

Hiilen taustavaikutukset muovien
lisäaineille induktiivisesti kytketyssä
plasmassa

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

30.8.2017

Tuukka Niskanen

Tiivistelmä

Tämä Pro Gradu -tutkielma keskittyy induktiivisesti kytketyn plasman (ICP) analyysitekniikoihin ja niiden kykyyn käsitellä hiilipitoisia näytteitä. Kirjallisessa osassa käytiin läpi erilaisia kiinteiden näytteiden esikäsittelytekniikoita ICP-analyysiä varten, ja huomiota kiinnitettiin myös menetelmien tehokkuuksiin tarkkailemalla jäännöshiilimääriä. Kirjallisessa osassa käsiteltiin myös ICP-tekniikoiden teoriaa, näytteensyöttöä, laitteistojen rakenteita sekä mittauksissa havaittavia häiriöitä. Tarkastelussa olivat erityisesti myös hiilen aiheuttamat taustavaikutukset ICP-tekniikoissa. Aihe kattoi raportointeja hiilen vaikutuksista, niiden selittämistä sekä ehdotuksia näiden ongelmien ratkaisemiseksi.

Kokeellisessa osassa suoritettiin mittauksia aikaisempaa kirjallisuutta pienemmillä hiilipitoisuuksilla sekä ICP-OES- että ICP-MS -tekniikoilla. ICP-OES:n mittaolosuhteet optimoitiin hiilipitoisille näytteille, minkä lisäksi menetelmän toimivuus varmistettiin analysoimalla vertailumateriaaleja. Hiilen vaikutusta arseenin, kadmiumin, kromin, lyijyn, antimonin, sinkin, tinan ja rikin signaaleihin arvioitiin valmistamalla synteettisiä näytteitä erilaisissa hiilitaustoissa. Lisäksi tutkittiin mahdollista hiilen ja helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutusta näytetaustassa. Saatujen tulosten pohjalta ei voitu selvästi osoittaa hiilen aiheuttavan taustavaikutusta näillä analyyteillä ja kyseisissä olosuhteissa. Huomattavaa vaikutusta hiili- ja EIE-taustalla havaittiin olevan vain tinalle, jolla emissio laski puoleen (50 %) käytettäessä 5000 mg/l hiili- ja 200 mg/l EIE-taustaa. Käytettyjä menetelmiä sovellettiin kahden oikean muovinäytteen analysointiin. Toinen materiaaleista onnistuttiin liuottamaan käytetyllä autoklaavihajotuksella, mutta toiselle materiaalille liukeneminen oli epätäydellistä. Polyvinyylidikloridiputkesta (PVC) ja polyetyleenikorkeista (PE) havaittiin rikkiä, minkä lisäksi PE-korkeista havaittiin pieniä määriä kromia ja lyijyä.

Esipuhe

Haluan kiittää koko metallianalytiikan tutkimusryhmää mahdollisuudesta työskennellä osana tätä projektia. Erityiskiitokset Ari Väisäselle ja Siiri Perämäelle, jotka toimivat tämän kokonaisuuden ohjaajina.

Sisältö

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisältö	iii
Käytetyt lyhenteet	vi
I Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	2
2 Kiinteiden näytteiden esikäsittely	3
2.1 Happohajotus	4
2.2 Mikroaaltoavusteinen hajotus	8
2.3 Ultraääniavusteinen uutto	11
2.4 Autoklaavihajotus	12
3 Induktiivisesti kytketty plasma	16
3.1 Teoria	16
3.2 Viritys- ja ionisaatioenergiat	17
3.3 Näytteensyöttö ja sumutus	20
3.4 Plasman tuottaminen	23
3.5 Näytteen käyttäytyminen plasmassa	25

3.6	ICP-OES	27
3.7	Häiriöt optisessa mittauksessa	31
3.8	ICP-MS	33
3.9	Häiriöt massaspektrometriassa	35
4	Jäännöshiilen vaikutus	36
4.1	Jäännöshiilen vaikutus ICP-MS-tekniikassa	36
4.2	Jäännöshiilen vaikutus ICP-OES-tekniikassa	41
5	Matriisi-ilmiön alkuperä	46
5.1	Muutokset sumuttumistehokkuudessa	46
5.2	Vaikutukset plasman olosuhteisiin	47
5.3	Varauksensiirtoreaktiot	48
6	Matriisi-ilmiön hyödyntäminen ja ratkaisut	52
7	Yhteenveto	53
II	Kokeellinen osa	56
8	Tutkimuksen tausta	57
9	Laitteisto	58
10	Reagenssit	58
11	Mittausten suorittaminen	59

11.1	Mittausolosuhteiden optimointi	59
11.2	Vertailumateriaalien tarkastelu	61
11.3	Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-OES:llä	62
11.4	Hiilen ja helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutus . . .	64
11.5	Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-MS:llä	64
11.6	Muiden näytteiden tarkastelu	66
12	Tulokset ja niiden tarkastelu	68
12.1	Mittausolosuhteiden optimointi	68
12.2	Vertailumateriaalien tarkastelu	71
12.3	Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-OES:ssä	73
12.4	Hiilen ja helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutus . . .	77
12.5	Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-MS:ssä	85
12.6	Muiden näytteiden tarkastelu	90
13	Yhteenveto	95
	Kirjallisuusviitteet	98
	Liitteet	106

Käytetyt lyhenteet

ABS	akrylonitriilibutadieenistyreeni (<i>acrylonitrile butadiene styrene</i>)
CAIS	yhteisen analyytin sisäinen standardi (<i>common analyte internal standard</i>)
CCD	varauskytketty laite (<i>charge-coupled device</i>)
CTD	varauksensiirtolaite (<i>charge transfer device</i>)
EIE	helposti ionisoituvat alkuaineet (<i>easily ionizable elements</i>)
FAAS	liekkiatomiabsorptiospektroskopia (<i>flame atomic absorption spectroscopy</i>)
FTICR	Fourier-muunnos ionisyklotroni resonanssi (<i>Fourier-transform ion cyclotron resonance</i>)
FWHM	leveys puolimaksimissa (<i>full-width half-maximum</i>)
GFAAS	grafiittiuuniatomiabsorptiospektroskopia (<i>graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i>)
HEN	korkean tehokkuuden sumutin (<i>high efficiency nebulizer</i>)
HIE	vaikeasti ionisoitavat alkuaineet (<i>hard-to-ionize elements</i>)
HPA	korkean paineen tuhkastin (<i>high pressure ashier</i>)
ICP	induktiivisesti kytketty plasma (<i>inductively coupled plasma</i>)
IS	sisäinen standardi (<i>internal standard</i>)
MS	massaspektrometri (<i>mass spectrometer</i>)
MSF	monikomponenttispektraalisovitus (<i>multicomponent spectral fitting</i>)
MW-AD	mikroaaltoavustettu hajotus (<i>microwave-assisted digestion</i>)
MW-IC	mikroaaltoindusoitu palaminen (<i>microwave-induced combustion</i>)
NIST	Kansallinen standardien ja teknologian instituutti (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)
OES	optinen emissiospektroskopia (<i>optical emission spectroscopy</i>)
PE	polyetylenei (<i>polyethylene</i>)
PFA	perfluoroalkoksialkaani (<i>perfluoro alkoxy alkane</i>)
PP	polypropyleeni (<i>polypropylene</i>)
PTFE	polytetrafluorieteeni (<i>polytetrafluoroethylene</i>)
PVC	polyvinyylikloridi (<i>polyvinylchloride</i>)
RCC	jäännöshiilen määrä (<i>residual carbon content</i>)
RF	radiotaajuus (<i>radio frequency</i>)
TFM	tetrafluorometoksiili (<i>tetrafluoromethaxil</i>)
TOC	orgaanisen hiilen kokonaismäärä (<i>total organic carbon</i>)
TOF	lentoaika (<i>time of flight</i>)
TRIS	tris(hydroksimetyyli)aminometaani (<i>tris(hydroxymethyl)aminomethane</i>)

Osa I

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektroskopia (ICP-OES) on tehokas ja paljolti sovellettava analyysitekniikka, jota hyödynnetään nykyisin monenlaisiin analyyseihin esimerkiksi metallurgiassa, ympäristöanalyysissä ja lääketieteellisyydessä. Atomiabsorptiospektrometriensä lisäksi ICP on ottanut paikkansa monessa laboratoriossa toimivana ja nopeana työvälineenä. ICP:ssä tuotettava plasma on niin energiarikas, että yleensä kaikki näytteessä olevat molekyylit hajoavat, jolloin mitattavan alkuaineen kemialliset sidokset eivät vaikuta mittaukseen. Tämän lisäksi kaikki mitattavissa olevat alkuaineet on mahdollista havaita samaan aikaan, mikä vähentää huomattavasti näytteenkäsittelyyn kuluvaan aikaan. Emissiospektroskopiassa saavutetaan yleensä laajat lineaariset määrittelyalueet, mikä niin ikään vähentää tarvittavaa työmäärää. Tarkasteltaessa näytteitä massaspektrometrillä (ICP-MS), plasman tuottamat ionit voidaan havaita hyvin nopeasti ja erittäin pienissä pitoisuuksissa.^{1,2}

Tarkasteltaessa myrkyllisten tai tarkasti säädeltyjen alkuaineiden pitoisuuksia on pystyttävä määrittämään pieniä pitoisuuksia hyvällä tarkkuudella. Näin on esimerkiksi hermomyrkkyjen arseenin ja elohopean tapauksessa. Kun hyvin pieniin pitoisuuksiin on kyettävä, on näytteen matriisista tuleva vaikutus alkuaineen vasteeseen merkittävä. Koska analyyttejä esiintyy näytteessä monesti pieniä määriä, ovat hajonnatkin usein suurempia. Tällaisissa tapauksissa voi olla vaikea erottaa, onko mitattu tulos ehkä korkeasta hajonnasta johtuvaa, häiriön aiheuttama vai oikein mitattu tulos. Tämän vuoksi mitatessa on tarpeen tuntea näytteen tausta mahdollisimman hyvin. Tässä tutkielmassa on keskitytty hiilen taustavaikutuksiin ICP-tekniikoissa. Orgaaniset aineet, esimerkiksi muovit, sisältävät luonnostaan hiiltä, ja esikäsittelyn jälkeen sitä voi olla näytteissä jäännöksenä vaihtelevia määriä. Muovijäte on kasvava huolenaihe sekä kaatopaikoilla, luonnossa että mikromuoveina vesistöissä. Muovien käsittelyn ja jätteen torjumisen kannalta on aiheellista tuntea näytteiden käyttäytyminen luotettavan analyysin takaamiseksi.

2 Kiinteiden näytteen esikäsittely

Monet analyysitekniikat vaativat analyyttien olemista liuosfaasissa. Tämä on tietynlaisille näytteille itsessään haaste, sillä alkuainekoostumus halutaan säilyttää alkuperäisenä ilman haihtumista, saostumista tai häiritseviä reaktioita. Kiinteitä näytteitä käsiteltäessä on myös olennaisen tärkeää tuoda kaikki haluttu aines tutkittavaan mediaan. Toisaalta liian kovat tai laimeat käsittelyolosuhteet voivat jättää tai tuottaa näytemediaan tutkittavan aineen määritystä häiritseviä taustavaikuttajia eli matriisitekijöitä. Käsittelymenetelmät eroavat käytetyssä ajassa, laitteissa, reagensseissa sekä liuotustehokkuudessa että liuoksessa säilyvien matriisitekijöiden määrässä. Eräs monien metallien pitoisuuden tarkkaa määritystä häiritsevä alkuaine on hiili. Näytteen käsittelyn jälkeen liuoksessa olevan jäännöshiilen määrä (*residual carbon content*, RCC), riippuu käsittelyolosuhteista. RCC-arvoa käytetään yleisesti arvioimaan liuotusmenetelmien tehokkuutta orgaanisia näytteitä käsiteltäessä.^{3,4} Tärkeimmät hajotustehokkuuteen vaikuttavat tekijät ovat hajotuksessa käytettävä lämpötila sekä käsittelyaika. Tällöin hajotettavaan aineeseen siirtyvä energian määrä on suurin, ja vaikutusaika on pitkä. Tutkittaessa sellaisia alkuaineita, joiden vastetta hiili häiritsee, ideaalisesti hiili poistettaisiin hiilidioksidina liuoksesta kokonaan. Erilaisia näytteen käsittelymenetelmiä on kehitetty paljon, eikä yhtä yleispätevää, kaikenlaisille näytteille sopivaa menetelmää ole löydetty. Vaikeat näytetaustat voivat vaatia jopa usean menetelmän käyttöä. Tässä osiossa läpikäytyt näytteenkäsittelytekniikat eivät missään nimessä edusta kaikkia mahdollisia ja saatavilla olevia menetelmiä. Tekstissä on pyritty tuomaan esille tavallisimpia ja helpoiten lähestyttäviä märkäteknikoita orgaanisten näytteen metallianalytiikassa. Metalleja lisäaineina sisältäviä orgaanisia materiaaleja ovat esimerkiksi muovit.^{5,6}

Kiinteiden näytteen liuottamista ja häiritsevän taustan tuhoamista suoritetaan yleisimmin lämmittämällä hapoissa. Tällöin puhutaan märkätuhkistuksesta. Emäksisiä liuotuksia käytetään harvemmin, mutta niilläkin on käyttö-

kohteensa esimerkiksi kullan liuottamisessa.⁶ Orgaaninen näytetausta voidaan myös tuhota kuumentamalla näytettä korkeassa lämpötilassa, jolloin puhutaan kuivatuhkistuksesta. Tämä voidaan suorittaa esimerkiksi upokkaassa ja uunissa, jonka jälkeen jäännös voidaan liuottaa happoon helpommin. Avonaisessa astiassa kuumentamisessa on kuitenkin riski helposti haihtuvien analyyttien menettämisestä. Suolasulatteessa näyte sekoitetaan ylimäärään jotakin suolaa, joka sulatetaan korkeassa lämpötilassa. Koska ioniyhdisteiden sulamispisteet ovat yleensä huomattavan korkeita, suolasulatteessa on suuri määrä energiaa näytteen liuottamiseen.^{5,6}

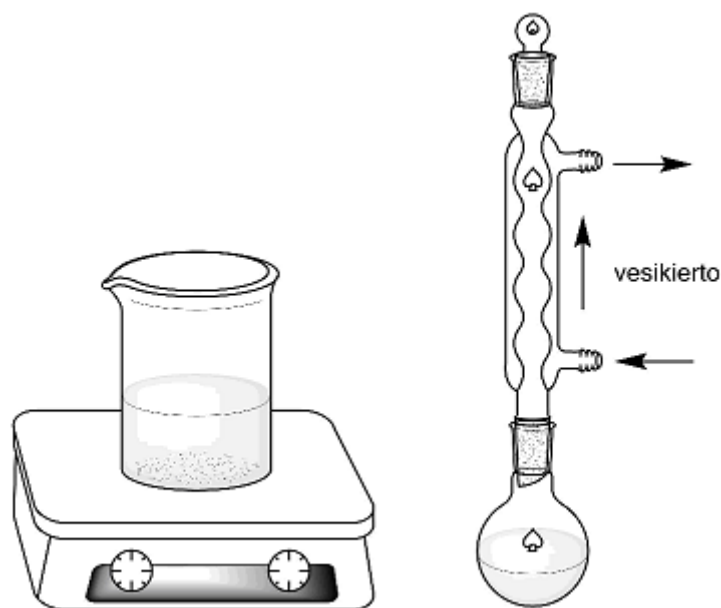
Toisenlainen lähestymistapa analyyttien vapauttamiseen näytteestä ovat uutotekniikat. Tuhkistus- ja sulatetekniikoissa näyte pyritään tuhoamaan mahdollisimman perusteellisesti, jotta kiinnostuksen kohteena olevat analyytit saatettaisiin täydellisesti liuosfaasiin. Uuttotekniikoissa on pyrkimyksenä eristää ja siirtää analyytit näytteestä toiseen faasiin tuhoamatta näytettä, jolloin mahdollisesti häiritsevät alkuaineet jäisivät kiinteään näytteeseen. Uuttotekniikotakin on useita, kuten neste- ja kiinteäfaasiuutot, uutot superkriittisellä nesteellä tai ultraäänellä. Uuttamista voidaan myös suorittaa siten, että yhden alkuaineen eri muodot näytteessä voidaan erottaa eri fraktioihin. Tällöin puhutaan spesiaatiosta. Esimerkiksi maanäytteistä voidaan määrittää, mikä osa ravinteista on kasveille soveltuvassa vesiliukoisessa muodossa, ja mikä osa on kiinni maa-aineksen kiderakenteissa, eikä osallistu kasvien aineenvaihduntaan.^{5,6}

2.1 Happohajotus

Yksinkertaisin ja helpoin tapa happokäsittelyyn on lämmittää tai refluksoida näytettä valitussa hapossa lämpöliedellä (kuva 1). Olennaisinta on oikean hapon ja astiamateriaalin valinta. Vetykloridi (HCl) on pelkistävä happo, eikä siksi sovellu hyvin orgaanisen aineksen liuottamiseen. Vetykloridi on kuitenkin yleisesti käytössä metallien liuottamisessa, sillä monet kloridit (Cl⁻)

ovat vesiliukoisia. Typpihappo (HNO_3) on hapettava ja luultavasti yleisimmin liuotuksiin käytetty happo. Sen käyttötarkoituksia ovat sekä orgaanisen että epäorgaanisen aineksen hajotus. Monet metallit hapettuvat typpihapon vaikutuksesta nitraateiksi (NO_3^-), jotka ovat useimmiten hyvin vesiliukoisia. Toisaalta monet metallit, kuten alumiini, muodostavat typpihapossa oksidikerroksen, mikä estää typpihapon jatkuvan hyökkäyksen materiaaliin. Väkevä rikkihappo (H_2SO_4) on myös hapettava happo, ja sitä käytetään usein kivi- ja metallinäytteiden liuottamiseen ja orgaanisen aineksen hapettamiseen. Käsiteltäessä silikaatteja sisältäviä näytteitä kuten hiekkaa, on liuotukseen väis-tämättä käytettävä vetyfluoridia (HF) aineksen täydelliseksi hajottamiseksi. Lisäksi fluoridi-ionilla (F^-) on metalleja kompleksoivia ominaisuuksia. Koska myös lasi on silikaattipohjaista, on vetyfluoridin kanssa käytettävä esimerkiksi polyetyleniastioita. Vetyperkloorihappo (HClO_4) on väkevänä ja kuumana erittäin hyvä hapetin ja kykenee hapettamaan monia metalleja niiden korkeimmalle hapetusasteelle. Orgaanisen aineksen hajotukseen perkloorihappo on epäsopeva sen reagoidessa räjähdysmäisesti. Happoliuoksien hapettavuutta voidaan lisätä käyttämällä lisänä erillistä hapetinta, kuten vetyperoksidia (H_2O_2) tai kloorikaasua (Cl_2). Oikeiden liuotusolosuhteiden saavuttamiseksi voidaan myös käyttää useamman hapon yhdistelmää, joista kenties tunnetuin on jalometalleja liuottava kuningasvesi (HCl ja HNO_3 3:1).^{2,5,6}

Käytettäessä avointa systeemiä ilmanpaineessa happohajotuksen tehokkuus on rajoittunut liuoksen kiehumispisteeseen, jolloin systeemiin ei voida enää tuoda lisää energiaa lämmittämällä. Hajotusliuoksen lämpötilan nostamiseksi siihen voidaan lisätä jotain korkeamman kiehumispisteen omaavaa tekijää, kuten rikkihappoa (kp. $337\text{ }^\circ\text{C}$).⁵ Tietynlaisille näytteille, kuten korkean proteiini- tai rasvapistoisuuden omaaville seoksille, ilmanpaineessa tehtävä happoliuotus ei välttämättä tuota tyydyttäviä tuloksia. Alhaisiin pitoisuuksiin tähtäävissä analyyseissä sopivampi liuotusmenetelmä on usein käyttää suljettua ja paineistettua systeemiä. Riittämättömän käsittelyn jälkeen näytteestä voi olla jäljel-



Kuva 1: Tavanomaisia menetelmiä happokäsittelyyn. Hajotus voidaan suorittaa esimerkiksi dekanterilasissa, jonka voi peittää kellolasilla tai antaa olla avoimena. Hioksellisen vesijäähdyttimen käytöllä haihtuvien yhdisteiden menetys voidaan minimoida lämmityksen aikana.

lä osia, jotka eivät ole hajonneet tai lienneet kokonaan. Happohajotuksen jälkeen näyteliuoksien käsittelyyn voidaan vielä yhdistää muita menetelmiä, kuten uuttamista tai hiekkahauteita.^{2,5,6}

Happojen käyttö on useimmissa näytteenkäsittelytapauksissa välttämätöntä. Minkä tahansa aineen lisääminen näytteeseen tuo mukanaan kuitenkin aina virhelähteitä. Tehtäessä tarkkaa alkuaineanalyysiä, liuotusreagensien itsessään tulee olla analyysipuhdasta laatua kontaminaatioiden välttämiseksi. Liian kovat liuotusolosuhteet voivat johtaa tiettyjen analyyttien menettämiseen kaasufaasiin tai reagoimiseen toisiksi yhdisteiksi. Käytettäessä avointa astiaa kontaminaatio on mahdollista myös ympäröivästä ilmasta. Analyyttien menettämistä pyritään ehkäisemään käyttämällä jäähdytystä, kuten pystyjäähdyttäjää tai kylmähauteita tai vaihtoehtoisesti käyttämällä suljettuja astioita. Suljettujen astioiden käyttäminen tuo mukanaan kuitenkin omat hankaluutensa, sillä lisääntyneet turvallisuusriskit on otettava huomioon. Myös käytettävien astioiden ominaisuudet on otettava huomioon, sillä astian pinnasta voi tapahtua

adsorptiota tai desorptiota liuotusmediaan, ja pahimmassa tapauksessa astia voi syöpyä. Astioiden puhdistamiseen analyysiä varten riittää yleensä typpi-hapossa keittäminen ja toistuva huuhtelu erityispuhtaalla vedellä.⁵

Kuningasvesirefluksointi on maaperänäytteiden ISO 11466 standardimenetelmä, jossa kiinteitä näytteitä refluksoidaan kuningasvedessä avoimissa astioissa jäädyttimellä varustettuna neljä tuntia.⁷ Menetelmä on yleissoveltuva, mutta paljon työtä ja aikaa vaativa.⁸ Hee ja Boyle vertailivat biologisten ja maaperänäytteiden liuotustekniikoita eri metallien ICP-OES -määrittystä varten.⁴ Tarkastelussa olivat autoklaavihajotus, mikroaaltoavusteinen hajotus sekä lämpölevyllä suoritettava happohajotus. Kullekin näytteelle oli oma optimaalinen happokoostumuksensa hajotukseen, jotka oli määritetty käyttämällä sertifioituja standardeja. Autoklaavihajotuksessa käytettiin pääasiassa HNO₃/HF-seosta. Mikroaalto- ja lämpölevytekniikoille parhaiksi valittiin HNO₃ ja HClO₄ eri suhteissa. Lämpölevyhajotuksissa hajotukseen käytetty dekanterilasi peitettiin yksinkertaisesti kellolasilla. Saaduista tuloksista ei voitu havaita selkeitä trendejä, vaan joka tekniikalla oli vaikeuksia jonkin alkuaineen saannoissa. Tasalatuimpia tuloksia sekä biologisille että maaperäpohjaisille näytteille saatiin autoklaavihajotuksella. Yksinkertainen lämpölevytekniikka oli erityisen huono biologisille näytteille, sillä saannot olivat usean alkuaineen kohdalla heikompia kuin autoklaavihajotuksella.⁴

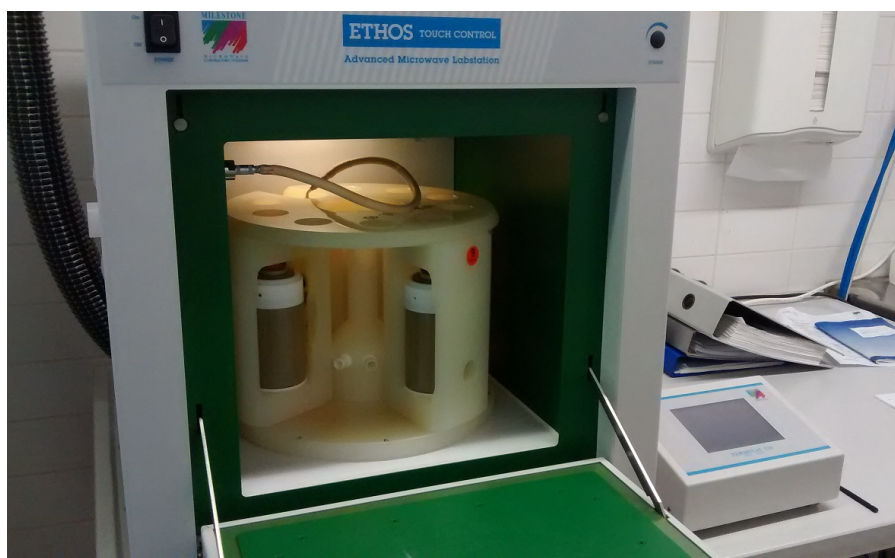
Krushevska *et. al* vertasivat eri kuiva- ja märkätuhkistusmenetelmiä maitonäytteille sinkin määrittämiseksi ICP-OES:llä.⁹ Käytettäessä magnesiumnitraattia ja 500 °C lämpötilaa kuivatuhkistuksen aikana, saannot sinkille olivat hyviä, ja orgaaninen tausta saatiin tuhottua kokonaan. Lämpölevyllä, autoklaavilla ja mikroaaltoavusteisesti suoritetuissa märkätuhkistuksissa jäännöshiilen määrä vaihteli, mutta saannot sinkille olivat hyviä. Jäännöshiilen määrällä ei ollut vaikutusta sinkin emissioon.⁹

2.2 Mikroaaltoavusteinen hajotus

Mikroaaltoenergiaa hyödynnetään nykyaikaisessa näytteenkäsittelyssä paljon. Verrattuna yksinkertaisiin lämpölevyllä suoritettaviin hajotuksiin, mikroaaltojen käyttäminen lisää sekä tehokkuutta että nopeutta ja tarvittaessa myös mahdollisuuden automatisointiin.⁵ Mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa liuotusmediaan tuodaan energiaa mikroalloilla. Näytteet asetetaan hajotusputkissa uunissa sijaitseviin telineisiin (kuva 2), jolloin hajotusohjelman ajon aikana putkien alaosaan kohdistetaan mikroaaltosäteilyä. Säteilyn energia siirtyy käytettäviin happoihin dipolien rotaationa ja ionien liikkeenä.⁵ Mikroaaltosäteily lämmittää vain näytteen liuosfaasia höyryjen kondensoituessa astian sisäpinnoille, mikä johtaa yhteen mikroaaltoavusteisen hajotuksen eduista: lyhyisiin käsittelyaikoihin. Mikroaaltouuniavusteisia hajotuksia voi tehdä sekä suljetuissa että avoimissa astioissa. Nk. avoimet astiatkaan eivät ole täysin avoimia, vaan sisältävät kannen ja jonkinlaisen mekanismin reaktiokaasujen poistamiseksi astiasta. Lisäksi avoimissa astioissa käytetään jäähdyttimiä ehkäisemään analyttien haihtumista liuksesta lämmityksen aikana. Yhden mikroaaltouuniohjelman ajon aikana voidaan käsitellä useita näytteitä, mutta näytekoot ovat rajoitettuja suljettujen astioiden paineensietoon.^{2,10}

Costa *et. al* tutkivat öljyjen mikroaaltohajotuksesta jäävää hiilimäärää ICP-OES:llä. 0,6 g liukasteöljyä punnittiin hajotusastiaan, johon lisättiin 10 ml HNO₃ ja 10 ml H₂SO₄. He havaitsivat että yhden magnetronin sisältävä uuni usealla näytepaikalla jakaa mikroaaltoenergian epätasaisesti. Toisissa näytepaikoissa näyte hajosi paremmin kuin toisissa. Öljystä saatiin RCC arvoja 4,81 % - 9,91 % kaikkia paikkoja samaan aikaan lämmittäessä ja 2,37 % - 8,72 % yhtä paikkaa kerralla lämmittäessä.¹⁰

Krushevska *et. al* vertailivat erilaisten liuotusmenetelmien tehokkuutta maitojauheella ja ICP-OES:llä.³ 11 barin paineessa suoritetuissa mikroaaltoavusteisissa hajotuksissa RCC-pitoisuus sijoittui arvojen 5 % ja 15 % väliin, eikä rikki-



Kuva 2: Milestone S.r.l Ethos TC mikroaaltouuni, johon on sijoitettu neljä näyteastia. Uunissa oleva letku sisältää paine- ja lämpötila-anturit, jotka sijoitetaan referenssinäytteeseen. Oikealla uunin ohjauspaneeli.

hapon tai vetyperoksidin lisääminen hajotusliuokseen parantanut puhtaan typpihapon tehokkuutta näissä paineissa. Jankowski *et. al* käyttivät muovien mikroaaltoavustetussa hajotuksessa typpihapon lisäksi natriumnitraattia.¹¹ Saannot metalleista olivat käytännössä 100 %, ja natriumnitraatin lisääminen paransi myös fosforin saantoa hieman.

Pereira *et. al* tarkastelivat mikroaaltoindusoitua palamista (MW-IC) ja mikroaaltoavustettua hajotusta (MW-AD) erilaisilla muovityypeillä.¹² MW-IC yhdistää tekijöitä sekä poltto- että mikroaaltotekniikoista. Näyte poltetaan hapella paineistetussa astiassa käyttämällä sytytykseen mikroaaltoenergiaa ja sytykettä. Näytteen polttaminen helpottaa vaikeiden näytteiden liuottamista, ja suljetussa astiassa analyytit voidaan kerätä astiaan tuotavaan liuokseen. Tässä tutkimuksessa polton aloittamiseen käytettiin pientä määrää suodatinpaperia ja ammoniumnitraattia. Hajotusliuoksista määritettiin As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V ja Zn käyttämällä sekä ICP-OES että ICP-MS tekniikoita. Menetelmien toimivuus varmistettiin hyödyntämällä referenssinäytteitä. Hajotuksissa käytettiin typpi- ja vetykloridihappoja. Molemmat hajotusmenetelmät olivat soveltuvia metallien määrittämiseen polyme-

reistä. MW-IC:llä saatiin sekä paremmat tarkkuudet kaikille analyyteille että pienemmät RCC-arvot (<25 mg/l – 330 mg/l) kaikille muovilaaduille, kuin MW-AD:lle (87,6 mg/l – 3240 mg/l). Tämän lisäksi käyttämällä MW-IC -tekniikkaa voitiin hyödyntää laimeampia happoja ja lyhyempiä hajotusaikoja.¹²

Yksinkertaisemman lähestymistavan muovien hajotukseen ottivat Sakurai *et al.*¹³ Polyetyleenistä (PE) ja polyvinyylidikloridista (PVC) määritettiin kadmium, kromi ja lyijy ICP-OES:llä. Näytteet liuotettiin kotitalousmikrossa käyttämällä hajotukseen typpi- ja rikkihappoja. Menetelmällä oli hyvä toistettavuus molempien muovien kohdalla. PE-materiaalin tulosten tarkasteluun käytettiin sertifioitua vertailumateriaalia BCR-680, jolloin saannot olivat hyviä kaikkien analyyttien osalta (95,9 % - 99,4 %), mutta PVC materiaalille ei ollut saatavilla vertailumateriaalia. Kadmiumin ja kromin tapauksessa puhtaan typpihapon sekä typpihapon ja rikkihapon seoksen tulokset olivat toisiaan vastaavia, mutta lyijyn tapauksessa rikkihappo häytti lyijyn määrittystä lyijysulfaatin saostumisena.¹³

Gouveia *et al* ovat raportoineet tutkimuksistaan mikroaltoaavusteisesti happohajotettujen näytteiden jäännöshiilestä ICP-OES -tekniikalla.¹⁴ Menetelmän tarkkuutta tarkasteltiin kokonaishiilianalysointorilla (*total organic carbon*, TOC). He tarkastelivat myös eri taustojen vaikutusta käyttämällä H₂O, H₂SO₄ ja HNO₃/H₂O₂ taustoja. Hiilinäytteiden perusliuokset valmistettiin glukosista, ureasta ja L-kysteiniinistä, ja sisälsivät joko 0,05 %; 0,10 % tai 0,25 % m/v hiiltä. Näytteet olivat biologisia ja sisälsivät sisäisenä standardina yttriumin. Hajotukset suoritettiin 250 mg:lla näytettä ja 2 ml HNO₃:a sekä H₂O₂:a. Hajotusliuosta kuumennettiin 120 °C:ssa, jonka jälkeen seurasi mikroaltoauniohjelman ajo. Matalimmat RCC arvot saatiin käyttämällä korkeaa nominaalista energiaa ja pitkää hajotusaikaa, mutta energialla oli näistä kahdesta suurempi vaikutus. Sekä aksiaalisella että radiaalisella tarkastelulla saadut tulokset kävivät yhteen TOC-laitteen tulosten kanssa, mutta aksiaali-

sella puolella saavutettiin parempi herkkyys. Tutkituilla näytetaustoilla ei ollut merkittävää vaikutusta, lukuun ottamatta rikkihappotaustaa, jonka korkeampi viskositeetti johti heikompaan hiilen intensiteettiin. Jäännöshiilen määräksi näytteille saatiin arvoja 3,35 % - 5,91 % väliltä.¹⁴

2.3 Ultraääniavusteinen uutto

Ultraääniavusteisessa uutossa liuotusmediaan tuodaan energiaa ultraäänellä eli paineaalloilla, joiden taajuus on korkeampi kuin 18 kHz. Ultraäänitaajuuden vaikuttaessa liuoksen kanssa syntyy akustista kavitaatiota, jossa liuokseen muodostuu pieni kupla, joka nopeasti romahtaa nesteen paineesta.^{5,15} Tämä tuottaa kuplan kohdalle hyvin korkean paikallisen lämpötilan ja paineen aikaskaalassa 10^{-10} s.¹⁵ Korkean lämpötilan ja paineen lisäksi kuplan romahtaminen muodostaa liuokseen vetyperoksidia ja hapettavia hydroksidiradikaaleja.⁵ Tyypillinen laboratorion ultraäänilaitteisto koostuu nesteellä täytetystä astiasta, jonka pohjassa tai seinissä on ultraäänimuuntimia. Muuntimet koostuvat yleensä pietsosähköisestä materiaalista, joissa tapahtuu mittasuhteiden muutoksia vaihtelevan sähkökentän vaikuttaessa siihen.⁵ Muuntimet kutistuvat ja laajenevat tuotetun sähkökentän taajuudella, mikä saa myös astian seinämät värähtelemään ja tuottamaan ultraääntä vastaavia paineaaltoja. Paineaaltojen intensiteetin ja siten käsittelyn tehon voimistamiseen voidaan käyttää myös liuokseen upotettavaa ultraäänisauvaa.^{5,15}

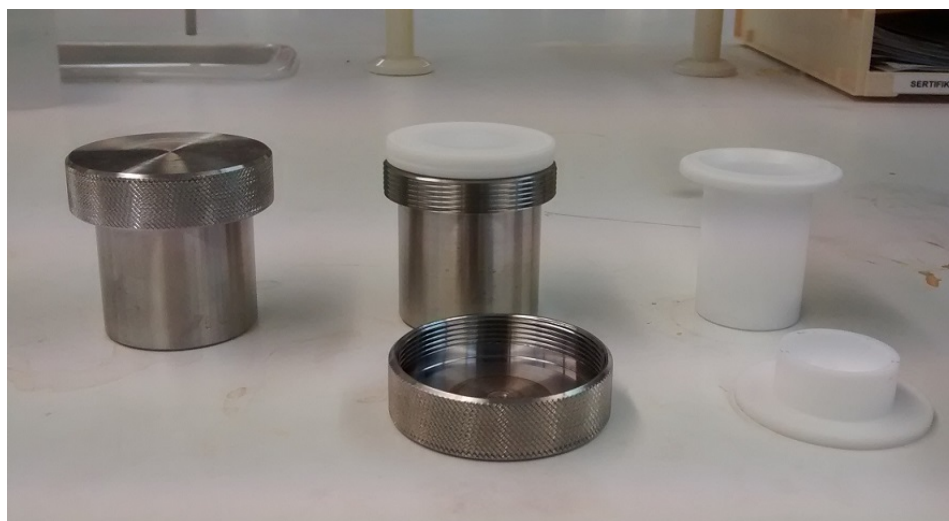
Ultraäänellä liuokseen tuotavaa energiaa voidaan käyttää reaktioiden edistämiseen, jolloin puhutaan sonokemiasta, tai analyyttien uuttamiseen näytteestä. Tällöin käytetään tavalliseen tapaan näytematriisille sopivaa happoseosta. Epäorgaanisessa analytiikassa ultraääni on näytteenkäsittelytekniikkana kuitenkin pienemmässä osassa kuin laajasti sovellettu mikroaaltoavusteinen hajoitus. Tähän on osasyynä tuhkituksien ja uuttojen välinen oleellinen ero lähestymistavoissa. Monien näytteiden tapauksissa orgaaninen tausta nimenomaan

halutaan tuhota tai poistaa. Uuttojen toimintaperiaate taas perustuu siihen, että näytetausta jää pääosin ehjäksi. Tästä johtuu, ettei ultraääniuuton käytöstä muovien metallianalytiikassa ole juuri raportoitu. Ultraäänen yhdistäminen muihin tekniikoihin, kuten mikroaaltohajotukseen tai Soxhlet-uuttoon, tuottaa kuitenkin parempia tuloksia ja lyhyempiä käsittelyaikoja, kuten Chemat *et. al* ovat näyttäneet.^{16,17} Filgueiras *et. al* vertasivat mikroaaltouunilla tehtävää happohajotusta ultraääniuuttoon kasvinäytteillä käyttämällä liekkia-tomiabsorptiospektrometriä analyysimenetelmänä.¹⁸ Tarkastelussa olleet Mg, Mn ja Zn pitoisuudet vastasivat kahdella menetelmällä hyvin toisiaan. Lisäksi ultraäänikäsittelyn eduiksi mainitaan nopeus, turvallisuus, yksinkertaisuus ja vähäisempi happojen käyttö. Toisaalta käsiteltävien näytemäärien tulee olla pienempiä ja hienona partikkelina ultraäänikäsittelyssä. Samoihin tuloksiin ultraääniuuton hyvistä puolista ja vertailukelpoisuudesta ovat tulleet Väisänen *et. al* tutkimuksessaan maaperänäytteiden metallianalytiikasta.⁸

2.4 Autoklaavihajotus

Autoklaavihajotuksessa näyte ja liuotusmedia saatetaan äärimmäisiin olosuhteisiin korkealla lämpötilalla ja paineella. Nämä saavutetaan käyttämällä konvektio- tai mikroaaltouunia ja paineenkestävää astiaa. Käytettävät hapot pääsevät kiehumään suljetussa astiassa korkeammassa lämpötiloissa kiehumispisteen nousun vuoksi.¹⁹ Epävirallisemmin autoklaavia kutsutaan pommiksi, koska paine astioiden sisällä kasvaa korkeaksi näytekäsittelyn aikana. Nykyaikaiset hajotusastiat sisältävät usein kuitenkin jonkinlaisen painenvapautusmekanismin, joka laukeaa ennen astian hajoamista. Suljetun astian etuna on helposti haihtuvien analyyttien säilyttäminen käsittelyssä korkeissakin lämpötiloissa. Toinen vaihtoehto näytteen esikäsittelyyn helposti haihtuvien alkuaineiden analyysissä on polttaa näyte happipommissa, jossa palamisesta vapautuneet metallit liukenevat astiaan tuotuun happoon. Korkeissa lämpötiloissa kiehuvat hapot liuottavat näytteiden lisäksi suuremmalla nopeudella myös käytettyä

astiaa. Siksi hinnan ja käytännön syistä hajotusastiat on yleensä päällystetty polytetrafluorieteenillä (PTFE) tai tutummin teflonilla. PTFE kestää käytännössä kaikkia happoja, myös vetyfluoridia, mutta on jokseenkin huokoista, mikä saattaa aiheuttaa muisti-ilmiötä joidenkin alkuaineiden kohdalla.^{5,19} Toinen haittapuoli teflonpäällysteisessä astioissa on sen taipumus valua yli 200 °C:ssa, mikä rajoittaa käytettävien lämpötilojen mahdollisuutta.^{5,19} Toisaalta nykyään on kehitetty myös kvartsisia⁵ ja tetrafluorometoksiilista valmistettuja²⁰ (TFM) hajotusasioita, joilla voidaan saavuttaa jopa 320 °C:n lämpötila ja 130 bar:in paine. Kuvassa 3 on esitetty pienoisautoklaavin osia. Autoklaavihajotuksen haittapuolena on se, että myös umpinainen hajotusastia kuumenee, minkä vuoksi lämmittämiseen ja jäädyttämiseen kuluu aikaa, eikä prosessia voida tarkastella suorituksen aikana. Yleisesti käsittelyajat ovat useita tunteja, mikä on huomattavasti pidempi aika kuin esimerkiksi tunnin kestävä mikroaaltouuniohjelma.¹⁹



Kuva 3: Vasemmalta alkaen: ruostumattomasta teräksestä valmistettu pienoisautoklaavi kierrekorilla, autoklaavi ja PTFE päällyste sekä pelkkä PTFE päällyste.

Wondimu ja Goessler vertailivat korkean paineen tuhkastimella (HPA) tehtyä autoklaavihajotusta ja avointa mikroaaltoauvusteista refluksointia polttoöljyreferenssinäytteen hajottamisessa.²¹ HPA-hajotuksessa käytettiin vähintään 300 °C:n lämpötilaa ja 100 bar:n painetta 220 minuutin ajo-ohjelmassa typpiha-

pon (5 ml) ja vetyperoksidin (2 ml) kanssa. Avoimessa mikroaaltoavusteisessa refluksoinnissa jäädyttimellä varustettuja näyteastioita lämmitettiin ohjel-massa, joka sisälsi 0 - 140 W tehoalueen 35 minuutin aikana. Lopuksi avointa systeemiä lämmitettiin 200 W teholla 65 minuuttia. Heidän saamiensa tulos-ten perusteella näyteliuoksen jäännöshiilipitoisuus oli autoklaavihajotuksessa huomattavasti suurempi (1160 ± 150 mg C/kg) kuin avoimessa refluksoinnissa (240 ± 50 mg C/kg). Toisaalta ICP-MS -tekniikalla määritetyistä metallipi-toisuuksista saatiin tarkempia tuloksia käyttämällä pommia lukuun ottamatta rautaa ja alumiinia, joiden havaittiin kontaminoituneen hajotusastiasta. Tä-män lisäksi viimeisen pitkäkestoisen askeleen mikroaaltoavusteisessa läm-mityksessä todettiin olleen liikaa haihtuville alkuaineille jäädyttimestä huoli-matta, ja saannot niille olivat heikkoja.²¹

Vuonna 1994 julkaistussa raportissa Matusiewicz esitteli mikroaaltolämmit-teisen tetrafluorometoksiili-teflonpommin ja vertasi sitä termisesti lämmitet-tävään HPA autoklaaviin.²⁰ Hajotukset suoritettiin 0,1 grammalle biologista referenssimateriaalia, joka sisälsi 51 paino-% hiiltä. Hajotukset suoritettiin yh-dessä vaiheessa käyttämällä vain 2 ml väkevää typpihappoa. Mikroaaltoläm-mitteistä pommia käsiteltiin 90 W teholla neljä minuuttia, mutta astia ei ollut varustettu paine- tai lämpötilasensoreilla. Vertailtava autoklaavihajotus käsitti lämmityksen 320 °C:ssa ja noin 100 bar:n paineessa kaksi tuntia. Molemmissa menetelmissä orgaaninen materiaali saatiin hapetettua käytännössä kokonaan (99,4 %), mutta käyttämällä mikroaaltotekniikkaa murto-osalla autoklaavin käyttämästä ajasta.²⁰

Cho ja Myung käsittelivät erilaisia polymeerinäytteitä HPA-autoklaavilla ja tarkastelivat menetelmän pätevyyttä tulosten lineaarisuudella, havainto- ja määritysrajoilla, matriisi-ilmion kautta, tarkkuudella ja toistettavuudella.²² 0,1 g polymeerinäytettä käsiteltiin 4-6 ml:lla typpihappoa, 300 °C lämpöti-lassa 90 minuutin ajan. Käsitellyistä näytteistä määritettiin Cr, Pb ja Cd ICP-OES:llä. Taustan vaikutuksen arviointiin sovellettiin standardinlisäysme-

netelmää ja *t*-testiä. Uusittavuuden arviointia varten pitoisuuksia määritettiin useina päivinä, eri tekijöiden toimesta sekä myös laboratorioiden välillä. Taus-talla ei havaittu olevan vaikutusta kyseisten alkuaineiden mittaamiseen, mikä kertoi näytteiden hajonneen käsittelyssä kokonaan. Menetelmän määritysrajat analyyteille olivat välillä 2,93 mg/kg – 3,55 mg/kg.²²

Tuoreessa julkaisussa Lehtimäki ja Väisänen vertasivat autoklaavihajotuksen ja mikroaltoaavusteisen hajotuksen soveltuvuutta useiden muovityyppien esi-käsittelytekniikkana.²³ Mikroaltoaavusteisessa hajotuksessa referenssimuoveja käsiteltiin typpihapolla ja vetyperoksidilla 85 minuutin ajo-ohjelmalla, jonka lämpötila nousi 220 °C:een. Autoklaavihajotuksessa muovipellettien annettiin liueta typpihappoon 4 - 16 tunnin aikana 130 °C - 150 °C:n lämpötilassa PTFE päällystetyssä pommissa. Liuotusmenetelmien tehokkuutta arvioitiin jäännös-hiilen määrällä, joka määritettiin TOC-analysaattorilla. Tuloksista havaittiin, että neljän tunnin autoklaavikäsittely ei ole vielä riittävä polyetyleenin näy-tematriisin hajottamiseksi kokonaan. 12 tunnin autoklaavikäsittelyn jälkeen orgaanisen hiilen määrä PE- ja PP-muoveissa oli 80 ± 2 mg/l ja 410 ± 30 mg/l. Mikroaltoaavusteista hajotuksen jälkeen PE:n, PP:n ja PVC:n jäännöshiilipitoisuudet olivat 220 ± 90 mg/l, 320 ± 80 mg/l ja 70 ± 5 mg/l, vastaavasti. Muovien esikäsittelyä ja TOC-määrittystä seurasi As, Cd, Cr, Pb, Sb, Sn ja Zn määrittely ICP-OES:llä. Mikroaltoaavusteisista näytteistä PE, PP ja PVC onnistuttiin hajottamaan kokonaan, mutta akrylonitriilibutadieenis-tyreenin (ABS) hajotus ei ollut täydellistä. Kaikille alkuaineille saatiin hyvät saannot lukuun ottamatta kromia ja sinkkiä. Autoklaavihajotuksella saadut tulokset olivat verrattavissa mikroaltoaavusteiseen käsittelyyn, mutta ABS-matriisin osalta autoklaavimenetelmä oli näistä kahdesta parempi, sillä kadmiumin ja lyijyn saannot olivat lähes 100 %.²³

3 Induktiivisesti kytketty plasma

3.1 Teoria

ICP-teknikoiden työhevosena toimii plasma. Plasma on korkeaenergista, tiheää ionisoitunutta kaasua, jonka lämpötila on useita tuhansia kelvinasteita. Kaasuun verrattuna plasman partikkelien liike-energia ja epäjärjestys eli entropia ovat yhä suurempia, sillä atomien elektronit ja ytimet liikkuvat plasmassa vapaasti toisistaan riippumatta. Aineen arkisimpien olomuotojen kiinteän, nesteen ja kaasun lisäksi plasma voidaan löyhästi luokitella omaksi olomuodokseen. Vapaasti liikkuvat ytimet ja elektronit antavat plasmalle varautuneen luonteen, josta seuraa sen ominaisuus reagoida magneettikenttiin.¹

Kvanttimekaniikasta seuraa, että joukko tietyn alkuaineen atomeja on jakautunut omat populaationsa omaaville, diskreeteille energiatiloille.²⁴ Atomien koko populaation jakautumista näille energiatiloille kuvataan Boltzmannin jakaumalla, joka on

$$\frac{N_2 E}{\tau} = \frac{N_1 E g_1}{\tau g_2} e^{-E/kT}, \quad (1)$$

jossa N_1 on atomien määrä virittymättömässä tilassa eli perustilassa, N_2 on atomien määrä korkeaenergisessä eli virittyneessä tilassa, E on näiden kahden tilan välinen energiaero (J), τ on virittyneen atomin elinikä (s) eli aika, jonka atomi pysyy virittyneellä tilalla ennen palaamista perustilalle, g_1 on atomin statistinen paino perustilassa ja g_2 statistinen paino virittyneessä tilassa, k on Boltzmannin vakio ja T on lämpötila (K). Yleisimpien atomien perustilan ja ensimmäisen virittyneen tilan energiaerot, sekä ionien vastaavat siirtymät ovat nykyään jo hyvin tunnettuja ja löytyvät kirjallisuudesta. Koska energiatilat ovat diskreettejä, niin ovat myös niiden väliset energiaerot. Atomin tai ionin palatessa virittyneeltä tilalta perustilalleen tai mille tahansa muulle alemman energian omaavalla energiatilalle, se voi emittoida energialtaan alemman energiatilan ja virittyneen tilan energiaeroa vastaavan valokvantin eli fotonin. Foto-

nin energiaa voidaan kuvata yhtälöllä

$$E = hv, \quad (2)$$

jossa E on energiaero (J), h on Planckin vakio ja v on säteilyn taajuus (Hz). Säteilyn taajuutta voidaan edelleen kuvata yhtälöllä

$$v = \frac{c}{\lambda}, \quad (3)$$

jossa c on valon nopeus (m/s) ja λ on säteilyn aallonpituus (m). Energiaerolle on siis yhtälöiden (2) ja (3) mukaan oma säteilyn taajuutensa ja edelleen aallonpituutensa. Yhtälöistä seuraa myös, että pienemmän aallonpituuden omaavat fotonit ovat suurempienergisää kuin suuremman aallonpituuden omaavat. Mitä suurempi joukko virittyneitä atomeja tai ioneita on, sitä suurempi on niiden säteilemän valon intensiteetti. Vaikka säteilyn intensiteetin ja pitoisuuden yhteys on tunnettu jo pitkään, tarkka matemaattinen kuvaus on kuitenkin vielä tuntematon.¹ Tästä seuraa, että mittauksien yhteydessä analyysilaitte tulee kalibroida tunnetun pitoisuuden liuoksilla, joista pitoisuuden ja intensiteetin suhde voidaan määrittää. Mikäli pitoisuuden ja intensiteetin suhde pysyy mittauksen aikana vakiona, voidaan kalibroinnin avulla määrittää emittoivan alkuaineen pitoisuus plasmassa ja näytteessä. Virittynyt atomi tai ioni voi luovuttaa energiansa myös sellaisia reittejä, joissa emissiota ei tapahdu. Tällöin energia siirtyy ympäristöön esimerkiksi lämpönä.²⁴

3.2 Viritys- ja ionisaatioenergiat

Atomin viritysenergialla tarkoitetaan yhtälöiden (2) ja (3) mukaista atomin perustilan ja virittyneen tilan energiaeroa, eli sitä energiamäärää joka atomin virittämiseen vaaditaan. Samoin ionisaatioenergialla kuvataan sitä energiaa, joka atomiin täytyy tuoda sen ionisoimiseksi eli elektronin poistamiseksi.

si. Virittyneitä tiloja on jokaisella alkuaineilla useita, ja koska ne poikkeavat energiassa, ne myös poikkeavat populaatioiltaan yhtälön (1) mukaan. Tästä aiheutuvat myös eri aallonpituuksien taipumukset olla herkkyyksiltään erilaisia atomispektroskopisissa menetelmissä. Virittyneiden tilojen energia-arvoja kuvataan usein elektronivoltilla (eV), joka kuvaa sitä kineettistä energian määrää, joka saadaan kiihdytettäessä lepotilainen elektroni 1 V jännitteen yli.²⁴ Elektronivoltit voidaan myös muuntaa jouleiksi suhteella $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.²⁴ Valittujen alkuaineiden virittymis- ja ionisaatioenergioita on kerätty taulukoon 1. Viritysenenergiat on laskettu käyttämällä kaavoja 2 ja 3 sekä Syngistix for ICP Software -ohjelmiston²⁵ suosittelemia mittausaallonpituuksia kyseiselle alkuaineelle. Taulukosta voidaan helposti havaita, että alkuaineet joiden ionisaatioenergia on alle 7 eV ovat lähes kokonaan ioneina plasmassa, kun taas 10 eV:a lähestyvillä alkuaineilla ionisoitumisaste on huomattavasti pienempi. Tämä selittyy sillä, että käytetty plasma muodostetaan argonista, jonka ionisaatioenergia on 15,76 eV.²⁶ Argonin ionisaatioenergiaa lähestyvät tai sitä korkeammat alkuaineet ionisoituvat huomattavasti heikommin tai eivät ollenkaan energiaeron ollessa pienempi. Näiden alkuaineiden osalta ICP-OES:llä on usein mahdollista tarkastella atomien emissiota, kun taas ICP-MS:llä alkuaineet on saatava ionisoitumaan. Näin ollen esimerkiksi typen (14,5 eV)²⁶ ja fluorin (17,42 eV)²⁶ määrittäminen ei ICP-MS:llä käytännössä onnistu, vaan näiden analyyttien määrittämiseksi on käytettävä vaihtoehtoisia menetelmiä. Ionien havaittaviin emissioihin liittyy myös ionin virittämiseen vaadittava energia, joten lopullinen energiantarve on vielä suurempi. Plasmassa lähes täysin ionisoituneita alkuaineita kutsutaan spektroskopisissa menetelmissä helposti ionisoituviksi alkuaineiksi (*easily ionizable elements*, EIE). Toisinaan korkean ionisaatioenergian omaavien alkuaineiden yhteydessä tavataan myös nimitystä vaikeasti ionisoituvat alkuaineet (*hard-to-ionize elements*, HIE).¹

Taulukko 1: ICP-analytiikassa käytettäviä viritysennergioita,²⁵ ensimmäisiä ionisaatioenergioita²⁶ ja ionisoitumisasteita plasmassa¹

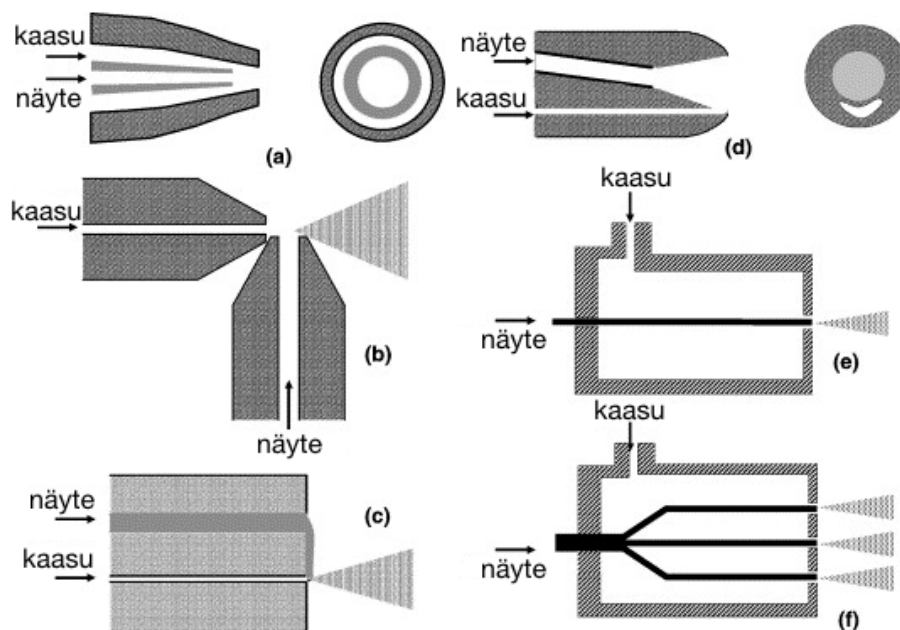
Alkuaine	Viritysennergia (eV)	Ionisaatioenergia (eV)	Ionisaatioaste (%)
Li	1,85	5,39	99,9
Be	5,28	9,32	75
B	4,96	8,30	58
Na	2,10	5,14	99,9
Mg	4,35	7,65	98
Al	3,13	5,99	98
Si	4,93	8,15	85
P	5,80	10,49	33
S	6,86	10,36	14
Cl	1,71	12,97	0,9
K	1,62	4,34	99,9
Ca	2,93	6,11	99
Sc	– ^a	6,56	99,9
Ti	– ^a	6,83	99
V	4,26	6,75	99
Cr	3,46	6,77	98
Mn	4,43	7,43	95
Fe	– ^a	7,90	96
Ni	5,34	7,63	91
Cu	3,79	7,73	90
Zn	5,80	9,39	75
Ga	2,97	6,00	98
As	6,56	9,79	52
Se	6,32	9,75	33
Br	1,77	11,81	5
Rb	1,59	4,18	99,9
Sr	2,69	5,69	96
Y	3,34	6,22	98
Ag	3,78	7,58	93
Cd	5,42	8,99	65
Sn	5,27	7,34	96
Hg	4,89	10,44	38
Pb	5,71	7,42	97

^aAallonpituuksia ei listattu Syngistix-ohjelmistossa.

3.3 Näytteenotto ja sumutus

Vaikka näytteen analysointi on mahdollista myös kaasufaasista tai kiinteästä näytteestä käyttämällä erikoistekniikoita, yleisimmin näytteet ICP:lle syötetään liuoksesta. Jotta näyte saadaan tuotua plasmaan mahdollisimman tasaisena ja plasman olosuhteita häiritsemättä, täytyy näytteen sisältyä hyvin pieniin pisaroihin. Näytettä otetaan tasaiseen tahtiin peristalttisella pumpulla, joka vie näytettä sumuttimelle nopeudella 0,5 ml/min - 2,0 ml/min. Sumuttimella nestemäinen näyte muutetaan aerosoliksi. Yleisiä sumutintekniikoita on kaksi: pneumaattiset sumuttimet ja ultraäänisumuttimet. Pneumaattisissa sumuttimissa kapillaarin läpi syötettyyn näytteeseen puhalletaan sumutinkaasua, joka on yleensä argonia. Sumutinkaasuun voidaan kuitenkin sekoittaa muitakin kaasuja, kuten hiilidioksidia,^{27,28} mikäli halutaan saavuttaa tietynlaisia mittaolosuhteita. Sumutinkaasun korkea virtausnopeus hajottaa nesteen suspentoituneeksi aerosoliksi venturi-ilmiössä, jossa kaasun korkea paikallinen nopeus tuottaa alipaineen. Tämä tuottaa aaltoja nesteen pintaan, jotka kasvavat ja lopulta tuottavat nesteestä pisaroita. Konsentristen sumuttimien venturi-ilmiö mahdollistaa näytteenottoon myös ilman erillistä pumpua. Sumuttimien rakenteissa ja toimintaperiaatteissa on eroja, mikä mahdollistaa näytekohtaisen sumuttumisen optimoinnin. Esimerkiksi käyttämällä V-ura tai ristivirtaus -tekniikan sumutinta, voidaan käyttää väkivämpiä liuoksia sumuttimen tukkeutumatta, kun taas korkean tehokkuuden sumuttimilla (*high efficiency nebulizer*, HEN) virtausnopeuksien tulee olla pienempiä, mutta vastaavasti sumuttumistehokkuus on parempi. Toinen yleisesti käytetty sumutintekniikka on ultraäänisumuttin, jolla voidaan saavuttaa pneumaattisia sumuttimia parempia sumuttumistehokkuuksia. Ultraäänisumuttimissa hyödynnetään samanlaista ilmiötä, kuin ultraääniniutossa. Näyte johdetaan pinnalle, joka reagoi dimensioiden muutoksena syötettyyn sähkövirtaan, jolloin värähtelyt saavat näytteen hajoamaan pisaroiksi.^{1,29} Pneumaattiset sumuttimet ovat käytössä kuitenkin yleisempiä helppokäyttöisyytensä ja hintansa an-

siosta. Kaavioita erilaisista pneumaattisista sumuttimista on esitetty kuvassa 4. Kaikissa sumuttimissa nestemäinen näyte kuitenkin hajoaa pisaroiksi, joita on sekä pienikokoisia että suurempia. Pisarat suspensoituvat kantajakaasuun ja muodostuu nk. primäärinen aerosoli. Aerosolien muodostuminen ja niiden fysiikka on oma suuri tutkimusala, jossa on paljon teoriaa taustalla.^{1, 2, 30–32}



Kuva 4: a) Konsentrisen sumutin, jossa kapilaarin läpi virtaava liuos hajoaa tangentialisesti pisaroiksi virtaavan kaasun vaikutuksesta. b) Ristivirtaussumutin, jossa liuoksen ja kaasun törmäys irrottaa pisaroita kohtisuoraan näytteen virtaussuunnasta. c) V-ura-sumutin, missä näyteliuos valuu sumutinkaasua puhaltavan reiän eteen. Tämä järjestely sietää enemmän kiinteitä aineita tukkeutumatta. d) Rinnakkaistiesumutin, joka toimii konsentrisen sumuttimen tavoin. e) Sonic spray sumutin (SSN) ja f) multi-mikrosumutin, joita voidaan käyttää pienten näytemäärien kanssa. Kuva muokattu lähteestä.³³

Välittömästi sumuttimelta tuleva primäärinen aerosoli ei ole vielä kyllin homogeenistä tasaisten plasmaolosuhteiden ylläpitämiseksi, joten yleensä aerosoli johdetaan sumuttimelta sumutinkammioon. Muuttamalla sumutinkaasun kulkusuuntaa kammiossa, suurimmat pisarat saadaan poistumaan kaasuvirtauksesta ja valumaan sumutinkammion seinämiä jätteenä. Muodostuvaa pisarakooltaan hienompaa aerosolia kutsutaan tertiääriseksi aerosoliksi. Sumutinkammioita on kehitetty monenlaisia käsittelemään erilaisia virtausnopeuk-

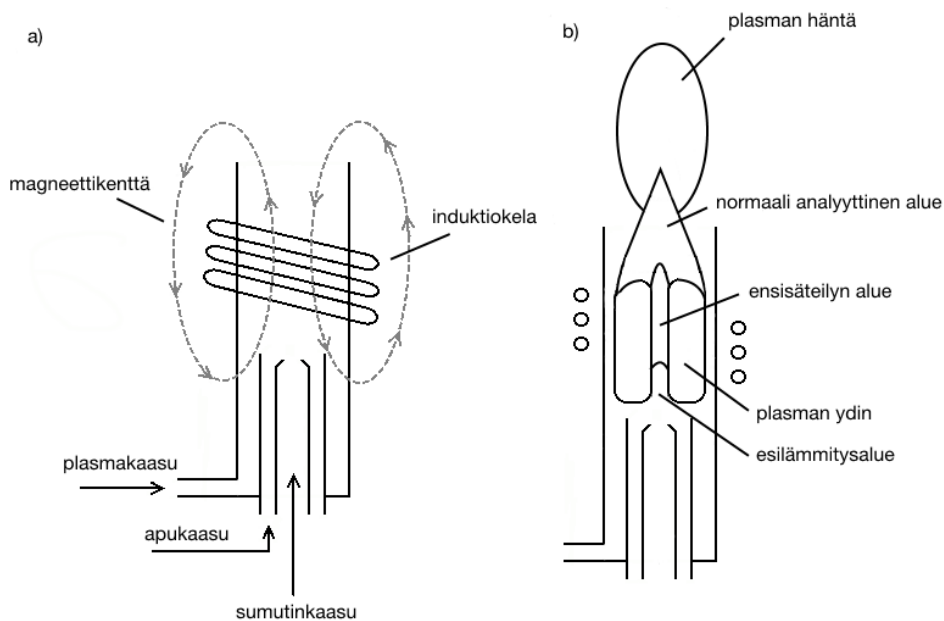
sia ja liuoksia. Esimerkiksi double-pass kammioissa aerosoli joutuu kulkemaan pidemmän matkan plasmalle kuin single-pass kammiossa. Sumutinkammioissa voidaan myös käyttää törmäyskuulia, joihin törmätessään aerosoli hajoaa yhä hienommaksi. Syklonisissa sumutinkammioissa argonkaasu kiertää pyörre-
mäisesti, mikä erottelee suuret pisarat hyvin tehokkaasti. Käytettäessä lasista syklonia aerosolin pyörimisen voi nähdä myös silmin. Joissakin tapauksissa, kuten runsaasti muisti-ilmiotä ilmentävien alkuaineiden (esimerkiksi boorin) analytiikassa, voidaan sumutinkammio jättää sumuttimen ja plasmasoihdun välistä pois kokonaan.²⁹ Tutkittaessa pienen tilavuuden näytteitä, tarvitaan erityisiä pienillä virtausnopeuksilla toimivia sumuttimia ja sumutinkammioita, sillä näytteiden laimentaminen ei ehkä ole pienen analyttipitoisuuden vuoksi mahdollista.³² Riippuen käytetystä sumutin/sumutinkammioyhdistelmästä, muodostetusta primäärisestä aerosolista tyypillisesti vain noin 1 % - 5 % päätyy plasmaan.^{1,2,5,29} Käyttämällä orgaanisia liuottimia tai kuljetustehokkuudeltaan erityisen hyviä sumuttimia määrä voi kuitenkin olla huomattavasti suurempi. Muodostunut hienojakoinen aerosoli johdetaan kantajakaasulla plasmasoihdulle, jossa tapahtuu näytteen ja matriisin atomisointia, virittymistä ja ionisointia. Aerosolin muodostumisessa ja sen kulkeutumisenopeudessa voi tapahtua huomattavia fysikaalisia muutoksia näytteen sisältävien matriisitekijöiden myötä.^{1,2,34}

Näytteensyötössä voidaan myös käyttää jotakin kromatografian muotoa, jolloin näytteen matriisi luonnollisesti helpottuu plasmalle saavuttaessa. Varsinkin nestekromatografia on tähän tarkoitukseen soveltuva, sillä sen tyypilliset virtausnopeudet vastaavat ICP:n näytteensyötön virtausnopeuksia. Tämä voi kuitenkin lisätä ICP:lle saapuvan liuottimen määrää, jolloin ylimäärän poistamiseen saatetaan joutua käyttämään liuottimenpoistojärjestelmää plasman ylläpitämiseksi. Plasmaan voidaan syöttää myös suspensioita eli ”slurry”-liuoksia käyttämällä tarkoitukseen soveltuvaa näytteensyöttöä.⁵

3.4 Plasman tuottaminen

ICP-tekniikoissa plasma tuotetaan ionisoimalla kaasua radiotaajuusgeneraattorilla (*radio frequency generator*, RF-generaattori). Yleisin plasman muodostusmenetelmä on vesijäähdytteinen induktiokela. Induktiokelaan syötetään korkealla taajuudella, useimmiten 27 MHz tai 40 MHz:llä, sähkövirtaa 700 W - 1500 W teholla.¹ Tämä muodostaa oskilloivan magneettikentän induktiokelan ympärille (kuva 5). Induktiokelan sisäpuolella kulkevaan kaasuun annetaan kipinä, joka on riittävän energinen tuottamaan ensimmäiset ionit argonkaasuun. Nämä ensimmäiset ionit joutuvat oskilloivan magneettikentän vaikutukseen, jolloin ne saavat suuren nopeuden. Nopeasti liikkuvien ionien törmäykset plasmakaasun atomien kanssa aiheuttavat ionisointia myös niissä. Ilmiö on itseään kiihdyttävä ketjureaktio ja jatkuu, kunnes argonin ionisoituminen on tasapainossa ionien ja elektronien rekombinaation kanssa.^{1,2} Plasman kuumin osa muodostuu induktiokelan kanssa kytkeytyneeseen osaan eli ytimeen (kuva 5). Mitä suurempaa tehoa RF-generaattorilla käytetään, sitä kuumempaa ja robustimpaa plasma on. Nykyisin ICP-tekniikoiden plasma tuotetaan lähes yksinomaan argonista, vaikkakin aikaisemmissa kokoonpanoissa käytettiin myös molekulaarisia kaasuja, joiden ionisaatioenergia on jalokaasuja suurempi. Plasmakaasun valinta perustuu kompromissiin hinnan, saatavuuden ja operatiivisuuden välillä. Argon on lisäksi houkutteleva valinta siinä mielessä, että sillä ei ole emissioviivoja 200 nm - 400 nm alueella.^{1,35}

Vesijäähdytteisen induktiokelan lisäksi yleensä kvartsista valmistettuun plasmasoihduun kuuluu kaasuvirtausputkia, joilla kaikilla on omat kaasuvirtausnopeutensa. Sisin kaasuputki tuo näyteaerosolin kantajakaasussa plasmassa. Keskimäinen kaasua tai apukaasua muokkaa plasman muotoa, ja uloin kaasua ylläpitää plasmassa ja ehkäisee plasmasoihdun sulamista jäähdyttämällä sitä. Mitä hitaampaa plasmakaasun virtausnopeutta käytetään, sitä suurempi on argonin viipymäaika plasmassa, mikä taas johtaa korkeampaan plasman lämpötilaan. Näyteaerosolin syöttöputken pää on kuristettu, mikä tuottaa kulkeutuval-



Kuva 5: a) Kaaviokuva induktiokelalla varustetusta ICP-soihdusta ja sen kaasuvirtausputkista. b) Induktiivisesti kytketyn plasman eri alueet.

le kaasulle suuremman nopeuden sen suihkutessa plasmaan. Tuotettava plasma voidaan myös jaotella ominaisuuksiltaan erilaisiin osiin, kuten kuvassa 5 on esitetty. Plasman energiarikkain ja kuumin osa on induktiokelaan kytkeytyneen ydin. Näyte syötetään aerosolina ensin esilämmitysalueelle, missä käytetyt liuottimet haihtuvat. Tätä seuraa edellistä kuumempi ensisäteilyn alue, missä tapahtuu atomisointia, atomien virittymistä sekä niiden emissiota. Näytteen edetessä pidemmälle plasmaan se kulkeutuu normaaliksi analyttiseksi alueeksi nimitettyyn plasman osaan, jossa energiaa on siirtynyt jo tarpeeksi monien atomien ionisoimiseen. Tällöin havaitaan tavallisesti näytteiden ioniemissiot. Induktiokelalta edetessä plasman lämpötila laskee, mikä mahdollistaa ionien ja elektronien yhdistymisen ja myös esimerkiksi oksidien muodostumisen.^{1,2} ICP-OES:ssä näiden oksidien emissiot sekä myös alkuaineiden itse-absorptio voivat aiheuttaa spektraalihäiriöitä.^{2,29} Kyseisten häiriöiden poistamiseksi on kehitetty erilaisia ratkaisuja: Käytettäessä katkaisijakaasua plasman häntään puhallettu kaasu katkaisee plasman kyseisen osan, jolloin hännässä tapahtuvat emissiot saadaan pois mittaavan optiikan tieltä. Plasman viileän osan pois-

tamiseen voidaan käyttää myös imua. Induktiokelan lisäksi plasman tuottamiseen on kaupallisesti saatavilla myös uudempi Flat-PlateTM menetelmä.³⁶ Flat-Plate tekniikan mainostetaan tuottavan robustimpaa ja symmetrisempää plasmaa induktiokelaan verrattuna ja pystyvän toimimaan pienemmillä kaasuvirtauksilla, mikä johtaa pienempiin operointikustannuksiin.^{1, 2, 36, 37}

3.5 Näytteen käyttäytyminen plasmassa

Paikoin 10 000 kelvinasteen kuumuudessa argonplasmassa on hyvin suuri määrä energiaa, joka siirtyy näytteen atomeihin törmäyksissä argonionien kanssa.¹ Kantajakaasun mukana kulkevat aerosolipisarot käyvät nopeasti läpi liuottimen haihtumisen, analyyttien kaasuuntumisen ja molekyylien hajoamisesta seuraavan atomisoinnin. Esimerkiksi etaanin kahden hiilen välisen sidoksen homolyttinen dissosiaatioenergia on 368 kJ/mol.³⁸ Jaettuna Avogadron vakiolla yhden molekyylin vastaavan sidoksen hajottamiseen vaaditaan

$$\frac{368\,000\text{ J mol}^{-1}}{6,02214086 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}} = 6,11078367 \cdot 10^{-19}\text{ J.}$$

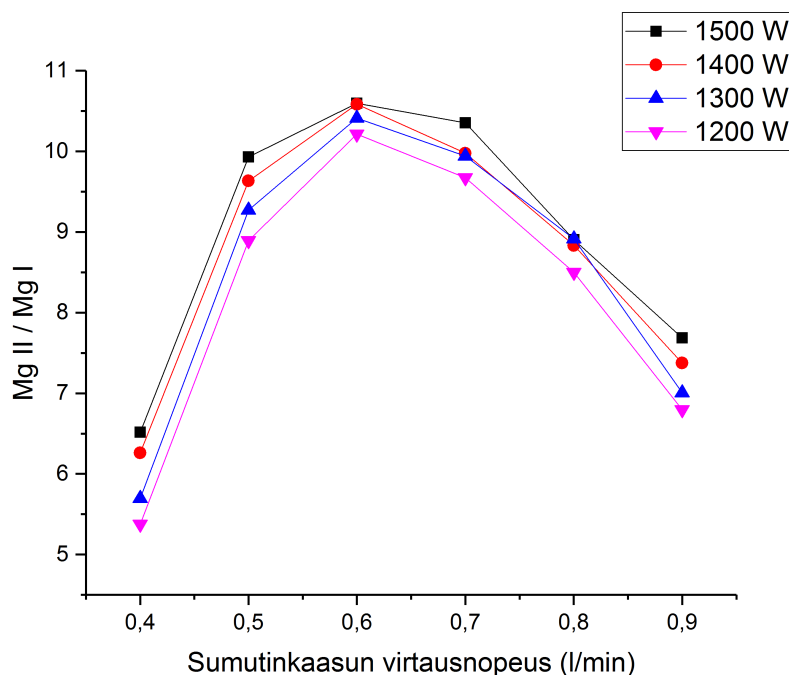
Koska yhden argonionin keskimääräinen energia on 15,76 eV tai $2,5248 \cdot 10^{-18}$ J, on yhdessäkin suotuisassa törmäyksessä yli kaksinkertaisesti energiaa kyseisen sidoksen hajottamiseen. Molekyylien hajoamisen jälkeen myös vapaat atomit käyvät läpi törmäyksiä runsasenergisten ionien kanssa. Kuten taulukosta (1) havaitaan, jotkin alkuaineet virittyvät vain atomitasolla, kun taas helposti ionisoituvat alkuaineet, kuten alkalimetallit, ionisoituvat käytännössä kokonaan.¹ Virittyneiden partikkelien emissioita merkitään yleensä roomalaisin numeroin, jossa "1" (I) vastaa virittyneen atomin emissiota. "2" (II) vastaa taas yhdesti varautuneen ionin emissiota ja "3" (III) kahdesti varautuneen ionin emissiota. Esimerkiksi magnesiumin tapauksessa atomin emission merkintä on Mg I, ja yhdesti varautuneen ionin emissio vastaavasti on Mg II.¹

Varsinkin orgaanisen ja esimerkiksi vesinäytteen käyttäytyminen näytteesyö-

tössä ja plasmassa on hyvin erilaista. Tämän takia universaaleja parametreja ICP-OES:n käyttöön ei ole, vaan jokaiselle näytteelle on olemassa omat optimaaliset mittaolosuhteensa. Luonnollisesti, mitä väkevämpi näyteliuos on, sitä enemmän plasmaan tulee virittyviä atomeja. Jokainen virittyvä atomi kuluttaa plasman energiaa, jolloin hyvin väkevät tai vaikeat matriisit tai liian suuret kantajakaasun virtausnopeudet johtavat plasman energiatilan muuttumiseen tai koko plasman sammumiseen. Energialtaan epävakaassa plasmassa alkuaineiden ionisaatioasteet vaihtelevat ja siten myös atomien ja ionien emissioiden intensiteetit. Plasman pysyvyyttä ja kykyä vastustaa tällaisia muutoksia kuvataan termillä robustisuus.¹

Robustisuuden kuvaamiseen ICP-OES:llä käytetään yleisesti J. M. Mermetin kehittämää metodia,³⁹ jossa tarkastellaan magnesiumin atomi- ja ionivivojen suhdetta. Yleisesti, mikäli Mg II / Mg I -suhde on yli 8, voidaan puhua robustista plasmasta.³⁴ Plasman energian kulumisen taustan vaikutuksesta johtaa Mg II / Mg I -suhteen laskuun, sillä korkeaenergiset ionivivat kokevat enemmän vaikutusta plasman alentuneesta energiasta. ICP-MS:llä plasman robustisuutta mitataan yleensä $\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+$ -suhteella.⁴⁰ Robustisuutta voidaan yleensä lisätä nostamalla plasman lämpötilaa eli lisäämällä syötettävää RF-virtaa ja optimoimalla kaasujen virtausnopeudet. Mitä hitaampaa kantajakaasun nopeutta näytteesyötössä käytetään, sitä enemmän aikaa analyytit ehtivät viettää plasmassa. Tämä taas luonnollisesti johtaa suurempaan virityneiden partikkelien määrään ja signaaliin. Hyvin alhainen virtausnopeus voi kuitenkin haitata näytteen pääsyä plasmaan ja johtaa helposti ionisoituvien alkuaineiden ionisoitumiseen ennen mittausaluetta.^{1,29} Mittausparametrien lisäksi robustisuuden optimaalisiin olosuhteisiin vaikuttavat myös sumutin ja sumutinkammio sekä mittaussuunta.⁴¹ Kaikki tämä johtaa siihen, että luotettavan mittauksen tuottamiseksi olosuhteet on optimoitava jokaiselle uudelle näytteelle ja metodille. Tämä suoritetaan käytännössä siten, että magnesiumia esimerkiksi 5 mg/l sisältävää näytettä mitataan useita kertoja vaihtaen

mittausten välissä sumutinkaasun nopeutta tai tehoa. Mittausten jälkeen havaituista magnesiumin atomi- ja ioniviivojen intensiteettien suhteista voidaan piirtää kuvaaja (kuva 6), josta parhaat olosuhteet voidaan helposti lukea.



Kuva 6: Esimerkki robustisuusmittausten perusteella tuotetusta kuvaajasta. Kuvaajasta voidaan lukea, että kyseiselle näytteelle paras Mg II / Mg I -suhde saadaan käyttämällä 1500 W tehoa ja sumutinkaasun virtausnopeutta 0,6 l/min. Kuvaaja on tuotettu kokeellisen osan tuloksista.

3.6 ICP-OES

Virittyneet atomit ja ionit pysyvät korkealla energiatilallaan lyhyen ajan, jonka jälkeen ne palaavat joko suoraan tai jonkin alemman energiatilan kautta perustilalleen. Tällöin energiaeron on mahdollista emittoitua fotonina. Plasasta emittoituvaa säteilyä kerätään spektrometrin optiikkaan. Spektrometrejä on varustuksiltaan erilaisia, joista tunnetuimmat ovat Paschen-Runge, Ebert- ja Echelle spektrometrit. Kaikista rakenteista löytyy kuitenkin samanlaista toimenkuvaa vastaavia osia. Spektrometrin tarkoituksena on muodostaa plas-

malta tulevasta valosta käsiteltävä kokonaisuus. Valoa kootaan yhtenäiseksi kimpuksi rakojen ja keräävien peilien eli kollimaattoreiden kautta. Valokimppu ohjataan johonkin aallonpituuksia erottelevaan komponenttiin, kuten diffraktiohilaan tai prismaan. Echelle-spektrometrissä käytössä on peräkkäin sekä hila että prisma, jolloin emissiot voidaan erotella aallonpituuksien lisäksi myös kertalukunsa mukaan. Tällöin spektristä saadaan kaksiulotteinen. Aallonpituudet voidaan joko mitata kaikki samaan aikaan, jolloin puhutaan simultaanimittauksesta, tai peräjälkeen, jolloin kyse on sekventiaalisesta mittauksesta. Sekventiaalinen mittaus suoritetaan joko hilaa tai havaitsimilla kääntämällä, jolloin laite skannaa mitattavien aallonpituuksien yli. Kuvassa 7 on esitetty Echelle hilaa hyödyntävä PerkinElmer Optima 8300 simultaanispektrometri. Yksi optisen emissiospektroskopian parhaita puolia on, että energiarikkaan plasman takia atomeilla ja ioneilla tapahtuu virittymistä useille eri energiatiloille. Tämä luo mahdollisuuden valita sopiva aallonpituus mittaukseen mistä tahansa tarkasteltavalta alueelta, mutta toisaalta signaalien runsaus voi olla myös haitaksi häiriöiden vuoksi. Havaittava oleva säteily sijoittuu ultravioletin ja näkyvän valon alueelle, mutta tarkat käytettävissä oleva aallonpituusalueet vaihtelevat laitekohtaisesti yleisesti välillä 120 nm - 840 nm. Simultaanispektrometreissä mitattavissa olevat aallonpituudet on määritetty ja lukittu valmistajan toimesta, kun taas sekventiaalisissa spektrometreissä aallonpituus voidaan todellisesti valita itse. Eri aallonpituudet johdetaan havaitsimelle, joka on joko valoa sähkövirraksi muuttava valomonistinputki tai nykyisin yleisemmin puolijohteinen varauksensiirtolaite (CTD tai CCD).^{1,2,6}

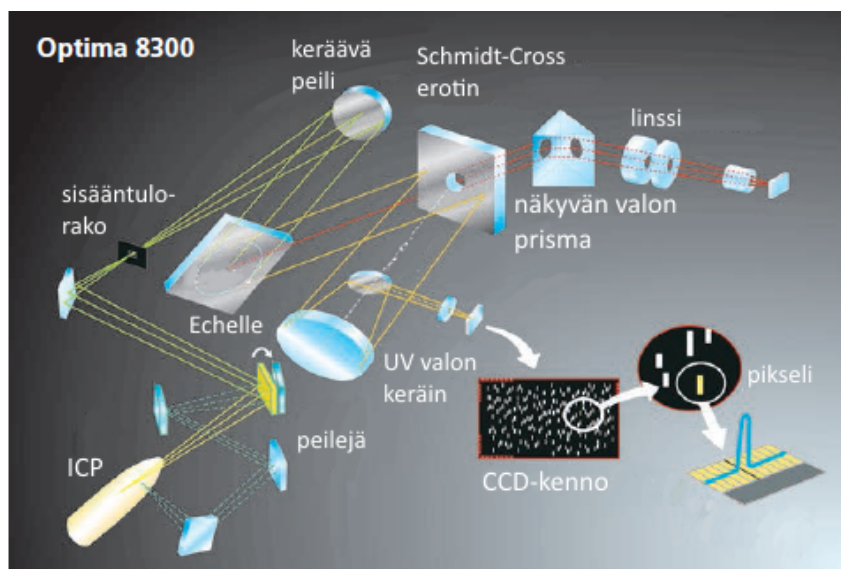
Valomonistinputket perustuvat valosähköiseen efektiin, jossa metalliin törmäävä fotoni irrottaa siitä elektronin. Putki sisältää dynodeja, joihin törmätessään elektroni vapauttaa lisää elektroneja, jolloin signaali moninkertaistuu useita kertoja. Lopulta elektronit siirtyvät anodille, jossa saapuvien elektronien määrä ja siten virta voidaan mitata sekä analyytin määrä plasmassa määrittää. CTD-havaitsimissa hyödynnetään hilan ja prisman yhteistyönä muodostunut-



Kuva 7: Perkin Elmer Optima 8300-sarjan spektrometri. Vasemmalla puolella on näytteiden mittaamista nopeuttava automaattinen näytteensyöttäjä.

ta kaksiulotteista spektriä. Havaittiin koostuu puolijohdeisista pikseleistä, jotka on erotettu toisistaan eristeellä. Fotonin osuessa pikseliin se luo puolijohdeeseen varauksia: elektronin johdevyöhön ja ”reiän” valenssivyöhön. Varauksista syntyvä jännite voidaan mitata, jonka perusteella myös saapuvan säteilyn määrä määrittää. Plasmassa emittoivien partikkelien määrä saadaan selville vertaamalla emissiota aikaisemmin suoritettuun kalibrointiin. Eräs mittauksen vaihdeltavista parametreista on mittausaika, joka käytetään kunkin aallonpituuden emission intensiteetin keräämiseen. Pidemmällä mittausajalla voidaan saavuttaa parempia tarkkuuksia pidemmän analyysin kokonaisajan kustannuksella.²⁹ Virittyneistä atomeista ja ioneista havaittavia intensiteettejä eli spektriipiikkejä kutsutaan yleisesti atomi- ja ioniviivoiksi. Vaikka emissiot tapahtuvat diskreeteilä energiatiloilta, aiheutuu osin mittausoptiikasta ja osin muista syistä, kuten Heisenbergin epävarmuusperiaatteesta ja Doppler-ilmiöstä, signaalin levenemistä, jolloin ”viivat” havaitaan spektrissä leveyden omaavina piikkeinä. Spektriipiikin leveyttä ja resoluutiota kuvataan piikin leveydellä sen intensiteetin puolimaksimissa (*full width half maximum*, FWHM). Kuva Optima 8300-sarjan ICP-spektrometrin rakenteesta on esitetty kuvassa 8.^{1,2,6}

Plasmalla tuotettavaa emissiota voidaan tarkastella plasmasoihdun suhteen joko radiaalisesti tai aksiaalisesti. Radiaalisessa mittauksessa plasman emissiota



Kuva 8: Optima 8300 sarjan spektrometrissä käytettävä optiikka ja havaitsin. Alkuperäinen kuva muokattu lähteestä.⁴²

tarkastellaan sivusta, jolloin analyytti kulkee nopeasti mittaavan optiikan ohi. Tällöin tarkasteluun päätyy vain pieni osa tuotetusta säteilystä. Radiaalinen mittausta on näistä kahdesta mittaustavasta häiriövapaampi ja omaa suuremman lineaarisen mittausalueen. Aksiaalissa mittauksessa emissiota tarkastellaan pitkittäissuunnassa plasmasoihtuun nähden. Tällä tavalla analyyttien emissioita voidaan kerätä pidemmän aikaa. Tämä johtaa parempaan herkkyyteen ja parempiin havaintorajoihin. Toisaalta signaalin taustakohina ja myös häiriötekijöiden signaalit ovat aksiaalissa mittauksessa korkeampia. Uusissa laitteissa on mahdollista hyödyntää molempia havaintotapoja. ICP-OES:stä tekee hyvin käytännöllisen se, että useimmilla alkuaineilla emission lineaarisuusalue on hyvin suuri, esimerkiksi 10^4 tai 10^6 kertaa emissioviivan havaintorajasta.²⁹ Tämä tekee kalibraatioliuosten tekemisestä helpompaa, ja lineaarisen alueen ylityksiä tulee harvemmin. Verrattuna muihin analyysilaboratorion helposti saatavilla oleviin analyysimenetelmiin, kuten liekki- tai grafiittiuuniatomiabsorptioon (FAAS tai GFAAS) ICP-OES toimii parhaiten roolissa, jossa täytyy määrittää suuria määriä alkuaineita hyvällä havaintorajalla ja vaikeasta näytetaustasta, mutta näytettä on saatavilla suhteellisen paljon.^{1,2,5,29}

3.7 Häiriöt optisessa mittauksessa

ICP-OES tekniikassa havaittavat häiriöt voidaan luokitella spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. Spektraalisissa häiriöissä mitattavan aallonpituuden piikkiä häiritsee jokin toinen emissio. Emissiopiikit voivat olla joko osittain tai kokonaan päällekkäin tai pohjaviiva saattaa olla häiriytynyt. Tämä voi olla merkittävä ongelma, jos käsittelyssä on näyte, joka sisältää runsaasti erilaisia emissioita omaavia alkuaineita, kuten rautaa.⁵ Spektraalisen häiriön ratkaisemiseksi mitattavaksi voidaan valita toinen saman alkuaineen aallonpituus tai käyttää suuremman resoluution omaavaa spektrometriä. Lisäksi nykyaikaisien spektrometrien mukana tulevissa ohjelmistoissa on matemaattisia malleja häiriöiden korjaamiseksi. Ei-spektraaliset häiriöt liittyvät ennen emissiota tapahtuviin tekijöihin, kuten näytteensyöttöön, aerosolin muodostumiseen ja viritysprosessiin. Ei-spektraaliset häiriöt aiheutuvat näytetaustasta, ja niitä kutsutaan siksi matriisihäiriöiksi tai taustavaikutuksiksi. Matriisihäiriötä aiheuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi suuret alkalimetallipitoisuudet,^{1,29} hapot ja hiili.^{27,28,43} Suuret määrät helposti ionisoituvia alkuaineita voivat johtaa tietyillä alkuaineilla intensiteettien voimistumiseen tai heikentymiseen.²⁹ EIE-ilmiossa herkästi ionisoituvat alkuaineet tuottavat plasmaan suuren määrän elektroneja, jotka voivat häiritä muiden alkuaineiden ionisaatioprosessien tasapainoa. Tämän lisäksi helposti ionisoituvat alkuaineet näytteessä tuottavat liuokselle hienompaa tertiääristä aerosolia. Tämä aiheutuu pisaroiden sisältämisestä varauksista, jotka aiheuttavat pisaroiden hajoamista pienemmiksi, kun varauksesta tulee liian suuri pisaran kokoon nähden.⁴¹ EIE-vaikutukset ovat melko tavallisia, sillä natriumia ja kaliumia esiintyy luonnossa runsaasti. Helposti ionisoituvien alkuaineiden vaikutukset eivät ole kuitenkaan yksiselitteisiä, sillä niiden vaikutukset riippuvat alkuaineesta, niiden pitoisuudesta, tarkasteltavasta emissioviivasta ja myös plasman olosuhteista.⁴¹

Todoří ja Mermet kertovat kirjallisuuskatsauksessaan happojen aiheuttamista häiriöistä atomispektroskopisissa tekniikoissa.³⁴ Riippuen liuoksessa esiintyväs-

tä haposta, näytteen viskositeetti ja tiheys suhteessa puhtaaseen veteen muuttuvat. Tämä voi joko nopeuttaa tai hidastaa näytteen syöttönopeutta, mikäli käytössä oleva sumutin toimii ilman erillistä pumppua. Eräässä tutkimuksessa näytteen syöttönopeus oli puolet puhtaasta vesiliuoksesta, kun käytössä oli 30 % (v/v) rikki- tai fosforihappoliuos. Happojen läsnäolo liuoksessa vaikuttaa myös nesteen pintajännitykseen, mutta epäorgaanisilla hapoilla tämä vaikutus on pieni. Orgaanisilla hapoilla vaikutus on jo selvästi havaittavissa. Sekä näytteen pienempi pintajännitys että haihtuvuus edistävät hienojakoisemman aerosolin muodostumista, mutta tavallisesti näiden ilmiöiden lopullinen vaikutus on pieni verrattuna viskositeetin muutoksen aiheuttamaan poikkeamaan. Liuosten happopitoisuus voi myös vaikuttaa plasman termisiin olosuhteisiin, mutta tämä voidaan välttää käyttämällä robustia plasmaa.³⁴

Kaikkia nykyisiä ICP-OES -laitteita ohjataan tietokoneelta. Tietokoneen ja spektrometrin välikätenä toimii laitteen ohjelmisto, jolla suoritetaan ohjaimisen lisäksi metodien luonti ja tulosten käsittely. Ohjelmistot voivat myös sisältää valmiita matemaattisia malleja häiriöiden korjaamiseen. Monikomponenttispektraalisovitus (MSF) on yksi tällainen tapa käsitellä tuloksia. Kun laitteelle syötetään näyteliuosta sekä puhdasta häiritsevän alkuaineen liuosta, mallilla voidaan ennustaa, miltä spektri näyttäisi ilman häiritsevää päällekkäisyyttä.²⁹ Muutokset standardin ja näytteen välisissä näytteen syötön ja sumuttumisen tehokkuuksissa voidaan yleensä ratkaista käyttämällä yhtä tai useampaa sisäistä standardia. Sisäisen standardin käytössä kalibroitiliuoksiin ja näytteeseen lisätään tunnettu pitoisuus alkuainetta, joka käyttäytyy analyysin tavoin, mutta jota näytteessä ei luonnollisesti esiinny.⁵ Usein käytetään yttriumia tai cesiumia. Seuraamalla sisäisen standardin emissiota, saadaan tietoa sumuttumisen tasaisuudesta ja todellisesti plasmaan kulkeutuvan näytteen määrästä. Tavallisesti käytetään myös taustan säätöä (matrix matching), jossa näytteen ja standardien tausta muokataan samanlaiseksi, jolloin matriisiteki-
joiden aiheuttama virhe saadaan poistettua tuloksista.^{1,2,34}

3.8 ICP-MS

Induktiivisesti kytketyn plasman toinen yleinen sovellus on käyttää sitä ionilähteenä massaspektrometreissä. Toisin kuin optisessa emissiospektroskopiasa, massaspektrometreissä tarkastelun kohteena ovat ainoastaan syntyneet ionit. ICP-MS on optista tekniikkaa uudempi menetelmä, ja sen kehittämiseksi pyrittiin paikkaamaan optisen tarkastelun heikkouksia, kuten spektraalihäiriöitä.³⁵ ICP-MS -tekniikkaa käytetään sekä orgaanisessa että epäorgaanisessa analytiikassa, ja se on tällä hetkellä paras saatavilla oleva analyysitekniikka, mitä herkkyyteen tulee.^{2,29} Lisäksi korkean resoluution massaspektrometrien etuna on mahdollisuus suorittaa isotooppianalyysejä, jossa alkuaineen harvinaista isotooppia käytetään sisäisen standardin tavoin.^{2,35}

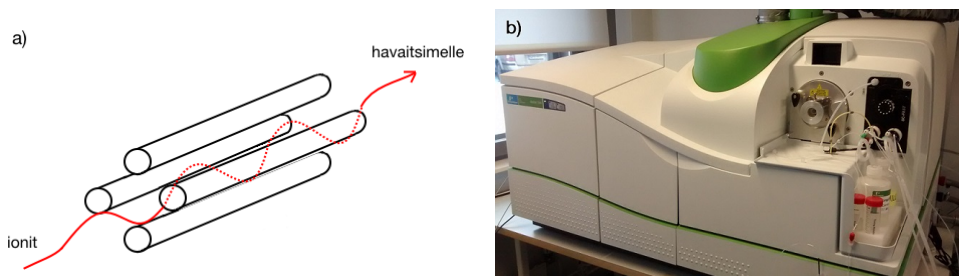
Kuten jo aiemmin mainittiin, massaspektrometriassa analyytit havaitaan ioneista. Tämä tuo joitain rajoituksia verrattuna optiseen emissiospektroskopiaan. Joillekin alkuaineille plasman teho ei yksinkertaisesti riitä atomien ionisointiin. Kun OES:llä oli ollut mahdollista seurata esimerkiksi halogeenien atomiviivoja, näistä virittyneistä atomeista ei ICP-MS:llä voida kuitenkaan hyötyä. Silti, ICP-MS -tekniikalla voidaan määrittää yhtäaikaisesti useita kymmeniä alkuaineita jopa niinkin pienissä pitoisuuksissa, kuin triljoonasosissa (10^{-12}).^{2,44} Ionisaatiotehokkuutta ja eri varauksen omaavien ionien populaatioita voidaan kuvata Saha-Langmuir yhtälöllä,⁴⁵ joka on

$$\frac{N^{i+1}}{N^i} = \frac{Z^{i+1}}{Z^i} \frac{2}{n_e h^3} (2\pi m_e kT)^{3/2} e^{-\frac{X_i}{kT}}, \quad (4)$$

missä N^i on varaustilalla i olevien ionien määrä, Z^i on varaustilan i partitiofunktio, n_e on elektronitiheys, h on Planckin vakio, m_e on elektronin massa, k on Boltzmannin vakio, T on lämpötila ja X on ionisaatioenergia.

Valta-osalle alkuaineista kahdesti varautuneiden ionien osuus plasmassa on häviävän pieni, jolloin suurin osa syntyvistä ioneista on yhdesti varautuneita atomaarisia ioneja tai oksideja.³⁵ Ionisoitumisen jälkeen massaspektromet-

rin massa-analysointilaitteet erottelevat ionit niiden massan ja varauksen (m/z) mukaan. Massa-analysointilaitteita on sekä vahvuuksiltaan, heikkouksiltaan että hinnoiltaan erilaisia. Kvadrupolit (kuva 9) ovat helppokäyttöisiä ja hinnoiltaan edullisia, mutta omaavat heikon massa-alueen ja resoluution, kun taas sektorianalysointilaitteet ovat erittäin suorituskykyisiä resoluution ja massa-alueen suhteen, mutta ovat kalliita, suurikokoisia ja vaikeita liittää ilmanpaineessa toimiviin ionilähteisiin. Massa-analysointilaitteiden huippua edustaa Fourier-muunnos ionisyklotroniresonanssi (*Fourier transform ion cyclotron resonance*, FTICR) massaspektrometri, jossa erinomaisen resoluution ja tandem-kokeiden mahdollisuuksien lisäksi ioneja voidaan säilyttää laitteessa pitkiä aikoja. Hankintahinnan ja suorituskyvyn kesken kompromissin tekee lentoaika-analysointilaitteet (*time-of-flight*, TOF), joka on niin ikään yleisesti hyödynnetty sen omassa teoriassa rajattoman massa-alueen. Massa-analysointilaitteet eroavat keskenään myös simultaaniluonteeltaan. Esimerkiksi TOF ja FTICR havaitsevat ionit simultaanisesti, kun taas kvadrupoli skannaa mitattavien m/z -suhteiden yli muuttamalla jännitettä metallisauvoissaan. Olennainen huomioitava käytännön seikka on, että ICP toimii ilmanpaineessa, kun taas MS toimii vakuumisessa. Järjestelmään luodaan differentiaalinen paine-ero käyttämällä rotaripumppuja ja turbomolekulaarisia pumppuja. ICP-MS -kokoonpanossa plasman ja massa-analysointilaitteen välissä on annostelija- ja skimmerikartiot, joissa on noin millimetrin kokoiset raot, joista plasmalta tulevat ionit kulkevat massa-analysointilaitteelle. Ennen ionien erottelua partikkelien joukosta tulee kuitenkin poistaa neutraalit molekyylit ja atomit. Tämän saavuttamiseksi voidaan käyttää esimerkiksi ioneja suuntaavaa optiikkaa tai erillistä kvadrupolia.³⁷ Kun ionit on eroteltu m/z -arvonsa mukaan, ne saapuvat havaitsimelle, jonka roolia täyttää yleensä elektronimonistin tai ioneja virraksi muuttava Faradayn kuppi.^{5,44}



Kuva 9: a) Yksinkertainen kuva kvadrupolin toiminnasta. Toiminta perustuu toisiinsa kytkettyihin metallisauvoihin, joihin tuotetaan RF-generaattorilla oskilloiva jännite. Ionit kulkeutuvat sauvojen läheisyyteen ja joutuvat vaihtelevan sähkökentän vaikutukseen, mikä saa ionitkin oskilloimaan. Vain tietyn m/z -arvon omaavat ionit läpäisevät kvadrupolin yhdellä jännitteellä, jolloin ionit voidaan erottaa vaihtelemalla syötettävää jännitettä.⁴⁴ b) Kvadrupolia ionien erotteluun hyödyntävä PerkinElmer NexION 350D ICP-MS.

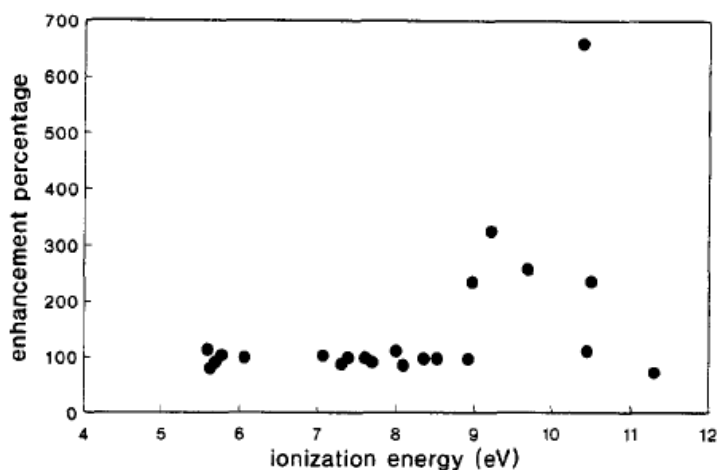
3.9 Häiriöt massaspektrometriassa

ICP-OES:n tavoin myös ICP-MS -tekniikalla havaitaan mittauksiin vaikuttavia häiriöitä. Massaspektrometreillä spektraaliset häiriöt ovat joko isobaarisia tai molekulaarisia. Isobaarisissa häiriöissä kahden alkuaineen isotoopit ovat massoiltaan samanlaisia, ja molekulaarisissa eli polyatomisissa häiriöissä analyyttiä vastaavan massan muodostaa kahden ionin muodostama molekyyli.⁴⁴ Esimerkiksi happojen läsnäolo voi myös aiheuttaa polyatomisia häiriöitä massapiikkien päällekkäisyydellä. Näissä tapauksissa häiritsevän ionin m/z -arvo on nominaalisesti yhtä suuri kuin analyytillä, jolloin niiden piikkien intensiteetit summautuvat. Kuitenkin, käyttämällä korkean resoluution massa-analysointia, ioneille voidaan saada tarkat massat, jolloin piikit voidaan erottaa toisistaan. Vaihtoehtoisesti voidaan tarkastella analyytin jotain toista, häiriövapaampaa isotooppia. Tämä ei kuitenkaan ole mahdollista kaikille alkuaineille. Vaihtoehtoisesti etenkin molekulaarisia häiriöitä voidaan ehkäistä käyttämällä ”kylmää plasmaa” tai poistamalla häiritsevät partikkelit käyttämällä reaktio- tai törmäyskennoja.² Ei-spektraaliset häiriöt liittyvät OES:n tapaan näytetaustaan ja sen vaikutukseen sumuttumisessa ja ionisoitumisessa, ja osa niistä voidaan ratkaista sisäisellä standardilla.^{2,35,44}

4 Jäännöshiilen vaikutus

4.1 Jäännöshiilen vaikutus ICP-MS-tekniikassa

Puhuttaessa hiilen matriisivaikutuksesta induktiivisesti kytketyssä plasmassa, yleensä mainitaan Allain *et. al* julkaisseen aiheesta ensimmäisenä tutkimuksessaan "Signal Enhancement of Elements Due to the Presence of Carbon-Containing Compounds in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry".²⁷ He tutkivat orgaanisten aineiden vaikutusta ICP-MS:llä havaittaviin metallien intensiteetteihin. He käyttivät hiilen lähteenä glyserolia ja glukoosia pitoisuuksina 0 – 1 mol/l. Joillekin alkuaineille kuten Hg, Au ja As he havaitsivat intensiteetin usean sadan prosentin voimistumista. Alkuaineille Bi, Co, Eu, Ho, I, In, La, Mo, Ni, Pb, Pt, Sn, Sr, Tl ja U intensiteetin voimistuminen tai heikentyminen oli vähäistä. Mittaukset tuottivat samankaltaisia tuloksia sekä glukoosilla että glyserolilla. Sisäisenä standardina käytettiin europiumia. Lisätutkimuksia tehtiin sekoittamalla kantajakaasuun 6 % metaania. Käyttäessä metaanikaasua voimistumista havaittiin samoilla alkuaineilla, kuin käytettäessä glyserolia ja glukoosia, joten he päättelivät ilmiön johtuvan näytteisiin lisätystä hiilestä sumuttumistehokkuuden muutoksen sijaan. Analyyttien pitoisuudella ei vaikuttanut olevan vaikutusta ilmiöön. Signaalin voimistumismieliötä pyrittiin selittämään oksidien muodostumisen vähentymisenä, mutta normaalisti oksideja muodostavien La:n, Eu:n ja Ho:n signaalit eivät kokeneet metaanin lisäämisestä minkäänlaista muutosta. Julkaisussa on esitetty kuvaaja intensiteettien voimistumisprosentista ionisaatioenergian suhteen (kuva 10). Allain *et. al* mainitsevat olevan ilmiselvää, että ionisaatiopotentiaalin alueella 9 eV - 11 eV on selvästi poikkeamia muusta kuvaajasta. Tekstissä vielä painotetaan muistamaan, että hiilen ionisaatiopotentiaali on 11,26 eV. Tämä ei kuitenkaan ole sääntö, sillä he raportoivat, että jodi (10,44 eV) ja bromi (11,30 eV) eivät kuitenkaan ilmennä samanlaista voimistumisefektiä.²⁷



Kuva 10: Kuva Allain *et. al* julkaisusta.²⁷ Vaaka-akselilla on tarkasteltujen alkuaineiden ionisaatiopotentiaaleja ja pystyakselilla havaittujen signaalien suhteellinen voimistuminen.

Grindlay *et. al* ovat tehneet tutkimusta hiilen vaikutuksesta metallianalyytien signaaleihin ICP-MS:llä.⁴⁶ Voimistamisilmön määrään on heidän mukaansa todettu yleisesti vaikuttavan tutkittava alkuaine ja mittausparametrit, kuten RF-teho, virtausnopeus ja hiilen lähde. Tekstissä todetaan, että arseenin, selenin, telluurin ja kullan emissioiden voimistuminen hiilen läsnäollessa on jo lähes yleistä tietoa. Voimistumisilmiöllä vaikuttaa olevan maksimi, joka riippuu häiriön aiheuttajan eli hiilen lähteen luonteesta. Kokeellisessa osuudessa hiilen vaikutusta tutkittiin vaikeasti ionisoituville alkuaineille ICP-MS:llä. Hiilen lähteenä käytettiin glyserolia, sitruunahappoa, kaliumsitraattia ja ammoniumkarbonaattia. Mittalaitteina käytettiin kvadrupoli- ja sektorikenttä-ICP massaspektrometrejä. Käytettäessä 5 g/l glyserolin hiiltä, matriisiilmiötä havaittiin vain niillä alkuaineilla, jotka ilmentävät sitä paljon: As, Se, Te, Au, Hg, P. 30 g/l:lla hiiltä voimistumisilmiö havaittiin jo suurella joukolla alkuaineita. Tulokset olivat samanlaisia sekä kvadrupolilla että sektorikenttälaitteilla. Useiden vaikeasti ionisoituvien alkuaineiden signaali voimistui, kun taas seuraavien vaikeasti ionisoituvien alkuaineiden käyttäytyminen oli monimuotoista, ja niiden intensiteetti joko voimistui, heikkeni, tai ei kokenut muutosta riippuen olosuhteista: B, Pd, Os, Pt, Ir, Cd, Be, Zn ja S. Plasmaan saapu-

van hiilen määrän vaikutusta tutkittiin käyttämällä lasista törmäyshelmellä varustettua single pass sumutinkammiota ja perfluoroalkoksiialkaanirakenteista (PFA) single pass sumutinkammiota, joista voimistumisilmiö oli suurempi jälkimmäisellä, mistä voitiin todeta voimistumisen olevan riippuvainen hiilen määrästä plasmassa. Muilla hiililähteillä tulokset olivat samankaltaisia lukuun ottamatta kaliumsitraattia, jonka mainittiin johtuvan kaliumin taipumukselta alkalimetallina supressoida muiden alkuaineiden signaaleja. Tutkimuksissa tehdyt havainnot eivät edellä mainittujen seikkojen johdosta aiheutuneet sumutuksen tehokkuuden muutoksista. Osa signaalien suppressioista voidaan selittää plasman energian kulumisella orgaanisessa matriisissa, mutta toisaalta samaan aikaan tiettyjen alkuaineiden signaali kuitenkin voimistui.⁴⁶

Vuonna 2004 Hu *et. al* raportoivat metanolin ja asetonin vaikutuksesta useiden alkuaineiden signaaleihin ICP-MS -analyysissä.⁴⁷ Tutkimuksissa haluttiin selvittää, mikä vaikutus hiililähteen haihtuvuudella on matriisi-ilmioon. Näytteet sisälsivät 10 ng/l analyyttejä eri puolilta jaksollista järjestelmää keveimmän analyytin ollessa ⁷Li ja raskaimman ollessa ²³⁸U. Lisäksi näytteet sisälsivät 0-7 % (v/v) metanolia tai 0-2 % asetonia. He suorittivat myös ”carry-over”-kokeen, missä metanoli tai asetoni syötettiin plasmaan haihduttamalla ne sumutinkammion seinämistä, jolloin havaittiin hiilen läsnäolon plasmassa riittävän aiheuttamaan matriisi-ilmioon. Kokeissa havaittiin sekä analyyttien intensiteettien voimistumista että heikkenemistä riippuen käytetyn alkoholin pitoisuudesta, mittausparametreista sekä analyyttien massoista ja ionisaatio-potentiaaleista. Niissä tapauksissa, kun intensiteettien havaittiin heikkenevän, kahdesta liuottimesta asetoni haihtuvampana supressoi signaaleja huomattavasti enemmän, sillä analyyttien signaalit tippuivat viidesosaan 1-2 %:ssa asetonia. Myös metanoli laski analyyttien intensiteettejä voimakkaasti kolmessa tilavuusprosentissa, jonka he kertovat aiheutuvan plasman jäähtymisestä. Toisaalta he myös havaitsivat, että pienillä määrillä metanolia tai asetonia useiden analyyttien intensiteetit voimistuvat, minkä lisäksi voimistumisen trendi

seuraa alkuaineilla vähenevää massaa, jolloin keveiden alkuaineiden signaalit voimistuvat raskaita enemmän. Tämän he päättelevät johtuvan muutoksesta suurimman ionitiheyden paikasta plasmassa, joka taas vaikuttaa ionien keräykseen. Arseeni ja seleeni olivat trendissä kuitenkin poikkeus. Metanolin vaikutusta oksidien muodostukseen tarkasteltiin ceriumilla, josta havaittiin liuottimen johtavan pienempään oksidinmuodostukseen, joten signaalien voimistamista ei voitane selittää varauksensiirrolla oksideista. He tulivat lopputulokseen, että varsinkin arseenin ja seleenin osalta, löydökset tukevat C^+ varauksensiirtohypoteesiä, jossa positiivinen varaus siirtyy hiili-ionilta jollekin toiselle vaikeasti ionisoituvan alkuaineen atomille. Hypoteesin mukaan varauksensiirto on suotuisinta alkuaineille, joiden ionisaatiopotentiaali on 1-2 eV alhaisempi kuin hiilen, kuten on arseenin ja seleenin tapauksessa. Havainto laskevan massan trendistä kuitenkin viittaisi, että signaalin voimistuminen riippuu ionisaatioenergian lisäksi muistakin tekijöistä, sillä 7Li :n signaalin voimistuminen (300 %) oli mitatuista analyyteistä arseenin (440 %) ja seleenin (370 %) jälkeen korkein, vaikka litiumin ionisaatiopotentiaali on vain 5,32 eV. Vaikutus ei voi johtua varauksensiirrosta C^+ ionilta, sillä litium ionisoituu plasmassa tavallisesti täysin. Tämä voinee selittyä osittain alentuneella optimaalisella sumutinkaasun virtausnopeudella, joka laskee analyytin massan kasvaessa. C^+ varauksensiirtohypoteesi ei myöskään selittänyt argonin (15,76 eV) signaalin lähes kaksinkertaistumista carry over-kokeessa.⁴⁷

Kralj ja Veber tarkastelivat hiilen aiheuttamia ei-spektraalisia häiriöitä ICP-MS -tekniikassa.⁴⁸ Kokeissa valmistettiin typpihappotaustaiset monialkuaineliuokset, jotka sisälsivät 0-20 mg/ml hiiltä glukoosista, ammoniumasetaatista, tris(hydroksimetyyli)aminometaanista (TRIS), metanolista tai asetonitriilistä. Näytteen kulkunopeutta tarkasteltiin keräämällä analyyttejä kuituihin sumutinkammioista, jota seurasi kuitujen esikäsitteily ja analysointi ICP-MS:llä. Kokeita tehtiin myös sekoittamalla kantajakaasuun 0,01 - 0,05 L/min korkean puhtausasteen happea yhdessä 10 mg/ml asetonitriilinäytteen kanssa. Käytet-

täessä kiinteitä hiilen lähteitä, suuremmat pitoisuudet johtivat aina suurempaan signaalin voimistumiseen. Alkuaineille, joiden ensimmäinen ionisaatioenergia oli alle 9 eV, voimistuminen oli korkeimmillaan 1,3-kertainen. Arseenilla ja seleenillä signaalin voimistuminen kohosi 2,5-kertaiseksi. Verrattaessa 1500 W ja 1300 W plasmoja, As, Se ja Zn signaalien voimistuminen oli alhaisempaa pienempienergisellä plasmalla, mutta muilla mitatuilla alkuaineilla tulokset olivat samankaltaisia. Asetonitriilillä ja metanolilla käytös oli erilaista, sillä signaalien voimistuminen kohosi aluksi, saavutti maksimit noin 5 mg/ml:ssa hiiltä, ja laski tämän jälkeen. Korkeimmillaan arseenin ja seleenin signaali voimistui 4,5-kertaiseksi käytettäessä 5 mg/ml asetonia. Vaikutukset olivat huomattavia alkuaineille As, Se ja Zn, mutta muille tarkastelluille alkuaineille (Ga, Cd, In, Pb) trendi ei ollut yhtä voimakas. Näytteen kulku- nopeuksien määrittämisestä havaittiin, että hiilitaustaisilla näytteillä nopeus oli huomattavasti happotaustaisia korkeampi. Kulkeutumisenopeus kohosi noin 55 % 10 mg/ml metanolia ja asetonitriiliä sisältävillä näytteillä. Hapen vaikutusta tutkittiin vertaamalla happo- ja asetonitriilitaustaisia näytteitä. Tarkastelussa olivat In, Cd, As ja Se, mutta merkittäviä muutoksia yksin hapella ei havaittu. Asetonitriiliä sisältävässä lioksessa happi alensi arseenin ja seleenin signaalia huomattavasti. He kokoavat lopuksi, että pienet signaalin voimistumiset voidaan perustella näytteen paremmalla kulkeutumisella, mutta signaalien voimistuminen joillakin alkuaineilla (Zn, As, Se) aiheutuu plasman ionitasapainon muuttumisesta. Tämä taas aiheutuu elektronien siirtymisestä C^+ ionille alkuaineilta, joilla ionisaatioenergia on tarpeeksi lähellä hiiltä. Mittaukset matalammalla plasman energialla tukevat tätä päätelmää. Haihtuvilla liuottimilla matriisi-ilmiö on voimakkaampi höyryjen päästessä plasmaan vaikuttaen sen olosuhteisiin. Hapen vaikutus asetonitriilin yhteydessä perusteltiin CO^+ ja CO_2^+ ionien muodostumisella, mikä vähentää C^+ ionin populaatiota. Tämä taas tukee varauksensiirtoteoriaa, sillä alentunut C^+ -pitoisuus tuottaa vähemmän varauksensiirtoja ja siten vähemmän As^+ - ja Se^+ -ioneja.⁴⁸

Kovačević ja Goessler lähestyivät hiilen matriisi-ilmiötä syöttämällä korkean höyrynpaineen omaavia hiiliyhdisteitä: metanolia, asetonia ja etikkahappoa, suoraan sumutinkammioon sekoittamatta sitä näytematriisiin.⁴³ Tämän ajateltiin johtavan siihen, että näistä yhdisteistä ei muodostu aerosolia, jolloin ainoastaan höyryt kulkeutuvat aerosolin mukana plasmaan. Kokeet suoritettiin muokatulla näytteenäyttöjärjestelmällä, jossa liuottimet tuotiin kammioon sumuttimen alla sijaitsevalla kapillaarilla. Tarkastelussa olivat As, Se, Rb, Cd ja Hg 10 ng/ml 2 % typpihappotaustassa. Arseenin ja seleenin signaalit voimistuivat riippuen lisäystä yhdisteestä aina 2,9- ja 4,2-kertaisiksi asti. Elohopealla voimistuminen oli pienempää huolimatta korkeasta ionisoitumispotentiaalista 10,4 eV. Tämä selitettiin Vanhaecke *et. al* kehittämällä "Zone Model"-illa, missä kunkin yhdesti varautuneen ionin suurin tiheys siirtyy plasmassa, kun siihen tuodaan uutta matriisia tai näytteenäyttöparametreja muutetaan.⁴⁹ Havaitut voimistumisilmiöt seurasivat voimakkuuksillaan hiilen lähteen höyrynpainetta asetonin vaikutuksen ollessa korkein. He huomauttavat, että kokeessa osa höyryistä liukenee aerosolipisaroihin, joten hiili tulee plasmaan kahdessa muodossa. Liuotinhöyry vaatii vähemmän plasman energiaa molekyylien atomisointiin kuin nestepisarot, jolloin hiili-ionien pitoisuus liekissä oli suurempi. Tällöin suurimman höyrynpaineen omaavan asetonin hiiltä oli oletettavasti plasmassa tarkastelluista hiilen lähteistä eniten.⁴³

4.2 Jäännöshiilen vaikutus ICP-OES-tekniikassa

Näytteiden matriisitekijöiden vaikutuksesta ICP-OES:n spektraalisiin ja non-spektraalisiin häiriöihin on raportoitu useasti viitatussa Machat *et. al* kirjoittamassa raportissa.⁵⁰ Tutkimuksissa keskityttiin seleenin 196,090 nm atomiemiission kokemaan spektraalihäiriöön orgaanisesta taustasta. Mittauksissa käytettiin kolmea erilaisella näytteenäyttöllä varustettua spektrometriä, joista yhdessä hyödynnettiin lisäksi hybridigeneraattoria. Tehot olivat 900-1300 W. Mittaukset suoritettiin liuksilla, jotka sisälsivät 0,1 - 100 mg/l seleeniä

ja 0,5 - 20 g/l tarkasteltuja matriisitekijöitä, joita olivat hiili, rikki, fosfori ja bromi. Liunneen hiilen lähteenä käytettiin glyserolia ja glukoosia. Glyserolin vaikutusta verrattiin myös hiilidioksidiin, joka tuotettiin hydridigeneraattorilla sekoittamalla natriumkarbonaattia ja vetykloridia. Seleenin emissiota häiritsi osittaisella päällekkäisyydellä hiilen pitoisuudesta riippuvainen piikki 196,084 nm:ssä, joka havaittiin sekä glyserolilla että hiilidioksidilla. Häiriön korjaamiseen käytettiin alkuaineiden välistä korjausta hyödyntämällä hiilen atomiemissiota 193,091 nm. Häiriö paikannettiin CO-molekyyliin vertaamalla piikin käytöstä toiseen CO-emissioon, tarkastelemalla intensiteetin happiriippuvuutta ja sulkemalla pois todennäköisin vaihtoehto CN suorittamalla typen määrää sääteleviä mittauksia. Matriisitekijöiden vaikutus ei ollut riippuvainen seleenin pitoisuudesta, mutta kaikilla tarkastelluilla alkuaineilla seleenin intensiteetti voimistui matriisitekijöiden pitoisuuden kasvaessa aina 10 g/l:ssa asti. Korkein mitattu voimistuminen oli 46 % 10 g/l:ssa rikkiä rikkihaposta. Muita rikin lähteitä ei tarkasteltu. Samaan aikaan havainnoitiin myös magnesiumin atomiviivaa 285,213 nm, jota käytettiin vertailuun, sillä se ei aikaisempien tutkimusten mukaan koe vaikutusta tutkimuksessa tarkasteltavilta matriisitekijöiltä. Spektrometrien eroja verrattiin korjaamalla intensiteetit sumutustehokkuuden suhteen, jolloin yhdellä niistä (Jobin-Yvon 170 Ultratrace) voimistuminen oli muita voimakkaampaa. Kaikkien seleenin intensiteettiä voimistavien matriisitekijöiden ionisaatiopotentiaali oli alueella 10-12 eV. Energiatilojen tarkastelujen jälkeen päädyttiin lopputulokseen että tutkitut matriisitekijät vaikuttavat seleenin emissioon mekanismilla, jossa ne aiheuttavat voimistunutta seleeniatomien virittymistä.⁵⁰

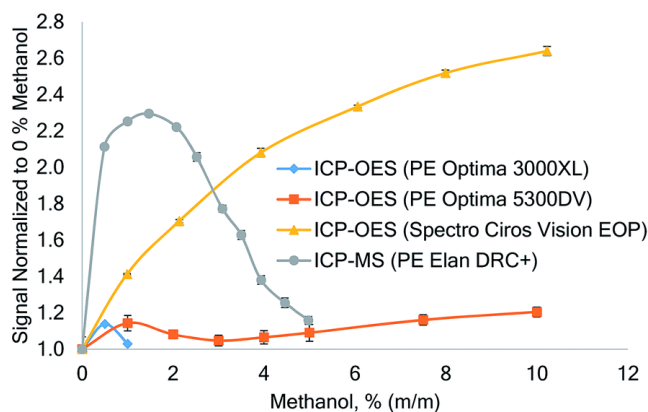
Grindlay *et. al* ovat myös raportoineet hiilen vaikutuksesta ICP-OES:n signaaleihin.⁵¹ Tutkimuksissa tarkasteltiin 15 alkuainetta käyttämällä hiilen lähteenä glyserolia, sitruunahappoa ja kaliumvetyftalaattia. Myös aerosolin pisarakoon jakaumaa ja näytteensyötön vaikutusta tarkasteltiin. Mittaustuloksista pääteltiin, että hiilipitoisuuden ollessa alle 5 g/l, vaikutukset tarkasteltujen

alkuaineiden signaaleihin eivät olleet tilastollisesti merkittäviä. Lisätessä hiilipitoisuutta, arseenin (188.979 nm) ja seleenin (196.026 nm) atomiviivojen signaalien voimistuminen kasvoi 30 g/l C asti, minkä jälkeen lisävoimistumista ei havaittu. Korkeimmillaan voimistuminen oli 1,23-kertaista. Samaan aikaan alkuaineet, joiden atomaarinen viritysendergia oli alle 6 eV, kokivat signaalien heikkenemistä 30 g/l C asti. Tarkastellulla alueella hiilen vaikutus alkuaineiden ioniviivoihin oli vähäistä. Sitruunahapolla mitatut signaalien voimistumiset olivat glyserolia suurempia. Suoritetuissa kokeissa aerosolin pisarakokajakauvan määrittämiseksi ja analyysin kulkeutumisenopeuden varmistamiseksi päädyttiin lopputulokseen, että glyseroli ja sitruunahappo eivät vaikuttaneet pisarakokajakauvaan tai kulkeutumisenopeuteen verrattaessa vesiliuokseen. Tästä tehtiin johtopäätös edellä kuvattujen ilmiöiden liittyvän plasmaan. Plasmaa tarkasteltiin myös visuaalisesti vaihdettaessa näytteitä vesiliuoksesta hiilipitoiseen, eikä plasmassa havaittu visuaalisia muutoksia. Erot käytettyjen hiililähteiden tuottamissa tuloksissa perusteltiin niiden mukana tulevilla rinnakaistekijöillä, kuten protoneilla ja kaliumioneilla. Plasman olosuhteita tarkasteltiin Mg II/Mg I -suhteella sekä argonin atomiemiisioviivalla 420,069 nm. Argonin intensiteetti laski 10 % siirryttäessä 20 g/l hiilinäytteeseen, mutta tulos oli ristiriitainen magnesiumin ioni/atomisuhteen tapauksessa, joka kohosi vesi- ja hiilipohjaisen näytteen välillä 8,1:stä 9,7:ään. Plasman kuorman kasvaessa olisi loogista suuremman muutoksen tapahtua ioniviivoissa. Koska tätä ei havaittu, he päättelivät, ettei ilmiö aiheudu plasman energisistä muutoksista, vaan todennäköisesti virittymisprosessista. Plasman tehoa vaihdeltiin välillä 950 W - 1450 W, mutta sillä ei ollut suurta vaikutusta matriisi-ilmiön voimakkuuteen suhteellisia intensiteettejä tarkasteltaessa. Sumutinkaa-sun syöttönopeudella ei ollut merkittävää vaikutusta matriisi-ilmiöön tutkitulla alueella. Näytteensyöttönopeutta tarkasteltiin välillä 0,3 ml/min - 1,5 ml/min, mutta sillä ei ollut merkittävää vaikutusta alle 6 eV viritysendergisten alkuaineiden atomi- tai ioniviivoihin. Toisaalta sekä seleeni että arseeni kokivat voimistuvaa matriisi-ilmiötä korkeammilla näytteensyöttönopeuksilla.

Ilmiötä tutkittiin myös matalilla näytteensyöttönopeuksilla käyttämällä HEN sumutinta syklonisen sumutinkammion kanssa. Tulokset eivät poikenneet aikaisemmista mittauksista. Sumutinkammion vaikutusta tutkittiin vertaamalla Cinnabar-kammiota tavanomaiseen sykloniseen sumutinkammioon eri lämpötiloissa. Matriisi-ilmiö oli voimakkaampi tavanomaiselle kammiolle, mikä voi johtua Cinnabar-kammion pienemmästä tilavuudesta. Sumutinkammion lämmittäminen voimistaa matriisi-ilmiötä, sillä se edistää liuottimen haihtumista parantaen aerosolin kulkeutumista plasmaan. Julkaisun kirjoittajien mukaan arseenille ja seleenille saadut tulokset tukevat Machat *et. al*⁵⁰ hypoteesiä, jossa alkuaineet käyvät ensin läpi varauksensiirron ja sen jälkeen ioni/elektronirekombinaatioita. Tällöin suurimman voimistumisen kokisivat korkeimman energiatason omaavat viritystilat, kuten havaittiin molemmille alkuaineille.⁵¹

Wiltsche *et. al* ovat kirjoittaneet kattavan vast' ikään julkaistun tutkimuksen hiilen matriisivaikutuksista ja siihen vaikuttavista seikoista.²⁸ He mainitsevat jäännöshiilen vaikutuksen ICP-tekniikoissa olleen tiedetty jo pidemmän aikaa, mutta julkaisujen keskittyvän ICP-massaspektrometriaan ja olevan osittain ristiriitaisia ja sisältävän suurta hajontaa. He kuitenkin kokoavat yleisesti kirjallisuudesta voitavan päätellä, että hiilen aiheuttamiin ilmiöihin vaikuttavat käytetty laite, häiritsevän hiilen lähde, sumuttumistehokkuus, varauksensiirto-reaktiot sekä suorat vaikutukset plasmaan. Tutkimuksessa suoritettiin kokeita suurella määrällä analyyttimetalleja käyttämällä useita hiililähteitä. Näyteliuoksiin joko lisättiin melko suuria määriä metanolia (10 % v/v) tai fenyylialaniinia (8 g/l) tai vaihtoehtoisesti apu- tai aerosolikaasuun sekoitettiin hiilidioksidia (15 cm³/min). Haihtuvien hiilyhdisteiden havaittiin aiheuttavan voimistamisilmiötä enemmän kuin matalan höyrynpaineen omaavien hiilyhdisteiden. Fenyylialaniinin vaikutus signaalien voimakkuuteen oli huomattavan pieni verrattuna metanoliin. Vaikutus oli suurin niihin alkuaineisiin, joiden atomaarinen viritysenergia oli suurempi kuin 6 eV tai joiden ionisoitumisenergia oli suuri

(noin 15,5 eV). Suurin signaalin voimistuminen saatiin seleenin atomiviivalle 203,985 nm, jossa signaali voimistui 2,97-kertaiseksi käytettäessä hiilidioksidia apukaasuvirtauksessa. Suuria intensiteettejä havaittiin myös kloorilla (Cl I, 134,724 nm, 9,20 eV), jolla voimistuminen oli kaksinkertainen käytettäessä hiilidioksidia. Ilmiön selittämiseksi ehdotettiin aiemmin esitettyä teoriaa varauksensiirtoreaktioista. Seleenin intensiteetin voimistumista metanolin kanssa tutkittiin neljällä eri spektrometrillä, joilla kaikilla havaittiin hyvin erilainen seleenin intensiteetin käyttäytyminen, josta on esitetty kaavio kuvassa 11. Massaspektrometrillä intensiteetti ensin nousi nopeasti, jota seurasi lasku metanolin pitoisuuden noustessa. Lisäksi kaikilla tarkastelluilla optisilla spektrometreillä tulokset olivat erilaisia keskenään. Toisaalta, mittauksissa ei käytetty sisäistä standardia, eikä kaikkia laitteiden parametreja pystytty täsmäämään keskenään erilaisten toimintaperiaatteiden vuoksi. Kokeita suoritettiin myös bromilla, sillä bromin ionisaatiopotentiaali on lähellä hiiltä. Liuenneen bromikaasun vaikutus näytteessä oli kuitenkin vähäistä lukuun ottamatta fosforia, rikkiä ja seleeniä, joilla tultiin loppupäätökseen, että kyseinen signaalin voimistuminen näillä alkuaineilla on peräisin bromin matriisivaikutuksesta.²⁸



Kuva 11: Wiltche *et. al* julkaisussa²⁸ esittämä kuvaaja seleenin signaalista eri spektrometreillä metanolin pitoisuuden kasvaessa. Massaspektrometrillä käytettiin 10 µg/l ja optisilla spektrometreillä 10 mg/l seleeniä.

5 Matriisi-ilmion alkuperä

5.1 Muutokset sumuttumistehokkuudessa

Nesteeseen liuenneista yhdisteistä aiheutuu muutoksia liuoksen fysikaalisiin ominaisuuksiin, kuten pintajännitykseen, viskositeettiin ja höyrynpaineeseen. Koska pienetkin muutokset plasmaan saapuvan aerosolin määrässä vaikuttavat havaittuihin emissioihin suuresti, on näytteen matriisin vaikutus huomioitava mittauksissa. Tärkeimmät aerosolin pisarajakaumaan vaikuttavat tekijät ovat nesteen pintajännitys ja viskositeetti.^{31,41} Korkean pintajännityksen ja viskositeetin omaavat nesteet muodostavat pisarakooltaan suurempaa aerosolia, kuin alhaisemmat arvot omaavat. Tämä aiheutuu siitä, että korkean pintajännityksen omaavan nesteen hajottaminen pisaroiksi vaatii enemmän energiaa. Korkea viskositeetti puolestaan tekee nesteestä jäykemmän, jolloin se ei yhtä helposti ole kaasun venturi-ilmion vaikutettavissa.⁴¹ Aerosolin ja analyttien kulkeutumisnopeuteen kantajakaasussa taas vaikuttavat eniten nesteen höyrynpaine ja tiheys.^{31,41} Korkeampi höyrynpaine johtaa voimakkaamman haihtumisen myötä pienempään pisarakokoon, kun taas korkean tiheyden omaavilla nesteillä suurempi osa aerosolista poistuu kaasuvirtauksesta ennen plasmaa.⁴¹ Epäorgaaniset hapot tyypillisesti lisäävät sekä liuoksen tiheyttä että viskositeettiä. Käytettäessä laimeita happoja, peristalttista pumppua ja taustansäätöä, nämä vaikutukset voidaan kuitenkin minimoida. Orgaaniset hapot puolestaan tuottavat liuokseen korkeamman höyrynpaineen, siten hienompaa aerosolia ja suuremman määrän analyttiä plasmaan. Liuoksen koostumuksen lisäksi sumuttumistehokkuuden muutoksiin vaikuttaa merkittävästi myös sumutinkammion valinta. Etenkin syklonisen sumutinkammion on raportoitu kokevan vähemmän vaikutusta taustan muutoksista.⁴¹

Grindlay *et. al* suorittamissa pisarakokojaukaumamittauksissa 20 g/l glyserolin hiiltä sisältävän ja puhtaan vesiliuoksen välillä ei havaittu eroa primäärisessä tai tertiäärisessä aerosolissa, sillä hiili- ja vesiliuoksen pintajännitys,

tiheys ja höyrynpaine ovat lähes samat. Toisaalta, happamien liuosten korkea vetyionipitoisuus vaikuttaa voimistavasti plasmaan saapuvan aerosolin määrään vähentämällä nesteen pintajännitystä.⁵¹ Hiilen matriisi-ilmiöön keskittyvissä tutkimuksissa hiilitaustan mahdolliset vaikutukset aerosolin ominaisuuksiin tiedostetaan. Tämän vuoksi tutkimuksiin on yleensä liitetty tutkimus sumuttumis- ja kulkeutumistehokkuuden vaikutuksesta kokonaisilmiöön. Konsensus tässä asiassa vaikuttaa olevan se, että muutokset näissä ominaisuuksissa eivät voi selittää kokonaan hiilen aiheuttamia ilmiöitä.^{28, 46, 48}

5.2 Vaikutukset plasman olosuhteisiin

Vaikeasti ionisoituvat alkuaineet tai orgaanisten liuottimien läsnäolo plasmassa johtaa plasman energian paikalliseen vähenemiseen ja siten jäähtymiseen. Wiltche *et. al* raportoivat muutoksista radiotaajuusgeneraattorissa ja plasmassa siirryttäessä happotaustaisesta näytteestä hiilitaustaiseen.²⁸ Asetettu plasman teho oli 1350 W. Vapaasti toimivan RF-generaattorin taajuutta mittasi nelikierroksinen kela-anturi, joka oli kytkettynä taajuuslaskimeen (TF930, TTI Thurlby Thandar Instruments Limited). RF-generaattorille syötettyä jännitettä ja virtaa tarkasteltiin nauhoittamalla matalan jännitteen linjoja virtalähteen ja generaattorin hallintalevyn välillä A/D-muutimilla. Nämä linjat tuottivat jännitteitä riippuen RF-generaattorin ulostulojännitteestä ja virrasta erillisen mikrokontrollerin ohjaamana. Metanolin pitoisuuden liuoksessa kasvaessa RF-generaattorin käyttämä teho nousi lineaarisesti ja oli 250 W korkeampi metanolin pitoisuuden ollessa 10 massaprosenttia. Samalla generaattorin taajuus laski 26,1 kHz. Tämän lisäksi plasmassa havaittiin visuaalisia muutoksia siirryttäessä hiiltä sisältäviin liuoksiin. Plasma kutistui ja vetäytyi injektoriputken läheisyydestä, mitä kutsuttiin ”thermal pinch” -ilmiöksi. Koska saman aikaisesti plasman teho kasvoi, tuloksena oli energiatiheämpi plasma pienemmällä alueella. Energisemmät olosuhteet lisäävät vaikeasti ionisoituvien alkuaineiden ionien ja siten myös emissioiden määrää. Ilmiö on voimakkaampi korkean höy-

rynpaineen omaavilla yhdisteillä, mikä aiheutuu liuotinhöyryjen suuremmasta määrästä plasmassa.⁴⁷ Tieto tästä ei kuitenkaan ole yksikäsitteistä, sillä kaikissa tutkimuksissa plasman kutistumisesta ei ole raportoitu.^{46,51} Sekä Machat *et. al* että Long ja Bolton ovat raportoineet, että hiilen tuominen plasmaan ei vaikuttaisi sen virittymislämpötilaan tai elektronitiheyteen.^{50,52} Grindlay *et al.* havaitsivat analyyttiensä jakautuvan kahteen ryhmään siten, että toisen ryhmän alkuaineet ilmentivät voimistunutta signaalia aina hiilitaustan yhteydessä, ja että toisen ryhmän alkuaineiden käyttäytyminen hiilen kanssa riippui käytetyistä olosuhteista. Molemmat voitiin heidän mukaansa osittain selittää ionien spatiaalisen jakauman muutoksella plasmassa.⁴⁶

5.3 Varauksensiirtoreaktiot

Sumuttumisprosessin muutokset ja vaikutukset plasman olosuhteisiin eivät ole tuottaneet tyydyttäviä selityksiä hiilen kanssa havaittuihin ilmiöihin. Grindlay *et. al* mukaan nämä eivät selitä, miksi signaalin voimistumisella on erilaisia voimakkuuksia, tai miksi korkean ionisaatioenergian alkuaineet kokevat voimistumisilmiötä samaan aikaan, kun alemman ionisaatioenergian omaavat eivät.⁴⁶ Tätä on selitetty C^+ varauksensiirtoreaktiolla, jossa analyytti- ja hiili-ionien pitoisuudet muuttuvat plasmassa. Monet^{46,47,53} ovat kuvanneet tätä yleisellä reaktioyhtälöllä



Abou-Shakra *et. al* totesivat laskennallisen tarkastelun jälkeen tälläisen varauksensiirron toimivan arseeni- ja seleeni-ioneille, mutta muita alkuaineita ei tarkasteltu.⁵⁴ Alhaisen ionisaatioenergian omaavat alkuaineet ionisoituvat plasmassa kokonaan, eivätkä ilmeisesti sen vuoksi koe emission voimistumista. Sekä Grindlay *et. al*⁵¹ että Long ja Bolton⁵² toteavat, että joidenkin alkuaineiden atomiemiensioiden heikkeneminen hiilitaustassa voi aiheutua virittyneiden atomien deaktivaatiosta hiiliatomien tai radikaalien kanssa. Kaikki hiilen

ionisaatioenergiaa lähellä olevat alkuaineet, kuten Cd, Pt, Ir eivät myöskään koe voimistumisilmiötä. Grindlay *et. al* toteavat, että varauksensiirtoreaktiossa täytyy toteutua Wignerin spin konservaatiosääntö sekä energiatilojen minimienergiaero.⁴⁶ Heidän raportointinsa mukaan tämä energiaero on joidenkin tutkijoiden mukaan noin $\pm 0,5$ eV, mutta joidenkin mukaan hieman suuremmalla välillä $-1,00$ eV $- +0,32$ eV. Näissä on kuitenkin kiinnitetty huomiota vain C^+ ioniin. Wignerin spin konservaatiosääntö tarkoittaa, että siirtymät saman multiplisiteetin omaavien tilojen välillä ovat spin-sallittuja, kun taas siirtymät eri multiplisiteetin omaavien tilojen välillä ovat spin-kiellettyjä.⁵⁵ Käytännössä tämä tarkoittaa, että todennäköisiä siirtymiä ovat prosessit, joissa eri osapuolten kokonaisspin ei muutu.⁴⁶

Matemaattisesti varauksensiirtoreaktiota ionilta neutraalille atomille voidaan kuvata Langevinin ioni-indusoidulla dipoliteorialla.⁵⁶ Mallissa neutraalia partikkelia lähestyvä ioni indusoi siihen dipolin. Tämä dipoli mahdollistaa varauksen siirtymisen mekanismilla, jota kuvataan Langevinin nopeusvakiolla k_L yhtälössä

$$k_L = 2\pi q \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

missä α on neutraalin molekyylin polarisibiliteetti, q on ionin varaus ja μ on partikkeliparin redusoitu massa. Malli olettaa partikkelien välisen vuorovaikutuksen syntyvän vain induoitavasta dipolista, eikä ota niiden sisäisiä energioita huomioon. Yhtälöstä (6) myös huomataan, että nopeusvakion kuuluisi olla riippumaton partikkelien kineettisestä energiasta ja lämpötilasta. Tästä seuraa, että varauksensiirtomekanismilla ei voisi olla aktivoitumisenergiaa. Kuvaus toteutuu suhteellisen hyvin kokeellisesti määritettyjen arvojen kanssa, mutta ei toimi alhaisissa lämpötiloissa.⁵³

NIST-tietokannan (National Institute of Standards and Technology) mukaan varauksensiirto on energisesti mahdollista joillekin alkuaineille myös C_2^+ ja CO^+ ioneilta.²⁶ Grindlay *et. al* ovat tutkineet julkaisussaan⁴⁶ myös tätä. He

valmistivat 20 g/l glyserolin hiiltä sisältävän näytteen varauksensiirtoreaktioihin osallistuvien hiili-ionien tarkasteluun ICP-MS:llä. C^+ -ionin signaali oli kymmenen kertaa suurempi, kuin CO^+ -ionin ja tuhat kertaa suurempi, kuin muiden tarkasteltujen ionien C_2^+ , CO^+ ja ArC^+ . He tarkastelivat varauksensiirron todennäköisyyttä energiatasojen ja spin-säilyvyyden kannalta. Yhteenvedo tuloksista on esitetty kuvassa 12. He tulivat lopputulokseen, että jos voimistumista hiilen vaikutuksesta ilmentävät alkuaineet käyvät läpi varauksensiirtoa, varaus siirtyy C^+ :lta. Useimmiten vaikeasti ionisoituvat alkuaineet eivät ilmennä voimistumista, vaikka niille varauksensiirto olisi mahdollista kaikilta plasmassa esiintyviltä hiili-ioneilta. Lopputulokseksi he saivat, että alkuaineille Sb, Te, Au, Se, As, Hg, I ja P havaitut voimistumisilmiöt johtuvat varauksensiirrosta C^+ ionilta. Teoreettisesti määritettiin varauksensiirron hiileltä olevan mahdollista As, Au, Hg, I, Ir, Os, P, Pt, S, Sb, Se, Te ja Pd ioneille, mutta useilla alkuaineilla voimistumista ei havaittu kokeellisesti, mikä jäi selittämättä.⁴⁶

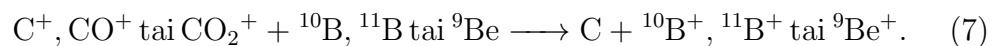
Sekä Farnsworth *et. al*⁵⁷ että Goldwasser ja Mermet⁵⁸ ovat raportoineet argonin varauksensiirtoreaktioista ICP plasmassa. Farnsworth *et. al* tutkivat neljännen jakson alkuaineita kalsiumista kupariin. He tekivät johtopäätöksen, että useimmat metallit käyvät läpi varauksensiirtoreaktioita argonin kanssa. Argonin varauksensiirtoreaktioiden mainitaan olevan vaikutukseltaan ICP:n analyttiseen suorituskykyyn vain vähäistä. Heidän mukaansa korkeasti virittyneiden ionien pääasiallinen virittymistapa on varauksensiirtoreaktiolla. Alemmilla energiatasoilla muut mekanismit ovat kuitenkin vallitsevia.⁵⁷

Al-Ammar *et. al* tutkivat hiilimatriisin vaikutusta berylliumin ja boorin signaaleihin ICP-MS -tekniikassa.⁵³ Liuokset sisälsivät 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Be ja B sekä 0 - 20 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ hiiltä glysiinistä. Sekä berylliumin että boorin signaalit voimistuvat liuenneen hiilen määrän lisääntyessä, mutta boorin signaali voimistui

Element	Signal enhancement observed in ICP-MS	Charge transfer probability				
		C ⁺	CO ⁺	CO ₂ ⁺	C ₂ ⁺	ArC ⁺
B				√		
Pd		√	√	√	√	
Os		√	√	√	√	√
Sb	√	√			√	√
Pt		√	√	√	√	√
Ir		√	√	√	√	√
Cd			√			
Te	√	√		√	√	√
Au	√	√	√		√	
Be			√	√		
Zn						
Se	√	√			√	√
As	√	√				√
S		√	√	√	√	√
Hg	√	√				√
I	√	√	√	√	√	√
P	√	√			√	√

Kuva 12: Grindlay *et. al* julkaisema taulukko varauksensiirtojen todennäköisyyksistä plasmassa esiintyviltä hiilen ioneilta eri alkuaineille.⁴⁶ Tarkasteluun oltiin huomioitu tilojen välinen energia ja spin-säilyvyys.

berylliumia enemmän. Ilmiötä selitettiin varauksensiirtoreaktiolla



Voimistumisen voidaan odottaa olevan näille kahdelle alkuaineelle erisuuruista, sillä ne ovat luonnollisesti eriasteisesti ionisoituneina plasmassa (B 8,3 eV ja Be 8,99 eV).

6 Matriisi-ilmion hyödyntäminen ja ratkaisut

Useasti mainittua haihtuvien orgaanisen yhdisteiden voimistavaa vaikutusta seleenin ja arseenin emissioihin voidaan myös hyödyntää.⁴⁸ Kovačević ja Goessler ovat raportoineet käyttäneensä asetonia sumutinkammiossa parantaakseen herkkyyttä seleenin ja arseenin määrittämisessä ICP-MS:llä.⁴³ Lisätesinä 0,4 mol/l asetonia sumutinkammioon, seleenin havaintoraja tippui viidesosaan (0,1 ng/l). He myös mainitsivat asetonin vähentäneen polyatomisten häiriöiden intensiteettiä, jonka lisäksi he ehdottavat 1,2 mol/l asetonin syöttämistä sumutinkammioon seleenin määrittämisessä vaikeista matriiseista. Seleenin havaintorajan huomattavasta paranemisesta hiilen vaikutuksesta massaspektrometriassa ovat kirjoittaneet myös Gammelgaard ja Jøns⁵⁹ sekä Warburton ja Goenaga-Infante.⁶⁰ Goossens *et. al* raportoivat omista ratkaisuistaan orgaanisen taustan aiheuttamille häiriöille ICP-MS-tekniikassa.⁶¹ He kuvailivat pienen määrän etanolia ja standardilisäysmenetelmän yhteisvaikutuksen tuottavan erinomaisia saantoja biologiselle näytteelle sekä arseenin että seleenin tapauksessa. Hee ja Boyle mainitsivat jäännöshiilen vaikuttavan arseenin ja seleenin määrittämiseen siinä määrin, että pitoisuuden ollessa yli 3 g/l tulee käyttää häiriönkorjausta.⁴ Al-Ammar *et. al* raportoivat yhteisen analyysin sisäisen standardin (CAIS) olevan erittäin hyvä hiilen matriisivaikutuksen korjaamiseen ICP-MS:llä.⁶² Massaspektrometriassa CAIS viittaa matemaattiseen funktioon, joka kuvaa systeemin muuttuvia parametrejä, kuten signaalin siirtymää ja matriisin pitoisuutta. Matemaattinen kuvaus voidaan rakentaa mittaamalla kontrolliliuoksia, joissa korjattava parametri, kuten matriisin pitoisuus vaihtelee. Al-Ammar *et. al* mukaan CAIS-tekniikkaa hyödyntämällä voidaan myös erottaa massaspektrometrin ionioptiikan ja havaitsimen häiriöt toisistaan.⁶² Grindlay *et. al* julkaisussa tarkasteltiin biologisia näytteitä mittaamalla seleenillä rikastetun standardoidun hiivan seleenipitoisuus. Mittauksissa tarkasteltiin kahta standardoimistapaa, joissa toisessa oli vesistandardi ja toisessa näytteen hiilipitoisuutta vastaava standardi. Hiilistandardilla saatiin

luotettava tulos 3 replikaatilla. Vesistandardilla määritetyt seleenipitoisuudet olivat 20 % korkeampia kuin sertifioitu arvo.⁵¹ Lopuksi, sekä taustansäätötekniikan että sisäisten standardien käytön on ilmoitettu ratkaisevan paljon hiilitaustan aiheuttamia ongelmia.^{48,54}

7 Yhteenveto

Sekä ICP-OES että ICP-MS ovat suosittuja analyysitekniikoita metalli- ja epämetallipitoisuuksien määrittämiseen kiinteistä näytteistä. ICP-OES:llä voidaan käyttää laajoja lineaarisia määrittämisalueita sekä useassa tapauksessa hyödyntää usean aallonpituuden mahdollistamaa valinnanvaraa. ICP-MS puolestaan kykenee erinomaiseen herkkyteen ja voi välttää optisella puolella havaittavat spektraalihäiriöt. Edistykset ICP-teknologiassa ovat mahdollistaneet tehokkaammat laitteistot pienemmillä käyttökustannuksilla. Kiinteiden näytteiden esikäsittelyyn käytetään useimmin mikroaltoaavusteista hajotusta tai pommia, jotka molemmat kuluttavat vain pienen määrän happoa. Molemmat ovat tehokkaita menetelmiä matriisin hajottamiseen, mutta käytettävät reagenssit ja olosuhteet riippuvat aina käsiteltävästä materiaalista.

Vaikka ICP-teknikoissa käytettävä plasma vähentääkin näytetaustasta aiheutuvia häiriöitä verrattuna muihin spektroskopiin tekniikoihin, eivät ne silti ole häiriövapaita. Hiilen taustavaikutuksista on raportoitu sekä ICP-OES- että ICP-MS-tekniikoiden yhteydessä. Tulokset ovat moninaisia ja useissa tapauksissa osittain ristiriitaisia. Hiilen vaikutus on joka alkuaineelle erilainen. Jotkin alkuaineet ilmentävät signaalin voimistumista (As, Se), jotkin heikkenemistä (Ba, Ag) ja jotkin eivät koe mitään vaikutusta (Ir, S). Arseenin, seleenin, kullin, telluurin ja elohopean on useassa otteessa osoitettu ilmentävän voimistuvaa signaalia hiilen määrän plasmassa kasvaessa. Ilmiön voimakkuudesta on kuitenkin erilaisia havaintoja, sillä esimerkiksi arseenille ja elohopealle on raportoitu niin moninkertaisia kuin 120 %:n saantojakia. Sen sijaan esimerkiksi

sinkille ja fosforille on esitetty sekä tapauksia, joissa signaali on hiilen vaikutuksesta voimistunut, että tapauksia, joissa vaikutusta ei havaittu. Analyyttien pitoisuudella ei vaikuta olevan merkitystä hiilen tuottamiin taustavaikutuksiin. Tutkimuksissa käytetyt hiilipitoisuudet ovat olleet 5 g/l tai suurempia. Julkaisuissa on käytetty hiilen lähteinä usein suhteellisen pieniä vesiliuoksia orgaanisia molekyyliä ja joissain tapauksissa myös kaasuja. Hiilen lähteen merkityksestä on argumentteja sekä puolesta että vastaan. On kuitenkin näytetty selvästi, että helposti haihtuvat yhdisteet tuottavat hiilen taustavaikutusta erityisen paljon. ICP-OES:llä on näytetty, että hiilen vaikutusta havaitaan enemmän atomi- kuin ionivivoilla. Lisäksi on osoitettu hiilen vaikutuksien voimistuvan korkeilla näytteensyöttönopeuksilla ja korkean tehokkuuden sumuttimilla, jotka molemmat kohottavan hiilen määrää plasmassa.

Useissa julkaisuissa todetaan, että hiilen matriisi-ilmiötä ei voida kokonaan selittää muutoksina sumuttumistehokkuudessa tai plasman olosuhteissa. Nä-mä on usein todettu pisarakomittauksin ja tarkastelemalla plasmaa. Tällöin muutosten on tapahduttava suoraan virittymis- tai ionisaatioprosessissa. Tätä on perusteltu usein varauksensiirtoteorialla, jossa positiivinen varaus siirtyy C^+ -ionilta toiselle alkuaineelle kohottaen ko. alkuaineen ionipitoisuutta plas-massa. Syntynyt ioni voi myös käydä läpi ioni-elektronirekombinaatiota, joka puolestaan kohottaa virittyneiden atomien pitoisuutta. Hiileltä voi tapahtua varauksensiirtoa, mikäli alkuaineen ionisaatiopotentiaali on tarpeeksi lähellä hiilen ionisaatiopotentiaalia 12,41 eV. Sopivan energiatason lisäksi elektronin siirtymismekanismiin tulee täyttää Wignerin spin-säilyvyysehto. Tämä rajaa varauksensiirrolle todennäköisten alkuaineiden määrää. Varauksensiirtoteori-aa tukee myös se, että hiilen kaltaisia matriisivaikutuksia on havaittu myös muilla alkuaineilla (S, Br), joiden ionisaatiopotentiaali on lähellä hiilen vas-taavaa arvoa. Alhaisen viritysen energian omaavien alkuaineiden atomiemissioita hiili puolestaan alentaa deaktivoimalla virittyneitä atomeja. Viritys- ja ionisaa-tioenergian lisäksi myös alkuaineen massalla on raportoitu olevan vaikutusta

siten, että kevyet atomit kokevat signaalin voimistumista raskaita enemmän. Hiilen aiheuttamien taustavaikutusten korjaamiseksi on hyödynnetty yleisesti taustansäätöä ja sisäisiä standardeja. Myös CAIS-tekniikalla ja standardinlisäysmentelmällä on saatu hyviä tuloksia. Hiilitaustan aiheuttama signaalin voimistuminen arseenilla ja seleenillä johtaa parantuneeseen herkkyyteen, jota voidaan myös hyödyntää parempien havaintorajojen saavuttamiseksi.

Samalla koejärjestelyllä suoritettuja tutkimuksia erilaisilla laitteilla ei ole suoritettu paljoa. Lisäksi useimmissa tutkimuksissa käytetyt hiilimäärät ovat melko suuria. Tavallisesti käsiteltävät näytemäärät ovat pieniä, ja oikeanlaisen esikäsittelyn jälkeen jäännöshiilen määrä lopullisessa näyteliuoksessa on pieni. Onkin syytä tutkia, onko hiilen taustavaikutus merkittävää, kun mitattavana on luonnollisia määriä hiiltä sisältäviä näytteitä. Lisäksi olisi tarpeen selvittää ovatko hiilen vaikutukset yleistettävissä kaikenlaisiin plasmoihin, vai onko tekniikoiden välillä eroavuuksia tällä saralla.

Osa II

Kokeellinen osa

8 Tutkimuksen tausta

Tutkimuksen tarkoituksena oli saada selvyyttä hiilitaustan käyttäytymisestä induktiivisesti kytketyssä plasmassa. Kirjallisuudessa aihetta on käsitelty lähestymistavalla, jossa näytteissä on hiiltä erittäin suuria määriä. Tällaiset koejärjestelyt ovat hyviä fundamentaaliseen tutkimukseen, mutta todellisuudessa tehokkaan esikäsittelyn jälkeen biologisetkin näytteet sisältävät hiiltä vain pieniä määriä, jos lainkaan. Tämän tutkimuksen koejärjestelyillä pyrittiin jäljittelemään skenaariota, jossa muovinäytteiden hajotuksen jälkeen näytteissä esiintyy uskottavia määriä hiiltä. Se vaikuttaako tämä pieni hiilimäärä muoveissa lisäaineina käytettävien alkuaineiden määritykseen, oli tässä tutkimuksessa ratkaistava ongelma. Yhtä lailla tarkkailtava asia oli yttriumin soveltuminen sisäisenä standardina hiilipitoisissa näytteissä. Käyttäytyykö yttrium oletetulla tavalla hiilen ollessa läsnä, vai kokeeko se hiileltä matriisivaikutusta, jolloin muut sisäiseen standardiin nojaavat alkuaineet saavat virheellisen korjauksen. Tutkittujen analyyttien muovitausta ei itsessään ollut merkittävässä roolissa, vaan muovit toimivat tutkimuksessa ainoastaan hiilen lähteenä. Muovien valinta näytteiksi perustui tutkimusryhmässä aikaisemmin suoritettuihin tutkimuksiin ja siihen perustuneeseen tietoon näytteenkäsittelystä sekä jäännöshiilen määrästä.²³

Lisäksi tutkimuksessa tarkasteltiin myös laitteiston merkitystä hiilen taustavaikutuksiin. Valta-osa julkaisujen tutkimuksista on suoritettu induktiokelalla tuotetulla plasmalla. ICP-OES on edelleen suhteellisen kallis analyysimenetelmä, eikä uudempi Flat-Plate -plasma ole vielä täysin korvaamassa perinteisiä järjestelyjä. Tällä menetelmällä tuotettu plasma on robustimpaa kuin induktiokelalla tuotettu plasma. Tutkimuksissa pyrittiin tarkastelemaan näiden kahden menetelmän eroavuuksia hiilipitoista näytettä syötettäessä.

9 Laitteisto

ICP-OES -mittauksissa käytettiin PerkinElmer Optima 8300 simultaanispektrometriä (kuva 7). Spektrometri sisälsi kaksi CCD-havainta, Echelle-hilan ja mahdollisti mittaamisen sekä radiaaliselta että aksiaaliselta puolelta. Lisäksi plasma tuotettiin Flat-Plate -teknologialla, joka mahdollistaa alhaisemman plasmakaasun virtausnopeuden perinteiseen induktiokelaan verrattuna. Näytteen-
syötössä käytettiin PerkinElmerin lasista valmistettua syklonista sumutinkammiota ja GemCone Low Flow -sumutinta. Näytteen-
syötössä käytettiin myös peristalttista pumppua sekä PerkinElmer S10 automaattista näytteen-
syöttäjää. ICP-MS -mittauksissa käytettiin PerkinElmer NexION 350D ICP-
massaspektrometriä (kuva 9) ja Elemental Scientific prepFAST näytteen-
syöttö- ja -laimennusjärjestelmää. Molemmissa mittauksissa spektrometrin hallintaan käytettiin Syngistix-ohjelmistoa.

10 Reagenssit

Synteettisten näytteiden mallina käytettiin ERM-EC681k ja NMIJ CRM 8133 -referenssimateriaaleja.⁶³ Hiililiuokset valmistettiin *J.T Baker* oksaalihaposta ($\text{HOCCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M = 126,065 \text{ g/mol}$, 99,5 % – 100,0 %). Oksaalihaposta valmistettiin 10 000 mg/l C kantaliuos liuottamalla 26,2413 g oksaalihappoa ultrapuhtaaseen ELGA-laitteistolla valmistettuun veteen (18,2 M Ω cm). ICP-OES -mittauksissa käytetty typpihappo oli laatua *puriss 65 %*, *Sigma Aldrich*. ICP-MS -mittauksissa käytetty typpihappo oli *Analpure 67 %– 69%*. As, Cd, Cr, Mg, Pb, Sb, Sn, Zn, S ja Y lisäykset tehtiin *PerkinElmer* 1000 mg/l kantaliuoksista. Na, K ja Ca lisäykset tehtiin itse valmistetuista 10 000 mg/l kantaliuoksista. Semikvantitatiivisissa mittauksissa käytettiin PerkinElmer Multi-element Calibration -sarjan standardeja 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V ja Zn

10 µg/l) ja 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W ja Zr 10 µg/l).

11 Mittausten suorittaminen

11.1 Mittausolosuhteiden optimointi

Hiilen pitoisuuden vaikutusta muoveissa esiintyviin analyytteihin tutkittiin valmistamalla hiilipitoisuuksiltaan erilaisia näytteitä. Polyetyyleeniä (PE) ja polypropyleeniä (PP) jäljittelevät synteettiset näytteet valmistettiin polyetyleenin ja polypropyleenin referenssimateriaaleja mukaillen. Näytteiden koostumus on esitetty taulukossa 2. Näytteitä valmistettiin hiilen kantaliuoksesta laimentaen siten, että saatiin 900 mg/l, 1500 mg/l, 3000 mg/l ja 5000 mg/l hiiltä sisältävät näytteet. Kaikki näytteet sisälsivät sisäisenä standardina 1 mg/l yttriumia ja 1,5 ml / 100 ml HNO₃ happotaustan. Mittausolosuhteiden optimointia varten näytteisiin lisättiin magnesiumia siten, että lopullinen pitoisuus oli 5 mg/l.

Taulukko 2: Synteettisten näytteiden analyyttien pitoisuudet.

Alkuaine	Polyetyyleeni (mg/l)	Polypropyleeni (mg/l)
As	0,1	–
Cd	0,5	0,4
Cr	0,4	4
Mg	5	5
Pb	0,4	4
Sb	0,4	–
Sn	0,3	–
Zn	5	–
S	3	–
Y	1	1

900 mg/l ja 1500 mg/l hiiltä sisältäville polyetyyleeni- ja polypropyleeninäytteille etsittiin parhaat mittausolosuhteet tarkastelemalla Mg II / Mg I -intensiteettien suhdetta. Magnesiumin emissio mitattiin sekä aksiaalisesti että ra-

diaalisesti. Metodiin valittiin useita aallonpituuksia, joista käytettiin herkkydeltään ja häiriövapaudeltaan parhaita. Tarkastelussa käytetyt aallonpituudet on esitetty taulukossa 3 ja itse metodi taulukossa 4. Mittauksista ei havaittu merkittävää eroavuutta 900 mg/l ja 1500 mg/l hiiltä sisältävien liuosten välillä, sillä parhaissa olosuhteissa sekä magnesiumin atomi- että ioniemissio putosivat vain noin 5 % siirryttäessä hiilipitoisuudesta 900 mg/l pitoisuuteen 1500 mg/l. Tarkastelua laajennettiin 3000 mg/l ja 5000 mg/l hiiltä sisältäviin näytteisiin.

Taulukko 3: Tarkasteluissa käytetyt aallonpituudet ja niiden mittaussuunnat

Emissio	Aallonpituus (nm)	Mittaussuunta
As I	188,979	aksiaalinen
Cd I	228,804	aksiaalinen
Cr II	267,716	aksiaalinen
Mg I	285,213	aksiaalinen/radiaalinen
Mg II	280,271	aksiaalinen/radiaalinen
Pb II	220,353	aksiaalinen
Sb I	206,836	aksiaalinen
Sb I	217,000	aksiaalinen
Sn II	189,927	aksiaalinen
Zn II	206,200	aksiaalinen
S I	181,975	aksiaalinen
Y II	371,029	aksiaalinen

Taulukko 4: Mittausparametrit olosuhteiden optimointiin ja analyyttien määrittämiseen ICP-OES:llä

Parametri	Optima 8300
Plasman teho (W)	1200 – 1500
Plasmakaasun virtaus (l/min)	8
Apukaasun virtaus (l/min)	0,2
Sumutinkaasun virtaus (l/min)	0,4 – 0,9
Sumutin	Gemcone Low Flow
Sumutinkammio	lasinen sykloninen
Keräysaika (s)	10
Replikaatit	3

11.2 Vertailumateriaalien tarkastelu

Mittausmenetelmän toistettavuutta tarkasteltiin suorittamalla tarkasteltujen analyyttien pitoisuuksien määrittäminen referenssimateriaaleista ERM-EC681k (PE) ja NMIJ CRM 8133a (PP). Näytteiden esikäsittely suoritettiin kirjallisuusohjetta²³ seuraten. 12 tunnin lämmityksellä menetelmän on raportoitu tuottavan referenssimateriaalien jäännöshiilen määräksi 80 mg/l \pm 2 mg/l (PE) ja 410 mg/l \pm 30 mg/l (PP). Jauhettua PE-referenssiä ja PP-pellettejä punnittiin 200 mg kolmeen rinnakkaiseen määrittelykseen. Näytteet siirrettiin PTFE-päällysteisiin pommeihin (kuva 3), jokaiseen lisättiin 5 ml typpihappoa, jonka jälkeen astiat suljettiin. Pommit asetettiin lämpökaappiin, jossa niitä lämmitettiin 130 °C:ssa 22 tuntia. Lämmityksen jälkeen pommien annettiin jäähtyä kaksi tuntia ennen avaamista. Avatessa havaittiin, että yksi PP näytteiden pommeista oli vuotanut, jolloin kaikki neste astiasta oli haihtunut. Jäljellä oli vaaleaa raemaista saostumaa. Kaksi muuta PP näytettä oli kellertäviä ja kirkkaita. Avatessa PE-näytteiden pommeista pääsi ulos typen oksideja, mikä havaittiin ruskeasta savusta. Happo ei ollut myöskään täysin jäähtynyt, sillä kannien avaamisen jälkeen voitiin havaita vielä heikkoa kiehumista. PE-näytteiden neste oli tummanvihreää ja kirkasta.

Kaikki näytteet siirrettiin 50 ml:n mittapulloihin ELGA-vedellä huuhdellen ja laimennettiin mittatilavuuteen sisäisen standardin lisäämisen (1 mg/l Y) jälkeen. Kuiviin haihtuneen PP-näytteen saostuma huuhdottiin vedellä mittapulloon, mutta saostumaa ei saatu liukenemaan. Lopuksi kolmesta PP-näytteestä yhdessä oli edellä mainittu saostuma, ja kaksi liuoksista oli sameita. Kaikki PE-näytteet olivat kirkkaita. Näytteiden annettiin seisoa yön yli, jonka jälkeen myös PP-näytteet olivat muuttuneet kirkkaiksi. Lukuunottamatta saostuma sisältänyttä PP-näytettä, näytteet mitattiin Optima 8300 spektrometrillä. Mittauksissa suoritettiin sekä semikvantitatiivinen analyysi EIE-taustan määrittämiseksi että kalibroinnin sisältänyt analyysi muille tarkastelluille alkuaineille. Semikvantitatiivisessa mittauksessa käytettiin kahden pisteen kalibrointia

käyttämällä nollaliuoksena ELGA-vettä sekä kahta 10 mg/l useita analyyttejä sisältäneitä PerkinElmer multistandardeja. Muiden analyyttien mittaamisessa käytetty kalibrointi on esitetty taulukossa 5. Kalibrointisuorien korrelaatio oli kaikille alkuaineille vähintään 0,999. Mittauksissa käytettiin sisäisenä standardina 1 mg/l yttriumia.

Analyysi toistettiin suorittamalla samat työvaiheet uudestaan kuitenkin siten, että pommien annettiin jäähtyä 18 tunnin lämmityksen jälkeen kaksi tuntia, minkä jälkeen pommit asetettiin jäähauteeseen tunniksi. Tällä pyrittiin minimoimaan avatessa karkaavien happohöyryjen ja haihtuvien analyyttien, kuten arseenin, menetystä. Tunnin jälkeen pommit olivat koskettaen hyvin kylmiä. Avauksen yhteydessä karkasi yhä happohöyryjä, mutta havaittavasti ei kuitenkaan yhtä paljon kuin ensimmäisen käsittelyn jälkeen. Happoliuokset eivät tällä kerralla myöskään kuplineet. Monet näytteistä olivat avaamisen yhteydessä tummanvihreitä, mutta muuttuivat haalean keltaisiksi pian tämän jälkeen. Laimentaessa näytteitä PP-näytteillä havaittiin samanlaista sameutta kuin ensimmäisessä määrittelyssä. Yön oli seisseet liuokset olivat kirkkaita, mutta PP-liuoksissa voitiin havaita pieniä määriä nauhamaista saostumaa.

11.3 Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-OES:llä

Hiilen vaikutusta siirryttiin tarkastelemaan alkuainekohtaisesti käyttämällä aikaisemmin määritettyjä optimaalisia mittaolosuhteita. Mg II / Mg I -määrittelyssä käytetty 1500 W Flat-Plate plasma oli hyvin robusti, joten näissä mittauksissa haluttiin tarkastella hiilen vaikutusta myös tyypillisemmissä mittaolosuhteissa, joita voitaisiin odottaa induktiokelalla tuotetulta plasmalta. Mittauksia suoritettiin sekä optimaalisissa (1500 W; 0,6 l/min) että vähemmän robusteissa (1300 W; 0,8 l/min) olosuhteissa. Lisäksi mittauksissa tarkasteltiin yttriumin toimintaa sisäisenä standardina siten, että mittaukset suoritettiin kerran jokaisissa olosuhteissa ja uudelleenprosessoitin sisältämään

sisäinen standardi tai olemaan sisällyttämättä sitä. Ensimmäisten mittausten jälkeen spektrejä tarkasteltiin ja niille suoritettiin taustan korjauksia, jonka jälkeen tulokset prosessoitiin uudelleen. Tätä taustakorjattua metodologia käytettiin tästä eteenpäin kaikissa mittauksissa.

Kalibroinnissa käytettiin kolmea pistettä sekä nollaliuosta. Kalibrintiliuokset valmistettiin laimentamalla analyyttien kantaliuoksia ELGA-veteen. Kalibrintiliuokset eivät sisältäneet hiiltä, joten järjestelyllä voitiin tarkastella suoraan, millaisia eroavuuksia hiilen läsnäolo liuoksessa aiheuttaa. Kalibraatiosuorien korrelaatiot olivat vähintään 0,999; lukuun ottamatta tinaa ja antimonia, joilla kalibrointi ei onnistunut yhtä hyvin. Tästä johtuen tinalle ja antimonille valmistettiin erilliset kalibrintiliuokset, ja mittaukset suoritettiin samoilla näytteillä uudelleen. Uuden kalibroinnin korrelaatiokertoimet olivat molemmille tällöin vähintään 0,999. Tinalle ja antimonille esitetyt tulokset vastaavat paremmalla kalibroinnilla saatuja tuloksia. Kalibrintiliuosten analyttipitoisuudet on esitetty taulukossa 5. Kaikki kalibrintiliuokset sekä nollaliuos sisälsivät 1,5 ml / 100 ml HNO₃ happotaustan sekä 1 mg/l yttriumia.

Taulukko 5: Kalibrintiliuosten pitoisuudet ICP-OES -mittauksissa

Alkuaine	pitoisuus (mg/l)		
As	0,05	0,1	0,5
Cd	0,1	0,5	1
Cr	0,1	1	10
Pb	0,1	1	10
Sb	0,1	0,5	1
Sn	0,1	0,5	1
Zn	1	5	10
S	1	5	10

11.4 Hiilen ja helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutus

Hiilen lisäksi näytteessä voi esikäsittelyn jälkeen olla jäljellä vaihtelevia määriä alkali- tai maa-alkalimetalleja. Hiilen ja näiden helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutusta tutkittiin valmistamalla näytteitä, jotka sisälsivät molempia. Valmistetut näytteet sisälsivät PE-analyyttien ja magnesiumin lisäksi 900 mg/l tai 5000 mg/l hiiltä ja 200 mg/l natriumia, kaliumia ja kalsiumia ("PE900+EIE" ja "PE5000+EIE"). Lisäksi valmistettiin näyte, joka sisälsi ainoastaan analyytit, sisäisen standardin, magnesiumin ja EIE:t, muttei lainkaan hiiltä ("EIE"). Näyteliuoksille suoritettiin mittausolosuhteiden optimointi aikaisempien näytteiden tapaan tarkastelemalla intensiteettejä. Mittauksia laajennettiin vielä näytteisiin, jotka sisälsivät PE5000 analyytit ja joko 20 mg/l, 50 mg/l tai 100 mg/l EIE-taustan.

11.5 Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-MS:llä

Koska ICP-MS on huomattavasti herkempi kuin käytetty ICP-OES, valmistettiin mittauksia varten uudet laimeammat näytteet siten, että hiilitaustan ja analyyttien suhteet säilytettiin samoina kuin ICP-OES -mittauksissa. Analyyttien pitoisuudet seurasivat taulukkoa 2, mutta olivat 10 kertaa laimeampia. Näytteet eivät sisältäneet rikkiä, eikä sitä myöskään mitattu, sillä se aiheuttaa muille analyyteille runsaasti häiriöitä, minkä lisäksi rikin mittaaminen ei ollut aikaisemminkaan onnistunut kyseisellä massaspektrometrillä hapen häiriöiden vuoksi. Sisäisinä standardeina käytettiin ioneja Ge 74 (400 ppb), In 115 (20 ppb) ja Bi 209 (25 ppb), jotka valittiin massojen ja ionisaatioenergioiden mukaan. Sisäisten standardien pitoisuudet valittiin siten, että ionien raakaintensiteeteiksi saatiin 200 000 – 1 000 000 counts. Sisäiset standardit annosteli prepFAST laimennusjärjestelmä. Näytteissä tarkasteltiin hiilitaustoja 500 mg/l 300 mg/l ja 150 mg/l ja 90 mg/l. Mittauksen parametrit on

esitetty taulukossa 6. Plasma tuotettiin induktiokelalla varustetulla soihdulla. Ennen mittauksia massaspektrometri tunetettiin päälaboratorioteknikon ohjauksella. Kalibrointia ja mittauksia edelsi kolme mittausta huuhteluliuksella. Kalibrointi suoritettiin siten, että vahvin standardi valmistettiin käsin, jonka jälkeen automaattinen näytteenäytettäjä laimensi siitä kaksi muuta standardia. Kaikkien kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet olivat vähintään 0,9999. Nollaliuos, standardit ja näytteet sisälsivät 1 massa-% analyysipuhasta Analpure 67 % - 69 % typpihappoa. Analyyteistä mitattiin seuraavat isotoopit: Cr 50, Cr 52, Cr 53, Zn 64, Zn 66, Zn 67, Zn 68, As 75, Cd 110, Cd 111, Cd 112, Cd 114, Sn 118, Sn 119, Sn 120, Sb 121, Sb 123, Pb 206, Pb 207, Pb 208. Jokaiselle analyytillle valittiin yksi isotooppi esitettäväksi herkkyyden, kahden kontrollinäytteen saannon, häiriövapauden ja kokemuksen perusteella. Jos useampi isotooppi osoittautui yhtä hyväksi, valittiin isotooppi mielivaltaisesti. Valitut isotoopit ja kalibrointiliuosten pitoisuudet on esitetty taulukossa 7. Näytteiden lisäksi mitattiin kontrollinäyte, joka ei sisältänyt hiilitaustaa. Kontrollinäyte sisälsi happotaustan lisäksi 40 ppb Cr, 500 ppb Zn, 10 ppb As, 50 ppb Cd, 30 ppb Sn, 40 ppb Sb, 40 ppb Pb. Massaspektrometrin hallintaan käytettiin Syngistix for ICP -ohjelmistoa.

Taulukko 6: Mittausparametrit ICP-MS:llä

Parametri	NexION 350D
Plasman teho (W)	1600
Plasmakaasun virtaus (l/min)	18
Apukaasun virtaus (l/min)	1,2
Sumutinkaasun virtaus (l/min)	0,96
Sumutin	PFA-ST
Sumutinkammio	lasinen sykloninen sisäputkella
Pumpun nopeus	9 rpm
Pyyhkäisyt	20
Replikaatit	3
Lukemat per replikaatti	1

Taulukko 7: ICP-MS:llä mitatut kalibrintiliuosten pitoisuudet ja isotoopit

Alkuaine	pitoisuus (ppb)			isotooppi
Cr	10	50	100	Cr 50
Zn	100	500	1000	Zn 66
As	10	50	100	As 75
Cd	10	50	100	Cd 112
Sn	5	25	50	Sn 119
Sb	5	25	50	Sb 121
Pb	5	25	50	Pb 206

11.6 Muiden näytteiden tarkastelu

Hyvin toistettavaksi todettua analyysimenetelmää hyödynnettiin kahden oikean näytteen analysointiin ICP-OES:llä. Toinen näytteistä oli partikkelikokoon 700 µm - 900 µm jauhettua polyetyyleeniä, joka oli peräisin sentrifuugiputkien korkeista. Toinen näytteistä oli partikkelikooltaan alle 1 mm:n raetta, joka oli peräisin polyvinyylikloridiputkesta (PVC) (kuva 13). Molempien näytteiden yhteydessä käytettiin samaa hajotusmenetelmää kuin vertailunäytteiden kanssa käyttäen 200 mg näytekojoja. Näytteistä tehtiin viisi rinnakkaisista määrittystä. Näytteille suoritettiin myös semikvantitatiivinen mittaus, jossa tarkastelussa olivat erityisesti alkali- ja maa-alkalimetallit. Näytteitä mitattiin useita kertoja, ja laimeiden pitoisuuksien vuoksi päädyttiin käyttämään vertailumateriaalista poikkeavaa kalibrointia, joka on esitetty taulukossa 8. Nollanäyte valmistettiin myös uudestaan, mutta se valmistettiin samalla tavoin, kuin aikaisemmissa mittauksissa. Sekä standardeissa että näytteissä käytettiin sisäisenä standardina 1 mg/l yttriumia (Y II 371,029 nm). Käsittelyvirheen vuoksi tulokset prosessoitiin siten, että lyijyllä käytettiin ainoastaan kahden pisteen kalibrointia nollanäytteen lisäksi.

18 tunnin lämmityksen ja sitä seuranneen jäähtymisen jälkeen neljä viidestä PE-näytteestä olivat lähes värittömiä, heikosti vihertäviä ja kirkkaita nesteitä. Hajotusastioiden pohjalla oli pieniä määriä vihertävää saostumaa. Näiden näytteiden avaamisen yhteydessä ei havaittu NO_x-kaasujen poistumista. Lai-



Kuva 13: Korkit ja jätevesiputki olivat jauhettu käsiteltävään muotoon.

Taulukko 8: Kalibrintiliuosten pitoisuudet ICP-OES:llä korkki- ja putki-näytteiden mittauksessa

Alkuaine	pitoisuus (mg/l)		
As	0,025	0,05	0,1
Cd	0,05	0,1	0,5
Cr	0,05	0,1	1
Pb	-	0,1	1
Sb	0,05	0,1	0,5
Sn	0,05	0,1	0,5
Zn	0,5	1	5
S	0,5	1	5

mennettaessa 50 ml:aan näytteet olivat kirkkaita. Jäljelle jäänyt PE-näyte oli tummanvihreä yhtenevästi vertailunäytteiden kanssa. Tämän näytteen avaamisen yhteydessä havaittiin NO_x-kaasujen poistumista. Laimennettaessa näyte oli samea, mutta yön yli odottamisen jälkeen näyte oli kirkas, mutta sisälsi värittömän saostuman. Muut PE-rinnakkaisnäytteet eivät sisältäneet enää saostumia.

PVC-näytteiden hajotus ei saman käsittelyn jälkeen ollut täydellistä. Kaikkien pommien pohjalla oli havaittavia määriä harmaata saostumaa. PVC:n epätäydellisestä hajoamisesta oli raportoitu myös viitteenä käytetyssä kirjallisuudessa.²³ Viidestä PVC-näytteestä yksi oli väritön, eikä kyseisen näytteen

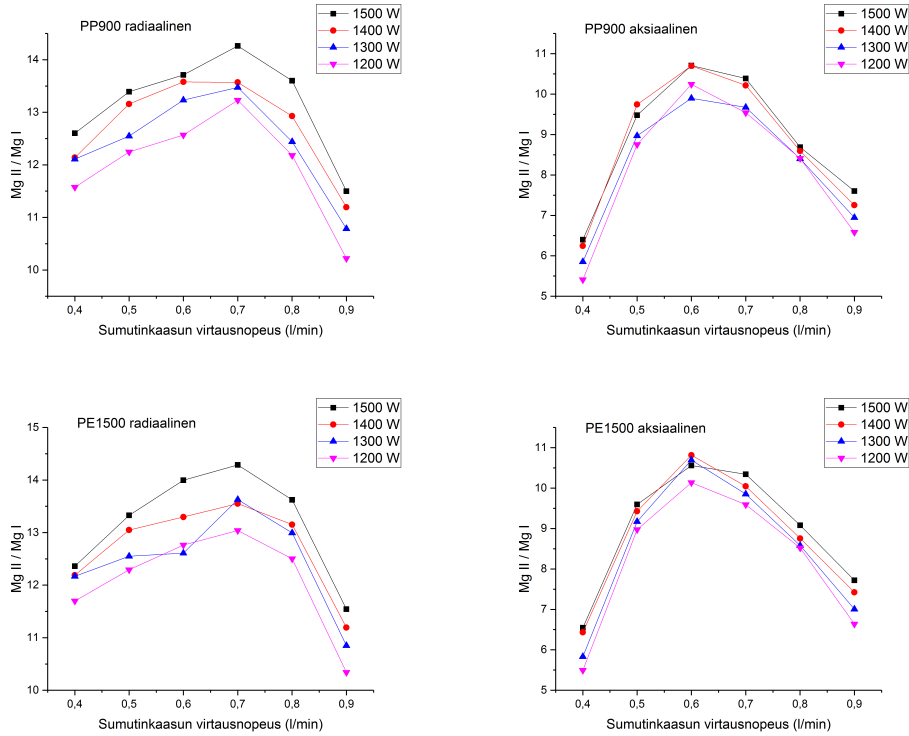
avaamisen yhteydessä havaittu typen oksidien poistumista. Loput neljä näytettä olivat vaihtelevin tasoin tummia tai kirkkaita sekä vihreitä. Näiden näytteiden avaamisen yhteydessä havaittiin myös NO_x -höyryjä. Laimennettaessa kaikki näytteet olivat sameita sekä väriltään harmaita. Mittaamisen yhteydessä liuokset olivat kirkkaita, mutta astioiden pohjalle oli kertynyt väritöntä saostumaa.

12 Tulokset ja niiden tarkastelu

12.1 Mittausolosuhteiden optimointi

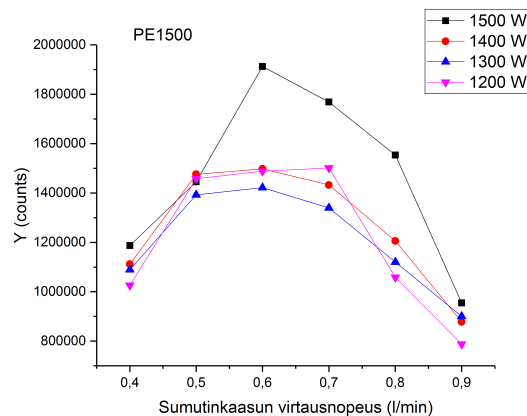
Otteita mitattujen intensiteettien tuloksista on esitetty kuvassa 14, jossa ilmaisu ”PP900” viittaa 900 mg/l hiiltä sisältävään polypropyleeninäytteeseen ja ”PE” polyetyleeninäytteisiin jatkuen samalla logiikalla. PE-näytteiden käyrät käyttäytyivät samoin kuin PP-näytteet. Mitattaessa radiaalisella puolella Mg II / Mg I -suhteessa päästiin aina yli arvon 10. Paras suhde saatiin kummallakin mittaussuunnalla käyttämällä 1500 W tehoa. Paras sumutinkaasun virtausnopeus radiaalisesti mitattaessa oli 0,7 l/min, ja aksiaalisesti mitattaessa 0,6 l/min. Optimaalisissa olosuhteissa myös aksiaalisella mittaussuunnalla ylitettiin Mg II / Mg I -arvo 10. Kuvaaajien kaarevuus on suurempi aksiaalisella puolella, mikä viestii sen olevan herkempi virtausnopeuden muutoksille. Sisäisenä standardina käytetyn yttriumin intensiteetit on lisäksi esitetty yhdestä näytteestä kuvassa 15. Sisäiselle standardille saatiin niin ikään korkeimmat intensiteetit käyttämällä tehoa 1500 W ja 0,6 l/min virtausnopeutta. Huomattakoon, että kyseisissä mittauksissa optimaalisilla olosuhteilla oli erityisen huomattava vaikutus yttriumin emissioon, sillä intensiteetti oli jopa neljäsosan korkeampi käytettäessä 1500 W:n tehoa 1400 W:iin verrattuna, kun virtausnopeutena oli 0,6 l/min. Myös magnesiumin atomi- ja ioniviivat käyttäytyivät tällä virtausnopeudella samalla tavalla. Mitatut emissiot olivat aksiaalisella

mittaussuunnalla molemmissa PE-näytteissä noin 30 prosenttiyksikköä korkeammat käytettäessä tehoa 1500 W, kuin alemmilla tehoilla.

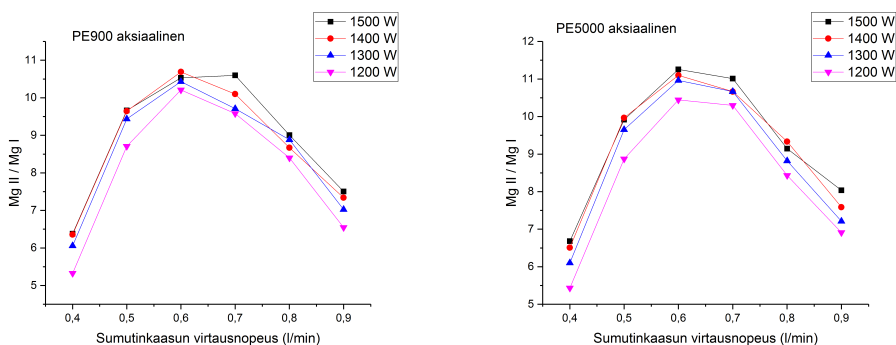


Kuva 14: PE- ja PP-näytteiden Mg II / Mg I intensiteettien suhteista piirrettyjä kuvaajia. Vaaka-akselilla on esitetty sumutinkaasun virtausnopeus.

Mg II / Mg I -suhteen trendi ei muuttunut korkeammassakaan hiilipitoisuuksissa. Kuvassa 16 on esitetty vierekkäin näytteistä PE900 ja PE5000 määritetyt Mg II / Mg I -suhteet. Intensiteetit eri tehoilla olivat hyvin lähellä toisiaan, eikä aikaisemmassa kappaleessa mainittua 30 prosenttiyksikön eroavuutta havaittu tehojen välillä. Aksiaalisesti mitattu ioniviiva parhaissa olosuhteissa oli näytteelle PE5000 sama, kuin näytteelle PE900 mitattu vastaava viiva. Saman näytteen vastaava atomiviiva oli intensiteetiltään noin 6 % alhaisempi, kuin näytteen PE900 atomiviiva samoissa olosuhteissa. Myöskään sisäisen standardin kuvassa 15 esitettyä käytöstä ei havaittu tällä mittauskerralla, vaan intensiteetit olivat kaikilla tehoilla suuruusluokaltaan samanlaisia. Intensiteetit yttriumille olivat samoissa optimaalisissa olosuhteissa luokkaa $1,55 \cdot 10^6$



Kuva 15: Sisäisen yttriumstandardin intensiteetit eri mittausolosuhteissa.



Kuva 16: 900 mg/l ja 5000 mg/l hiiltä sisältävien polyetyleeninäytteiden magnesiumin ioni-atomiviivasuhteet.

counts. Samaa suuruusluokkaa olivat yttriumin intensiteetit myös kuvaajassa 15 tehoilla 1400 W, 1300 W ja 1200 W, kun virtausnopeutena oli 0,6 l/min.

Mittaustulosten perusteella tultiin johtopäätökseen siitä, että käytettävä plasma Optima 8300:lla on erittäin robusti, eivätkä tarkastellut hiilimäärät vaikuttaneet merkittävästi plasman olosuhteisiin. Koska PE- ja PP-näytteet käyttäytyivät identtisillä tavoilla, keskityttiin vastaavuudessa PE-näytteisiin, sillä siinä tarkasteltavana oli useampia alkuaineita. Analyyttien emissioita haluttiin tarkastella aksiaalisesta mittaussuunnasta herkkyyden parantamiseksi, joten optimaaliset mittausolosuhteet valittiin aksiaalisista suunnista piirrettyjen kuvaajien joukosta. Parhaat olosuhteet näytteiden mittaamiselle olivat selkeästi 1500 W ja 0,6 l/min, joita käytettiin myös tulevissa mittauksissa.

12.2 Vertailumateriaalien tarkastelu

Mittausten keskiarvot (PE $n=3$, PP $n=2$), keskihajonnat ja saannot on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9: Referenssimateriaaleista määritetyt alkuainepitoisuudet.

Alkuaine	määritetty (mg/kg)		sertifioitu (mg/kg)		Saanto %	
	ERM-EC 681k	NMIJ CRM 8133a	ERM-EC 681k	NMIJ CRM 8133a	PE	PP
As	24,6(1,2)	-	29,1(1,8)	-	84,5	-
Cd	124(2)	86(2)	134(4)	94,26(1,39)	92,7	90,9
Cr	73(11)	910(8)	100(5)	895,2(9,6)	73,3	101,6
Pb	96(3)	949(2)	98(6)	949,2(7,5)	98,4	100,0
Sb	106(4)	-	99(6)	-	107,0	-
Sn	57(10)	-	89(6)	-	64,1	-
Zn	1235(24)	-	1250(70) ^a	-	98,8	-
S	655(9)	-	630 ^a	-	104,0	-
Na	84(40)	61(11)	-	-	-	-
K	188(90)	123(73)	-	-	-	-
Mg	18,7(0,9)	18,9(0,9)	-	-	-	-
Ca	119(10)	57(26)	-	-	-	-

^aViihteellinen arvo

Semikvantitatiivisen mittauksen mukaan molemmat referenssimateriaalit sisältävät EIE-taustan alkuaineista eniten kaliumia (120 mg/kg - 190 mg/kg). PE-referenssimateriaali sisälsi lisäksi yli 100 mg/kg kalsiumia. Toisaalta hajonnat kaliumin mittauksessa olivat suuria. Kaikissa mitatuissa näytteissä kaliumpitoisuudet olivat kuitenkin vain 0,289 mg/l - 1,159 mg/l. Näytteiden laimennoskerroin 250 voidaan laskea seuraavasti

$$1 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot \frac{1}{0,2 \text{ g}} \cdot \frac{1}{20} \text{ l} \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} = 250 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Kalsiumille pitoisuudet olivat vielä pienempiä arvojen ollessa välillä 0,155 mg/l - 0,503 mg/l. Vaikka semikvantitatiivinen määrittäminen ei tuota yhtä luotettavaa tulosta kuin usean pisteen kalibrointi, antaa mittaus tarpeeksi tietoa EIE-taustan suuruusluokasta. Mittausten perusteella EIE-taustalla ei tulisi olla vaikutusta muiden analyyttien määrittämiseen.

Lyijy, antimoni, sinkki ja rikki pystyttiin määrittämään mittauksista tarkasti.

Kadmiumilla saanto oli molemmilla näytteillä hieman alhaisempi 91 % - 93 %. Nämä alkuaineet olivat myös niitä, joilla hiilen aiheuttama emission muutos oli melko minimaalista. Arseenilla saanto oli myös alhainen 84,5 %. Toisaalta hajonta arseenin määrittämisessä oli pientä. On mahdollista, että osa arseenista on päässyt haihtumaan pommien avaamisen yhteydessä, sillä happoliuos ei ollut vielä täysin jäähtynyt lämmityksen jäljiltä. Kromi ja tina olivat vaikeasti määritettäviä alkuaineita. Tämä oli odotettavissa kirjallisuuden mukaan.²³ Toisaalta PP-näytteestä kromi saatiin määritettyä erittäin tarkasti saannolla 101,6 %. Tämä voidaan selittää sillä, että kromi on tuotu muoveihin lisäaineeksi eri muodossa. Kirjallisuudessa mainitaan juurikin, että PP-muoveissa kromi on peräisin lyijykromaatista (PbCrO_4) ja PE-muoveissa dikromitrioksidina (Cr_2O_3). Koska tämän tiedon lisäksi aikaisemmissa mittauksissa havaittiin, ettei näytteen hiilipitoisuuden tai EIE-pitoisuuden muuttaminen juuri vaikuttanut kromin emission intensiteettiin, voidaan perustella, että kromin heikko saanto viitekirjallisuudessa aiheutuu näytteen epätäydellisestä hajoamisesta, eikä hiilen taustavaikutuksesta. Tinan heikon saannon selitykseksi julkaisun kirjoittaja ehdotti tina(II)oksidihydraatin ($\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) muodostumisen, sillä hajotusliuosta laimennettaessa havaittiin väritöntä suspensiota. Myös tässä mittauksessa suoritettua näytteenvalmistelussa havaittiin sameita liuoksia, mutta kyseiset näytteet olivat PP-materiaalista, jonka tinapitoisuutta ei tarkasteltu. Toisaalta tinapitoisuuden määrittämisen läpikäyneet PE-näytteet olivat laimentamisen jälkeenkin kirkkaita. Aikaisemmin tinan osoitettiin kärsivän taustan hiilipitoisuuden kasvamisesta tutkituista analyyteistä eniten, joten tinan heikompaan saantoon voivat vaikuttaa sekä hiilitausta että epäsopeva hajotusmenetelmä. Toisaalta kirjallisuudessa raportoitu jäännöshiilipitoisuus menetelmälle $80 \text{ mg/l} \pm 2 \text{ mg/l}$ on erittäin pieni. Käytettäessä yhä pidempää 22 tunnin käsittelyaikaa voidaan olettaa, ettei käsitellyn näytteen jäännöshiilipitoisuus ole ainakaan tätä suurempi. Todennäköisin syin tinan heikompi saanto aiheutui siis käsittelymenetelmästä.

Toisessa alkuainepitoisuuksien määrittämisessä saadut tulokset olivat käytännössä samat kuin ensimmäisellä kerralla. Pommien jäähdyttämällä jäähauteessa ei tällä osin vaikuta olevan merkitystä. Toisaalta, prosessin toistaminen samoin tuloksin kertoo menetelmän olevan luotettava ja toistettavissa, kun työn tekee sama henkilö. Tulokset toisesta analyysistä (PE $n=3$, PP $n=3$) on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10: Referenssimateriaaleista määritetyt alkuainepitoisuudet, silloin kun liuotusta seurasi kylmennys jäähauteessa

Alkuaine	määritetty (mg/kg)		sertifioitu (mg/kg)		Saanto %	
	ERM-EC 681k	NMIJ CRM 8133a	ERM-EC 681k	NMIJ CRM 8133a	PE	PP
As	24,0(0,5)	-	29,1(1,8)	-	82,3	-
Cd	125(4)	85(3)	134(4)	94,26(1,39)	99,9	90,7
Cr	81(16)	902(17)	100(5)	895,2(9,6)	81,3	100,8
Pb	96(4)	940(17)	98(6)	949,2(7,5)	97,6	99,0
Sb	97(3)	-	99(6)	-	98,3	-
Sn	60(5)	-	89(6)	-	67,1	-
Zn	1200(7)	-	1250(70) ^a	-	96,0	-
S	638(25)	-	630 ^a	-	101,3	-

^aViitteellinen arvo

12.3 Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-OES:ssä

Kuvassa 17 on esitetty kaikkien alkuaineiden saannot pylväsdiagrammeina. Kuvaajissa on eritelty tulokset robusteissa ("robust") ja ei-robusteissa ("non-robust") olosuhteissa sekä sisäisen standardin ollessa käytössä ("IS") ja ollessa pois käytöstä ("EI IS"). Näissä mittauksissa pitoisuuksien hajonta oli pienempää näytteiden välillä käytettäessä ei-robusteja olosuhteita. Korkealla hiilipitoisuudella intensiteetit olivat usein alhaisempia. Sisäisen standardin käyttäminen tasoitti näytteiden välillä havaittuja intensiteettieroja, mikä viestii muutoksista sumuttumisessa, näytteen kulkeutumisenopeudessa tai plasman energiassa. Sisäisen standardin saannot olivat mittauksessa pääosin tasaisia saantojen ollessa välillä 96 % - 99 %, mutta näytteellä PE5000 sisäisen standardin saanto oli 91,8 %. Virhetarkastelun huomioiden erot saantoprosenteissa eri näytteiden välillä eivät olleet erityisen huomion arvoisia. Tina oli tässä kuitenkin

Taulukko 11: Hiilipitoisten näytteiden saannot robusteissa olosuhteissa

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)				Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)			
	PE900	PE5000	PP900	PP5000	PE900	PE5000	PP900	PP5000
As	100,7(2,9)	89,3(0,9)	-	-	97,8(2,0)	93,3(2,6)	-	-
Cd	98,2(1,4)	90,2(1,6)	93,2(4,1)	93,2(3,9)	95,4(1,5)	94,4(0,5)	93,5(0,6)	93,2(1,3)
Cr	105,0(1,6)	102,7(1,9)	100,2(4,2)	99,8(5,3)	102,1(2,0)	107,7(0,5)	100,5(0,0)	99,6(0,6)
Pb	101,9(0,5)	93,7(0,7)	94,7(4,3)	94,3(4,3)	99,1(1,7)	98,3(2,4)	94,9(0,5)	94,2(0,7)
Sb	113,8(2,4)	107,4(1,8)	-	-	116,3(2,4)	108,6(2,9)	-	-
Sn	117,4(2,4)	80,2(2,9)	-	-	119,5(1,5)	80,4(3,3)	-	-
Zn	104,1(1,7)	94,5(2,1)	-	-	101,1(1,7)	98,9(0,3)	-	-
S	96,6(0,7)	93,2(0,6)	-	-	93,8(1,6)	97,7(2,6)	-	-

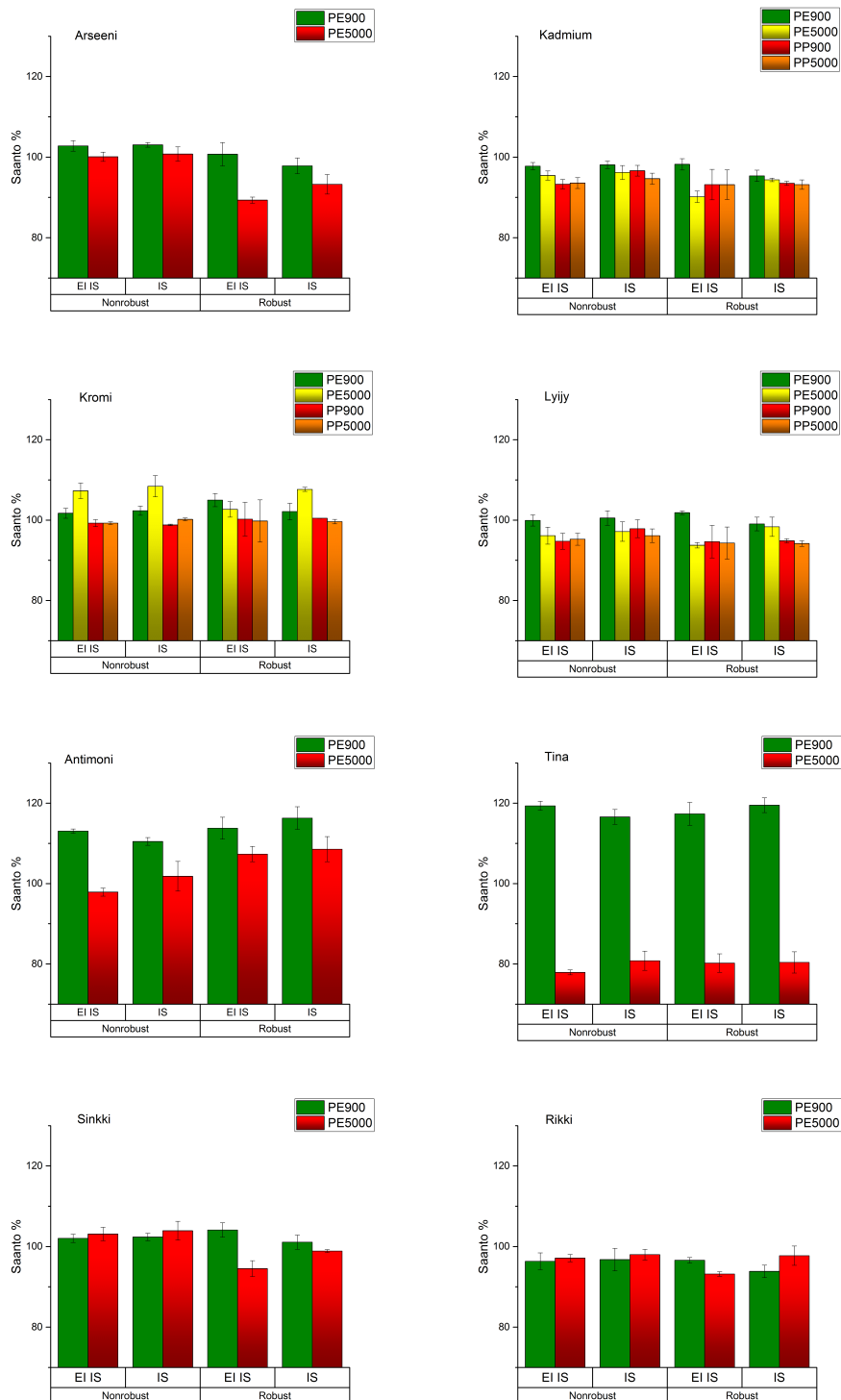
Taulukko 12: Hiilipitoisten näytteiden saannot ei-robusteissa olosuhteissa

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)				Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)			
	PE900	PE5000	PP900	PP5000	PE900	PE5000	PP900	PP5000
As	102,8(1,3)	100,1(1,1)	-	-	103,0(0,6)	100,8(1,7)	-	-
Cd	97,8(0,9)	95,4(1,2)	93,3(1,3)	93,6(1,4)	98,1(0,9)	96,2(1,8)	96,6(1,4)	94,7(1,4)
Cr	101,7(1,2)	107,3(1,8)	99,3(0,9)	99,3(0,4)	102,3(1,1)	108,4(2,4)	98,8(0,2)	100,2(0,3)
Pb	99,9(1,4)	96,1(2,2)	94,8(2,1)	95,2(1,6)	100,5(1,8)	97,2(2,5)	97,9(2,3)	96,1(1,8)
Sb	113,1(0,5)	97,9(1,0)	-	-	110,5(0,9)	101,8(3,6)	-	-
Sn	119,4(0,9)	77,9(0,8)	-	-	116,6(1,6)	80,8(3,0)	-	-
Zn	102,0(1,0)	103,1(1,6)	-	-	102,4(0,9)	103,9(2,3)	-	-
S	96,3(2,2)	97,1(0,9)	-	-	96,8(2,9)	98,0(1,3)	-	-

poikkeus, jolla havaittiin näytteellä PE900 noin 120 %:n saantoja, ja näytteellä PE5000 noin 80 %:n saantoja. Saannot virheineen on kerätty taulukoihin 11 ja 12. Virheet on laskettu mittauksen suhteellisesta standardipoikkeamasta ja saantoprosentista. Huomattavat poikkeamat (10 %) todellisesta arvosta on lihavoitu.

Suhteelliset keskihajonnat tuloksille olivat pääosin hyvin pieniä. Selkeitä trendejä liuosten välillä ei havaittu, lukuun ottamatta antimonin ja tinan poikkeavia saantoja. Antimonilla saannot olivat kuudessa kahdeksasta näytteestä yli 100 %:n. Tinalla 900 mg/l hiiltä sisältävällä näytteellä saannot olivat noin 20 prosenttia liian suuria kaikissa mittauksissa. Hiilipitoisuuden lisääminen laski tinan intensiteettiä rajusti noin 80 %:iin. Näytteellä PE5000 mitatut kromipitoisuudet olivat hieman todellista korkeammat (107 % - 108 %), mutta tätä ei onnistuttu toistamaan PP-näytteillä, joilla määrittäminen onnistui erittäin tarkasti. Rikillä, sinkillä, kadmiumilla ja lyijyllä intensiteetit olivat samaa suuruusluokkaa kaikkien näytteiden ja olosuhteiden kesken, varsinkin käyttämällä

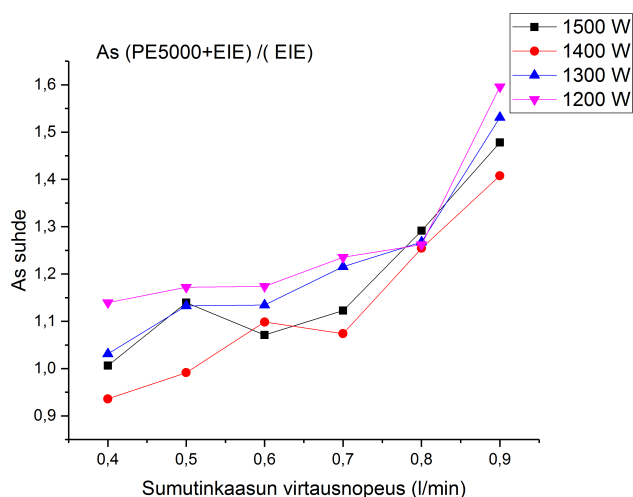
sisäistä standardia. Kirjallisuudessa raportoituja intensiteettien voimistumisia, varsinkin arseenille, ei onnistuttu tuottamaan. Toisaalta kirjallisuudessa on keskitytty vielä korkeampiin hiilipitoisuuksiin 5 g/l:sta ylöspäin. On olennaista muistaa, että tämä on jo erittäin huomattava hiilimäärä näytteessä, johon todellisuudessa tuskin tullaan törmäämään tehokkaan näytteenkäsittelyn jälkeen. Oikeissa näytteissä noin 1 g/l voisi olla realistinen arvio jäännöshiilen määräksi. Näissä mittauksissa käytettiin jopa viisinkertaista määrää hiiltä tähän verrattuna. Huomattavia poikkeamia saannoissa havaittiin tinalla ja antimonilla. Toisaalta, antimonilla saannot olivat ei-robusteissa olosuhteissa ja 5000 mg/l hiilitaustassa hyvin lähellä 100 %:a, ja sisäisen standardin käyttäminen kohotti luettua emissiota entisestään. Laimeammassa 900 mg/l hiilitaustassa antimonin saannot olivat kaikilla näytteillä lähellä 110 %:a, mikä voi olla peräisin hiilen matriisivaikutuksesta tai systemaattisesta virheestä. Tinalla tulokset olivat jokseenkin samankaltaiset, mutta enemmän korostuneet: 900 mg/l hiilitaustassa kaikkien näytteiden saannot olivat lähellä 120 %:a, ja 5000 mg/l hiilitaustassa lähellä 80 %:a. Tinalla on niin ikään mahdollista, että poikkeamat aiheutuvat systemaattisesta virheestä, mutta myös skenaario, missä hiili alhaisemmassa pitoisuudessa voimistaa ja korkeammassa heikentää tinan emissiota, on mahdollinen. Muiden alkuaineiden kohdalla voidaan melko turvallisesti sanoa, ettei hiili vaikuta merkittävästi kyseisiin alkuaineisiin näissä pitoisuuksissa ja tässä plasmassa.



Kuva 17: Saantoprosentit eri määriä hiiltä sisältävistä näytteistä. ”PE” ja ”PP” viittaavat polyeteenin ja polypropyleenin analytit sisältäviin näytteisiin (taulukko 2) ja ”900” ja ”5000” hiilitaustan pitoisuuteen mg/l, vastaavasti.

12.4 Hiilen ja helposti ionisoituvien alkuaineiden yhteisvaikutus

Tuotetut Mg II / Mg I -käyrät ja siten parhaimmat mittaolosuhteet olivat samanmuotoisia kuin ainoastaan hiilitaustan sisältäneillä näytteillä. Suhteet olivat tosin hieman alhaisempia, mutta väkevimmässäkin liuoksessa 5000 mg/l C + 200 mg/l EIE optimaalisten olosuhteiden Mg II / Mg I -suhde oli lähes 10. Myöskään sisäisen standardin emissioissa ei havaittu suuria eroja ensimmäisiin mittauksiin verrattuna. Tinalle ja antimonille suoritetuissa toisissa mittauksissa sisäiselle standardille ei saatu intensiteettiä näytteellä PE5000+EIE, eivätkä tulokset näytteen osalta olleet siksi käyttökelpoisia. Yksittäisten alkuaineiden käyrien muodot pysyivät samanlaisina, kuin aikaisemmissa mittauksissa, mutta intensiteetissä havaittiin laskua siirryttäessä korkeamman hiilipitoisuuden sisältäviin liuoksiin. Sen sijaan arseenin emissiota tarkastellessa havaittiin voimistumista sumutinkaasun virtausnopeuden kasvaessa. Kuvassa 18 on esitetty näytteiden PE5000+EIE ja EIE välinen arseenin emission suhde. Käyrästä havaitaan, että suuremmilla virtausnopeuksilla näytteen PE5000+EIE arseenin emission intensiteetti voimistuu enemmän kuin näytteen EIE.



Kuva 18: Näytteiden PE5000+EIE ja EIE välinen arseenin emission suhde. Varsinkin korkeimmalla virtausnopeudella hiiltä sisältävän näytteen emissio voimistui huomattavasti enemmän kuin näytteen, joka ei sisältänyt hiiltä.

Samoista näyteliuoksista mitattiin analyyttien pitoisuudet teholla 1500 W ja sumutinkaasun virtausnopeudella 0,6 l/min. Kalibrointi tehtiin uudestaan käyttämällä samoja standardiliuoksia kuin aikaisemmissa mittauksissa. Kaikkien alkuaineiden saannot molemmissa olosuhteissa on esitetty taulukoissa 13 ja 14. Kuvassa 19 on esitetty arseenin, antimonin, rikin ja kromin saannot visuaalisemmassa muodossa. Nämä alkuaineet valittiin erityistarkkailuun kirjallisuuden ja aikaisempien tulosten perusteella. Näiden lisäksi myös tinan ja sisäisen standardin kuvaajat on esitetty kuvassa 20. Muiden alkuaineiden kuvaajat on esitetty liitteessä 1. Tulosten perusteella hiilellä ja helposti ionisoitavilla alkuaineilla vaikuttaa olevan jossain määrin yhteisvaikutusta. Saannot vaihtelivat näytteiden välillä enemmän kuin käytettäessä ainoastaan hiiltä sisältäviä näytteitä. Joillakin analyyteillä saannot olivat yleisesti matalampia (n. 90 %) kuin käytettäessä ainoastaan hiiltä matriisitekijänä sisältäviä liuoksia. Tämä aiheutui puhtaasti EIE-taustasta, sillä matalampia saantoja havaittiin jo näytteellä "EIE", joka sisältää ainoastaan EIE-taustan, eikä lainkaan hiiltä. Alkuaineesta riippuen saannot liikkuvat suuntaan tai toiseen hiilitaustan kasvaessa.

Arseenilla, rikillä, antimonilla ja tinalla saannot olivat 100 %:n tuntumassa, varsinkin robusteja olosuhteita käytettäessä. Sisäisen standardin käyttäminen kohotti kaikkien analyyttien signaaleja. Tämä aiheutui siitä, että varsinkin ei-robusteissa olosuhteissa, sisäisen standardin saanto laski huomattavasti hiilipitoisuuden kasvaessa (kuva 20). Keskimäärin saannot olivat samaa luokkaa sekä robusteissa että ei-robusteissa olosuhteissa, kun sisäinen standardi ei ollut käytössä. Korkeimmat saannot saatiin ei-robusteissa olosuhteissa käytettäessä sisäistä standardia. Kuten jo mainittiin, tämä aiheutuu ohjelmiston tekemästä huomattavasta korjauksesta sisäisen standardin saannon laskiessa. Arseenilla saannot olivat säännöllisesti yli 100 %, mutta hiilipitoisuuden nostaminen ei johtanut emission voimistumiseen, vaan alenemiseen. Toisaalta suhteelliset hajonnatkin olivat suurempia kuin aikaisemmassa mittauksessa. Kromilla havait-

Taulukko 13: Hiili- ja EIE-taustan sisältävien näytteiden saannot robusteissa olosuhteissa

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)			Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)		
	EIE	PE900 + EIE	PE5000 + EIE	EIE	PE900 + EIE	PE5000 + EIE
As	108,5(3,3)	104,7(2,2)	107,1(7,3)	112,7(4,5)	108,2(2,3)	113,1(6,2)
Cd	88,7(1,8)	87,7(0,1)	88,9(0,3)	93,4(0,2)	91,4(0,4)	94,3(1,7)
Cr	89,4(1,8)	90,1(0,5)	96,4(2,2)	91,0(0,1)	92,3(0,1)	100,2(0,4)
Pb	89,6(1,1)	88,2(0,6)	82,0(0,7)	91,3(0,8)	89,9(1,0)	84,8(1,2)
Sb	110,4(0,5)	105,7(1,9)	100,9(1,4)	116,0(2,3)	109,4(2,1)	- ^a
Sn	114,2(2,3)	94,3(1,8)	46,4(2,2)	119,5(2,5)	96,9(1,0)	- ^a
Zn	84,2(2,1)	85,9(0,4)	84,7(2,5)	87,6(0,4)	89,5(0,1)	89,7(0,9)
S	102,1(0,5)	102,4(0,9)	101,3(0,8)	105,9(1,8)	106,4(1,4)	107,1(2,7)

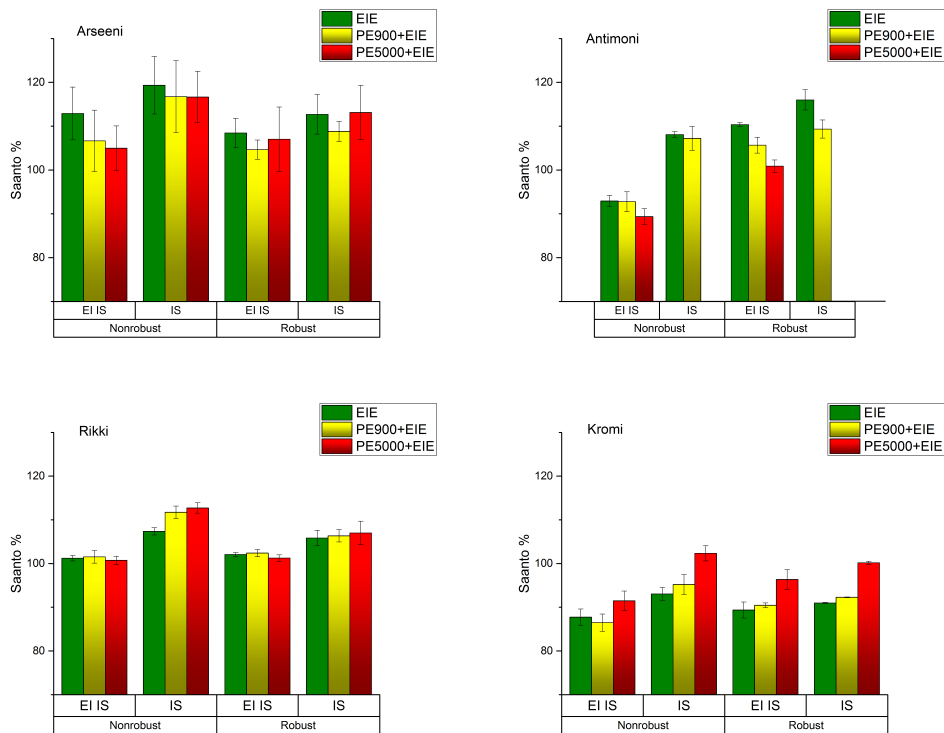
^aEi määritetty

Taulukko 14: Hiili- ja EIE-taustan sisältävien näytteiden saannot ei-robusteissa olosuhteissa

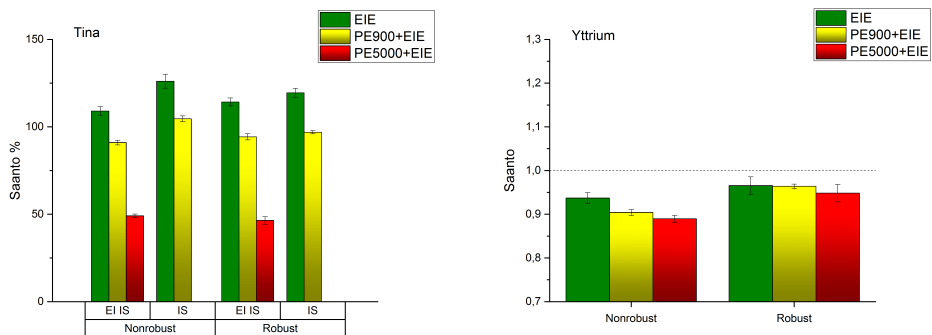
Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)			Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)		
	EIE	PE900 + EIE	PE5000 + EIE	EIE	PE900 + EIE	PE5000 + EIE
As	112,9(6,1)	106,7(7,0)	105,0(5,1)	119,4(6,6)	116,7(8,2)	116,7(5,8)
Cd	90,4(1,6)	87,8(1,5)	83,9(1,7)	95,8(1,1)	96,5(1,8)	93,8(1,3)
Cr	87,7(1,9)	86,5(2,0)	91,5(2,3)	93,0(1,5)	95,2(2,3)	102,3(1,8)
Pb	88,4(1,2)	86,1(0,9)	81,4(0,4)	93,6(1,5)	94,4(1,5)	90,6(1,1)
Sb	92,9(1,3)	92,8(2,3)	89,4(1,9)	108,1(0,7)	107,2(2,8)	- ^a
Sn	109,1(2,5)	91,0(1,4)	49,1(1,1)	126,1(4,0)	104,7(1,7)	- ^a
Zn	86,8(1,8)	85,7(1,7)	83,6(1,7)	92,0(1,5)	94,1(2,0)	93,3(1,2)
S	101,2(0,7)	101,5(1,5)	100,7(1,0)	107,4(0,9)	111,8(1,5)	112,7(1,2)

^aEi määritetty

tiin emission heikkoa voimistumista siirryttäessä korkeamman hiilipitoisuuden näytteisiin, mutta saannot olivat muuten alhaisia siten, että 100 % saantoon päästiin vasta 5000 mg/l hiilitaustan yhteydessä. Lyijyllä, antimonilla ja tinalla korkeamman hiilipitoisuuden käyttäminen johti emission intensiteetin laskuun. Näistä alkuaineista käyttäytyminen oli huomattavinta tinalla, jolla saanto tip-pui 50 %:iin näytteen sisältäessä 5000 mg/l hiiltä ja 200 mg/l EIE-taustaa (kuva 20). Tinan emissio oli antimonin ja arseenin tapaan yli 100 % jo pelkän EIE-taustan sisältävässä näytteessä. Rikillä, sinkillä ja kadmiumilla saannot olivat hyvin tasaisia eri näytteiden välillä. Rikillä tosin päästiin hyvin lähelle 100 %:n saantoa, kun sinkillä ja kadmiumilla saannot olivat välillä 83 % – 96 %.



Kuva 19: Arseenin, antimonin, rikin ja kromin saantoprosentit hiiltä ja 200 mg/l helposti ionisoituvia alkuaineita sisältävistä näytteistä. Antimonin mittauksessa yttriumille ei saatu signaalia näytteessä PE5000+EIE. Kirjainkoodi ”PE900” viittaa näytteen analytteluihin (taulukko 2) ja hiilitaustan pitoisuuteen (mg/l). EIE viittaa natrium-, kalium- ja kalsiumtaustaan (200 mg/l).



Kuva 20: Kuvaajat tinan ja sisäisen standardin saannoista. Sisäistä standardia ei voitu käyttää tinan mittauksessa, sillä yttriumille ei saatu intensiteettiä näytteellä PE5000+EIE toisella mittauskerralla. Oikeanpuoleisen kuvaajan intensiteetit on esitetty ensimmäisestä mittauskerrasta.

Useimmilla analyyteillä EIE-taustan pitoisuuden haarukoiminen ei tuottanut eroavuuksia näytteiden välillä, varsinkaan jos käytettiin robusteja olosuhteita sekä sisäistä standardia. Kuvaajia arseenin, antimonin, rikin ja kromin saannoista on esitetty kuvassa 21. Muiden alkuaineiden kuvaajat on esitetty liitteessä 2. Kaikki tulokset on esitetty taulukoissa 15 ja 16. Sinkillä ja lyijyllä korkeamman EIE-pitoisuuden käyttäminen hiilipitoisessa liuoksessa johti intensiteettien laskuun: sinkillä noin 15 prosenttiyksikköä ja lyijyllä noin 10 prosenttiyksikköä. Robustien olosuhteiden ja sisäisen standardin käyttäminen vähensivät tätä näytteiden välistä eroa. Arseenilla emissiot olivat edelleen yli 100 %, mutta pysyivät samankaltaisina näytteiden välillä. Toisaalta suhteelliset hajonnat arseenin mittauksissa olivat melko suuria. Tinalla korkeamman EIE-pitoisuuden käyttäminen johti lievään intensiteetin kohoamaan saantojen ollessa useilla näytteillä matalia. Saannot tinalle olivat ilman sisäistä standardia välillä 83 % - 96 % ja käytettäessä sisäistä standardia välillä 91 % - 103 %. Lyijy ja sinkki olivat ainoat analyytit, jotka vaikuttivat reagoivan lisääntyneeseen EIE-kuormaan. Sinkillä intensiteetti laski nopeasti siirryttäessä jo 20 mg/l:sta 50 mg/l:aan, lopulta ero EIE20 ja ja EIE100 näytteiden välillä oli lähes 15 prosenttiyksikköä. Lyijyllä alenema oli maltillisempi näytteiden välillä ja oli lopulta 10 prosenttiyksikköä pienempi. Antimoni, kromi ja rikki eivät kärsineet EIE-lisäyksestä juuri lainkaan, ja lisäyksen vaikutus emissioon voitiin korjata täysin käyttämällä sisäistä standardia. Saannot sekä robusteissa että ei-robusteissa olosuhteissa olivat samaa luokkaa kaikilla näytteillä, joskin näyte-taustan merkitys vaikutti olevan pienempi robusteissa olosuhteissa. Ainoastaan arseenilla havaittiin merkittävää eroa olosuhteiden välillä. Tällöin ero arseenin emissiossa eri olosuhteissa oli kaikille näytteille noin 20-prosenttiyksikköä. Myös suhteelliset keskihajonnat arseenille olivat suuria. Saannot arseenille olivat korkeita myös aikaisemmissa mittauksissa, joissa käytettiin 200 mg/l EIE-taustaa, mutta eivät mittauksissa, joissa käytettiin ainoastaan hiilitaustaa. Tämä viittaisi joko EIE-taustan vaikuttavan arseenin emissioon, tai vaihtoehtoisesti systemaattiseen virheeseen molemmista tapauksissa.

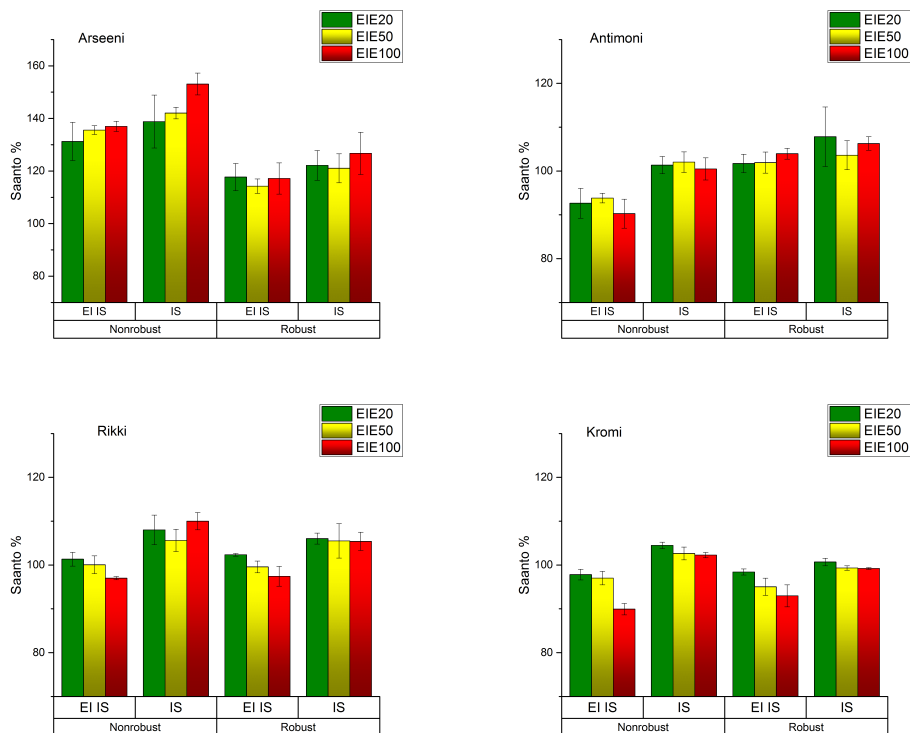
Taulukko 15: Hiiltä ja erilaisia EIE-taustoja sisältävien näytteiden saannot robusteissa olosuhteissa

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)			Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)		
	EIE20	EIE50	EIE100	EIE20	EIE50	EIE100
As	117,7(5,2)	114,2(2,8)	117,2(6,0)	122,1(5,7)	121,1(5,6)	126,7(8,1)
Cd	95,0(0,1)	91,6(1,0)	87,9(2,2)	99,0(1,0)	97,6(3,3)	95,6(1,7)
Cr	98,4(0,7)	95,0(2,0)	93,0(2,5)	100,7(0,9)	99,3(0,5)	99,2(0,2)
Pb	90,9(0,2)	84,4(1,2)	80,2(2,6)	92,7(1,0)	88,0(3,4)	85,2(1,9)
Sb	101,7(2,1)	101,9(2,4)	103,9(1,3)	107,8(6,8)	103,6(3,3)	106,3(1,6)
Sn	86,9(5,5)	92,6(3,0)	95,8(1,4)	91,4(6,6)	93,6(3,8)	97,4(1,0)
Zn	102,1(0,7)	87,8(2,1)	84,2(2,8)	106,3(0,5)	93,4(0,1)	91,4(0,7)
S	102,3(0,3)	99,6(1,4)	97,4(2,3)	106,0(1,3)	105,5(4,0)	105,4(2,1)

Taulukko 16: Hiiltä ja erilaisia EIE-taustoja sisältävien näytteiden saannot ei-robusteissa olosuhteissa

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)			Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)		
	EIE20	EIE50	EIE100	EIE20	EIE50	EIE100
As	131,3(7,3)	135,6(1,7)	137,0(2,0)	138,8(10,1)	142,0(2,3)	153,1(4,2)
Cd	89,6(1,1)	87,4(1,3)	81,6(1,6)	95,6(0,8)	92,3(1,5)	92,6(0,8)
Cr	97,8(1,3)	97,0(1,6)	89,9(1,3)	104,5(0,8)	102,6(1,5)	102,3(0,7)
Pb	91,6(1,5)	87,9(1,9)	81,3(0,4)	97,6(2,1)	92,8(3,0)	91,9(1,4)
Sb	92,6(3,5)	93,8(1,1)	90,3(3,4)	101,3(2,0)	102,0(2,4)	100,5(2,6)
Sn	83,1(3,3)	89,6(1,3)	93,2(1,3)	90,5(1,8)	97,1(2,4)	103,2(0,5)
Zn	105,7(2,0)	93,0(1,6)	83,8(1,2)	112,6(0,2)	98,2(1,6)	95,0(1,0)
S	101,3(1,6)	100,1(2,0)	97,0(0,4)	108,0(3,4)	105,6(2,6)	110,0(2,0)

Tuloksista ei voida vielä tehdä selviä johtopäätöksiä. Analyyttien mittaaminen on onnistunut pääosin hyvin myös ei-robusteissa olosuhteissa, joskin hajonnat niissä ovat olleet suurempia kuin mittauksissa, joissa käytettiin robusteja olosuhteita. Samoissa mittauksissa eri alkuaineiden välillä havaittiin erilaista käyttäytymistä. Esimerkiksi kasvatettaessa hiilitaustaa vakiona pidettävän EIE-taustan kanssa kromilla havaittiin emission heikkoa voimistumista, kun samaan aikaan lyijyllä havaittiin emission lievää heikkenemistä. Toisaalta kasvattaessa EIE-taustaa välillä 20 mg/l - 100 mg/l kromin emissio laski ja tinan emissio kohosi. Selkeä eroavuus näytteiden välille eri hiilipitoisuuksissa saatiin ainoastaan tinalle (taulukot 11 ja 12), jolloin intensiteetit laskivat huomattavasti hiilipitoisuuden kasvaessa. Tämä havaittiin sekä ainoastaan hiiltä



Kuva 21: Arseenin, antimonin, rikin ja kromin saantoprosentit 5000 mg/l hiiltä ja eri määriä helposti ionisoituvia alkuaineita sisältävistä näytteistä.

sisältävistä näytteistä että yhdistetyn hiili/EIE-kuorman sisältävistä näytteistä, joissa EIE-pitoisuus pysyi vakiona. Mitattaessa näytteitä, jotka sisälsivät EIE-taustan, sisäisen standardin käyttö kohotti intensiteettejä aina. Tämä oli odotettavissa, sillä sisäisen standardin intensiteetit vaihtelivat mitatessa välillä 89 % - 96 %, jolloin ohjelmisto korjaa tuloksia heikomman sumuttumisen tai virittymisen vuoksi. Ideaalisesti tämä korjaus olisi täysin oikein, mutta mikäli sisäinen standardi ja analytti käyttäytyvät näytetaustassa eri tavalla, voi tulos vääristyä, kuten esimerkiksi kuvissa 19 ja 20 esitetyissä rikin ja yttriumin saannoissa. Ei-robusteissa olosuhteissa yttriumin emissio laskee selkeästi käytettäessä hiilipitoisempaa näytettä, mutta samoissa olosuhteissa rikin emissio pysyy samana, kun sisäistä standardia ei käytetty. Edelleen, kun rikin mittauksessa käytettiin sisäistä standardia, sen emissiot nousivat liian suuriksi ja myös näytteiden välille tulee eroavuuksia yttriumin emission mukaan. Käyte-

tyn sisäisen standardin Y II 371,029 nm oletetaan käyttäytyvän plasmassa samalla tavalla, kuin analyytit. Yttriumin ionisaatioenergia on 6,22 eV (taulukko 1). Tutkittujen analyyttien ioniviivoista tätä lähinnä on kromi ionisaatioenergialla 6,77 eV. Tinan, lyijyn ja sinkin ioniviivat sijoittuvat välille 7,34 eV (Sn) - 9,39 eV (Zn). Tarkastellut arseenin, kadmiumin, antimoinin ja rikin atomiviivat sijoittuvat välille 5,42 eV (Cd) - 6,86 eV (S). Erot energioissa ovat merkittäviä varsinkin tarkastelluille ioniviivoille. Toisaalta sinkillä, jolla ero viritysenenergiasa oli suurin, yttrium toimi sisäisenä standardina näissä mittauksissa erittäin hyvin. Yttrium on kuitenkin hyvin yleisesti käytetty ja tunnettu sisäinen standardi optisessa ICP:ssä. Hiilitaustan vaikutus yttriumin soveltuvuuteen sisäisenä standardina on kuitenkin tutkimaton aihe. Näiden tulosten perusteella ei kuitenkaan ole selvää syytä epäillä yttriumin soveltuvuutta toimia sisäisenä standardina näille alkuaineille hiilitaustan läsnä ollessa.

Yleisesti rikki vaikutti olevan tarkastelluista alkuaineista se, johon hiilen ja EIE-taustan läsnäolo vaikutti vähiten. Kun hiilipitoisiin näytteisiin lisättiin EIE-tausta, tina ilmensi huomattavaa laskevaa trendiä ja kromi heikompanousevaa trendiä. Oleellista on havaita, että analyytit käyttäytyivät eri tavalla. Silloinkin, kun sisäistä standardia ei käytetty, näytesarjoissa oli erilaisia trendejä ilmentäviä analyyttejä. Esimerkiksi kuvien 19 ja 21 arseeni ja kromi, joista toinen ilmentää laskevaa ja toinen nousevaa trendiä. Tämän vuoksi ilmiöitä ei voida selittää pelkästään sumuttumistehokkuuden muutoksilla. Kirjallisuudessa raportoitua arseenin emission voimistumista ei onnistuttu toistamaan lisäämällä näytteen hiilipitoisuutta. Näissä mittauksissa hiilen lähteenä käytettiin oksaalihappoa. Kirjallisuudessa usein käytettyjä hiilen lähteitä ovat niin ikään pienet orgaaniset molekyylit, kuten glyseroli ja sitruunahappo, sekä niin orgaaniset suolat kuin liuottimetkin. Tutkijoiden suhtautumisen hiilen lähteen vaikutukseen ollessa jokseenkin ristiriitaista on vaikea sanoa varmasti, oliko hiilen alkuperällä vaikutusta tuloksiin. Hiilellä ja EIE-taustalla havaittiin yhteisvaikutusta siten, että arseenin saannot olivat aina yli 100 %, ja

korkeimmillaan 150 %, kun näyte sisälsi kumpaakin näistä taustoista. Tämä oli vastoin odotuksia, sillä ylimääräisen taustan kuluttaessa plasman energiaa signaalin odotetaan laskevan. Toisaalta, korkeammissa virtausnopeuksissa hiilipitoisten näytteiden arseenin signaali voimistui enemmän kuin näytteiden, jotka eivät sisältäneet hiiltä. Tämän lisäksi suurella hiilipitoisuudella ja kasvavalla EIE-taustalla oli maininnan arvoista vaikutusta vain lyijylle ja sinkille, joilla emissioiden intensiteetit laskivat EIE-pitoisuuksien kasvaessa. Lyijyllä tämä voitiin havaita jo nostettaessa hiilipitoisuutta EIE-taustan sisältävissä näytteissä. Tulokset vaikuttavat kuitenkin viittaavan siihen, että hiilen vaikutus näissä pitoisuuksissa on pieni, jos lainkaan merkittävä kyseisessä plasmassa verrattuna EIE-taustan vaikutukseen.

12.5 Hiilen vaikutuksen arviointi ICP-MS:ssä

Mitattujen näytteiden saantoprosentit on esitetty taulukoissa 17 ja 18. Kontrollinäytteiden saannot on esitetty taulukossa 19. Tulokset PE-näytteistä on esitetty pylväsdiagrammeina kuvassa 22. PP-näytteiden diagrammit on esitetty liitteessä 3. Pääosin näytteet saatiin määritettyä erittäin tarkasti. Käytetyillä kahdella kontrollinäytteellä saannot olivat pääsääntöisesti lähellä 100 %:a. Ainoastaan lyijy (93,8 % ja 92,9 %) ja tina (107,6 % ja 109,9 %) poikkesivat kohdearvostaan. Sisäisten standardien käyttäminen kasvatti saantoja kaikissa tapauksissa. Kontrollinäytteiden alhaiset saannot lyijylle havaittiin vain, kun sisäisiä standardeja ei käytetty, ja poikkeama saatiin korjattua täysin käyttämällä niitä. Tinalla saannot olivat liian korkeita molemmissa tapauksissa. Tämä havaittiin kaikilla mitatuilla isotoopeilla. Tinan mittauksen suhteelliset standardipoikkeamat olivat myös korkeampia kuin millekään muulle analyyttille. Tina 119 valittiin osittain siksi, että Syngistix-ohjelmisto ilmoitti runsaamman tina 118-isotoopin kärsivän häiriötä kadmiumista, mitä myös näyteliuoksissa oli läsnä. Kaikki kolme sisäistä standardia olivat välillä 95,6 % – 108,7 %. PP-näytteillä kaikki kolme sisäistä standardia saivat korkeampia arvoja (Ge

Taulukko 17: Hiilipitoisten PE-näytteiden saannot ICP-MS:llä

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)				Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)			
	PE90	PE150	PE300	PE500	PE90	PE150	PE300	PE500
As	102,8(2,7)	101,8(1,0)	105,6(1,0)	106,6(1,0)	102,6(2,7)	101,9(2,0)	103,9(1,4)	103,6(3,2)
Cd	97,3(1,3)	96,5(1,7)	99,0(1,2)	100,8(2,6)	101,0(2,1)	98,7(1,9)	99,0(1,4)	98,4(3,5)
Cr	98,2(1,0)	98,9(3,8)	102,9(1,8)	108,4(2,1)	98,0(1,6)	98,9(2,1)	101,2(3,4)	105,4(4,3)
Pb	101,1(1,0)	99,8(0,9)	101,3(0,9)	102,2(1,3)	100,2(2,5)	100,4(1,4)	100,2(2,0)	102,3(1,8)
Sb	101,6(1,7)	99,9(1,1)	102,1(2,6)	104,3(1,2)	105,4(0,8)	102,3(3,5)	102,0(2,7)	101,8(1,3)
Sn	101,9(1,7)	96,9(4,3)	105,0(5,6)	109,6(4,2)	105,7(1,8)	99,1(2,2)	104,9(5,7)	107,0(4,0)
Zn	102,2(0,8)	100,1(2,4)	101,1(1,6)	102,1(0,8)	102,0(1,3)	100,1(1,2)	99,5(1,7)	99,3(2,1)

Taulukko 18: Hiilipitoisten PP-näytteiden saannot ICP-MS:llä

Alkuaine	Saanto-% ilman IS (%RSD)				Saanto-% käyttämällä IS (%RSD)			
	PP90	PP150	PP300	PP500	PP90	PP150	PP300	PP500
Cd	97,7(0,5)	97,7(1,9)	100,4(1,3)	100,0(2,8)	98,3(2,5)	101,1(2,0)	99,0(2,0)	98,7(2,8)
Cr	98,7(0,7)	99,1(1,5)	102,4(1,7)	102,4(2,0)	96,6(1,3)	99,3(2,9)	101,0(2,4)	100,8(2,0)
Pb	103,3(1,1)	101,5(1,1)	102,8(0,6)	105,1(1,4)	102,6(2,0)	103,0(2,4)	102,4(1,9)	105,1(1,1)

Taulukko 19: Kontrollinäytteiden saannot ICP-MS:llä

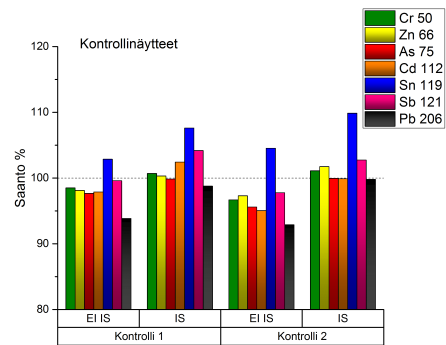
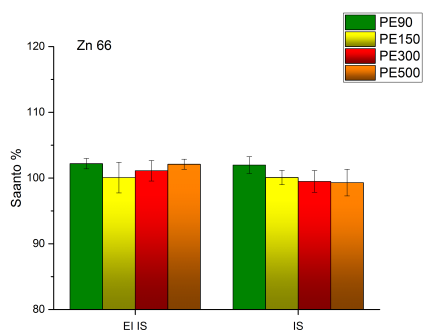
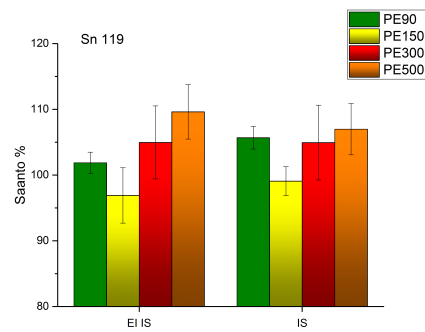
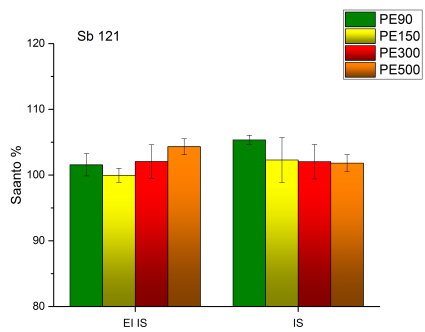
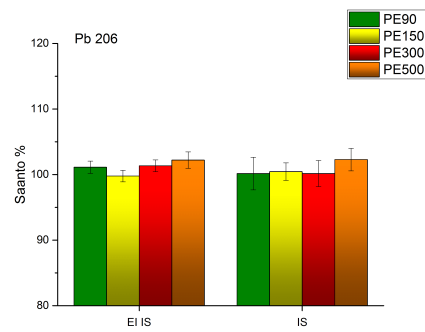
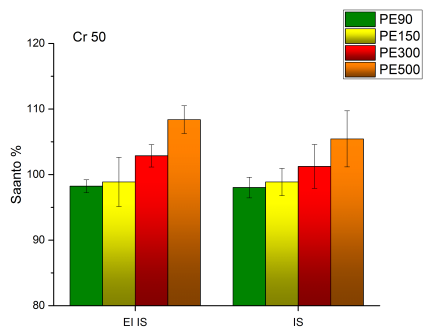
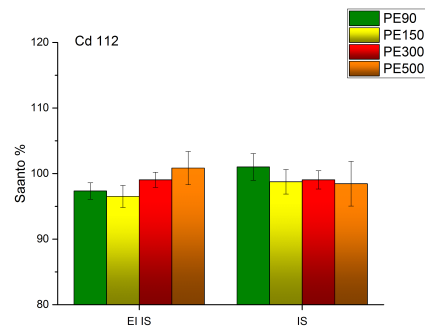
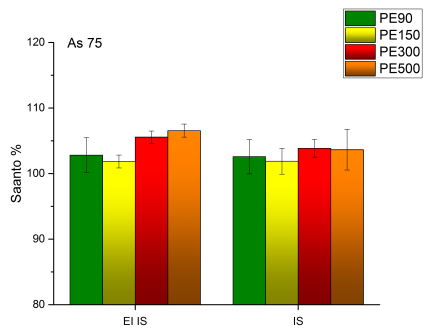
Alkuaine	Saanto-% ilman IS		Saanto-% käyttämällä IS	
	Kontrolli 1	Kontrolli 2	Kontrolli 1	Kontrolli 2
As	97,7(2,4)	95,6(2,1)	99,8(2,2)	99,9(1,5)
Cd	97,9(2,7)	95,0(1,0)	102,4(3,7)	99,9(0,8)
Cr	98,5(2,3)	96,7(2,9)	100,7(2,7)	101,1(3,3)
Pb	93,8(1,7)	92,9(1,2)	98,8(1,5)	99,8(1,6)
Sb	99,6(1,8)	97,8(1,7)	104,2(2,1)	102,7(1,9)
Sn	102,9(3,4)	104,5(1,8)	107,6(4,5)	109,9(2,0)
Zn	98,1(2,3)	97,3(2,3)	100,3(2,8)	101,7(2,1)

74 104,4 % – 106,9 %, In 115 103,5 % – 108,7 % ja Bi 209 104,7 % – 107,1), kuin PE-näytteitä mitatessa (Ge 74 100,2 % – 103,0 %, In 115 95,6 % – 101,7 % ja Bi 209 100,6 % – 102,5 %).

Tuloksista havaittiin mainitsemisen arvoisia trendejä arseenille, kromille ja tinalle. Arseenilla saannot olivat kaikilla näytteillä hieman yli 100 %. Muilla analyyteillä saantoja oli molemmin puolin kohdearvoa 100 %. Kun sisäiset standardit eivät olleet käytössä, saannot arseenille 300 mg/l ja 500 mg/l hiiltä sisältäneistä näytteistä olivat 105,6 % ja 106,6 %, vastaavasti. Hajonnat näissä arvoissa olivat lisäksi melko pieniä. Sisäisen standardin ollessa käytössä käyt-

täytyminen oli vähemmän korostunutta, ja saannot olivat 103,9 % ja 103,6 %, minkä lisäksi hajonta näytteelle PE500 oli suurempaa. Kromilla saannot kohosivat jokaisessa tapauksessa hiilipitoisuuden kasvaessa. Tämä havaittiin sekä käytettäessä sisäisiä standardeja että ilman niitä, ja sekä PE- että PP-analyyttipitoisuuksissa. Eroavuus oli korkeimmillaan 10,2 prosenttiyksikköä näytteiden PE90 ja PE500 välillä. Toisaalta, saannot alhaisemmissa hiilipitoisuuksissa olivat alle 100 %, ja kohosivat lähemmäs kohdearvoaan hiilipitoisuuden kasvaessa. Mielenkiintoista oli myös, että signaali ei enää voimistunut PP-pitoisuudessa siirryttäessä 300 mg/l:sta hiiltä 500 mg/l:aan, vaikka PE-pitoisuudessa näin tapahtui. Tinalla saannot olivat huomattavasti korkeampia käytettäessä suurempaa hiilipitoisuutta. 150 mg/l hiiltä sisältävä näyte sai kuitenkin tästä trendistä poikkeavia arvoja. Näytteellä PE500 tinan saanto oli 109,6 %, kun sisäisiä standardeja ei käytetty. Sisäisten standardien hyödyntäminen laski saantoa 107 %:iin. Toisaalta samalla näytteen PE90 saanto kohosi 101,9 %:sta 105,7 %:iin. Suhteelliset hajonnat olivat tinalla suuria (1,7 % – 5,7 %) varsinkin korkeammissa hiilipitoisuuksissa. Tinan tuloksia tulkittaessa tulee muistaa, että kontrollinäytteillä olleen häiriö, joka johti jopa 110 % saantoihin. Kadmiumilla ja antimoniolla saannot olivat noususuuntaisia kasvavan hiilipitoisuuden mukaan, kun sisäisiä standardeja ei hyödynnetty, mutta laskusuuntaisia niitä hyödynnettäessä. Tämä viittaa muutoksiin sumuttumissa hiilipitoisuuden kasvaessa. PE-näytteillä lyijyn ja sinkin saannot olivat tasaisia näytteiden välillä ja lähellä 100 %:a. PP-näytteillä lyijyn saannot eri näytteiden välillä olivat niin ikään tasaisia, mutta olivat systemaattisesti yli 100 % korkeimman arvon ollessa 105,1 % 500 mg/l hiiltä sisältävässä näytteessä. Huomion arvoista on myös se, että kontrollinäytteistä poiketen lyijyn saannot olivat lähellä kohdearvojaan tai yli sen myös, kun sisäisiä standardeja ei käytetty.

Tulosten perusteella hiilitaustasta aiheutuvaa signaalin voimistumista löydettiin kromille. Signaali voimistui kasvavan hiilitaustan funktiona samaan aikaan,



Kuva 22: Saantoprosentit eri määriä hiiltä sisältävistä PE-näytteistä ICP-MS:llä

kun muilla alkuaineilla, kuten sinkillä, voimistumista ei havaittu. Signaali voimistui myös käytettäessä sisäisiä standardeja, kun samaan aikaan kadmiumin vaste oli laskusuuntainen. Nämä seikat viittaavat voimistumisen viittaavan johonkin muuhun kuin muutokseen sumuttumistehokkuudessa. Ilmiö voitaisiin myös selittää jollakin isobaarisella häiriöllä. Tällöin jokin oksaalihapon mukana kulkeutunut epäpuhtaus voisi häiritä Cr 50:n piikkiä. Mayn ja Wiedmayerin kokoamassa taulukossa Cr 50:n todetuiksi polyatomisiksi häiriöiksi listataan $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$.⁶⁴ Toisaalta, kun kromin pitoisuus PP-näytteissä oli 0,4 mg/l, voimistumista ei enää havaittu hiilen pitoisuuden kasvaessa 300 mg/l:sta 500 mg/l:aan. Tämä viittaisi siihen, ettei ilmiö kuitenkaan aiheudu isobaarisesta häiriöstä. Sen sijaan itse kromin pitoisuudella vaikuttaisi olevan merkitystä voimistumisilmiöön.

Arseeni oli tarkastelluista alkuaineista se, jonka eniten oletettiin ilmentävän hiilen aiheuttamaa voimistumista, jos sitä ylipäätään havaittaisiin. Sisäisellä standardilla varaustetuilla kontrollinäytteillä saannot olivat erittäin lähellä 100 %:a. Sen sijaan näytteillä saannot olivat aina hieman yli 100 %. Samanlaista käyttäytymistä havaittiin myös aikaisemmin tehdyissä mittauksissa ICP-OES:llä. Silti, arseenin signaalien intensiteetit eivät ilmentäneet merkittävää voimistumista hiilipitoisuuden kasvaessa. On aina mahdollista, että jo niinkin pieni määrä kuin 90 mg/l hiiltä voisi voimistaa arseenin intensiteettiä havaitulla vajaalla kolmella prosenttiyksiköllä. Voi myös olla, että voimistuminen on jäänyt satunnaisvaihtelun alle, jolloin sitä ei havaittaisi. Varsinkin korkeammissa hiilipitoisuuksissa havaittiin suurempia suhteellisia standardipoikkeamia monelle analyyttille. Kirjallisuudessa raportoidut usean kymmenen prosentin voimistumiset olivan näissä mittauksessa kuitenkin poissaolevia.

Tinalla kontrollinäytteiden saannot olivat jopa 10 % liian korkeat käytettäessä sisäistä standardia. Tämä havaittiin kaikilla kolmella mitatulla isotoopilla, joten on epätodennäköistä, että kyseessä olisi isobaarinen häiriö. On myös epätodennäköistä, että molemmissa kontrollinäytteissä olisi tehty samankaltainen

systemaattinen virhe. Tulokset viittaavat enemmänkin kalibrointisuoran kulkevan mitattavan pisteen ali. Kalibroinnissa ei kuitenkaan havaittu mitään poikkeavaa. Laimeimmankin standardin herkkyys oli hyvällä tasolla, ja kalibrointiliuosten taulukkoarvoiksi saatiin 5,000 ppb; 24,954 ppb ja 49,857 ppb. Lisäksi tinan saannot olivat yli 100 % kaikilla muilla näytteillä paitsi PE150:llä. Kontrollinäytteiden vuoksi ei voida varmasti sanoa, aiheutuvatko kohdearvosta eroavat arvot hiilistausta vai jostakin muusta tekijästä. Silti, korkeammilla hiilipitoisuuksilla saatiin tinalle pääosin korkeampia saantoja, johon näyte PE150 oli kuitenkin poikkeus. Tämän lisäksi suhteelliset virheet tinan mittaauksissa olivat suurempia kuin millekkään muulle analyytillle, joten tuloksiin on syytä suhtautua varauksella.

12.6 Muiden näytteiden tarkastelu

Mittauksista määritetyt tulokset on esitetty taulukossa 20 rinnakkaisten näytteiden keskiarvona (PE: $t=2,78$ ja PP: $t=3,18$) 95 %:n luottamusrajoineen. Luottamusrajat ja tulokset on pyöritetty 15-yksikön säännöllä. Luottamusraja laskettiin seuraavalla kaavalla:

$$\mu = x \pm t \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right), \quad (8)$$

jossa x on keskiarvo, s on keskihajonta ja n on rinnakkaisten näytteiden lukumäärä. Yksikötön muuttuja t riippuu vaaditusta luottamusasteesta ja vapausasteesta ($n-1$). Tulosten pohjana on viisi rinnakkaisnäytettä. Mittaustulosten perusteella yksi PE-näytteistä oli selkeä outlier kromin, kadmiumin, rikin ja sinkin osalta, joten kyseinen rinnakkaisnäyte on jätetty tarkastelun ulkopuolelle. Jätettäessä yksi näytteistä tarkastelun ulkopuolelle esimerkiksi sinkin standardipoikkeama laski kymmenesosaan siitä arvosta, joka saatiin käsittelemällä kaikki viisi näytettä. Rikillä standardipoikkeama putosi kolmasosaan ja kromilla puoleen. Tällöin $n(\text{PE}) = 4$ ja $n(\text{PVC}) = 5$. Havainto- (LOD) ja

määrittämissuorat (LOQ) on laskettu seuraavilla kaavoilla:

$$\text{LOD} = \frac{3s_b}{b}, \quad (9)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10s_b}{b}, \quad (10)$$

joissa s_b on kalibroinnin korrelaatio-suoran leikkauspisteen virhe ja b on saman korrelaatio-suoran kulmakerroin.

Taulukko 20: Korkki- ja putkinäytteistä määritetyt alkuainepitoisuudet

Alkuaine	pitoisuus (mg/kg)				
	PE-korkki	PVC-putki	LOD	LOQ	r
As	< LOD	< LOD	1,3	4,3	0,99909
Cd	< LOD	< LOD	3,0	9,9	0,99976
Cr	7 ± 2	< LOD	1,6	5,4	0,99998
Pb	10 ± 20	< LOD	2,9	9,6	0,99998
Sb	< LOD	< LOD	1,8	6,1	0,99991
Sn	< LOD	< LOD	0,4	1,4	0,99999
S	66 ± 7	100 ± 30	18,1	60,4	0,99991
Zn	< LOD	< LOD	9,6	32,0	0,99998

Arseenilla ja kadmiumilla kalibrointien korrelaatiokertoimet olivat heikompia kuin muilla analyyteillä. Arseenilla tämä johtuu osaltaan siitä, että kalibroinnissa käytettiin hyvin pieniä pitoisuuksia arseenin ollessa muutenkin vaikeasti määritettävä. Korkki- ja putkinäytteet osoittautuivat hankaliksi tutkia, sillä selvästikään näytteet eivät olleet hajonneet tasaisesti. Rinnakkaisten näytteiden näytteiden välillä oli etenkin rikin, kromin ja lyijyn osalta paljon hajontaa, PE-näytteissä enemmän kuin PVC-näytteissä. Esimerkiksi lyijylle saatiin PE-näytteistä seuraavat rinnakkaiset tulokset: 25,0 mg/kg; 4,5 mg/kg; 2,6 mg/kg; 2,4 mg/kg; 16,3 mg/kg. On hyvin selvää, etteivät näytteet ole hajonneet yhdenvertaisesti. Suuret eroavuudet rinnakkaisten näytteiden välillä johtavat suuriin hajontoihin ja tekevät tuloksista vähintäänkin kyseenalaisia. Tällöin esimerkiksi PE-korkkien lyijylle saatiin pitoisuudeksi 10 ± 20 mg/kg, jossa hajonta on

itse keskiarvoa suurempaa, vaikka pitoisuus ylittäisikin ainoastaan kalibroinnista riippuvan määritysrajan 9,6 mg/kg.

Tarkastelluista alkuaineista PE-korkkien kromi-, lyijy- ja rikkipitoisuudet kohosivat yli määritysrajan. Havaitut kromi, lyijy ja rikkipitoisuudet olivat hyvin pieniä ja likimain kymmenesosan referenssimateriaalien vastaavista pitoisuuksista. Näiden pitoisuuksien ei oletetakaan olevan suoraan verrattavissa, sillä referenssimateriaali ERM-EC681k on leimattu ”high level element content”, joten sertifioitujen alkuaineiden pitoisuudet ovat tarkoituksella suuria. Vastaavaa materiaalia on saatavilla myös leimalla ”low level element content”. Käytetty menetelmä oltiin havaittu hyväksi PE-matriisille jo aiemmin. Kirkkaiden liuosten osalta voitane olettaa, että tarkastellut alkuaineet on saatu liuotettua. Toisaalta yksi poikkeava rinnakkaisnäyte ja suuret hajonnat kaikkien rinnakkaisten näytteiden välillä herättävät epäilyksiä myös tällä saralla. Sentrifuugiputkien korkkien osalta alhaiset metallipitoisuudet ovat hyvä asia. Näytteen valinnan takana oli kiinnostus siitä, millainen liukeneminen päivitään käytettävistä putkista on mahdollista. Mitä alhaisempi materiaalin metallipitoisuus on, sitä vähemmän ja epätodennäköisempää on, että sitä liukenee säilytettävään nestefaasiin.

PVC-näytteistä onnistuttiin havaitsemaan ainoastaan rikkiä, joskin rikkipitoisuus oli korkeampi kuin PE-korkeissa. Tämä ei sinänsä yllätä, sillä näyteliuokset sisälsivät vielä mittauksen yhteydessä saostumia, ja tarkasteltavien alkuaineiden joukko oli melko suppea. Lehtimäen ja Väisäsen aikaisemmin julkaisemassa tutkimuksessa käytettiin vertailumateriaalina PVC-NMIJ 8132a:tä, jolle on sertifioitu seuraavat arvot Cd $95,62 \pm 1,39$ mg/kg, Cr $949,0 \pm 9,7$ mg/kg ja Pb $965,5 \pm 6,6$ mg/kg.²³ Vertailumateriaalin alkuainepitoisuudet ovat korkeita, mikä ilmenee niin ikään ”high level element content” leimasta. Jäljelle jäänyt saostuma sisältää todennäköisesti klooria, happea ja hiiltä, kuten aikaisemmin on tutkittu.²³ Hiilen läsnäolo kiinteässä faasissa on osaselitteenä siihen, miksi PVC-materiaalista havaittiin pienempiä hiilipitoisuuksia hajotuksen jälkeen.

Toisaalta, samassa tutkimuksessa on käynyt ilmi, että vaikka autoklaavihajotus ei ollut PVC-materiaalille täydellistä, kadmiumista, kromista ja lyijystä onnistuttiin määrittämään 90 %. Tämän perusteella voitane olettaa, ettei PVC-putki sisällä huomattavia määriä kyseisiä alkuaineita. On kuitenkin mahdollista, että hajotuksesta jäänyt saostuma sisältää muovissa lisäaineena käytettyjä vaikeasti liuotettavia metalleja.

Semikvantitatiivisen mittauksen mukaan molemmat materiaalit sisältävät runsaasti kalsiumia (PE 1700 mg/kg, PVC 650 mg/kg), luultavimmin täyteaineena. PVC-putki sisälsi myös huomattavan määrän magnesiumia pitoisuuden ollessa 400 mg/kg. PE-korkeissa magnesiumipitoisuus jäi alle sataan milligrammaan kilossa. Natrium ja kaliumpitoisuudet molemmille näytteille olivat myös alle 100 mg/kg. Muiden metallien osalta mainittavia pitoisuuksia havaittiin alumiinille (PE 30 mg/kg, PVC 100 mg/kg), kuparille (PE 150 mg/kg) ja myös boorille (PE 30 mg/kg, PVC 20 mg/kg). Kalsiumin korkeasta laskennallisesta arvosta kiinteässä näytteessä huolimatta, PE-liuoksessa oli kalsiumia alle 7 mg/l. Arvot olivat huomattavasti alle pitoisuuksien, joita käytettiin EIE-taustan tarkastelussa. Täten helposti ionisoituvien alkuaineiden taustan vaikutus näiden näytteiden analysointiin voidaan melko huoletta sulkea pois.

Tutkimuksessa olisi ollut paljon parantamisen varaa. PVC-näytteiden täydellisen liuottamisen vaikeus oli tiedossa,²³ ja materiaalia olisi pitänyt alusta alkaen käsitellä sille soveltuvalla menetelmällä. Työn suorituksessa tapahtui kuitenkin kommunikaatiovirhe, sillä putkimateriaalin oletettiin olevan polypropyleeniä, jolle hajotusmenetelmän jo osoitettiin toimivan. Putken todellinen materiaali selvisi vasta hajotuksia seuranneissa tarkasteluissa. Ei voida myöskään olettaa PE- ja PP-materiaaleille hyväksi todetun menetelmän toimivan tälle muovityypille. Tämän lisäksi on syytä muistaa, että tinan määrittäminen tällä menetelmällä ei onnistunut vertailumateriaaleistakaan, joilla saannot jäivät 65 %:iin. Myös arseenin saannot olivat tällöin lähes viidenneksen liian alhaisia.

Autoklaavihajotukset eivät joistain syystä toteutuneet rinnakkaisnäytteille ta-

saaisesti. Yksi PE-näytteistä tuli jättää pois muodostuneen saostuman ja poikkeavien arvojen vuoksi. Havaitut arvot kromille ja lyijylle olivat hyvin pieniä, ja rikillekin vain välillä 66 mg/kg – 100 mg/kg. Loput analyyteistä olivat alle määrittämissä rajoissa. Alhaisempiin pitoisuuksiin olisi voitu päästä mittaamalla näytteet ICP-MS:llä. Toisaalta tällöin näytteitä oli täytynyt laimentaa lisää, vähintään kymmenkertaisiksi. Jäännöshiilen osalta tämä tarkoittaisi hyvin pieniä määriä hiiltä lopullisissa mitattavissa liuoksissa (PE 22 ± 9 mg/l, PVC $7 \pm 0,5$ mg/l), joka ei kirjallisuuteen ja aikaisempiin mittauksiin perustuen varmastikaan riitä aiheuttamaan matriisivaikutusta.

Tavallisissa mittauksissa taustan vaikutus analyysin signaaliin pyritään minimoimaan. Näissä mittauksissa tausta luotiin näytteisiin tarkoituksellisesti, mikä toi mittauksiin tavanomaiset haasteensa. Mittaussarjat eivät useassakaan tapauksessa olleet täydellisiä, vaan liuosten joukosta löytyi monesti yksi epäilystä trendistä poikkeava näyte. On lisäksi tulkinnanvaraista, voiko esimerkiksi kymmen prosenttiyksikön sisällä tapahtuvaa vaihtelua pitää trendinä, kun hajonnat on otettava huomioon. Vakuuttavuuden parantamiseksi mittauksia olisi voinut toistaa useampia kertoja, ja hyödyntää enemmän laadunvalvontanäytteitä. Monessa yhteydessä tulokset taulukkomuodoissa olivat vaikeasti tulkittavia, minkä vuoksi hyödynnettiin myös kuvaajien käyttöä. Mittausten tulokset olivat kuitenkin rakenteeltaan sellaisia, että ne olisivat varmasti hyötyneet syvällisemmästä tilastollisesta käsittelystä. Tällöin perustelujen taakse olisi saatu tilastollista näyttöä siitä, onko hiilipitoisuudella vaikutusta havaittuihin intensiteetteihin, vai ei. Tilastolliset menetelmät jäivät kuitenkin aikataulun puitteissa pois. Projektin alkuperäisenä päämääränä oli vertailla induktiokelalla ja Flat-Plate -tekniikalla tuotettuja plasmajoja ja sitä, esiintyykö toisella enemmän hiilen matriisivaikutusta kuin toisella. Työn tekijästä riippumattomista syistä tätä osiota ei kuitenkaan pystytty suorittamaan. Siksi hiilistausten näytteiden tarkastelu mahdollisuuksien puitteissa induktiokelalla tuotetulla plasmalla olisi soveltuva tutkimuksen kohde projektin jatkamiseksi.

13 Yhteenveto

Projektissa tarkasteltiin hiilitaustan sisältäviä näytteitä sekä ICP-OES:llä että ICP-MS:llä. ICP-OES:n mittaolosuhteiden optimointi suoritettiin tarkastelemalla Mg II / Mg I -suhdetta plasman eri tehoilla, sumutinkaasun virtausnopeuksilla sekä erilaisissa hiilitaustoissa. Aksiaalisesi mitattaessa paras suhde saatiin aina käyttämällä 1500 W tehoa ja 0,6 l/min virtausnopeutta, jolloin päästiin Mg II / Mg I -arvoon 11. Suhde ei juurikaan muuttunut vaihdeltaessa hiilitaustan pitoisuutta välillä 900 mg/l – 5000 mg/l.

ICP-OES:lle valmistellun metodin soveltuvuutta ja tarkkuutta muovinäytteiden analytiikkaan arvioitiin analysoimalla kahta erilaista referenssimateriaalia kaksi kertaa. Muovirakeiden liuottamiseen käytettiin pienisautoklaavia, 5 ml:aa typpihappoa sekä 130 °C lämmitystä (18-22 tuntia). Käytetyllä metodilla kadmium, lyijy, antimoni, sinkki ja rikki onnistuttiin määrittämään erinomaisella tarkkuudella. Arseenilla saannot jäivät molemmilla kerroilla noin 83 %:iin, minkä arveltiin johtuvan haihtumisesta pommien purkamisen aikana. Kadmiumin ja kromin saannot vaihtelivat polyetyleni- ja polypropyleenimateriaalien välillä, mikä aiheutui eriävistä liukoisuudesta ja kyseisen analyytin alkuperästä. Käytetty hajotusmenetelmä ei ollut soveltuva tinaa määrittämiseen, jolla saannot olivat vain noin 65 %.

Hiilen vaikutusta As, Cd, Cr, Pb, S, Sb, Sn ja Zn signaaleihin tarkasteltiin valmistamalla erilaisia hiilipitoisuuksia sisältäneitä synteettisiä näytteitä ja mittaamalla ne ICP-OES:llä ja ICP-MS:llä. ICP-OES-mittaukset suoritettiin käyttämällä kahta erilaista mittaolosuhteyhdistelmää ja sekä hyödyntämällä sisäistä standardia että ilman sitä. Ei-robusteissa olosuhteissa mittaaminen onnistui vähintään yhtä hyvin, ja joissakin tapauksissa jopa paremmin kuin robusteissa. Korkeamman hiilitaustan käyttäminen ICP-OES:llä ei pääosin vaikuttanut analyyttien signaaleihin, tai vaikutus oli heikosti alentava. Huomattavin vaikutus hiilitaustalla oli tinaan, jolla saannot putosivat 80 %:iin käy-

tettäessä 5000 mg/l hiilitaustaa. Sisäisen standardin käyttäminen pienensi eri hiilitaustan omaavien näytteiden saantojen erotusta, mikä viestii vähintäänkin havaittavista muutoksista sumuttumisessa näytteiden välillä. ICP-MS:llä havaittiin kromin signaalin voimistumista käyttäessä korkeampia hiilipitoisuuksia. Saanto oli korkeimmillaan kuitenkin vain 108,4 %, ja aleni hyödynnettäessä sisäisiä standardeja. Näin korkeita saantoja ei myöskään havaittu mitattaessa korkeampia kromipitoisuuksia. Tinalla saannot olivat hieman kohdearvoja korkeampia sekä näytteillä että kontrolliliuoksilla.

Helposti ionisoituvien alkuaineiden ja hiilen yhteisvaikutusta ICP-OES:llä arvioitiin valmistamalla molempia taustoja sisältäviä näytteitä. Optimaaliset mittaolosuhteet olivat näille näytteille samat kuin ainoastaan hiilitaustan sisältäville näytteille. Väkevimmänkin taustan (5000 mg/l hiiltä ja 200 mg/l Na, K, Mg) omaavalla näytteellä Mg II / Mg I -suhde optimaalisissa olosuhteissa ja aksiaalisesti mitattaessa oli yli 9. Yleinen trendi analyyteillä oli, EIE-taustan yhteydessä saannot laskivat hieman siirryttäessä korkeampaan hiilipitoisuuteen. Arseenilla saannot olivat aina yli 100 %. Kromilla saannot olivat alemmissa hiilipitoisuuksissa alle kohdearvon, mutta kohosivat käytettäessä korkeampaa hiilipitoisuutta. Tinalla EIE- ja 5000 mg/l hiilitaustan yhteisvaikutus johti emission romahtamiseen (50 %). Aihetta tutkittiin vielä pitämällä hiilitausta vakiona ja vaihtelemalla EIE-taustan vahvuutta. Arseenin saannot olivat näissä näytteissä aikaisempia korkeammat (114 % – 153 %). Useimmilla analyyteillä EIE-taustan kasvattaminen vaikutti signaaliin pienissä määrin alentavasti. Sinkillä ja lyijyllä tämä oli korostuneinta, sillä erot laimeimman ja väkevimmän näytteen välillä olivat likimain 15 ja 7 prosenttiyksikköä sinkille ja lyijylle, vastaavasti. Tinalla saannot olivat alhaisia (90 %), mutta lähestyivät kohdearvoaan korkeammissa EIE-pitoisuuksissa.

Kehitettyjä metodeja sovellettiin kahden jauhetun muovinäytteen analysointiin. Käytetyllä autoklaavihajotuksella PE-korkit saatiin hajotettua neljässä rinnakkaisnäytteessä viidestä. PVC-putkelle hajotus ei ollut täydellistä, vaan

kaikki rinnakkaisnäytteet sisälsivät värittömän saostuman. PE-korkeista havaittiin pieniä määriä (7 mg/kg – 10 mg/kg) kromia ja lyijyä. Lisäksi sekä PE-että PVC-materiaalista onnistuttiin määrittämään rikkipitoisuudet 66 mg/kg ja 100 mg/kg, molemmille muovityypeille vastaavasti. Muita analyyttejä ei onnistuttu havaitsemaan niiden pitoisuuksien jäätyä alle havaintorajan.

Puhuttaessa hiilen taustavaikutuksista mielenkiinto on yleensä signaaleja voimistavissa ilmiöissä. Subjektiiivisesti tämä on siksi, koska taustavaikutuksena signaaleja heikentävistä tekijöistä on jo paljon tietoa, minkä lisäksi signaalien voimistuminen on vaikeammin selitettävissä. Näissä mittauksissa havaittiin saantoja sekä yli että alle kohdearvon, mutta näyttöä hiilen voimistavista taustavaikutuksista ei löydetty. Projektia olisi vielä voinut laajentaa sisällyttämällä tulosten tarkasteluun tilastollisia menetelmiä. Eri tekniikalla tuotettavien plasmojen tarkastelu jäi aikarajojen puitteissa toteuttamatta. Näiden seikkojen lisäksi toinen tunnetuimmista hiilen taustavaikutuksista ilmentävistä alkuaineista: seleeni, jäi ilman tarkastelua sen puuttuessa käytetyistä vertailumateriaaleista. Näiden osioiden tutkiminen voisi mahdollisuuksien mukaan olla soveltuvaa jatkoa tälle projektille.

Kirjallisuusviitteet

1. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry: a practical guide*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
2. J. R. Dean, *Practical inductively coupled plasma spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, **2005**.
3. A. Krushevskaja, R. M. Barnes, C. J. Amarasiriwardena, H. Foner ja L. Martines, Determination of the residual carbon content by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after decomposition of biological samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7(6), 845–850.
4. S. S. Q. Hee ja J. R. Boyle, Simultaneous multielemental analysis of some environmental and biological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **1988**, 60(10), 1033–1042.
5. Z. Mester ja R. E. Sturgeon, *Sample preparation for trace element analysis*, osa 41, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
6. D. C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman Co Ltd, New York, 8. painos, **2010**.
7. I. O. for Standardization, Soil quality – extraction of trace elements soluble in aqua regia, http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=19418 (31.12.2016), **1995**.
8. A. Väisänen, R. Suontamo, J. Silvonen ja 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.
9. A. Krushevskaja, R. M. Barnes, C. J. Amarasiriwardena, H. Foner ja L. Martines, Comparison of sample decomposition procedures for the de-

- termination of zinc in milk by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7(6), 851–858.
10. L. Costa, F. Silva, S. Gouveia, A. Nogueira ja J. Nóbrega, Focused microwave-assisted acid digestion of oils: an evaluation of the residual carbon content, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2001**, 56(10), 1981–1985.
 11. K. Jankowski, A. Jerzak, A. Sernicka-Poluchowicz ja L. Synoradzki, Multielement determination of major elements in polymer additives by microwave induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 440(2), 215–221.
 12. J. Pereira, C. Knorr, L. Pereira, D. Moraes, J. Paniz, E. Flores ja G. Knapp, Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion and trace elements determination by ICP-MS and ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26(9), 1849–1857.
 13. H. Sakurai, J. Noro, A. Kawase, M. Fujinami ja K. Oguma, Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use, *Anal. Sci.*, **2006**, 22(2), 225–228.
 14. S. T. Gouveia, F. V. Silva, L. M. Costa, A. R. A. Nogueira ja J. A. Nóbrega, Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 445(2), 269–275.
 15. K. S. Suslick, *Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects*, VCH Publishers, Weinheim, **1988**.
 16. S. Chemat, A. Lagha, H. A. Amar ja F. Chemat, Ultrasound assisted microwave digestion, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, 11(1), 5–8.
 17. S. Chemat, A. Lagha, H. AitAmar, P. V. Bartels ja F. Chemat, Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds, *Flavour Fragrance J.*, **2004**, 19(3), 188–195.

18. A. Filgueiras, J. Capelo, I. Lavilla ja C. Bendicho, Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **2000**, *53*(2), 433–441.
19. E. Jackwerth ja S. Gomiscek, General aspects of trace analytical methods-VI. acid pressure decomposition in trace element analysis, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*(4), 479–489.
20. H. Matusiewicz, Development of a high pressure/temperature focused microwave heated teflon bomb for sample preparation, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*(5), 751–755.
21. T. Wondimu ja W. Goessler, Comparison of closed-pressurized and open-refluxed vessel digestion systems for trace elements in the residual fuel oil reference material (SRM 1634c), *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2000**, *14*(2), 99–113.
22. H.-J. Cho ja S.-W. Myung, Determination of cadmium, chromium and lead in polymers by ICP-OES using a high pressure asher (HPA), *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2011**, *32*(2), 489–497.
23. E. Lehtimäki ja A. Väisänen, Determination of metal concentrations in certified plastic reference materials after small-size autoclave and microwave-assisted digestion followed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2017**, *127*, 64–69.
24. P. Atkins ja J. De Paula, *Atkins' physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 10. painos, **2006**.
25. PerkinElmerTM, Syngistix for ICP software, Wavelength table, **2017**.
26. A. Kramida, Yu. Ralchenko ja J. R. ja NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), <http://physics.nist.gov/asd> (7.1.2017). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., **2015**.

27. P. Allain, L. Jaunault, Y. Mauraš, J. M. Mermet ja T. Delaporte, Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*(14), 1497–1498.
28. H. Wiltšche, M. Winkler ja P. Tirk, Matrix effects of carbon and bromine in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, *30*(10), 2223–2234.
29. C. Boss ja K. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin-Elmer, Perkin Elmer Norwalk, 3. painos, **2004**.
30. G. M. Hidy ja J. R. Brock, *The Dynamics of Aerocolloidal Systems: International Reviews in Aerosol Physics and Chemistry*, osa 1, Elsevier, Oxford, **2016**.
31. J. Mora, V. Hernandis ja A. Canals, Influence of solvent physical properties on drop size distribution, transport and sensitivity in flame atomic absorption spectrometry with pneumatic nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1991**, *6*(7), 573–579.
32. J. L. Todolí ja J. M. Mermet, Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2006**, *61*(3), 239–283.
33. J. L. Todolí ja J. M. Mermet, Elemental analysis of liquid microsamples through inductively coupled plasma spectrochemistry, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2005**, *24*(2), 107–116.
34. J.-L. Todolí ja J.-M. Mermet, Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, *54*(6), 895–929.

35. R. Houk, Mass spectrometry of inductively coupled plasmas, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*(1), 97A–105A.
36. PerkinElmerTM, Optima 8x00 series ICP-OES flat plate plasma system, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH_Optima8x00FlatPlatePlasmaSys.pdf (8.1.2017), **2012**.
37. R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*, CRC press, Boca Raton, 3. painos, **2013**.
38. J. Smith, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 3. painos, **2011**.
39. J. Mermet, Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *250*, 85–94.
40. S. Tanner ja J. Holland, *Plasma Source Mass Spectrometry: The New Millennium*, Special Publications, Royal Society of Chemistry, Gateshead, **2007**.
41. J.-L. Todoli ja J.-M. Mermet, *Liquid sample introduction in ICP spectrometry: A practical guide*, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
42. PerkinElmerTM, Optima 8x00 series, http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BR0_Optima-8x00-Family.pdf (9.1.2017), **2014**.
43. M. Kovačević ja W. Goessler, Direct introduction of volatile carbon compounds into the spray chamber of an inductively coupled plasma mass spectrometer: Sensitivity enhancement for selenium, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2005**, *60*(9–10), 1357 – 1362.
44. E. De Hoffmann ja V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 3. painos, **2007**.

45. P. W. Boumans, *Theory of spectrochemical excitation*, Springer Science & Business Media, Lontoo, **2012**.
46. G. Grindlay, J. Mora, M. de Loos-Vollebregt ja F. Vanhaecke, A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **2013**, *86*, 42 – 49.
47. Z. Hu, S. Hu, S. Gao, Y. Liu ja S. Lin, Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2004**, *59(9)*, 1463–1470.
48. P. Kralj ja M. Veber, Investigations into nonspectroscopic effects of organic compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Acta Chim. Slov.*, **2003**, *50(4)*, 633–644.
49. F. Vanhaecke, R. Dams ja C. Vandecasteele, ‘zone model’ as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1993**, *8(3)*, 433–438.
50. J. Machat, V. Otruba ja V. Kanicky, Spectral and non-spectral interferences in the determination of selenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2002**, *17*, 1096–1102.
51. G. Grindlay, L. Gras, J. Mora ja M. T. de Loos-Vollebregt, Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2008**, *63(2)*, 234–243.
52. G. L. Long ja J. S. Bolton, The effect of propane on atomic spectrometric signals in the inductively coupled argon plasma, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1987**, *42(4)*, 581–589.

53. A. S. Al-Ammar, E. Reitznerová ja R. M. Barnes, Feasibility of using beryllium as internal reference to reduce non-spectroscopic carbon species matrix effect in the inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) determination of boron in biological samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, *54*(13), 1813–1820.
54. F. R. Abou-Shakra, M. P. Rayman, N. I. Ward, V. Hotton ja G. Bastian, Enzymatic digestion for the determination of trace elements in blood serum by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, *12*(4), 429–433.
55. A. D. McNaught ja A. Wilkinson, *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2. painos, **1997**.
56. A. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2. painos, **1992**.
57. P. B. Farnsworth, A. Woolley, N. Omenetto ja O. Matveev, Experimental studies of charge transfer reactions between argon and the third row metals calcium through copper in the inductively coupled plasma, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, *54*(14), 2143–2155.
58. A. Goldwasser ja J. Mermet, Contribution of the charge-transfer process to the excitation mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1986**, *41*(7), 725–739.
59. B. Gammelgaard ja O. Jøns, Determination of selenium in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry: interferences and optimization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, *14*(5), 867–874.
60. E. Warburton ja H. Goenaga-Infante, Methane mixed plasma—improved sensitivity of inductively coupled plasma mass spectrometry detection for

selenium speciation analysis of wheat-based food, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2007**, *22*(4), 370–376.

61. J. Goossens, F. Vanhaecke, L. Moens ja R. Dams, Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *280*(1), 137–143.
62. A. S. Al-Ammar, R. K. Gupta ja R. M. Barnes, Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry by common analyte internal standardization, *Spectrochim. Acta, Part B*, **1999**, *54*(13), 1849–1860.
63. M. Ohata ja A. Hioki, Development of PVC and PP resin pellet certified reference materials for heavy metal analysis with respect to the RoHS directive, *Anal. Sci.*, **2013**, *29*(2), 239–246.
64. T. W. May ja R. H. Wiedmeyer, A table of polyatomic interferences in ICP-MS, *At. Spectrosc.*, **1998**, *19*, 150–155.

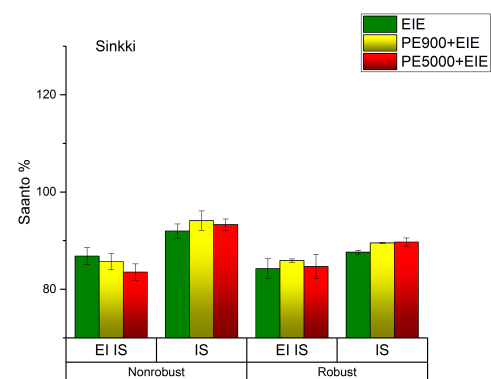
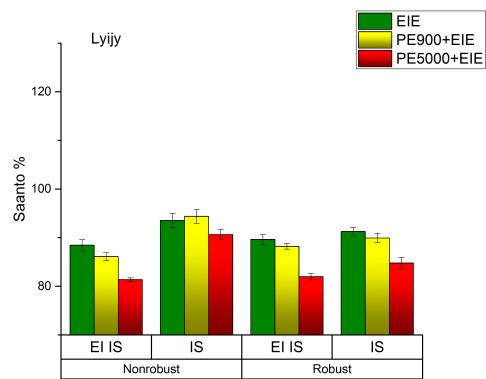
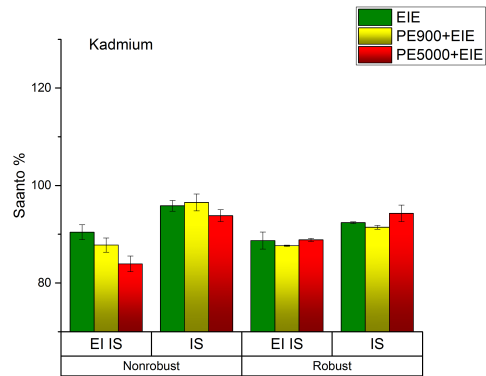
Liitteet

Liite 1: Kadmiumin, lyijyn ja sinkin saantoprosentit hiiltä ja 200 mg/l helposti ionisoituvia alkuaineita sisältävistä näytteistä.

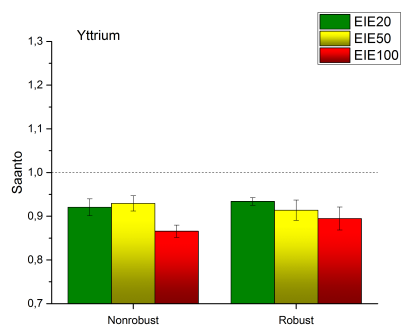
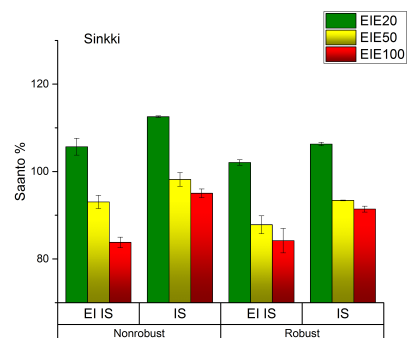
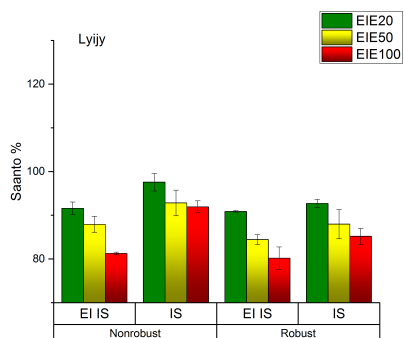
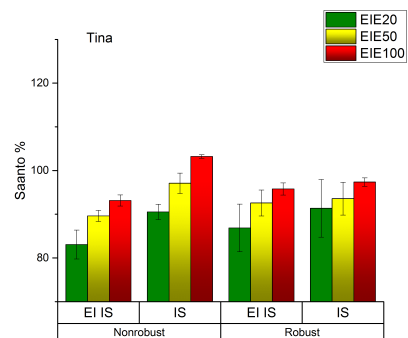
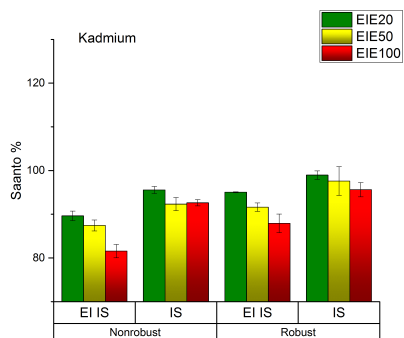
Liite 2: Kadmiumin, tinan, lyijyn ja sinkin saantoprosentit 5000 mg/l hiiltä ja eri määriä helposti ionisoituvia alkuaineita sisältävistä näytteistä sekä sisäisen standardin saannot.

Liite 3: Kadmiumin, kromin ja lyijyn saantoprosentit PP-näytteistä ICP-MS:llä.

Liite 1



Liite 2



Liite 3

