitattuja tuloksia todellisiin arvoihin niin näyte- kuin kontrolliliuoksista taustan koko pitoisuusalueella. Kullekin menetelmälle saadut yksittäisten mittaustulosten erotukset todellisesta pitoisuudesta summattiin ja niiden keskiarvon sekä hajonnan avulla laskettiin t-arvot.

Testin nollahypoteesina (H_0) on, että saadut tulokset eivät poikkea merkittävästi (95 %) todellisesta pitoisuudesta. Testissä verrattiin sekä kontrolli-, että näyteliuosten analyyttipitoisuuksia todelliseen arvoon. Kaikki tarvittavat arvot testiä varten laskettiin suoraan Excelillä ja lasketut t-arvot on koottu liitteeseen 3.

A: Testin mukaan saadaan hyviä tuloksia menetelmästä ja mittausasetuksista huolimatta a ja c aallonpituuksilla. Myös b-aallonpituudella (308,215 nm) mitattuna saadaan hyviä tuloksia, lukuun ottamatta sisäisellä standardilla tehtyjä korjauksia (IS 1 - 3), joilla saadaan käyttökelpoiset tulokset vain matalammalla teholla radiaalisesti mitattuna (1).

B: Kaikki tulokset läpäisevät parittaisen t-testin, eli kaikilla menetelmillä ja aallonpituuksilla saadaan testin mukaan käypiä tuloksia.

C: Suoraan mitatuista tuloksista kaikki läpäisevät testin. Sisäisellä standardilla korjaukset saadaan tehtyä parhaiten matalalla teholla aksiaalisesti ja korkealla teholla radiaalisesti mitattuna. CAIS -menetelmällä korjatuista tuloksista vain parilla hylätään nollahypoteesi, muuten testi menee läpi.

D: Tehdasasetuksilla mitattaessa c-aallonpituus (396,153 nm) on hyödyttömin mittaustavasta riippumatta, koska tällä aallonpituudella kaikkien saatujen tulosten nollahypoteesit hylätään eli ne poikkeavat merkitsevästi todellisista pitoisuuksista. Muut aallonpituudet toimivat huomattavasti paremmin läpäisten testin lukuun ottamatta b ja c -aallonpituuksia sisäisellä standardilla korjattuna korkealla teholla aksiaalisesti mitattuna (4b ja 4c).

E: Nollahypoteesi hylätään kokonaan sisäisellä standardilla lukuun ottamatta korkealla teholla aallonpituudella b (308,215 nm) aksiaalisesti mitattuja tuloksia. Nollahypoteesit jäävät voimaan kaikilla CAIS-korjauksilla, mutta niissä on ainoastaan yksi korjauskerroin (c/b), jonka R^2 arvo on yli 0,5. Tulosten parittaisen t-testin läpäisy johtuu erotusten hyvin suuresta hajonnasta, joka oli usein moninkertainen, verrattuna erotusten keskiarvoon. Ottaen huomioon myös sen, että kalsiumkloriditaustasta mitatut ja korjatut tulokset eivät välttämättä ole lähelläkään tavoiteltua, testin läpäisystä saadut tulokset eivät itsessään ole kovin luotettavia.

Parittaisen t-testin tulokset vaikuttavat paikoin epäluotettavilta, sillä käytettyjen erotusten keskiarvo oli usein jopa monikymmenkertaisesti pienempi kuin niiden hajonta, mistä johtuen niin monella mittausparametrillä nollahypoteesi jää voimaan tulosten oikeellisuudesta huolimatta.

12.3. Varianssianalyysit

Kullekin taustalle suoritettiin kahdentyyppistä varianssianalyysiä näytteiden (3 kappaletta/tausta) keskiarvopitoisuuksista suoralla menetelmällä ja sisäisellä standardilla korjattuna. CAIS-menetelmällä korjatut tulokset eivät olleet mukana varianssianalyysissä, koska käypiä tuloksia ei saatu kaikilla aallonpituuksilla ja mittauseräasetuksilla.

Varianssianalyysissä tutkittiin yhteyksiä eri parametrien välillä seuraavasti:

1. Nollahypoteesina (H_0) että aallonpituuksilla (row) tai menetelmällä (column) ei vaikutusta kullakin teholla.
2. Nollahypoteesina (H_0) että asetuksilla (row) tai menetelmällä (column) ei vaikutusta kullakin aallonpituudella.

Varianssianalyysit suoritettiin Excelissä. Analyysiin käytetyt näytepitoisuuksien keskiarvot kullekin näytetaustalle ja varianssianalyysin tulokset ovat koostettu

liitteeseen 4. Edeltävien nollahypoteesien ja testin läpäisemisen perusteella pääteltiin seuraavaa.

A:

1. Aallonpituudella ja määrittymenetelmällä on vaikutusta mittaasetuksista (teho ja mittaustapa) riippumatta.
2. Aallonpituuksilla a ja b tulokseen vaikuttavat sekä asetukset että menetelmä. Puolestaan aallonpituudella c asetuksilla ei ole vaikutusta, mutta menetelmällä on.

B:

1. Aallonpituudella ja menetelmällä on vaikutusta mittaasetuksista riippumatta.
2. Mittausasetuksilla ja menetelmällä on vaikutusta aallonpituudesta huolimatta.

C:

1. Tehdasasetuksilla radiaalisella mittaustavalla mitattuna aallonpituudella ja menetelmällä on vaikutusta, puolestaan aksiaalisesti mitattuna aallonpituudella ei ole vaikutusta, mutta menetelmällä on. Korkeammalla teholla aallonpituudella ja menetelmällä on molemmilla vaikutusta mittaustavasta huolimatta.
2. Aallonpituuksilla a ja b mittaasetuksilla ei ole vaikutusta, kun taas menetelmällä on. Aallonpituudella c vaikutusta on sekä asetuksilla että menetelmällä.

D:

1. Aallonpituudella ja menetelmällä on vaikutusta mittaasetuksista riippumatta.
2. Aallonpituuksilla a ja c mitattaessa mittaasetuksilla on vaikutusta, kun taas menetelmällä ei ole. Aallonpituudella b puolestaan ei kummallakaan asetuksilla tai menetelmällä ole vaikutusta.

E:

1. Tehdasasetuksilla radiaalisella mittaustavalla aallonpituudella ja menetelmällä on vaikutusta. Aksiaalisesti mitattuna aallonpituudella ei ole vaikutusta, kun taas menetelmällä on. Puolestaan korkeammalla teholla aallonpituudella on vaikutusta, mutta menetelmällä ei mittaustavasta huolimatta.
2. Aallonpituuksilla a ja b mittaasetuksilla ei ole vaikutusta, mutta menetelmällä puolestaan on. Aallonpituudella c päinvastoin asetuksilla on vaikutusta, mutta menetelmällä ei.

13. Johtopäätökset

13.1. Suora mittaus

Kun alumiinipitoisuutta mitataan kontrolliliuoksista suoraan typpi- ja vetykloridihappotaustoista tai niiden yhdistelmällä kuningasvesitaustasta, analyytin emissiointensiteetti laskee kaikilla aallonpituuksilla taustan pitoisuuden kasvaessa. Analyytin pitoisuuden "heitto" on suurempaa silloin kun näytetausta pienenee suhteessa kalibrintiliuoksiin kuin silloin kun se suurenee ääripäihin. Fosforihapolla oli havaittavissa käytännössä aivan sama efekti, tehdasasetuksilla mitattua c-aallonpituuden ollessa pieni poikkeus, jolla intensiteetti nousee jälleen standardiliuoksia vastaavan taustapitoisuuden jälkeen. Kalsiumkloriditaustalla ei ollut vastaavaa yleistä trendiä havaittavissa, vaan se saattaa vaihdella mittausparametreistä toiseen.

Näytteiden keskiarvoja verrattaessa todellisiin arvoihin t-testin avulla suora mittaus ei toimisi ollenkaan typpihappo- tai kalsiumkloriditaustoissa. Muissa taustoissa näyttäisi toimivan vain tietyille aallonpituuksille. Parittaisella t-testillä vertailtaessa menetelmä toimisi lähes kaikilla mittauksilla.

13.2. Sisäinen standardi

Keskimääräisesti sisäisen standardin käyttö näyttäisi parantavan mitattuja tuloksia laajalla pitoisuusalueella kontrolliliuoksien mittauksista tehtyjen kuvaajien (LIITE 1) ja parittaisten t-testien (LIITE 3) perusteella. Näytteiden pitoisuuksien korjaukset saadaan t-testin mukaan (LIITE 2) vastaamaan todellista arvoa lähes kaikilla alumiinin ja yttriumin aallonpituuksilla typpi- ja vetykloridihappotaustasta, lukuun ottamatta alumiinin b-aallonpituutta aksiaalisesti mitattuna. Kuningasvesi- ja fosforihappotaustoilla menetelmä ei ole testin mukaan yhtä universaalisti käyttökelpoinen kaikilla yttriumin aallonpituuksilla. Alumiinin aallonpituuksissa, joilla sisäinen standardi toimii, on havaittavissa selviä eroja eri happotaustoissa.

13.3. CAIS

Kirjallisuuteen verrattuna CAIS -menetelmällä korjatut tulokset olivat varsin vaihtelevia ja ennalta arvaamattomia. Joillakin taustoilla ja mittaasetuksilla korjaukset toimivat varsin hyvin taustan koko pitoisuusalueella, mutta toisilla ei välttämättä saada lainkaan hyviä tuloksia. Menetelmän avulla ei myöskään saatu ennustettavasti määritettyä korrelaatioltaan hyviä tai edes kohtalaisia korjauskertoimia.

13.4. Semikvantitatiivinen

Kaikilla tutkimuksessa käytetyistä näytetaustoista, lukuun ottamatta kalsiumkloriditaustaa, saatiin määritettyä todellista pitoisuutta puolet pienempiä tuloksia sekä suoraan että 1:1 laimennetusta näyteliuksesta. Happotaustoista typpihappo poikkesi muista, sillä siitä mitattujen pitoisuuksien välinen suhde oli neljä verrattuna muiden lähes kahteen.

13.5. Alumiinin mittausaallonpituus

a (237,313 nm)

T-testin mukaan a-aallonpituus toimii suoralla mittauksella fosforihappotaustasta mitattaessa parhaiten matalammilla tehoilla ja sisäisellä standardilla korjattuna korkeatehoista aksiaalista mittausta lukuun ottamatta. Myös muilla taustoilla 237,313 nm aallonpituudella saadaan hyvä tuloksia vähintään joillain mittaasetuksilla, mutta muilla taustoilla aallonpituuksien erot eivät ole aivan yhtä selviä tämän aallonpituuden eduksi tai haitaksi. Kokonaisuutena kuitenkin tällä aallonpituudella näytettäisiin saavan eniten tilastollisesti hyviä tuloksia.

b (308,215 nm)

Näytemittausten t-testin perusteella alumiinin b-aallonpituudella mitatut tulokset korjaantuisivat sisäisen standardin avulla huonosti aksiaalisesti mitattuna tehosta huolimatta sekä typpi- että vetykloridihappotaustasta. Aallonpituudella mitatut tulokset korjaantuvat sisäisellä standardilla huonoiten typpihappotaustassa parittaisen t-testin mukaan (testin läpäisevät vain matalalla teholla radiaalisesti mitattujen tulosten korjaukset).

c (396,153 nm)

Suoralla mittauksella vetykloridihappo- ja kuningasvesitaustoissa c-aallonpituus toimii parhaiten t-testin mukaan. Kyseinen alumiinin aallonpituus on kuitenkin kaikista mittausaallonpituuksista hyödyttömin fosforihappotaustasta analysoitaessa koko pitoisuusalueella kontrolliliuosten mittausten mukaan ja näytemittauksissa t-testin mukaan.

Parittaisen t-testin mukaan 396,153 nm:n mittausaallonpituudella ei saada sisäisellä standardilla tarpeeksi hyviä korjattuja tuloksia kuningasvesitaustasta juuri millään mittaasetuksilla. Myöskään fosforitaustasta tehdasasetuksilla tehdyt mittaukset menetelmästä huolimatta eivät läpäise parittaista t-testiä.

14. Yhteenveto

Kontrolliliuoksista tehtyjen mittausten perusteella korkeampien tehojen käyttäminen antaisi parempia tuloksia kuningasvesitaustassa sekä sen komponenteilla typpi- ja vetykloridihapolla. Fosforihappotausta puolestaan matalammat tehot (tehdasasetukset) näyttäisivät olevan parempia radiaalisesti mitattuna (lukuun ottamatta aallonpituudella c) ja korkeammat tehot mitattaessa aksiaalisesti. Vastaavasti fosforihappotaustasta matalilla tehoilla mitattaessa radiaalinen mittaustapa on parempi ja korkeammilla tehoilla aksiaalinen. Sama näyttäisi pätevän myös kalsiumkloriditaustalla. Kuningasvesitaustasta mitattaessa mittaustavalla ei näyttäisi olevan huomattavaa vaikutusta, kun taas radiaalinen mittaustapa näyttäisi olevan parempi sen komponenteille typpihapolle ja vetykloridihapolle, joista jälkimmäiselle hieman vähemmän.

Kalibrintiliuosten taustankorjaus olisi huomattavasti kannattavampaa tehdä hieman ns. ala- kuin yläkanttiin, koska ero todelliseen arvoon on pienempi taustapitoisuuden muuttuessa kalibrintia korkeammaksi kuin muuttuessa matalammaksi samassa suhteessa. Jatkotutkimuksena voisi tarkastella, miten taustapitoisuuden kasvu aiheuttaa häiriöitä, jos mittaukset tehdään vesipohjaisella kalibroinnilla.

Sisäisen standardin käyttö on kokonaisuudessaan CAIS-menetelmää parempi vaihtoehto tulosten korjaukseen. Se on huomattavasti luotettavampi korjattujen tulosten tasalaatuisuudessa ja helpommin toteutettavissa. CAIS-menetelmän käyttöä olisi kuitenkin syytä harkita haastavilla näytetaustoilla, jos muut korjausmenetelmät eivät toimi.

15. Kirjallisuusluettelo

1. A.S. Al-Ammar and R.M. Barnes, Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy by internal standardization using spectral lines of the same analyte, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1998**, 53(11), 1583-1593.
2. G.C.-Y. Chan and G.M. Hieftje, Warning indicators for the presence of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23(2), 181-192.
3. M. Thompson and S.L.R. Ellison, A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty, *Accred. Qual. Assur.*, **2005**, 10(3), 82-97.
4. M. Iglésias, T. Vaculovic, J. Studynkova, E. Poussel and J.M. Mermet, Influence of the operating conditions and of the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2004**, 59(12), 1841-1850.
5. M.T. Larrea, B. Zaldívar, J.C. Fariñas, L.G. Firgaira and M. Pomares, Matrix effect of aluminium, calcium and magnesium in axially viewing inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2008**, 23(1), 145-151.
6. M. Grotti, E. Paredes, S. Maestre and J.L. Todolí, Building and analyzing models from data by stirred tank experiments for investigation of matrix effects caused by inorganic matrices and selection of internal standards in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2008**, 63(5), 571-584.
7. E. Paredes, S.E. Maestre and J.L. Todolí, Use of stirred tanks for studying matrix effects caused by inorganic acids, easily ionized elements and organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2006**, 61(3), 326-339.
8. M.Á Aguirre, L.L. Fialho, J.A. Nóbrega, M. Hidalgo and A. Canals, Compensation of inorganic acid interferences in ICP-OES and ICP-MS using a Flow Blurring® multinebulizer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29(7), 1218-1227.
9. J.W. Olesik, Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS; an evaluation and assesment of remaining problems, *Anal. Chem.*, **1991**, 63(1), 12A-21A.
10. G. Grindlay, L. Gras, J. Mora and M.T.C. de Loos-Vollebregt, Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2008**, 63(2), 234-243.
11. J.L. Todolí, L. Gras, V. Hernandis and J. Mora, Elemental matrix effects in ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, 17, 142-169.

12. J.L. Todolí and J.-M. Mermet, Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, 54(6), 895-929.
13. G.L. Scheffler and D. Pozebon, Effect of N₂ on the emission profile and excitation temperature in axially viewed plasma-ICP OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, 30(2), 468-478.
14. M. Grotti, R. Leardi and R. Frache, Combined effects of inorganic acids in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2002**, 57(12), 1915-1924.
15. M. Murillo, R. Amaro and A. Fernández, Influence of hydrogen gas over the interference of acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta*, **2003**, 60(6), 1171-1176.
16. P. Masson, D. Orignac, A. Vives and T. Prunet, Matrix effects during trace elements analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and ultrasonic nebulizer, *Analisis*, **1999**, 27(9), 813-820.
17. I.B. Brenner, A. Le Marchand, C. Daraed and L. Chauvet, Compensation of Ca and Na interference effects in axially and radially viewed inductively coupled plasmas, *Microchem. J.*, **1999**, 63(3), 344-355.
18. W. Gu, P.E. Heil, H. Choi and K. Kim, Comprehensive model for fine Coulomb fission of liquid droplets charged to Rayleigh limit, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91(6), 064104.
19. C. Dubuisson, E. Poussel, J.L. Todoli and J.M. Mermet, Effect of sodium during the aerosol transport and filtering in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1998**, 53(4), 593-600.
20. M.S. Wheal and L.T. Palmer, Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25(12), 1946-1952.
21. A. Mazzucotelli, F. De Paz, E. Magi and R. Frache, Interferences of major elements in the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Anal. Sci.*, **1992**, 8(2), 189-193.
22. D.C. Lambkin and B.J. Alloway, The problem of arsenic interference in the analysis of soils for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Sci. Total Environ.*, **2000**, 256(1), 77-81.
23. S.L.C. Ferreira, H.S. Ferreira, G.D. Matos, D.S. Anunciação, W.N.L. dos Santos, V.P. Campos, J.B. de Andrade, B. Welz, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius, P.C. Nascimento, L. Tormen and C.L. Jost, Critical evaluation of analytical procedures for the determination of lead in seawater, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2012**, 47(8), 633-653.

24. J. Mutic, D. Manojlovic, R. Kovacevic, J. Trifunovic, N.R. Amaizah and L. Ignjatovic, Feasibility of the internal standardization in direct determination of arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Microchem. J.*, **2011**, *98*(1), 11-14.
25. I.M. Moreno, D. González-Weller, V. Gutierrez, M. Marino, A.M. Cameán, A.G. González and A. Hardisson, Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments, *Microchem. J.*, **2008**, *88*(1), 56-61.
26. J. Jerez, A.C. Isaguirre, C. Bazán, L.D. Martinez and S. Cerutti, Determination of scandium in acid mine drainage by ICP-OES with flow injection on-line preconcentration using oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Talanta*, **2014**, *124*, 89-94.
27. P.W.J.M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy, Part 1, Methodology, instrumentation, and performance*, Wiley, New York, 1987. s. 194
28. A. Väisänen, R. Suontamo, J. Silvonen and J. Rintala, Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, *373*(1-2), 93-97.
29. J.N. Miller and J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, Pearson Education, 2005. ss. 39-48; ss. 183-186

16. Liitteet

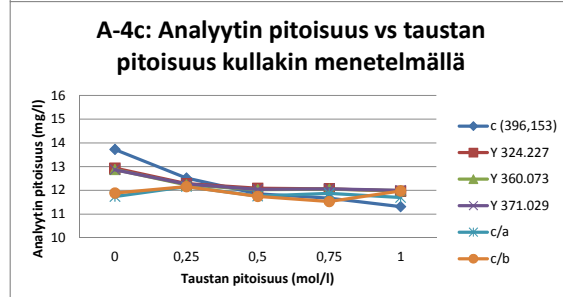
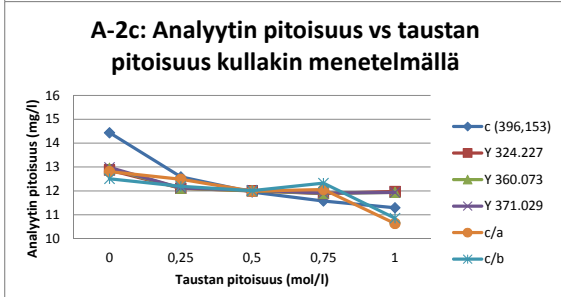
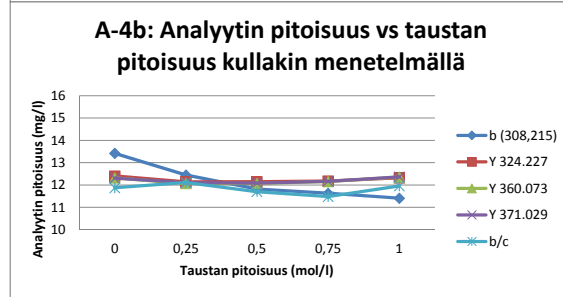
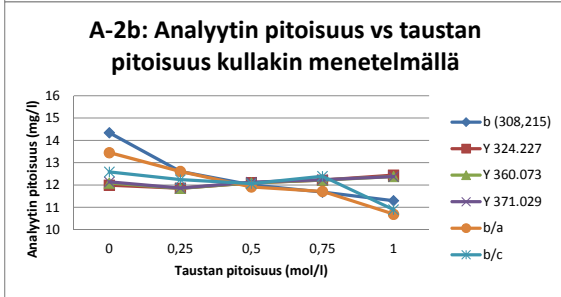
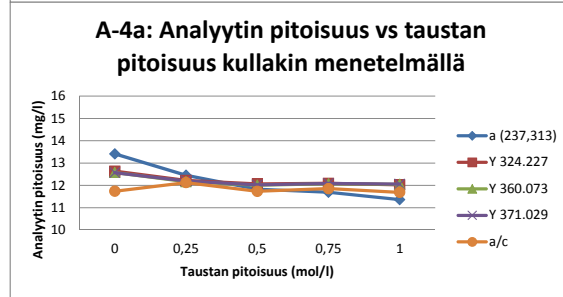
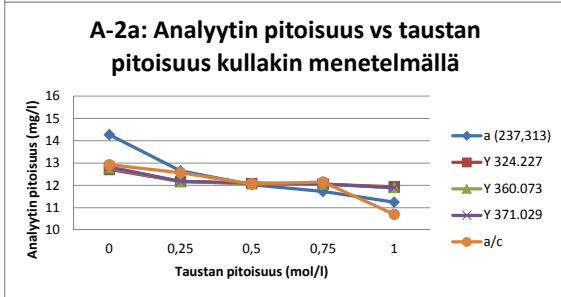
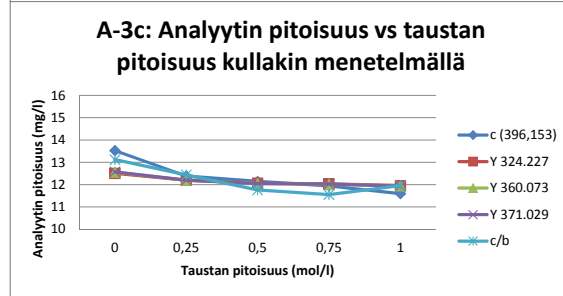
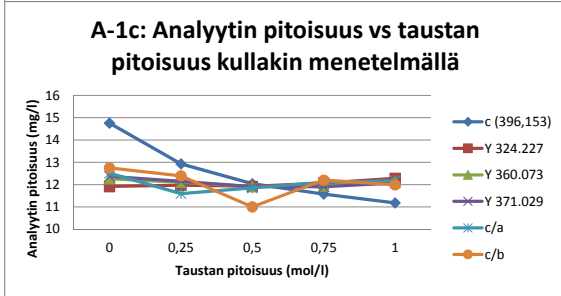
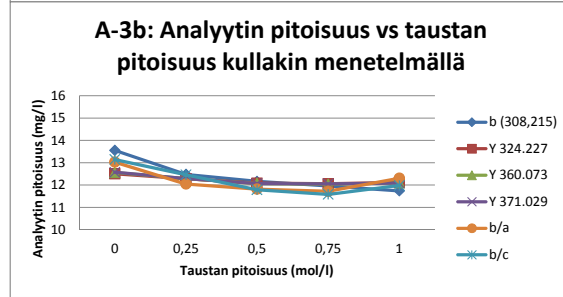
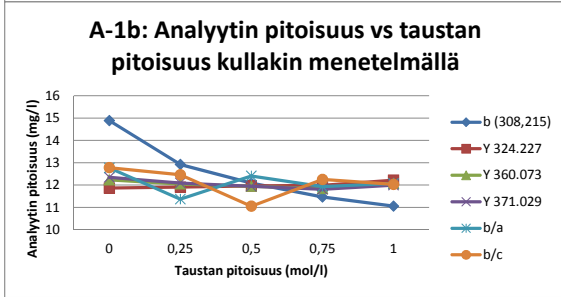
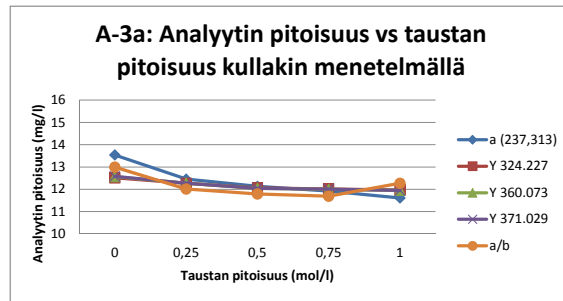
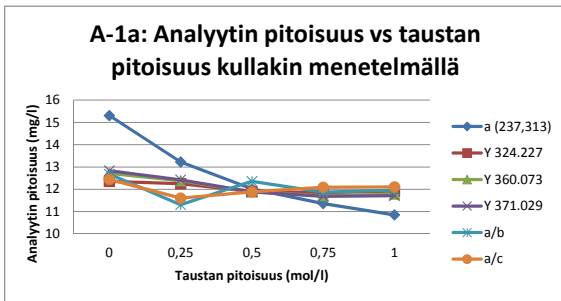
LIITE 1. Analyytin pitoisuus kontrolliliuoksissa kullakin määrittämenetelmällä taustan pitoisuuden funktiona.

LIITE 2. Näyteliuosten mitattu pitoisuus verrattuna todelliseen t-testin avulla, t-arvot eri näytetaustoilla.

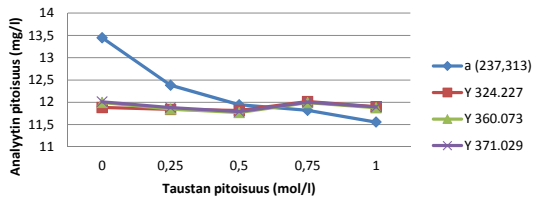
LIITE 3. Kontrolli- ja näyteliuosten todellisen sekä eri menetelmillä mitattujen pitoisuuksien välisen parittaisen t-testin t-arvot eri näytetaustoilla.

LIITE 4. Näyteliuosten keskiarvopitoisuudet eri näytetaustoilla ja niiden varianssianalyysit.

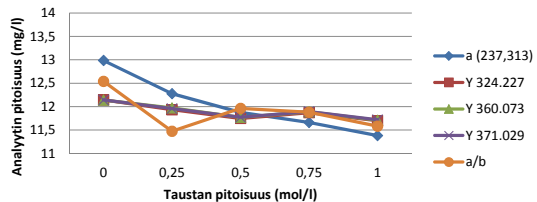
LIITE 1. Analyytin pitoisuus kontrolliliuoksissa kullakin määrittämenetelmällä taustan pitoisuuden funktiona



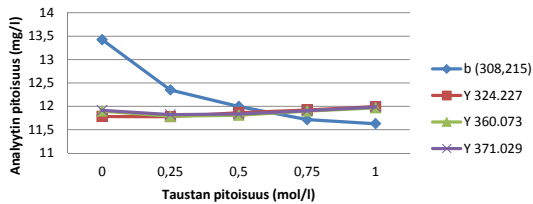
B-1a: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



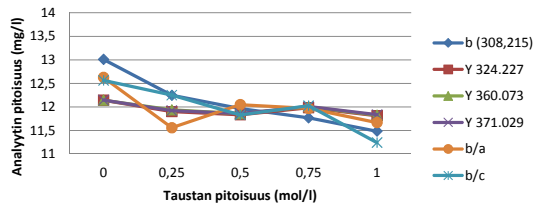
B-3a: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



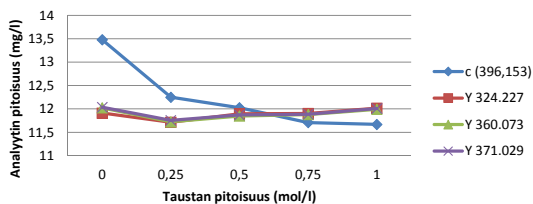
B-1b: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



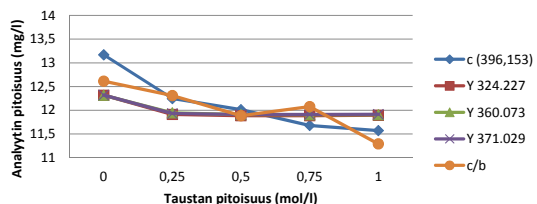
B-3b: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



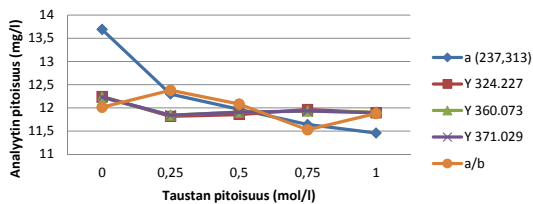
B-1c: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



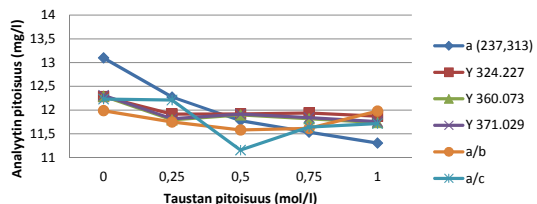
B-3c: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



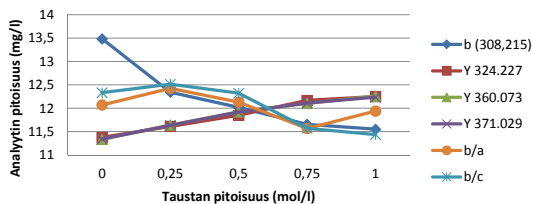
B-2a: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



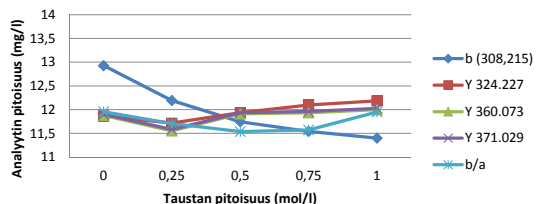
B-4a: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



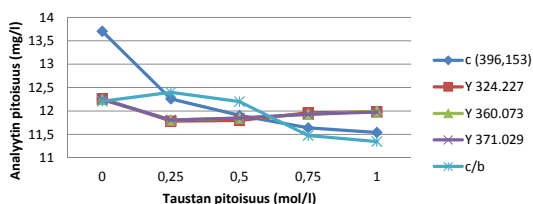
B-2b: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



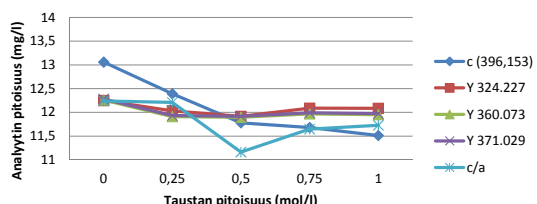
B-4b: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



B-2c: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



B-4c: Analyytin pitoisuus vs taustan pitoisuus kullakin menetelmällä



LIITE 2. Näyteliuosten mitattu pitoisuus verrattuna todelliseen t-testin avulla, t-arvot eri näytetaustoilla.

testi läpi

n 3
t_{crit} (0,05) 4,30

HNO ₃	A		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z	HCl	B		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	Suora		IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2		
1a	35,5163	-0,69054	4,743796	7,340108	-0,8715	-4,94319	1a	3,119353	-3,27831	-5,21812	-5,52075				
1b	22,66606	-7,57394	-2,41471	-1,70347	-2,53816	-1,58121	1b	6,412699	-2,74207	-4,68836	-6,12741				
1c	14,37817	-7,19006	-3,13389	-2,59352	-5,07314	-1,68231	1c	11,90378	-2,06855	-3,61386	-5,40972				
2a	14,4016	-0,29193	-0,18891	-0,02027		27,14164	2a	9,640838	-1,79103	-2,97261	-2,77434	-1,82042			
2b	23,82393	-7,6485	-7,36011	-6,71479	49,75966	40,60804	2b	3,214613	-6,89319	-8,50224	-7,76107	-2,6314	5,0122		
2c	7,081297	-1,16408	-1,10205	-0,96399	16,42929	13,16778	2c	3,50529	-1,04159	-1,49976	-1,46883		5,714104		
3a	10,11309	-2,53234	-2,06486	-1,78702	-10,5864		3a	8,704807	-0,50883	-0,43181	-0,30475	2,291705			
3b	10,36363	-2,14535	-1,70993	-1,45601	-5,89621	3,249425	3b	8,116201	0,881655	0,609643	1,045483	3,864414	13,91828		
3c	6,672106	-2,08958	-1,47479	-1,15463		0,511297	3c	4,054334	0,432601	0,514124	3,067358		7,635478		
4a	31,42682	-1,81863	-1,98193	-2,00052		14,93036	4a	6,833973	-1,13555	-1,71306	-1,62877	-2,86278	0,783802		
4b	28,70207	-7,72608	-8,24486	-8,00612		1,1452	4b	2,743841	-7,46267	-7,956	-7,35374	-1,44186			
4c	7,211254	-1,28149	-1,33604	-1,33118	2,284526	-1,06579	4c	3,677422	-1,50161	-1,77248	-1,72727	1,658369			

Aq. R	C		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z	H ₃ PO ₄	D		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	Suora		IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2		
1a	17,17417	-41,9335	-10,9658	1,438741	-5,9954	-3,16433	1a	-1,92514	0,412343	-1,28462	-0,60167	-1,00059	-4,68371		
1b	15,12561	-50,7817	-15,6743	-8,71223	-9,18185	7,208805	1b	-5,5531	-5,77711	-4,84551	-3,98092	-4,91643	-10,9679		
1c	2,345455	-19,64	-22,3358	-13,8479	-5,33896	-0,12001	1c	-7,29881	-9,65012	-8,32777	-9,84248	-6,63778	-6,41663		
2a	7,637298	-1,73235	-1,29627	-1,16199	-3,23105	-9,1657	2a	1,304658	-1,71952	-1,89162	-1,10708	-5,96116	-3,24438		
2b	24,15367	-1,37734	-0,97164	-0,80619	8,52759	-2,29409	2b	18,00214	12,03324	3,744844	6,579932	-5,95126	-0,07021		
2c	3,12734	-10,2575	-13,9204	-15,7572	-7,61702	-8,54357	2c	-7,33818	-17,7585	-13,4015	-12,7471	-6,33167	-7,10691		
3a	4,633874	-4,97058	-4,32243	-3,78273		2,243816	3a	8,705305	2,743984	1,989411	2,010145				
3b	4,436656	-1,4712	-0,73162	-0,72312	12,8767	-8,25258	3b	126,3699	4,068819	2,828047	2,499866				
3c	2,143418	-11,8704	-51,6071	-25,4997	2,082245	-9,59925	3c	79,67403	16,91129	13,11871	11,29657				
4a	62,70808	-8,2016	-6,21955	-6,42872	-21,8346	-38,6386	4a	-3,85097	-12,5554	-40,405	-12,8608	-7,35881			
4b	143,3942	-28,2251	-28,7842	-28,5406	-37,4039	95,2668	4b	22,60377	3,115656	0,444597	-0,82377	7,46745	17,13262		
4c	17,60842	-6,5389	-5,69189	-6,08295	-7,36717		4c	5,384906	-5,92256	-3,61891	-7,66636	5,323847	8,250659		

CaCl ₂	E		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	20,07749	17,96918	16,71179	16,29556	-0,15855	-1,19853	
1b	73,0709	126,3743	97,7189	117,1112		-6,48103	
1c	56,27543	49,56036	48,14013	48,17279	5,48362	1,062466	
2a	24,65266	15,03909	13,7156	11,64555	-3,60918		
2b	44,19459	21,1738	18,45868	14,22983	1,313567	3,879705	
2c	27,99768	20,51727	19,44783	17,74008		-0,41331	
3a	47,78114	12,57023	12,10644	12,65412	-13,7352	-14,5873	
3b	20,04455	12,8478	12,51051	12,72517	-4,29081	-4,69357	
3c	30,27321	22,18387	21,28686	21,36889	-0,62084	-0,62788	
4a	40,61827	19,72984	20,1638	19,09225			
4b	171,4774	10,51766	10,89409	8,045705	85,97746	58,14647	
4c	91,796	55,54505	54,87404	53,51596		33,99693	

LIITE 3. Kontrolli- ja näyteliuosten todellisen sekä eri menetelmillä mitattujen pitoisuuksien välisen parittaisen t-testin t-arvot eri näytetaustoilla

testi läpi

n 8
t_{crit} (0,05 2,364624

HNO ₃	A		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	-0,27256	-0,60716	-0,27054	-0,22831	-0,20427	-0,57072	
1b	-0,29843	-1,18194	-1,18866	-0,85776	-0,63014	-0,48078	
1c	-0,42804	-1,91398	-2,15106	-1,68541	-0,87062	-0,33704	
2a	0,32525	-1,39478	-1,28737	-1,29492		0,694096	
2b	-0,35821	-2,76797	-2,98517	-3,31225	0,612932	0,838239	
2c	-0,35143	-1,23511	-1,16905	-1,18784	0,939366	1,029625	
3a	-0,68298	-2,26595	-1,93289	-1,86163	-1,16187		
3b	-0,79448	-2,95532	-2,48249	-2,37914	-1,09578	-0,56571	
3c	-0,58406	-1,97707	-1,66586	-1,59514		-0,57887	
4a	0,113389	-2,05475	-1,96448	-2,12074		3,464736	
4b	0,07876	-6,16833	-4,78632	-5,28308		1,609271	
4c	-0,10161	-1,77014	-1,70392	-1,79971	2,497297	0,969885	

HCl	B		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	-0,52558	0,989819	0,619954	0,264079			
1b	-0,4475	1,40842	1,117259	0,752863			
1c	-0,44466	1,383362	1,000243	0,663762			
2a	-0,26344	0,168677	-0,10567	-0,09281	0,017481		
2b	-0,42549	-0,35173	-0,42964	-0,42292	-0,59367	0,290161	
2c	-0,28497	0,054078	-0,18309	-0,1717		1,087572	
3a	0,181571	1,183637	1,022845	1,097525	0,759316		
3b	0,051192	1,196131	0,960691	1,04183	0,438134	0,875285	
3c	-0,12692	0,278089	0,071281	0,115255		0,632783	
4a	0,465228	0,038676	0,733502	0,531941	1,220672	1,135443	
4b	0,545273	-0,98312	-0,13745	-0,33521	1,40304		
4c	0,125656	-1,96834	-0,51832	-0,8521	1,319411		

Aq. R	C		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	-0,32073	-10,8092	-7,18964	-1,12101	-0,35657	-0,1548	
1b	-0,42391	-2,81407	-3,36424	-1,81855	-0,59279	0,296253	
1c	-1,14029	-6,00715	-7,54192	-6,21621	-2,40434	-1,29232	
2a	-0,7611	-1,91814	-1,6616	-1,47459	-0,76395	-1,08677	
2b	-0,31315	0,908754	1,04287	1,162765	0,109355	-0,21617	
2c	-1,10014	-6,02768	-5,83301	-5,22422	-1,1373	-1,16721	
3a	-0,92664	-0,8672	-0,99311	-0,84852		-0,99064	
3b	-0,89535	-0,71629	-0,80766	-0,69894	-0,18516	-1,81683	
3c	-1,1744	-2,26279	-2,23227	-2,15186	-1,08931	-2,71353	
4a	-0,15911	-3,11066	-2,41379	-2,42702	0,678562	0,143191	
4b	0,051316	-3,52494	-2,69768	-2,67882	1,294932	0,763673	
4c	-0,33864	-4,27886	-3,95143	-4,11251	0,151024		

H ₃ PO ₄	D		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	-1,31399	1,612386	-0,05648	1,498104	-0,29857	-1,04359	
1b	-1,46641	1,393626	0,856442	1,987316	-1,13873	-1,29625	
1c	-4,88482	-2,65815	-3,09252	-3,04226	-5,17354	-4,94865	
2a	-1,01497	-0,72567	-0,52796	0,119153	-1,76935	-2,47759	
2b	-0,32283	1,343572	1,569093	2,405744	-0,64166	-0,25708	
2c	-3,83287	-5,42474	-5,01344	-4,77227	-4,12235	-4,26011	
3a	1,26627	0,934413	0,914279	0,949215			
3b	0,973177	-0,10132	-0,10987	-0,02874			
3c	0,834535	-0,28607	-0,29427	-0,22722			
4a	-1,71837	-1,51968	-1,93445	-1,84974	-1,38726		
4b	0,530869	4,005138	3,150568	2,925788	1,109919	1,232479	
4c	-1,29403	-2,14818	-2,95417	-3,09815	-0,38169	-0,17538	

CaCl ₂	E		Y 324,227	Y 360,073	Y 371,029	x/y	x/z
	Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAIS 1	CAIS 2	
1a	3,884589	3,26044	3,116199	3,077232	-0,83182	-0,99095	
1b	4,201701	3,339155	3,227177	3,19642		-1,01166	
1c	4,01704	4,527868	4,500129	4,490654	-0,78546	-0,845	
2a	2,516385	4,057766	3,828093	3,441583	-0,96325		
2b	3,090309	3,348755	3,029022	2,462643	-0,8153	-0,66731	
2c	3,711942	4,487584	4,358087	4,12803		-0,84372	
3a	1,216659	3,502505	3,329265	3,411367	-1,41722	-1,64201	
3b	1,203915	4,355944	4,244699	4,338207	-1,1664	-1,44635	
3c	0,962601	3,123025	3,089324	3,12413	-0,77441	-0,89381	
4a	1,030404	3,373277	3,360009	3,147486			
4b	0,976958	1,698677	1,705548	1,548095	-0,70151	-0,76317	
4c	1,172371	4,829117	4,870676	4,840763		-0,64667	

ANOVA		Sum	Average	Variance
Rows	0,083712	2	0,041856	107,1295
Columns	0,638078	3	0,212693	544,3805
Error	0,002344	6	0,000391	1,07E-07
Total	0,724134	11		

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	23,2977	5,82424	0,062952
Row 2	4,238348	5,970871	0,083269
Row 3	4,24,08548	6,021369	0,067253

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	16,63828	5,546933	0,008508
Row 2	3,18,40988	6,36163	0,01208
Row 3	3,18,1443	6,0481	0,011313
Row 4	3,18,0741	6,024699	0,011128

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	5,96243	6,01083	5,99228
Row 2	6,63288	6,01434	6,00929
Row 3	5,84188	6,10151	6,08226
Row 4	6,08156	6,05788	6,05804

SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance
1a	4	23,2977	5,82424	0,062952
2a	4	23,6721	5,91803	0,063163
3a	4	24,1104	6,0276	0,015473
4a	4	23,9564	5,989109	0,035478

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	3,325655	2	0,162827
Row 2	0,105786	6	0,017631

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	2,94234	3,65383	3,71976
Row 2	2,28664	2,40931	2,42811
Row 3	2,8101	3,33755	3,48018

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	17,0584	5,686133	0,001115
Row 2	3,18,59123	6,26377	0,077452
Row 3	3,18,5453	6,18151	0,006504

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	5,54651	6,1683	6,09842
Row 2	6,68646	6,52524	6,49888
Row 3	6,8242	6,70925	6,07897
Row 4	5,71327	6,42079	6,41198

SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance
1b	4	23,88349	5,970871	0,083269
2b	4	25,18778	6,29694	0,166025
3b	4	24,06582	6,01656	0,016518
4b	4	24,95641	6,239103	0,12291

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	0,002998	2	0,000499
Row 2	0,14106	3	0,04702
Row 3	5,44E-05	6	9,07E-06

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	24,1104	6,0276	0,015473
Row 2	24,0564	6,01434	0,016518
Row 3	23,95958	5,98962	0,015047

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	17,10703	5,702343	0,000324
Row 2	3,18,5603	6,186765	0,0041217
Row 3	3,18,55238	6,184126	0,009086
Row 4	3,18,55273	6,184244	0,008499

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	6,63877	6,21386	6,12761
Row 2	6,71938	6,07823	6,07474
Row 3	6,00646	6,06279	6,04087
Row 4	6,17218	6,08162	6,08235

SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance
1c	4	24,08548	6,021369	0,067253
2c	4	23,93999	5,98962	0,03139
3c	4	23,95958	5,98962	0,015047
4c	4	23,95958	5,98962	0,034278

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	0,18452	2	0,09226
Row 2	0,524266	3	0,174755
Row 3	0,053733	6	0,008955

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	23,85644	5,964109	0,035478
Row 2	24,95641	6,239103	0,12291
Row 3	23,95958	5,98962	0,034278

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	17,10703	5,702343	0,000324
Row 2	3,18,5603	6,186765	0,0041217
Row 3	3,18,55238	6,184126	0,009086
Row 4	3,18,55273	6,184244	0,008499

ANOVA	Sum	Average	Variance
Row 1	6,63877	6,21386	6,12761
Row 2	6,71938	6,07823	6,07474
Row 3	6,00646	6,06279	6,04087
Row 4	6,17218	6,08162	6,08235

SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance
1d	4	24,08548	6,021369	0,067253
2d	4	23,93999	5,98962	0,03139
3d	4	23,95958	5,98962	0,015047
4d	4	23,95958	5,98962	0,034278

LIITE 4. Näyteliuotien keskiarvopitoisuudet eri näytetaustoilla ja niiden varianssianalyysit.

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.00796	3	0.00265	9.84856	0.00341	3.862548
Column	0.09888	3	0.13661	46.08938	8.69E-06	3.862548
Error	0.02688	9	0.002965			
Total	0.524275	15				

Asetuksilla ja menetelmilla on vaikutusta.

B Ho-aallionpituksilla (row) tai menetelmillä (column) ei vaikutusta
Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
1a	24.18383	6.046957	0.008895	
1b	4.24.10848	6.02712	0.01088	
1c	4.24.04094	6.010234	0.008809	
Suora	3.17.6495	5.883166	0.000394	
IS.1	3.18.16966	6.056533	0.000323	
IS.2	3.18.23952	6.07984	0.000329	
IS.3	3.18.27457	6.091523	0.000396	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.31992	3	0.10664	6.93709	0.010242	3.862548
Column	1.031265	3	0.343755	22.93348	0.00115	3.862548
Error	0.139603	9	0.015511			
Total	1.49811	15				

Asetuksilla ja vaikutusta, mutta menetelmällä on.

Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
Row 1	24.01809	6.004521	0.013125	
Row 2	4.25.09529	6.274072	0.064813	
Row 3	4.24.07143	6.017856	0.01494	
Column	3.17.54912	5.849706	0.001457	
Column	3.18.49053	6.163509	0.034573	
Column	3.18.5699	6.189966	0.036724	
Column	3.18.57625	6.192084	0.037011	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.003349	3	0.001116	0.324782	0.807583	3.862548
Column	0.412972	3	0.137657	40.09558	1.56E-05	3.862548
Error	0.009893	9	0.001100			
Total	0.447251	15				

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.002555	2	0.001277	36.60362	0.000435	5.143253
Column	0.085543	3	0.028514	817.0891	3.18E-07	4.757063
Error	0.000209	6	3.49E-05			
Total	0.008807	11				

Aallionpituudella ja menetelmilla on vaikutusta.

B Ho-saukulla (row) tai menetelmällä (column) ei vaikutusta
Anova: Two-Factor Without Replication

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.18642	2	0.09321	15.87749	0.000414	5.143253
Column	0.249746	6	0.083249	14.31175	0.008388	4.757063
Error	0.034888	6	0.005815			
Total	0.469275	11				

Aallionpituudella ja menetelmällä on vaikutusta.

Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
1a	24.1.0848	6.02712	0.01088	
1b	4.25.09529	6.274072	0.064813	
1c	4.23.77535	5.943837	0.00066	
2a	4.24.68893	6.172232	0.023537	
2b	4.24.75815	6.189538	0.036203	
2c	4.24.76526	6.191316	0.036909	
Suora	4.23.4034	5.850849	0.001422	
IS.1	4.24.68893	6.172232	0.023537	
IS.2	4.24.75815	6.189538	0.036203	
IS.3	4.24.76526	6.191316	0.036909	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.003137	2	0.001569	639.9457	1.02E-07	5.143253
Column	0.06035	3	0.020117	82.02168	3.17E-11	4.757063
Error	1.47E-05	6	2.45E-06			
Total	0.063502	11				

Aallionpituudella ja menetelmillä on vaikutusta.

Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
1c	6.87103	6.03703	6.08033	
2c	6.83531	6.02659	6.08588	
3c	6.83224	5.98971	5.99492	
4c	6.79929	6.0586	6.06622	
Suora	4.23.33787	5.834467	0.00086	
IS.1	4.24.15289	6.038223	0.000914	
IS.2	4.24.20735	6.053838	0.001559	
IS.3	4.24.21394	6.053485	0.00202	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.259861	3	0.08662	11.50719	0.002084	3.862548
Column	0.334582	3	0.111527	14.90355	0.000776	3.862548
Error	0.067354	9	0.007484			
Total	0.655798	15				

Asetuksilla ja menetelmillä on vaikutusta.

Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
Row 1	4.23.87328	5.968921	0.019936	
Row 2	4.23.73199	5.979998	0.081138	
Row 3	4.24.14901	6.104754	0.020277	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.010244	3	0.003415	5.284162	0.022443	3.862548
Column	0.132157	3	0.04419	70.74792	1.4E-06	3.862548
Error	0.005816	9	0.000646			
Total	0.153217	15				

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.088786	2	0.044393	14.99956	0.004631	5.143253
Column	0.241306	3	0.080435	27.17573	0.000686	4.757063
Error	0.017759	6	0.00296			
Total	0.347852	11				

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
Row 1	4.23.94605	5.986514	0.033561	
Row 2	4.24.73774	6.184486	0.093752	
Row 3	4.24.14149	6.035547	0.084272	

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.015917	3	0.005306	8.441255	0.006546	3.862548
Column	0.13925	3	0.046417	78.95459	1.17E-06	3.862548
Error	0.005556	9	0.000628			
Total	0.160824	15				

Asetuksilla ja menetelmillä on vaikutusta.

C Ho-aallionpituksilla (row) tai menetelmällä (column) ei vaikutusta
Anova: Two-Factor Without Replication

SUMMARY				
Count	Sum	Average	Variance	
Row 1	4.23.87328	5.968921	0.019936	
Row 2	4.23.73199	5.979998	0.081138	
Row 3	4.24.14901	6.104754	0.020277	

Anova: Two-Factor Without Replication

ANOVA						
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	Fcrit
Rows	0.010244	3	0.003415	5.284162	0.022443	3.862548
Column	0.132157	3	0.04419	70.74792	1.4E-06	3.862548
Error	0.005816	9	0.000646			
Total	0.153217	15				

Anova: Two-Factor Without Replication

Suora	3	17.0389	5.679632	0.035259
IS 1	3	19.2025	6.400718	0.041021
IS 2	3	19.0682	6.354274	0.040645
IS 3	3	18.5158	6.171934	0.03588

Column	3	17.1575	5.719048	0.036721
Column	3	18.32218	6.107393	0.040474
Column	3	18.29294	6.096982	0.005071
Column	3	18.27602	6.092008	0.005273

Column	3	17.20242	5.908006	0.000927
Column	3	18.22319	6.074396	0.000727
Column	3	18.16932	6.056522	0.000753
Column	3	18.16646	6.054486	0.000752

Column 1	3	17.19496	5.731655	0.000051
Column 2	3	18.66339	6.201120	0.000448
Column 3	3	18.50538	6.168461	0.01842
Column 4	3	18.51425	6.171417	0.01828

ANOVA					
e/df	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.29833	2	0.14915	483.7659	2.34E-07
Columns	0.978911	3	0.326304	1058.361	1.47E-08
Error	0.100185	6	0.000308		
Total	1.279061	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.062931	2	0.03149	4.650462	0.062028
Columns	0.324834	3	0.108278	15.9042	0.002877
Error	0.040659	6	0.006771		
Total	0.428443	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.006301	2	0.003151	1107.178	1.97E-08
Columns	0.039249	3	0.013179	640.395	5.23E-11
Error	1.71E-05	6	2.85E-06		
Total	0.065567	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.085537	2	0.042769	8.617391	0.01722
Columns	0.454917	3	0.151639	30.55347	0.000495
Error	0.029778	6	0.004963		
Total	0.570232	11			

Alliontipuudella ja meneteinilla on vaikutusta.

Alliontipuudella ei vaikutusta, mutta meneteinillä on.

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

C Ho-asetuksella (row) tai meneteinillä (column) ei vaikutusta					
Suora	IS 1	IS 2	IS 3	CAS 1	CAS 2
1a	5.5126	6.20971	6.18625	5.97827	6.19113
2a	6.5705	6.04221	6.03909	6.03692	6.10907
3a	6.90971	6.08109	6.06357	6.06248	5.95594
4a	6.71238	6.09833	6.06731	6.07054	6.10707

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	5.65558	6.37936	6.32942	6.18072	6.23032
Columns	5.51127	6.10057	6.07335	6.0644	5.81765
Error	5.86689	6.04473	6.0263	6.02525	5.62932
Total	5.72608	6.36392	6.3227	6.32504	6.07582

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	5.87081	6.61309	6.56716	6.3568	6.3164
Columns	5.88883	6.1794	6.1765	6.17429	6.2828
Error	5.92582	6.09738	6.07964	6.07873	5.92791
Total	5.7566	6.14364	6.11538	6.11867	6.1081

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
e/df	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.01909	3	0.006363	0.300925	0.824068
Columns	0.384457	3	0.128152	11.46598	0.001985
Error	0.100594	9	0.011177		
Total	0.495142	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.168313	3	0.056104	3.951636	0.047351
Columns	0.750048	3	0.250016	18.109236	0.000374
Error	0.123463	9	0.013818		
Total	1.038624	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

D Ho-asetuksella (row) tai meneteinillä (column) ei vaikutusta					
Sum	Average	Variance	Count	Sum	Average
1a	4	24.1316	6.03279	0.001975	
1b	4	24.39781	6.09452	0.002315	
1c	4	25.21224	6.30306	0.001927	
Sum	3	18.61553	6.205177	0.019447	
Column 1	3	18.29607	6.096692	0.019932	
Column 2	3	18.45445	6.151484	0.019795	
Column 3	3	18.35755	6.12505	0.02014	
Total	0.177246	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.168313	3	0.056104	3.951636	0.047351
Columns	0.750048	3	0.250016	18.109236	0.000374
Error	0.123463	9	0.013818		
Total	1.038624	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.265388	3	0.088396	6.66472	0.01352
Columns	0.410952	3	0.136984	10.32806	0.002845
Error	0.11937	9	0.013263		
Total	0.79551	15			

Aesukella ei vaikutusta, mutta meneteinillä on.

Aesukella ei vaikutusta, mutta meneteinillä on.

Aesukella ja meneteinillä on vaikutusta.

Aesukella ja meneteinillä on vaikutusta.

ANOVA					
e/df	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.15895	2	0.07947	138.17	1.02E-11
Columns	0.018617	3	0.006206	1081.302	1.38E-08
Error	3.44E-05	6	5.74E-06		
Total	0.177246	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.525874	2	0.262937	133.1191	1.07E-05
Columns	0.092673	3	0.030891	15.66426	0.003088
Error	0.011908	6	0.001985		
Total	0.633156	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.014013	2	0.007006	187.1558	3.93E-06
Columns	0.238784	3	0.079595	2126.111	1.82E-09
Error	0.000225	6	3.74E-05		
Total	0.253021	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.848356	2	0.424178	85.73398	3.86E-05
Columns	0.504183	3	0.168061	33.66818	0.000368
Error	0.029686	6	0.004948		
Total	1.382225	11			

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

Alliontipuudella ja meneteinillä on vaikutusta.

E Ho-asetuksella (row) tai meneteinillä (column) ei vaikutusta					
Sum	Average	Variance	Count	Sum	Average
1a	4	24.1316	6.03279	0.001975	
1b	4	24.39781	6.09452	0.002315	
1c	4	25.21224	6.30306	0.001927	
Sum	3	18.61553	6.205177	0.019447	
Column 1	3	18.29607	6.096692	0.019932	
Column 2	3	18.45445	6.151484	0.019795	
Column 3	3	18.35755	6.12505	0.02014	
Total	0.177246	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.525874	2	0.262937	133.1191	1.07E-05
Columns	0.092673	3	0.030891	15.66426	0.003088
Error	0.011908	6	0.001985		
Total	0.633156	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.014013	2	0.007006	187.1558	3.93E-06
Columns	0.238784	3	0.079595	2126.111	1.82E-09
Error	0.000225	6	3.74E-05		
Total	0.253021	11			

ANOVA					
Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value
Rows	0.848356	2	0.424178	85.73398	3.86E-05
Columns	0.504183	3	0.168061	33.66818	0.000368
Error	0.029686	6	0.004948		
Total	1.382225	11			

2a	5.92737	6.0915	6.06484	6.04302	6.35583	6.18857
3a	5.6014	5.90713	5.93184	5.95376		
4a	6.48936	6.54054	6.58285	6.58943	6.29204	

ANOVA

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1a	4	24.13116	6.03279	0.001975
2a	4	24.14673	6.036683	0.005771
3a	4	23.37414	5.84354	0.025204
4a	4	25.85098	6.462746	0.044218

2b	5.59592	5.92841	5.91111	5.8148	6.14673	6.00169
3b	5.6082	5.92826	5.95413	5.96504		
4b	5.3413	5.93543	5.9816	6.01467	5.76512	5.4871

ANOVA

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1b	4	24.39781	6.099452	0.002315
2b	4	23.25205	5.812562	0.023357
3b	4	24.44664	5.86166	0.028712
4b	4	23.2532	5.81301	0.0100102

2c	6.2163	6.38026	6.37274	6.3319	6.18571	6.20924
3c	5.54649	5.84389	5.86762	5.88951		
4c	5.82231	6.16282	6.18342	6.21389	5.82427	5.73197

ANOVA

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1c	4	25.21224	6.30306	0.001927
2c	4	25.3012	6.32503	0.005732
3c	4	23.12731	5.781826	0.024754
4c	4	24.38244	6.095609	0.033637

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0.822955	3	0.274318	22.24374	0.000169	3.862548
Column	0.123812	3	0.041171	3.338427	0.09799	3.862548
Error	0.110991	9	0.012332			
Total	1.057458	15				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0.225483	3	0.075161	3.279708	0.071694	3.862548
Column	0.255841	3	0.086114	3.778486	0.052666	3.862548
Error	0.205115	9	0.022791			
Total	0.688939	15				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0.761796	3	0.253932	24.66533	0.000112	3.862548
Column	0.105495	3	0.035165	3.415706	0.066349	3.862548
Error	0.092656	9	0.010295			
Total	0.95947	15				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	67.18761	2	33.59381	30.21904	0.000737	5.143253
Column	0.616677	3	0.205559	0.184909	0.902896	4.757063
Error	6.57006	6	1.115077			
Total	74.47353	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	1.702857	2	0.851428	5.131138	0.050224	5.143253
Column	2.827511	3	0.942534	5.680123	0.034637	4.757063
Error	0.995602	6	0.165934			
Total	5.52603	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	1.702857	2	0.851428	5.131138	0.050224	5.143253
Column	2.827511	3	0.942534	5.680123	0.034637	4.757063
Error	0.995602	6	0.165934			
Total	5.52603	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	67.18761	2	33.59381	30.21904	0.000737	5.143253
Column	0.616677	3	0.205559	0.184909	0.902896	4.757063
Error	6.57006	6	1.115077			
Total	74.47353	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	26.34808	2	13.17404	10.66662	0.01012	5.143253
Column	5.320644	3	1.773548	1.463317	0.315725	4.757063
Error	7.272033	6	1.212006			
Total	38.94075	11				

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1a	4	15.03813	3.759533	0.221846
1b	4	14.04416	3.511041	0.144851
1c	4	9.521588	2.380399	0.006546

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Row 1	4	13.19946	3.299866	0.242212
Row 2	4	12.47672	3.119181	0.095246
Row 3	4	9.703547	2.425887	0.036694

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Row 1	4	15.13392	3.783481	1.069242
Row 2	4	11.75013	2.937532	0.476647
Row 3	4	-6.42096	-1.60524	0.883023

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Row 1	4	13.04724	3.26181	0.765622
Row 2	4	15.34141	3.835354	3.297391
Row 3	4	1.778973	0.444743	0.143645

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1a	3	8.257282	2.752764	0.185468
1b	3	9.99871	3.332903	0.659669
1c	3	10.16489	3.3883	0.713561
1s	3	10.18246	3.394154	0.727914

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	6.848965	2.282988	0.202205
Column 2	3	8.98567	2.995223	0.244532
Column 3	3	9.979488	3.326529	0.335795
Column 4	3	10.41271	3.470904	0.560697

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	3.941259	1.313752	1.740065
Column 2	3	5.428899	1.809633	11.21796
Column 3	3	5.538395	1.848855	12.09671
Column 4	3	5.507432	1.835811	11.5745

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	4.088027	1.362726	0.269728
Column 2	3	8.597716	2.865905	5.292723
Column 3	3	8.595097	2.865032	5.305231
Column 4	3	8.586789	2.862263	5.967903

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	4.322877	2	2.161439	51.83737	0.000164	5.143253
Column	0.865902	3	0.288634	6.949689	0.022266	4.757063
Error	0.250227	6	0.041705			
Total	5.442807	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	1.702857	2	0.851428	5.131138	0.050224	5.143253
Column	2.827511	3	0.942534	5.680123	0.034637	4.757063
Error	0.995602	6	0.165934			
Total	5.52603	11				

ANOVA

Source of Vari	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	67.18761	2	33.59381	30.21904	0.000737	5.143253
Column	0.616677	3	0.205559	0.184909	0.902896	4.757063
Error	6.57006	6	1.115077			
Total	74.47353	11				

ANOVA

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1a	4	15.03813	3.759533	0.221846
2a	4	13.19946	3.299866	0.242212
3a	4	15.13392	3.783481	1.069242
4a	4	13.04724	3.26181	0.756522

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1b	4	14.04416	3.511041	0.144851
2b	4	12.47672	3.119181	0.095246
3b	4	11.75013	2.937532	0.476647
4b	4	15.34141	3.835354	3.297391

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1c	4	9.521588	2.380399	0.006546
2c	4	9.703547	2.425887	0.036694
3c	4	-6.42096	-1.60524	0.883023
4c	4	1.778973	0.444743	0.143645

JUMMAR	Count	Sum	Average	Variance
1s	4	5.286709	1.309177	1.329548
1s1	4	4.093736	0.773434	4.483484
1s2	4	3.066207	0.766522	4.793343
1s3	4	3.186488	0.796617	4.85234

ANOVA

ANOVA

ANOVA

ANOVA

ANOVA

ANOVA

ANOVA

ANOVA

Rows	0,967068	3	0,322356	3,64958	0,057097	3,862548
Column	5,074525	3	2,024842	22,93441	0,000015	3,862548
Error	0,794942	9	0,088327			
Total	7,83634	15				

Asetuksilla ei vaikutusta, mutta menetelmillä on.

Rows	1,939631	3	0,646544	1,610669	0,254458	3,862548
Column	11,12969	3	3,709896	9,242092	0,000428	3,862548
Error	3,612717	9	0,400413			
Total	16,68204	15				

Asetuksilla ei vaikutusta, mutta menetelmillä on.

Rows	44,01137	3	14,67046	55,83371	3,87E-06	3,862548
Column	0,84667	3	0,28189	1,072834	0,400284	3,862548
Error	2,364774	9	0,262753			
Total	47,22182	15				

Asetuksilla on vaikutusta, mutta menetelmillä ei.