

Mikroaaltoavusteisen hajotuksen hyödyntäminen metalliteollisuuden ympäristöanalytiikassa

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvien luonnonvarojen ja elinympäristön kemian opintosuunta

28.3.2018

Emmi Heikkilä

Tiivistelmä

Tässä Pro gradu -tutkielmassa selvitettiin mikroaltoaavusteisen suljetun märkäpolton soveltuvuutta metalliteollisuuden ympäristönäytteiden metallianalytiikkaan. Tavoitteena oli saattaa Boliden Harjavalta Oy:n ympäristönäytteiden hajotus ja metallianalyysit vastaamaan aiempaa paremmin Suomen standardisoimisliiton standardeja (*SFS-EN ISO 15587-1* ja *SFS-EN 13657*). Mikroaltoaavusteinen kuningasvesihajotus kehitettiin ja osittain validoitiin analysoiduille vesi-, sakka-, kuona- ja lietenäytteille. Vesinäytteiden hajotusta verrattiin tähän asti laboratorioissa käytettyyn klassiseen avoastiassa tehtävään happohajotukseen. Kiinteiden näytteiden tuloksia verrattiin XRF-laitteistolla saatuihin tuloksiin. Vertailua tehtiin myös akkreditoituissa laboratorioissa saatuihin tuloksiin. Lisäksi käytettävissä oli pätevyyskokenäytteitä, joille tehtiin uuden menetelmän mukainen käsittely, minkä jälkeen tuloksia verrattiin vertailuarvoihin. Näytteiden metallipitoisuudet mitattiin induktiivisesti kytketyllä optisella plasmaemissiolaitteistolla (ICP-OES). Tulosten tarkasteluun ja vertailuun käytettiin tilastollisia menetelmiä.

Lisäksi työssä tutkittiin, saavutetaanko suljetulla mikroaltoaajotuksella muita merkittäviä etuja avoimeen hajotukseen nähden. Eduiksi laskettiin alhaisemmat määritysrajat toiseen hajotusmenetelmään nähden, hajotusnopeus, työturvallisuus sekä mikroaltoaajotuksen sujuvuus ja helppous analysoiduille näytteille. Näiden lisäksi taloudellisuus ja ympäristön kuormituksen väheneminen, pienempien reagenssimäärien myötä, otettiin huomioon. Kirjallisessa osassa käsiteltiin muun muassa analysoitujen näytetyyppien ominaisuuksia, mikroaltoaajotuksen ja ICP-OES-laitteiston periaatteita sekä menetelmävalidointia, joista saatuja tietoja sovellettiin kokeellisessa osassa.

Mikroaltoaavusteinen kuningasvesihajotus osoittautui hyvin käyttökelpoiseksi ja toimivaksi menetelmäksi ympäristönäytteiden hajotuksessa. Mikroaltoaajotuksella saadut tulokset olivat toistettavia ja yhteneväisiä vertailutulosten kanssa. Saantokokeet osoittivat, että analyyttejä ei menetetty käsittelyn aikana. Laboratorioissa käytetyn vesinäytteiden hajotusmenetelmän todettiin sen sijaan systemaattisesti antavan pienempiä tuloksia kuin mikroaltoaajotusmenetelmän, joten avoimesta happohajotuksesta luopumista tai sen muuttamista alettiin suunnitella. Tutkielman pohjalta laadittiin työohjeet, jotka otettiin Boliden Harjavallan laboratorioissa käyttöön useiden ympäristönäytteiden hajotuksessa.

Esipuhe

Tämän työn tilaaja oli Boliden Harjavalta Oy, jonka lahjoituksen myötä sain stipendin Satakunnan korkean teknologian säätiöltä. Säätiö tukee teknillistaloudellista ja luonnontieteellistä tutkimusta ja tuotekehitystä Satakunnan alueella.

Tutkielman kokeellinen osa tehtiin Boliden Harjavalta Oy:n analyttisessä laboratoriossa syksyllä 2017. Kirjallista osaa tehtiin kokeellisen osan lomassa ja kokonaisuudessaan työ saatiin valmiiksi Jyväskylässä alkuvuoden 2018 aikana. Työn ohjaajana toimi Boliden Harjavalta Oy:n analyttisen laboratorion päällikkö, FM Miia Anttila. Työtä ohjasi myös tutkimustarpeen esittänyt FM, kemisti Tea Niemistö, joka vastaa Boliden Harjavallan ympäristöanalyyseistä. Yliopiston puolesta työtä valvoi epäorgaanisen ja analyttisen kemian dosentti ja yliopistonlehtori, FT Ari Väisänen.

Tutkielman kirjallisuudeksi etsittiin muun muassa näytteiden esikäsittelymenetelmiin, vesianalyysiin sekä ympäristö- ja metallianalytiikkaan liittyviä artikkeleita, standardeja, kirjoja ja opinnäytetöitä. Kirjallisuushaussa käytettiin hyväksi Google Scholar -hakupalvelua. Lähteinä käytettävät kirjat etsittiin Jyväskylän yliopiston kirjastosta, Jyväskylän kaupunginkirjastosta ja Harjavallan kaupunginkirjastosta. Hakusanoina käytettiin muun muassa seuraavia tutkielman aiheeseen liittyviä termejä: *sample digestion methods*, *microwave digestion*, *microwave dissolution*, *water sample*, *sludge*. Osa kirjoista ja lehtisistä lainattiin Tea Niemistöltä ja Ari Väisäseltä.

Haluan esittää suuret kiitokseni Boliden Harjavalta Oy:lle ja työn ohjaajalle, laboratorion päällikölle Miia Anttilalle tästä upeasta mahdollisuudesta tehdä opinnäytetyö teollisuuden parissa. Olen kiitollinen ja arvostan kokemaani. Suuret kiitokset kuuluvat myös Tea Niemistölle ja Ari Väisäselle. Sain jakaa työhuoneen Tea Niemistön kanssa Harjavallassa oleskeluni aikana, jossa puheenaiheina pyörineet ympäristöanalytiikka ja niin monella tapaa kompleksiset ympäristöasiat lisäsivät mielenkiintoani aihepiiriä kohtaan. Haluan myös kiittää koko Boliden Harjavalta Oy:n laboratorion mukavaa ja pätevää henkilökuntaa, jotka opettivat minulle paljon jo edeltävänä kesänä ennen tämän opinnäytetyöjakson alkamista.

Jyväskylässä maaliskuussa 2018

Emmi Heikkilä

Sisällys

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällys.....	iii
Käytetyt lyhenteet.....	vii
KIRJALLINEN OSA.....	1
1 Johdanto.....	2
2 Boliden Harjavalta Oy.....	4
3 Ympäristönäytteet metalliteollisuuden alueilla.....	8
3.1 Vesinäytteet.....	10
3.2 Jätteet.....	12
3.2.1 Sakat.....	13
3.2.2 Kuonat.....	15
3.2.3 Lietteet.....	16
3.3 Ympäristöön ja ympäristönäytteisiin liittyvä lainsäädäntö ja viranomaispäätökset.....	16
4 Kansalliset ja kansainväliset sekä ympäristöanalytiikkaan sovellettavat standardit... 	17
5 Analyysiprosessi.....	21
6 Näytteenotto.....	22
7 Näytteen valmistus ja esikäsittely.....	24
7.1 Näytteiden hajotus.....	27
7.1.1 Märkäpolttomenetelmät.....	27
7.1.2 Kuivapolttomenetelmät.....	29
7.1.3 Sulatteet.....	30
7.2 Kontaminaatio ja epävarmuus.....	30
8 Mikroaaltohajotus.....	34
8.1 Periaate.....	36
8.2 Laitteisto.....	40
8.2.1 Suljetun mikroaaltohajotuksen ominaisuudet ja haasteet.....	43

8.3 Työssä käytössä oleva mikroaaltouuni.....	46
9 ICP-OES.....	50
9.1 Periaate	51
9.2 Ominaisuuksia.....	52
9.3 Laitteisto.....	53
9.3.1 Plasma	54
9.3.2 Näytteensyöttö.....	57
9.3.3 Spektrometri ja detektori	60
9.3.4 Tietokoneohjelma.....	61
9.4 Häiriötekijät.....	61
9.4.1 Spektraaliset häiriöt ja niiden korjaus	62
9.4.2 Ei-spektraaliset häiriöt ja niiden korjaus	63
9.5 ICP-OES-laitteen kalibrointi	65
9.5.1 Ulkoinen kalibrointi	65
9.5.2 Kalibrointi standardinlisäysmenetelmällä	66
9.5.3 Sisäinen standardi kalibroinnissa	67
10 Metrologia.....	69
11 Menetelmän validointi	71
12.1 Validoinnissa tutkittavat mittausmenetelmän suorituskykyä kuvaavat käsitteet	72
12.1.1 Monipuolisuus	72
12.1.2 Spesifisyys ja selektiivisyys	73
12.1.3 Mittausalue ja lineaarisuus	73
12.1.4 Toteamis- ja määritysrajat	77
12.1.5 Herkkyys	78
12.1.6 Tarkkuus	79
12.1.7 Täsmällisyys, toistettavuus ja uusittavuus.....	80
12.1.8 Tilastolliset luvut ja virheet	81
12.1.9 Saanto	84
12.1.10 Laboratorioiden välinen vertailukoe.....	84

12.1.11 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus	85
12.1.12 Mittausepävarmuus	86
13 Kahden menetelmän vertaaminen toisiinsa merkitsevyysteillä	88
13.1 Mittaustulosten keskiarvon vertaaminen oikeaan arvoon	89
13.2 Kahden menetelmän vertaaminen	89
13.3 Kahden menetelmän vertaaminen, eri luokkaa olevat standardipoikkeamat	90
13.4 Parittainen t-testi	90
13.5 Standardipoikkeamien vertaaminen	91
KOKEELLINEN OSA.....	92
14 Johdanto työn kokeelliseen osaan	93
15 Käytetyt reagenssit sekä laitteet ja näytteenkäsittelyvälineet.....	94
16 Liuosten valmistus.....	96
17 ICP-OES-laitteiston mittausohjelma.....	97
18 Kalibrointi ja mittausalueen lineaarisuus.....	100
18.1 Toteamis- ja määrittämissuojien määrittäminen.....	102
19 Näytteiden käsittely ja hajotus.....	104
19.1 Näytteiden käsittely ennen hajotuksia.....	105
19.2 Klassinen hajotus avoimessa astiassa keittolevyllä.....	105
19.3 Mikroaaltohajotus.....	107
19.3.1 Vesinäytteiden hajotus	109
19.3.2 Kiinteiden näytteiden hajotus	110
19.3.3 Hajotusastioiden pesu.....	111
20 Näytteiden mittaus, saadut tulokset ja tulosten tarkastelu	112
20.1 Saantokokeet	112
20.2 Kontrolliliuokset.....	114
20.3 Pätevyyskoe näytteet	115
20.4 Vesinäytteet.....	117
20.5 Kiinteät näytteet	119

20.6 Toistettavuus ja uusittavuus	123
20.7 Yleisiä huomioita klassisesta avoimen astian hajotuksesta ja MARS 6 -laitteen käytöstä.....	124
21 Yhteenveto.....	126
Kirjallisuus.....	128
Liitteet	134

Käytetyt lyhenteet

CCD	<i>Charged Coupled Device</i>
CID	<i>Charge Injection Device</i>
DCP	<i>Direct Current Plasma</i> Tasavirtaplasma
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> Liekkiatomiabsorptiospektroskopia
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy</i> Grafiittiuuniatomiabsorptiospektroskopia
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i> Induktiivisesti kytketty massa-plasmaspektroskopia
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektroskopia
IDL	<i>Instrument Detection Limit</i> Laitteiston määrittäysraja
IEC	<i>Inter Element Correction</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> Valoa emittoiva diodi
LOD	<i>Limit of Detection</i> Toteamisraja
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> Määrittäysraja
MDL	<i>Method Detection Limit</i> Menetelmän määrittäysraja
MWP	<i>Microwave Plasma</i> Mikroaaltoplasma
PNS	Pienimmän neliösumman menetelmä
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> Suhteellinen standardipoikkeama
STEP	Suomen Teollisuuden Energiapalvelut Oy
SYKE	Suomen ympäristökeskus
UV	Ultravioletti
XRF	X-Ray Fluorescence Röntgenfluoresenssi

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Analyyttisen laboratorion jokapäiväinen työ sisältää paljon erilaisten näytteiden esikäsittelyä ja hajotusta, sillä useimmat kvantitatiiviset analyttiset tekniikat vaativat näytteen liuenneessa ja nestemäisessä muodossa. Hajotuksessa näytteeseen lisätään hapettimia, jolloin näyte hajoaa ja näytematriisi tuhoutuu. Tällöin määritettävät analyytit saadaan vapautettua matriisistaan ja lopulta analysoitaviksi valitulla laitteella. Hajotuksen yleisyydestä ja tärkeydestä huolimatta monien näytteiden hajotus pakollisine työvaiheineen vie vielä nykyäänkin paljon aikaa. Suurinta osaa nykypäivänä käytössä olevista näytteenkäsittelymenetelmistä on käytetty jo 1800-luvulla, jolloin moderni kemia kehittyi, mutta tämän päivän tekniikan tuomia mahdollisuuksia ei vielä ollut. Näytteiden hajotukseen ei ole kehitetty montaakaan instrumentaalista tai automatisoitua menetelmää, vaikka tekniikan kehittymisen myötä siihen kuvittelisi olevan edellytyksiä. Näytteiden alkuainepitoisuuksien mittaaminen sen sijaan on kehittynyt pisteeseen, jossa mittaukset onnistuvat hyvin nopeasti verrattuna näytteiden esikäsittelyyn kuluneeseen aikaan. Perinteisesti suoritettaviin avoimen astian hajotustekniikoihin liittyy lisäksi omat työturvallisuusriskinsä ja ne vaativat tekijältä huomiota, läsnäoloa ja ammattitaitoa tarkkojen tulosten saamiseksi. Tekniikat sisältävät usein monta työvaihetta ja vievät kohtuuttomasti aikaa. Avoastian hajotustekniikoissa näytteiden liuottamiseen myös kuuluu paljon happoja, mikä kuormittaa ympäristöä ja aiheuttaa taloudellisia kustannuksia. Avoimessa astiassa suoritettavan hajotuksen muita mahdollisia riskejä ovat kontaminaatio ja analyttien menettäminen esimerkiksi helposti höyrystyvien aineiden mukana.¹⁻³

Eräs merkittävin tekninen sovellus näytteen esikäsittelymenetelmissä on mikroaaltojen hyödyntäminen. Mikroaaltoja käytettiin ensimmäisen kerran näytteen lämmittämisessä vuonna 1975.³ Nykypäivänä mikroaaltoavusteinen hajotus on levinnyt yleisimmäksi instrumentaaliseksi hajotusmenetelmäksi ja se on yleinen kansainvälisten standardien suosittama menetelmä ympäristöanalytiikassa. Mikroaltohajotuksen käyttöä on tutkittu ja sovellettu onnistuneesti eri pitoisuustasoilla ja hyvin erilaisiin näytetyyppeihin. Mikroaaltoavusteisen happohajotuksen on muun muassa osoitettu olevan kaikista sopivin menetelmä vaativien matriisien, kuten oksideja, savea, silikaatteja ja orgaanista ainetta sisältävien maaperä- ja sedimenttinäytteiden, hajotukseen.⁴ Tekniikkaa on laajasti tutkittu ja käytetty myös metallisten materiaalien hajotuksessa ja sen on todettu olevan helppo, siisti ja tehokas vaihtoehto perinteisen happohajotuksen sijasta muun muassa raskasmetallien määrittämiseksi.⁵ Menetelmä soveltuu niin pienten kuin suurten metallipitoisuuksien

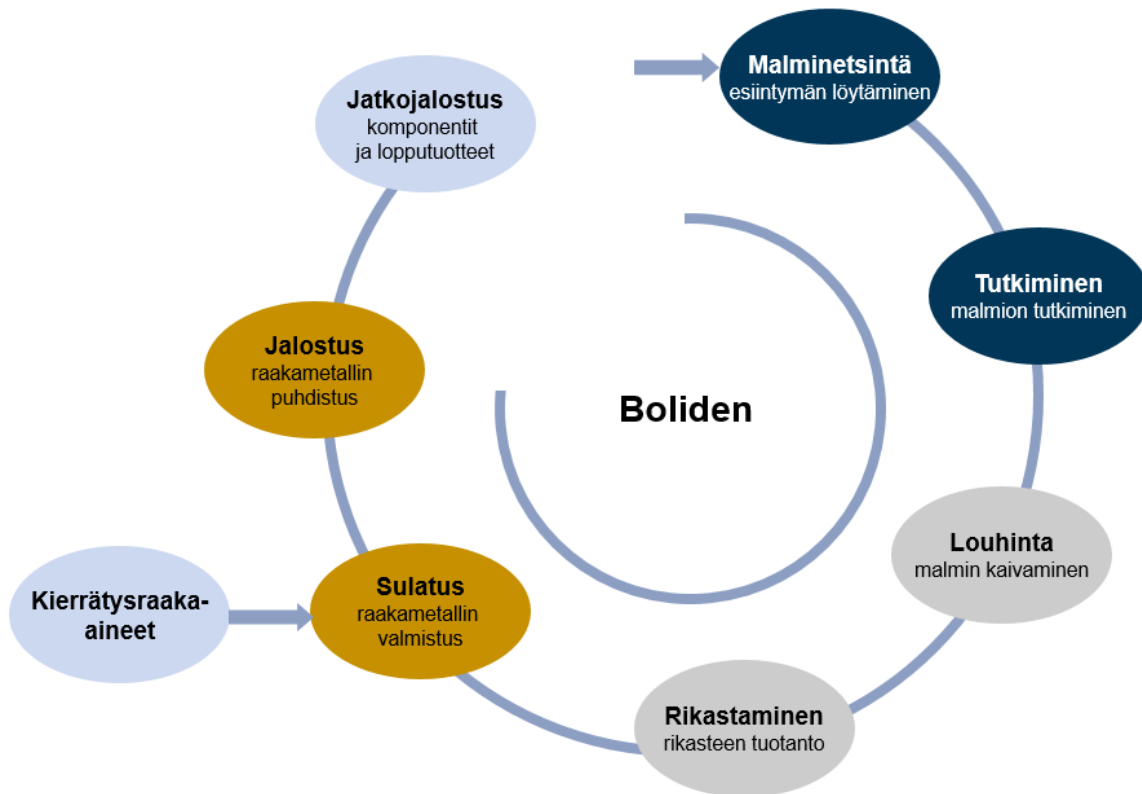
määrittämiseen monenlaisista vesi- ja kiinteänäytteistä. Mikroaaltouunia on käytetty laajalaisesti myös orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden ja polymeerien syntetisointiin, metallien lämmitykseen ja reaktioiden katalysointiin.^{6a-b} Mikroaaltoavusteisen hajotuksen on useissa lähteissä raportoitu vievän merkittävästi vähemmän aikaa verrattuna perinteisiin hajotusmenetelmiin eli näytteitä saadaan tietyssä ajassa käsiteltyä enemmän. Mikroaaltoavusteisella hajotuksella saavutetaan yleisesti erilaisissa käyttötarkoituksissaan suurempi reaktionopeus, parempi saanto ja tehokkaampi uutettavuus verrattuna perinteisiin hajotustekniikoihin.^{1, 3, 7} Lisäksi reagensseja ja näytteitä tarvitaan vähemmän, kontaminaatoriski on pienempi, tulokset tasalaatuisempia ja työturvallisuus parempaa.^{1, 3} Hajotetut liuokset voidaan analysoida monin eri tekniikoin, kuten ICP- ja grafiittiuuniatomisabsorptio-menetelmillä (GFAAS).⁸ Pienten pitoisuuksien analysoimisessa vesinäytteistä saattaa kuitenkin olla rajoitteita, sillä vesinäyte laimentaa hajotusreagensseja.⁹

Tämän työn kirjallisessa osassa käsitellään erilaisia näytteenhajotustekniikoiden periaatteita ja laitteistoja. Mikroaaltohajotus käsitellään muita menetelmiä syvällisemmin. Kirjallisessa osassa keskitytään myös analysoitavien näytteiden ominaisuuksiin, ympäristönäytteiden analysointia käsitteleviin Suomen standardisoimisliiton standardeihin sekä metallipitoisuuksien mittaamiseen käytettävän ICP-OES-laitteiston periaatteisiin ja häiriötekijöihin. Kirjallisen osan lopussa tarkastellaan menetelmävalidoinnin ja tilastollisten testien suorittamisen periaatteita, joilla luodaan perusta laboratorion tuottamien tulosten luotettavuuden ja vastuullisuuden takaamiseksi.

Tutkielman kokeellisessa osassa pyritään selvittämään, onko Boliden Harjavalta Oy:n laboratoriossa hyödyllistä ja kannattavaa ottaa ympäristönäytteiden hajotukseen käyttöön mikroaaltoavusteinen suljettu kuningasvesimärkäpoltto. Uusi mikroaaltohajotusmenetelmä kehitetään lainsäädännön vaatimusten vuoksi kansainvälisten ja Suomen standardisoimisliiton standardien pohjalta ja se validoidaan osittain käyttäen pohjana laboratoriossa jo käytettäviä määritysmenetelmiä. Käsiteltävinä näytteinä käytetään erilaisia ympäristönäytteitä ja Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) pätevyyskoenäytteitä. Saatuja tuloksia verrataan laboratoriossa muilla menetelmillä saatuihin tuloksiin sekä muiden laboratorioiden saamiin tuloksiin. Uutta menetelmää pohditaan myös käytännön laboratoriotyön näkökulmasta. Samalla selvitetään vesinäytteiden mikroaaltohajotukseen Boliden Harjavalta Oy:lle optimaalisin kaupallisesti saatavilla oleva laitteisto ja tutkitaan pintapuolisesti muita mahdollisia hajotusmenetelmiä, joiden parissa tutkimusta voisi jatkaa tulevaisuudessa.

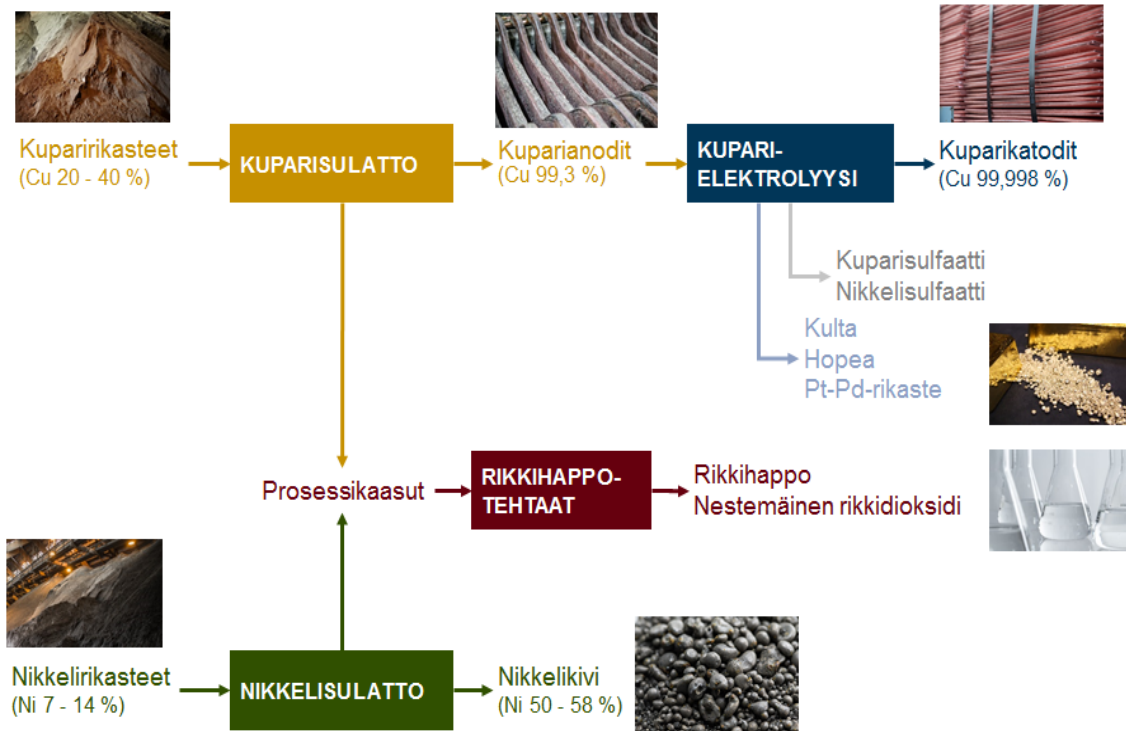
2 Boliden Harjavalta Oy

Boliden Harjavalta Oy on osa ruotsalaista metallialan Boliden-konsernia. Bolidenin toimialaan kuuluu malminetsintää, kaivostuotantoa, sulattotoimintaa ja metallien uusiokäyttöä.¹¹ Bolidenin toiminnan osa-alueet on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Boliden-konsernin toiminnan osa-alueet.¹¹

Bolidenin tuotantolaitokset sijaitsevat Ruotsissa, Suomessa, Norjassa ja Irlannissa, joissa on yhteensä noin 4800 työntekijää. Harjavallan yksiköllä on toimipaikat Harjavallan Suurteollisuuspuistossa ja Porin Kupariteollisuuspuistossa, jotka työllistävät yhteensä noin 500 henkilöä. Boliden Harjavallan toimintoihin kuuluu kuparirikasteiden ja kuparikierrätysmateriaalin sulatus ja jalostus, nikkelikasteiden sulatus sekä rikkihapon valmistus. Harjavallassa sijaitsee kupari- ja nikkelisulatot sekä rikkihappotehtaat. Kuparielektrolyysi, liuospuhdistamo ja jalometalliosasto sijaitsevat Porissa. Boliden Harjavallan tärkeimmät tuotteet ovat kupari, nikkelikivi, kulta, hopea ja rikkihappo.¹¹⁻¹³ Harjavallan tehtaiden tuotantoketju on esitetty kuvassa 2.



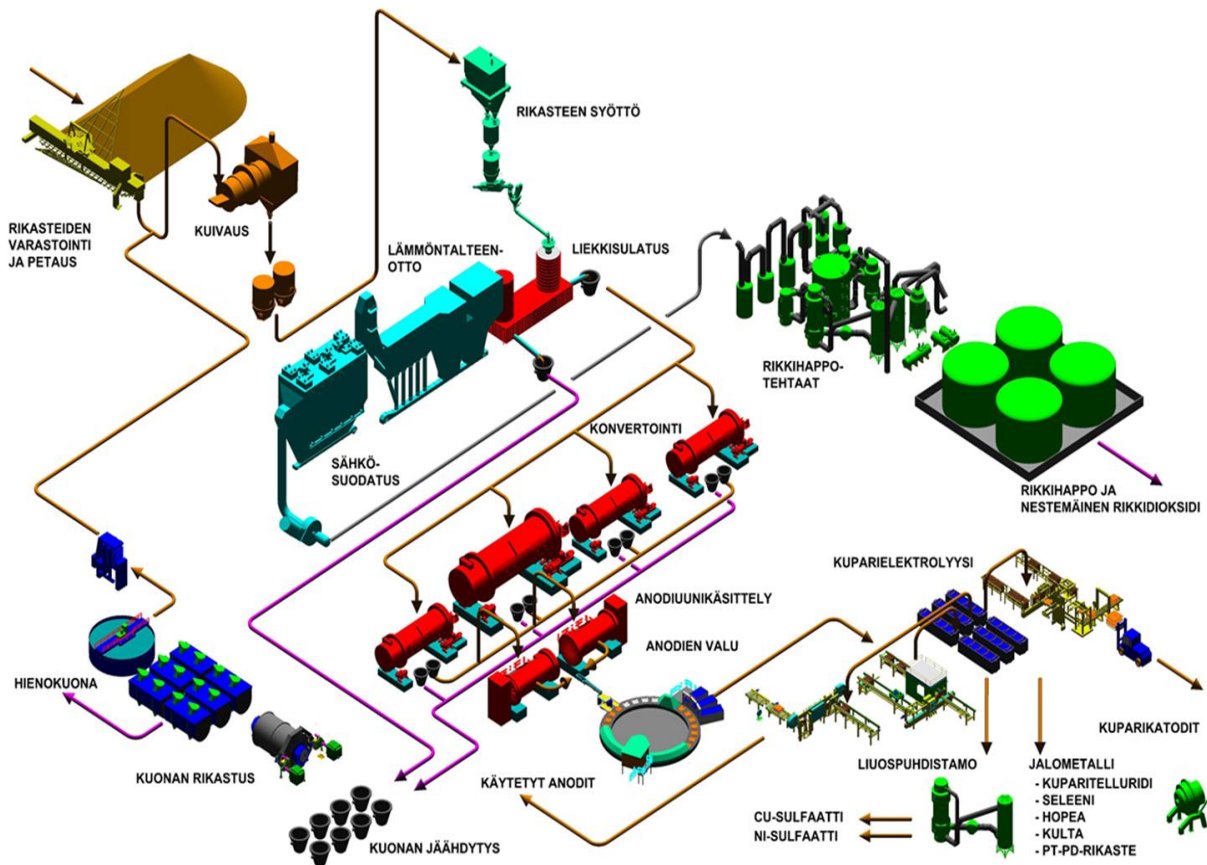
Kuva 2. Boliden Harjavalta Oy:n tuotantoketju.¹¹

Nykyinen Boliden Harjavallan kuparisulatto aloitti toimintansa Imatralla 1936 Outokummun nimellä, joka säilyi vuoteen 2004 asti, kunnes tehtaot siirtyivät osaksi Boliden-konsernia. Sulatto siirrettiin sodan takia Länsi-Suomeen Harjavaltaan vuonna 1944. Sijointupaikkaa puolsivat muun muassa melko lähellä sijaitseva yhtiön metallitehtaan alue Porissa, uuden tehtaan suora kytkentämahdollisuus vesivoimalaitoksen generaattoreihin ja kuonanmuodostusta ajatellen maaperän oikea hiekkatyyppi ja raekoko.¹⁴⁻¹⁶

Kupari- ja nikkelirikasteiden sulatuksessa käytetään liekkisulatusmenetelmää, joka kehitettiin Harjavallassa vuonna 1949 ja joka on sittemmin kehittynyt ja levinnyt yleisimmäksi kuparirikasteiden sulatustavaksi maailmassa. Ennen liekkisulatusmenetelmää rikasteen sulattamiseen käytettiin sähköuuneja, jotka vaativat valtavasti energiaa. Uusi menetelmä kehitettiin aikoinaan vastaamaan energiapulaan ja liian suuriksi kasvaneisiin tuotantokustannuksiin. 1940-luvun lopulla yksistään Harjavallan kuparitehtaan vuodessa kuluttama sähköenergian määrä vastasi puolta koko Helsingin kaupungin kulutuksesta. 1950-luvun alussa menetelmässä oli vielä paljon kehitettävää, mutta vähitellen sen toimintavarmuus parani. 1954 liekkisulatuksen tuotantokustannukset olivat ensimmäistä kertaa pienemmät kuin sähkösulatuksen. Liekkisulatusmenetelmä on energiatehokas, sillä siinä hyödynnetään kuivatun ja hienojakoisen rautaa ja rikkiä sisältävän malmin omaa polttoarvoa. Menetelmä on ympäristöpäästöiltään verrattain vähäinen, sillä muodostuvat kaasut ja pölyt saadaan

tehokkaasti talteen. Etenkin rikin talteen saanti on hyvä ja sen jatkojalostaminen on tehokasta. Suomalaista keksintöä alettiin 50-luvulta lähtien enenevässä määrin markkinoida maailmalle, minkä seurauksena lisenssiin perustuvia liekkisulattoja rakennettiin eri puolille maapalloa. 1970-luvun maailmanlaajuinen energiapula ja kasvanut kiinnostunut ympäristönsuojelua kohtaan lisäsivät entisestään liekkisulatusteknologian kysyntää.^{14–17}

Boliden Harjavallan kuparikatodituotannon kaavio on esitetty kuvassa 3. Kuivattu syöttöseos, joka muodostuu rikasteesta, muista raaka-aineista ja kuonanmuodostajasta syötetään liekkisulatusuuniin, jonka kuilussa se poltetaan ilman läsnä ollessa. Kupariliekkisulatusuunissa ja sitä seuraavassa konvertoinnissa rikasteiden sisältämä rikki hapetetaan rikkidioksidiksi ja rauta oksideiksi, jotka kuonataan. Samalla vapautuu energiaa, jolla rikaste saadaan sulamaan eikä ulkopuolista energiaa tarvitse tuoda. Sulatusuunista talteen otettu sula metallisulfidi puhdistetaan konverttereissa ja anodiuneissa ja valetaan kuparianodeiksi, jotka kuljetetaan Porin kuparielektrolyysin edelleen puhdistettavaksi. Tällöin saadaan valmis kuparikatodituote, jonka kuparipitoisuus on 99,3 %. Prosessissa muodostuva kuona käsitellään uudelleen rikastamalla.^{11, 16–17}



Kuva 3. Boliden Harjavalta Oy:n kuparikatodituotannon kaavakuva.¹¹

Kuparirikasteiden lisäksi liekkisulatusmenetelmää käytetään nikkelikasteiden sulatukseen. Nikkelikiven tuotannossa nikkeli- ja kuparirikasteista saatu nikkeli- ja kuparirikaste rakeistetaan ja uunissa muodostuva kuona puhdistetaan sähköuunissa. Konvertointia ei tarvita, sillä nikkelin suorasulatusprosessissa hapetus viedään pidemmälle kuin kuparin sulatuksessa. Liekkisulatusuunista ja sähköuunista saatu nikkelikivi toimitetaan jatkojalostukseen asiakkaille.¹⁷

Rikasteiden sulatuksessa muodostuva rikkidioksidipitoinen kaasu ohjataan jäädytyksen ja puhdistuksen jälkeen rikkihappotehtaille, jossa siitä valmistetaan rikkihappoa ja nestemäistä rikkidioksidia. Rikkihappo on maailman käytetyin teollisuuskemikaali.^{13, 17}

Prosesseissa saadaan lisäksi myös muun muassa kupari- ja nikkelisulfaattia, platina- ja palladiumrikastetta sekä seleeniä, hopeaa, kultaa.^{11, 13}

Boliden Harjavallan laboratorio-organisaatio jakautuu näytteenvalmistusosastoon ja analyttiseen laboratorioon, jotka työllistävät yhteensä noin 45 henkilöä. Näytteenvalmistusosaston tehtävänä on edustava näytteenotto, raaka-aineiden kosteuden määrittäminen sekä näytteiden valmistus. Analyttisessä laboratorioissa suoritetaan muun muassa kauppa- ja käyttöanalyysit ja ympäristönäytteiden otto, käsittely ja analysointi.¹⁷⁻¹⁸

Suurin osa laboratorioissa tehtävistä analyyseistä perustuu klassisiin märkämäärittämissä analyyttisiin menetelmiin, joilla saadaan tarkkoja tuloksia.¹⁹ Tällaiset menetelmät vievät kuitenkin useassa tapauksessa paljon aikaa ja ovat hyvin työläitä. Esimerkiksi kupariraaka-ainenäytteet analysoidaan elektrogravimetrisesti ja nikkeli- ja kupariraaka-ainenäytteet gravimetrisesti. Ympäristönäytteiden liuotus on niin ikään monivaiheista ja valvontaa vaativaa työtä, jossa käytetään runsaasti vahvoja happoja. Useimpien analyyttien mittauksiin käytetään myös moderneja instrumentaalitekniikoita, kuten ICP-OES- ja liekkiatomiabsorptio-laitteita (FAAS), joilla näytteiden sisältämien alkuainepitoisuuksien selvittäminen tapahtuu nopeasti verrattuna näytteiden esikäsittelyyn kuluneeseen aikaan.¹⁸

3 Ympäristönäytteet metalliteollisuuden alueilla

Ympäristönäytteet ovat erilaisia vesiä, lietteitä, sedimenttejä, kiviainesta ja kasvillisuutta. Kiviainesta lukuun ottamatta ympäristönäytteet ovat niin kutsuttuja pehmeitä matriiseja, jotka ovat alttiita muutoksille kuljetuksen ja säilytyksen aikana.²⁰ Jo edustavan laboratorionäytteen ottaminen heterogeenisestä tai muuttuvasta ympäristöstä voi osoittautua vakavaksi ongelmaksi tai ainakin hyvin työlääksi prosessiksi, jonka suunnitteluun on paneuduttava. Monien ympäristönäytteiden mittauksissa ongelmia aiheuttaa aineiden epätasainen jakautuminen ja matriisialkuaineiden suuri määrä. Useimmiten analysoitavien alkuaineiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä, kun taas häiritsevien matriisialkuaineiden pitoisuudet ovat korkeita. Alueilla, joilla ihmisen toiminta on laaja-alaista tiettyjen alkuaineiden pitoisuudet voivat olla niin suuria, että ne aiheuttavat ongelmia pienten pitoisuuksien havainnoinnissa.²⁰

Kohonneita raskasmetallipitoisuuksia pidetään pääasiallisena ja vaarallisimpana epäorgaanisena saastumisen merkinä eläviä organismeja vahingoittavien vaikutustensa vuoksi.⁵ Raskasmetalleja esiintyy maankuoressa eli litosfäärissä luontaisesti eri pitoisuuksissa metallista ja alueen ominaisuuksista riippuen. Raskasmetalleja pääsee maaperään ja vesistöihin luonnollisten tapahtumien, kuten maankuoren rapautumisen seurauksena. Ihmisten toiminta ja maan muokkaaminen kiihdyttävät maankuoren alkuaineiden vapautumista. Maankuoresta hyödynnettäviksi otettavien malmien jalostuksen seurauksena raskasmetallit kulkeutuvat louhimispaikalta laajalle elinympäristöihin. Suurimmiksi antropologisten raskasmetallipäästöjen lähteiksi tunnustetaan monissa yhteyksissä fossiilisten polttoaineiden käyttäminen, maatalous, metallien louhinta sekä metallurgia ja kemianteollisuus.^{5, 21}

Metallien louhinta, sulatus ja jalostus on tiedostettu riskiksi ympäristön puhtaudelle jo vuosikymmenien ajan. Metallien louhinnasta aiheutuu paljon jätettä, sillä malmi on vain pienehkö osa louhitusta materiaalista. Malmassa olevat häiritsevät aineet päätyvät malmin kuljetuksen mukana jalostuspaikalle. Kuparin, lyijyn ja sinkin valmistamista on yleisesti pidetty ympäristöä eniten kuormittavina metallijalostuksen muotoina. Metallien sulatus ja jalostustoiminta tuottavat kaasumaisia (muun muassa CO₂, SO₂, NO_x) ja kiinteitä päästöjä sekä jätevesiä ja kiinteitä jätteitä. Maaperän saastuminen monimuotoisilla metallipäästöillä tunnustetaan vakavaksi ongelmaksi louhinta- ja sulattotoiminnan yhteydessä. Ympäristön roskaaminen ja romujen hylkääminen, hiilituhka, maatalous ja liikenne saastuttivat kuitenkin eniten vielä vuosituhannen vaihteessa.²²

Monet taloudellisesti tärkeistä malmeista esiintyvät metallisulfideina, mikä aiheuttaa rikkidioksidipäästöjä rikasteen sulatuksen yhteydessä ja sitä myöten happolaskeumia. Varsinkin kuparin sulatuksessa vapautuu paljon rikkidioksidia, mikä monien sulattojen yhteydessä otetaan talteen rikkihappotehtaissa. Kuparin sulatuksessa höyrystyy herkästi myös arseenia, kadmiumia ja elohopeaa. Ymmärrettävistä syistä, suhteellisen suurina pitoisuuksissa rikasteessa oleva, itse taloudellisen hyödyntämisen kohteena oleva metalli voi niin ikään aiheuttaa vahinkoa ympäristölle.²²

Metallialan yrityksissä yksi tyypillinen, yleinen ongelma on terveydelle ja ympäristölle vaarallinen arseeni. Sitä esiintyy luontaisesti suurinakin pitoisuuksina monissa malmeissa ja sitä kautta myös rikasteissa, joita metallialan tehtaot sulattavat ja jalostavat. Arseenia esiintyy pieninä pitoisuuksina myös luonnonvesissä riippuen maaperän koostumuksesta. Arseenia päätyy kupari- ja nikkelisulattoprosesseissa muodostuvaan rikkidioksidikaasuun, josta valmistetaan rikkihappoa. Tuotekuparissa oleva arseeni luonnollisesti huonontaa tuotteen laatua, joten arseeni on poistettava myös raaka-aineesta. Arseenin talteenotto on ongelmallista, sillä se esiintyy monilla eri hapetusluvulla ja sen muodostamat yhdisteet ovat monimuotoisia. Tehokkaimmin arseeni saadaan poistettua, kun se esiintyy hapetusluvulla +5. Arseenin ylitarjonnan vuoksi sen talteenotto ja puhdistaminen ei ole kaupallisesti kannattavaa.²³

Metalliteollisuuden alueilla analysoidaan usein myös muun muassa seleeniä, jota esiintyy etenkin rikkipitoisissa sulfidimalmeissa ja joka on yksi kuparin tuotannon merkittävimmistä sivutuotteista. Seleenin on pieninä määrinä ihmiselle välttämätön hivenaine, mutta toisaalta hyvin myrkyllinen suhteellisen nopeasti pitoisuuden kasvaessa. Ihminen saa seleeniä pääosin ruoasta ja juomasta, joten sen määrää tulee mitata tarkasti esimerkiksi terveellisen juomaveden takaamiseksi.²⁴

Jokaiseen metallien jalostuksen työvaiheeseen liittyy riski ympäristöpäästöjen tapahtumiselle. Valmiiden tai tiettyyn pisteeseen asti jalostettujen metallituotteiden ohella prosesseissa syntyy myös erilaisia jätteitä, joiden kohtaloa koskevia päätöksiä on myös tehtävä. Sivutuotteina voi syntyä valtavia määriä myrkyllisiä ja vaarallisia aineita, joiden kerääminen ja talteenotto on pyritty saamaan hallintaan erilaisilla prosesseilla. Pyrkimyksenä on saattaa jäte sellaiseen muotoon, että se voidaan joko sijoittaa, käyttää uudelleen tai uusiokäyttää ilman riskiä ympäristön saastumisesta. Suomen standardisoimisliiton jätteiden karakterisointia käsittelevässä standardissa *SFS-EN 14899: Jätteiden karakterisointi. Jättemateriaalien*

*näytteiden ottaminen. Näytteenottosuunnitelman laatiminen ja soveltaminen jätteet määritellään materiaaleiksi, joista ”niiden haltija luopuu, haluaa luopua tai joutuu luopumaan ja jotka voidaan lähettää loppusijoitukseen, uudelleenkäyttöön tai uusiokäyttöön.”*²⁵ Vaarallisella jätteellä tarkoitetaan lainsäädännössä ”jätettä, jolla on palo- tai räjähdysvaarallinen, tartuntavaarallinen, muu terveydelle vaarallinen, ympäristölle vaarallinen tai muu vastaava ominaisuus (vaaraominaisuus)”.²⁶ Jätteiden loppusijoitus tai jatkokäyttö on suunniteltava, ja sitä tulee seurata ihmisten ja elinympäristöjen turvaamiseksi. Jätteiden näytteenotto suoritetaan tarkkailusuunnitelman mukaisesti.^{17, 26}

Jätevesien ja -lietteiden metallipitoisuuksien analysointi on tärkeää ja monin paikoin pakollista ennen vesien ja jätteiden johtamista pois teollisuusalueelta. Jätteisiin liittyy riski korkeista raskasmetallipitoisuuksista, jotka kerääntyvät maaperään ja saastuttavat viljelysmaita ja pohjavesiä. Tämän seurauksena myrkylliset alkuaineet joutuvat ihmisten ja eläinten ravintoketjuihin. Jättemateriaalien näytteenottoa ja analysointia vaikeuttaa niiden heterogeenisyys.^{21, 26}

Boliden Harjavallan ympäristötavoitteet vastaavat nykypäivän ympäristöasenteita ja lainsäädäntövaatimuksia. Päästöjä ja niiden vaikutuksia seurataan tarkasti ja säännöllisesti. Mahdollisten ympäristöriskien hallintaan on varauduttu. Prosessikehitystä pyritään viemään koko ajan pienemmän ilma- ja vesistökuormituksen suuntaan. Prosessijätteiden laatua halutaan parantaa ja niiden hyötykäyttömahdollisuuksia kasvattaa. Päästöjen pienentämisessä on onnistuttu merkittävästi vuosikymmenten ja vuosien aikana esimerkiksi teknologian kehittymisen ja uusien investointien myötä.²⁷

3.1 Vesinäytteet

Kaivostoiminta, metallien sulattaminen ja muu teollisuustoiminta lisäävät raskasmetallien määrää makeavesivarannoissa. Raskasmetalleja esiintyy maankuoressa luonnostaan, josta ne luonnollisten tapahtumien, kuten rapautumisen kautta pääsevät esimerkiksi vesistöihin. Ihmisten toiminta ja maan muokkaaminen kiihdyttävät maankuoren alkuaineiden vapautumista.

Ympäristön vesinäytteissä esiintyy usein kiintoaineen epätasaista jakaantumista, mikä voi saada aikaan esimerkiksi rinnakkaisnäytteille täysin toisistaan poikkeavat tulokset.

Epätasaiselle jakautumiselle on voimakkaan sekoittamisen ohella harvoin tehtävissä mitään, joten se on tiedostettava ja otettava huomioon tuloksia arvioitaessa. Veden saastumisen ehkäiseminen ja kontrolloiminen on äärimmäisen tärkeää ihmisten ja ympäristön terveydelle ja puhtaudelle. Helpoin tapa estää ympäristön ja vesivarantojen saastuminen on tarkkailla vesien ja jätteiden pitoisuuksia säännöllisillä mittauksilla, jotta saasteita ei vapautuisi ympäristöön.²⁸

Boliden Harjavalta Oy:n tehtaalta ja muilta Suurteollisuuspuiston alueen yrityksiltä johdetaan vesiä Kokemäenjokeen itäistä jäähdytysvesiviemäriä ja läntistä viemäriä pitkin. Itäisen viemärin kautta johdetaan eri toimijoiden ja toimintojen jäähdytysvesiä ja läntisen kautta jätevesilaitoksella puhdistettuja vesiä ja puhtaita rikkihappotehtaiden jäähdytysvesiä. Viemäreissä on jatkuvatoimiset näytteenottimet sekä virtaus- ja sähkönjohtavuusmittarit. Automaattiset näytteenottimet keräävät näytettä 5 minuutin välein näyteastiaan. Kunkin vuorokauden kokonaisnäytteen vesimäärä on 5–8 litraa. Näytteet toimitetaan joka arkipäivä laboratorioon ja maanantaisin analysoidaan myös viikonlopun näytteet.^{17, 29}

Jätevedenpuhdistamolla käsitellään tehdasalueen sade- ja sulamisvedet, orsiveden suojaumpausvedet sekä erilaisia alueen toimijoiden prosessivesiä. Jätevesilaitoksen prosessi perustuu metallien hydroksidisaostukseen, jota tehostetaan Actiflo-prosessilla. Vesinäytteet otetaan automaattisesti jatkuvatoimisella näytteenottimella tulevasta vedestä ja puhdistetusta vedestä.^{17, 29}

Laboratoriossa analysoidaan myös raakaveden eli Kokemäenjoesta otetun veden pitoisuudet. Jatkuvatoimisella näytteenottimella otetun näytteen vesimäärä on normaalisti 5–8 litraa. Näyte otetaan päivittäin, mutta laboratorioissa analysoidaan näistä koostettu viikkokokoomanäyte kerran viikossa.^{17, 29}

Laboratorioon tulevien vesinäytteiden määrät voivat olla useita litroja eikä sitä kaikkea voida tai ole tarpeen käyttää analyysiin. Näytteestä on otettava pienempi analysoitava näyte, jonka tulisi kuitenkin edustaa alkuperäistä näytettä. Suurten näytemäärien jakamiseen käytetään kuvan 4 mukaista jakolaitteistoa, joka on suunniteltu ja tehty mittatilaustyönä ympäristölaboratorion tarpeisiin. Laitteiston astiaan, jossa on sekoittaja, kaadetaan koko alkuperäinen näyte. Pyörivälle alatasolle asetetaan keruuastiat, joihin laite jakaa näytteen tasaisesti, kun astian alapuolinen hana aukaistaan.²⁹



Kuva 4. Vesinäytteiden jakolaitteisto.

3.2 Jätteet

Jätteet luokitellaan joko tavanomaisiksi tai vaarallisiksi jätteiksi niiden sisältämien haitta-aineiden ja näiden ominaisuuksien mukaan. Luokittelu perustuu pitkälti EU:n kemikaalilainsäädännön mukaisiin aineiden luokituksiin. Suomen Ympäristöministeriö on laatinut jätteiden luokittelua koskevan kansallisen ohjeen selventääkseen monimutkaisiksi koettuja EU-säädöksiä. Jätteiden sisältämiä kokonaispitoisuuksia voidaan verrata jätteiden vaaraominaisuuksille sovellettaviin pitoisuusrajoihin, jotka määräytyvät jätteen sisältämien aineiden kemikaaliluokitusten (CLP) perusteella.²⁶

Jätettä tutkittaessa tulisi käyttää jätteille kehitettyjä tutkimusmenetelmiä. Jätteiden tutkimuksen eurooppalaisia menetelmästandardeja on vuodesta 1992 alkaen kehitetty

Euroopan standardointijärjestön CENin (Comité Européen de Normalisation, European Committee for Standardization) teknisessä komiteassa. CENin laatimat EN-standardit vahvistetaan Suomen kansallisiksi SFS-standardeiksi. Jätteille voidaan soveltaa tapauskohtaisesti myös muille materiaaleille, kuten lietteille tai maaperälle, muissa komiteoissa kehitettyjä standardeja.²⁶

Boliden Harjavallan toiminnan seurauksena syntyviä kaatopaikoille sijoitettavia jätejakeita ovat kuparihienokuona, ferriarsenaattisakka ja rakeistettu nikkeliakuona.³⁰ Valtioneuvoston asetuksen 331/2013³¹ mukaan kaatopaikoille sijoitettavasta jätteestä on tehtävä perusmäärittely. Boliden Harjavallan ympäristöluvan mukaan kaikkien kaatopaikoille sijoitettavien jätteiden perusmäärittely tulee tehdä vähintään viiden vuoden välein ja ulkopuolisen laboratorion suorittama vastaavuustestaus vähintään kerran vuodessa. Jätteen hajottaminen on tehtävä standardin *SFS-EN 13656 Jätteiden karakterisointi. Mikroaaltohajotus fluorivetyhapon, typpihapon ja kloorivetyhapon seoksella näytteen sisältämien metallien määrittystä varten*³² tai *SFS-EN 13657 Jätteiden karakterisointi. Hajotusmenetelmä kuningasveteen liukenevien yhdisteiden määrittystä varten*³³ mukaisesti. Boliden Harjavalta seuraa jätejakeidensa laatua tarkkailusuunnitelman mukaan kuukausittain osana säännöllistä omavalvontaa.^{30, 34}

3.2.1 Sakat

Saostamisprosessissa liuennut haitallinen tai haluttu aine muunnetaan olosuhteiden muuttamisen avulla liukenemattomaksi yhdisteeksi. Saostaminen tapahtuu saostuskemikaalien eli koagulanttien avulla sekä pH:ta ja lämpötilaa säätämällä, jonka jälkeen saostuma erotetaan liuoksesta.³⁵ Boliden Harjavallan prosesseissa muodostuu ferriarsenaattisakkaa, Larox-sakkaa ja sulfidisakkaa.³⁰ Kuivattuja ferriarsenaattisakkanäytteitä on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Kuivattuja ferriarsenaattisakkanäytteitä.

Ferriarsenaattisakka on prosessijätettä. Kupari- ja nikkelisulatoissa muodostuu epäpuhtauksia sisältävää rikkidioksidipitoista prosessikaasua, joka pestään, jolloin muodostuu epäpuhdasta laimeaa rikkihappoa eli niin kutsuttua pesuhappoa. Pesuhaposta on poistettava kiintoainetta ja se on väkevöitettävä, jotta sitä voidaan hyödyntää. Rikkihappotehtaiden pesuhapon väkevöinnissä muodostuvat happamat arseenipitoiset lauhteet ja pesuhaposta erottuva arseenipitoinen kiintoaine käsitellään lauhteenkäsittelyprosessissa, jossa arseeni saostetaan ferrosulfaatilla ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Tällöin muodostuu niukkaliukoista ferriarsenaattia (FeAsO_4). Happamat lauhteet neutraloidaan ja sakan pH säädetään teollisuushienokalkin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) vesiliuoksella eli kalkkimaidolla. Tällöin muodostuu kipsiä ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), joka sekoittuessaan ferriarsenaatin kanssa muodostaa punaruskeaa ja kosteaa ferriarsenaattisakkaa. Prosessissa arseeni saadaan stabiloitua kaatopaikkakelpoiseen muotoon hapettamalla se paineilman sisältämällä hapella kolmenarvoisesta (+3) viidenarvoiseksi (+5) jolloin se reagoi raudan kanssa. Sakan koostumus ja väri (kuva 5) vaihtelee käytetyistä raaka-aineista riippuen, mutta pääasiassa sakka koostuu kalsium- ja lyijysulfaateista sekä rautayhdisteistä.^{17, 24, 30, 34-36}

Sakan perusmäärityksissä on todettu, että sakasta liukenee sijoituskelpoisuuden kannalta merkittäviä määriä arseenia, elohopeaa, lyijyä ja seleeniä. Nämä rajoittavat myös sakan kierrätystä ja hyödyntämistä. Ferriarsenaattisakka pumpataan lietteenä vaarallisen jätteen kaatopaikka-altaalle. Kaatopaikalla kiintoaine laskeutuu altaan pohjalle ja ylle jäävä vesi johdetaan käsiteltäväksi jätevedenpuhdistamolle. Ferriarsenaattisakan kuiva-aineen määrä

lasketaan virtausmittausten ja sakan kuiva-ainepitoisuuden perusteella. Boliden Harjavallan laboratorio analysoi ferriarsenaattisakan kokoomanäytteen kuukausittain ja ulkopuolinen laboratorio kerran vuodessa.^{17, 30, 34}

Larox- ja sulfidisakat ovat ferriarsenaattisakan komponentteja ja niitä analysoidaan prosessinohjaussyistä.³⁰ Larox-sakkaa muodostuu Larox-kammiosuotopuristimiin, joilla erotetaan ja kuivataan pesuhapon selkeytyksen aikana muodostunut sakka rikkihaposta ennen sen syöttämistä lauhteenkäsittelyyn.²³ Hg-raakasakkaa syntyy rikkidioksidikaasun pesussa. Raakasakka suodatetaan ja siihen lisätään natriumsulfidia, jolloin muodostuu Hg-sulfidisakkaa.³⁷

3.2.2 Kuonat

Kuonia syntyy metallurgisten prosessien sivutuotteina ja polttoprosessien jätteinä. Kuonat jaotellaan alkuperänsä ja ominaisuuksiensa mukaan rautapitoiseen, ei-rautapitoiseen ja polttokuonaan. Kuparikuona koostuu suurimmaksi osaksi raudasta ja kvartsista eli piidioksidista. Masuunikuonaa lukuun ottamatta kuona sisältää yleensä vielä arvokkaita metalleja, jotka otetaan talteen kierrättämällä kuona kuonarikastamon kautta.³⁸ Kuparikuona sisältää talteen otettavan määrän kuparia sekä mahdollisesti muita metalleja kuten alumiinia, kalsiumia ja magnesiumia. Kuparin valmistuksessa kuparisulan pinnalle nouseva kiveä kevyempi kuona jäädytetään, murskataan ja käsitellään vaahdotusmenetelmällä, minkä jälkeen se palautetaan kuonarikasteena takaisin prosessiin.¹³ Kuonien sisältämien metallien talteenottoa ja sitä myöten hyödyntämistä tutkitaan jatkuvasti, sillä kaikkea metallisisältöä ei saada nykyisillä menetelmillä talteen. Kuonan jatkokäyttöä ajatellen on tärkeää saada kuonasta mahdollisimman puhdasta, jotta haitallisia aineita ei vapaudu ympäristöön. Nykyinen metallien talteenotto kuonasta ja jatkuva kehitys talteenoton parantamiseksi kaatopaikoille varastoitavasta kuonasta vähentää ympäristöriskien mahdollisuutta.^{38, 39} Muun muassa nikkelikuonaa voidaan hyödyntää esimerkiksi rakentamisessa sementin ja tiilen raaka-aineena, teiden pohjustuksessa ja keraamisessa hionnassa eli hiekkapuhalluksessa sekä maisemoinnissa.⁴⁰ Boliden Harjavallan tehtailla syntyy muun muassa kuparihienokuonaa ja nikkelifraakuonaa eli rakeistettua nikkelihienukonaa.¹⁷

3.2.3 Lietteet

Liete on nesteen ja pienten hiukkasten heterogeeninen seos. Lietteiden koostumus riippuu sen sisältämistä hiukkasista, esimerkiksi kuonien tai sakkujen partikkeleista. Lietettä muodostuu muun muassa nikkelikuonan rakeistuksen yhteydessä kuonanrakeistuksen laskeutumislaitteiden pohjalle, kun kiintoaines laskeutuu alaitteiden pohjalle.¹⁷

3.3 Ympäristöön ja ympäristönäytteisiin liittyvä lainsäädäntö ja viranomaispäätökset

Ympäristön pilaantumisen vaaraa aiheuttaville toimintoille tarvitaan ympäristösuojelulain mukainen lupa. Tällaisiin toimintoihin kuuluvat muun muassa metalli- ja kemianteollisuus. Luvan myöntämisen seurauksena on, että toiminnasta ei saa aiheutua terveyshaittoja tai merkittävää ympäristön pilaantumista tai sen vaaraa. Ympäristölupassa voidaan antaa määräyksiä toiminnan laajuudesta, päästöistä ja niiden vähentämisestä. Ympäristölupia myöntävät aluehallintovirasto ja kunnan ympäristönsuojeluviranomainen. Lupia myönnetään asian laadun mukaan toistaiseksi tai määräajaksi. Boliden Harjavalta Oy:llä päästöille on määrätty luparajat, jotka perustuvat ympäristölupapäätöksiin ja lainsäädäntöön. Sisäiset toimenpide- ja hälytysrajat on asetettu luparajoja alemmiksi, jotta mahdollisiin poikkeaviin päästöihin voidaan reagoida ajoissa.^{17, 41}

Ympäristöluvan noudattamista valvovat ELY-keskukset ja kunnan ympäristösuojeluviranomainen. Boliden Harjavalta Oy on laatinut käytön, päästöjen ja vaikutusten tarkkailusuunnitelman, jonka perusteena on yhtiölle myönnetty ympäristölupapäätös sekä muut aluehallintoviraston päätökset. Lupamääräyksen mukaan poikkeuksellisia päästöjä aiheuttavista häiriötilanteista ja muista vahingoista, joissa haitallisia aineita pääsee tai voi päästä ympäristöön, on viipymättä ilmoitettava viranomaisille. Oman tarkkailun ja analysoinnin lisäksi ympäristönäytteitä analysoidaan riippumattomassa akkreditoitussa laboratoriossa. Mittaukset, kalibroinnit, näytteenotot ja analyysit on suoritettava standardimenetelmien (CEN, ISO, SFS) tai vastaavien yleisesti hyväksytyjen menetelmien mukaisesti ja niistä on pidettävä kirjaa.^{17, 40}

4 Kansalliset ja kansainväliset sekä ympäristöanalytiikkaan sovellettavat standardit

Standardien tarkoituksena on yhdenmukaistaa erilaisia toimintatapoja niin kansallisesti kuin kansainvälisestikin muun muassa saattaen tuloksia vertailukelpoiksi. Standardisointi helpottaa niin viranomaisten, liiketoimijoiden kuin kuluttajienkin elämää. Standardien käyttö tekee toiminnasta sujuvampaa ja helpompaa, koska ne antavat erilaisille toiminnoille yhteiset standardisoinninosprosessin läpi käyneet ohjeet. Standardisoinnin myötä välineet, menetelmät, tuotteet ja tulokset soveltuvat niille tarkoitettuihin käyttötarkoituksiin ja olosuhteisiin. Standardien käyttö lisää myös turvallisuutta testattujen ja standardeissa esitettyjä välineitä tai menetelmiä käytettäessä. Standardeja on hyvin monenlaisiin käyttötarkoituksiin kulutustavaroiden valmistamisesta ympäristönsuojeluun, metrologiaan ja kemianteollisuuteen. Standardit ovat luonteeltaan suosituksia eikä niiden noudattaminen ole sinällään pakollista, mutta viranomaiset saattavat edellyttää niiden käyttöä. Kaikki standardit tai standardien osat eivät ole tarkasti määriteltyjä, vaan toimija voi soveltaa näitä kohtia parhaaksi katsomallaan tavalla.^{42, 43} Boliden Harjavalta on sitoutunut suorittamaan analyysiprosessit standardimenetelmien mukaisesti.¹⁷

Kansainvälinen standardisoinninosorganisaatio (ISO) on kansallisten ISO-standarditunnusten maailmalajaajuinen keskusjärjestö. ISO:n jäseniä ovat kansalliset standardisoinninosjärjestöt, joita on kussakin jäsenmaassa yksi. Suomen standardisoinninosjärjestö on Suomen standardisoinninosliitto (SFS). Standardit laaditaan teknisissä komiteoissa ja työryhmissä, joissa on mielellään vahva ja monipuolinen edustajisto alan osajia.^{42, 43}

Kirjainyhdistelmät ilmoittavat, missä kyseinen standardi on vahvistettu. Suomessa vahvistetun standardin tunnus on SFS. Eurooppalaisen standardisoinninosjärjestön (CEN) vahvistamat standardit on merkitty tunnuksella EN ja kansainvälisen standardisoinninosjärjestön vahvistamat tunnuksella ISO. Jos standardissa on useampi näistä tunnuksista, on sama standardi vahvistettu kyseisillä alueilla.^{42, 43}

Ympäristöanalytiikkaan sovellettavia standardeja on julkaistu runsaasti niin kansallisella kuin kansainvälisellä tasolla. Ympäristönäytteiden käsittelyssä on erityisen tärkeää käyttää standardeja analyysimenetelmien suunnittelun pohjana. Standardien noudattamisen ansiosta eri laboratorioissa saadut tulokset ovat vertailukelpoisia toistensa ja esimerkiksi viranomaisten säättämien raja-arvojen kanssa. Standardit kattavat koko analyysiprosessin, sillä niitä on

julkaistu näytteenotosta, laboratorioveden laatuvaatimuksista ja astiamateriaaleista aina ICP-OES-laitteistolla mittaamiseen ja tulosten antamiseen saakka. Kullakin standardilla on yleensä muita velvoittavia standardeja, joiden vaatimukset ovat osa uuden standardin sisältöä ja joihin on tutustuttava ennen uuden standardin soveltamista käytännössä. Yleisesti käytössä olevat standardit ovat käyneet läpi kelpuutuksen, jossa eri laboratoriot ovat arvioineet standardissa esitettyjen menetelmien suorituskykyä (uusittavuutta, toistettavuutta, tarkkuutta) ja häiriönsietokykyä eli sitä, miten pienet muutokset mittaolosuhteissa vaikuttavat menetelmiin.³³

Tämän työn lähtökohtana on muuttaa vesinäytteiden käsittely klassisesta avoimessa astiassa suoritettavasta happohajotuksesta mikroaaltoavusteiseksi kuningasvesihajotukseksi; menetelmä, joka löytyy standardista *ISO 15587-1: Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämiseksi vedestä. Osa 1: kuningasvesihajotus*.⁴⁴ Standardi koskee alkuaineiden pienten pitoisuuksien liuottamista vesinäytteistä käyttäen kuningasvettä hajotusreagenssina. Menetelmä soveltuu kaikille sellaisille vesinäytteille, joiden kiintoainepitoisuus on alle 20 g/l ja kokonaisen orgaanisen hiilen (TOC) ilmaistuna hiilipitoisuutena on alle 5 g/l. Kuningasvesihajotus on empiirinen eikä se välttämättä vapauta kaikkia alkuaineita kokonaan. Useimmille näytteille sen on kuitenkin huomattu toimivan hyvin. Menetelmä sopii monien alkuaineiden (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn) vapauttamiseen näytematriisista. Joillekin hyvin vaikeille yhdisteille menetelmä ei sovi, kuten esimerkiksi piidioksidin (SiO₂), titaanidioksidin (TiO₂) ja alumiintrioksidin (Al₂O₃) hajotukseen. Suuri määrä kloridia hajotetussa liuoksessa voi estää jonkin analyttisen mittaustekniikan käytön. Standardi on suuntaa antava yleismenetelmä eikä esimerkiksi laitteiston ole oltava tietty, vaan käyttötarkoitukseen sopiva ja saatavilla oleva. Hajotusreagenssikoostumuksen, lämpötilan sekä hajotusajan on oltava kontrollissa ja standardin mukaisia.⁴⁴

Kuningasvesikäsitteily ei ole ainoa standardien ehdottama tapa käsitellä vesinäytteitä ja määrittää niistä tiettyjä alkuaineita. Hajotusreagenssina voidaan käyttää typpihappoa, kuten esimerkiksi standardissa *ISO 15587-2 Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämiseksi vedestä. Osa 2: Typpihappohajotus*,⁴⁵ jolla joidenkin alkuaineiden vapauttaminen liuokseen on huomattavasti epävarmempaa kuin kuningasvesihajotuksella. Se ei suoranaisesti myöskään sovi esimerkiksi antimoinin eikä tinan vapauttamiseen näytematriisista eikä samantapaisille vaikeille yhdisteille, joita jo lueteltiin

kuningasvesihajotuksen yhteydessä. Muilta ohjeiltaan menetelmä on hyvin samanlainen kuningasvesihajotuksen kanssa.⁴⁵

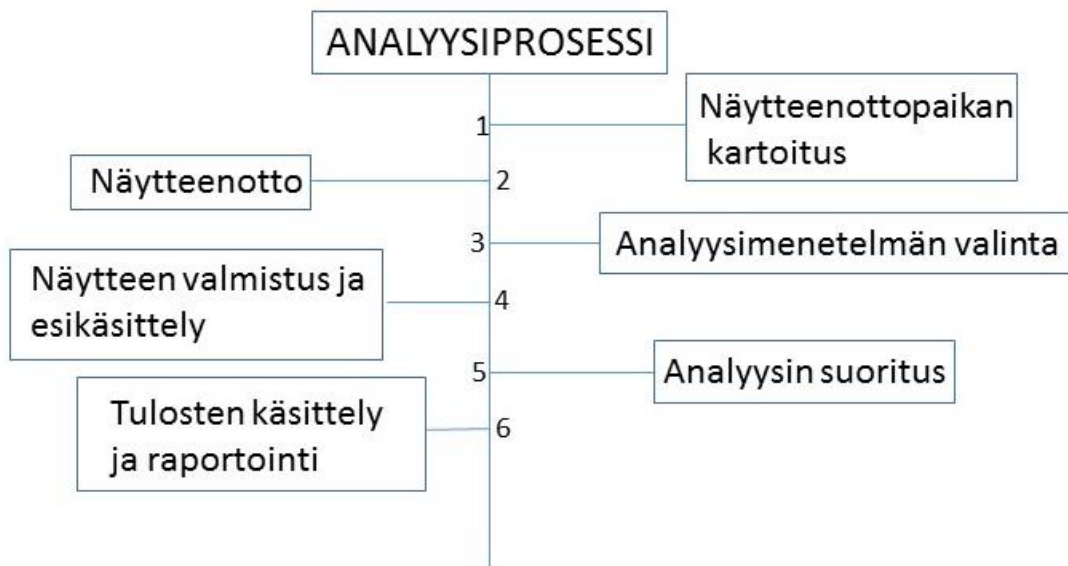
Sakka-, kuona- ja lietenäytteiden käsittely pyritään kehittämään standardia *SFS-EN 13657 Jätteiden karakterisointi. Hajotusmenetelmä kuningasveteen liukenevien yhdisteiden määrittystä varten*³³ vastaavaksi. Standardin tarkoitus on kuvata sopivat menetelmät kuningasveteen liukenevien alkuaineiden liuottamiseksi jätteistä. Kuningasvedellä hajottaminen ei välttämättä vapauta täysin kaikkia alkuaineita, mutta on riittävä useimpiin ympäristövalvontaan ja jätteiden määrittelyyn liittyviin tutkimuksiin. Jos jäte kuitenkin on sen tyyppistä, ettei se liukene kokonaisuudessaan kuningasveteen, saatujen tulosten ei voida katsoa edustavan alkuaineiden kokonaismäärää näytteessä. Menetelmää voidaan käyttää jätteen hajotukseen monien alkuaineiden (esimerkiksi Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, S, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn) määrittystä varten. Standardissa esitellyn menetelmän tarkoitus on liuottaa jätteistä määritettävät alkuaineet liuokseen nopealla hajotuksella. Menetelmä soveltuu monille erityyppisille jätteille. Standardissa esitetään menetelmä sekä suljetuissa että puoliavoimissa mikroaaltoastioissa suoritettaviin hajotuksiin sekä termiseen hajotukseen.³³ Standardi *SFS-EN 13656 Jätteiden karakterisointi. Mikroaaltohajotus fluorivetyhapon, typpihapon ja kloorivetyhapon seoksella näytteen sisältämien metallien määrittystä varten*³² on monissa tapauksissa vaihtoehtoinen standardin SFS-EN 13657 kanssa. Kyseisessä standardissa lisätään typpihapon ja kloorivetyhapon eli vetykloridin lisäksi fluorivetyhappoa eli vetyfluoridia, mikä monimutkaistaa ja pidentää hajotusta kompleksointitarpeensa vuoksi. Vetyfluoridi on lisäksi myrkyllistä ja erittäin syövyttävää. Se liuottaa kuitenkin tehokkaasti muun muassa silikaatteja ja saattaa olla tarpeen totaali hajotusta vaativissa olosuhteissa.³²

Hajotettujen näytteiden metallipitoisuuksien mittaamiseen käytetään Boliden Harjavallan laboratoriossa standardia *SFS-EN ISO 11885: Water Quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)*,⁴⁶ joka soveltuu monien eri alkuaineiden määrittämiseen erilaisista vesinäytteistä ICP-OES-laitteistolla. Standardi sopii liuenneiden, kiinteisiin partikkeleihin sitoutuneiden sekä alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittämiseen. Kun otetaan huomioon tyypilliset häiriötekijät, standardia voidaan soveltaa myös hajotettuihin vesi-, liete- ja sedimenttinäytteisiin eli esimerkiksi sellaisiin, jotka esiteltiin edellä.⁴⁶

Standardissa *U.S. EPA Method 200.7 (versio 4.4): Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*⁴⁷ käsitellään niin ikään metallien ja joidenkin epämetallien määrittämistä vesi- ja jätenäytteistä ICP-OES-tekniikalla. ICP-OES-analytiikkaan keskittyviin standardeihin *SFS-EN ISO 11885* ja *U.S. EPA Method 200.7* on listattu kullekin alkuaineelle suositellut mittausaallonpituudet, jotka ovat yleisesti hyväksytyjä mahdollisimman alhaisen häiriöttömyytensä ja korkean herkkyytensä vuoksi.^{46, 47}

5 Analyysiprosessi

Analyysiprosessi koostuu näytteenotosta ja sen suunnittelusta, analyysimenetelmän valinnasta, erilaisista näytteenkäsittelytoimista, analyttisistä mittauksista sekä tulosten tarkastelusta ja raportoinnista. Analyysiprosessin kulkua on havainnollistettu kuvan 6 kaaviolla. Kaikkiin prosessin vaiheisiin liittyy epävarmuustekijöitä ja suoranaisia riskejä tehdä virheitä. Aikaisemmassa vaiheessa tehtyjä virheitä on lähes mahdotonta korjata enää prosessin myöhemmissä vaiheissa, joten analyysin huolellinen suunnittelu on hyvin tärkeää mahdollisimman oikeellisten tulosten saamiseksi. Tulosten virheettömyys pyritään takaamaan laadunvarmistuksella. Analyysimenetelmien tarkkuutta ja luotettavuutta puolestaan pyritään parantamaan laboratoriomenetelmien validoinnilla eli kelpoistuksella.⁴⁸



Kuva 6. Analyysiprosessin vaiheet.⁴⁸ muok.

6 Näytteenotto

Kemiallisessa analyysissä näytteet ovat yleensä osa jostain suuremmasta kokonaisuudesta eli systeemistä. Suuren kokonaisuuden mittaaminen on mahdotonta, joten kokonaisuudesta täytyy ottaa osia eli osanäytteitä. Mittaustuloksen oikeellisuuteen vaikuttavat analyysin mittaolosuhteet ja toimintatavat, mutta ennen kaikkea se, miten näyte on otettu ja kuinka suuresta kokonaisuudesta on onnistuttu saamaan edustava näyte, jossa aineet esiintyvät samoissa suhteissa kuin tutkittavassa alkuperäisessä materiaalissa. Näytteen edustavuus parantuu, kun näytteenottopaikan ominaispiirteet ja analysoitava kohde tunnetaan ennen näytteenottoa. Lisäksi näytteenottajan tulisi olla koulutettu ja pätevä tehtäväänsä sekä osata toimia vaihtelevissa ympäristöolosuhteissa. Näytteenotto on analyysiprosessin ratkaiseva alkuvaihe, sillä siinä tapahtuvia virheitä ei voida korjata enää analyysin eri vaiheissa.⁴⁸⁻⁵⁰

Näytteenotto jakaantuu näytteenottosuunnitelman laatimiseen ja suunnitelman toteuttamistapoihin. Suunnitelma laaditaan todennäköisyyksien ja tilastollisten menetelmien avulla, jolloin näyte on mitattavilta ominaisuuksiltaan kokonaisuuden kaltainen tietyn luotettavuusrajan (esimerkiksi 95 %) puitteissa. Näytteenoton suunnittelussa kirjataan ylös haluttu näytetiheys, näytekoko, näytteenottokohta sekä se, otetaanko erillis- vai koontinäytteitä. Suunnittelussa on edelleen myös huomioitava näytteiden otantatyyppi eli otetaanko näytteet satunnaisesti, systemaattisesti, suunnatusti tai satunnaisen tai systemaattisen ositetusti. Toteutustavat käsittävät näytteenottovälineiden hankkimisen tai suunnittelun, näytteiden säilytyksen mitattavan ominaisuuden muuttumattomuuden varmistamiseksi ja muut toimet, joiden tavoitteena on näytteen vastaavuus todelliseen kokonaisuuteen. Näytteenottoa voivat säädellä esimerkiksi lainsäädäntö ja erilaiset standardit, jolloin näytteenotto suunnitellaan niiden pohjalta.^{48, 49}

Näytteenottokohde voi olla homogeeninen tai heterogeeninen. Homogeenisessä kohteessa mitattava ominaisuus on vakio koko kohteessa. Tällaisia ovat esimerkiksi täysin sekoittuneet nesteet ja puhtaat metallit. Näytteenoton kannalta ongelmallisimpia näytetyyppejä ovat erilaiset heterogeeniset näytteet, joissa ominaisuudet voivat olla pysyvästi tai muuttuvasti jakautuneita. Pysyvä jakauma on esimerkiksi malminpaloissa ja kiviinäytteissä, kun taas reaktioseoksissa on muuttuva jakauma. Biologiset näytteet ovat niin ikään ongelmallisia, sillä ne voivat erilaisten biologisten ja kemiallisten prosessien myötä muuttua kuljetuksen ja säilytyksen aikana ennustamattomasti. Näytteenotossa on huomioitava myös näytteenottoaika ja esimerkiksi vuodenaikaisvaihtelut.^{48, 49}

Näytteen ollessa otos suuremmasta kokonaisuudesta, se sisältää aina näytteenottovirheen mahdollisuuden ja epävarmuuden siitä, kuinka hyvin näyte edustaa kokonaisuutta. Edustava näyte on mitattavan ominaisuuden suhteen samanlainen kuin kokonaisuus.⁴⁸

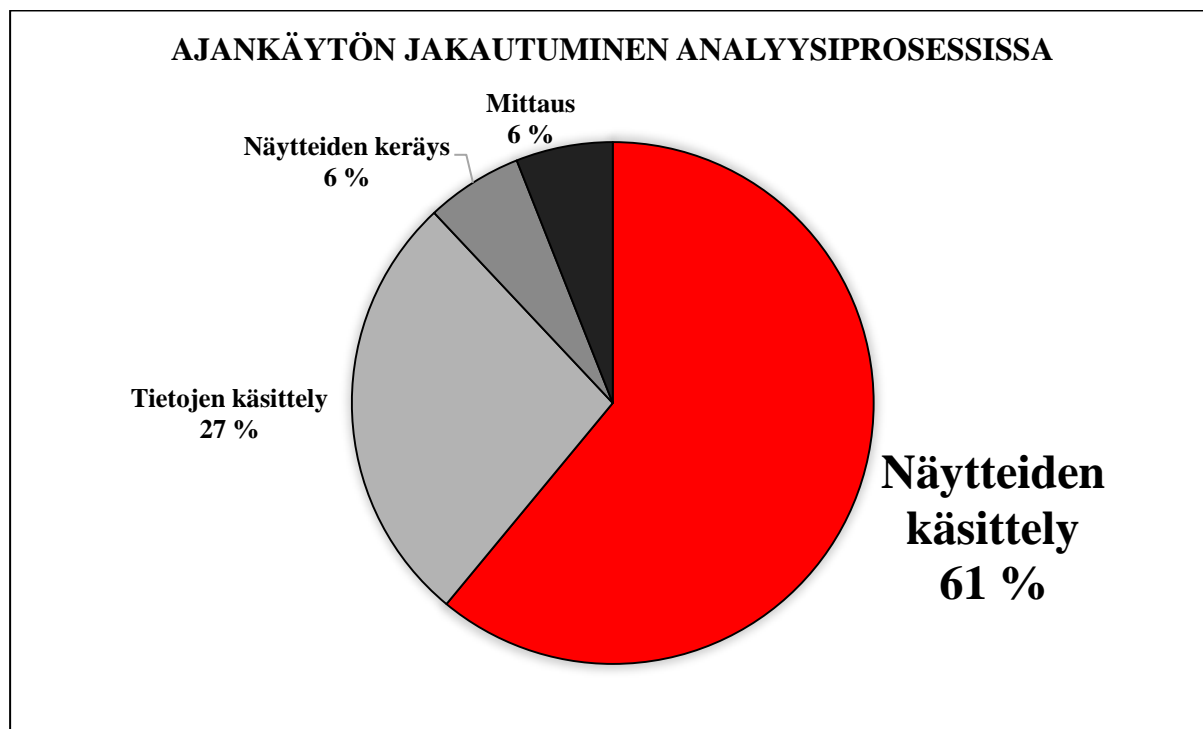
Näytteenoton epävarmuus voi olla systemaattinen tai satunnainen. Sen suuruus vaihtelee, mutta se voi osoittautua lopputuloksen suurimmaksi epävarmuuden lähteeksi nykyaikaisten toistettavien analyysimenetelmien epävarmuuden jäädessä pieneksi. Epävarmuuden minimoimiseksi näytteenotto tulee suunnitella ja toteuttaa huolellisesti. Suunnittelussa tulee kiinnittää huomiota siihen, mitä tuloksia analyysistä halutaan saada ja kuinka suuri epävarmuus tiettyjen luottamusrajojen välissä on sallittu. Näytteenottosuunnitelmaa tehtäessä tulee huomioida muun muassa näytteiden tilastollisesti relevantti määrä, tutkittavan ominaisuuden määrä näytteessä ja sen jakaantuminen näytteessä. Lisäksi tulee huomioida kontaminaatoriskit ja näytteen muuttuminen säilytyksen aikana. Näytteiden yhdistäminen ja jako laboratorionäytteiksi tulee myös suunnitella. Viranomaistaho voi vaatia, että näytteenotto suoritetaan standardien mukaisesti.⁴⁸⁻⁵⁰

Näytteenotto jätetään validoinnissa tai akkreditoinnissa usein vähäiselle huomiolle, vaikka sen merkitys tulokselle on huomattava. Näytteenottoon liittyvä virhe ja epävarmuus voidaan periaatteessa arvioida samaan tapaan kuin mittauksen virhe eli laskemalla analyttinen virhe ja epävarmuus.⁴⁸⁻⁵⁰

7 Näytteen valmistus ja esikäsittely

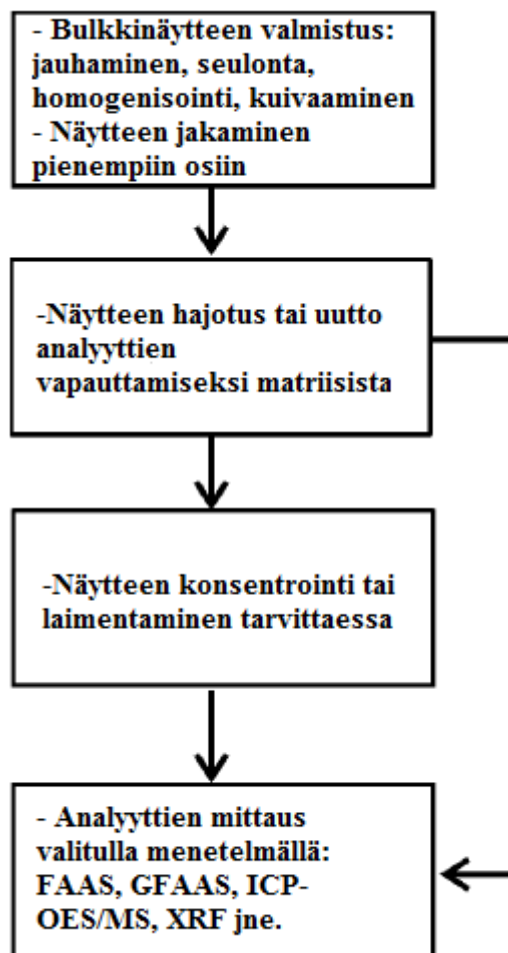
Näytteenoton jälkeen analyysiprosessissa seuraa näytteen valmistus ja esikäsittely, johon kuuluvat toimenpiteet valitaan näytteen koostumuksesta, analyysin pitoisuudesta, standardeista, analyytin määritysmenetelmän vaatimuksista ja halutuista tuloksista riippuen. Esimerkiksi metallianalytiikassa on käytävissä suuri joukko erilaisia menetelmiä vanhoista ja perinteisistä aina uusimpiin instrumentaalisiin menetelmiin. Perinteisillä gravimetrialla ja elektrogravimetrialla voidaan helposti määrittää suuria metallipitoisuuksia, kun taas hyvin pienten pitoisuuksien määrittämiseen voidaan käyttää esimerkiksi spektroskopisia ja kromatografisia menetelmiä. Näihin kaikkiin analyyttisiin menetelmiin liittyy tiettyjä perustavanlaatuisia vaatimuksia, jotka on huomioitava näytteen esikäsittelyvaiheissa, jotta näytteen mittaaminen kyseisin menetelmin olisi edes mahdollista. Vaatimusten täyttämisen lisäksi oikein suoritettu esikäsittely voi helpottaa analyysiä ja parantaa tuloksia huomattavasti.⁵⁰⁻⁵³

Näytteen esikäsittely voi alkaa jo näytteenotto paikalla muun muassa kestäväimällä se.⁵² Näytteenkäsittely vie analyysiprosessissa keskimääräisesti ylivoimaisesti suurimman osan ajasta, kuten selviää kuvasta 7.



Kuva 7. Ajankäytön jakautuminen analyysiprosessissa.⁵⁴ muok.

Näytteen sisältämiä alkuainepitoisuuksia on useimmiten mahdotonta analysoida suoraan laboratorioon tuodusta näytteestä. Näytteen käsittelemiseksi tehdään suunnitelma kuvan 8 kaavion tapaan. Näytteenottokohteesta otetusta edustavasta bulkinäytteestä valmistetaan laboratorionäytteet. Kiinteä bulkinäyte kuivataan ja homogenisoidaan muun muassa sekoittamalla, jauhamalla ja seulomalla se. Osa homogenisoidusta bulkinäytteestä voidaan säilöä myöhempää käyttöä varten. Homogenisoinnissa kiinteä näyte jauhetaan niin hienojakoiseksi, että siitä tulee tasalaatuinen. Kuivaamalla näytteestä saadaan poistettua vesi, minkä jälkeen saadaan punnitsemalla selville näytteen kuivapaino. Seulonnalla saadaan tarvittaessa halutun kokoista partikkelikokoja. Laboratorionäyte jaetaan vielä pienempiin osiin tiettyihin analyysiin. Esikäsittelyn lopuksi kiinteä näyte on usein saatettava liuosmuotoon. Esimerkiksi ICP-OES-laitteisto, kuten myös muut spektroskopiaan pohjaavat määrittämenetelmät, vaatii näytteen liuosmuotoisena.⁵⁰⁻⁵³



Kuva 8. Suunnitelma näytteen käsittelemiseksi tutkittavien aineiden määrittäystä varten.⁵³ muok.

Liuosmuotoisenkin näytteen tasalaatuisuudesta on huolehdittava esimerkiksi sekoittamalla näytettä ennen käsittelyä. Ympäristön vesinäytteet saattavat sisältää hyvinkin suuria

pitoisuuseroja ja kiintoaineksen epätasaista jakautumista. Käsittelemätön liuosmuotoinen näyte voi vahingoittaa mittauslaitteistoa. Näytteiden esikäsittelytapoihin vaikuttaa myös se, halutaanko selvittää erikseen liukoisten aineiden pitoisuudet vai ainoastaan kokonaispitoisuudet.^{51, 52}

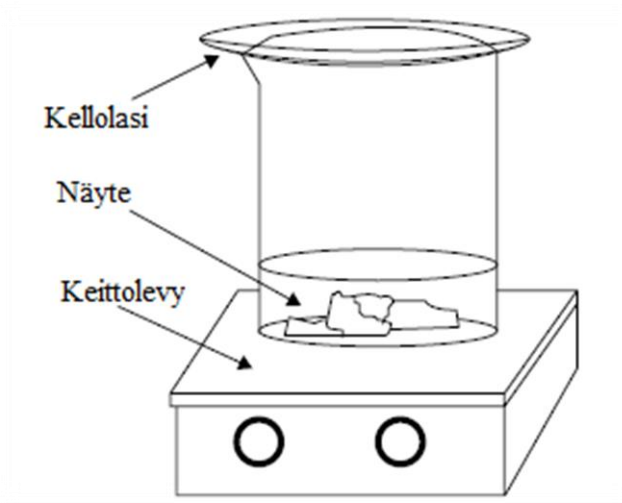
Yleensä laboratorionäyte hajotetaan, jolloin näytematriisi hajoaa ja määritettävät aineet vapautuvat nestefaasiin analysoitaviksi. Analyyttien täydellisen liukenemisen takaamiseksi pyritään usein hajottamaan koko näyte niin, että, tuloksena on kirkas liuos. Hajotus voidaan tehdä sekä kiinteille että nestemäisille näytteille. Näytteenkäsittelyllä voidaan myös pyrkiä uuttamaan metallit matriisista johonkin analyysimenetelmään sopivampaan liuottimeen. Pieniä pitoisuuksia määritettäessä voi olla tarpeen konsentroida hyvin pienet pitoisuudet sille pitoisuusalueelle, jolla voidaan suorittaa mittauksia luotettavasti. Välillä puolestaan on tarpeen laimentaa matriisia matriisiefektin vähentämiseksi tai kontrolloimiseksi. Näytteenkäsittelyn tarkoituksena voi olla myös erottaa tietty analyytti tai analyytit muista mahdollisesti häiritsevistä aineista tai erottaa analyytin erilaiset kemialliset muodot, jotta saataisiin selvitettyä analyytin eri muotojen osuudet alkuperäisessä näytteessä.^{51, 53}

Tietylle näytetyypille aina samalla tavalla toistettu esikäsittely parantaa menetelmän toistettavuutta ja selektiivisyyttä. Esikäsittelymenetelmiä voidaan tulosten laadun lisäksi arvottaa myös työturvallisuuden, kustannusten ja helppokäyttöisyyden näkökulmista. Kemiallisilta vaaroilta ja myrkyllisiltä kemikaaleilta halutaan välttyä mahdollisimman hyvin eikä laitteiston käytöstä ei saa aiheutua vaaroja käyttäjälle. Esikäsittelymenetelmän helppous ja menetelmän automatisointimahdollisuudet ovat toivottavia. Käsittelyvaiheiden vähäisyyteen kannattaa pyrkiä kontaminaation, näytehävikin ja menetelmän kokonaisepävarmuuden kannalta. Ottaen huomioon kaikki yllä mainitut pyrkimykset on kuitenkin kiinnitettävä huomiota myös hankinta- ja käyttökustannuksiin sekä materiaalikulutukseen.⁵⁰⁻⁵²

7.1 Näytteiden hajotus

7.1.1 Märkäpoltttomenetelmät

Märkäpoltossa eli hajotuksessa käytetään yleensä hapettavia happoseoksia näytematriisiin hajottamiseen ja analyyttien vapauttamiseen mitattaviksi. Klassinen, jo vuosisatoja käytössä ollut menetelmä on *avoin märkäpoltto*, jonka suorittaminen on yksinkertaisinta keittämällä näytettä *avoimessa astiassa keittolevyllä*. Märkäpolttoa voidaan kutsua myös *märkätuhkistukseksi*. Hajotusastiana voidaan käyttää kellolasilla peitettyä dekantterilasias kuvan 9 mukaisesti. Monet näytematriisit orgaanisista epäorgaanisiin voidaan hajottaa kuumentamalla niitä vahvassa hapettavassa happoliuoksessa. Tällaista totaaliliuotusta on perinteisesti käytetty näytteen hajotustapana, koska matriisi saadaan yleensä kokonaan liukenemaan ja analyytit analysoitavaan muotoon. Menetelmän suosiota selittää myös sen yksinkertaisuus, edullinen laitteisto ja helposti saatavilla olevat välineet. Liuotus vie kuitenkin paljon aikaa ja voi tilanteesta riippuen vaatia jopa jatkuvaa työntekijän valvontaa. Näytettä ei esimerkiksi saa päästää kuivumaan täysin, sillä silloin voi muodostua hyvin vaikealiukoisia yhdisteitä. Avoimessa astiassa käsiteltävät hajotusreagenssit muodostavat suuren työturvallisuusriskin. Menetelmä voi johtaa vääristyneisiin tuloksiin, sillä hajotuksen aikana on vaarana menettää määritettäviä aineita helposti haihtuvien alkuaineiden yhdisteinä ja happohöyryjen mukana. Riski analyyttien menettämiseen kasvaa sitä mukaa, kun lämpötilaa nostetaan. Kuitenkin jo suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa on riski menettää esimerkiksi arseenia, booria, kromia, elohopeaa, antimonia, seleeniä ja tinaa. Aggressiivinen happokäsittely muuttaa metallit yleensä samaan muotoon eikä metallien alkuperäisestä muodosta saada tietoa. Sokeanäytteen alkuainepitoisuudet voivat olla korkeita, sillä reagensseja tarvitaan suuria määriä ja kontaminaatio huoneilmasta on todennäköistä. Suuret sokeanäytepitoisuudet nostavat yleensä menetelmän määrittämissä rajoja, mikä ei ole toivottavaa varsinkaan hivenaineanalytiikassa.^{1, 53}



Kuva 9. Avoimen märkäpolton suorittaminen keittolevyllä kellolasilla peitetystä dekanterilasissa.⁵³ muok.

Näytteelle voidaan totaalihajotuksen sijasta suorittaa *uutto*, jossa analyytti liuotetaan liuottimeen, joka ei välttämättä liuota koko näytettä. Uuttomenetelmiä on erilaisia, kuten superkriittinen nesteuutto, neste-nesteuutto ja kiinteäfaasiuutto. Uuttoa voidaan tehostaa käyttämällä kelaatioagenttia, jonka tarkoitus on kompleksoida haluttu metalli, jolloin metallin erottaminen vesimatriisista on helpompaa. Tällöin matriisia ei hajoteta kokonaan.^{51, 53}

Yksinkertaisimmasta keittolevyhajotuksesta voidaan siirtyä astetta monimutkaisempaan päästen kontrolloimaan haihtuvan aineen määrää, jolloin kyseessä on *suljettu märkäpolto*. *Refluksoinnissa* laitteistoon asennetaan pystyjäähdyttävä, jossa keittämisessä haihtuneet kaasut tiivistyvät takaisin nesteeksi ja palaavat reaktioastiaan. Tällöin höyryt eivät pääse haihtumaan systeemin ulkopuolelle ja lämpötila voidaan nostaa korkeammaksi kuin avolevyhajotuksessa.⁵³ Joidenkin tutkittavien alkuaineiden haihtuvuudesta riippuen refluksointilaitteisto ei kuitenkaan välttämättä riitä kondensoimaan höyryjä ja tutkittavia alkuaineita voi hävitä reaktioseoksesta.³³

Autoklaavihajotus perustuu lämmitettävään paineastiaan, jossa painetta voidaan nostaa yli ilmanpaineen. Astian tilavuus ei muutu, joten astian sisällä paine ja lämpötila nousevat paljon normaaliolosuhteita korkeammiksi ja tehostavat hajotusagenssien toimintaa. Analyyttejä ei menetetä helposti höyrystyvien aineiden mukana, mutta tekniikkaan liittyy räjähdysvaara.⁵³

Mikroaaltoavusteinen hajotus ja *ultraäänihajotus* ovat tekniikoita, jotka perustuvat näytteen hajottamiseen joko mikroaaltojen tai ultraääniaaltojen avulla. Ultraäänitekniikka ei ole yhtä

tehokas kuin mikroaaltouunitekniikka, mutta se on kuitenkin hyvin käyttökelpoinen ja nopea suorittaa monille näytetyypeille. Mikroaaltohajotus voidaan suorittaa avoimessa tai suljetussa systeemissä ja se soveltuu monille eri näytetyypeille. Mikroaaltouunihajotus on nykypäivänä ylivoimaisesti käytetyin tekniikka näytteiden hajottamisessa.⁵³

Uusin instrumentaalitekniikoista on *valokatalyyttinen UV-LED-avusteinen hajotus*, joka on ympäristöystävällinen sekä vähän reagensseja ja energiaa kuluttava menetelmä. Se sopii erityisesti suuria määriä liuennutta hiiltä sisältävien luonnonvesinäytteiden käsittelyyn vapauttaen analyyttejä esimerkiksi humushappokomplekseista ennen määrittäystä. Kiinnostus UV-LED-tekniikan tutkimusta ja käyttöä kohtaan on kasvanut viime vuosina merkittävästi.⁵⁵ Tekniikkaa on kokeiltu muun muassa kenttätutkimuksissa⁵⁶ Etiopiassa vesinäytteiden hajotukseen. Tutkimuksessa luotiin LED:n sijasta auringon UV-valoavusteinen näytteen esikäsittelymenetelmä vesinäytteiden orgaanisen aineksen hajottamiseen. Tulokset osoittivat, että 24 tunnin päivántasaajan alueen UV-säteilytyksellä saadaan samoja tuloksia kuin perinteisillä hajotusmenetelmillä. Kehittyvissä maissa, joissa on runsaasti auringonvaloa, mutta puutteelliset laboratorio-olosuhteet, menetelmä on tarpeellinen ja toimiva.⁵⁶

Liuottimena märkähajotusmenetelmissä käytetään yleensä vahvoja happoja. Jos matriisissa on orgaanista ainetta, käytetään hapettavaa reagenssia tuhoamaan se. Yleisimmin hapettavana reagenssina käytetään typpihappoa, sillä se ei muodosta liukenemattomia suoloja, joita taas voi muodostua vetykloridia tai rikkihappoa käytettäessä. Vetyperoksidilla saadaan tarvittaessa lisättyä hajotusliuoksen hapettavuutta. Happoja voidaan käyttää laimennettuina, väkevinä tai sekoitettuina toisiinsa tietyissä suhteissa. Hajotuksen jälkeen silikaatit voidaan vielä liuottaa vetyfluoridilla. Inorgaanisille, maaperä-, sedimentti-, malmi-, kivi- ja mineraalinäytteille vetyfluoridikäsittely saattaa olla tarpeen, jos pyritään totaalihajotukseen.⁵³

7.1.2 Kuivapolttomenetelmät

Kuivatuhkistuksessa eli kuivapoltossa valmiiksi punnittua ja kuivattua näytettä kuumennetaan 430–730 °C:een lämpötilassa. Kuivatuhkistus sopii ruoka- ja kasvinäytteille sekä muille kosteille näytteille, sillä se tuhoaa suuren määrän orgaanista ainetta helposti ja nopeasti. Se sopii myös sellaisille vaikeasti haihtuville metalleille, jotka eivät sitoudu polttoastiaan. Jos analysoitava metalli on haihtuvassa muodossa, kuivatuhkistus johtaa analyytin menettämiseen. Haihtuvuus riippuu aineen muodosta näytteessä. Apuaineilla, kuten

magnesiumnitraatilla ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), on mahdollista pienentää aineiden haihtuvuutta ja nopeuttaa tuhkestusta, mutta ne voivat aiheuttaa kontaminaatiota. Laboratorion ilman puhtaus vaikuttaa niin ikään kontaminaation suuruuteen, sillä tuhkestettu, erittäin kuuma näyte jätetään avoimena huonetilaan jäähtymään. Kontaminaatiota tulee tarkkailla sokeanäytteellä, jonka pitoisuudet näytteeseen verrattuna tulisi olla selvästi alhaisempia, jotta menetelmä on käyttökelpoinen. Tuhkistuksessa saattaa muodostua vaikeasti liukenevia silikaatteja. Menetelmää ei suositella pysyviä oksideja muodostavien näytteiden käsittelyyn.^{20, 53}

7.1.3 Sulatteen

Sulatteen ovat yksi tapa hajottaa näytteitä, ja ne ovatkin paljon käytettyjä silikaattipohjaisille näytteille. Sulatetta käytetään kuitenkin vasta, jos näyte ei hajoa muilla keinoin. Etenkin tulenkestävät materiaalit, kuten sementti, keramiikka ja kuonat, saattavat vaatia sulatekäsittelyä, jossa näyte sulatetaan ensin jonkin suolayhdisteen kanssa 300–1200 °C:ssa. Tästä muodostuva kiinteä aine hajoaa helpommin happokäsittelyssä, jossa näyte liuotetaan. Menetelmä ei kuitenkaan yleensä sovellu metalleille, sillä ne haihtuvat menetelmän vaatimissa korkeissa lämpötiloissa. Tämän lisäksi aggressiiviset olosuhteet voivat irrottaa sulateastiasta aineita näytteeseen tai toisin päin. Sulatteen sijasta silikaatit saadaan kuitenkin hajoamaan tehokkaasti lisäämällä vetyfluoridia mikroaltohajotukseen, jossa kontaminaatoriski on paljon pienempi kuin sulatekäsittelyssä.⁵³ Vetyfluoridia käytettäessä on noudatettava äärimmäistä varovaisuutta, sillä se aiheuttaa tuskallisia palovammoja ja voi väkevänä olla tappava, jos kaksi prosenttia ihon pinta-alasta altistuu sille. Vetyfluoridin aiheuttama vaurio voi kehittyä vielä vuorokausia altistumisen jälkeen.⁵¹

7.2 Kontaminaatio ja epävarmuus

Kontaminaatio tarkoittaa näytteen saastumista, mikä johtaa tulosten vääristymiseen joko suurentamalla tai pienentämällä oikeita pitoisuuksia tai saattamalla näytteeseen aineita, joita siellä ei ennestään ole. Mitä pienempiä alkuainepitoisuuksia määritetään, sitä tärkeämpää on välttää kontaminaatiota, sillä virheen osuus kasvaa pienissä pitoisuuksissa nopeasti hyvin suureksi. Kontaminaatiota voi tapahtua näytteenotossa ja -säilytyksessä tai missä työvaiheessa tahansa. Yksinkertaisin lähtökohta vähentää kontaminaatiota on karsia näytteenkäsittelyvaiheet minimiin.^{20, 53}

Analyytit voivat reagoida käsittelyjen tai säilytyksen aikana kemiallisesti, fysikaalisesti tai biologisesti. Mahdollisia kemiallisia reaktioita ovat muun muassa hapettuminen, saostuminen ja fotokemialliset tapahtumat. Fysikaalisia prosesseja ovat haihtuminen, diffuusio ja adsorptio erilaisille pinnoille. Biohajoaminen ja entsyymaattiset reaktiot ovat mahdollisesti tapahtuvia biologisia prosesseja. Prosessit voivat johtua esimerkiksi näytteen reagoimisesta näytematriisissa olevien aineiden kanssa tai valon, lämmön, pH:n tai vastaavan tekijän vaikutuksesta.^{50, 52}

Näytteenvalmistus on näytteille tehtävä prosessi näytteenoton ja esikäsittelyn tai mittauksen välissä. Mahdollisia virhelähteitä näytteenvalmistuksessa ovat muun muassa homogenisoinnin epäonnistuminen ja sitä kautta osanäytteiden erilaiset koostumukset ja laboratorionäytteen vääristyneet pitoisuudet. Näytteenvalmistuksessa voi tapahtua virhettä myös, jos näytteisiin jää kosteutta kuivauksesta huolimatta. Näytteiden hienontamiseen ja jauhamiseen liittyy riski siitä, että näytteisiin joutuu epäpuhtauksia ympäristöstä, kuten esimerkiksi ilmasta, pölystä tai jauhantalaitteiston kulumisesta ja siitä irtoavista partikkeleista.³³

Näytteenkäsittelyvaiheita ei voi karsia kokonaan pois, ja yleensä fysikaalisten toimien lisäksi näytteisiin lisätään erilaisia reagensseja ja muita kemikaaleja. Niiden puhtaustason tulee olla riittävä, ja lisäksi reagenssitkin on suojattava kontaminaatiolta. Myös vesi on kemikaali ja senkin tulee olla tarpeeksi puhdasta. Hivenaineanalytiikassa käytetään vähintään pro analysis (p.a.) -tason kemikaaleja. Supra- ja ultrapuhtaiden kemikaalien paremmasta laadusta ei saada merkittäviä hyötyjä niiden hintaan nähden muussa kuin ICP-MS-analytiikassa.²⁰ Kalibrointiliuokset tulee valmistaa niin ikään puhtaista kemikaaleista puhtaisiin astioihin tarkasti ja huolellisesti säädettyihin pitoisuuksiin. Liuosten matriisi pyritään säätämään mahdollisimman hyvin näytematriisia vastaavaksi. Liuosten valmistamisessa käytetään ainoastaan A-tarkkuusluokan mittavälineitä, joista ne siirretään asianmukaisesti säilytysastioihin. Orgaanisessa analytiikassa vältetään muoviastioiden käyttöä ja metallien hivenaineanalytiikassa lasiastioiden käyttöä. Liuokset saattavat muuttua säilytyksen aikana esimerkiksi haihtumisen tai absorboitumisen vaikutuksesta, minkä vuoksi niiden säilyvyyteen on perehdyttävä ja liian vanhojen liuosten käytöstä on pidättäydyttävä.^{20, 53, 57a}

Näytematriisiin hajottamiseksi joudutaan usein käyttämään vahvoja reagensseja, jotka voivat vaurioittaa käytettäviä astioita ja muuta välineistöä. Sen seurauksena näytteeseen voi liueta välineistöä kontaminaatiota aiheuttavia aineita. Epäpuhtauksia liukenee myös, jos astiamateriaali, reagenssit ja näyte reagoivat keskenään. Välineistö täytyy pestä hyvin ja

oikein ja sen tulee olla ehjää kontaminaation välttämiseksi. Astia, jossa näyte tuodaan laboratorioon tai jossa näytettä säilytetään voi niin ikään vaikuttaa näytteen pitoisuuksiin. Astiamateriaalit tulee valita oikein määritettävien alkuaineiden mukaan, sillä esimerkiksi metallinen elohopea voi läpäistä polyeteeniseinämät hyvin nopeasti kumpaankin suuntaan. Näyte voi myös kontaminoitua lasin sisältämistä alkuaineista, kuten boorista, natriumista, kaliumista ja alumiinista.^{20, 33, 53}

Epäpuhtauksia voi liueta näytteeseen myös huoneilman pölyn kautta. Huoneilmassa kontaminaatiota aiheuttavat erityisesti kalsium, pii, natrium, fosfori ja kloori. Ihminen on laboratoriossa suuri karkeapölyn lähde, josta voi irrota muun muassa orgaanisia yhdisteitä. Pöly voi osoittautua hyvin vakavaksi ongelmaksi määrittäessä pieniä pitoisuuksia. Erityyppiset tehtävät on eristettävä toisistaan laboratoriossa, sillä joidenkin osastojen hyvin suuret pitoisuudet kontaminoivat jo pienestä virheestä esimerkiksi hivenaineanalytiikan. Näytteenkäsittelyn puhtaustasoa seurataan valmistamalla ja analysoimalla sokeanäyte varsinaisten näytteiden mukana. Sokeanäytteeseen lisätään samat reagenssit kuin näytteisiin ja se käy läpi kaikki samat näytteenkäsittelyvaiheet. Sokeanäytteen tulos vähennetään varsinaisten näytteiden tuloksista, mikäli sokeanäytteen tulos on suurempi kuin toteamisrajapitoisuus.^{20, 53}

Näytteen suodatus voi olla merkittävä kontaminaatoriski ja jopa selkeä epäpuhtauksien lähde.³³ Tutkittavia aineita voi hävitä, jos ne saostuvat liuoksessa olevien ionien kanssa. Tällaisia ovat esimerkiksi liukenemattomat kloridit, fluoridit ja sulfaatit. Suodatus voidaan joissain tapauksissa korvata esimerkiksi sentrifugoinnilla tai laskeuttamalla ja dekantoinnalla näyte.^{20, 52, 53}

Tuloksia voi vääristää analyytin menettäminen eri tavoilla näytteiden käsittelyn tai säilytyksen aikana. Metallionit voivat adsorboitua erilaisille pinnoille, etenkin lasipinnoille. Analyyteillä on erilaiset taipumukset reagoida säilytyksessä. Vesinäytteet kestäväidään eli tehdään happamiksi muun muassa siksi, että voidaan estää joidenkin metallien (Al, Ag, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Zn) adsorboituminen säilytysastian seinämiin.²⁰ Jotkut metallit, kuten rauta, elohopea, kulta ja palladium, voivat poistua näytteistä, kun niitä kuumennetaan platinaupokkaissa. Nämä metallit adsorboituvat upokkaan kylkiin, poistuvat määritettävästä näytteestä ja voivat jatkossa kontaminoida muita näytteitä. Haihtuminen voi aiheuttaa merkittävää analyytin menettämistä etenkin helposti haihtuvien metallien kuivatuhkistuksessa tai märkätuhkistuksessa avoimessa astiassa. Kadmium, lyijy, elohopea, seleeni ja sinkki ovat

erityisen haihtuvia jo alle 500 °C:ssa. Haihtumiseen vaikuttavat vahvasti matriisi ja metallien esiintymismuoto, joten esimerkiksi metallin talteenottoa tietyssä lämpötilassa ei pystytä vertailemaan eri matriisien välillä. Elohopea, arseeni ja lyijy muodostavat helposti haihtuvia yhdisteitä. Näytettä kuumennettaessa tai kuumaa näytettä jäädytettäessä tulee kiinnittää erityistä huomiota haihtuvien alkuaineiden pitämiseksi näyteastiassa. Myös hajotuksen aikana mahdollisesti muodostuvien haihtuvien reaktiotuotteiden tulee pysyä reaktioseoksessa.^{20, 33}

Ihanteellinen näytteiden hajotustekniikka on suoraviivainen, automaattinen ja nopea. Sillä tulisi saada kaikkien alkuaineiden kokonaiskonsentraatiot ilman, että kontaminaatiota tapahtuisi mistään tai missään vaiheessa. Mikroaltoaavusteisen happohajotuksen on useissa lähteissä raportoitu olevan ylivoimaisesti paras hajotustekniikka monille eri matriiseille.^{20, 53} Se on nykypäivänä eniten käytetty tekniikka näytteiden hajottamisessa.⁵³

8 Mikroaltohajotus

Nykypäivänä ylivoimaisesti eniten käytetyimmäksi näytteiden hajotusmenetelmäksi noussut mikroaltohajotustekniikka on ollut laboratoriokäytössä viidettäkymmenettä vuotta. Ensimmäiset käyttökelpoiset mikroaltolähteet keksittiin toisen maailmansodan aikana 1940-luvulla tutkalaitteiden kehittämisen yhteydessä.⁵⁸ Mikroaltojen lämmitysteho huomattiin ensimmäisen kerran vuonna 1946. Mikroaltolämmitystä ja -tekniikkaa alettiin samalla vuosikymmenellä soveltaa teollisuuskäyttöön. Sitä hyödynnettiin muun muassa saasteiden poistamiseksi hiilestä, jäisen ruoan lämpökäsittelyssä, kumin vulkanisoinnissa ja pastatuotteiden kuivatuksessa.⁵⁹ Kotitalouskäyttöön tarkoitettuja suurin piirtein nykyisen jääkaappi-pakastinyhdistelmän kokoisia mikroaltouneja tuli saataville 1950-luvulla ja vuonna 1980 uunien massavalmistuksen ja pienentyneen koon myötä niitä oli jo useimmissa kodissa.^{7, 58}

Laboratoriossa mikroaltoja käytettiin lämmön lähteenä märkätuhkistuksessa ensimmäisen kerran vuonna 1975. Tuolloin käytössä oli avoimia tai löyhästi peitettyjä hajotusastioita ilmanpaineolosuhteissa, vaikka monet tutkijat olivatkin tietoisia avohajotukseen liittyvistä kontaminaatoriskeistä ja analyttien menettämisen mahdollisuuksista. Mikroaltoja hyödynnettiin tällä tavoin aluksi luun, biologisen kudoksen ja kasvinosien hajottamisessa, mutta vaikeammin hajoaviin matriiseihin ne eivät tehonneet. Tämän ongelman seurauksena tutkijat kehittivät suljettavia polykarbonaattipulloja ja Teflon PFA -hajotusastioita, joissa korkea lämpötila ja paine oli mahdollista saavuttaa muun muassa malmien, kivien ja ympäristönäytteiden hajotuksessa. Vaikeiden matriisien onnistuneen hajottamisen lisäksi huomattiin pienentyneitä näytteen esikäsittelyaikoja ja parempia saantoja verrattuna perinteisiin menetelmiin.²

Mikroaltohajotusmenetelmä ei kuitenkaan yleistynyt vielä liki kymmeneen vuoteen sen keksimisen jälkeen, vaan sitä pidettiin hieman kummallisena, uutena tekniikkana.^{2, 59} Mikroaltoaavusteisen suljetun märkäpolton tutkimusta tehtiin alkuun kotitalouskäyttöön tarkoitetuilla mikroaltouneilla. 1980-luvun puolivälin tienoilla mikroalotekniikan hyödyntämiseen laboratoriossa alettiin suhtautua vakavasti varteenotettavana ja nopeana menetelmänä. Kotitalouskäyttöön tarkoitettut mikroaltouunit eivät kuitenkaan soveltuneet ihanteellisesti kemian analytiikkaan, joten alalle kehitettiin omia mikroaltounilaitteistoja. Niiden ansiosta saatiin eliminoidua monet ongelmiksi nousseet kysymykset, kuten happohöyryjen aiheuttamat vahingot, energian heijastuminen näytteestä, mikroaltokentän

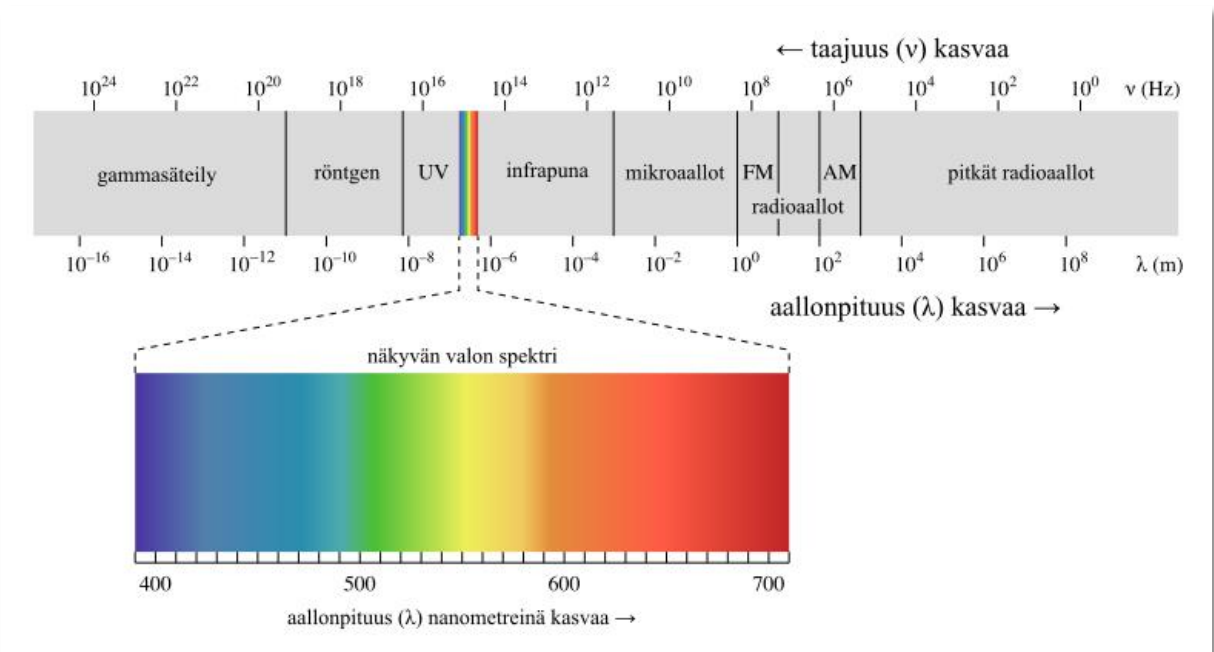
vaihtelevuus ja työturvallisuuden huono tilanne.^{3, 58} Uusiin mikroaaltouuneihin yhdistettiin myös lämpötila- ja/tai painemittareita, mikä mahdollisti reaktioiden seuraamisen reaaliajassa kyseisten parametrien kautta ja paransi työturvallisuutta.⁷ Suomen ensimmäisen laboratoriokäyttöön tarkoitetun mikroaaltolaitteiston otti käyttöön Outotec Porissa vuonna 1986.⁶⁰

Mikroaaltoavusteista hajotusta käsitteleviä artikkeleja ja kirjoja on julkaistu enemmän ja enemmän sitä mukaa, mitä yleisemmäksi hajotusmenetelmäksi se on tullut. Tekniikalla on onnistuttu hajottamaan hyvinkin erilaisia näytematriiseja, kuten biologisia, geologisia sekä ympäristö- ja metallinäytteitä. Menetelmä soveltuu myös pienten metallipitoisuuksien määrittämiseen muun muassa vesinäytteistä. Mikroaaltoavusteinen happohajotus on vuosikymmenten kuluessa kehittynyt yhdeksi yleisimmistä hajotusmenetelmistä ja suurin osa kansainvälisesti käytössä olevista standardeista suosittaa sitä hajotusmenetelmäksi.^{2, 53} Standardeissa esitetyt menetelmät ovat käyneet läpi useiden eri laboratorioiden väliset vertailututkimukset eli esimerkiksi mikroaaltohajotusta käsittelevät standardimenetelmät ovat kelpuutettuja ja toimivaksi todistettuja kyseisten näytematriisien hajotukseen.³² Mikroaaltohajotustekniikan luotettavuus näkyy muun muassa siinä, että tarkasti säädellyt akkreditoitunut laboratoriot käyttävät sitä pääasiallisena hajotusmenetelmänään.

Analyttisen kemian lisäksi mikroaaltotekniikkaa käytetään myös muilla kemian osa-alueilla. Jo vuonna 1986 tutkijat⁶¹ eri tahoillaan osoittivat, kuinka orgaaniset reaktiot nopeutuvat, kun niitä tehostetaan kotitalouskäyttöön tarkoitetulla mikroaaltouunilla. Mikroaaltoja on käytetty myös mikroaaltoavusteiseen orgaaniseen uuttoon, joka kehitettiin vuonna 1986 rasvojen ja epäravintoarvojen uuttamiseksi ruoasta ja torjunta-aineista.³ Orgaanisen kemian lisäksi epäorgaanisessa syntetiikassa voidaan käyttää hyväksi mikroaaltoja. Niitä on hyödynnetty muun muassa erilaisten yhdisteiden synteisiin ja modifointiin. Zeoliittikatalyyttien synteisiä ja modifiointia käsittelevässä tutkimuksessa⁶² raportoitiin nopeampia reaktioaikoja ja puhtaita, hyvällä kiderakenteella valmistettuja yhdisteitä sekä jopa parempaa selektiivisyyttä verrattuna vertailumenetelmään.

8.1 Periaate

Mikroaaltosäteily asettuu sähkömagneettisessa spektrissä infrapuna- ja radioaaltosäteilyn väliin aallonpituusalueelle 1 cm–1 m, joka vastaa taajuusalueetta 30 GHz–300 MHz.⁷ Mikroaaltosäteilyn sijoittumista sähkömagneettisen säteilyn spektrissä on havainnollistettu kuvassa 10. Suurin osa aallonpituusalueesta on kuitenkin varattu tutka- ja telekommunikaatiotoiminnoille, joiden tekniikoissa hyödynnetään myös mikroaaltoja. Mikroaaltouunit on rajoitettu käyttämään aluetta 12,2–33,3 cm (2,45 GHz–900 MHz) häiriövaikutusten välttämiseksi. Mikroaallot ovat ionisoimatonta säteilyä, jotka pystyvät liikuttamaan molekyyliä ionien liikkeellä ja dipolien pyörimisellä, mutta joiden energia ei riitä irrottamaan elektroneja atomeista.^{7, 59}

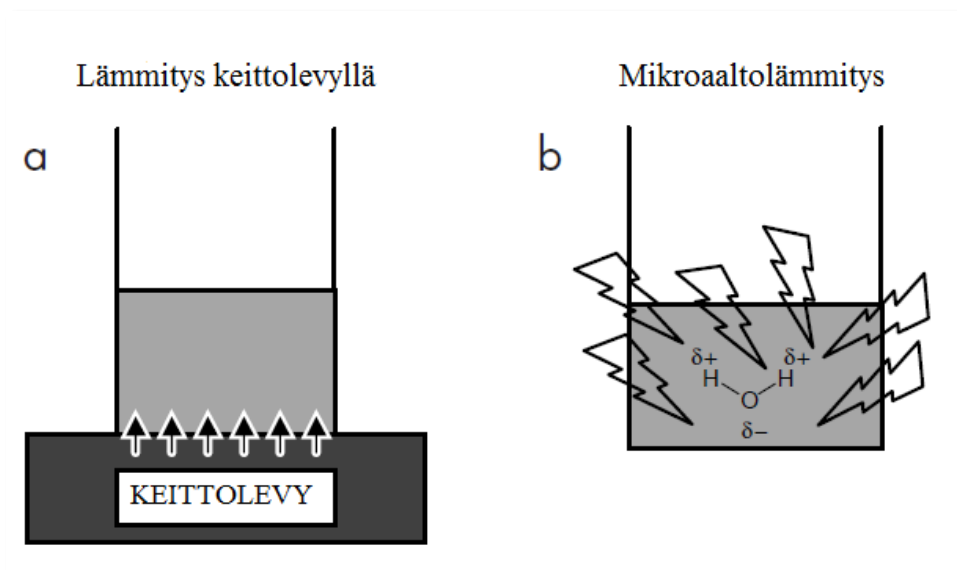


Kuva 10. Sähkömagneettisen säteilyn spektri.⁶³

Mikroaaltouunit käytön tarkoituksena kotitalouksista laboratorioihin on erilaisten reaktioiden nopeuttaminen. Näytteen keittäminen ja reaktion nopeuttaminen lämpölevyllä dekanterilasissa perustuu siihen, että keittolevyn lämpö lämmittää astian pohjan, josta lämpö siirtyy konduktiolla näyteliuokseen ja edelleen konvektoitumalla liuoksessa eteenpäin. Tällainen avoastiassa suoritettava menetelmä on hidas ja suhteellisen tehoton lämmön siirtämiseen myös sen vuoksi, että reaktioastiat ovat usein huonoja lämmönjohtimia. Liuoksen kiehumispiste asettaa rajan sille, kuinka korkeaksi reaktiolämpötila dekanterilasissa voi nousta. Liuoksen pinnalla tapahtuu höyrystymistä, jonka seurauksena liuoksen pinnan

lämpötila laskee ja liuokseen muodostuu lämpötilagradientti eli konvektiovirtoja. Koko liuoksessa ei vallitse liuoksen kiehumispisteen lämpötila, vaan siihen päästään ainoastaan lähellä lämmönlähdettä.^{7, 59, 60}

Mikroaaltolämmityksessä käytetään hyväksi polaaristen liuosten kykyä muuttaa elektromagneettinen energia lämmöksi nopeuttaen näin reaktiota. Mikroaallot muodostavat korkeataajuisen oskilloivan eli säännöllisesti vaihtelevan sähköisen magneettikentän. Samalla taajuudella sähköisesti tai magneettisesti polarisoituva materiaali reagoi näihin mikroaaltokenttiin. Mikroaallot läpäisevät polaarittoman reaktioastian sitä lämmittämättä ja vuorovaikuttavat suoraan polaarisen reaktioliuoksen kanssa, joka absorboi mikroaaltoja. Mikroaallot saavat dipolisten molekyylien sidokset värähtely- ja pyörimisliikkeeseen, kun polaariset molekyylit järjestäytyvät ja liikkuvat oskilloivassa elektromagneettisessa kentässä. Liuos kuumenee sisältä päin, kun varautuneet molekyylit liikkuvat ja törmäilevät toisiinsa kitkavoimien vaikuttaessa. Mikroaallot lämmittävät koko näytteen samanaikaisesti ja kiehumispiste saavutetaan hyvin nopeasti, mikä on paljon nopeampaa kuin edellä kuvailtu lämmitys keittolevyllä. Kun lämpö syntyy itse nesteessä eikä siirry astiasta nesteeseen, mikroaaltouunin astioita ei tarvitse lämmittää ja ne ovat viileämpiä kuin niiden sisältämä neste. Keittolevy- ja mikroaaltouunilämmityksen eroa on havainnollistettu kuvassa 11.^{7, 59}



Kuva 11. Keittolevy- ja mikroaaltolämmityksen periaatteet.^{7 muok.}

Mikroaaltolaitteistoja on saatavilla sekä avoimina että suljettuina malleina. Suljetut mallit voivat olla täysin suljettuja tai hengittäviä, jolloin hajoamistuotteita vapautetaan hallitusti matalassa paineessa mitattavien analyyttien kuitenkin säilyen astiassa. Suljetussa astiassa

lämpötila voidaan nostaa korkeammaksi kuin liuoksen kiehumispisteen lämpötila, jolloin reaktio nopeutuu ja tehostuu verrattuna avoastiassa suoritettavaan hajotukseen.^{7, 59, 60}

Suljetulla mikroaaltoavusteisella hajotuksella saavutetaan näytteen lämmityksessä erittäin suuri tehokkuus. Lämmitys ja sitä kautta hajotushappojen ja hajoavasta näytematriisista muodostuvien kaasujen höyrystyminen nostavat hajotusastiassa painetta. Paineen nousu nostaa reagenssien kiehumispistettä ideaalikaasun tilanyhtälön mukaisesti, mikä saa näytematriisin hajoamaan helpommin.^{59, 60} Ideaalikaasun tilanyhtälö (kaava 1) on muotoa

$$pV = nRT, \quad (1)$$

missä p on kaasun paine (pa), V on kaasun tilavuus (m^3), n on ainemäärä (mol), R on moolinen kaasuvakio ($8,31447 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ja T on lämpötila (K).

Liuokseen absorboituneen mikroaaltoenergian määrä riippuu muun muassa näytekoosta ja jokaiselle aineelle tyypillisestä häviökertoimesta. Häviökerroin ($\tan\delta$) on näytteen dielektrisen häviön (ϵ'') suhde näytteen dielektriseen vakioon (ϵ') ja se lasketaan kaavasta 2

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'. \quad (2)$$

Dielektrinen vakio mittaa näytteen kykyä peittää mikroaaltoenergiaa sen kulkiessa näytteen läpi ja dielektrinen häviö näytteen kykyä kuluttaa mikroaaltoenergiaa. Häviöstä puhuttaessa tarkoitetaan näytteeseen kohdistettua mikroaaltoenergian määrää, joka muuntuu näytteeseen lämmöksi. Häviökerroin on ääretön materiaaleilla, jotka päästävät mikroaaltoenergian täysin lävitseen. Täysin heijastavilla materiaaleilla, kuten metalleilla, häviökerroin on nolla. Mitä suurempi näytteen häviökerroin on, sitä vähemmän tietäntäajuisesta mikroaaltoenergiasta kulkee sen läpi, sillä energiaa absorboituu näytteeseen. Mikroaaltohajotusta suunniteltaessa on syytä huomioida näytteen ja hajotusliuosten häviökertoimet, sillä mahdollisimman suuri häviökerroin tehostaa mikroaaltojen vaikutusta ja sitä myöten hajotusta.⁵⁹

Pääsääntöisesti mikroaaltoenergia lämmittää näytteen kahdella ionien ja molekyylien varauksiin liittyvillä mekanismeilla: ionikonduktiolla ja dipolirotaatiolla. Ionikonduktio on liuenneiden ionien virtausliikettä elektromagneettisessa kentässä varausten mukaisesti. Ionien virtausliike tuottaa lämpöä johtuen ionien virtausta vastustavasta resistanssista. Ionien virtaukseen vaikuttaa ionien koko, varaus ja johtokyky, sekä vuorovaikutus muun liuoksen

kanssa. Kokonaisuudessaan ionikonduktioon vaikuttavia tekijöitä ovat ionikonsentraatio, ionien liike ja liuoksen lämpötila. Liuoksen häviökerroin on sitä suurempi, mitä korkeampia liuoksen ionikonsentraatio ja lämpötila ovat, sillä lämpötila vaikuttaa ionien liikenopeuteen. Dipolirotaatio tarkoittaa elektromagneettisen kentän aiheuttamaa dipolisten molekyylien järjestäytymistä ja liikettä, kun kenttää muutetaan. Kun mikroaaltouunin sähkömagneettisen kentän voimakkuus kasvaa, polaariset molekyylit järjestäytyvät kentän mukaisesti. Ilman kentän vaikutusta polaariset molekyylit palautuvat epäjärjestykseen ja lämpötilanmukaiseen liikkeeseen. Kun pakotettu molekyylijärjestys vapautetaan, purkautuu lämpöenergiaa. Aikaa, jossa järjestykseen pakotetut molekyylit palautuvat 63-prosenttisesti epäjärjestykseen, kutsutaan relaksaatioajaksi. Dipolirotaatiolämmityksen tehokkuus riippuu näytteen tyypillisestä dielektrisestä relaksaatioajasta, joka puolestaan riippuu lämpötilasta ja näytteen viskositeetistä.⁵⁹

Näytteen viskositeetti vaikuttaa näytteen kykyyn absorboida mikroaaltoenergiaa, sillä viskositeetti vaikuttaa molekyylien rotaatioon. Viskositeetin vaikutusta voidaan havainnollistaa veden eri olomuodoilla. Kiinteässä olomuodossa vesi on jäätä, jossa vesimolekyylit ovat heikoin vuorovaikutuksin sitoutuneena kiderakenteeksi. Kiderakenteessa olevien molekyylien mahdollinen liike on hyvin vähäistä, jolloin niiden on vaikea käyttäytyä samalla tavalla mikroaaltokentän mukaan kuin nestemäisessä olomuodossa olevan veden. Jos veden lämpötila nostetaan esimerkiksi huoneenlämpötilaa vastaavaksi, viskositeetin arvo pienenee, jolloin häviökerroin kasvaa. Veden viskositeetillä on alhaisissa lämpötiloissa paljon suurempi vaikutus häviökertoimeen kuin relaksaatioajalla. Korkeissa lämpötiloissa tilanne on päinvastoin, koska tietyn lämpötilan jälkeen viskositeetti ei enää kasva merkittävästi.⁵⁹

Näyteliuoksen koostumus, konsentraatio ja lämpötila määrittävät suurimmaksi osaksi dipolirotaation ja ionikonduktion suhteelliset osuudet energian välittämisessä näytteeseen. Pienille molekyyleille dielektrinen häviö näytteeseen dipolirotaation kautta on sitä pienempää, mitä korkeampi lämpötila on. Korkeassa lämpötilassa liuoksen viskositeetti on niin alhainen, ettei dipolirotaatiosta aiheudu yhtä merkittävässä määrin törmäilyjä kuin alhaisissa lämpötiloissa. Ionikonduktion kautta taas dielektrinen häviö kasvaa, kun lämpötila nousee. Kun siis ioneja sisältävää näytettä lämmitetään mikroaaltoavusteisesti, dielektristä häviötä dominoi ensin dipolirotaatio ja korkeammassa lämpötiloissa ionikonduktio. Lämpötila vaikuttaa ionien liikkuvuuteen ja näytteen relaksaatioaikaan, jotka vaikuttavat myös dipolirotaation ja ionikonduktion suhteellisiin osuuksiin. Myös konsentraatio vaikuttaa samoihin asioihin. Jos ionien liikkuvuus ja konsentraatio ovat alhaisia, dipolirotaatio dominoi

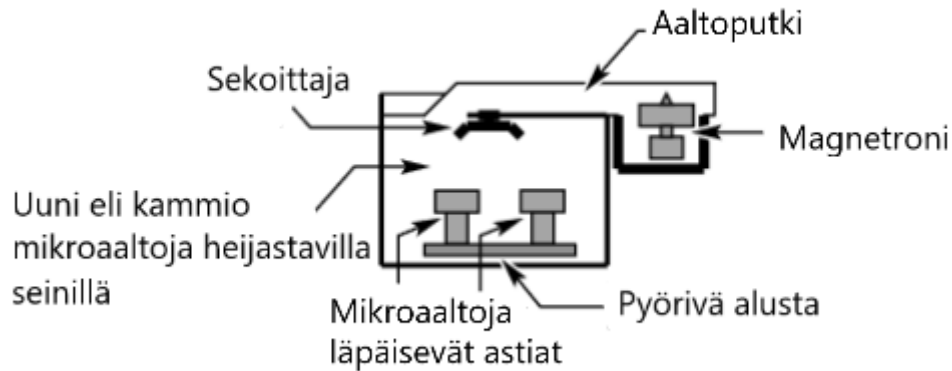
näytteen lämmitystä täysin. Toisaalta, jos liikkuvuus ja konsentraatio kasvavat, mikroaaltolämmitystä dominoi ionikonduktio ja lämmitysaika on riippumaton liuoksen relaksaatioajasta. Jos esimerkiksi puhdasta vettä lämmitetään mikroaaltouunissa, sen lämmitystä dominoi suureksi osaksi dipolirotaatio, koska liuoksessa ei ole ioneja. Jos taas veteen lisätään suolaa, liuos lämpenee paljon nopeammin, sillä lämmitykseen osallistuu myös ionikondensaatio ionien läsnäolon vuoksi. Kun ionikonsentraatio kasvaa, häviökerroin kasvaa ja lämmitysaika pienenee. Lämmitysaika riippuu myös mikroaaltouunin ominaisuuksista ja näytekoosta.^{58, 59}

Jos näytteen häviökerroin tietyllä taajuudella on suuri, näytteeseen kohdistettu mikroaaltosäteily absorboituu suurimmaksi osaksi näytteeseen eikä kulkeudu juurikaan sen läpi. Jos näyte on häviökertoimeltaan ja näytekooltaan hyvin suuri, mikroaallot eivät pääse tunkeutumaan näytteen keskiosaan, vaan absorboituvat näytteen pintaosiin. Näytteen keskiosa lämpenee hitaalla lämmönjohtumisella molekyylien törmäilyn kautta, mikä johtaa näytteen epätasaiseen lämmönjakautumiseen. Näyte on lämpimämpi mikroaaltojen vaikutusalueella eli näytteen pintaosissa. Tällaisesta epätasaisesta näytteen lämpenemisestä ei aiheudu kuitenkaan lämpöhukkaa tai pidentyneitä lämmitysaikoja, jos vain mikroaaltojen tunkeutuminen näytteeseen on riittävän nopeaa ja syvyys tyydyttävää. Pienellä näytekoolla saavutetaan useissa liuotuksissa ja hajotuksissa merkittäviä etuja. Pieneen näytteeseen ei kuitenkaan voi absorboitua yhtä paljon mikroaaltoenergiaa kuin isoon näytteeseen. Tällöin merkittävä osa energiasta jää absorboitumatta ja heijastuu uunin seinämistä mahdollisesti jopa vahingoittaen joitain mikroaaltouunin osia.⁵⁹

Näytteen lämmittämisenopeuteen mikroaalloilla vaikuttaa käytettävän happoseoksen ja koko reaktioliuoksen johtokyky, dielektrinen relaksaatioaika sekä hapon ja näytteen tilavuus ja niiden keskinäinen suhde. Näistä hapon relaksaatioaikaan ei pystytä vaikuttamaan.⁵⁹

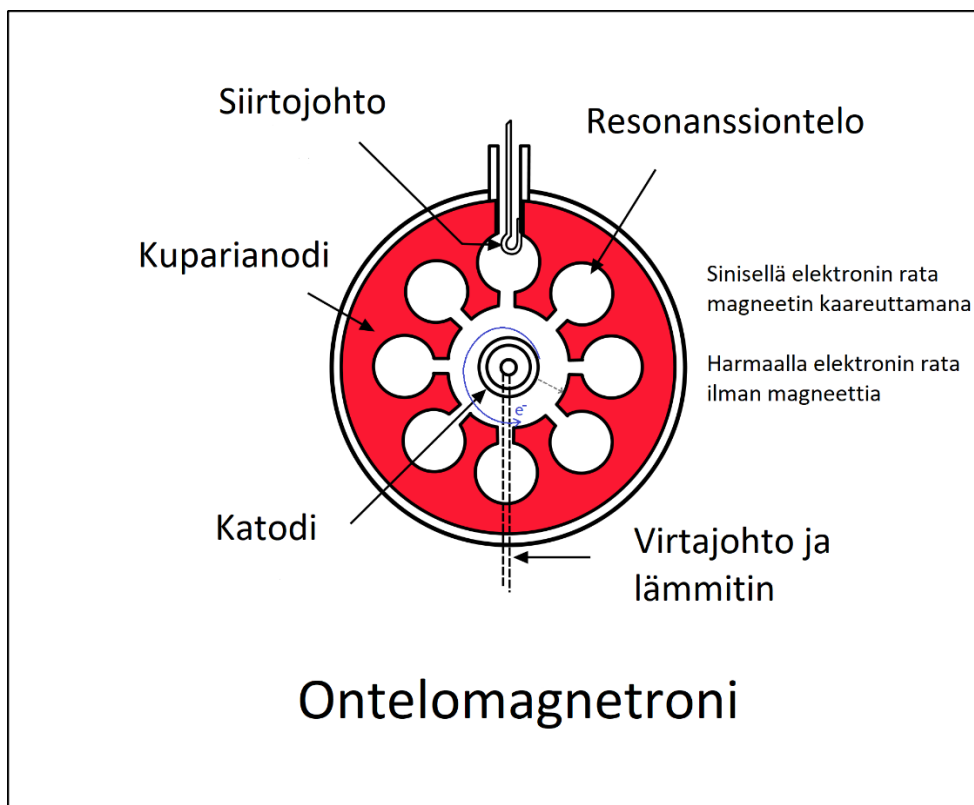
8.2 Laitteisto

Tyypillinen laboratoriossa käytettävä, kuvan 12 mukainen, mikroaaltolaitteisto koostuu magnetronista, aaltoputkesta, uunista eli kammioista, sirkulaattorista, pyörivästä alustasta ja sekoittajasta. Laitteistoon kuuluu myös poistoputki kammiossa muodostuvien kaasujen poistamiseksi. Hajotusolosuhteita, kuten painetta ja lämpötilaa voidaan tarkkailla ja tallentaa laitteiston näytteeltä tai tietokoneella.^{53, 59}



Kuva 12. Mikroaaltolaitteiston kaaviokuva.^{7 muok.}

Magnetroni muodostaa mikroaallot elektronien ja magneettikentän vuorovaikutukseen perustuen. Magnetroni on sylinterimäinen diodi, jonka keskellä on katodi, putken reunoilla anodi ja näiden välissä tyhjiö. Magnetronin kaaviokuva on esitetty kuvassa 13. Katodille johdetaan sähkövirta, joka varaa katodin negatiivisesti ja lämmittää sitä. Elektronit liikkuvat nopeasti ja pyrkivät kuumalta katodilta positiivisesti varautuneelle anodille. Magnetroniin kuuluvat tärkeänä osana myös kiinteät magneetit, jotka ovat putken päissä. Niillä saadaan aikaan magnetronin putken suuntainen magneettikenttä, joka on kohtisuorassa sähkökenttää vastaan. Magneettikenttä saa katodilta anodille kiihtyvien elektronien radat kaareutumaan ja elektronit alkavat kiertää katodia. Anodissa on kauttaaltaan toisiaan vastaavia samanlaisia koloja eli resonanssionteloja, joiden ohi elektronit pyyhkäisevät liikkuaan. Onteloihin ja niiden ympärille muodostuu virtoja, jolloin ne säteilevät sähkömagneettista säteilyä samalla taajuudella. Tässä tapauksessa halutulla mikroaaltosäteilyn taajuudella. Taajuus riippuu ontelon mitoista. Magneettikentässä elektronit oskilloivat ja luovuttavat energiaa mikroaaltokentälle, joka säteilee magnetronin päästä antennia pitkin aaltoputkeen.^{59, 64}



Kuva 13. Magnetronin kaaviokuva.⁶⁵ muok.

Aaltoputki on suorakaiteen muotoinen metalliputki, jossa on mikroaalloja heijastavat seinämät. Aaltoputkella siirretään mikroaallot magnetronista kammioon.⁵⁹

Mikroaaltouunin *kammiossa* on mikroaalloja heijastavat seinät, eli toisin sanoen mikroaaltouuni on niin kutsuttu Faradayn häkki, mikä tarkoittaa sitä, että mikroaallot eivät pääse karkaamaan uunin ulkopuolelle. Mikroaallot eivät myöskään läpäise uunin luukussa mahdollisesti olevaa ikkunaa, joka on pinnoitettu metalliverkolla. Verkon läpäisevät kuitenkin näkyvän valon aallot, joten uunin sisälle näkee. Mikroaaltojen energia kuluu loppuun kammiossa sitä nopeammin, mitä suurempi häviökerroin kammioon laitetuilla näytteillä on. Pienten, häviökertoimeltaan alhaisten näytemäärien tapauksessa on vaarana takaisin heijastuvien aaltojen aiheuttama magnetronin kuumeneminen ja jopa rikkoutuminen. Tämä voidaan ehkäistä esimerkiksi *sirkulaattorilla*⁵⁹. Se ohjaa ferriitin ja magneettien avulla magnetronia kohti heijastuneet aallot pois, mutta päästää magnetronista tulevat uudet aallot normaalisti kammioon.^{7, 59}

Heijastuvuuden vuoksi mikroaallot voivat kuitenkin jossain vaiheessa vahvistaa tai kumota toisensa eli syntyy antinoodeja ja noodeja. Antinoodin kohdassa näyte lämpenee todella nopeasti, kun taas noodin kohdassa mitään huomattavaa lämpenemistä ei tapahdu. Näytteet

asetetaan mikroaaltouunin kammioon *pyörivälle alustalle*, joka mahdollistaa tasaisen ja samanlaisen lämmityksen jokaiselle näytteelle. Pyörivän alustan lisäksi uunin katossa on mikroaaltoja heijastava *sekoittaja*, joka varmistaa, että aaltoputkesta tulevat mikroaallot jakautuvat tasaisesti koko kammioon, seisovat aallot hajotetaan ja että paikallisia ylikuumentumisia ei synny. Mikroaaltouunilaitteisto on lisäksi varustettu turvamekanismilla, joka estää oven avaamisen mikroaaltojen tuottamisen aikana.^{7, 58, 59}

8.2.1 Suljetun mikroaaltohajotuksen ominaisuudet ja haasteet

Yleensä mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa käytetään *suljettuja hajotusastioita*. Suljetussa astiassa lämpötila nousee korkeaksi hapon kiehumispisteen noustessa paineessa. Näin ollen hajotus tapahtuu nopeammin kuin ilmanpaineessa ja helposti haihtuvat analyytit pysyvät suljetussa systeemissä. Mikroaaltouuniastiat on valmistettu kestäväksi korkeita lämpötiloja ja paineita, joten ne eivät rikkoudu eikä niistä irtoa aineita niin todennäköisesti kontaminoimaan näytteitä kuin lasi- tai keramiikka-astioista tai -upokkaista. Hajotusreagensseina voidaan käyttää monipuolisesti erilaisia happoja ja happoseoksia hajotettavan näytetyypin mukaan. Hajotusastiamateriaalin tulee kestää käytettäviä happoja sekä korkeita lämpötiloja ja paineita. Astiat on yleensä valmistettu fluorinoidusta polymeeristä, kuten PTFE:stä tai PFA:sta. Teflon PFA on ideaalinen astiamateriaali lähes kaikkiin happohajotuksiin, sillä se kestävä kaikkia tavallisimpia happoja ja sen sulamispiste on noin 306 °C.⁵⁹ Hajotusastiat voivat olla kohtalaista tai korkeaa painetta kestäviä, mikä aiheuttaa eroja muun muassa niiden sulkumekanismiin. Suljetut astiat estävät ilman pölyä kontaminoimasta näytteitä. Uunin elektroniikka ja sisäiset kontrollitoiminnot mahdollistavat erittäin toistettavat hajotusolosuhteet eikä analysoijan läsnäoloa tarvita automaattisen ohjelman toimiessa. Hajotuksessa muodostuvat happohöyryt voidaan johtaa hallitusti ja huomaamattomasti pois laboratoriotilasta ja ohjata vaikka neutralisointiliuokseen. Tällöin säästytään ilmastointikanaviin ja laboratorikalusteisiin kohdistuvalta happohöyryjen aiheuttamalta korroosiolta. Suljettujen astioiden ja minimaalisen haihtumisen vuoksi happoja ei tarvita paljon.^{1, 2, 3, 59}

Vaikka mikroaaltouunitekniikassa käytössä olevat suljetut astiat on suunniteltu kestäväksi tiettyä korkeaa painetta ja lämpötilaa, tekniikkaan liittyy silti riskinsä. Etenkin paljon orgaanista ainetta sisältävien näytteiden tapauksessa paine saattaa kasvaa hajotusastiassa liian korkeaksi. Myös tuntemattomia näytteitä hajotettaessa tulee suorittaa esireaktio antamalla

näytteen reagoida hajotusreagenssien kanssa ilman kantta, jotta ylimääräiset yhdisteet pääsevät heti haihtumaan. Liialliselta paineenmuodostumiselta voi välttyä esihajottamalla näyte antamalla sen reagoida hajotusreagenssien kanssa ennen mikroaaltohajotusputkien sulkemista. Näytteen voi jättää esihajotukseen jopa yön yli, mutta silloin riskinä on näytteen haihtuminen. Pitkä esihajotus ei myöskään saa mikroaaltohajotusta näyttäytymään enää nopeana hajotusprosessina.^{3, 59}

Käytettävissä astioissa tulee olla mahdollisuus ylipaineen purkautumiseen. Hajotusputkissa on yleensä turvamekanismeina repeämään pääsevät kalvot ja paineenpoistoventtiilit, jotka päästävät ylimääräisen paineen purkautumaan eikä esimerkiksi räjähdysvaaraa synny. Paineenpurkautuminen tarkoittaa yleensä kuitenkin märkäpolton epäonnistumista, sillä näytettä saatetaan menettää paineenpoistoventtiilin kautta eivätkä lämpötila ja paine pääse nousemaan täydellistä näytteen hajoamista ajatellen tarvittaviksi. Happohöyryjen poistuessa hajotusputkesta voi myös syntyä ennalta-arvaamattomia ja voimakkaita reaktioita. Jos käytetyssä mikroaaltolaitteistossa on kontrolliastia, sen vuoto johtaa alempaan lämpötilaan ja paineeseen, mutta muiden astioiden lämpötila ja paine pääsevät nousemaan liian korkeiksi aiheuttaen pahimmassa tapauksessa räjähdysvaaran.^{3, 7, 59}

Mikroaaltoavusteisessa märkäpoltossa käytettävien astioiden tulee olla täysin kuivia ja pisarattomia, sillä nestetipat absorboivat mikroaaltoenergiaa ja aiheuttavat paikallista kuumentumista. Kuumentuminen astian yläosassa voi johtaa putken reunan tai kannen sulamiseen ja sitä kautta työturvallisuusriskiin ja epäonnistuneeseen märkäpolttoon. Kiinteitä partikkeleita ei saisi olla astioiden seinämällä, sillä nekin voivat kuumentua paikallisesti. Alkali- ja suolaliuokset voivat väkevoitua ja saostua astioiden seinämille kiteiksi. Tuntemattomien näytteitä kannattaa turvallisuuden nojalla annostella ensimmäiseen hajotukseen mahdollisimman vähän. Hajotuksesta saadun informaation avulla voi tarvittaessa jatkoksa suorittaa märkäpolton suuremmalla näytemäärällä.^{59, 66, 67}

Suljettujen mikroaaltohajotuslaitteistojen lisäksi on kehitetty avoimia laitteistoja, jotka toimivat ilmanpaineolosuhteissa, joten paine ei pääse kohoamaan. Tämän tyyppisissä mikroaaltolaitteistoissa on *avoimet hajotusastiat*. Koska kaasumaiset sivutuotteet eivät aiheuta räjähdysvaaraa, näytekoko voi olla suurempi kuin suljetussa astissa.⁷ Kaasujen poisto huoneilmasta ei ole yhtä yksinkertaista, kuin suljetusta mikroaaltouunista. Avoimeen laitteistoon yhdistetään refluksointiputki, jonka kautta voidaan tehdä reagenssilisäyksiä kesken hajotuksen.^{7, 59} Avointa ja suljettua mikroaaltohajotustekniikkaa voi yhdistää, jos

näyte sisältää paljon höyrystyviä komponentteja, jotka olisi syytä saada poistettua ennen suljettua käsittelyä.³

Mikroaaltolaitteistossa voi olla multimodaalinen tai monomodaalinen mikroaaltokenttä. Yleisemmin käytetyssä multimodaalisessa mallissa mikroaaltokammio on tavallista kotitalousmikroaaltouunia suurempi ja sillä voidaan suorittaa jopa kymmenien astioiden märkäpoltto samanaikaisesti mikroaaltoenergian levitessä tasaisesti koko kammiotilaan. Näytteiden tyyppin tulee olla samankaltainen aina samassa hajotuksessa. Tällaisia multimodaalisia uuneja on käytetty myös avoimiin märkäpolttoihin. Suurin osa avoimen märkäpolton mikroaaltouuneista on kuitenkin monomodaalisia. Monomodaalisen mikroaaltokentän laitteistossa on pieni kammio, jossa hajotetaan yksi näyte kerrallaan. Näyte voidaan myös asettaa suoraan aaltoputkeen. Mikroaaltoenergiatiheys on yli kymmenkertainen verrattuna multimodaaliseen ja energia kohdistetaan suoraan näytteeseen. Jokaisen näytteen märkäpoltto on erikseen kontrolloitavissa, joten erilaisia näytetyyppejä voidaan käsitellä samalla kertaa. Erityyppisillä mikroaaltoavusteisilla hajotussysteemeillä on hyvät ja huonot puolensa ja systeemi valitaan tarkoituksen mukaan. Nykypäivänä mikroaaltouunit ovat kehittyneet kuitenkin niin pitkälle, että yhdellä mikroaaltouunilla pystytään käsittelemään hyvin erilaisia näytteitä ja tekemään monenlaisia analyysejä.^{3, 64}

8.3 Työssä käytössä oleva mikroaaltouuni

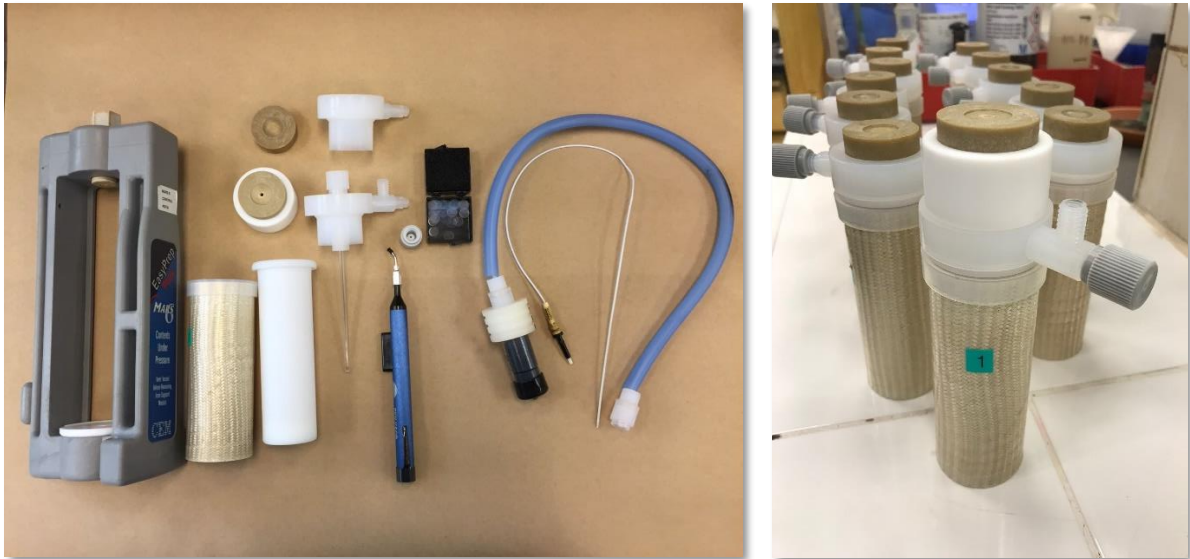
Tämän työn mikroaaltouunihajotuksiin käytetään kuvassa 14 esiintyvää CEM MARS 6 -mikroaaltouunia, joka on yleiskäyttöinen korkeaa painetta kestävä mikroaaltomärkäpoltto-laitteisto. Se on suunniteltu hajotuksiin, liuottamiseen, hydrolysoimiseen, uuttamiseen ja kuivaamiseen ja hyvin vaativienkin näytteen käsittelyyn. Laitteistoon kuuluu 12-paikkainen roottori eli karuselli, johon mahtuu 12 hajotusputkea telineissään.^{66, 67}



Kuva 14. Vasemmalla CEM MARS 6 -mikroaaltouuni ja oikealla hajotusputket kammiossa.

Putkina on tilavuudeltaan 100 ml suljettavat XP1500 Plus-hajotusputket. Putkiin kuuluu korkit, paineenpoistiventtiilit ja kalvot. Kontrolliastiaan yhdistetään lämpötila- ja paineanturit, jotta märkäpoltton olosuhteita voidaan tarkkailla. Kontrolliastian kannessa on safiiriputki lämpötila-anturia varten. Sisäastiat eli näyteputket ja korkit on valmistettu mikroaaltosäteilyä läpäisevästä teflonista. Ulkokuoret ovat mikroaaltosäteilyn niin ikään lävitseen päästävää muovi- ja punosmateriaalia. Hajotusputki, paineenpoistiventtiili, kalvo ja anturit sekä systeemin kokoamiseksi telineeseen tarvittavaa välineistöä on esitetty kuvassa 15. Kuvassa esitettyjen välineiden ohella tarvitaan vielä momenttiavainta, jolla putki kiristetään telineeseen. Mikroaaltouunissa on ilmastointituuletin ja siihen on yhdistetty putki, jota pitkin poistetaan hajotuksessa muodostuvia kaasuja. Laitteistoon on saatavilla näytteen sekoitus,

joka toimii laitteen pohjassa olevan pyörivän magneettikentän ja näyteputkeen laitettavan sekoittajan vuorovaikutuksen johdosta.^{66, 67}



Kuva 15. Vasemmalla hajotusputki ja välineistöä. Oikealla hajotusputki koottuna ulkokuoressaan.

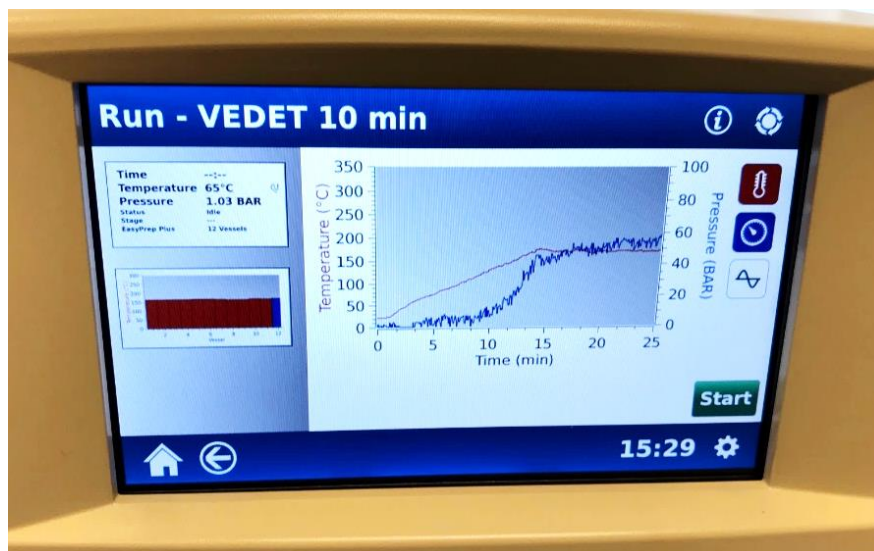
MARS 6 -laitteistossa voidaan hajotusreagensseina käyttää monia happoja ja niiden seoksia, kuten kuningasvettä, sekä vettä. Reagensseja ja näytteitä tulee 100 ml astiaan annostella yhteensä vähintään 10 ml ja enintään 70 ml. 100 ml astiaan saa punnita maksimissaan 0,5 g orgaanista tai 1–2 g epäorgaanista näytettä. Epäorgaanisen näytteen määrä riippuu näytteen liukoisuudesta. Jos kyseessä on erittäin vaikealiukoinen aine, suositellaan punnittavaksi ainoastaan 0,2 g.^{66, 67}

Hajotusohjelman voi valita joko CEM One Touch™ Technology - tai Classic-metodeista. One touch -menetelmät ovat automaattisia ja niitä käytettäessä laite tunnistaa käytettävän astiatyyppin ja astioiden lukumäärään, joiden perusteella laite säätää mikroaaltotehoa. Laitteessa on valmiina monia One touch -menetelmiä hyvin erilaisten näytetyyppien hajottamiseksi, joista voidaan valita sopiva. One touch -menetelmä pystytään myös luomaan itse syöttämällä haluttu hajotuslämpötila, nostoaika kyseiseen lämpötilaan sekä pitoaika valitussa lämpötilassa. Classic-menetelmissä kaikki parametrit mikroaaltotehosta lähtien syötetään laitteeseen itse. Laite näyttää kuvien 16 ja 17 mukaisesti märkäpolton vaiheen ja jäljellä olevan ajan, lämpötilan ja paineen. Kontrolliastian olosuhteet (lämpötila, paine, mikroaaltoteho) voidaan valita myös nähtäväksi graafisena kuvaajana. Hajotusohjelman päätyttyä laite aloittaa automaattisen jäähtymisen, jonka kesto riippuu käytetystä

hajotuslämpötilasta ja astioiden lukumäärästä. Astioiden avaaminen on turvallista, kun lämpötila on laskenut alle 60 °C:een.^{66, 67} Lämpötilan voi antaa laskea myös huoneenlämpötilaan, jolloin riski menettää helposti haihtuvia alkuaineita pienenee.³²



Kuva 16. Mikroaaltoavusteisen märkäpolton jäähdytysvaiheen alkaminen.



Kuva 17. Märkäpolton tarkastelu lämpötila- ja painekuvaajan avulla.

Aineiden liukoisuus ei ole verrannollinen paineeseen vaan lämpötilaan. Mikroaaltouunihajotuksessa suositellaan käytettäväksi lämpötilaohjausta. Nykyiset märkäpolttostandardimenetelmät perustuvatkin lämpötilan määrittelyyn. Mikroaaltouunilaitteiston lämpötilaa tulee pystyä ohjata ja seurata hyvin tarkasti, jotta näytteiden märkäpoltto voidaan suorittaa aina toistettavasti.⁶⁸ Paineen mukaan tapahtuva ohjaus on kuitenkin myös mahdollinen. Lämpötilaa voidaan mitata optisella kuidulla

kontrolliputken sisältä tai IR-mittauksella astioiden pohjasta, mikä ei ole yhtä tarkkaa kuin optisella kuidulla mittaaminen. Laitteessa voi kytkeä päälle turvamekanismiksi lämpötilavahdin (Temp Guard), joka lopettaa märkäpolton, mikäli lämpötila nousee valitun rajan yläpuolelle. Laitteiston tärkein turvamekanismi on paineenpoistoventtiilissä oleva kalvo, joka reagoi paineeseen murtumalla päästäen paineen purkautumaan. Toissijainen paineenpurkamistapa on kannen reunan sulaminen, minkä saa aikaan lämpötilan voimakas kohoaminen astian yläosassa tai kannessa.^{66, 67}

Hajotusputket ja niiden korkit voidaan pestä monella eri tavalla riippuen käytettävissä olevasta ajasta, putkien likaisuudesta ja vaadittavasta puhtaustasosta. Yksinkertaisimmillaan putket voidaan huuhdella ionivaihdetulla vedellä ja antaa kuivua seuraavaan käyttökertaan saakka. Putket voidaan myös upottaa 2–10 % happoliuokseen, minkä jälkeen ne huuhdellaan ja kuivataan. Pesu voidaan suorittaa myös mikroaaltouunilaitteistolla laittamalla putkiin sopivaa pesureagenssia, suorittamalla pesuohjelma, minkä jälkeen putket huuhdellaan ja kuivataan. Vahvin käsittely on mahdollista tehdä rikkihapolla, jossa putket täytetään useaan otteeseen 250 °C:lla rikkihapolla.^{66, 67}

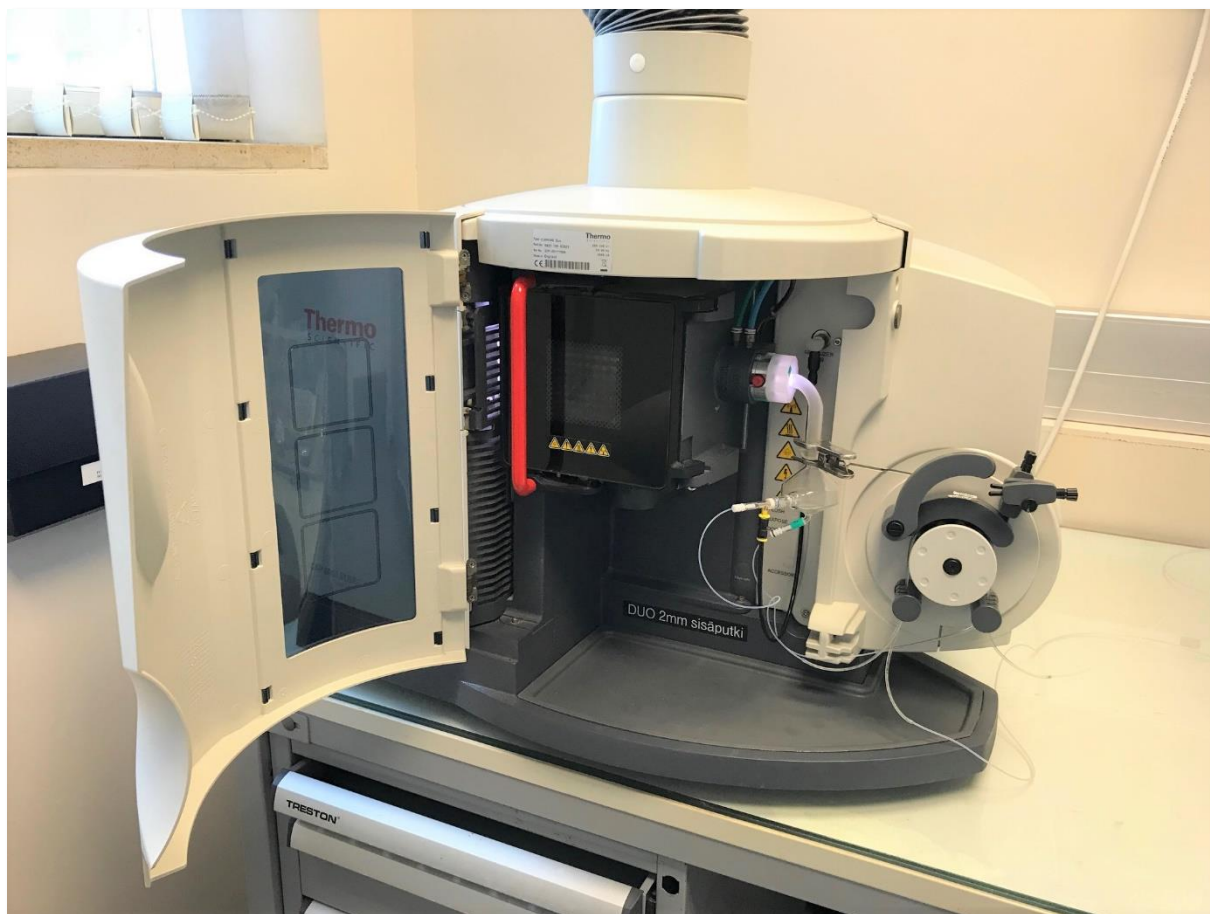
Valkoiset teflonosat, putki ja kansi, värjäytyvät korkeissa lämpötiloissa ruskeiksi typen oksidien takia, jos näytteissä on orgaanista ainesta. Väristä pääsee eroon pitämällä osia lämpökaapissa muutamista tunneista vuorokauteen. Jos väriä ei välillä poista, voi tefloniin tunkeutunut typen oksidi ylikuumeta ja sulattaa astiat.^{66, 67}

9 ICP-OES

Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektroskopia (ICP-OES) on hyvin laajasti käytetty menetelmä varsinkin hivenaineanalytiikassa näytteiden sisältämien alkuainepitoisuuksien selvittämiseen. Menetelmä perustuu atomispektroskopiaan. Tuntemattomien pitoisuuksien määrittäminen tapahtuu vertaamalla laitteen niistä antamaa vastetta konsentraatioiltaan tunnettujen standardien antamiin vasteisiin. Laitteesta saatava vaste on viritystilan purkautuessa tietyllä aallonpituudella emissoivan valon määrä eli intensiteetti.^{51b, 70}

Isaac Newtonin sanotaan tehneen ensimmäisen spektroskopisen havainnon vuonna 1740 huomattessaan, että kun valkoisen valon säteily osuu prismaan, valo hajoaa erivärisiksi säteiksi. 1850-luvun puolivälissä metallisuoloja tunnistettiin niiden liekissä näyttämän valon perusteella. 1800-luvulla tehtiin lisäksi monia muita, mukaan lukien edistyksellisempiäkin oivalluksia, joihin nykypäivän spektroskopiset menetelmät pohjautuvat. Plasma-atomiemissio yhdessä atomiabsorptio- ja atomifluoresenssitekniikoiden kanssa ovat kaikki optisia atomispektroskopian menetelmiä. Ne perustuvat emission, absorptioon tai fluoresenssin mittaamiseen kaasumaisista vapaista atomeista tai ioneista.^{70, 71}

Ensimmäinen ICP-OES-tyyppinen alkuaineanalytiikkaan liittyvä julkaisu on vuodelta 1964.⁷¹ Nykypäivän ICP-OES-laitteistoa vastaava menetelmä keksittiin 1970-luvulla. Samalla vuosikymmenellä tuli saatavaksi ensimmäinen kaupallinen laitteisto. Plasman muodostamiseen ja tiettyihin peruseriaatteisiin käytetään yhä lähestulkoon samaa tekniikkaa. ICP-OES-analytiikka on kehittynyt vuosikymmenten aikana ICP-tekniikan periaatteiden paremman ymmärtämisen sekä tietokoneellistumisen ja automaation myötä. ICP-OES-laitteisto koostuu plasmalähteestä, näytteensyötöstä, detektorista, tietokoneesta ja ohjelmistosta, joka muuntaa tulokset tarkasteltavaan muotoon. Plasma virittää syötetyn näyteliuksen atomit ja ionit.^{70, 72} Eräs ICP-OES-laitteisto on esitetty kuvassa 18.

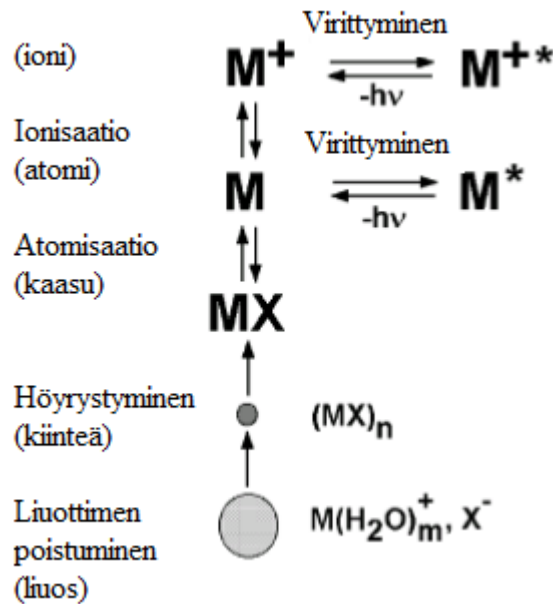


Kuva 18. Thermo iCAP6500 DUO -ICP-OES-laitteisto.

9.1 Periaate

Kun atomitilassa oleva alkuaine on sopivissa olosuhteissa, se virittyy ja emittoi sille ominaista säteilyä. Liuosmuodossa oleva näyte johdetaan aerosolina argonkaasuvirtauksen mukana plamasoihtuun. Plasman korkeassa lämpötilassa liuotin haihtuu, näyte höyrystyy ja atomisoituu sekä osin ionisoituu kuvassa 19 esitetyn kaavion mukaisesti. Lopulta atomit ja ionit virittyvät plasmassa tapahtuvien törmäysten ja korkean lämpötilan sekä liike-energiensa vaikutuksesta. Virittymisessä atomien ja ionien uloimman elektronikuoren elektronit siirtyvät korkeammalle energiatasolle. Viritystila purkautuu kuitenkin nopeasti, jolloin atomi tai ioni emittoi energiaa valokvantteina eli fotoneina, kun elektronit palaavat takaisin alemmalle energiatasolle. Kunkin alkuaine emittoi vain sille ominaista useasta eri aallonpituudesta koostuvaa säteilyä. Aallonpituudet määräytyvät tarkoin sallituista energiatilojen muutoksiin liittyvistä energiaeroista. Valo jaetaan monokromaattorilla spektriiksi, joka koostuu valtavasta määrästä spektriviivoja. Viivoja on yksinkertaisimmassakin näytteessä erittäin suuri määrä. Viivaspektrin aallonpituuksien avulla tunnistetaan näytteessä olevat alkuaineet, jolloin

puhutaan kvalitatiivisesta analyysistä. Viivojen intensiteettien avulla saadaan selville alkuaineiden pitoisuudet näytteessä, jolloin kyseessä on kvantitatiivinen analyysi.⁷¹



Kuva 19. Näytteen virittyminen ICP-laitteistossa.⁷¹ muok

9.2 Ominaisuuksia

ICP-OES-tekniikan käytön yleisyys johtuu siitä, että laitteella pystytään mittaamaan useita alkuaineita samassa mittauksessa hyvin lyhyessä ajassa. Laitteisto pystyy mittaamaan ainakin 75 alkuainetta minuutissa mukaan lukien joitakin epämetalleja. Tämä onnistuu kuuman lämmönlähteen hyvien viritysominaisuuksien ansiosta, jolloin atomit saavat energiaa ja pystyvät miehittämään monta eri energiatasoa eikä vain matalimpia energiatasoja. Virittyneiden atomien ja ionien viritys purkautuu kaikilta tasoilta suhteellisen samanaikaisesti ja eri alkuaineiden emissiot mitataan. Laitteiston menestystä selittää myös se, että sillä pystytään suorittamaan mittauksia hyvin laajoilla pitoisuus- ja aallonpituusalueilla. Alhaisimmillaan ICP-OES-laitteistolla pystytään havaitsemaan jopa alle 1 $\mu\text{g/l}$ pitoisuuksia. Pienten pitoisuuksien määrittäminen luotettavasti on hyvin tärkeää esimerkiksi ihmisten ja ympäristön kanssa kosketuksiin pääsevien aineiden analysoimisessa. Lisäksi näytteenkäsittely sujuu nopeasti, sillä näytteitä tarvitsee harvoin konsentroida suuremmalle pitoisuusalueelle. ICP-OES:n kyky määrittää suuria pitoisuuksia säästää niin ikään aikaa, kun näytteitä ei tarvitse yleensä laimentaa kuin vasta kymmenien milligrammojen pitoisuuksissa. Kun laitteen toimintakyky ja lineaarisuus on todettu, sen kalibrointiin ei rutiinijossa tarvita kuin 1–2

standardia ja laatukontrollinäyte, mikä mahdollistaa nopean tulosten saamisen. Toisaalta ICP-OES-laitteiston automatisointimahdollisuudet ovat niin hyvät, että se voi mitata pitkiä näytesarjoja tunteja ilman valvontaa koneelle syötetyn ohjelman mukaisesti. ICP-OES-laitteiston hyödyistä ja automaatiomahdollisuuksista huolimatta moniin yksityiskohtiin tulee kiinnittää huomiota, sillä laite on herkkä ja sen tulee pystyä mittaamaan hyvin pieniäkin hivenainepitoisuuksia luotettavasti. Nollanäytteet, standardit ja varsinaiset näytteet on valmistettava huolellisesti, mittauseräparametrit valittava tarkasti ja laitteen päivittäisistä laatukontrolleista aina vuosittaisiin huoltotoimenpiteisiin on huolehdittava ajallaan.⁷¹

Inerti argonkaasu ei tuota plasmaan uusia häiritseviä reaktiotuotteita ja kemialliset häiriöt ovat melko harvinaisia. Plasman korkea lämpötila saa aikaan yhdisteiden atomisoitumisen ja riittävän virittymisen. Laitteiston hankintakulujen lisäksi käyttökustannukset ovat muun muassa suuren argonkaasukulutuksen vuoksi verrattain korkeat. Pienemmät plasmasoihdut vähentävät argonkaasun kulutusta, mutta niiden käyttäminen ei ole aina mahdollista.^{57b}

Muutamien alkuaineiden mittaaminen laitteistolla ei ainakaan pienissä pitoisuuksissa onnistu, ja toteamisrajat ovat korkeammat kuin helpommin mitattavilla alkuaineilla. Tällaisia ovat ensinnäkin sellaiset alkuaineet, joita joutuu plasmaan muualta kuin itse näytteestä. Argonkaasussa on usein epäpuhtautena hiilidioksidia, joten hiilen ja hapen mittaaminen voi olla ongelmallista. Veden ja orgaanisten liuottimien sekä huoneilman johdosta vety, typpi, happi ja hiili ovat hankalia, vaikka eivät kuitenkaan mahdottomia mitattavia suurina pitoisuuksina. Erittäin suurta virittymisenergiaa vaativien halogeenien, kloorin, bromin ja jodin mittaaminen pienissä pitoisuuksissa on niin ikään ongelmallista eikä niille saavuteta alhaisia toteamisrajoja. ICP-OES-laitteistolta ei yleensä onnistu synteettisten alkuaineiden mittausta, sillä ne ovat radioaktiivisia ja liian lyhytaikaisia.⁷¹

9.3 Laitteisto

ICP-OES-laitteisto, kuten muutkin atomispektrometriassa käytettävät systeemit, voidaan jaotella signaalin tuottaviin osiin sekä signaalia käsitteleviin osiin. ICP-OES-laitteiston ensimmäiseen ryhmään kuuluvat plasmalähde sekä näytteensyöttölaitteisto ja jälkimmäiseen ryhmään spektrometri sekä tietokone tulostenkäsittelyvälineineen ja -ohjelmistoineen.⁷³

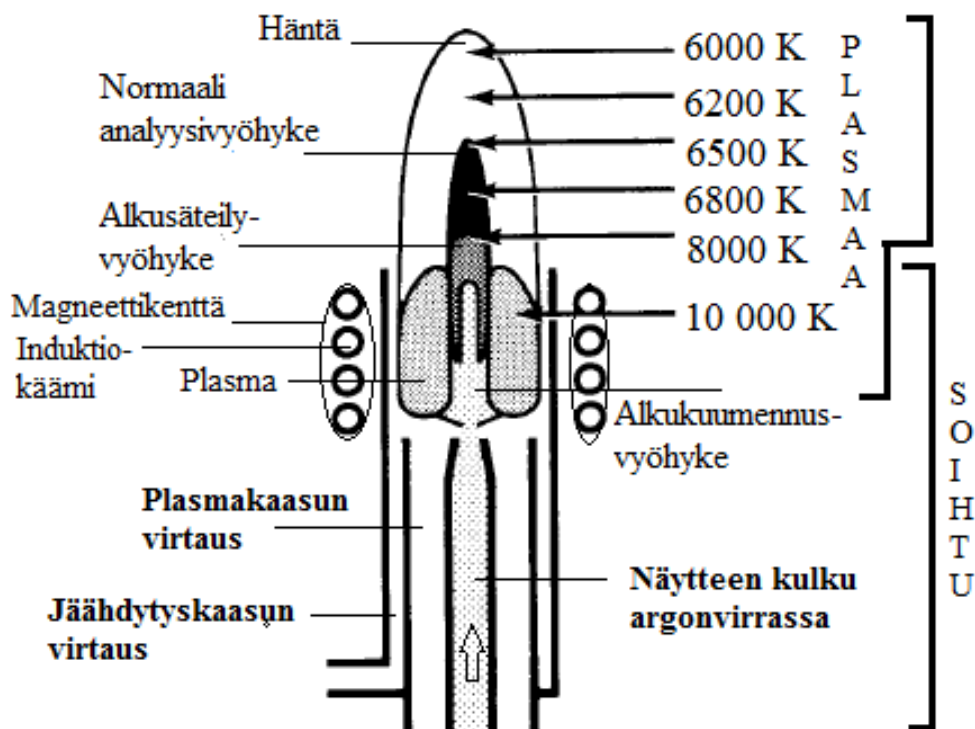
9.3.1 Plasma

Näytteen atomit muutetaan vapaiksi atomeiksi selkeästi tavallisimmin plasmalla, joka koostuu ionisoitumisen myötä sähköisesti varatuista elektroneista ja positiivisista ioneista. Plasmassa on kuitenkin myös neutraaleja atomeja, radikaaleja ja molekyyliä. Osittaisen ionisoitumisen myötä plasma johtaa sähköä ja reagoi magneettikenttään. Plasman ohella muita mahdollisia tapoja muuttaa näytteen atomit analysoitavaan muotoon ovat kipinät, laserit ja loistepurkaukset. Plasma sopii erittäin hyvin nestemäisten näytteiden virittämiseen.^{71,73}

Plasmaa ylläpidetään ulkoisella voimakentällä. Induktiivisessa kytketyssä plasmassa (ICP) ulkoisena kenttänä on radiotaajuuksinen magneettikenttä. ICP-tekniikassa plasmakaasuna käytetään jotain inerttiä kaasua, yleisimmin argonia (Ar). Muita plasmalähteitä ovat kaariplasma tai tasavirtaplasma (DCP), jossa ulkoisena kenttänä on sähkökenttä, ja mikroaaltoplasma (MWP). Mikroaaltoplasmassa plasmakaasuna on helium, mikä mahdollistaa kaikkien alkuaineiden analytiikan. Ylivoimaisesti yleisin plasmatyyppejä on kuitenkin ICP.^{57b,73}

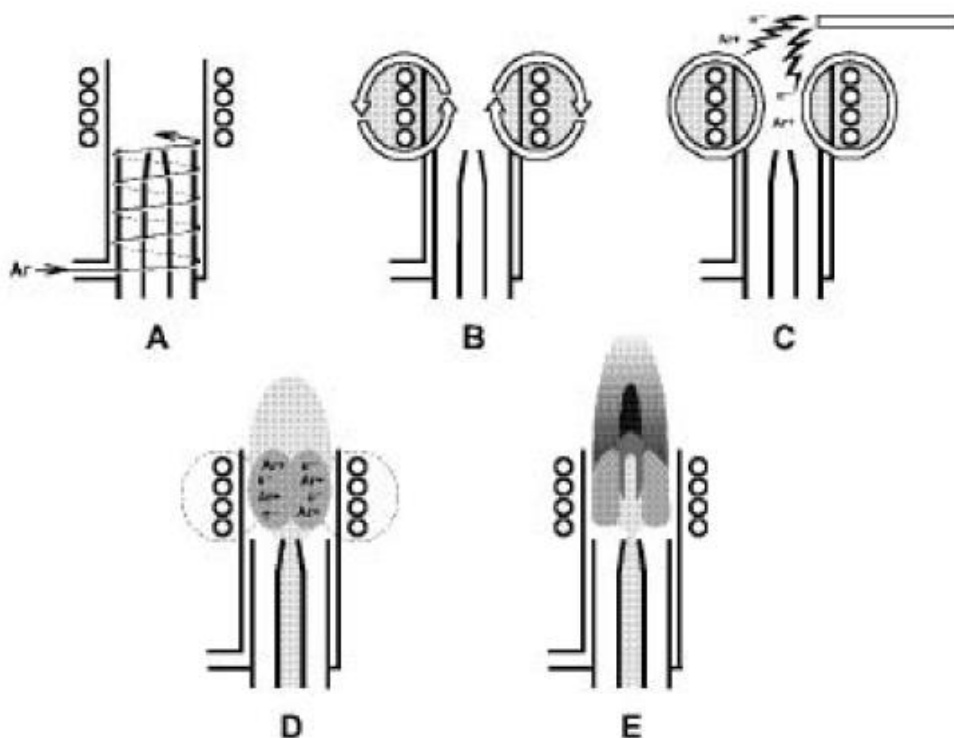
Induktiivisesti kytketyn plasman plasmasoihdu koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta, joiden yläosaa kiertää vesi- tai ilmajäähdytteinen käämi. Näyte syötetään plasmaan aerosolina sisimmästä putkesta argonkaasuvirtauksen mukana. Keskimmaisessä putkessa on puhdas argonkaasu eli plasmakaasu, jolla säädetään esimerkiksi plasman korkeutta. Uloimmassa putkessa kiertää tangentialisesti jäähdytyskaasu, joka on myös argonia.^{57b,73} Plasmasoihdun rakenne on esitetty kuvassa 20.

Näyte kulkee soihdun keskimmäisen putken läpi 2 millisekunnissa, missä ajassa lähes kaikki pysyvimmätkin yhdisteet hajoavat ja atomisoituvat. Näyteaerosoli lävistää plasman ja näytepartikkelit joutuvat plasman sisään. Kuvassa 20 on lisäksi esitetty plasman vyöhykkeet ja lämpötilat eri kohdissa plasmaa. Näytteessä tapahtuu erilaisia prosesseja liuottimen haihtumisesta ionisaatioon riippuen siitä, kuinka korkealla näyte on soihdusta. Plasman lämpötila määrää atomien virittymisen eri energiatiloille Maxwell-Boltzmannin jakaumalain mukaisesti. Plasman lämpötila on korkein, jopa 10 000 K, soihdun yläosassa käämin kohdalla.^{57b,73}



Kuva 20. Plasmasoihdun rakenne sekä plasman lämpötila ja vyöhykkeet^{71, 73} muok.

Soihdun yläosassa oleva, usein kuparista valmistettu jäähdytettävä käämi on yhdistetty RF (Radioaaltotaajuus, *Radio Frequency*) -generaattoriin. Kun käämiin syötetään 700–1500 W teholla sähkövirtaa, muuttuva virta oskilloi generaattorin taajuuden mukaan. Taajuus on joko 27 tai 40 MHz. Virran oskillaatio käämin sisällä muodostaa soihdun yläosaan sähkö- ja magneettikentät. Soihdun läpi kierteisesti suihkuavan argonkaasun ionisoituminen eli sähköjohtavuus saadaan aikaan Tesla-purkauksella eli sähkökipinällä. Syntyneet elektronit ja argonionit joutuvat magneettikentässä kiihtyvään liikkeeseen. Ne törmäilevät neutraaleihin argonioneihin ionisoiden niitä edelleen. Törmäilyn seurauksena lämpötila nousee erittäin korkeaksi ja ionisaatio lisääntyy nopeasti saaden plasman syttymään. Näin plasmaan tuotu ulkoinen energia siirtyy kaasun liike-energiaksi eli lämmöksi ja plasma pysyy toiminnassa ionisaation jatkuessa. Magneettikentällä energian tuomista elektroneihin kutsutaan induktiiviseksi kytkeytymiseksi.^{57b, 71, 73} Plasmasoihdun sytyttämisen vaiheet on kuvattu graafisesti kuvassa 21.



Kuva 21. Plasmasoihdun sytyttäminen.⁷¹ A) Argonkaasu virtaa plasmasoihtuun
 B) Käämiin syötetään sähkövirtaa, joka aikaansaa radioaaltotaajuuksisen (RF)
 magneettikentän C) Kipinä tuottaa vapaita elektroneja argonkaasussa
 D) Vapaat elektronit kiihtyvät, kun RF-kentät aiheuttavat lisää ionisaatiota ja plasman
 muodostumisen E) Nebulisaattorivirta vie näyteaerosolin plasmaan.

Plasmalta vaaditaan tehokasta atomien viritystehoa, suurta herkkyyttä, stabiilisuutta, toistettavaa näytteensyöttöä, usean alkuaineen samanaikaista määrittämistä ja helppokäyttöisyyttä. Plasmassa ei saa esiintyä matriisi-ilmiöitä.^{71,73}

Plasman emissiosäteilyä on mahdollista havainnoida radiaalisesti sivulta tai aksiaalisesti pystysuorasti plasman yläpuolelta. Molempia havainnointitapoja voidaan myös käyttää samassa laitteessa. Radiaalinen plasma soveltuu vaikeille matriiseille, kuten geologisille, öljypohjaisille ja metallurgisille näytteille. Aksiaalinen plasma taas soveltuu ympäristönäytteille suuren herkkyytensä vuoksi.^{68,71}

9.3.2 Näytteensyöttö

Näyte syötetään plasmaan aerosolina, joka saadaan aikaan sumuttimen avulla ja erotellaan hienojakoiseksi sumutinkammion avulla. Kuvassa 22 on esimerkit sumutinkammioista ja sumuttimesta. Plasmaan voidaan syöttää näytteitä myös kaasuna tai käyttää kylmähöyry- tai hydridimenetelmää. Pyörivä peristalttinen pumppu säätelee ja liikuttaa näytettä letkuja pitkin sumuttimeen.⁷¹



Kuva 22. Ylhäällä sykloninen, nousuputkellinen sumutinkammio ja alhaalla Meinhard-lasisumutin.

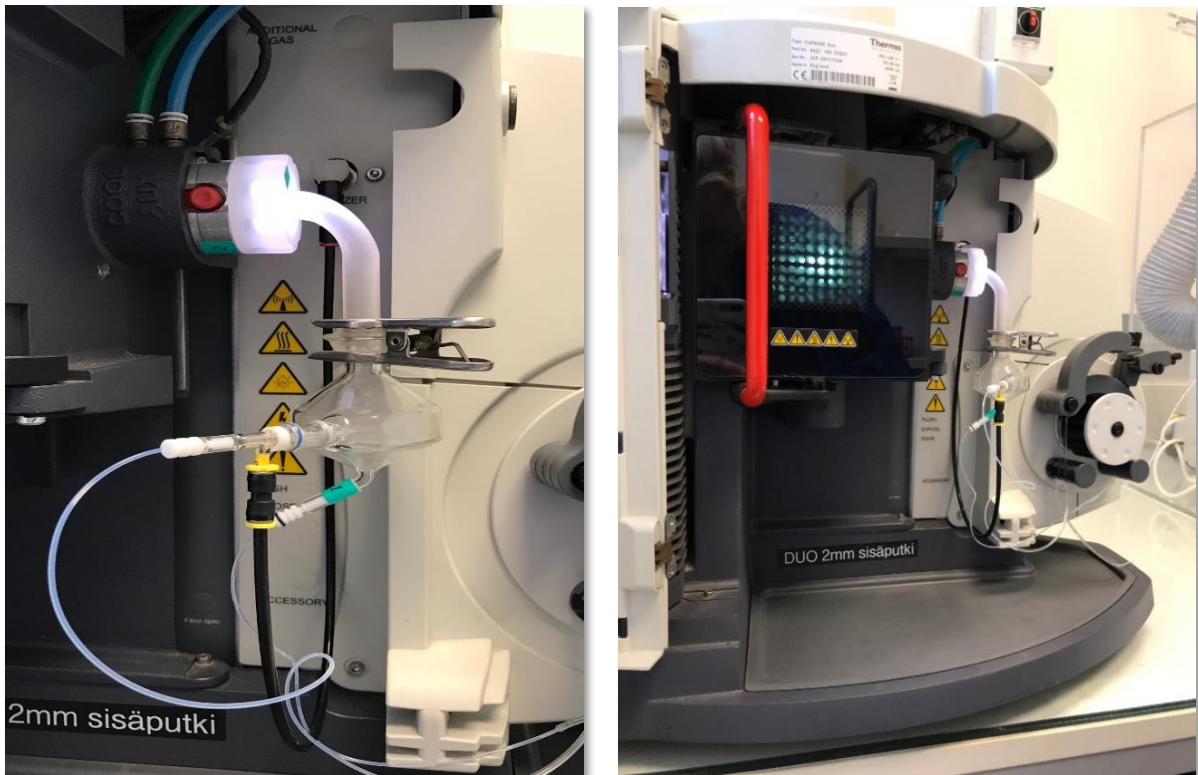
Näyteaerosoli voidaan muodostaa esimerkiksi ultraääni-, cross flow - tai paineilmasumuttimella. Ultraäänisumutuksessa aerosolin muodostuminen on tehokasta ja näytteestä saadaan suurempi osa soihduun, jolloin saadaan analysoitua pienempiä ainemääriä. Ultraäänisumutin siis konsentroi näytteen suurempaan hiukkastiheyteen, jonka kokojakauma lisäksi on pienempi kuin paineilmasumutuksessa. Ultraäänisumutin ei kuitenkaan kestä happamia, alkalisia tai hyvin suolapitoisia liuoksia. Cross flow -sumuttimet eivät tukkeudu niin helposti. Niissä argonvirta osuu kohtisuorasti näyteliuokseen.^{57b, 73}

Paineistetussa sumutuksessa aerosolin hiukkaskoko on sitä pienempi mitä suurempi on virtausero kaasun ja nestevirtauksen välillä. Paineistetussa sumutuksessa näyteaerosolin kantajakaasu on samalla sumutinkaasu, mikä voi vähentää näytteensiirron tehokkuutta, sillä kantajakaasun virtausnopeus on tavallisesti alhainen. Kuvan 22 sumuttimen keltaisella tarralla merkittyyn liittimeen yhdistetään letku, jota pitkin kantajakaasu saapuu sumuttimeen, jossa se yhdistyy näytevirtaan.^{57b, 71, 73}

Sumuttimen toimivuutta voidaan parantaa pienentämällä sen mittoja, mutta toisaalta silloin menetetään sumutustehoa, ja sumutin tukkeutuu entistä helpommin. Sumuttimen aukko on jo ennestään hyvin pieni, jotta kaasuvirtaus pysyisi tarpeeksi alhaisena plasman pitämiseksi käynnissä. Sumuttimet tukkeutuvat helposti kiinteitä partikkeleita tai väkeviä suolaliuoksia sisältävistä näytteistä. Vesipohjaisia näytteitä mitattaessa voidaan lasisen sumuttimen kanssa käyttää argonkostutinta, joka ehkäisee ahtautumista.⁶⁸ Näyteliuoksen viskositeetti vaikuttaa sumutinkaasun virtausnopeuteen ja näytteensyöttönopeuteen. Tasainen näytteensyöttö saadaan aikaan peristalttisella pumpulla, jonka pyörimisnopeutta voidaan säätää. Pisarakokojakaumaan pumpulla ei kuitenkaan voida vaikuttaa.^{57b, 73}

Sumuttimesta näyte siirtyy sumutinkammioon, joka osaltaan hieman tasaa pumpun sykettä. Sumutinkammioita on monenlaisia eri tarkoituksiin: muun muassa lasisia syklonisia, nousuputkellisia, teflonisia. Lasinen sumutinkammio on yleisin. Nousuputkellinen lasinen sykloninen kammio (kuva 22) parantaa toistettavuutta verrattuna tavalliseen sykloniseen lasikammioon. Teflonisen sumutinkammion etuna on mahdollisuus analysoida vetyfluoridia sisältäviä liuoksia ilman neutralointia. Sumutinkammiossa saadaan eliminoitua suurten aerosolihiukkasten pääsy laitteistossa eteenpäin. Osa suurista pisaroista hajoaa pienemmiksi osuessaan kammion törmäyshelmiin ja lopulta ne tiivistyvät kammion seinämiin. Hajoamattomat, suuret ja raskaat pisarat taas valuvat kammion seinämiä pitkin alaspäin ja päätyvät lopulta jätelinjaan. Ainoastaan hienojakoisin osa näytteestä (ainoastaan noin 3 %⁷⁴) päätyy plasmaan, mikä on oleellista plasman viritysominaisuuksien ja toistettavuuden kannalta.^{57b, 73}

Kuvassa 23 on esitetty näytteensyöttöjärjestelmä. Sumuttimeen yhdistyvät näytteensyöttöletku ja alhaalta mustakeltainen kantajakaasun eli sumutinkaasun letku. Näyteaerosoli ja argonkaasu syötetään sumuttimeen, josta hienojakoisin aines päätyy plasmaan ja loput valuvat jätetletkua (merkitty vihreällä tarralla) pitkin pois. Näytteensyöttö- ja jätteenpoistoletkut on kiinnitetty peristalttiseen pumppuun.



Kuva 23. Näytteensyöttöjärjestelmää. Oikealla laitteen sisällä näkyy sytytetty vihreänä hehkuva plasma.

Näytteensyöttöjärjestelmään voidaan edellä mainittujen peristalttisen pumpun, sumuttimen, sumutinkammion ja erilaisten letkujen lisäksi laskea kuuluvaksi automaattisesti toimiva näytteenvalintayksikkö (näytteensyöttö). Tietokoneella ohjelmoitu yksikkö suorittaa huuhtelut sekä standardien ja näytteiden oton halutussa, automatisoidussa järjestyksessä. Näytteensyöttöön voidaan liittää myös laimentaja, joka suorittaa laimennukset halutulla kertoimella ohjelmoinnin mukaisesti homogenisoiden näytteet ennen niiden syöttämistä plasmaan.⁶⁸ Liuokset imetään näytepillillä letkua pitkin kohti peristalttista pumppua. Näytepillin pään vaurioitumista ja pillin tukkeutumista tulee varoa näytteensyötön häiriöttömyyden turvaamiseksi. Pillin ulkopinta voidaan pestä aika ajoin tai tarvittaessa muistiefektin minimoimiseksi. Näytteensyöttö voidaan suorittaa myös manuaalisesti ilman ennalta ohjelmoitua järjestystä ja huuhteluja.⁶⁸

9.3.3 Spektrometri ja detektor

Plasmassa näyte virittyy ja emittoi polykromaattista eli monesta aallonpituudesta koostuvaa säteilyä. Jotta alkuaineet voidaan tunnistaa tyypillistä emissioviivoistaan ja niiden intensiteetit mitata, emissiosignaali tulee erottaa yksittäisiksi emissioviivoiksi. Säteily ohjataan spektrometriin, jonka tehtävä on erotella aallonpituudet toisistaan. Spektrometrejä on erilaisia, joista yleisimpiä ovat Paschen-Runge, Czerny-Turner, Ebert ja Echelle -spektrometrit. Fokusoiva optiikka, kuten kupera linssi tai kovera peili, kerää plasman säteilyn kimpuksi ja ohjaa sen spektrometrin sisäänmenoaukon läpi diffraktiohilaan, joka jakaa säteilyn aallonpituuksiin. Aallonpituuksien erottamista toisistaan sanotaan valon dispersioksi, joka saadaan aikaan prismalla tai uurteisella diffraktiohilalla. Spektrometrissä käytetään yleensä diffraktiohilaa, sillä se erottaa eri aallonpituudet toisistaan paremmin kuin prisma. Hilassa tai prismassa aallonpituudeltaan erilainen valo taittuu eri tavoin pitkäaaltoisen valon taittuessa vähemmän kuin lyhytaaltoisen. Hila voi heijastaa myös valon kertalukuja eli esimerkiksi kaksinkertaisella aallonpituudella tulevaa säteilyä.⁷⁴

Polykromaattorissa, diffraktiohilasta säteily hajoaa spektriin, joka ohjataan ulostulojen kautta ennalta määritettyjä aallonpituuksia vastaanottamaan asennettuihin valomonistinputkiin. Monokromaattorissa ennalta määritettyjen aallonpituuksien sijaan, diffraktiohila kääntyy ja skannaa eri aallonpituudet yhteen ulostuloon. Polykromaattori, kuten Paschen-Runge -spektrometri, pystyy mittaamaan kaikki ennalta määritellyt emissioviivat samanaikaisesti, minkä vuoksi se on nopea ja yleisimmin käytössä oleva. Polykromaattorin tarkkuus toistettavuus- ja uusittavuusmittauksissa on huomattavasti monokromaattoria parempi, ja sitä voidaan vielä parantaa sisäisen standardin käytöllä. Monokromaattori, kuten Ebert ja Echelle -spektrometrit, pystyy mittaamaan laajemmalla mittausaallonpituudella ja soveltuu sen vuoksi monia alkuaineita sisältävien näytteiden tutkimiseen. Se on kuitenkin hitaampi, sillä se mittaa aallonpituudet yksitellen ja vaatii tästä syystä myös enemmän näyteliuosta. Echelle-spektrometrissä spektristä tehdään kaksiulotteinen siten, että siinä on käytössä peräkkäin sekä hila että prisma tai kaksi hilaa, jolloin emissiot erottuvat aallonpituuden lisäksi myös kertalukunsa mukaan.⁷⁴

Kun spektrometri on eristänyt kunnollisen emissioviivan, se käsitellään detektorissa, kuten valomonistinputkessa, CID- tai CCD-detektorissa. Valomonistinputki on tyhjiöputki, jossa on fotosensitiivinen fotokatodi, joka vapauttaa elektronin valon osuessa siihen. Vapautunut elektroni osuu dynodiin, josta vapautuu lisää uusia elektroneja. Seuraavalla dynodilla

elektroneja vapautuu yhä enemmän ja lopulta usean dynodin jälkeen anodilla valon vaikutuksesta on saatu tallennettua moninkertainen signaali. Moderneilla CID-detektorilla ja CCD-detektorilla eri aallonpituudet mitataan samanaikaisesti hyödyntäen pikselitekniikkaa, joka mahdollistaa tarkan mittaustuloksen, sillä yksittäisten fotonien kontakti detektoriin havaitaan koko mittausprosessin ajan.^{57b, 74}

9.3.4 Tietokoneohjelma

Nykypäivän ICP-OES-laitteistoa hallinnoidaan tietokoneen välityksellä. Kuhunkin mittausohjelmaan valitaan analysointitarpeen ja menetelmän optimoinnin kautta muun muassa sopivat mittausaallonpituudet, viritysolosuhteet, mittausajat ja toistojen lukumäärä, plasman mittaussuunta ja taustankorjauspisteet. Kullekin alkuaineelle on tavoitteena saada selvästi taustasta erottuvat selkeät emissiosignaalit. Tällöin signaali-taustasuhde (*Signal to Background Ratio*, SBR) on hyvä. Ohjelmaan laaditaan haluttu järjestys analysoitaville näytteille, joita laite ottaa automaattisesti näytepillin avulla. Saatuja spektrejä ja sopivia mittausaallonpituuksia tarkastellaan tietokoneelta.^{57b, 74, 75}

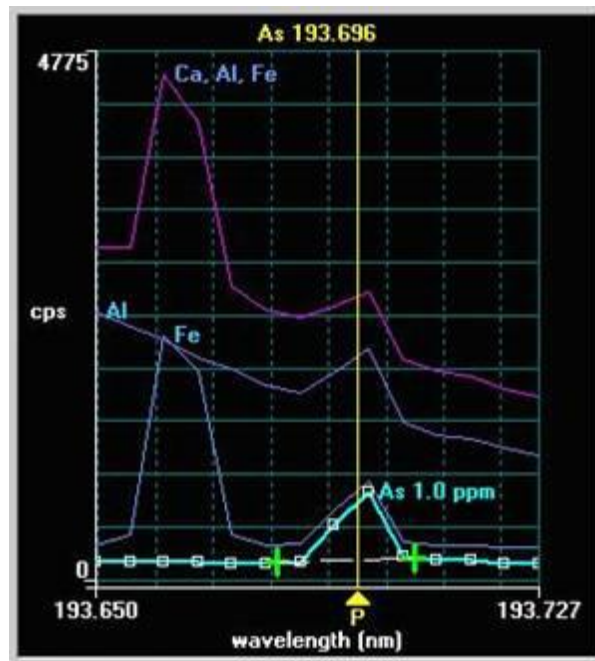
ICP-OES-laitteiston toistettavuuden pitäisi olla 0,1–2,0 %, kun mittaukset suoritetaan 5–10 minuutin sisällä toisistaan. Uusittavuuden pitäisi olla 1–5 %, kun mittaukset tehdään useiden tuntien aikana.⁶⁸

9.4 Häiriötekijät

ICP-OES-tekniikan häiriöt voidaan jakaa *spektraalisiin* ja *ei-spektraalisiin*. Spektraaliset häiriöt ovat ICP-OES-spektroskopiassa yleisempiä, sillä emissiosäteily on polykromaattista. Ei-spektraalisiin häiriöihin kuuluvat näytteen syötöstä, ionisaatiosta ja kemiallisista seikoista johtuvat häiriöt, joita esiintyy muun muassa näytematriisin hankaluudesta riippuen. Mittausmenetelmissä käytetyt olosuhteet ja aallonpituudet pyritään kehittämään niin, että häiriöitä ei syntyisi, mutta joskus niitä ei ole mahdollista välttää. Häiriöiden välttämiseksi on uudentyyppisen analysoitavan näytematriisin kohdalla tutkittava, soveltuuko vanha menetelmä uuden matriisin mittaamiseen. Validoinnin yhteydessä voidaan analysoida sopivia referenssimateriaaleja tai suorittaa rinnakkaisia analyysejä muilla laitteilla.^{46, 75}

9.4.1 Spektraaliset häiriöt ja niiden korjaus

Spektraaliset häiriöt ovat suhteellisen todennäköisiä, sillä plasmalla tuotettu emissiospektri koostuu kaikista plasmassa esiintyvien aineiden spektriviivoista, joita on hyvin paljon. Spektraalihäiriöistä aiheutuva virhe on usein additiivinen, eli saatu tulos on suurempi kuin todellinen pitoisuus. Taustavaikutusten tapauksessa tulokset voivat jäädä todellisia pitoisuuksia pienemmiksi.⁴⁶ Spektraalihäiriöitä ovat *peittäjä*, *leventynyt viiva*, *jatkuva emissio aallonpituusalueella* ja *spektrometristä sironnut valo*. Spektraalisia häiriöitä voidaan yrittää korjata muun muassa säätämällä standardien tausta näytetaustan kaltaiseksi, spektrometrin resoluution parantamisella, Inter-Element-korjauksella (*Inter Element Correction*, IEC) tai multilineaarisen regression käytöllä. Mahdollisia spektraalihäiriöitä voi myös kartoittaa suorittamalla saman alkuaineen mittauksia usealla eri aallonpituudella ja verrata saatuja tuloksia keskenään. Taustan muutokset huomataan parhaiten tarkastelemalla nollanäytteen, standardien ja varsinaisten näytteiden spektrejä samassa tietokoneohjelman ikkunanäkymässä.^{46, 75} Kuvassa 24 on esitetty spektraalinen häiriö.



Kuva 24. Spektraalinen peittäjä arseenin mittauksessa.⁷⁵

Peittäjä eli kahden eri alkuaineen spektrien päällekkäisyys pyritään eliminoimaan menetelmän kehityksessä. Jos tutkittavien alkuaineiden spektrit menevät päällekkäin, valitaan mitattaviksi muita aallonpituuksia, jos se vain on mahdollista. Tällöin voidaan kuitenkin joutua tyytymään huonompaan herkkyuteen. Jos analyytin emissioviiva jää matriisialkuaineen emission alle, häiritsevät komponentit pyritään poistamaan näytteenkäsittelyllä. Inter-

Element-korjausta käytetään, kun analyytin ja häiritsevän alkuaineen piikit osuvat päällekkäin eikä mitattavien aallonpituuksien muuttaminen ole mahdollista. Inter-Element-korjauksessa häiritsevältä aineelta tarvitaan toinen häiriötön mittausaallonpituus. Näiden kahden häiritsevän alkuaineen mittausaallonpituuksien intensiteettien välinen suhde määritetään. Määrittäminen suoritetaan yhden alkuaineen puhtailla standardeilla. Määritettyä suhdetta käytetään korjaamaan analyytin virheellinen emissiointensiteetti, jossa on päällekkäin analyytin ja häiritsevän alkuaineen signaalit. Analyytin korjattu intensiteetti saadaan kertomalla häiriötön intensiteetti suhdeluvulla ja vähentämällä se kokonaisintensiteetistä. Muutokset plasman toiminnassa ja lämpötilassa voivat aiheuttaa huomattavan vääriä tuloksia. Plasman kaasuvirtauksen ja näytteensyötön tulee olla tasaisia. Plasman parametrien tulee olla optimoituja menetelmää käytettäessä.^{57b, 75}

Multilineaarinen regressio (MLR) on regressioanalyysin ja varianssianalyysin yhdistelmä. Multilineaarista regressiota voidaan käyttää häiritsevän tekijän aiheuttaman systemaattisen virheen poistamiseen ja selitettävään (riippumattomaan) muuttujaan liittyvän satunnaisvaihtelun pienentämiseen ja vertailun luotettavuuden lisäämiseen kokeellisessa tutkimuksessa. Multilineaarilla regressiolla saadaan tehokkaasti selville vaikuttaako kahden muuttujan väliseen tilastolliseen riippuvuuteen jokin kolmas muuttuja.⁷⁵

9.4.2 Ei-spektraaliset häiriöt ja niiden korjaus

Fysikaaliset häiriöt tarkoittavat yleensä näytteensyöttöön ja näytteen laitteiston letkuissa kuljettamiseen liittyviä häiriöitä.⁴⁶ Näytteensyötössä on häiriö, jos sumuttuneessa näytteessä tai sen määrässä tapahtuu muutoksia mittauksen aikana. Sumuttumisessa tapahtuvat muutokset voivat aiheutua epäorgaanisista suoloista ja orgaanisista yhdisteistä tai liuottimista, jotka aiheuttavat muutoksia näytteen viskositeettiin, pintajännitykseen ja tiheyteen. Näytteensyötöstä voi aiheutua myös muistiefektiä tiettyjen kertyvien aineiden kanssa, jos esimerkiksi näytteensyöttöletkuja tai sumuttimia ei huuhdella tai vaihdeta tarpeeksi usein. Tällaiset häiriöt eivät kuitenkaan johdu plasmalähteestä ja ovat helposti kontrolloitavissa.⁷³ Fysikaaliset häiriöt saadaan yleensä korjattua säätämällä standardien tausta näytetaustan kaltaiseksi. Jos alkuainepitoisuudet ovat tarpeeksi korkeat, näytteen laimentaminen voi riittää täysin häiriön korjaamiseen. Fysikaalisia häiriöitä voi korjata myös standardinlisäysmenetelmää käyttäen tai lisäämällä sisäinen standardi edellyttäen, ettei siitä aiheudu ionisaatiohäiriöitä.^{57b, 75}

Ionisaatiohäiriöissä helposti ionisoituvat alhaisen ionisaatiopotentiaalin alkuaineet muuttavat mitattavan alkuaineen emissioviivojen intensiteettejä. Tällaisia aineita ovat muun muassa alkali- ja maa-alkalimetallit. Ionisaatio-ongelmia esiintyy kaikissa virityslähteissä ja vaikutukset lisääntyvät lämpötilan kohotessa. Alkuaineet, joilla on alhainen ionisaatiopotentiaali ionisoituvat ja kasvattavat plasman elektronitiheyttä siirtäen muiden atomien ionisaatiotasapainoa. Ionisaatiohäiriö voidaan kompensoida lisäämällä näytteeseen ja standardeihin runsaasti litiumia tai natriumia. Häiriöt riippuvat radiaalisessa plasmassa mittauskohdasta. Häiriön aiheuttava helposti ionisoituva aine muuttaa virittymisympäristöä mitattavan alkuaineen reagoidessa muutokseen jollakin tavalla. Tällöin olosuhteet ovat erilaiset eri korkeudella plasmaa. Vaikutukset atomiviivoihin ovat suurempia korkeammassa lämpötilassa ja ioniviivoihin alhaisemmassa lämpötilassa. Mittaukset saadaan onnistumaan mittausten optimoinnilla, jossa tulee tarkastella varsinkin kaasuvirtausta ja mittauskohtaa. Plasmaan sumutettavan näytteen lämpötila saattaa vaikuttaa plasman lämpötilaan, jolloin saatu signaali jää liian alhaiseksi tai vastaavasti on liian korkea.^{46, 75}

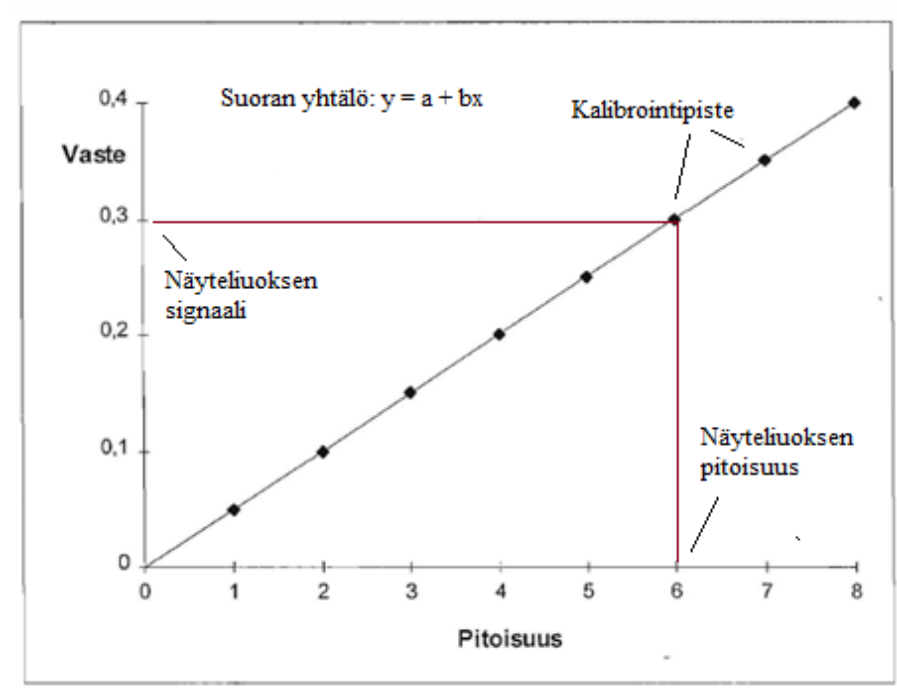
Kemialliset häiriöt johtuvat termisesti stabiilien yhdisteiden tai radikaalien muodostumisesta, hapetustilan muuttumisesta tai liuottimen haihtumisesta.^{46, 75} Kemialliset häiriöt ovat plasma-analytiikassa kuitenkin suhteellisen harvinaisia plasman korkeasta lämpötilasta, näyteatomien pitkistä viipymääjasta ja inertistä kaasukehästä johtuen. Jos kemiallisia häiriöitä kuitenkin esiintyy, ne voivat olla todella ongelmallisia.⁷⁵

Ei-spektraalisten häiriöiden korjaukseen käytetään standardien taustan säätämistä näytetaustan kaltaiseksi. Tämä tapahtuu lisäämällä standardeihin samanlainen happopohja kuin mikä näytteissä on esimerkiksi esikäsittelyjen takia. Standardeihin lisätään taustaksi happojen lisäksi myös näytteessä olevia ei-mitattavia alkuaineita. Standardeille voidaan lisäksi tehdä samoja käsittely- ja hajotusvaiheita kuin varsinaisille näytteille. Näytetaustassa häiriötä aiheuttavat erityisesti alkali- ja maa-alkalimetallit sekä alumiini, rauta ja pii. Ei-spektraalisten häiriöiden korjaukseen kuuluu myös plasman olosuhteiden optimointi.^{46, 57b, 75}

9.5 ICP-OES-laitteen kalibrointi

9.5.1 Ulkoinen kalibrointi

Ulkoinen kalibrointi on yleisin kalibrointimenetelmä, jossa mitataan mittalaitteen antaman signaalin ja pitoisuudeltaan tunnetun standardiliuoksen suhdetta. Mittauspisteiden kautta piirretään kalibrointisuora. Tuntemattoman näytteen pitoisuus saadaan selville lukemalla sen antamaa signaalia vastaava pitoisuus suoralta kuvan 25 mukaisesti.^{76a}

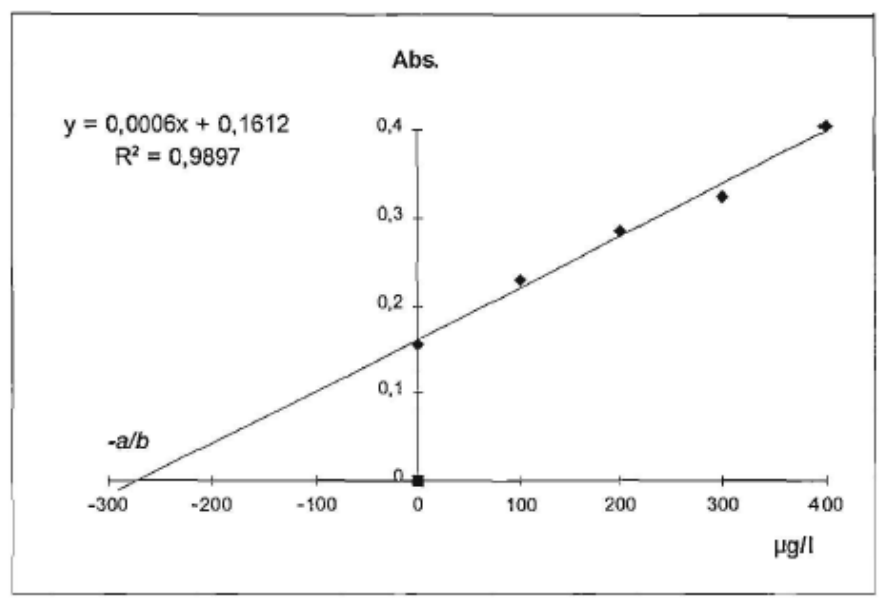


Kuva 25. Ulkoinen kalibrointi^{57a, 76a} muok.

Suoran lineaarisuus tutkitaan kappaleessa 12.1.3 esitetyllä tavalla. ICP-OES-laitteiston etuihin kuuluu laaja lineaarinen mittausalue, jolloin näytteitä ei esimerkiksi tarvitse laimentaa niin usein mittausalueen ollessa kattava suuriinkin pitoisuuksiin asti. Ulkoinen kalibrointimenetelmä soveltuu käytettäväksi etenkin silloin, kun näytemäärä on vakio tai näytekoon vaihtelu yli mittausalueen pystytään ottamaan huomioon. Kalibroinnin pysyvyyttä seurataan lisäämällä mittausmetodiin tai näytesarjaan tietyin välein tarkkailuliuos, jolle on määriteltä sallittu vaihteluväli, joka on selvitetty kalibroinnin yhteydessä tehdyillä toistomittauksilla ja kontrollikaavioilla. Mittaukset pysäytetään ja kalibrointi tarkistetaan, jos tarkkailuliuoksen pitoisuus ei ole tyydyttävällä tasolla.^{57a}

9.5.2 Kalibrointi standardinlisäysmenetelmällä

Standardinlisäysmenetelmää käytetään erityisesti tuloksia vääristävien ja laitteen spesifisyyttä ja selektiivisyyttä alentavien matriisieffektien poistamiseksi. Standardinlisäysmenetelmässä otetaan 2–4 samanlaista näytettä, joihin tehdään standardinlisäykset tasavälisillä pitoisuuksilla. Suurimman lisäyksen määrä säädetään mielellään normaalissa näytteessä olevan analyytin pitoisuuden suuruiseksi. Kaikkien lisäysten vasteiden tulee olla lineaarisella alueella. Tuloksista piirretään *vaste pitoisuuden funktiona* -kuvaaja ja määritetään regressiosuoran yhtälö. Standardinlisäyssuoran on oltava niin ikään lineaarinen, mikä voidaan todistaa normaalille kalibrointisuorallekin käytettävien menetelmin. Analyytin pitoisuus näytteessä saadaan suoran ja x-akselin leikkauspisteen itseisarvosta eli laskemalla yhtälöstä $x = -a/b$.^{76a} Kalibrointisuora standardinlisäysmenetelmällä on esitetty kuvassa 26.

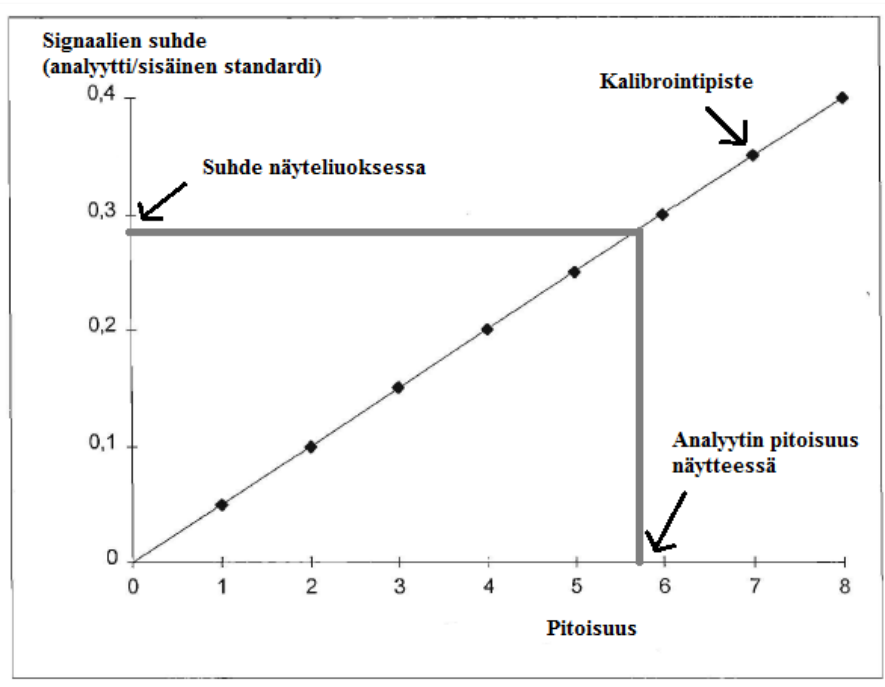


Kuva 26. Kalibrointisuora standardinlisäysmenetelmällä.^{76a}

Standardinlisäysmenetelmää käytetään etenkin silloin, kun näytetaustan vaikutusta analyytin signaaliin ei voida poistaa. Menetelmä on suhteellisen työläs, ja sitä käytetään usein hankalamatriisisiin yksittäisnäytteisiin.

9.5.3 Sisäinen standardi kalibroinnissa

Sisäistä standardia käytetään analyysitulosten tarkkuuden ja toistettavuuden parantamiseksi. Menetelmällä voidaan eliminoida matriisiefektejä. Tekniikassa mitataan analyytin aallonpituuden ja sisäisenä standardina käytettävän alkuaineen aallonpituuden suhdetta. Suhdetta käytetään yleisimmin käytetyn intensiteettilukeman sijasta pitoisuuden laskemiseen, johon suhteen oletetaan olevan tietyllä pitoisuustasolla samalla tavalla suoraan verrannollinen kuin perinteisen intensiteetin.^{57a, 75} Sisäisen standardin kalibrointisuora on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Kalibrointi sisäisen standardin menetelmällä.^{57a, 76a muok.}

Sisäisen standardin menetelmässä sekä standardeihin että näytteisiin lisätään alkuainetta, jota niissä ei ennestään ole. Sisäisen standardin pitoisuuden tulee olla tarkasti tunnettu ja lisäyksen määrän yhtä suuri kaikissa lisäyksissä niin standardeihin kuin näytteisiin. Sisäisenä standardina voidaan käyttää myös esimerkiksi esikäsitteystä johtuvaa ja sen vuoksi näytteessä vakiopitoisuutena esiintyvää alkuainetta. Menetelmää käytettäessä oletetaan, että analyytin ja sisäisen standardin emissiosignaalien suhde pysyy vakiona, vaikka mittausolosuhteet muuttuisivat. Tällöin ainoa tapaus, jolloin suhde muuttuu, on analyytin pitoisuuden muutos.^{57a, 75}

Analyytin sisäisen standardin emissiointensiteetti N' liittyy mitattuun emissiointensiteettiin N kaavan 3 mukaisesti

$$N' = \frac{N}{I} I', \quad (3)$$

missä N' on sisäisen standardin emissiointensiteetti, N on mitattu emissiointensiteetti, I on sisäiseen standardisointiin käytettävän aallonpituuden mitattu emissiointensiteetti ja I' on sen alkuperäinen intensiteetti kalibrointipisteessä.⁷⁵

Sisäisen standardin menetelmä soveltuu käytettäväksi etenkin tapauksissa, joissa näytteen saattaminen analysoitavaan muotoon edellyttää monivaiheista näytteenkäsittelyä. Sisäiseksi standardiksi valitaan ominaisuuksiltaan analyytin kaltainen alkuaine, jolloin näytteenkäsittelyssä syntyvät hävikit tulevat sen avulla otetuiksi huomioon. Sisäinen standardi voidaan lisätä myös näytteenkäsittelyn jälkeen valmiiseen näytteeseen vasta ennen analysointia, jolloin otetaan huomioon tai saadaan selville analysoinnin aikana tapahtuvat muutokset. Konsentraatiomuutos on huomioitava sisäistä standardia lisättäessä.^{57a}

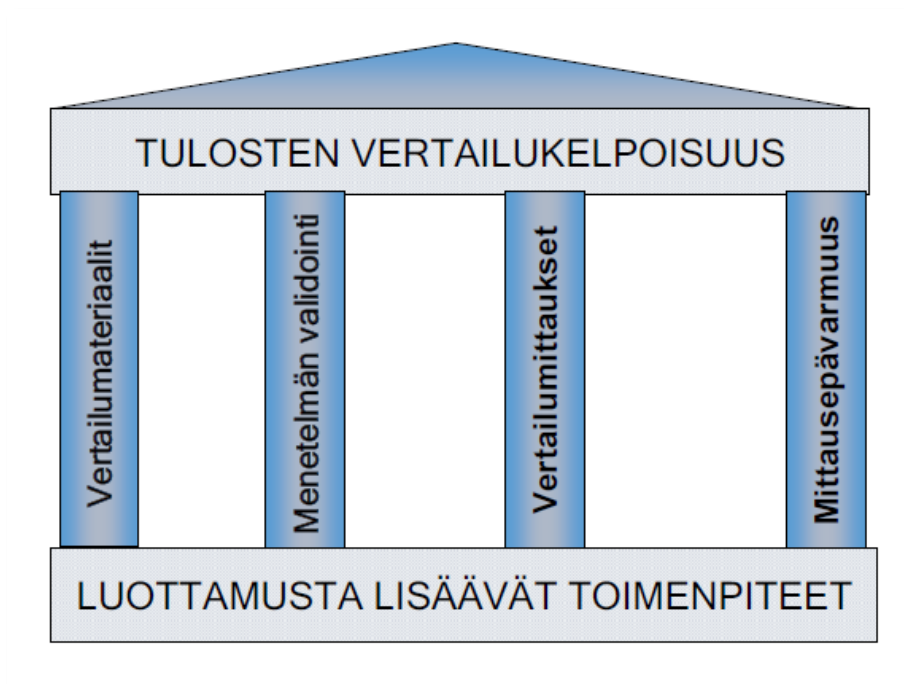
10 Metrologia

Kemian *metrologia* on kemiallisten mittausten mittatiedettä, jonka tavoitteena on parantaa ja varmentaa kemiallisten mittausten luotettavuutta ja jäljitettävyyttä kansainvälisiin SI-yksiköihin. SI-järjestelmän ja metrologian kansainvälisen yhteistyön lähtökohtana pidetään vuonna 1875 solmittua sopimusta metrijärjestelmästä. Suomi siirtyi metrijärjestelmään vuonna 1886. Nykyään kansallisen mittanormaalijärjestelmän ylläpidosta ja kehittämisestä Suomessa vastaa Mittatekniikan keskus (MIKES). Metrologia jaotellaan kolmeen osaan. *Tieteellinen metrologia* käsittelee mittanormaalien ja niiden ylläpidon kehitystyötä ja organisointia. *Lakisäätellisellä metrologialla* tarkoitetaan mittauksia, joita viranomainen valvoo lainsäädännön mukaisesti. Tällaisissa tilanteissa tulosten jäljitettävyyden ja luotettavuus on erityisen tärkeää, sillä mittaukset koskettavat yleensä kaupankäyntiä ja reilua kauppaa, ympäristöä sekä ihmisten terveyttä ja turvallisuutta. *Teollisuusmetrologia* varmistaa teollisuuden tuotannossa ja kehitystyössä käytössä olevien mittavälineiden toiminnan hyväksyttävällä tasolla.⁷⁷⁻⁷⁹

Luotettavien mittausten tulee olla päteviä, jäljitettäviä ja tarkkoja. Teollistuneissa maissa vähintään puolet bruttokansantuotteesta koostuu tuotteista, joiden arvo perustuu erilaisiin mittauksiin. Kaikista mittauksista puolet on kemiallisia mittauksia, joten laboratorion luotettavuuden parantamisella on suuri taloudellinen merkitys. Prosentin virhe esimerkiksi suurten rikaste-erien metallimäärytyksissä voi aiheuttaa mittavan virheen lastin arvoon. Hyvä mittaustarkkuus on tärkeää myös ympäristö- ja päästömittauksissa, sillä niidenkin tulokset vaikuttavat kannattavuuteen ja luonnollisesti ympäristön tilan tarkkailuun ja saastumisen ehkäisyyn.⁷⁷

Mittaustulokset ovat luotettavia, kun niiden tarkkuus käyttötarkoitukseensa on määritelty ja kun mittaasepävarmuus tunnetaan. Mittaasepävarmuutta selvitetessä tulee olla tieto mittauksen jäljitettävyydestä mittayksiköihin, varmennettuun referenssimateriaaliin tai muuhun mittanormaaliiin. Tällöin tulosten luotettavuutta voidaan arvioida mittanormaaliiin suhteen, jolloin muodostuu aukoton jäljitettävyydsketju tunnettuine mittaasepävarmuusarvioineen. Jäljitettävyyden keskeisiä elementtejä ovat muun muassa vertailumateriaalit, vertailumittaukset, menetelmien validointi ja mittaasepävarmuuden määrittäminen (kuva 28). Lisäksi näin saadaan eri paikoissa eri aikoina tehdyistä mittauksista vertailukelpoisia. Kemiallisten mittausten jäljitettävyyden pyritään ulottamaan SI-mittayksiköihin kuuluvan ainemäärän määritelmään, mooliin, saakka. Jos mittauksen

mittausepävarmuutta ei tiedetä, tuloksia voi olla vaikea hyödyntää. Jäljitettävyyden ja mittausepävarmuuden määrittäminen analyttisessä kemiassa on metrologian perusta.^{77, 78}



Kuva 28. Tulosten jäljitettävyys.⁷⁷

Kemometria on kemian osa-alue, jossa käytetään hyväksi tilastollisia ja matemaattisia menetelmiä suunniteltaessa ja valittaessa kokeita ja mittaustapahtumia. Kemiallisista tuloksista pyritään kemometrian avulla saamaan irti kaikki kemiallinen tieto, jota voidaan monipuolisesti hyödyntää muun muassa tulosten tarkkuuden sekä menetelmien kehityksen, arvioinnin ja mittausepävarmuuden arvioimisen yhteydessä.⁴⁸

11 Menetelmän validointi

Validoinnilla osoitetaan systemaattisesti, että valittu menetelmä on suorituskykyinen soveltuen käyttötarkoitukseensa ja että saadut tulokset ovat luotettavia. Määrityksistä saadut tulokset analysoidaan tilastollisin menetelmin, jolloin saadaan tietoa, kuinka menetelmä toimii ja millä varmuudella määrittäminen voidaan suorittaa. Validoitujen analyysimenetelmien käyttö on yksi keskeisimmistä keinoista parantaa analyysitulosten luotettavuutta ja laatua. Laboratorio on aina vastuussa menetelmän antamista tuloksista ja analyysinsä laadusta. Menetelmä on validoitu, kun on osoitettu, että määrittäminen on tilastollisessa valvonnassa ja että menetelmä tuottaa tarkkoja tuloksia. Suoritettu validointi dokumentoidaan, ja validoinnissa havaittujen asioiden pohjalta laaditaan menetelmä- ja laadunvalvontaohjeet, joita noudatettaessa validoinnissa määritellyt tuloksen luotettavuuden kriteerit täyttyvät. Validoinnin pätevyyttä seurataan säännöllisesti menetelmän käytön yhteydessä ja se voidaan tarvittaessa uusittaa. Päivittäinen seuranta koostuu sokeanäytteiden ja synteettisten kontrollinäytteiden mittaamisesta sekä varsinaisten näytteiden rinnakkaistulosten hajonnan tarkkailusta. Mittausepävarmuuden arvioinnilla saadaan alustava käsitys menetelmän suorituskyvystä.^{48, 57, 76, 80}

Validointi on aina menetelmäkohtainen ja koskee näin ollen ainoastaan sitä matriisia, pitoisuusaluetta, parametreja ja laitteistoa, jolle validointi on suoritettu. Kemian analytiikassa validointi kohdistuu kaikkiin menetelmän eri vaiheisiin aukottoman jäljitettävyysetkun takaamiseksi. Validointi on tarpeen esimerkiksi silloin, kun kehitetään uutta menetelmää tai jos jo käytössä olevaa menetelmää halutaan uudistaa tai laajentaa uusille alueille, kuten uudentyyppisille näytteille tai pitoisuusalueille. Validointi tehdään myös verrattaessa uutta menetelmää standardimenetelmään. Jos käytössä olevaan menetelmään vaihdetaan uusi mittalaite tai muu suuressa osassa oleva instrumentaalinen laboratoriolaitte, täytyy validointi niin ikään suorittaa. Menetelmä tulee validoida uudelleen, jos laboratorion laadunvarmistustoimenpiteiden myötä siinä on huomattu jotain poikkeavaa. Validointiin valitaan tutkittaviksi ainoastaan sen luonteiset ominaisuudet, jotka liittyvät mittausten tekemiseen tehtyihin muutoksiin.^{76, 77}

Vaikka menetelmä olisi jokin kansainvälinen standardimenetelmä, yleinen muiden kehittämä tai kirjallisuudessa jo julkaistu menetelmä, jonkin asteinen validointi ja menetelmän käyttökelpoisuuden osoitus omissa laboratorio-olosuhteissa täytyy suorittaa. Osittaisenkin validoinnin tehtävänä on osoittaa, että menetelmän luotettavuuskriteerit täyttyvät. Jo olemassa

olevaa validointitietoa kannattaa hyödyntää. Esimerkiksi uusien laitteiden käyttöönottoa suunniteltaessa kannattaa hankkia tietoa laitevalmistajan suorittamasta validoinnista. Validoinnin tasoon vaikuttavat esimerkiksi laboratorion toimiala, mahdolliset viranomaisvaatimukset, analyysituloksen taloudellinen merkitys, kustannukset ja aikataulu sekä menetelmän käyttötarkoitus. Validoinnin asemasta käytetään joskus termiä *verifiointi*, joka tarkoittaa validointia suppeampaa menettelyä ja kohdistuu esimerkiksi muualla jo validoituun menetelmään. Menetelmälle asetettavat vaatimukset voivat olla laboratorion itsensä, asiakkaan tai viranomaisen laatimia. Menetelmältä voidaan vaatia monenlaisia ihanteellisia ominaisuuksia, kuten alhaisia määrittäysrajoja ja tarkkoja tuloksia. Aina ei kuitenkaan kannata pyrkiä esimerkiksi mahdollisimman alhaisiin määrittäysrajoihin, vaan keskittyä tunnistamaan menetelmään liittyviä häiriöitä tai kriittisiä parametreja.^{57, 76, 80}

12.1 Validoinnissa tutkittavat mittausmenetelmän suorituskykyä kuvaavat käsitteet

Validointimittaukset tehdään kalibroidulla laitteella mieluiten pitkällä aikavälillä ympäristövaikutusten huomioimiseksi. Tutkittavat ominaisuudet ovat yhteisiä kansainvälisiä käsitteitä, joiden avulla pystytään kuvaamaan ja vertailemaan mittausmenetelmien ominaisuuksia. Kaikkia seuraavassa esitettyjä ominaisuuksia ei aina tutkita, vaan niistä valitaan menetelmän käyttöalueesta ja tutkittavista näytteistä riippuen ne, jotka ovat tulosten luotettavuuden kannalta välttämättömiä ja tarkastellaan, toteutuvatko nämä ominaisuudet hyväksyttävissä rajoissa.^{57, 76}

12.1.1 Monipuolisuus

Monipuolisuus on laitteelta toivottu ominaisuus, joka tarkoittaa käytännössä myös helppoutta ja vaivattomuutta. Ihannetapauksessa yksi ainoa laite pystyisi mittamaan kaikkien aineiden kaikensuuruiset pitoisuudet vaikeistakin matriiseista. Monipuolisuutta lisäisi myös se, että näyte voitaisiin syöttää laitteelle missä muodossa tahansa, jolloin näytteen esikäsittelyn määrä vähenisi huomattavasti. Tällöin myös kustannukset ja työmäärä vähenisivät.⁷⁵

12.1.2 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys ja selektiivisyys ovat ominaisuuksia, jotka kertovat mittaako menetelmä todellisuudessa sitä, mitä halutaan mitata. Spesifisyys eli tunnistuskyky tarkoittaa sitä, että mittalaitteesta saatava vaste aiheutuu vain yhdestä analyytistä. Melko harvat laitteet ovat täysin spesifisiä. Selektiivinen menetelmä voi tuottaa vasteen useille eri yhdisteille, mutta se osaa erottaa mitattavan analyytin muista komponenteista ja mahdollisista häiriöistä. Kaupalliset laitteet on yleensä suunniteltu mahdollisimman monipuolisiksi analysointilaitteiksi, jolloin ei saavuteta parasta mahdollista selektiivisyyttä.⁷⁶

Analyytin mittaus häiriintyy, jos matriisi tai muut yhdisteet joko muuttavat mittalaitteen analyytin havaitsemisherkkyttä tai vaikuttavat mittalaitteen vasteeseen. Ensimmäisessä tapauksessa puhutaan matriisihäiriöstä ja jälkimmäisessä häirinnästä ja ne voivat vaikuttaa samanaikaisesti. Spesifisyyden ja selektiivisyyden vaikuttavat käytetty analyysitekniikka, analyysimenetelmä ja näytteenkäsittelytavat. Jos spesifisyys ja selektiivisyys otetaan mukaan validointiin, suoritetaan niitä mittaavat kokeet, joilla selvitetään eri komponenttien vaikutus vasteeseen. Spesifisyyden tapauksessa esimerkiksi ICP-OES-tekniikassa saattaa esiintyä spektraalisia peittämiä, jolloin ei tiedetä, tuleeko mitattu vaste tutkittavasta analyytistä vai ei. Tällöin pyritään löytämään analyytin jokin toinen absorptioviiva, jota voidaan käyttää. AAS-menetelmissä matriisihäiriötä voidaan vähentää matriisinmuuntaja-aineilla, jotka esimerkiksi estävät häiriön aiheuttajan toiminnan. Selektiivisyyskokeissa voidaan muun muassa selvittää matriisin aiheuttamaa systemaattista virhettä. Matriisi voi sisältää aineita, jotka vääristävät analyysiä vahvistamalla tai heikentämällä mitattavan aineen signaalia. Matriisihäiriötä voidaan korjata käyttämällä standardinlisäysmenetelmää, ja häirintää voidaan korjata käyttämällä monikomponenttianalyysiä. Spesifisyyttä ja selektiivisyyttä tulee tarkastella varsinkin silloin, kun mitataan laboratoriossa ennen analysoimattomia näytteitä.^{75, 76, 77}

12.1.3 Mittausalue ja lineaarisuus

Analyytin pitoisuuden määrittäminen perustuu usein jonkin fysikaalisen ominaisuuden mittaamiseen, joka muuttuu, kun analyytin pitoisuus muuttuu. Menetelmän kalibrointi on tutkittavan yhdisteen pitoisuuden ja mittalaitteen vasteen välisen yhteyden määrittämistä. Vaste tarkoittaa mittalaitteen nopeutta, jolla se pystyy havaitsemaan muutoksen tarkkailtavassa signaalissa. Vaste tarkoittaa myös analyytin ja signaalin välistä yhteyttä, joka

pyritään saamaan lineaariseksi. Kalibroinnin lineaarisuustutkimuksissa selvitetään se mittausalueen pitoisuusalue, jossa tulosten ja mitattavan analyytin pitoisuuden välillä on lineaarinen korrelaatio. Lineaariseksi tutkitulla mittausalueella mittauslaitteen virhe on tunnettu ja määritelty ja menetelmää voidaan käyttää tarkoitukseensa soveltuvalla tarkkuudella. Kvantitatiivisille menetelmille on välttämätöntä määrittää menetelmän käyttökelpoinen pitoisuusalue. Kalibrointi on oltava jäljitettävissä SI-yksiköihin.^{57, 75–77}

Lineaarisuus määritetään nollanäytteellä ja vähintään viidellä eripitoisella standardilla, jotka kattavat noin 0,5–1,5 kertaisesti oletetun mittausalueen. Standardit valmistetaan laimentamalla vertailumateriaaleista, joiden pitoisuus tunnetaan tarkasti. Kalibrintiliuosten säilyvyys tulee tuntea ja mahdolliset säilytyksen aikana tapahtuvat muutokset huomioida.^{57, 76}

Valmistetuilla standardeilla suoritettujen kalibroinnin tuloksista piirretään regressiosuora *vaste pitoisuuden funktiona* käyttämällä pienimmän neliösumman menetelmää (PNS) eli lineaarista regressiota. Menetelmää käytettäessä oletetaan, että kalibrintiliuokset ovat virheettömiä ja että mitattujen signaalien virhejakauma noudattaa normaalijakaumaa. Menetelmässä kalibrintisuora sovitetaan laskennallisesti mahdollisimman hyvin kalibrintipisteisiin. Jos kalibrintisuora on lineaarinen, pisteiden välille voidaan sovittaa ensimmäisen asteen yhtälö (yhtälö 4), joka on muotoa

$$y = ax + b, \quad (4)$$

missä y on mittalaitteen vaste, a on y -akselin leikkauspiste, b on regressiosuoran kulmakerroin ja x on kalibrintinäytteen pitoisuus.⁷⁶

Yksittäisten kalibrintipisteiden sopimista suoralle arvioidaan korrelaatiokertoimen (r) avulla. Ihanteellisessa tapauksessa korrelaatiokertoimen arvo on yksi, jolloin muuttujien välillä on täydellinen lineaarinen riippuvuus. Pienin mahdollinen hyväksyttävän korrelaatiokertoimen arvo on 0,9990. Jos kerroin on nolla, kalibrintiliuosten pitoisuuksien ja mittalaitteen antaman signaalin välillä ei ole minkäänlaista lineaarista korrelaatiota, mutta jokin muu yhteys niiden välillä saattaa olla. Korrelaatiokertoimen poikkeaminen arvosta yksi johtuu joko mittauksiin liittyvästä hajonnasta tai kalibroinnin epälineaarisuudesta. Kalibroinnin lineaarisuutta ei voida varmistaa pelkillä r -arvoilla, vaan kalibroinnista tulee piirtää edellä mainitulla tavalla kuvaaja ja arvioida pisteiden sopimista suoralle. Lineaarisuutta voidaan arvioida myös tutkimalla y -

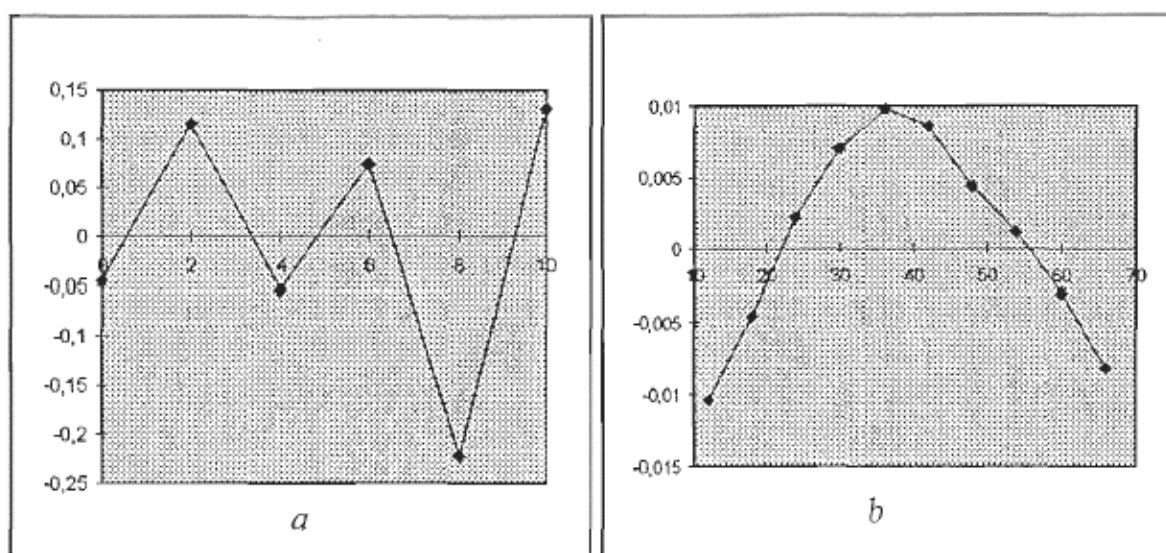
akselin leikkauspistettä tai soveltamalla tilastollisia menetelmiä, mikäli jokaiselle pitoisuudelle tehdään riittävästi toistomittauksia.^{57, 76, 78}

Kalibrointisuoran lineaarisuutta voidaan edelleen tutkia tarkastelemalla residuaaleja eli mitattujen ja regressiosuoralta laskettujen y :n arvojen erotuksia. Residuaalit lasketaan yhtälössä 5 esitetyllä tavalla

$$\varepsilon = y_i - \hat{y}_i, \quad (5)$$

missä y_i on mitattu y :n arvo ja \hat{y}_i on regressiosuoralta laskettu y :n arvo.

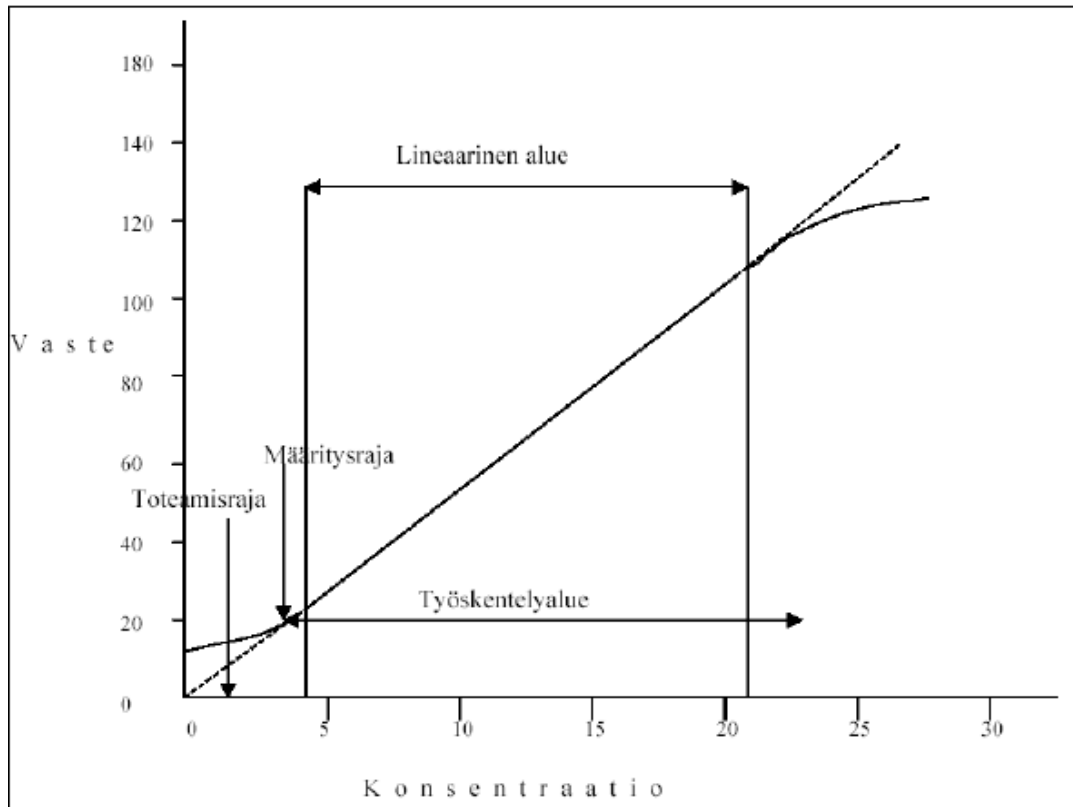
Residuaaleista piirretään kuvaaja x :n funktiona. Kuvassa 28 ovat esitettyinä residuaalikuvaajat, joista vasemmanpuoleinen a-kohta edustaa ideaalista residuaalikuvaajaa ja oikeanpuoleinen b-kohta huonoa residuaalikuvaajaa. Pisteiden tulisi jakaantua vuorotellen nollassa molemmin puolin eikä muodostaa selkeää käyrää. Jos niin käy, tulisi tutkittavaa pitoisuusaluetta pienentää, korvata vaste esimerkiksi logaritmillä tai käyttää toisen asteen yhtälöä suoran sovitukseseen. Jos residuaalit kasvavat selvästi pitoisuuden kasvaessa, suoran sovitukseseen tulee käyttää painotettua lineaarista regressiota. Residuaalikuvaajasta voidaan havaita myös poikkeavat arvot, jotka voidaan perustelluissa tapauksissa hylätä.^{76, 78}



Kuva 28. Oikealla ideaalinen ja vasemmalla heikko residuaalikuvaaja.⁷⁶

Mittalaitteen on annettava suuri vaste eli mittaussignaalin muutoksen on pitoisuuden muuttuessa oltava niin suuri, että pitoisuuksien välillä on selkeä ero ja pitoisuudet voidaan

määrittää luotettavasti. Linearisuustutkimuksissa voidaan lineaarisuusalueen lisäksi määrittää luotettava mittausalue, jolla tulokset ovat vielä tarkkuudeltaan ja luotettavuudeltaan hyväksyttäviä. Lineaarinen dynaaminen alue (LDR) määritetään mittaamalla kalibroinnin suurinta standardia pitoisuudeltaan vieläkin suurempia liuoksia, kunnes saadut pitoisuudet ovat enää 90 %⁴⁷ liuoksen pitoisuudesta. Dynaamisella alueella käytetään epälineaarista kalibroitikäyrää. Kalibroinnin epälineaarinen alue sijoittuu yleensä suuriin pitoisuuksiin, mutta signaali voi olla epälineaarinen myös pienillä pitoisuuksilla. Mittausalueen alkupään rajaavat toteamis- ja määritysrajat. Mittausalueen loppupäässä mittalaitteen kyky havainnoida analyytin pitoisuuden muutoksia saattaa aiheuttaa virheellisiä tuloksia, mikä puolestaan rajaa alueen toisesta suunnasta. Jossain tapauksissa suurella mittausalueella voi olla monta lineaarista ja epälineaarista aluetta peräjälkeen. Tällöin alueille on oltava omat kalibroitinsa. Kvantitatiivisessa analytiikassa pyritään kuitenkin käyttämään lineaarista pitoisuusaluetta, jolloin koko alueella tietty pitoisuuden muutos aiheuttaa aina samansuuruisen muutoksen mittaussignaalin. Tällöin menetelmän herkkyys on vakio koko alueella ja kalibroitisuoran kulmakerroin on sama. Kalibroinnin toteamis- ja määritysrajoja sekä eri alueita on havainnollistettu kuvassa 29.^{76,77}



Kuva 29. Kalibroinnin lineaarinen ja epälineaariset alueet.⁷⁸

12.1.4 Toteamis- ja määritysrajat

Pienissä pitoisuuksissa rajoittavaksi tekijäksi tulevat menetelmän toteamis- (LOD) ja määritysrajat (LOQ). Toteamisrajaa voidaan pitää kemiallisen analytiikan kvalitatiivisena rajana ja määritysrajaa kvantitatiivisena rajana. Toteamisraja eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi ja on pienin pitoisuus, jolloin tietyllä todennäköisyydellä (usein esimerkiksi 95 %) voidaan todeta näytteessä olevan määritettävää yhdistettä. Toteamisrajan määrittäminen perustuu taustan hajonnan tutkimiseen määrittämällä nollanäytettä useita kertoja. Toteamisraja lasketaan yleensä kertomalla taustan hajonta kolmella. Tätä suurempien signaalien katsotaan tulevan analyytistä eikä johtuvan taustan satunnaisvaihtelusta.^{57, 76, 78}

Määritysraja on pienin pitoisuus, jossa kvantitatiivisia mittauksia voidaan suorittaa luotettavasti tietyllä tilastollisella todennäköisyydellä (usein 95 %) ja jossa voidaan todeta, kuinka paljon näytteessä on määritettävää yhdistettä. Kun analyytin pitoisuus on toteamis- ja määritysrajan välillä, voidaan todeta näytteen sisältävän analyyttiä, mutta pitoisuuden olevan alle jonkin tietyn määritysrajan. Etenkin pieniä pitoisuuksia määritettäessä täytyy tietää menetelmän rajat, jotta yhdisteiden havaitseminen ja mittaaminen olisi luotettavaa. Toteamis- ja määritysrajojen laskemiseen on muutamia eri tapoja, mutta kaavoissa 6 ja 7 on esitetty yksi tapa laskea ne.^{57, 76}

$$\text{Toteamisraja (LOD)} = \mu_B \pm 3s, \quad (6)$$

missä μ_B on nollanäytteen tulosten keskiarvo ja s on nollanäytteen tulosten keskihajonta.

$$\text{Määritysraja (LOQ)} = \mu_B \pm 10s \quad (7)$$

Nollanäytteen keskiarvot saadaan mittaamalla nollanäyte esimerkiksi kymmenen kertaa. Nollanäytteenä käytetään näytettä, joka ei sisällä määritettävää yhdistettä. Jos nollanäyte ei anna signaalia, voidaan käyttää synteettistä näytettä, johon on tehty pienet määritettävien aineiden lisäykset. Rajojen arviointiin tulisi käyttää matriisiltaan samanlaista näytettä kuin määritettävä näyte on, mikäli se on mahdollista.⁷⁶

Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluviraston (USEPA) metodin 200.7 mukaan menetelmän toteamisraja (MDL) selvitetään valmistamalla ionivaihdetusta vedestä synteettinen näyte, johon määritettävien alkuaineiden pitoisuudet säädetään sellaisiksi, että ne ovat noin kahdesta

kolmeen kertaan laitteen oletetut määrittäysrajat kullekin alkuaineelle. Synteettisestä näytteestä otetaan 7 osanäytettä, joille kaikille tehdään kaikki samat näytteenkäsittelyvaiheet kuin varsinaisille näytteillekin. Näytteenkäsittelyvaiheet tuovat mahdollisuuksia virheille, jotka tapahtuessaan nostavat menetelmän toteamisrajaa verrattuna näytteeseen, joka ei ole käynyt läpi esikäsittelyvaiheita. Tällöin saadut MDL-arvot vastaavat koko analyysiketjua eivätkä kerro ainoastaan ICP-OES-laitteiston toimintakyvystä ja mittausolosuhteista. MDL-arvo kuvaa pienintä pitoisuutta, joka eroaa nolasta niin, että se voidaan määrittää.^{47, 81} MDL-arvot saadaan kaavasta 8:

$$\text{Menetelmän määrittäysraja (MDL)} = \mu + 3,14s \quad (8)$$

missä μ on synteettisen näytteen keskiarvo; 3,14 on t-arvo seitsemälle toistomittaukselle (vapausasteella $n-1$ ja 99 % todennäköisyydellä) ja s on keskihajonta.^{47, 81}

Toteamis- ja määrittäysrajat sekä lineaarinen alue riippuvat alkuaineiden mittaamiseen käytetyistä aallonpituuksista ja olosuhteista, spektrometrillä ja muusta laitteistosta sekä matriisista. MDL-arvo on eri asia kuin instrumentaalinen toteamisraja (IDL), joka yleensä esitetään esimerkiksi laitevalmistajien ohjeissa. IDL-arvot ovat niin alhaisia, ettei niitä saavuteta yleensä kuin täysin ihanteellisissa olosuhteissa näytteillä, jotka eivät ole käyneet läpi näytteenkäsittelyvaiheita. Jo pelkästään ICP-OES-laitteistossa on monta vaihetta, joita ei pystytä pitämään optimipuhtaina jokaisen mittauksen välissä rutiinianalytiikassa. IDL-arvot ovat kuitenkin käyttökelpoisia vertailtaessa esimerkiksi erilaisia ICP-OES-malleja tai täysin erilaisia mittaustekniikoita.^{47, 81}

12.1.5 Herkkyys

Herkkyys tarkoittaa menetelmän kykyä havaita analyytin pitoisuudessa tapahtuvia pieniä muutoksia. Ihannetapauksessa menetelmä on herkkä, jolloin pieni muutos konsentraatiossa aiheuttaa suuren muutoksen vasteessa. Menetelmän herkkyys määritetään kalibroitamiseksi kulmakertoimen avulla. Herkän menetelmän kulmakertoimen arvo on suuri. Lineaarista kalibroitamiseksi käytettäessä herkkyys on suoran kulmakertoimen b . Herkkyys on menetelmän tärkeä ominaisuus verrattaessa menetelmiä toisiinsa tai tehtäessä uuden menetelmän täydellistä validointia.^{57, 76, 81}

12.1.6 Tarkkuus

Tarkkuus voidaan määrittää, kun määritettävän aineen todellinen pitoisuus tunnetaan. Tarkkuus tarkoittaa sitä, kuinka lähellä mitattu arvo on todellista tai oletettua ja oikeaksi sovittua arvoa. Sovitun ja oikean arvon välinen ero oletetaan käyttötarkoitukseen nähden merkityksettömäksi, joten oikeaksi sovittu arvo edustaa oikeaa arvoa. Tarkkuuteen vaikuttavat systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Tarkkuuden käsitettä käytetään esimerkiksi silloin, kun tuloksia verrataan muiden laboratorioiden tuloksiin. Tarkkuus ilmaistaan mittaustulosten keskiarvona ja välinä, jolla tulokset tietyllä todennäköisyydellä vaihtelevat. Usein käytetään 95 %-todennäköisyystasoa. Tarkkuus ja kokonaisvirhe tarkoittavat usein samaa asiaa, sillä kokonaisvirheeseen on summattu systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Tarkkuus lasketaan kaavasta 9, jossa saatujen rinnakkaismääritysten keskiarvoa voidaan pitää luotettavana ennusteena todelliselle keskiarvolle.⁷⁶

$$\text{Tarkkuus} - \% = \frac{100 (X - \mu)}{\mu}, \quad (9)$$

missä μ on todellinen arvo ja X on määrittämällä saatujen määritysten keskiarvo.

Mittalaite on tarkka, jos sen antamat tulokset ovat joka kerta samat. Tällöin ei kuitenkaan tiedetä, ovatko tulokset oikeita. Mittaus on tarkka ainoastaan silloin, kun tulosten oikeellisuus on todistettu.⁴⁸ Saatut tulokset ovat tarkkoja vain, jos menetelmässä esiintyvät satunnaisvirheet ovat pieniä, jolloin toistotarkkuus on hyvä, sekä jos menetelmässä ei esiinny systemaattista virhettä eli harhaa. Satunnaisvirheiden puuttuminen eli hyvä toistotarkkuus ei takaa sitä, että menetelmä olisi tarkka. Kun menetelmässä ei esiinny harhaa, sen oikeellisuus on hyvä.⁸² *Oikeellisuus* tarkoittaa suuren mitattujen arvojen keskiarvon ja suuren vertailuarvon yhtäpitävyyttä. Oikeellisuus voidaan ilmaista suhteellisena poikkeamana. Oikeellisuutta arvioidaan analysoimalla varmennettuja vertailumateriaaleja ja osallistumalla vertailumittauksiin. Jos varmennettua vertailumateriaalia ei ole saatavilla, voidaan suorittaa saantokokeita.⁸⁰ Toistotarkkuuden, oikeellisuuden ja tarkkuuden käsitteitä niiden mittoihin ja aiheuttajiin on havainnollistettu taulukossa 1.

Taulukko 1. Käsitteiden, mittojen ja virheiden väliset yhteydet.⁸²

Käsite	Mitta	Aiheuttaja
Toistotarkkuus	Hajonta	Satunnaisvirheet
Oikeellisuus	Harha	Systemaattiset virheet
Tarkkuus	Virhe	Satunnais- ja systemaattiset virheet

Tarkkuutta voidaan arvioida myös t-testillä vertaamalla saatuja tuloksia toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin tai osallistamalla laboratorioiden välisiin vertailukokeisiin. Menetelmän tarkkuutta ja systemaattisen virheen suuruutta voidaan seurata myös laadunohjaustulosten avulla. Tarkkuuden seuraamiseksi voidaan tietyin väliajoin tai satunnaisesti henkilökunnan tietämättä näytteen merkitystä määrittää itse valmistettujen kontrollinäytteiden tai varmennettujen vertailumateriaalien pitoisuuksia. Tarkkuutta voidaan arvioida myös Shewart X -kortin avulla. Systemaattisen virheen arviointi voidaan suorittaa saantokokeella ja/tai niiden tuloksista tehdyn valvontakortin (D-kortti) avulla. Satunnaisvirheiden vaikutusta voidaan vähentää toistamalla määrittäminen riittävän monta kertaa. Validoinnin tarkoituksena on, että satunnaisvirhe on mahdollisimman pieni eikä systemaattista virhettä ole.^{76, 80}

12.1.7 Täsmällisyys, toistettavuus ja uusittavuus

Täsmällisyys kertoo toisistaan riippumattomien tunnetuissa olosuhteissa useita kertoja toistettujen määritysten yhtäpitävyydestä. Tällöin tulokset hajaantuvat jonkin keskiarvon ympärille, josta poikkeama voidaan ilmaista keskihajontana, suhteellisena hajontana tai vaihteluvälinä. Täsmällisten tulosten yhteydessä esitetty numeerinen arvo hajonnalle on pieni. Täsmällisyys on yleiskäsite, joka tarvitsee määreikseen tarkempia täsmällisyyden käsitteitä.^{57,}
76

Toistettavuudella tarkoitetaan mittaustulosten yhtäpitävyyttä, kun sama henkilö suorittaa mittaukset samasta näytteestä lyhyen aikavälin sisällä samalla menetelmällä ja laitteella samassa laboratoriossa. Se määritetään tekemällä useita rinnakkaismäärittäyksiä erityyppisistä näytteistä eri pitoisuustasoilla. Näytesarjojen sisäisen hajonnan tulisi olla pienempää kuin sarjojen välisen hajonnan. Jos sarjojen välinen hajonta on huomattavasti suurempaa kuin sisäinen hajonta, näytesarjojen välillä on merkittävän suurta vaihtelua ja syy siihen on selvitettävä. Syyksi voi paljastua jokin sarjan sisällä muuttumattomana pysyvä tekijä, kuten näytteen ikä, homogeenisuus, lämpötila tai muut näytteenkäsittelyn toimintavat.^{48, 77}

Toistettavuus on yleensä pitoisuudesta riippuvainen ja tulisi määrittää eri pitoisuuksissa. Määritykset tehdään useina eri päivinä. Toistettavuus arvioidaan rinnakkaismääritysten, parittaisten rinnakkaismääritysten tai ilman rinnakkaismäärityksiä saatujen keskihajontojen avulla.⁷⁶

Uusittavuus tarkoittaa tulosten välistä yhtäpitävyyttä, kun mittaukset suoritetaan samalla menetelmällä, mutta yhtä tai useampaa muuta parametria muutetaan. Tällöin esimerkiksi mittausten suorituspaikka ja tekijä voivat olla muutettuja tai mittausten aikaväliä kasvatetaan niin, että se on huomattavasti pidempi kuin yhteen mittaukseen kuuluva aika. Uusittavuutta voidaan tutkia uuden menetelmän standardisoinnin yhteydessä eri laboratorioiden välisillä vertailukokeilla. Laboratorion sisäinen uusittavuus voidaan tutkia tekemällä määrityksiä samasta näytteestä pitkällä aikavälillä. Toistettavuuden tulee olla lukuarvoltaan pienempi kuin uusittavuus.^{48, 77}

12.1.8 Tilastolliset luvut ja virheet

Satunnaisotoksesta eli rinnakkaismäärityksistä (x_i , joiden lukumäärä on n) määritettäviä tilastollisia lukuja ovat keskiluvut ja hajontaluvut, joista yleisimmin määritetyt ovat *aritmeettinen keskiarvo* ja *otoskeskihajonta*. Eri tulossarjojen vertaamisen helpottamiseksi hajontaa voidaan esittää *suhteellisena keskihajontana* (RSD).⁸² Aritmeettinen keskiarvo, otoskeskihajonta ja suhteellinen hajonta saadaan kaavoista 10–12:

$$\text{Aritmeettinen keskiarvo } \bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (10)$$

$$\text{Otoskeskihajonta } s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

$$\text{Suhteellinen keskihajonta RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (12)$$

Mittausvirhe on mittaustuloksen ja todellisen arvon ero kaavan 13 mukaisesti. Analyysimenetelmän mittausvirhe muodostuu menetelmään liittyvistä laboratoriosta riippumattomista systemaattisista virheistä ja laboratorion omista systemaattisista virheistä. Mittausvirheeseen voi vaikuttaa myös erittäin selkeä, muusta aineistosta erottuva virhe, joka tulkitaan tietyissä tapauksissa karkeaksi virheeksi.⁸⁰

$$\beta = X - \mu \quad (13)$$

Prosentteina mittausvirhe saadaan kaavasta 14:

$$\beta (\%) = \frac{X - \mu}{\mu} \cdot 100 \%, \quad (14)$$

missä X on määritysten keskiarvotulos ja μ on todellinen arvo.

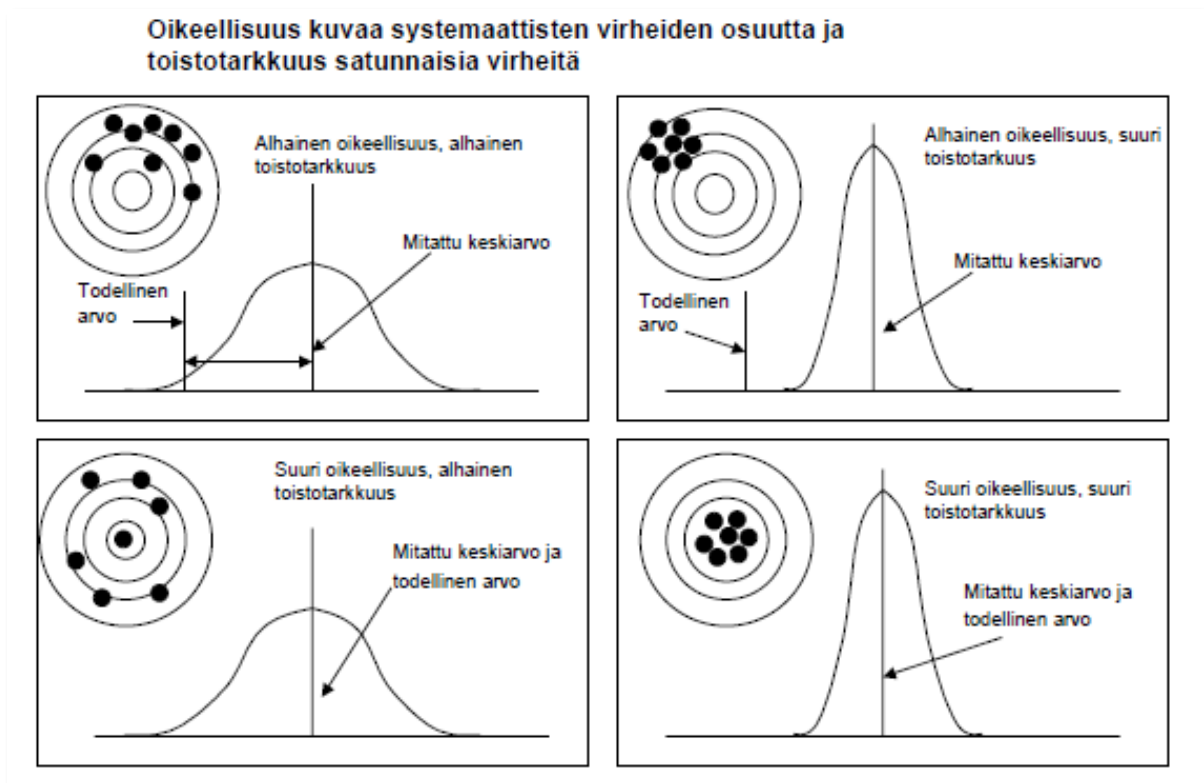
Satunnaisvirhe on yhden mittaustuloksen erotus monien samanlaisten mittausten keskiarvosta, joka saadaan toistettaessa mittausta moneen kertaan samankaltaisissa olosuhteissa. Satunnaisvirheitä esiintyy aina ja se voidaan määrittää validoinnin yhteydessä tekemällä riittävästi toistomittauksia. Satunnaisvirheiden vaikutuksesta mittaustulokset jakautuvat sattumanvaraisesti jonkin arvon ympärille jonkin todennäköisyysjakauman mukaisesti. Todennäköisyysjakauman parametrejä, kuten keskiarvoa, ei voida käytännössä määrittää suoraan, vaan joudutaan käyttämään populaatiosta otettua satunnaisotosta eli näytettä. Mittaustuloksista laskettu keskiarvo on ennuste aineen todellisesta pitoisuudesta näytteessä. Mitä enemmän toistomittauksia tehdään, sitä parempi ennuste saatu keskiarvo on todellisesta pitoisuudesta, sillä silloin satunnaisvirheiden vaikutus vähenee. Satunnaisvirheet pienentävät tai suurentavat tulosta sattumanvaraisesti ja voivat kumota toisensa. Analyyttisten määritysten yhteydessä satunnaisotos tarkoittaa yleensä osanäytettä tai -näytteitä, jotka otetaan ennen analyysiä homogeenisesta näytteestä. Määritettävien arvojen tulee olla mahdollisimman harhattomia ennusteita näytteen todellisista arvoista. Sen vuoksi populaatiosta otetuilla osanäytteillä tulee olla yhtä suuri todennäköisyys tulla analysoiduiksi. Tällöin näytteet otetaan satunnaisesti, jolloin myös pyritään takaamaan tulosten riippumattomuus toisistaan.^{57, 82}

Systemaattinen virhe on mittausvirhe, joka on vakio samoissa olosuhteissa tai riippuu olosuhteista jollakin säännönmukaisella tavalla. Määrittäksessä esiintyy systemaattista virhettä, jos saatu tulos on suurempi tai pienempi kuin todellinen arvo eli systemaattinen virhe vaikuttaa aina yhteen suuntaan.^{48, 76} Satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen vaikutuksia on havainnollistettu kuvassa 30.

Systemaattista virhettä on mahdollista poistaa toisin kuin osin ennustamatonta satunnaisvirhettä. Systemaattinen virhe voi aiheutua esimerkiksi virheellisestä kalibroinnista, väärästä nollanäytteestä, menetelmän kyvyttömyydestä huomata kaikkia analyytin esiintymismuotoja, määrittäsolosuhteista, viasta analyysilaitteesta ja näytteen muuttumisesta

ennen analysointia. Systemaattisen virheen aiheuttaman *harhan* arviointi voidaan tehdä esimerkiksi saantokokeella standardinlisäysmenetelmällä, jolloin saadaan selville, onko analysoitavassa näytteessä yhdisteitä, jotka häiritsevät määrittystä. Satunnaisvirheiden pienentäminen onnistuu helpoiten tekemällä huolellisesti useampia rinnakkaismäärittäyksiä vakioituissa olosuhteissa sekä yleisesti kehittämällä analyysimenetelmiä. Validoinnin tarkoituksena on, että satunnaisvirhe on mahdollisimman pieni eikä systemaattista virhettä ole menetelmässä lainkaan.^{48, 80, 82} Jos menetelmässä ei esiintyisi mitään virhettä, saataisiin oikea arvo. Jos menetelmässä esiintyisi vain systemaattista virhettä, saataisiin aina sama arvo. Menetelmissä esiintyy kuitenkin aina satunnaista virhettä, jolloin kaikki saadut arvot eivät ole samoja.⁴⁸

Karkeat virheet ovat selvästi saadusta aineistosta erottuvia. Niille tulee löytää jokin selkeä syy, kuten väärän kokoisen mittapullon käyttäminen. Tällaiset tulokset voidaan tietyin riskein poistaa aineistosta, mikäli karkeus voidaan osoittaa tilastollisesti.⁷⁷



Kuva 30. Menetelmän satunnaisvirheet ja systemaattiset virheet.⁷⁷

12.1.9 Saanto

Saanto tarkoittaa koko analyysimenetelmän tehoa havaita tutkittavan analyytin kokonaismäärä. Saantoprosentti tarkastetaan yleensä silloin, kun menetelmään liittyy erityistä näytteenkäsittelyä tai jos on muuten syytä olettaa, että analyysimenetelmä ei havaitse analyytin kokonaismäärää. Saantoon vaikuttavat häiritsevästi monet, joskus tunnistamattakin jäävät, asiat näytteen esikäsittelyssä ennen analyytin pitoisuuden mittaamista. Saanto on aina analyytti- ja menetelmäkohtainen, mutta saantoa voidaan verrata saannoltaan tunnetun menetelmän tuloksiin. Määritettävän aineen saantoa voidaan tutkia myös vertaamalla sitä sertifioidulla matriisipohjaisella referenssiaineella saatuihin tuloksiin tai tunnettujen lisäysten avulla. Lisäysmenetelmässä ainakin kahteen samanlaiseen näytteeseen lisätään tunnetut erisuuruiset pitoisuudet analyyttiä, minkä jälkeen lisäysnäytteet ja alkuperäinen näyte analysoidaan. Saatujen pitoisuuksien perusteella lasketaan saanto kaavan 15 mukaisesti:

$$\text{Saantoprosentti (R)} = \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right] \times 100 \% , \quad (15)$$

missä C_1 lisäyksen sisältävän näytteen pitoisuus, C_2 näytteen pitoisuus ilman lisäyksiä ja C_3 on lisätyn standardiliuoksen pitoisuus. C_1 ja C_2 voidaan muodostaa useiden mittausten keskiarvosta.^{57, 78}

Ihannetapauksessa menetelmä havaitsee koko lisäystä vastaavan analyytin määrän ja $C_1 - C_2 = C_3$. Jos saanto kuitenkin jatkuvasti jää alle 100 prosentin eikä siihen pystytä vaikuttamaan eikä syytä ongelmaan selvittämään, analyysitulokset korjataan kertoimella. Kertoimen käyttäminen on yleensä kuitenkin vasta viimeinen vaihtoehto. Saantoprosentti on yleensä hyväksyttävä 95 % todennäköisyydellä, kun saanto on 95–105 %.^{57, 76} Vaadittuina kontrollirajoina pidetään vähintään 85–115 %.^{57, 80}

12.1.10 Laboratorioiden välinen vertailukoe

Laboratorioiden välisissä vertailukokeissa eli pätevyyskokeissa laboratorioilla on mahdollisuus osoittaa analyysiensä oikeellisuus. Kokeita varten valmistetaan sopivat vertailumateriaalit, jotka lähetetään kokeeseen osallistuville laboratorioille. Laboratoriot suorittavat analyysit, raportoivat tulokset, joista tehdään johtopäätökset ja ehdotetaan

mahdollisia toimenpiteitä. Laboratorioiden väliset vertailututkimukset voivat olla kahden tai useamman, kansallisten tai kansainvälisten laboratorioiden välisiä.⁵⁷

Vertailukokeet suoritetaan annettujen ehtojen mukaisesti. Koejärjestelyt vaihtelevat kokeen tarkoituksen mukaan ja ne voivat olla vapaaehtoisia tai pakollisia. Esimerkiksi näytteen esikäsittelyt ja määritysmenetelmät voivat olla kokeen ehdoissa tarkasti määriteltyjä tai laboratorion valittavissa. Viranomaistehtäviä suorittavat laboratoriot joutuvat osoittamaan pätevyytensä säännöllisillä kokeilla, joissa osallistuvat laboratoriot saavat samasta näytteestä omat osanäytteensä samanaikaisesti. Laboratorioiden ilmoittamia tuloksia tutkitaan tilastollisin testein ja niitä verrataan referenssiarvoon mittaustarkkuuksineen. Vertailukokeita järjestävillä tahoilla tulee olla omat laadunhallintamenettelyt ja laboratorioverkostot, joissa kehitetään vertailumateriaalit.^{48, 57}

Laboratoriot seuraavat omaa poikkeamisprosenttiaan sertifioidusta vertailuarvosta osana laadunvalvontaansa. Säännöllisen osallistumisen vertailukokeisiin on todettu pienentävän laboratorioiden tuloseroja kokeissa. Vertailukokeissa on todettu systemaattisen virheen olevan vallitseva.⁷⁶

12.1.11 Häiriökestävyys ja toimintavarmuus

Luotettavan analyysimenetelmän tulee olla vakaa (*robust*) eli se ei saa olla häiriöaltis, vaikka olosuhteissa tapahtuisi pieniä muutoksia. Menetelmän toimintavarmuus tarkoittaa menetelmän kykyä antaa hyväksyttäviä tuloksia, vaikka olosuhteissa tapahtuisi muutoksia tai jos yhtä tai useampaa yksityiskohtaa menetelmässä muutetaan. Muutoksien ei pitäisi vaikuttaa merkittävästi tuloksiin, vaikka ne tapahtuisivat missä menetelmän vaiheessa tahansa. Häiriöalttiuden testaamisessa arvioidaan muutosalttiita tekijöitä, kuten pH:ta, lämpötilaa, reagenssien ikää ja säilytysolosuhteita, reaktioaikaa sekä määrityksen suorittavia henkilöitä. Useamman eri tekijän yhteisvaikutusta tulee myös tutkia. Häiriöalttius tulee testata aina laboratorikohtaisesti erilaiset olosuhdemuuttajat huomioon ottaen. Vaikka eri laboratoriot käyttäisivät samaa menetelmää, poikkeavuuksia toimintatavoissa yleensä esiintyy. Toimintatapojen vaikutusta menetelmän häiriökestävyyteen ja toimintavarmuuteen voidaan tutkia kontrolloidusti testaamalla todellisissa tilanteissa esiintyviä pieniä eroja toimintatavoissa ja vertaamalla niiden vaikutuksia tuloksiin. Tutkimukseen valitaan tuloksiin mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä laajalti aina esikäsittelystä mittaukseen.^{57, 77, 80}

12.1.12 Mittausepävarmuus

Jokaiseen menetelmään liittyy tietty epävarmuus, joka johtuu systemaattisista ja satunnaisista virheistä tai epätarkkuuksista analyysiprosessin eri vaiheissa. Mittausepävarmuus kuvaa mittaussuurelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua. Se ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon tietyllä todennäköisyydellä oletetaan olevan. Mittausepävarmuutta arvioidessa täytyy ottaa huomioon kaikki mahdolliset mittaukseen liittyvät epävarmuustekijät. Vaikuttavimmat tekijät huomataan yleensä menetelmän testauksen yhteydessä. Mittausepävarmuuden avulla arvioidaan tulosten luotettavuutta ja tieteellistä työtä, tehdään johtopäätöksiä ja voidaan verrata saatuja tuloksia muiden tuloksiin. Mittausepävarmuus riippuu analysoitavasta matriisista ja pitoisuustasosta. Mittausepävarmuus voidaan arvioida, vaikka tulosta ei verrattaisi oikeaksi sovittuun, kuten vertailumateriaalin, arvoon.^{76, 80}

Mittausvirhe on yksittäinen arvo, jota voidaan käyttää tietyn tuloksen korjaukseen. Mittausepävarmuus on vaihteluväli, joka on määritetty suurella joukolla mittauksia ja jota voidaan soveltaa kaikkiin tietyn menetelmän tuloksiin kuvan 31 mukaan.⁸⁰

	(a)	(b)	(c)	(d)
Menetelmän Harha	Pieni	Suuri	Pieni	Suuri
Menetelmän toistotarkkuus	Hyvä	Hyvä	Huono	Huono
Yhden mittauksen virhe	Pieni	Suuri	Suuri	Suuri
Minkä tahansa mittauksen mittaasepävarmuus	Pieni	Suuri	Suuri	Suuri

Kuva 31. Harhan, toistotarkkuuden, tarkkuuden ja mittaasepävarmuuden käsitteet graafisesti esitettyinä⁸²

Mittaasepävarmuus määritetään kontrollinäytteiden tai varmennettujen vertailumateriaalin avulla, jolloin saadaan selville systemaattinen virhe. Satunnaisvirhe arvioidaan näytteiden rinnakkaismääritysten hajonnan avulla. Mittausepävarmuutta voidaan kartoittaa tekemällä

erilaisia kokeellisia mittauksia, joissa aina muutetaan tiettyä parametria. Näin selvitetään, onko menetelmässä jokin tietty kohta, joka aiheuttaa epävarmuutta.⁷⁶

Mittausepävarmuus koostuu yksittäisistä epävarmuustekijöistä u_i . Kokonaisepävarmuus eli yhdistetty epävarmuus saadaan summaamalla kaikki yksittäiset epävarmuustekijät.⁷⁶ Yhdistetty mittausepävarmuus lasketaan kaavasta 16

$$u_i = \sqrt{\sum u_i^2}, \quad (16)$$

missä u_i on yksittäinen epävarmuustekijä.

Laajennettu epävarmuus U saadaan kokonaisepävarmuudesta kertomalla se jollain kertoimella. Kerroin 2 vastaa 95 % prosentin luotettavuusväliä.⁷⁶ Laajennettu epävarmuus lasketaan kaavasta 17.

$$U = k \cdot u_c \quad (17)$$

Mittausepävarmuuden avulla voidaan kvantitoida tulosten laatua ja luotettavuutta sekä arvioida, onko mittaustulokset tarkkuus riittävä esimerkiksi päätöksenteon kannalta tai verrattaessa eri laboratorioiden tuloksia keskenään.⁸⁰ Etenkin päästörajoituksissa ja muissa viranomaisyhteyksissä on annettu raja-arvoja, joita yhdisteiden pitoisuudet eivät saa ylittää. Näissä tapauksissa tulisi huomioida myös mittausepävarmuuden merkitys lopputulokseen pienentämällä raja-arvoa epävarmuuden verran. Lainsäädännössä saatetaan vaatia, että mittaustulosten yhteydessä on ilmoitettava myös laajennettu mittausepävarmuus. Muun muassa ajankäytön kannalta suuren mittausepävarmuuden ylläpitäminen voi kuitenkin olla edullisempää kuin pienen. Pienen mittausepävarmuuden tapauksessa raja-arvoja on kuitenkin helpompi noudattaa. Vaativissa olosuhteissa voidaan joutua hyväksymään menetelmälle suurikin epävarmuus. Tällaisia tilanteita ovat muun muassa alhaiset näytepitoisuudet, matriisiin aiheuttamat ongelmat ja jos näytteille joudutaan tekemään kriittisiä käsittelyjä.⁷⁶

Mittausepävarmuuden laskemisen avuksi on saatavilla Nordtestin raporttiin TR 537 ja standardiin SFS ISO 11352 perustuva Mukit-mittausepävarmuusohjelma.⁸³

13 Kahden menetelmän vertaaminen toisiinsa merkitsevyystesteillä

Mittaustulosten tarkkuuden arviointiin voidaan käyttää tilastollisia merkitsevyystestejä. Tämä tulee kyseeseen muun muassa silloin, kun käytössä olevaan menetelmään tehdään muutoksia, tai laboratorion omaa menetelmää halutaan verrata johonkin standardi- tai referenssimenetelmään. Lisäksi merkitsevyystestejä voidaan käyttää, jos uuden menetelmän validointiin ei ole saatavilla referenssimateriaaleja, mutta vanhaan menetelmään vertaaminen sopii tarkoitukseen. Merkitsevyystestit antavat joka tapauksessa paljon informaatiota eri menetelmien antamista tuloksista.^{48, 76, 84}

Vaikka menetelmästä saataisiin eliminoituja systemaattinen virhe, mittaustuloksissa esiintyy aina satunnaista virhettä. Selvitettäessä kumpako tyyppiä mittausvirhe ja mittausepävarmuus ovat, käytetään hyväksi merkitsevyystestiä. Testissä selvitetään, onko kahden tuloksen ero merkitsevä vai johtuuko se vain satunnaisvirheestä, jolloin sitä ei pidetä merkittävänä. Merkitsevyystestissä testataan nollahypoteesia, joka yleensä kirjataan muotoon, että menetelmien välillä ei ole merkitsevää eroa. Jos nollahypoteesi kumoutuu, menetelmien välillä on merkitsevä ero ja näin ollen tuloksissa on systemaattista virhettä. Jos hypoteesi ei kumoudu, sitä ei voida vielä todistaa oikeaksi. Tällöin voidaan ainoastaan todeta, että sitä ei todistettu vääräksi. Nollahypoteesin toteutumiseen vaikuttaa käytetty merkitsevyystaso P . Testeistä saatuja t - ja f -arvoja verrataan kirjallisuudessa taulukoituihin kriittisiin arvoihin. Saatujen arvojen jäädessä kirjallisuusarvoja pienemmiksi nollahypoteesi toteutuu eikä merkitsevää eroa ole.^{48, 84}

Merkitsevyystestit voivat olla joko yksi- tai kaksisuuntaisia. Kaksisuuntaisissa merkitsevyystesteissä täytyy huomioida molemmilla menetelmillä saadut tulokset, sillä testissä selvitetään eroavatko menetelmien keskiarvot toisistaan merkittävästi. Yksisuuntaisissa testeissä selvitetään ovatko toisella menetelmällä saadut tulokset tilastollisesti suurempia kuin toisella saadut. Testien kriittiset arvot poikkeavat toisistaan, sillä kaksisuuntaisen testin merkitsevyys on molemmilla puolilla keskiarvoa, kun taas yksisuuntaisen testin merkitsevyytaset yhdistetään jommallekummalle puolelle keskiarvoa. Yksisuuntaiselle testille esimerkiksi 5 % merkitsevyytaset vastaa taulukoissa $P = 0,10$. Valinta yksi- ja kaksisuuntaisen testin välillä riippuu muun muassa ennakkotiedon määrästä, kuten esimerkiksi siitä, että epäilläänkö toisen menetelmän antavan virheellisen suuria tuloksia. Yksisuuntaisen testin käyttäminen on kaksisuuntaista testiä harvinaisempaa.^{48, 84}

13.1 Mittaustulosten keskiarvon vertaaminen oikeaan arvoon

Tarkkuuden arviointi vertaamalla tuloksia toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin tai oikeiksi sovittuihin tuloksiin suoritetaan laskemalla t kaavalla 18. Arviointi perustuu saatujen tulosten keskihajonnan poikkeamiseen oikeasta arvosta.

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{n}}, \quad (18)$$

missä \bar{x} on tulosten keskiarvo, μ on vertailumateriaalille ilmoitettu arvo ja s on tulosten keskihajonta. Jos $|t|$ ylittää tietyn kriittisen arvon nollahypoteesi on kumottu.^{48, 76, 84}

13.2 Kahden menetelmän vertaaminen

Uuden menetelmän vertaaminen esimerkiksi standardimenetelmään tai käytössä olleeseen vanhaan menetelmään onnistuu kaavassa 19 esitetyn t -testin avulla. Testissä verrataan keskenään kahdella eri menetelmällä samasta näytteestä saatuja keskiarvoja ja tutkitaan, poikkeako niiden erotus merkitsevästi nolasta. Nollahypoteesi on, että kaksi menetelmää antavat saman tuloksen. t -arvo lasketaan kaavasta 19

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}, \quad (19)$$

missä \bar{x}_1 on toisen menetelmän tulosten keskiarvo ja \bar{x}_2 toisen menetelmän, s on yhdistetty standardipoikkeama ja n on vapausasteiden lukumäärä. Yhdistetty standardipoikkeama lasketaan kaavasta 20

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}, \quad (20)$$

missä s_1 ja s_2 ovat menetelmiin liittyvät keskihajonnat ja t :n vapausasteet ovat $n_1 + n_2$.

13.3 Kahden menetelmän vertaaminen, eri luokkaa olevat standardipoikkeamat

Jos kahden menetelmän standardipoikkeamat ovat eri suuruusluokkaa, ei voida käyttää edellä esitettyä yhdistettyä standardipoikkeamaa. Tässä tapauksessa t :n arvo saadaan kaavasta 21.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}. \quad (21)$$

Merkitsevyydestin t :n vapausaste v saadaan kaavasta 22 ja saatu luku v katkaistaan kokonaisluvuksi.

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}}. \quad (22)$$

13.4 Parittainen t-testi

Parittaisella t -testillä saadaan verrattua kahdella menetelmällä analysoituja tuloksia useista näytteistä. Aikaisemmissa t -testeissä verrattiin eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja toisiinsa, mutta parittaisessa t -testissä verrataan yksittäisiä tuloksia. Tulokset voivat koostua yksittäisistä mittauksista tai useiden mittausten keskiarvoista, mutta mittauksia pitää tehdä sama määrä kummallakin menetelmällä. Parittainen t -testi lasketaan kaavasta 23

$$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d}, \quad (23)$$

missä \bar{d} on eri menetelmillä mitattujen tulosten erotusten keskiarvo ja vapausasteiden määrä on $n - 1$.

Analysointi on suoritettava kahdella menetelmällä, jos näytettä riittää vain yhteen määrittämiseen menetelmää kohti tai jos näytteet ovat pitkältä aikaväliltä, jolloin ulkoisten muutosten vaikutus tulee poistaa tuloksista. Kahta eri määrittämenetelmää tulee käyttää myös, jos menetelmiä verrataan monilla näytteillä, joiden pitoisuudet ja näytetaustat ovat hyvinkin erilaisia.

13.5 Standardipoikkeamien vertaaminen

F-testin avulla voidaan verrata kahden menetelmän satunnaisten virheiden eli standardipoikkeamien suuruutta. F-testi kannattaa tehdä ensimmäisenä satunnaisen virheen vaikutuksen arvioimiseksi. F-testi voidaan niin ikään tehdä yksi- tai kaksisuuntaisena. F-testissä lasketaan varianssien suhde niin päin, että F-arvoksi saadaan suurempi kuin yksi kaavan 24 mukaan.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (24)$$

Vapausasteina ovat osoittajalle $n_1 - 1$ ja nimittäjälle $n_2 - 1$.

KOKEELLINEN OSA

14 Johdanto työn kokeelliseen osaan

Kokeellisessa osassa suoritettiin vesinäytteiden hajotuksia sekä klassisella avoimella happohajotuksella (vetykloridin ja typpihapon 1:1 seoksella) että mikroaaltohajotustekniikalla (vetykloridin ja typpihapon 3:1 seoksella eli kuningasvedellä, *SFS-EN ISO 15587-1*), sillä uutta mikroaaltohajotusmenetelmää haluttiin verrata Boliden Harjavallan laboratoriossa käytössä olleeseen menetelmään. Kiinteät sakka-, kuona- ja lietenäytteet hajotettiin ainoastaan mikroaaltoavusteisesti (*SFS-EN 13657*). Näistä hajotuksista ICP-OES-laitteistolla saatuja tuloksia verrattiin XRF-laitteistolla saatuihin arvoihin ja akkreditoitujen laboratorioden samalla menetelmällä saamiin arvoihin. Analysoitavana oli myös SYKE:n pätevyyskoe näytteitä. Näytteiden metallipitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteistolla.

Menetelmävalidoinnissa tutkittiin niitä ominaisuuksia, joiden toivottiin antavan kattava yleiskuva hajotusmenetelmien ja ICP-OES-laitteiston toimivuudesta tutkituille näytetyypeille. Kalibrointia varten molemmille hajotustekniikoille valmistettiin matriisipohjaltaan näytteiden kanssa yhtenevät standardit, joiden avulla määritettiin näytteiden metallipitoisuudet. Kalibrointialueen lineaarisuus ja laajuus tutkittiin. Näytteille määritettiin myös toteamis- ja määrittämissrajat mittaamalla sokeanäytteiden keskiarvotuloksia ja -standardipoikkeamia. Osalle mikroaaltohajotusnäytteistä tehtiin saantokokeet standardinlisäysmenetelmällä. Näin varmistuttiin, ettei uuden hajotusmenetelmän aikana menetetty tutkittavia yhdisteitä.

15 Käytetyt reagenssit sekä laitteet ja näytteenkäsittelyvälineet

Taulukossa 2 esitettyjä happoja käytettiin liuosten valmistamiseen ja näytteiden hajotusreagensseina. Standardeja käytettiin liuosten valmistamiseen ja saantokokeisiin. Työssä käytetty vesi oli puhdistettu Merckin Elix 20 Millipore -laitteistolla, joka tuottaa II-luokan vettä. Työssä käytettyjen laitteiden (Taulukko 3) ja näytteenkäsittelyvälineiden (Taulukko 4) toimintakyky tarkastetaan laboratoriossa säännöllisillä kontrollimittauksilla. ICP-OES-laitteistolle suoritetaan päivittäinen laatus seuranta ja se huolletaan puolen vuoden välein. Mikroaaltouunille suoritetaan kalibrointi kerran vuodessa. Laimentajalle, pipeteille ja annostelijoille suoritetaan kuukausittaiset tilavuustarkistukset.⁸⁵

Taulukko 2. Työssä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Pitoisuus / puhtaus	Valmistaja
Typpihappo (HNO ₃)	65 % pa, väkevä	Merck
Vetykloridi (HCl)	30 % suprapur, väkevä	Merck
Multistandardi BOHA	15 % HNO ₃ , tr HF 100 mg/l Ba, Sb, V, Se, Bi, Tl	AccuStandard
Multistandardi OMG	2–5 % HNO ₃ 100 mg/l Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Si, Zn, Co	AccuStandard

Taulukko 3. Työssä käytetyt laitteet

Laite	Laitteen malli / muuta lisätietoa	Valmistaja
Mikroaaltouuni	CEM MARS 6 <ul style="list-style-type: none"> • Mikroaaltoastiat 12 kpl, XP-1500 plus 	CEM
ICP-OES-spektrometri	Thermo iCAP6500 DUO <ul style="list-style-type: none"> • Cetac ASX-560 -näytteensyöttäjä + suojakaappi • Iteva-tietokoneohjelmisto 	Thermo
Laimentaja	Microlab 600 Series	Hamilton
Vaaka	XS2002S	Mettler Toledo
Vaaka	XPE105 DeltaRange®, 41–120 g	Mettler Toledo
Lämpökaappi	UN 55	Memmert
Lämpölevy	Robax®	Schott

Taulukko 4. Työssä käytetyt näytteenkäsittelyvälineet

Näytteenkäsittelyväline	Välineen malli / muuta lisätietoa	Valmistaja
Imusuodatuslaitteisto	Selluloosanitraattisuodattimella, huokoskoko 0,8 µm	Sartorius Stedim Biotech GmbH
Selluloosanitraattikalvosuodatin	Huokoskoko 0,45 µm	Whatman™
Laskostettu suodatinpaperi	589/2 1/2	Whatman™
Ruiskusuodatin	25 mm, 1 µm lasikuitukalvolla	PALL
Automaattipipetti	Finnpipette®, 100–1000 µl	Thermo Labsystems
Automaattipipetti	Finnpipette® F2, 0,5–5 ml	Thermo Scientific
Annostelija	Dispensette® <i>Organic</i> 0,5–5 ml	Brand
Annostelija	Dispensette®, 1–10 ml	Brand

16 Liuosten valmistus

ICP-OES-laitteiston kalibrointia varten valmistettiin nollaliuos ja standardiliuokset pitoisuuksiltaan 0; 500; 1000; 2000; 5000 ja 10 000 µg/l taulukon 5 mukaisesti. Standardiliuokset valmistettiin kahdesta eri 100 mg/l multistandardikantaliuoksesta. Nollaliuoksiin ja standardiliuoksiin säädettiin happopohjat, jotka vastasivat esikäsittelystä näytteisiin aiheutuvaa happopohjaa. Mikroaltohajotuksen standardeihin sisällytettiin 1 ml väkevää typpihappoa 200 ml liuosta kohti ja avoimen hajotuksen standardeihin 5 ml väkevää typpihappoa ja 5 ml väkevää vetykloridia 200 ml liuosta kohti. Mikroaltohajotetuille näytteille valmistetut standardit käsiteltiin mikroaltauunissa hajotusohjelmalla, jota käytettiin varsinaisille näytteille. Ennen mikroaltokäsittelyä 25 ml standardia kohti lisättiin näytteiden tapaan 8 ml kuningasvettä.

Taulukko 5. Standardiliuosten valmistusohje. Avoimen hajotuksen standardeissa oli 5 ml typpihappoa ja 5 ml vetykloridia 200 ml liuosta kohti ja mikroaltohajotuksen standardeissa 1 ml typpihappoa 200 ml liuosta kohti

Standardi [µg/l]	Kantaliuokset OMG ja BOHA [mg/l]	Kantaliuoksista pipetointi [ml]	Mitta-pullon tilavuus [ml]
0	100	0	200
500	100	1	200
1000	100	2	200
2000	100	4	200
5000	100	10	200
10 000	100	20	200

17 ICP-OES-laitteiston mittausohjelma

Kaikki määrytykset tehtiin kuvan 32 Thermo ICAP 6500 DUO ICP-OES -laitteistolla, johon oli liitetty Cetac ASX-560 -näytteensyöttäjä. Näytteensyöttö oli sijoitettu suljettavaan näytteitä kontaminaatiolta suojaavaan akryylikaappiin, josta oli yhteys ilmanvaihtoon happohöyryjen ja hajujen pitämiseksi poissa huoneilmasta. Laitteistoon kuului myös erillinen plasman vesijähdyttäjä. Mittauksissa oli käytössä Scott-sumutinkammio ja Seaspray-sumutin. Tietokoneohjelmana oli Thermo Scientificin iTEVA iCAP Software. Mittausolosuhteet on esitetty taulukossa 6. Laitteen ja plasman käynnistämisen jälkeen plasman annettiin aina stabiloitua vähintään 30 minuuttia. Laitteella seurataan päivittäin optiikan ja elektroniikan toimintaa muun muassa tarkistamalla C-piikin paikka, kameran lämpötila, optiikan lämpötila ja sumuttimen vastapaine. Lisäksi päivittäin mitataan laatuseuranta, jossa seurataan multistandardiliuoksen intensiteettitasoja ja suhteellista keskihajontaa.⁸⁵



Kuva 32. Tässä työssä käytetty Thermo ICAP 6500 DUO ICP-OES -spektrometri oheislaitteineen.

Taulukko 6. ICP-OES-laitteistossa käytetyt mittausparametrit

Kalibrointi	Lineaarinen
Toistomittaukset	3
Plasman tarkastelu	Aksiaalinen
Näytteen huuhtelu	40 s
RF-teho	950 W
Apukaasun virtausnopeus	0,5 l/min
Kantajakaasun virtausnopeus	0,5 l/min
Jäähdytyskaasun virtausnopeus	12 l/min
Huuhteluliuos	10 % HNO ₃ -liuos
Kaasu	Argon

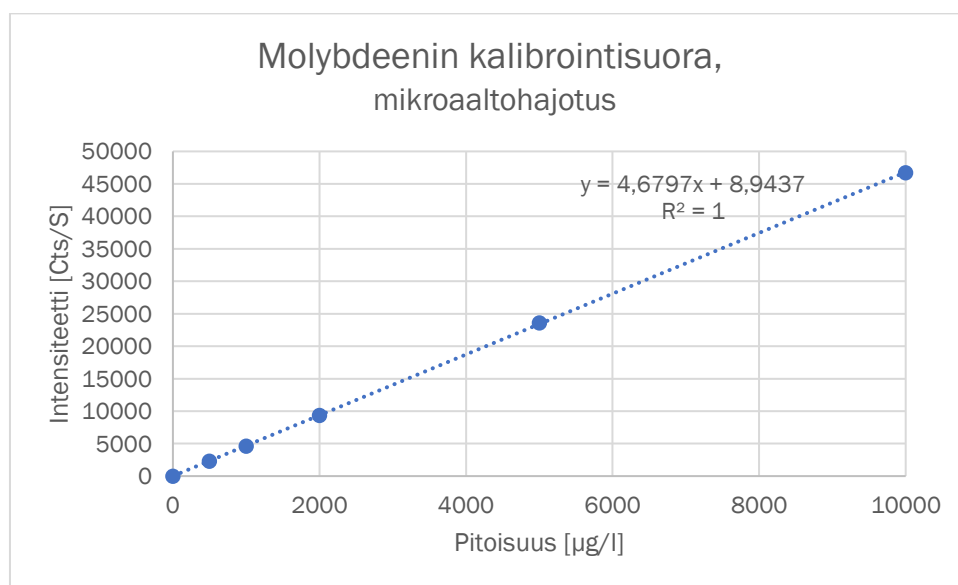
Mittausohjelma luotiin laboratoriossa jo käytössä olleen vesinäytteiden analysointiin optimoidun ja validoidun ohjelman pohjalta. Uuteen ohjelmaan lisättiin enemmän kalibrointiliuoksia kuin mitä jo olemassa olleessa ohjelmassa oli, sillä mittausaluetta pyrittiin laajentamaan pitoisuuteen 10 mg/l. Kaikkien alkuaineiden mittauksiin käytettyjen aallonpituuksien häiriöttömyys varmistettiin tarkastelemalla mittauksissa saatuja spektrejä. Mittausaallonpituudet olivat standardissa SFS-EN ISO 11885⁴⁶ suositeltuja aallonpituuksia. Työssä määritetyt alkuaineet, niiden mittausaallonpituudet ja tärkeimmiksi kirjallisuudessa tunnistetut mahdolliset spektraalihäiriöitä aiheuttavat alkuaineet on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Työssä määritetyt alkuaineet, niiden mittausaallonpituudet ja tärkeimmät häiritsevät alkuaineet⁴⁶

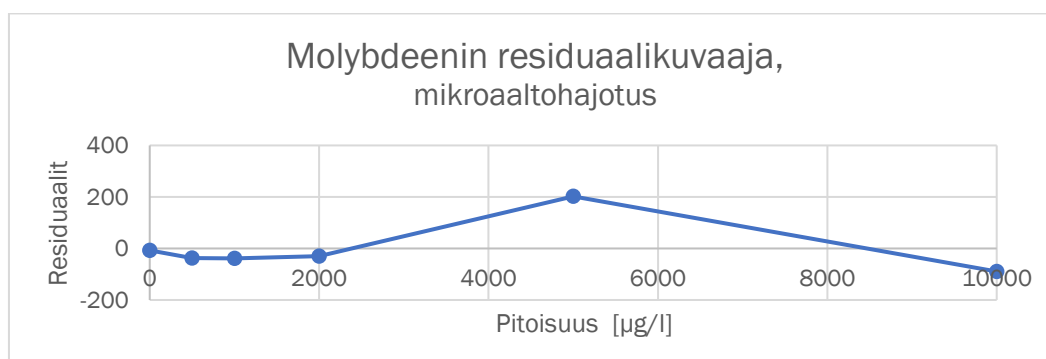
Alkuaine	Aallonpituus [nm]	Mahdollisesti häiritsevät alkuaineet
Arseeni (As)	189,042	Al, Cr, Fe, Ti
Kadmium (Cd)	214,438	As, Cr, Fe, Sc, Sb
Kromi (Cr)	267,716	Mn, P, V
Kupari (Cu)	324,754	Cr, Fe, Mo, Ti
Rauta (Fe)	259,940	Co
Molybdeeni (Mo)	202,030	Al, Fe, Ni
Nikkeli (Ni)	231,604	Co, Sb
Lyijy (Pb)	220,353	Al, Co, Fe, Ti
Antimoni (Sb)	206,833	Co, Cr, Fe, Mg, Mn
Sinkki (Zn)	206,200	Cr
Koboltti (Co)	228,616	Ti
Seleeni (Se)	196,089	-

18 Kalibrointi ja mittausalueen lineaarisuus

ICP-OES-laitteiston kalibrointia varten valmistettiin kappaleessa 16 mainitut avoimen hajotuksen ja mikroaaltohajotuksen kalibroitiliuokset pitoisuuksiltaan 0; 500; 1000; 2000; 5000; 10 000 $\mu\text{g/l}$. Liuoksilla suoritettiin kalibrointi, jonka lineaarisuus tutkittiin piirtämällä *intensiteetti pitoisuuden funktiona* -kuvaajat Excel-taulukonlaskentaohjelmalla. Kuvaajat piirrettiin kolmen kalibroitimittauksen tulosten keskiarvosta. Kalibroitisuorista tehtiin edelleen residuaalikuvaajat. Kuvassa 33 on esitetty esimerkkinä molybdeenin mikroaaltohajotuksen kalibroitisuora korrelaatiokertoimiseen ja suoranyhtälöineen, ja kuvassa 34 on esitetty molybdeenin residuaalikuvaaja. Mitattavien alkuaineiden kalibrointien korrelaatiokertoimet on esitetty taulukossa 8. Lineaarisuuden arvioinnissa käytettiin hyväksi korrelaatiokertoimia, residuaalitarkastelua sekä silmämääräistä arviointia tarkastellessa pisteiden asettumista regressiosuoralle.



Kuva 33. Molybdeenin kalibroitisuora.



Kuva 34. Molybdeenin residuaalikuvaaja.

Taulukko 8. Kalibroinnin korrelaatiokertoimet

Alkuaine	Avoim happohajotus, korrelaatiokerroin (r)	Mikroaaltohajotus, korrelaatiokerroin (r)
As	0,9998	0,9999
Cd	0,9994	0,9996
Cr	0,9997	0,9999
Cu	0,9998	0,9998
Fe	0,9998	0,9998
Mo	0,9999	1,0000
Ni	0,9997	0,9999
Pb	0,9996	0,9999
Sb	0,9999	0,9999
Zn	0,9997	0,9999
Co	0,9997	0,9998
Se	0,9997	0,9999

Jokaisen määritettävän alkuaineen kalibrointi onnistui, sillä silmämääräisesti arvioiden kalibrintipisteet muodostivat suorat, regressiosuorat onnistuivat ja korrelaatiokertoimet olivat hyväksytyllä tasolla ($>0,9990$). Residuaalikuvaajat osoittivat muutaman alkuaineen tapauksessa mittausalueen lineaarisuuden, mutta eivät suurimmassa osassa olleet ihanteellisia. Ne eivät kuitenkaan muodostaneet selkeää käyrää, mikä olisi viitannut mittausalueen epälineaarisuuteen. Residuaalikuvaajat olivat tyydyttäviä eivätkä ainakaan todistaneet lineaarisuutta vastaan halutulla epävarmuustasolla. Kalibrointi suoritettiin myös pienemmällä pitoisuusalueella ilman pitoisuutta $10\,000\ \mu\text{g/l}$. Näistäkin mittauksista saaduista arvoista piirrettiin kuvaajat, mutta pitoisuusalueen pienentäminen ei vaikuttanut residuaalikuvaajien yleiseen muotoon.

Mikroaaltohajotuksen standardien intensiteetit olivat matalammat kuin toisen menetelmän standardien. Tämä johtunee standardien valmistustavasta, sillä mikroaaltostandardien pitoisuudet säädettiin ennen $8\ \text{ml:n}$ hajotusreagenssilisäystä. Näin ollen mikroaaltohajotuksen standardien pitoisuudet ja siitä johtuen myöskään intensiteetit eivät olleet yhtä korkeat kuin toisten standardien vastaavat. Alhaisempi intensiteettitaso ei vaikuta ainakaan korrelaatiokertoimiin eikä lineaarisuuteen, mutta on olemassa mahdollisuus, että se vaikuttaa määritysrajoihin niitä nostavasti.

18.1 Toteamis- ja määritysrajojen määrittäminen

Molemmille hajotusmenetelmille yritettiin määrittää toteamisraja (LOD) ja määritysraja (LOQ) mittaamalla sokeanäytteenä toimivaa ionivaihdettua vettä seitsemän kertaa eri päivinä, mutta sokeanäytteiden huomattiin antavan lähestulkoon jokaisessa mittauksessa vain negatiivisia arvoja. Menetelmien toteamis- ja määritysrajojen määrittämiseksi valmistettiin hyvin pienet pitoisuudet määritettäviä alkuaineita sisältävät liuokset, joilla onnistuttiin saamaan signaalit eri alkuaineista. Liuokset kävivät läpi molempien menetelmien kaikki näytteenkäsittelyvaiheet. Mittauksista laskettiin keskiarvot ja standardipoikkeamat, minkä jälkeen toteamis- ja määritysrajat laskettiin kaavoissa 4 ja 5 esitetyillä tavoilla. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Menetelmien toteamis- ja määritysrajat

Alkuaine	Avoin hajotus LOD [$\mu\text{g/l}$]*	Avoin hajotus LOQ [$\mu\text{g/l}$ **]	Mikroaaltohajotus LOD [$\mu\text{g/l}$]*	Mikroaaltohajotus LOQ [$\mu\text{g/l}$ **]
As	8,3	17,1	10,6	19,5
Cd	2,5	2,8	1,2	1,5
Cr	11,0	12,2	1,0	2,1
Cu	4,1	4,8	4,8	5,9
Fe	12,2	13,4	11	13
Mo	6,7	8,8	1,7	2,6
Ni	4,9	6,4	2,1	4,1
Pb	7,9	12,1	3,9	8,4
Sb	8,7	17,6	5,9	14,7
Zn	5,7	6,4	1,7	2,7
Co	2,4	3,0	1,8	3,0
Se	14,7	32,8	12,2	28,6

* Laskettiin: $\text{LOD} = \mu_B + 3s$

** Laskettiin $\text{LOQ} = \mu_B + 10s$, joissa μ_B on rajojen määrittämiseen käytettävän liuoksen 7 mittauksen keskiarvo ja s on standardipoikkeama

Taulukko 10. Menetelmien MDL-rajat

Alkuaine	Totaalihajotus MDL [$\mu\text{g/l}$]*	Mikroaltohajotus MDL [$\mu\text{g/l}$]*
As	8,5	10,8
Cd	2,5	1,2
Cr	11,1	1,0
Cu	4,1	3,9
Fe	12,3	11,5
Mo	6,8	2,3
Ni	4,9	2,1
Pb	8,0	4,0
Sb	8,8	6,1
Zn	5,8	1,8
Co	2,4	1,8
Se	15,1	12,5

* Laskettiin: $\text{MDL} = \mu_B + 3,14s$, jossa μ_B on rajojen määrittämiseen käytettävän liuoksen 7 mittauksen keskiarvo ja s on standardipoikkeama

Molemmissa menetelmissä arseenin, raudan, antimonin ja seleenin rajat olivat mitatuista alkuaineista korkeimmat. Kromin rajat ovat avoimen hajotuksen standardeissa huomattavasti korkeammat kuin mikroaltohajotetuissa standardeissa. Mikroaltohajotuksen toteamis- ja määritysrajat olivat suurimmaksi osaksi pienemmät kuin avoimen keittolevyhajotuksen.

19 Näytteiden käsittely ja hajotus

Työssä käsiteltiin ja analysoitiin yhteensä 15 kappaletta erilaisia näytteitä rinnakkaismäärityksineen. Käsitellyt näytteet tunnuksineen, näytetyypit ja rinnakkaisnäytteiden lukumäärä on listattu taulukkoon 11.

Taulukko 11. Työssä määritettyjen näytteiden nimet, näytetyypit ja rinnakkaisnäytteiden lukumäärät

Näytteen nimi/ tunnus	Näytetyyppi	Rinnakkaisnäytteiden lukumäärä
Ratala	Vesinäyte	3
Pumppaamo A1	Vesinäyte	3
Pumppaamo B1	Vesinäyte	3
Pumppaamo B2	Vesinäyte	3
Pääpumppaamo C1	Vesinäyte	3
Lammainen 1	Vesinäyte	3
Serena	Vesinäyte	3
A1M	SYKE-pätevyyskoeinäyte; synteettinen vesinäyte	3
TN3 (TY3)	SYKE-pätevyyskoeinäyte; teollisuuden jätevesinäyte	2
5 mg/l	Synteettinen vesinäyte	4
Ferriarsenaattisakka	Kuivattu	3
Larox-sakka	Sakka	3
Hg-sulfidisakka	Sakka	3
Hienokuona	Kuona	3
NiSu-kuona	Kuona	3
LN4 (LO4)	SYKE-pätevyyskoeinäyte; lietenäyte	4

19.1 Näytteiden käsittely ennen hajotuksia

Vesinäytteet saapuivat laboratorioon polyeteenistä valmistetuissa litran muovipulloissa, joista otettiin sekoituksen jälkeen heti noin kolmasosa mikroaaltohajotuksia varten. Mikroaaltokäsittelyyn menevä osa näytteestä kestävästiin standardin SFS-EN ISO 11885: *Water Quality. Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)*⁴⁶ mukaan lisäämällä 0,5 ml väkevää typpihappoa 100 ml näytettä kohti. Näytteitä tulee säilyttää lämmöltä ja valolta suojattuina. Kestävyöity näyte laitettiin odottamaan jatkokäsittelyä jääkaappiin, jossa sen standardin mukaan tulisi säilyä kuukauden ajan käyttökelpoisena näytteenä. Kestävyöidyn näytteen lämpötilan annettiin tasaantua huoneenlämpötilaa vastaavaksi aina ennen jatkokäsittelyä.

Totaalihajotukseen tarkoitettu osa näytteestä tehtiin valmiiksi näytteeksi kappaleessa 19.2 esitetyllä tavalla saman työpäivän aikana. Prosessin aikana 100 ml näytettä lisättiin happoja 10 ml.

Kiinteät näytteet kuivattiin lämpökaapissa vuorokauden ajan noin 105 °C:ssa ennen niiden punnitsemista mikroaaltouunin hajotusputkiin.

19.2 Klassinen hajotus avoimessa astiassa keittolevyllä

Seuraava vesinäytteiden suodatus- ja hajotusmenettely tehtiin laboratoriossa käytössä olleen menetelmän mukaisesti. Aluksi näytteet suodatettiin 0,45 µm selluloosanitaattisuodattimen läpi imusuodatuslaitteistolla, joka on esitetty kuvassa 35. Suodatettava määrä (100 ml) mitattiin mittalasilla ja se kaadettiin suodattimelle. Suodatuksesta jäänyt sakka sekä suodatinpaperi siirrettiin 150 ml dekanterilasiin ja suodattimesta läpi tullut suodos kaadettiin 150 ml erlenmeyeriin.



Kuva 35. Työssä käytetty imusuodatuslaitteisto.

Dekanterilasiin lisättiin 5 ml typpihappoa ja lasi siirrettiin keittolevyllä kuumenemaan. Suodatinpaperin ja sakan annettiin liueta, minkä jälkeen lisättiin 5 ml vetykloridia. Seoksen annettiin kiehua ja reagoida levyllä noin viisi minuuttia. Avoimen hajotuksen happohajotus keittolevyllä on esitetty kuvassa 36.



Kuva 36. Klassinen avoin hajotus keittolevyllä typpihapon ja vetykloridin 1:1 seoksella.

Hajotuksen jälkeen dekantterilasiin lisättiin noin 50 ml suodosta ja liuoksen annettiin kirkastua hetken. Dekantterilasi nostettiin levyltä pöydälle jäähtymään. Liuotettu kiintoaine ja suodos yhdistettiin yhdeksi näytteeksi samalla sekoittaen kaatamalla näytettä astiasta toiseen. Lopuksi näyte suodatettiin 1 µm ruiskusuodattimella 50 ml näyteputkiloon. Suodatuksella varmistuttiin, ettei näytteessä ole kiinteitä partikkeleja, jotka voivat tukkia ICP-OES-laitteiston. Näytteelle tehtiin tarvittaessa laimennukset laimentajalla, jossa laimennusliuoksena oli 5 % typpihappoliuos.

Ensimmäisenä suodatettiin sokeanäytteenä toimivaa ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen suodatettiin kontrollinäytteet. Varsinaiset näytteet suodatettiin silmämääräisesti arvioiden tai aikaisempien tulosten pohjalta puhtaimmasta likaisimpaan. Suodatin ja muu laitteisto pestiin aina, kun näyte vaihtui rinnakkaisista toiseen tai jos näyte sisälsi paljon kiintoainetta. Pesu suoritettiin kaatamalla suodattimelle ensin kahdesti noin 100 ml 30 % vetykloridia, minkä jälkeen kahdesti noin 200 ml ionivaihdettua vettä.

Käytetyt lasiastiat pestiin tilanteesta riippuen joko avolevyllä keittämällä niissä noin 10 minuutin ajan 20 ml kuningasvettä (15 ml HCl + 5 ml HNO₃) tai laboratoriopesukoneessa, jossa pesuliuoksena oli käytössä Deconex®-liuos. Standardi *SFS-EN 13657* suosittaa pesua 10-prosenttisella typpihapolla, mutta alkuaineiden pitoisuudet ja haluttu täsmällisyys vaikuttavat siihen, miten pesu suoritetaan.

19.3 Mikroaaltohajotus

Työssä käytettiin kuvassa 37 esiintyvää CEM MARS 6 -mikroaaltouunia, jossa käyttäjä voi valita käytettävän hajotusohjelman joko One touch -metodeista tai luoda ohjelman kokonaan itse. Tässä työssä käytettiin One touch -menetelmää luomalla uudet hajotusmenetelmät standardien (*ISO 15587-1* ja *SFS-EN 13657*), US EPA 3015A -metodin, laitevalmistajan suositusten ja kirjallisuudessa käytettyjen ympäristönäytteiden mikroaaltohajotukseen käytettyjen ohjelmien pohjalta. Menetelmään ohjelmoitiin muun muassa haluttu lämpötila, nostoaika kyseiseen lämpötilaan ja suurin sallittu lämpötila hajotuksen aikana. Kone ja ohjelma havaitsivat itse hajotusastioiden tyypin ja lukumäärän. Astioiden pesussa mikroaaltouunissa käytettiin niin ikään One touch -metodeihin luotua pesuohjelmaa. Työssä käytetyt hajotusohjelmat parametreineen on esitetty taulukossa 12.



Kuva 37. Työssä käytetty CEM MARS 6 -mikroaaltouuni.

Taulukko 12. Työssä käytetyt mikroaaltouunin hajotusohjelmat

Ohjelma	Nostoaika [min]	Tavoitelämpötila [°C]	Pitoaika [min]	Jäähdytysaika [min]
”Vedet”	15	170	10	30
”Kiinteät”	15	200	15	30
”Pesu”	15	180	5	30

Mikroaaltouunin pyörivässä karusellissa oli paikat 12 hajotus- eli näyteputkelle. Yksi näistä oli kontrolliputki, johon kiinnitettiin lämpötila- ja paineanturit valvomaan hajotusohjelmaa. Kaikkia paikkoja ei tarvinnut täyttää, jos näytteitä oli vähemmän, mutta siinä tapauksessa putket oli asetettava tasaisen symmetrisesti karuselliin. Käytetyt astiat olivat XP1500 Plus -astioita, joiden vetoisuus oli 100 ml ja täyttöaste 7–70 ml. Näyteputkien korkkeihin kiinnitettiin kiertämällä paineentasausventtiilit. Venttiilien sisään asetettiin suojamekanismeiksi läpinäkyvät kalvot. Korkeilla suljetut putket asetettiin telineisiin ja kiinnitettiin niihin kiristämällä ruuvit momenttiavaimella. Kontrolliputkeen kiinnitettiin vielä lämpötila- ja paineanturit. Telineet asetettiin karuselliin, joka laitettiin mikroaaltouunin kammioon. Koottu putki telineineen on esitetty kuvassa 38.

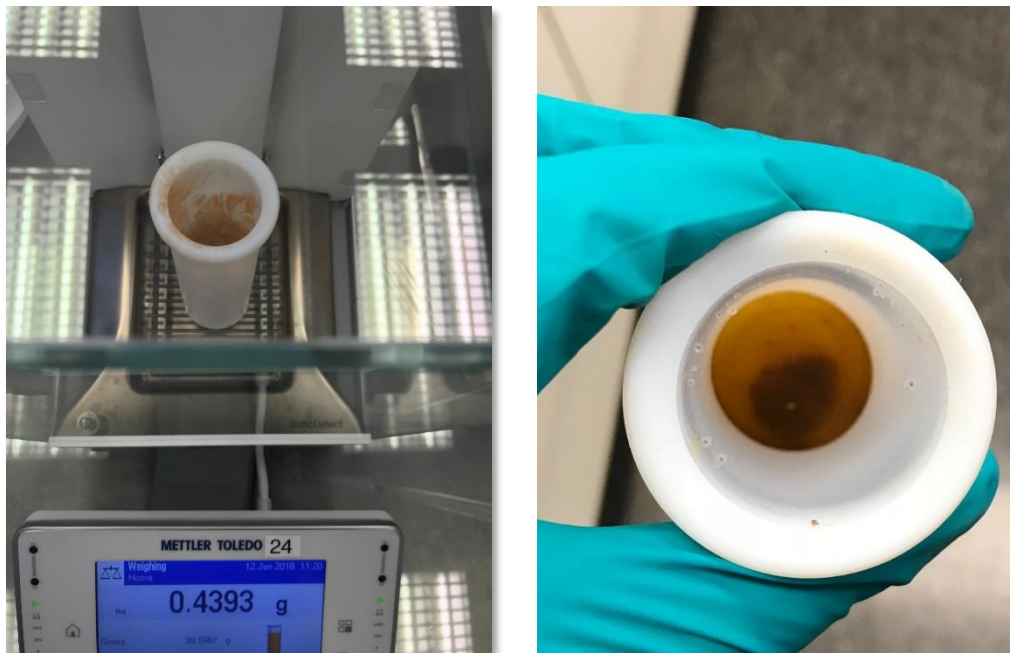


Kuva 38. Mikroaaltouunin putki ja teline koottuna.

19.3.1 Vesinäytteiden hajotus

Seuraava hajotusmenettely perustuu standardiin *ISO 15587-1*. Mikroaaltohajotusputkeen pipetoitiin 25 ml näytettä. Kontrolliputkeen valittiin näyte, jossa arvioitiin olevan eniten orgaanista ainesta. Yhteen putkeen laitettiin sokeanäyte. Näytteen perään annosteltiin ensin 6 ml vetykloridia, minkä jälkeen 2 ml typpihappoa eli yhteensä 8 ml kuningasvettä. Liuoksen annettiin reagoida hetki ilman korkkia. Putket valmisteltiin kuten edellä. Karuselli asetettiin mikroaaltouuniin, luukku suljettiin ja näytöstä valittiin ”Vedet”-ohjelma. Ohjelman päätyttyä putkien sisällön annettiin jäähtyä ainakin 50 °C:een, minkä jälkeen putket avattiin ja näytteet kaadettiin näyteputkiloihin. Liuokset laskeutettiin ennen ICP-OES-analyysiä mahdollisten kiinteiden partikkelien aiheuttaman tukkeutumisen estämiseksi.

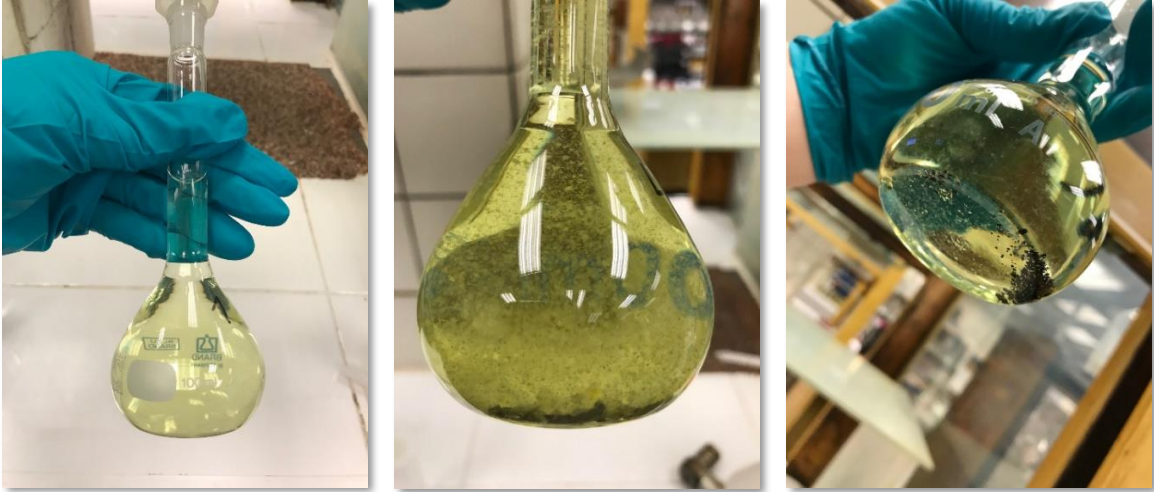
19.3.2 Kiinteiden näytteiden hajotus



Kuva 39. Vasemmalla ferriarsenaattisakan punnitus.

Oikealla ferriarsenaattisakka ja putkeen lisätyt hajotusreagenssit.

Seuraava hajotusmenettely perustuu standardiin *SFS-EN 13657*. Kuivattua näytettä punnittiin mikroaaltohajotusputkeen 0,2–0,5 g. Useimmat hienojakoiset näytteet sähköistyvät ja pölysivät sisäputkien seinämille kuvan 39 mukaisesti. Näytteen perään annosteltiin erikseen 6 ml vetykloridia ja 2 ml typpihappoa, joiden applikoinnin avulla pyrittiin saamaan putken seinämille jääneet partikkelit putken pohjalle kosketuksiin hajotusreagenssien kanssa. Standardin mukaan seinämiä oli mahdollista huuhdella pienellä määrällä vettä, jotta näyte saataisiin kosketuksiin hajotusliuoksen kanssa. Näytteen annettiin reagoida hajotusreagenssien kanssa hetken ennen kannen sulkemista (kuva 39). Mikroaaltouunin valmistelu suoritettiin samoin kuin edellä, mutta hajotusohjelmaksi valittiin ”Kiinteät”. Ohjelman loputtua astioiden annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen liuokset huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä 100 ml mittapulloon, joka täytettiin merkkiin. Riippuen liukenemisestä liuokset joko laskeutettiin tai suodatettiin suodatinpaperilla näyteputkiloon ennen ICP-OES-analyysiä. Eri asteisia eri näytteiden liukenemisiä on esitetty kuvassa 40.



Kuva 40. Kiinteitä näytteitä hajotuksen ja 100 ml laimentamisen jälkeen

- a) Täysin liuennut ferriarsenaattisakka, b) Osittain liuennut hienokuona, c) Osittain liuennut raekuona ohjelmalla ”Kiinteät”.

19.3.3 Hajotusastioiden pesu

Mikroaaltohajotusputket, -kannet ja niiden venttiilit pestiin jokaisen hajotuksen jälkeen. Hajotettu liuos siirrettiin pois putkesta, minkä jälkeen putki ja muut osat huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja vietiin lämpökaappiin 150 °C:een kuivumaan yön yli. Seuraavana aamuna osat otettiin lämpökaapista huoneenlämpöön ja siitä aikaisintaan noin puolen tunnin jäähtymisen jälkeen putkiin voitiin kaataa 30 ml kuningasvettä (22,5 ml HCl + 7,5 ml HNO₃). Putket koottiin telineisiin samoin kuin edellä ja laitettiin mikroaaltouuniin. Ne pestiin mikroaaltouunin pesuohjelmalla. Liuosten jäähtyttyä pesuliuos kaadettiin putkista pois ja putket huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen ne vietiin yöksi lämpökaappiin. Seuraavana päivänä putket otettiin jäähtymään huoneenlämpötilaan ennen seuraavaa hajotuskertaa.

20 Näytteiden mittaus, saadut tulokset ja tulosten tarkastelu

Työssä analysoitiin kappaleen 19 taulukossa esitetyt näytteet. Näytteet hajotettiin, minkä jälkeen niiden sisältämät alkuainepitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteistolla kappaleessa 16 esitetyillä kalibrintiliuoksilla. Suurimmasta osasta näytteitä analysoitiin aina vähintään kolme rinnakkaista ja esitetyt tulokset on saatu niiden keskiarvona. Jokaisessa mittauksessa mitattiin myös näytesarjan näytteiden kaltaisesti käsitellyn sokeanäytteen pitoisuus, joka vähennettiin näytteiden tuloksista, mikäli sokeanäytteen pitoisuus ylitti toteamisrajan. Luottamusraja on laskettu 95 % todennäköisyydellä. Tulokset ja rajat on pyöristetty käyttäen 15-yksikön sääntöä.

20.1 Saantokokeet

Saantokokeet suoritettiin standardinlisäysmenetelmää käyttäen. Saantokokeiden suorittamisen tarkoituksena oli selvittää, katoaako analyyttejä jostain syystä mikroaaltohajotuksen aikana

Standardinlisäysmenetelmää varten valittiin muutama vesinäyte, jotka jaettiin osiin. Tavalliseksi vertailunäytteeksi ilman standardinlisäyksiä otettiin 20 ml näytettä, johon lisättiin 5 ml ionivaihdettua vettä. Muihin osiin tehtiin eri suuruiset standardinlisäykset tunnetulla lisäyksellä ja pitoisuudella taulukon 13 mukaisesti niin, että näytteiden lopputilavuudeksi muodostui 25 ml. Näytteisiin lisättiin 8 ml kuningasvettä ja niille suoritettiin mikroaaltohajotus. ICP-OES:lla mitattiin ensin normaalit näytteet, joiden jälkeen näytteet, joihin oli tehty standardinlisäykset.

Taulukko 13. Standardinlisäysmenetelmässä käytetyt lisäykset näytteisiin

Näyte	Näytettä [ml]	5000 µg/l standardiliuosta [ml]	Ionivaihdettua vettä [ml]	Standardilisäyksen pitoisuus 25 ml:ssa [µg/l]
Tavallinen	2	0	5	0
Lisäys 1	20	2,5	2,5	500
Lisäys 2	20	5	0	1000

Taulukossa 14 on esitetty saantoprosentit, jotka laskettiin kaavalla 13.

Taulukko 14. Mikroaaltohajotusmenetelmän saantokokeen tulokset kahdelle B1- ja Serena-vesinäytteille

Alkuaine	B1		Serena	
	Saanto [%] Lisäys 1	Saanto [%] Lisäys 2	Saanto [%] Lisäys 1	Saanto [%] Lisäys 2
As	101,5	101,0	100,2	99,9
Cd	95,0	96,8	97,0	97,5
Cr	93,7	93,3	95,4	95,8
Cu	95,4	95,3	96,0	97,2
Fe	116,9	94,5	100,9	101,8
Mo	93,4	94,0	98,2	98,0
Ni	99,8	97,7	99,7	99,9
Pb	91,4	91,3	97,2	94,3
Sb	98,3	99,4	99,3	99,5
Zn	99,1	97,9	98,2	98,8
Co	93,9	93,3	94,0	95,0
Se	102,1	103,0	99,9	100,6

Yleisesti saantokokeiden tulokset olivat hyvällä tasolla (välillä 95–105 %). Kromi, molybdeeni, lyijy ja koboltti jäivät osittain alle 95 % saannon. Raudan saanto vaihteli lisäysten välillä, joten raudan määrittämisessä voi olla epävarmuutta ja kontaminaatioalttiutta. Suoritetut saantokokeet osoittivat, että analyyttejä ei juurikaan menetetä mikroaaltohajotuksen aikana.

20.2 Kontrolliliuokset

Menetelmiä varten valmistettiin yhteinen synteettinen 5000 µg/l standardi, jolle suoritettiin molemmat hajotuskäsittelyt neljä kertaa. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Saadut pitoisuudet luottamusrajoineen, suhteelliset standardipoikkeamat ja saannot 5000 µg/l -kontrolliliuoksille molemmilla menetelmillä

Alkuaine	Avoin hajotus			Mikroaaltohajotus		
	Saatu pitoisuus [µg/l]	RSD [%]	Saanto [%]	Saatu pitoisuus [µg/l]	RSD [%]	Saanto [%]
As	4750 ± 80	1,1	95,0	5050 ± 80	1,0	100,9
Cd	4680 ± 70	0,9	93,6	5150 ± 70	0,8	103,1
Cr	4680 ± 70	1,0	93,6	5070 ± 30	0,3	101,4
Cu	4810 ± 80	1,0	96,2	5020 ± 40	0,4	100,4
Fe	4740 ± 90	1,1	94,9	5080 ± 70	0,8	101,6
Mo	4770 ± 90	1,1	95,3	5050 ± 80	1,0	101,1
Ni	4720 ± 80	1,0	94,4	5090 ± 80	0,9	101,8
Pb	4670 ± 80	1,0	93,5	5050 ± 30	0,3	101,0
Sb	4690 ± 70	0,9	93,9	5050 ± 50	0,6	101,0
Zn	4620 ± 70	0,9	92,3	5120 ± 90	1,0	102,3
Co	4720 ± 80	1,0	94,4	5070 ± 70	0,8	101,4
Se	4850 ± 70	0,9	97,1	5040 ± 50	0,6	100,7

Avoimen hajotuksen menetelmällä käsitellylle kontrollinäytteelle saadut tulokset ovat systemaattisesti pienempiä kuin mikroaaltohajotusmenetelmällä saadut tulokset. Näyte laimeni näytteenkäsittelyssä eikä vastaa ICP-OES-standardeja. Vastaamattomuus koskee kaikkia avoimen hajotuksen menetelmällä käsiteltäviä näytteitä. Mikroaaltohajotetun näytteen kaikkien alkuaineiden saannot ovat hieman yli 100 prosentin. Oleellista on kuitenkin ero pitoisuuksissa kahden eri hajotusmenetelmän välillä. Mikroaaltohajotuksen suhteelliset keskihajonnat ovat pienempiä kuin avoimen hajotuksen, mutta hajonnat ovat silti oikein hyviä molempien menetelmien tapauksissa ja menetelmien uusittavuus on tämän perusteella erinomainen. Alle 2 % suhteellista keskihajontaa voidaan pitää erittäin hyvänä ja pienenä hajontana.

20.3 Pätevyyskoenäytteet

Boliden Harjavalta Oy:n laboratorio osallistui syksyn 2017 aikana 26 muun jätevesiä ja lietteitä analysoivien laboratorioiden kanssa Proftest SYKE:n järjestämään pätevyyskokeeseen (MET 10/2017: Metallit jätevedestä ja lietteestä⁸⁶). Kokeesta ylijääneille kahdelle liuosmuotoiselle näytteelle sekä yhdelle kiinteälle ja kuivatulle lietenäytteelle suoritettiin mikroaaltohajotukset, minkä jälkeen liuosten pitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteella. Laboratorion vastaanottamat liuokset olivat A1M, T3M (josta valitulla HNO₃+HCl-hajotuksella liuoksen tunnus muuttui muotoon TY3) ja kiinteä näyte L4M (josta HNO₃+HCl-hajotuksella tunnus muuttui muotoon LO4). Liuoksia oli jäljellä enää niukasti eikä T3M-näytteestä riittänyt kuin kahdeksi rinnakkaiseksi näytteeksi mikroaaltohajotukseen. Saatuja arvoja verrattiin vertailuarvoon ja Boliden Harjavallan laboratorion saamiin tuloksiin pätevyyskokeessa⁸⁶, ja niiden suhteen laskettiin myös saantoprosentit. Boliden Harjavalta ei osallistunut pätevyyskokeessa lietenäytteen analysointiin, joten siitä saatuja pitoisuuksia verrattiin ainoastaan vertailuarvoon. Saadut pitoisuudet ja arvot on esitetty taulukossa 16–18.

Taulukko 16. Pätevyyskokeen A1M-näytteelle saadut alkuainekohtaiset tulokset ja vertailu

Alkuaine	Saatu pitoisuus [mg/l]	RSD [%]	Vertailuarvo [mg/l]	Saanto [%]	Aiemmin mitattu [mg/l]	Saanto [%]
As	40,3 ± 0,4	0,6	40,9	98,6	36,0	88,0
Cd	4,7 ± 0,04	0,5	4,82	98,5	4,5	93,4
Cr	38,5 ± 0,5	0,8	39,0	98,7	40,0	102,6
Cu	40,7 ± 0,7	0,9	40,9	99,4	45,0	110,0
Fe	791 ± 300	14,9	515,0	153,5	502,0	97,5
Mo	<LOD	-	Ei mukana	-	-	-
Ni	47,8 ± 0,4	0,5	47,5	100,5	47,0	98,9
Pb	44,9 ± 0,3	0,4	45,5	98,71	45,0	98,90
Sb	0,30 ± 0,015	2,5	Ei mukana	-	-	-
Zn	287 ± 2	0,2	281,0	102,0	259,0	92,3
Co	24,7 ± 0,3	0,6	24,4	101,4	24,0	98,4
Se	41,6 ± 0,6	0,8	41,6	100,0	-	-

-Viivalla merkityt kohdat: alkuainetta ei määritetty tai arvoa ei laskettu

Taulukko 17. Pätevyyskokeen TY3-näytteelle saadut alkuainekohtaiset tulokset ja vertailu

Alkuaine	Saatu pitoisuus [µg/l]	RSD [%]	Vertailuarvo [µg/l]	Saanto [%]	Aiemmin mitattu* [µg/l]	Saanto [%]
As	82 ± 5	0,7	83,5	98,4	78,0	97,0
Cd	42,6 ± 0,3	0,06	46,0	92,5	39,0	87,6
Cr	100 ± 2	0,2	105	95,1	92	86,0
Cu	72 ± 5	0,7	79,6	90,5	72,0	93,4
Fe	527 ± 400	6,6	536	98,3	457	87,7
Mo	1600 ± 40	0,3	1750	90,5	-	-
Ni	94 ± 20	2,1	109	86,1	93	87,7
Pb	81 ± 0,4	0,06	88,2	91,5	75,0	82,8
Sb	86 ± 11	1,3	88,3	97,4	-	-
Zn	112 ± 3	0,2	121	92,6	106	89,1
Co	58 ± 4	0,6	60,2	96,1	51,0	88,4
Se	53 ± 7	1,5	54,3	98,5	-	-

* Arvo määritetty happokäsittelmättömästä T3M-liuoksesta ja vertailu sekä saanto laskettu kyseisen liuoksen vertailuarvosta

-Viivalla merkityt kohdat: alkuainetta ei määritetty tai arvoa ei laskettu

Liuosmuotoisten pätevyyskoe näytteiden analysoinnissa saavutetut saannot ja suhteelliset keskihajonnat ovat suurimmaksi osaksi erittäin hyviä. TY3-näytteen saannot ovat hieman pienempiä kuin A1M-näytteen saannot, mikä saattaa johtua TN3-näytteen pienemmistä alkuainepitoisuuksista. Molempien näytteiden osalta saannot olivat kuitenkin suurimmaksi osaksi parempia kuin laboratoriossa aikaisemmin mitatut pitoisuudet. Raudan mittaaminen oli alkuaineista epävarminta A1M-näytteen saannon ja molempien näytteiden suhteellisten keskihajontojen perusteella. Useimpien alkuaineiden suhteellinen keskihajonta on alle prosenttia, mikä on erittäin hyvä.

Taulukko 18. Pätevyyskokeen LO4-näytteelle saadut alkuainekohtaiset tulokset ja vertailu

Alkuaine	Saatu pitoisuus [mg/kg]	RSD [%]	Vertailuarvo [mg/kg]	Saanto [%]
As	4,2 ± 0,8	11,8	4,07*	103,0
Cd	2,15 ± 0,05	1,3	0,678	317,6
Cr	31 ± 7	14,0	32,7	93,6
Cu	335 ± 9	1,7	392	85,4
Fe	116 000 ± 4000	1,7	118 000	98,7
Mo	5,0 ± 0,3	3,0	6,18	80,9
Ni	19 ± 4	10,0	22,5	82,2
Pb	17,5 ± 0,6	1,9	18,1	96,8
Sb	13,7 ± 0,3	1,2	13,5	101,6
Zn	524 ± 15	1,5	595	88,0
Co	6 ± 0,3	2,5	6,47	93,2
Se	11,5 ± 0,7	3,8	12,3	93,5

* Keskiarvo, vertailuarvoa ei saatavilla

Kiinteälle lietenäytteelle saaduista pitoisuuksista kuparin, molybdeenin, nikkelin ja sinkin saannot jäivät selvästi alle 90 prosentin. Näyte ei liennut hajotuksessa kokonaan. Muutamien alkuaineiden saannot olivat kuitenkin hyviä. Arseenia, kromia ja nikkeliä lukuun ottamatta suhteelliset keskihajonnat olivat hyviä.

20.4 Vesinäytteet

Vesinäytteestä valmistetuille kolmelle rinnakkaiselle näytteelle suoritettiin hajotukset molemmilla menetelmillä, minkä jälkeen liuosten alkuainepitoisuudet mitattiin ICP-OES-laitteistolla. Taulukoissa 19 ja 20 on esitetty esimerkkeinä tulokset kahdelle eri vesinäytteelle. Muiden vesinäytteiden tulokset ovat liitteessä 1. Lisäksi taulukoihin on laskettu menetelmien välinen ero prosentteina. Mikroaaltoavusteisen hajotusmenetelmän tuloksesta vähennettiin avoimen hajotuksen tulos, joka jaettiin mikroaltohajotuksen tuloksella, minkä jälkeen saatu arvo kerrottiin sadalla. Positiivinen etumerkki viittaa siihen, että mikroaltohajotetun näytteen alkuaineen saatu pitoisuus on suurempi kuin toisella menetelmällä saatu pitoisuus.

Taulukko 19. Ratala-vesinäytteen alkuainekohtaiset tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: Ratala	Avoim hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [µg/l]	RSD [%]	Pitoisuus [µg/l]	
As	<LOD	-	<LOD	-	-
Cd	6,05 ± 0,04	0,2	7,5 ± 0,4	2,2	+ 19,7
Cr	<LOQ	-	<LOQ	-	-
Cu	93 ± 2	0,6	105 ± 5	1,9	+ 11,3
Fe	200 ± 6	1,1	230 ± 20	3,5	+ 14,6
Mo	19,1 ± 0,7	1,5	22 ± 5	7,6	+ 12,7
Ni	19 100 ± 700	1,4	20 870 ± 80	0,2	+ 8,4
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-	-
Zn	70 ± 30	15,8	128 ± 7	2,0	+ 45,2
Co	1270 ± 30	0,7	1421 ± 3	0,08	+ 10,7
Se	20 ± 4	7,5	<LOQ	-	-

-Viivalla merkityt kohdat: arvoa ei laskettu

Taulukko 20. C1-vesinäytteen alkuainekohtaiset tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: C1	Avoim hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [µg/l]	RSD [%]	Pitoisuus [µg/l]	
As	1250 ± 60	1,9	1380 ± 20	0,4	+ 9,2
Cd	11,6 ± 0,5	1,7	13,52 ± 0,08	0,2	+ 14,0
Cr	<LOD	-	<LOQ	-	-
Cu	320 ± 20	2,2	359 ± 3	0,2	+ 10,3
Fe	46 ± 2	1,5	49 ± 15	10,4	+ 5,4
Mo	15600 ± 800	2,0	16800 ± 400	1,0	+ 7,1
Ni	480 ± 20	1,4	546 ± 6	0,4	+ 11,7
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	19 ± 2	2,5	22 ± 3	5,4	+ 15,2
Zn	970 ± 80	3,1	1150 ± 10	0,3	+ 16,0
Co	46 ± 2	1,6	52,9 ± 0,2	0,2	+ 13,5
Se	<LOQ	-	<LOQ	-	-

-Viivalla merkityt kohdat: arvoa ei laskettu

Mikroaaltohajotettujen näytteiden tulokset ovat kautta linjan muutamasta prosentista jopa kymmeneen prosentteihin suurempia kuin avoimessa astiassa hajotettujen näytteiden. Pitoisuustasolla ei ole merkitystä eroihin, vaan esimerkiksi kymmenien prosenttien eroja tuloksissa on sekä lähellä määritysrajaa että suurissa pitoisuuksissa. Aineistossa on ainoastaan kaksi tapausta, kun avoimen hajotusmenetelmän tuottama tulos on suurempi kuin

mikroaaltohajotetun näytteen tulos. Silloinkin ero on ainoastaan -2,2 %. Selkein syy menetelmien tuloseroihin on näytteiden ja standardien vastaamattomuus.

Mikroaaltohajotettujen näytteiden suhteelliset keskihajonnat ovat vesinäytteissä selvästi pienempiä kuin avoimen hajotuksen hajonnat, vaikka nekin ovat hyvällä tasolla. Aineistossa on yksittäisiä hyvin korkeita suhteellisen hajonnan arvoja, mikä on ympäristön vesianalytiikassa tavallista kiintoaineksen epätasaisesta jakautumisesta johtuen. Suurin osa suhteellisista keskihajonnoista jää alle 2 %, mitä voidaan pitää erittäin hyvänä ja pienenä hajontana.

Muutamien alkuaineiden, kuten kromin, lyijyn, antimonin ja seleenin, pitoisuudet olivat lähes kaikissa näytteissä alle toteamis- tai määritysrajojen, joten niiden käyttäytymistä hajotuksen tai mittauksen aikana ei tämän perusteella voi arvioida.

20.5 Kiinteät näytteet

Kiinteät näytteet hajotettiin mikroaaltohajotusmenetelmällä ja saatuja tuloksia verrattiin laboratoriossa aiemmin XRF-laitteella saatuihin tuloksiin sekä toisen laboratorion samalla mikroaaltohajotusmenetelmällä saamiin tuloksiin niiltä osin, kun se oli mahdollista. Sakkanäytteistä saatuja tuloksia on koottu taulukoihin 21–23. Liitteessä 2 on muidenkin kiinteiden näytteiden tuloksia.

Taulukko 21. Ferriarsenaattisakkanäytteen tulosten vertailu toisen laboratorion samalla menetelmällä saamiin tuloksiin sekä XRF-analyysin tuloksiin

NÄYTE: Ferriarsenaatti- sakka 11.9.-10.10.	Mikroaaltohajotus		Toinen laboratorio, mikroaaltohajotus	XRF
	Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]	RSD [%]	Pitoisuus [mg/kg]
As	26 000 ± 600	0,9	25 200	27 000
Cd	73 ± 4	2,2	90	100
Cr	13,7 ± 0,6	1,7	15	-
Cu	300 ± 150	19,1	297	1100
Fe	130 000 ± 6000	1,8	-	-
Mo	<LOD	-	<2,0	-
Ni	1770 ± 40	0,9	1770	1600
Pb	33 100 ± 900	1,0	33 000	31 000
Sb	70 ± 20	9,2	51	-
Zn	160 ± 6	1,5	204	200
Co	68 ± 4	2,0	-	-
Se	7800 ± 200	0,9	8100	-

-Viivalla merkityt kohdat: alkuainetta ei määritetty tai arvoa ei laskettu

Saadut tulokset ovat varsin yhteneviä toisen laboratorion samalla hajotusmenetelmällä saamien tulosten kanssa. Kuparin XRF-tulos poikkeaa huomattavasti mikroaaltohajotustuloksista ollen yli kolminkertainen niihin verrattuna, mikä kiinnittää huomioita XRF-tulosten luotettavuuden pohtimiselle, varsinkin seuraavissa tuloksissa, kun muuta vertailumateriaalia ei ole käytettävissä.

Taulukko 22. Larox-sakkanäytteen tulokset ja vertailu XRF-analyysin tuloksiin

NÄYTE:			
Larox-sakka 6/17	Mikroaaltohajotus		XRF
Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]	RSD [%]	Pitoisuus [mg/kg]
As	1460 ± 20	0,5	1400*
Cd	400 ± 30	2,7	600
Cr	8,6 ± 0,4	1,7	-
Cu	1430 ± 70	2,0	1200
Fe	570 ± 50	3,3	2300
Mo	8,2 ± 0,5	2,1	-
Ni	142 ± 15	3,3	<LOD
Pb	340 000 ± 50 000	6,2	572 200
Sb	640 ± 150	8,9	1000
Zn	440 ± 60	5,2	500
Co	4,5 ± 0,6	4,6	100
Se	34 000 ± 3000	2,7	31 300

*Analysoitu kemiallisesti

-Viivalla merkityt kohdat: alkuainetta ei määritetty

Taulukko 23. Larox-sakkanäytteen tulokset ja vertailu XRF-analyysin tuloksiin

NÄYTE:			
Larox-sakka 9/17	Mikroaaltohajotus		XRF
Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]	RSD [%]	Pitoisuus [mg/kg]
As	16 000 ± 900	2,2	7000*
Cd	230 ± 40	6,7	500
Cr	126 ± 6	2,0	-
Cu	2000 ± 200	4,0	2300
Fe	24 000 ± 3000	3,6	25 400
Mo	10,0 ± 1,5	4,4	-
Ni	19 000 ± 2000	3,5	10 900
Pb	240 000 ± 150000	22,0	415 800
Sb	660 ± 30	1,3	1000
Zn	380 ± 60	6,5	400
Co	640 ± 90	5,2	500
Se	92 000 ± 4000	1,5	89 000

*Analysoitu kemiallisesti

-Viivalla merkityt kohdat: alkuainetta ei määritetty

Larox-sakkanäytteille saadut tulokset vastaavat hyvin vaihtelevasti XRF-laitteella saatuja tuloksia. Suhteelliset keskihajonnat ovat tyydyttäviä. Näytetyyppi oli vaikeahko punnittava, etenkin näyte 6/17 jo varsin kauan sitten otettu eikä Larox-sakan täydellisestä kuivuudesta ollut varmaa tietoa.

20.6 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan tässä yhteydessä samana päivänä puolen tunnin sisällä suoritettuja toistomittauksia. Uusittavuudella tarkoitetaan eri viikkoina, pitkän aikavälin sisällä suoritettuja mittauksia. Ihannetapauksessa toistettavuuden hajonta on pienempää kuin uusittavuuden, sillä pienellä aikavälillä suoritettujen mittausten olosuhteisiin ei vaikuta esimerkiksi laboratorion päivittäisvaihtelut. Eri aikaväleillä suoritettujen mittausten tuloksia on vertailtu taulukossa 24.

Taulukko 24. Mikroaltohajotetun B1-vesinäytteen samana päivänä mitattujen ja eri viikkoina mitattujen tulosten vertailu

NÄYTE: B1	Sama päivä		Eri viikot	
	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]
As	3,9 ± 1,5	14,2	5 ± 2	13,4
Cd	22,4 ± 0,3	0,5	22 ± 1	1,9
Cr	<LOD	-	<LOD	-
Cu	946 ± 15	0,6	940 ± 30	0,9
Fe	1610 ± 20	0,5	1600 ± 50	1,1
Mo	91 ± 4	1,8	92 ± 5	1,8
Ni	3200 ± 30	0,3	3160 ± 150	1,6
Pb	<LOD	-	<LOD	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-
Zn	1020 ± 20	0,6	1010 ± 50	1,8
Co	147,5 ± 1,5	0,3	147 ± 4	1,1
Se	<LOD	-	<LOD	-

Samana päivänä suoritettujen mittausten suhteelliset keskihajonnat ovat arseenia lukuun ottamatta pienempiä kuin eri viikkoina suoritettujen mittausten. Tämä kertoo toistettavuuden olevan parempaa kuin uusittavuuden, mihin pyrittiin. Hajonnoissa ei kuitenkaan ole suurta eroa, joten eri viikkoina suoritettavat mittaukset ovat myös hyvin täsmällisiä ja uusittavia.

Toistettavuutta ja uusittavuutta tutkittiin myös kiinteiden näytteiden yhteydessä eri pitoisuustasoilla. Tulokset osoittivat, että mittaukset olivat hallinnassa niin väkevien kuin laimennettujen näytteiden osalta hajontojen ollen keskimäärin ainoastaan 0,1–1,0 %.

Ferriarsenaattisakkanäytteelle suoritettiin mittausten toistettavuuden ja uusittavuuden tutkimisen lisäksi eri viikkoina samasta näytteestä eri liuotukset, joissa jokaisessa liuotuksessa

käsiteltiin kolmea rinnakkaisnäytettä. Saaduille tuloksille suoritettiin Excel- taulukkolaskentaohjelmalla kaksisuuntainen Anova-testi, jossa verrattiin liuotusten välisiä ja rinnakkaisten välisiä vaihteluja. Testit osoittivat, että eri liuotusten välillä ei ole merkitsevää eroa. Sen sijaan huomattiin, että rinnakkaisnäytteiden välillä on suurempi ero kuin liuotusten välillä eli liuotusten sisäinen vaihtelu on isompaa kuin liuotusten välinen. Testiaineiston kasvattamisella kolmesta rinnakkaisesta esimerkiksi päivittäin mitattuun kontrollinäytteeseen saataisiin hajontoja todennäköisesti pienenettyä melkoisesti. Rinnakkaisnäytteiden välistä hajontaa selittää suurilta osin satunnaisvaihtelu ja lisäksi näytteen homogenisoimisen onnistuminen vaikuttaa jonkin verran. Toistettavuus- ja uusittavuustutkimusten perusteella vaihtelu on pientä ja liuotukset, rinnakkaiskäsitteletyt sekä mittaukset ovat tilastollisesti hallinnassa.

20.7 Yleisiä huomioita klassisesta avoimen astian hajotuksesta ja MARS 6 -laitteen käytöstä

Avoimeen hajotukseen kuuluva suodatus on yksi menetelmän työläin ja aikaa vievin työvaihe. Suodatuslaitteisto täytyy pestä aina, kun näyte vaihtuu. Laitteistoa ei ehdi kuivata, vaan siihen jää vesipisaroita, jotka voivat vääristää tulosta laimentamalla näytettä. 100 ml:n mittalasilla annosteltu määrä näytettä on epätarkempi verrattuna pipetointiin. 100 ml:ssa näytettä edustavuus on kuitenkin parempi kuin pienemmässä määrässä. Mittalasiin ja muihin lasitavaroihin jää helposti näytettä, sillä näytteen siirtämistä astiasta toiseen on suodatuksessa ja totaalihajotuksessa paljon. Astioista ja suodattamisesta voi aiheutua myös merkittävää kontaminaatiota. Suodatuksessa ja totaalihajotuksessa on paljon lyhyitä työvaiheita, joihin tarvitaan työntekijää lähes koko ajan suorittamaan työvaiheet ja valvomaan niitä. Kyseisellä tekniikalla muutaman näytteen käsitteleminen onnistuu suhteellisen nopeasti, mutta suurempiin näytesarjoihin kuluu paljon aikaa suodatuslaitteiston pesuineen ja ruiskusuodatuksineen.

Työssä suoritettavat mikroaaltohajotukset tehtiin Boliden Harjavalta Oy:n analyttisessä laboratoriossa olleella 12 paikkaisella CEM MARS 6 –mikroaaltounilla. Putket huuhdeltiin ja kuivattiin jokaisen hajotuksen jälkeen. Yön yli kuivumassa olleet putket pestiin seuraavana päivänä kuningasvedellä mikroaaltounin pesuohjelmalla, minkä jälkeen niitä kuivattiin jälleen yön yli ennen kuin näytteet voitiin analysoida. Näytteitä pystyttiin siis analysoimaan ainoastaan joka toinen päivä eli menetelmä oli hidas ja työläs toistaa. Putkia ja korkkeja

täytyisi olla ainakin kaksi settiä, jotta mikroaltohajotuksen käyttäminen sopisi päivittäiseen analytiikkaan, jossa täytyy käsitellä monia näytteitä.

Putkien ja korkkien pesun voisi mahdollisesti suorittaa jollakin helpommalla tavalla, varsinkin jos samoja astioita käytetään pelkästään samantyyppisten näytteiden hajotukseen. Laittevalmistajan ehdottamia pesutapoja ovat liuottaminen jopa yön yli kuumassa ja laimeahkossa happoseoksessa. Kuningasvesipesu mikroaltauunissa on tehokas, mutta vie paljon aikaa. Jos näytematriisi vaihtuu vahvasta laimeampaan, on kuningasvesipesu suositteluin vaihtoehto kontaminaation ja muistiefektin välttämiseksi.

Mikroaltauunihajotuksen valmisteleminen on suhteellisen työlästä ja aikaa vievää. Jokaiseen paineensäätöventtiiliin asetetaan läpinäkyvä kalvo. Jokaisen putken kohdalla on ensin kiristettävä paineensäätöventtiili kiinni korkkiin ja karusellin kasaamisen lopuksi putki kiristetään momenttiavaimella telineeseensä. Kun putket otetaan telineestä pois, kiristykset avataan, jossa siinäkin kohdistuu kova rasitus tekijän käsiin.

Tässä työssä käytössä ollut mikroaltauuni soveltuu monenlaisten näytetyyppien hajottamiseen, mutta sen edut tulevat ilmi vaikeiden ja korkeita paineita hajotukseen vaativien näytteiden yhteydessä. Etenkin vesinäytteille riittäisi kevytrakenteisempi, keskinkertaisia paineita kestävä sekä nopeammin ja helpommin koottavat näyteputket ja toimintaan saatava laite. Esimerkki tällaisesta systeemistä on MARS-laittevalmistajan 24 paikkainen alusta 110 ml Xpress Plus -astioilla⁸⁷. Yksinkertaisemman astioiden sulkumekanismien ansiosta analyysit nopeutuvat ja näytteitä saadaan hajotettua tietyssä ajassa enemmän kuin vaivalloisemmin toimintakuntoon saatavilla laitteilla.

Kiinteät näytteet, etenkin ferriarsenaattisakka oli erittäin hienojakoista ja se pölysi paljon punnitsemin yhteydessä. Huolellinen punnitseminen on tärkeää muun muassa korkean toistettavuuden ja uusittavuuden kannalta.

21 Yhteenveto

Mikroaaltoavusteisen hajotuksen todettiin soveltuvan hyvin metalliteollisuuden ympäristönäytteiden hajotukseen. Menetelmä oli käytännössä suhteellisen helppo toteuttaa kyseisille näytetyypeille. Yhteen näytteeseen käytetty käsittelyaika pieneni sitä mukaa, mitä enemmän näytteitä käsiteltiin kerralla. Tekniikan soveltaminen olisi todennäköisesti ollut vielä huomattavan paljon vaivattomampaa, mikäli mikroaaltouunilaitteisto olisi ollut optimaalinen analysoiduille näytetyypeille. Saadut tulokset olivat varsin yhteneviä vertailuarvojen kanssa, joten menetelmästä ei aiheutunut kontaminaatiota näytteisiin eikä analyyttejä menetetty käsittelyn aikana. Tämän osoittivat myös hyvällä saannolla suoritettut saantokokeet. Rinnakkaisten näytteiden suhteelliset keskihajonnat olivat pieniä. Menetelmän toistettavuus ja uusittavuus olivat hyvin korkealla tasolla ja liuotukset, rinnakkaiskäsitteyt ja mittaukset olivat tilastollisesti hallinnassa. Vesinäytteille saadut tulokset olivat tarkempia ja niiden rinnakkaisnäytteiden välinen hajonta oli hieman pienempi kuin kiinteiden näytteiden.

Työssä suoritettut mikroaaltohajotukset tehtiin Suomen standardisoimisliiton standardien mukaisesti. Useita kiinteitä näytteitä jäi liukenematta standardeissa kuvatulla kuningasvesihajotuksella. Tulokset olivat kuitenkin suurimmaksi osaksi yhteneviä vertailumateriaalien tulosten kanssa. Näytteen täydellisen totaalihajotuksen takaamiseksi olisi mahdollisesti käytettävä standardin mukaista työläämpää menettelyä, jossa käytetään vetykloridin ja typpihapon lisäksi vetyfluoridia. Tässä työssä käytetty standardi on kuitenkin viranomaisvaatimukset täyttävä ja sen voidaan katsoa olevan riittävä ympäristövalvonnallisiin tarpeisiin. Standardin mukaan suoritettut hajotukset mahdollistavat vertailun muiden samaa menetelmää käyttävien laboratorioiden kanssa.

Tutkielman aikana tehty yksi keskeisimmistä huomioista oli kahdella eri menetelmällä hajotettujen vesinäytteiden toisistaan poikkeavat tulokset. Laboratoriossa käytössä olleen avoimessa astiassa suoritettavan hajotuksen todettiin antavan systemaattisesti monta prosenttia alhaisempia pitoisuuksia kuin mikroaaltoavusteisen hajotuksen. Ensisijaisesti syynä on avoimen happohajotuksen näytteiden ja standardien vastaamattomuus, joka aiheutuu näytteenkäsittelystä. Hajotuksessa 100 ml:aan näytettä lisätään 10 ml happoja, minkä jälkeen näytteen tilavuudesta haihtuu tuntematon ja keittoajan mukaan vaihteleva määrä liuosta pois. Tutkielman perusteella näytteet laimenevat standardeihin nähden, jotka on valmistettu tarkkoihin pitoisuuksiin. Saadut pitoisuudet voivat osittain johtua myös analyyttien

haihtumisesta pois avoimesta reaktioastiasta tai muista näytteenkäsittelyyn liittyvistä vaiheista.

Boliden Harjavalta Oy on ottanut tavoitteekseen muuttaa ympäristöanalyysinsä standardien mukaisiin mikroaaltoavusteisiin hajotuksiin. Uuden, ainoastaan ympäristöanalytiikkaan käytettävän ja soveltuvan mikroaaltouunin hankinta on suunnitteilla. Tämän tutkielman pohjalta tehty työohje tulee käyttöön ympäristönäytteiden hajotukseen.

Mikroaaltoavusteisen hajotuksen tutkimista ympäristö- ja metallianalytiikassa voi jatkossa jatkaa uuden mikroaaltouunin, standardin *SFS-EN 13656* tai eri näytetyyppien parissa. Toista standardia voi soveltaa, mikäli totaali hajotuksen mahdollisuus kiinnostaa.

Kirjallisuus

1. Borman, S. A., Foreword, Chemical and Engineering News, ACS, Washington DC, 1998. Kirjassa: Kingston, H. M. (toim.) ja Jassie, L. B. (toim.), *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1988, ss. xvii–xix.
2. Kingston, H. M. (toim.) ja Jassie, L. B. (toim.), *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1988, ss. 1–6.
3. Lamble, K. J. ja Hill, S. J., Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst*, **1998**, *123*, 103R–133R.
4. Bettinelli, M.; Beone, G. M.; Spezia, S. ja Baffi, C., Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *424*, ss. 289–296.
5. Alsaleh, K. A. M.; Meuser, H.; Usman, A. R. A.; Al-Wabel, M. I. ja Al-Farraj, A. S. A., Comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities, *J. Environ. Manage.*, **2018**, *206*, 731–739.
6. Horikoshi S.; Schiffmann R. F.; Fukushima J. ja Serpone N., *Microwave Chemical and Materials Processing*, Springer, Singapore, 2018, a) ss. 1–17, b) ss. 243–319.
7. Cresswell, S. L. ja Haswell, S. J., Microwave ovens – out of the kitchen, *J. Chem. Educ.*, **2001**, *78*, 900–904.
8. Bettinelli, M. ja Baroni U., A microwave oven digestion method for the determination of metals in sewage sludges by ICP-AES and GFAAS, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1990**, *43*, 33–40.
9. Harzdorfa, C.; Jansera, G.; Rinneb, D. ja Roggeb, M., Application of microwave digestion to trace organoelement determination in water samples, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *374*, 209–214.
10. Sastre, J.; Sahuquillo, A.; Vidal, M. ja Rauret, G., Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *462*, 59–72.
11. Boliden Harjavalta, Yritysesittely, Powerpoint-esitys, 2017.
12. Boliden, Metals for modern life, TMG Sthlm, 2014.
13. Boliden Harjavalta, esite, 2014.
14. Poutanen, P. ja Kuisma, M., *Puoli vuosisataa kuparia ja nikkeliä: Outokummun Harjavallan tehtaat 1944–1994*, Outokumpu Harjavalta Metals, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, 1994.

15. Heino, J., Harjavalta ja Outokummun kuparitehdas vuosina 1944–2002: Lähimenneisyyden metallurgis- ja ympäristöhistoriallinen katsaus, raportti 291, Oulun yliopisto, 2003.
16. Särkikoski, T., *Tiedon liekki: kuinka Outokumpu loi keksinnön ja teki siitä kulttuurin*, Tekniikan historian seura, Outokumpu, 1999.
17. Boliden Harjavalta Oy, Toiminnan, päästöjen ja vaikutusten tarkkailusuunnitelma, Boliden Harjavalta Oy, Harjavallan tehtaas, 2017.
18. Boliden Harjavalta, Analyyttinen laboratorio, laboratorion tehtävien Powerpoint-esitys, 2017.
19. Toivonen, J. ja Yliruokanen I., *Analyyttisen kemian harjoitustyöt*, 12. painos, Otatieto, Gaudeamus Helsinki University Press, Vantaa, 2011.
20. Virkanen, J.; Reijola, H. ja Vaahtojärvi, T., *Geotieteiden ja maantieteen laitoksen ympäristölaboratorion toimintakäsikirja 24.10.2014*, Helsingin yliopisto, 2014.
21. Meuser, H., *Contaminated Urban Soils*, Environmental Pollution 18, Springer, 2010.
22. Dudka, S. ja Adriano D. C., Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review, *J. Environ. Qual.*, **1997**, 26, 590–602.
23. Luukkonen, H., *Arsenipitoisen lauhteen käsittely Boliden Harjavallan tehtailla*, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2011.
24. Wang, Z.; Gao, Y.-X. ja Belzile, N., Microwave digestion of environmental and natural waters for selenium speciation, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 4711–4716.
25. Suomen Standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN 14899: Jätteiden karakterisointi. Jättemateriaalien näytteiden ottaminen. Näyteenotto suunnitelman laatiminen ja soveltaminen*, Helsinki, vahvistettu 2006.
26. Häkkinen, E., *Jätteiden luokittelu vaaralliseksi jätteeksi*, Ympäristöhallinnon ohjeita, Ympäristöministeriö, Helsinki, 2016.
27. Boliden Harjavalta, *Ympäristöjohtaminen*, Powerpoint-esitys, 2016.
28. Bradshaw, D. K. ja Thompson, L., The analysis of water and wastes by U.S. EPA method 200.7 using the optima 8300 ICP-OES and prepFAST auto-dilution/ calibration system, Perkin Elmer, Inc., USA, 2013.
29. Boliden Harjavalta, *Menetelmäohje: Vesinäytteiden otto ja niiden jako, raakavesi, viemäri- ja jätevedenpuhdistamon vedet; Laitteohje: Vesinäytteiden jakolaitteisto, prosessiohje*, 2017.
30. Boliden Harjavalta, *Kuonien ja sakkojen käsittely analysointia varten*, prosessiohje, 2016.
31. Valtioneuvoston asetus 331/2013 kaatopaikoista, Helsinki, 2013.

32. Suomen Standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN 13656: Jätteiden karakterisointi. Mikroaaltohajotus fluorivetyhapon, typpihapon ja kloorivetyhapon seoksella näytteen sisältämien metallien määrittämistä varten*, Helsinki, vahvistettu 2003.
33. Suomen Standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN 13657: Jätteiden karakterisointi. Hajotusmenetelmä kuningasveteen liukenevien yhdisteiden määrittämistä varten*, Helsinki, vahvistettu 2003.
34. Ramboll Finland Oy BOHA, Ferriarsenaattisakan kaatopaikkakelpoisuus, vastaavuustestaus, 2017.
35. U.S. EPA, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, 2002.
36. Martti, F. ja Lehtola T., Arseenin hallinta Boliden Harjavallan rikkihappotehtailla, https://vuorimiesyhdistys.fi/sites/default/files/Fanni%20Martti%20ja%20Tuomas%20Lehtola%20Arseenin_hallinta_Boliden_Harjavallan_rikkihappotehtailla.pdf (2.1.2018).
37. Kaas, J., *SO₂-kaasunpuhdistusprosessissa syntyvien sakkujen suodatusominaisuudet*, opinnäytetyö, kemiantekniikan koulutusohjelma, Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu, 2008.
38. Huiting, S. ja Forssberg, E., An overview of recovery of metals from slags, *Waste Manage.*, **2003**, 23, 933–949.
39. Mohanty, U. S.; Rintala, L.; Halli, P.; Taskinen, P. ja Lundström, M., Hydrometallurgical approach for leaching of metals from copper rich side stream originating from base metal production, *Metals*, **2018**, 8, 1–12.
40. Pan, J.; Zheng, G.-L.; Zhu, D.-Q. ja Zhou, X.-L., Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2013**, 23, 3421–3427.
41. Ympäristöhallinnon yhteinen verkkopalvelu http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Ymparistolupa (5.1.2018).
42. Suomen standardisoimisliitto SFS, https://www.sfs.fi/julkaisut_ja_palvelut/standardi_tutuksi (7.11.2017).
43. Suomen standardisoimisliitto SFS, https://www.sfs.fi/julkaisut_ja_palvelut/standardi_tutuksi/sfs_en_iso (7.11.2017).
44. Suomen standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN ISO 15587-1: Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämiseksi vedestä. Osa 1: Kuningasvesihajotus*, Helsinki, vahvistettu 2002.

45. Suomen standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN ISO 15587-2: Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämiseksi vedestä. Osa 2: Typpihappohajotus*, Helsinki, vahvistettu 2002.
46. Suomen standardisoimisliitto SFS, *SFS-EN ISO 11885: Water Quality. Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)*, Helsinki, vahvistettu 2009.
47. U.S. EPA Method 200.7 (versio 4.4): Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, 1994.
48. Väisänen, A., Kemiallisten tulosten tarkastelu tilastollisin menetelmin, luennot ja luentomuistiinpanot, Jyväskylän yliopisto, 2017.
49. Toimittaneet: Hiltunen, E.; Linko, L.; Hemminki, S.; Hägg, M.; Järvenpää, E.; Saarinen, P.; Simonen, S. ja Kärhä, P., *Laadukkaan mittaamisen perusteet*, Mikes, Metrologian neuvottelukunta, Espoo, 2011.
50. Suomi, J., *Kemiallisen näytteen esikäsittely*, Otava, Keuruu, 2009.
51. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8. painos, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, a) ss. 699–719, b) ss. 479–498.
52. Mitra, S. ja Brukh, R., Sample preparation: an analytical perspective. Kirjassa: Mitra, S. (toim.), *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2003, ss. 1–34.
53. Kebbekus, B., Preparation of samples for metal analysis. Kirjassa: Mitra, S. (toim.), *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2003, ss. 227–34.
54. Majors, R. E., *LC/GC*, **1991**, 9, 16–20.
55. Havia, J., Trace element analysis of humus-rich natural water samples: method development for UV-LED assisted photocatalytic sample preparation and hydride generation ICP-MS analysis, väitöskirja, Oulun yliopisto, Juvenus Print, Tampere 2017.
56. Woldemichael, G.; Tulu, T. ja Flechsig, G-U., Solar UV-treatment of water samples for stripping-voltammetric determination of trace heavy metals in Awash river, *Helyon*, Elsevier, Ethiopia, 2016.
57. Jaarinen, S. ja Niiranen J., *Laboratorion analyysitekniikka*, 5. painos, Edita, Helsinki, 2005, a) ss. 8–44, b) ss. 83–89.
58. Whittaker, G., Microwave chemistry, *Sch. Sci. Rev.*, **2004**, 85, 87–94.
59. Neas, E. D. ja Collins, M. J., Microwave Heating, Theoretical Concepts and Equipment Design. Kirjassa Kingston, H. M. ja Jassie, L. B., *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1988, ss. 7–32.

60. Köymäri, H., Mikroaaltotekniikka, luentomateriaali, laboratorioalan luentopäivät, Aulanko, 6.5.2011.
61. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L. ja Rousell, J., The use of microwave ovens for rapid organic synthesis, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279-282.
62. Cundy, C. S., Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, 63, 1699–1723.
63. Wikipedia, Sähkömagneettisen säteilyn spektri, kuva, https://fi.wikipedia.org/wiki/S%C3%A4hk%C3%B6magneettinen_s%C3%A4teily#/media/File:EM_spectrum_fi.svg, (09.01.2018).
64. Nave, C. R, The Magnetron, HyperPhysics, Georgia State University <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Waves/magnetron.html> (21.3.2018).
65. Wikipedia, Resonant_Cavity_Magnetron_Diagram.png in English Wikipedia, kuva, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Resonant_Cavity_Magnetron_Diagram.svg (21.3.2018).
66. CEM Corporation, MARS 6 Microwave Reaction System: Operation Manual, USA, 2011.
67. Hosmed, CEM MARS 6 -käyttöohje, versio 1, 2012.
68. Hosmed, ICP-käyttäjöpäivä, luentomateriaali, 2016.
69. Köymäri, H., Mikroaaltouuniasioita, sähköpostikirjeenvaihto, 9.10.2017.
70. Lajunen L. H. J. ja Perämäki, P., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2. painos, The Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2004, ss. 1–10.
71. Boss, C. B. ja Fredeen, K. J., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3. painos, Perkin Elmer Inc., USA, 2004.
72. Rouessac F. ja Rouessac A., *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2. painos, John Wiley & Sons, Ltd, Ranska, 2007.
73. Lajunen, L. H. J., *Atomispektrometria*, WSOY, Juva, 1986.
74. Thermo Elemental, AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis, USA, 2001.
75. Väisänen, A., ICP-OES-Workshop, luennot ja luentomateriaali, Jyväskylän yliopisto, 2016.
76. Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. ja Marjanen J. J. (toim.), Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 1996.
77. Ehder, T. (toim.), Kemian metrologian opas, Mikes, Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä, Helsinki, 2005.

78. Hiltunen, E. (toim.), Linko, L. (toim.), Hemminki, S. (toim.), Hägg, M. (toim.), Järvenpää, E. (toim.), Saarinen, P. (toim.), Simonen, S. (toim.), Kärhä, P. (toim.), Laadukkaan mittaamisen perusteet, Mittatekniikan keskus Mikes, Työ- ja elinkeinoministeriö TEM, Metrologian neuvottelukunta, Espoo, 2011.
79. Simonen, S., Hemminki, S. ja Valkeapää, T., *Lakisäätöisen metrologian käsikirja*, Turvatekniikan keskus Tukes, Kopio Niini, Helsinki, 2009.
80. Hägg, M. (toim.), *Validoinnin suunnittelun opas*, Metrologian neuvottelukunta, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, 2016.
81. Sivakumar, V., Ernyei L. ja Obenauf, R. H., Guide for Determining ICP/ICP-MS Method Detection Limits and Instrument Performance, The Application Notebook, SPEX CertiPrep Inc., New Jersey, 2006. http://alfresco.ubm-us.net/alfresco_images/pharma/2014/08/22/1fda371c-b7c5-40e4-b689-2327300f1ffd/article-374183.pdf (13.12.2017).
82. Perämäki, P. ja Niemelä, M., *Analyttisen kemian tilastolliset menetelmät*, luentomoniste, Oulun yliopisto, 2011.
83. SYKE, Mokit-mittausepävarmuusohjelmisto, http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUK_it_mittausepa-varmuusohjelma (20.2.2018).
84. Miller, J. N. ja Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6. painos, Pearson Education Limited, Iso-Britannia, 2006, ss. 37–66. <http://197.14.51.10:81/pmb/CHIMIE/0273730428.pdf> (20.2.2018).
85. Boliden Harjavalta, Laiteohje: Thermo ICAP 6500 DUO ICP-OES, 2017.
86. Profitest SYKE, Laboratorioiden välinen pätevyyskoe, MET 10/2017: Metallit jätevedestä ja lietteestä, alustavat tulokset, raportti, Helsinki, 2017.
87. MARS 6, http://hosmed.fi/wp-content/uploads/2018/04/Brochure-MARS6-04_2018.pdf (20.3.2018).

Liitteet

LIITE 1: Vesinäytteiden tuloksia molemmille menetelmille

LIITE 2: Kiinteiden näytteiden tuloksia

Taulukko 24. A1-vesinäytteen tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: A1	Avoin hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	
As	7,1 \pm 1,5	6,6	9,1 \pm 0,9	4,0	+ 22,0
Cd	<LOD	-	<LOD	-	-
Cr	<LOD	-	<LOD	-	-
Cu	10 \pm 7	26,4	<LOQ	-	-
Fe	27 600 \pm 400	0,5	31 000 \pm 1000	1,3	+ 9,9
Mo	49,2 \pm 0,9	0,7	55 \pm 5	3,3	+ 10,1
Ni	130 \pm 4	0,01	138,1 \pm 1,5	0,3	+ 5,6
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-	-
Zn	49 \pm 10	8,1	48 \pm 2	1,5	- 2,2
Co	13,6 \pm 0,4	0,9	17,2 \pm 0,4	0,9	+ 20,9
Se	<LOD	-	<LOD	-	-

Taulukko 24. B1-vesinäytteen tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: B1	Avoin hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	
As	<LOD	-	<LOD	-	-
Cd	19 \pm 1	2,0	22,4 \pm 0,3	0,5	+ 13,7
Cr	<LOD	-	<LOD	-	-
Cu	880 \pm 50	1,9	946 \pm 15	0,6	+ 7,3
Fe	1410 \pm 70	1,8	1610 \pm 20	0,5	+ 12,5
Mo	85 \pm 7	3,0	91 \pm 4	1,8	+ 6,8
Ni	2820 \pm 150	1,8	3200 \pm 30	0,3	+ 11,9
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-	-
Zn	880 \pm 50	1,9	1020 \pm 20	0,6	+ 13,3
Co	130 \pm 7	1,9	147,5 \pm 1,5	0,3	+ 11,9
Se	<LOD	-	<LOD	-	-

Taulukko 24. B2-vesinäytteen tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: B2	Avoin hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	
As	236 \pm 15	2,4	251 \pm 3	0,4	+ 6,1
Cd	<LOD	-	<LOQ	-	-
Cr	<LOD	-	<LOD	-	-
Cu	70 \pm 6	3,1	69 \pm 2	0,9	- 1,5
Fe	1600 \pm 100	2,6	1694 \pm 15	0,3	+ 7,4
Mo	2900 \pm 100	1,3	3143 \pm 9	0,1	+ 7,7
Ni	424 \pm 15	1,1	468 \pm 2	0,1	+ 9,4
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-	-
Zn	284 \pm 15	1,9	330 \pm 4	0,4	+ 14,0
Co	67 \pm 2	1,3	76,2 \pm 0,2	0,07	+ 12,6
Se	<LOD	-	<LOD	-	-

Taulukko 24. Lammainen-vesinäytteen tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: Lammainen	Avoin hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	
As	<LOD	-	<LOD	-	-
Cd	6,24 \pm 0,09	0,5	7 \pm 1	5,7	+ 16,1
Cr	<LOD	-	<LOQ	-	-
Cu	170 \pm 20	3,6	176 \pm 3	0,5	+ 2,1
Fe	20 \pm 40	75,8	70 \pm 80	43,2	+ 70,9
Mo	<LOD	-	<LOQ	-	-
Ni	2140 \pm 50	0,8	2297 \pm 15	0,2	+ 6,6
Pb	<LOD	-	<LOD	-	-
Sb	<LOD	-	<LOD	-	-
Zn	1650 \pm 70	1,6	1817 \pm 7	0,2	+ 9,1
Co	58 \pm 2	1,1	64,7 \pm 0,2	0,1	+ 10,5
Se	<LOD	-	<LOD	-	-

Taulukko 25. Serena-vesinäytteen tulokset molemmille menetelmille

NÄYTE: Serena	Avoin hajotus		Mikroaaltohajotus		Ero [%]
	Alkuaine	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	RSD [%]	Pitoisuus [$\mu\text{g/l}$]	
As	170,1 \pm 1,5	0,3	180 \pm 2	0,4	+ 5,7
Cd	11,92 \pm 0,03	0,09	13,35 \pm 0,03	0,09	+ 10,7
Cr	<LOD	-	<LOD	-	-
Cu	201 \pm 3	0,6	212 \pm 3	0,4	+ 4,9
Fe	1135 \pm 15	0,5	1230 \pm 10	0,3	+ 7,9
Mo	4700 \pm 80	0,7	5070 \pm 40	0,3	+ 7,3
Ni	1340 \pm 20	0,5	1475 \pm 5	0,1	+ 9,5
Pb	<LOD	-	<LOQ	-	-
Sb	18 \pm 1	2,1	21,7 \pm 0,9	1,6	+ 15,2
Zn	472 \pm 6	0,4	536 \pm 4	0,3	+ 11,9
Co	101 \pm 1	0,4	112,6 \pm 0,5	0,2	+ 10,2
Se	<LOD	-	<LOD	-	-

Taulukko. Hg-sulfidisakkanäytteen tulokset

NÄYTE: Hg-sulfidisakka	Mikroaltohajotus	
	Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]
As	1080 ± 50	1,8
Cd	<LOD	-
Cr	3,2 ± 0,5	6,0
Cu	4,2 ± 0,7	6,2
Fe	79 ± 4	1,8
Mo	1,4 ± 0,3	6,4
Ni	2,5 ± 0,7	11,2
Pb	9 ± 5	20,4
Sb	<LOD	-
Zn	5 ± 2	12,0
Co	<LOD	-
Se	290 ± 40	5,0

Taulukko. NiSu-kuonanäytteen tulokset

NÄYTE: NiSu-kuona	Mikroaltohajotus	
	Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]
As	<LOD	-
Cd	2,24 ± 0,15	2,4
Cr	540 ± 30	1,7
Cu	690 ± 70	3,7
Fe	160 000 ± 10 000	2,5
Mo	2,8 ± 0,7	9,9
Ni	800 ± 300	14,3
Pb	13 ± 2	4,6
Sb	4,9 ± 1,5	10,3
Zn	600 ± 100	6,5
Co	1100 ± 200	6,5
Se	<LOD	-