

Menetelmänkehitys ja validointi UltraWAVE-esikäsitteilyllä

ICP-MS/MS-analysaattorille

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Uusiutuvat luonnonvarat

ja elinympäristön kemia

Viivi Jokinen

6.6.2019

Tiivistelmä

Tässä Pro gradu - tutkielmassa kehitettiin ja validoitiin mikroaltohajotus-esikäsitteily erilaisille näytematriiseille. Jokaiselle näytematriisille määritettiin parhaat hajotusreagenssit ja näytemäärät. Näytteinä toimivat bensiini, etanoli, mäntypikiöljy (TOP), raakaöljyn pohjanäyte (POR), Fischer-tislausjakeet, pyrolyysiöljy sekä erilaiset muovimatriisit. Tutkimuksen päätavoitteena oli määrittää jokaisen matriisin 37 alkuaineelle määritysrajat nollanäytteiden avulla sekä testata menetelmien toimivuutta toistettavuus- ja standardinlisäyskokeilla. Koko menetelmän toimivuus tarkistettiin käsittelemällä tunnettujen liuospitoisuuksien tarkistusliuoksia. Näytteet hajotettiin UltraWAVE-mikroaltohajotuslaitteistolla ja alkuaineet analysoitiin induktiivisesti kytketyllä plasma tandem massaspektrometrillä (ICP-MS/MS). Hajoamattomia näytejäännöksiä tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM). Näytteiden hajotusreagensseina käytettiin Milli-Q-vettä, typpihappoa, vetyperoksidia sekä fluoriboorihappoa.

Menetelmän kehityksen lisäksi työssä vertailtiin näyte- ja mikroaltohajotusputkien pesumenetelmiä kontaminaatioiden pienentämiseksi. Tutkielman kirjallinen osa käsittelee eri polymeerilaatuja ja niiden valmistusta, polymeereihin lisättäviä lisäaineita sekä bensiinin valmistamista muoveista. Näiden lisäksi käydään läpi jätemuovien eri kierrätysprosesseja. Mikroaltohajotustekniikat sekä ICP-MS/MS-laitteen toimintaperiaate on käsitelty yleisesti.

Tavallinen Milli-Q-veden ja typpihapon seos osoittautui toimivaksi hajotusseokseksi melkein kaikille näytteille. Vaikeammin hajonneet jätemuovit sekä värjätty polypropeeni hajotettiin kaksoishajotuksella käyttäen hajotusreagenssina typpihapon, fluoriboorihapon ja vetyperoksidin seosta. Tarkistusliuosten saantoprosentit sekä toistettavuudet osoittivat kaikkien menetelmien toimivuuden. Alkuaineiden määritysrajat olivat alhaisia fluoriboorihappoa sisältäviä hajotusliuoksia lukuun ottamatta haposta aiheutuneiden kontaminaatioiden vuoksi. Näytteiden saantoprosentit olivat hyviä standardilisäysten pitoisuuksien ylittäessä alkuaineen toistettavuuden.

Esipuhe

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellinen osa tehtiin Nesteen Kilpilahden tutkimus- ja kehitysosastolla lokakuun 2018 ja maaliskuun 2019 välisenä aikana. Työn kirjallinen osuus viimeisteltiin loppuun kevään 2019 aikana. Kirjallisuuslähteiden haussa käytettiin Nesteen tietokantoja sekä Google Scholar-hakupalvelua, hakusanoina muun muassa microwave digestion, ICP-MS/MS, plastics ja recycling.

Haluan kiittää molempia ohjaajiani tutkija-asiantuntijaa Sonja Sirviötä Nesteeltä sekä tohtori Ari Väisästä Jyväskylän yliopistolta hyvästä ohjauksesta, tiedonjaosta ja rohkaisusta työ aikana. Lisäksi haluan kiittää kaikkia työkavereitani Nesteellä saamastani tuesta sekä hyvistä ideoista ja opastuksesta.

Porvoo, 6.6.2019

Viivi Jokinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
KIRJALLINEN OSA	1
1. Johdanto	2
2. Muovit	4
2.1 Kertamuovit.....	5
2.1.1 PUR	5
2.1.2 Epoksimuovit.....	6
2.1.3 Fenolimuovit.....	6
2.2 Kestomuovit	7
2.2.1 PES.....	8
2.2.2 PET	8
2.2.3 PE	10
2.2.4 PP.....	12
2.2.5 PVC	13
2.2.6 PS.....	14
2.2.7 PTFE	15
2.3. Muovien lisäaineet	16
3. Jätemuovit ja niiden kierrättäminen	18
3.1 Mekaaninen kierrättäminen.....	19
3.2 Kemiallinen kierrättäminen.....	21
3.3 Kierrättäminen raaka-aineeksi	22
3.3.1 Kaasutus	22
3.3.2 BASF-prosessi	23
3.3.3 Pyrolyysi.....	24
3.3.4 Katalyyttinen krakkaus	26
3.3.5 Vetykrakkaus	27
3.4 Polttaminen masuunissa	27
4. Polttoaineen valmistus muovista	28
5. Alkuaineiden analysointi muoveista	31
6. Mikroaaltohajotus	33
6.1 Hajotustavat	35

6.1.1 Hajotukset avoimessa astiassa	36
6.1.2 Hajotukset suljetussa astiassa	37
6.2 Multiwave GO, Anton Paar.....	38
6.3 UltraWAVE, Milestone.....	39
7. ICP-MS/MS.....	43
7.1. Näytteensyöttö.....	43
7.2 Ionisointi.....	45
7.3 Massaerottelu	46
7.4 Detektori.....	48
7.5 Häiriöt.....	48
7.5.1 Spektraalihäiriöt	48
7.5.2 Matriisihäiriöt.....	50
KOKEELLINEN OSA.....	51
8. Näytteet	52
9. Reagenssit.....	54
9.1 Standardit.....	54
9.2. QC-liuokset	55
10. Laitteet.....	57
10.1 Mikroaaltohajotuslaitteisto.....	57
10.2 ICP-MS/MS	58
10.3 Automaattilaimennin	59
10.4 Happopesuri	59
11. Kontaminaatioiden havainnointi	60
12. Mikroaaltohajotukset.....	64
13. Mikroaaltohajotusten tutkimukset	66
13.1 Hajotusten nollanäytteet	66
13.2 Bensiini ja etanoli	67
13.3 Fossiiliset näytteet.....	68
13.4 Muovit	70
14. Tulokset	73
14.1 Yleiset virhelähteet.....	73
14.2 Hajotusten nollanäytteet	74
14.3 Bensiinit ja etanoli	76
14.4 Fossiiliset näytteet.....	80
14.5 Muovit	84
15. Yhteenvedo.....	88

Käytetyt lyhenteet

PUR	polyuretaani
TPU	termoplastinen polyuretaani <i>thermoplastic polyurethane</i>
PF	fenoliformaldehydi
PES	polyeetterisulfoni
PET	polyeteenitereftalaatti
TPA	tereftaalihappo
DMT	dimetyylitereftalaatti
PE	polyeteeni
LDPE	matalatiheksinen polyeteeni <i>low-density polyethylene</i>
HDPE	korkeatiheksinen polyeteeni <i>high-density polyethylene</i>
PP	polypropeeni
PVC	polyvinylikloridi
PS	polystyreeni
HIPS	iskunkestävä polystyreeni <i>high impact polystyrene</i>
PTFE	polytetrafluorieteeni
PFA	perfluorialkoksi
TMF	modifioitu PTFE
DOP	dioktyyliftalaatti
BHET	bis(hydroksietyyli)tereftalaatti
XRF	röntgenfluoresenssispektrometri <i>X-ray luorescence spectrometer</i>
ppb	miljardisosa <i>parts per billion</i>

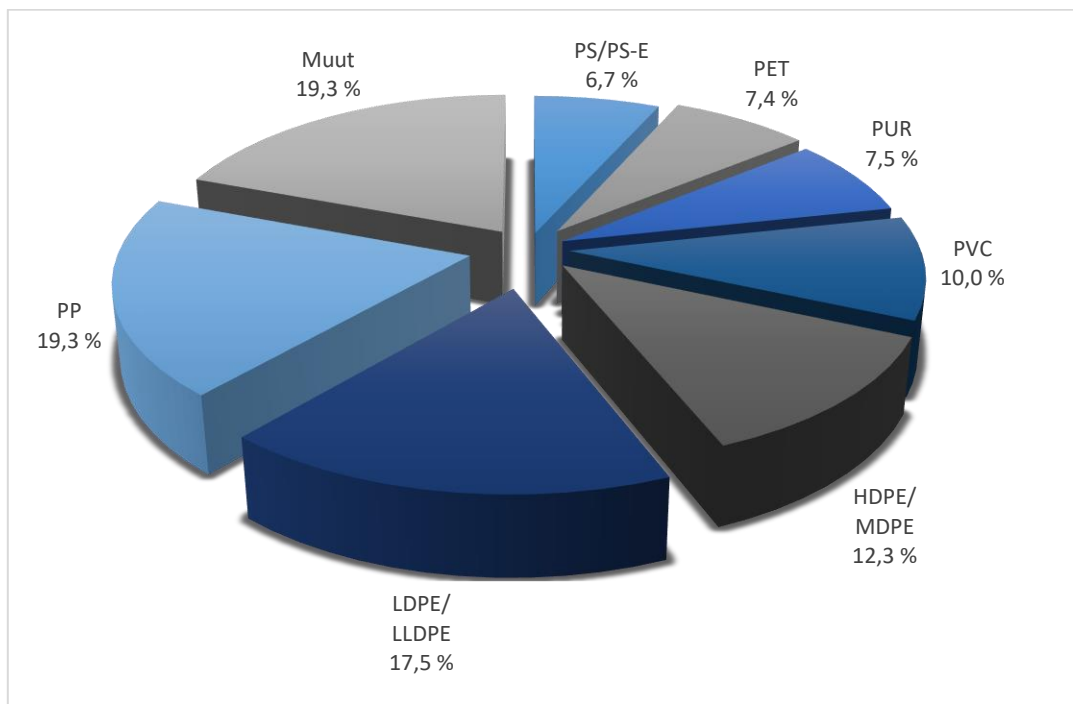
LOQ	määrittäysraja <i>limit of quantification</i>
ICP-MS/MS	induktiivisesti kytketty plasma tandem massaspektrometri <i>inductively coupled plasma tandem mass spectrometry</i>
TOP	mäntyöljypiki <i>tall oil pitch</i>
POR	raakaöljyn pohjanäyte
FIS-TISJAE	Fischer-tislausjää <i>Fischer-distillation fraction</i>
SEM	pyyhkäiselektronimikroskoopi <i>scanning electron microscopy</i>
EDS	energiadiispersiivinen röntgenspektrometri <i>energy dispersive X-ray spectrometer</i>

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Jätemuovia syntyy Euroopassa vuosittain noin 27 miljoonaa tonnia, josta ainoastaan kolmasosa kierrätetään. Euroopan Unionin vuonna 2018 julkaiseman strategian “Strategy for plastics in a circular economy” päätavoite on muuttaa muovien valmistusta, käyttöä sekä kierrätystä ympäristöystävällisemmäksi. Tavoitteena on muun muassa saada kaikki pakkausmuovit, jotka kattavat lähes 60 % kaikesta muovijätteestä, kierrätykseen vuoteen 2030 mennessä.¹

Muovit ovat monomeereista valmistettuja pitkäketjuisia polymeerejä (kuva 1), joita käytetään useissa eri käyttökohteissa, kuten pakkauksissa, liikenteessä sekä erilaisissa laitteissa. Pitkän polymeeriketjunsä ansiosta niihin saadaan liitettyä erilaisia lisä- ja täyteaineita parantamaan muovien ominaisuuksia. Suurin osa muoveista valmistetaan fossiilisista polttoaineista, kuten maakaasusta, öljystä tai kivihiilestä. Muun muassa fossiilisten raaka-aineiden vähentämisen vuoksi muoveja on alettu valmistamaan myös uusiutuvista raaka-aineista, kuten viljoista, selluloosasta sekä rasvoista. Biopohjaisia muoveja on kahdenlaisia; biologisesti hajoavia sekä ominaisuuksiltaan perinteisten fossiilisten raaka-aineista valmistettujen muovien kaltaisia.² Tällä hetkellä biomuovien tuotanto kattaa kuitenkin vain noin 0,4 % koko muovien tuotannosta.³



Kuva 1. Muovien sisältämät polymeerit.⁴

Muovien kierrätyksen ongelmakohtia ovat muovien lajittelun kalleus sekä aikaa vievyys ennen kierrätystä. Pienikin kontaminaatio toista polymeeria voi muuttaa käsitellyn polymeerin ominaisuuksia. Lisäksi kierrätys vaatii suuria energiamääriä tuottaen usein heikkolaatuisia polymeereja. Tulevaisuuden haasteena onkin kyetä parantamaan polymeerien lajittelua, käsittelemään jätemuoveja pienemmällä energiamäärällä sekä yhdistämään tehokas kierrätysteknologia useille polymeerityypeille samanaikaisesti.⁵

2. Muovit

Muovit ovat korkean molekyylimassan omaavia polymeerejä, jotka voidaan luokitella kahdella eri tavalla. Ensimmäinen niistä on tässä tutkielmassa käytetty luokittelu muovien lämpökäyttäytymisen mukaan, jolloin muoveja on kahdenlaisia; kertamuoveja ja kestumuoveja. Toinen luokittelutapa on muovien valmistuksessa käytetty polymerisaatiomekanismi. Muoveja voidaan valmistaa eri polymerointitavoilla; additio- ja kondensaatioreaktioilla sekä harvemmin käytettävillä radikaali- tai ionikatalyyttisillä polymeroinneilla. Additioreaktiossa monomeerit liitetään yhtenäiseksi polymeeriketjuksi ilman sivutuotteita syntyviä molekyylejä tai fragmentteja. Tästä syystä additiopolymeroinnilla valmistettujen muovien monomeerit ovat rakenteeltaan samanlaisia. Additioreaktio voidaan tehdä kaasufaasissa käyttäen apuna katalyyttiä, kuten peroksidia, joka nopeuttaa monomeerien liittymisen toisiinsa. Additioreaktiolla valmistettuja muoveja ovat muun muassa polyeteeni, polyvinyylidikloridi sekä polystyreeni.⁶

Toisin kuin additioreaktiossa, kondensaatioreaktiossa muodostuu pienimolekyylisiä sivutuotteita, kuten vettä tai suolahappoa, jotka tulee erottaa tuotteesta reaktion loputtua. Kondensaatioreaktiossa katalyytti edistää monomeerien reagoimista minkä tahansa viereisen monomeerin kanssa, jolloin erilaiset monomeerit muodostavat dimeerejä. Kondensaatioreaktiot tehdään sulassa polymeerimassassa ja reaktiota käytetään muun muassa nylonin ja polyesterin valmistuksessa.⁶

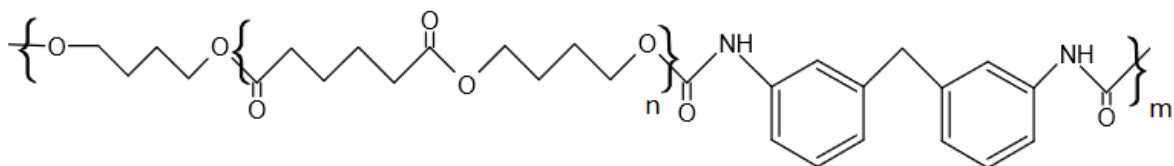
Muoveihin lisätään erilaisia lisäaineita parantamaan niiden ominaisuuksia käyttökohteiden mukaisesti. Lisäaineet parantavat muun muassa polymeerien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, väriä sekä tulen ja valon sietokykyä. Useimmat muovit ovat valmistettu tuotteiksi, joita käytetään vain kerran ja niiden tyypillinen käyttöaika on alle vuosi. Heikon kierrätyksen vuoksi uusia muovimateriaaleja tulee tuottaa jatkuvasti lisää. Lisäksi lakien asettamat säädökset muovien uusiokäytölle rajoittavat niiden käyttöä esimerkiksi elintarvikepakkauksissa. Yksi suurimmista ongelmista muovien kierrättämisessä on niiden lajittelu eri muovilaatuihin. Jo muutaman prosentin pitoisuus polypropeenina polyeteenin joukossa johtaa muovin vetolujuuden heikkenemiseen. Tämä johtuu siitä, etteivät polymeerit sekoitu keskenään, jolloin rakenteesta tulee hauras.⁷

2.1 Kertamuovit

Kertamuovit koostuvat kaksi- tai kolmiulotteisista polymeeriketjuista, joissa ketjut ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla.⁶ Verkkomainen rakenne estää niiden muokattavuuden, rakenteen hajotessa kuumennettaessa. Kertamuovit ovat ominaisuuksiltaan kestäviä ja lujia, minkä vuoksi niitä käytetään yleisesti rakennusmateriaaleina sekä esimerkiksi auton renkaissa. Muokkautumattomuutensa vuoksi kertamuoveja ei voida kierrättää sellaisinaan, vaan niitä käytetään täyteaineina hienojauhamisen jälkeen.⁷

2.1.1 PUR

Polyuretaania valmistetaan kertamuovina ja kestumuovina. Kertamuovi on ominaisuuksiltaan jäykkää ja kovaa kun taas kestumuovi on joustavaa ja pehmeää. PUR koostuu karbamaattisidoksilla linkittyneistä orgaanisista rakenneyksiköistä, $-RNHCOOR-$, jotka muodostuvat di-isosyanaatin ja polyolin reaktioissa. Kestumuoveihin luokiteltava polyuretaani (TPU) muodostuu, kun molemmat reagenssit sisältävät kaksi funktionaalista ryhmää monomeerimolekyylissä (kuva 2). Mikäli yhdessäkin monomeerissä esiintyy kolmas funktionaalinen ryhmä, rakenne muuttuu kolmiulotteiseksi ja muodostuva PUR luokitellaan kertamuoveihin.⁷ Vaahtomaista polyuretaania valmistetaan lisäämällä reaktioon vettä, jolloin isosyanaattiryhmät reagoivat veden kanssa muodostaen hiilidioksidia. Huokoisen rakenteensa vuoksi sitä käytetään esimerkiksi eristysmateriaalina sekä patjojen täytteenä.⁸



Kuva 2. TPU:n rakenneyksikkö, jossa $n = 5 - 10$.⁷

TPU:lla on sekä muovien että kumin ominaisuuksia, mikä takaa sille ominaisuuksia, joita muilla elastomeereilla ei ole. Se on erittäin kestävä, joustava ja sillä on hyvä vetolujuus. Tästä syystä sitä käytetään erilaisissa johdoissa ja kaapeleissa sekä esimerkiksi urheiluvaatteiden pinnoitteena. TPU on biohajoava ja lääketieteellisesti PVC:tä turvallisempi vaihtoehto

käytettäväksi. Toisin kuin TPU, PVC sisältää pehmittimiä, jotka aiheuttavat esimerkiksi ihoärsytystä. PUR- ja TPU-polymeerien huonoja puolia ovat niiden huono mikrobikestävyys sekä aromaattisten uretaanien värjäytyminen UV-valon alla.⁷

2.1.2 Epoksimuovit

Epoksimuoveiksi luokitellaan polymeerit, jotka sisältävät vähintään kaksi termisesti tai syklistesti sitoutunutta α -epoksiryhmää. Yleisimmät α -epoksiryhmät ovat etyleenioksidi- ja glysidyyli ryhmä. Nämä ryhmät toimivat reaktiivisina osina muoveja valmistettaessa.⁸

Epoksimuoveja voidaan valmistaa katalyyttisellä homopolymerisaatiolla tai silloitusreaktiolla. Homopolymerisointi tapahtuu epoksiketjujen välillä epoksiryhmien hapen eliminaatioreaktion avustuksella, jolloin epoksiketjujen välille syntyy eetterisidoksia. Eliminaatioreaktiossa käytetään apuna happo- tai emäskatalyyttejä, kuten NaOH:a. Silloitusreaktiossa käytetään esimerkiksi triamiineja tai anhydridiyhdisteitä kovetusaineina muoveja valmistettaessa. Niiden nukleofiilinen substituoitio kohdistuu epoksiryhmän hiileen, jolloin muodostuu kolmiulotteisia silloittuneita hiiliketjuja. Homopolymerisointi tuottaa ainoastaan ristosilloitettuja epoksimonomeereja, kun taas silloitusreaktiossa muodostuu sekä epoksimonomeerin että kovetusaineen kopolymeereja.⁸

Ominaisuuksiltaan epoksimuovit omaavat muun muassa korkean vetolujuuden sekä kemikaalien kestävyuden. Epoksimuoveja valmistettaessa hartseihin tulee lisätä vahvistavia täyteaineita, kuten lasia tai grafiittia, mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi. Suurien lisäainemäärien lisääminen kuitenkin vaikeuttaa hartsien prosessointia sekä kasvattaa viskositeettia. Epoksimuoveille on monia eri käyttökohteita muun muassa sähkölaitteiden päällystämisen ja liimoissa.⁸

2.1.3 Fenolimuovit

Fenolimuovit ovat yleisesti valmistettuja niiden helpon valmistusprosessin sekä alhaisten kustannusten vuoksi. Muovit valmistetaan vesiliuoksessa olevista hartseista, jotka kovetetaan kovetinaineiden avulla. Hartsit koostuvat pääosin lineaarisista tai haaroittuneista oligomeereista sekä polymeerisistä molekyyleistä. Kovettamisen yhteydessä ne muuttuvat liukenemattomaksi ja sulamattomaksi kolmiulotteiseksi silloitetuksi verkoksi. Fenolihartsit ovat läpinäkymättömiä ja niiden värit vaihtelevat vaalean keltaisesta mustaan. Tämän lisäksi ne

ovat hauraita, minkä vuoksi lisäaineiden käyttäminen on välttämätöntä. Hartseja käytetään nestemäisinä sekä jauheina muun muassa piirilevyissä ja vanerissa.⁸

Yksi käytetyimmistä fenolihartseista on fenoliformaldehydi (PF), jota valmistetaan synteettisesti fenolin ja formaldehydin välisellä polykondensaatioreaktiolla. Muita fenolihartseja voidaan valmistaa korvaamalla fenoli substituoiduilla fenoleilla kuten dimetyylifenolilla tai alkyloidulla fenolilla. Näiden valmistuskustannukset ovat kuitenkin paljon korkeammat synteettisen fenolin vuoksi. Polykondensaatioreaktiossa voidaan käyttää joko happo- tai emäskatalyyttejä. Happokatalyytit muodostavat niin kutsuttuja novolakka-fenolihartseja, joissa formaldehydin ja fenolin molaarinen suhde on alle yksi. Novolakka-hartsien rakenteessa ei ole reaktiivisia metyyliryhmiä, minkä vuoksi ne eivät voi liittyä toisiin novolakka-hartseihin ilman kovettamisaineita. Emäksinen katalyytti, esimerkiksi NaOH, ja ylimäärä formaldehydiä muodostavat resolihartseja, joissa formaldehydin ja fenoli molaarinen suhde on yli yksi, useimmiten 1,5. Toisin kuin novolakka-hartsit, resolit sisältävät reaktiivisia metyyliryhmiä, jotka kondensoituvat lämmitettäessä muiden hartsimolekyylien kanssa muodostaen suuri molekyyli-massaisia molekyyliä ilman kovettamisaineita.⁸

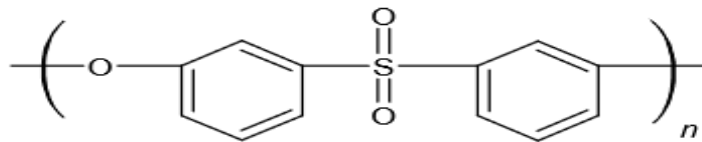
2.2 Kestomuovit

Kestumuoveja, eli termoplastisia muoveja, voidaan uusiokäyttää niiden muokattavuuden ansiosta. Monomeerit ovat kiinnittyneet toisiinsa heikkojen sekundaaristen sidosten avulla, minkä ansiosta muovit pehmenevät niitä kuumennettaessa ja jähmettyvät takaisin haluttuun muotoon lämpötilan laskiessa. Polymeerien mekaaniset ominaisuudet voivat huonontua asteittain kierrätyksen yhteydessä. Kierrätetyistä polymeereista valmistetaan usein joko alkuperäistä käyttökohdetta vastaavia tai yksinkertaisempia ja vähemmän vaativia tuotteita. Kaikkien termoplastisten muovien suorat polymeeriketjut koostuvat toistuvista rakenneyksiköistä, joiden monomeeri on vinyylilyhdiste $\text{CH}_2=\text{CH-X}$. Useimmat polymeerit muodostuvat nopeissa radikaali- tai ionikatalyyttisissä polymerointiprosesseissa, mutta esimerkiksi polyamidit ja polyesterit muodostuvat hitaissa polykondensaatio ja polyadditioreaktioissa. Kaikkiaan termoplastiset muovit kattavat noin 92 % muovimateriaaleista, niiden käyttökohteiden sisältäessä muun muassa pakkausmateriaalit.⁷

2.2.1 PES

Polyeetterisulfoni ($C_{12}H_8O_3S$)_n, on polymeeri, joka kuuluu polyaryylisulfoniryhmään. Sen rakenneyksikkö on difenyylisulfoni, jossa aromaattiset renkaat ovat sitoutuneina eetteri- ja sulfoniryhmiin (kuva 3). Polyeetterisulfonia valmistetaan polysulfonoinnilla tai polyesterisynteisillä.⁹

Polymeeri on erittäin kallista, minkä vuoksi sen käyttö on rajoittunut vain erittäin kehittyneisiin ja pienimuotoisiin sovelluksiin. Ominaisuuksiltaan PES on jäykkää, läpinäkyvää ja amorfista. Sulfoniryhmänsä ansiosta se on stabiili laajalla lämpötila-alueella, tehden siitä yhden tulenkestävimmistä polymeereista.¹⁰ Rakenteen eetteriryhmät mahdollistavat materiaalin muokattavuuden, polymeeriketjun päästessä liikkumaan sulatettaessa. Polymeeriä käytetään esimerkiksi lentokoneiden sisäosissa, korkean lämpötilan sähkölaitteissa sekä auton osissa, kuten öljypumpuissa ja sytytysosissa, materiaalin kestäessä hyvin kuumia öljyjä ja kaasuja. Tämän lisäksi polymeeri kestää hyvin erilaisia kemikaaleja, kuten happoja ja emäksiä. Verrattaessa PES:iä muihin polyaryylisulfoniryhmän polymeereihin, PES omaa korkeimman lämpötilan kestävyuden sekä vetolujuuden. Sitä voidaan sekoittaa muiden kestumuovien kuten polyamidin kanssa, jolloin materiaalin muokattavuutta sekä kemiallisia ominaisuuksia saadaan parannettua entisestään.⁹

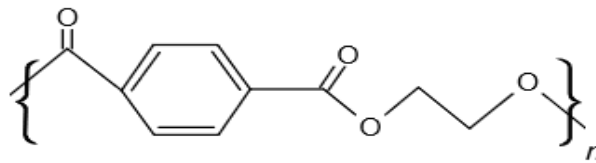


Kuva 3. Polyeetterisulfonin rakenneyksikkö.¹⁰

2.2.2 PET

Polyestereihin kuuluva alifaattinen polyeteenitereftalaatti, PET, on yksi käytetyimmistä pakkausmateriaaleista ja samalla kierrätetyin kestumuovi. Valmistetuista polyesterikuiduista kolmasosa meneekin pakkausmateriaalien valmistukseen. PET:in pää rakenneosa on joko tereftaalihappo (TPA) tai dimetyylitereftalaatti (DMT).¹¹

PET koostuu bis(2-hydroksietyyli) tereftalaattimonomeeriyksiköistä (BHT, $C_{10}H_8O$ -) (kuva 4), jota voidaan valmistaa kahdella eri menetelmällä. Ensimmäisessä tereftaalihapon (TPA) ja etyleeniglykolin polykondensaatioissa muodostuu esteri ja sivutuotteena vettä. Toisessa dimetyylitereftalaatin (DMT) ja etyleeniglykolin välisessä transesteröinnissä ja sitä seuraavassa polykondensaatioissa puolestaan muodostuu metanolin diesteri, tereftaalihappoa, ja sivutuotteena metanolia.⁷ Muodostuva PET on sulaa, viskoosista massaa, joka voidaan suoraa puristaa haluttuun muotoon tai kehrätä kuiduksi.¹¹



Kuva 4. Polyeteenitereftalaatin rakenneyksikkö.¹²

PET on ominaisuuksiltaan erittäin joustavaa, väritöntä ja puolikiteistä hartsia. Käsiteltäessä sen ominaisuudet muuttuvat puolijäykästä jäykäksi, iskunkestävyyden sekä liuottimien ja kosteuden sietokyvyn parantuessa. Kaupallisesti PET:iä on saatavilla esimerkiksi lujittamattomana, täyteaineilla vahvistettuna sekä palonestoaineilla käsiteltynä. PET:iä on saatavilla sekä homopolymeerinä, että siitä valmistettuna kopolymeerinä, kuten PET-G (polyeteenitereftalaattiglykoli). Tällä tavalla PET saadaan soveltumaan useampiin sovelluksiin, niiden vaatimien ominaisuuksien mukaisesti. Useiden eri polymeerilaatujen ansiosta PET:llä on monia eri käyttökohteita esimerkiksi tekstiilikuiduissa, aurinkopaneeleissa sekä ruoka- ja juomapakkauksissa.⁶

PET:iä kierrätetään hajottamalla muovi lähtöaineikseen tai välituotteiksi, joista saadaan uudelleen valmistettua PET:iä. Kierrätysprosessi on kuitenkin erittäin monimutkainen ja vaatii suuret investoinnit prosessilaitteistoon, minkä vuoksi PET-muovin kierrätys ei ole yleistä. Kierrätetty PET voidaan käyttää kuituina, kankaina tai levyinä pakkausosia varten. Sekoittamalla sitä esimerkiksi PE:n tai PP:n kanssa, materiaalin ominaisuuksia saadaan parannettua. Näin valmistettua materiaalia käytetään lasikuituvahvisteena, esimerkiksi auto- ja teollisuussovelluksissa.¹³

2.2.3 PE

Polyeteeni (PE, $(C_2H_4)_n$) on maailmanlaajuisesti eniten tuotettu kevyt ja kestävä polymeeri, joka kuuluu polyolefiiniryhmään. Polyeteeniä voidaan valmistaa additiopolymeroimalla eteeniä joko vapaiden radikaalien avulla tai käyttämällä siirtymämetallikatalyyttejä, jolloin reaktio-olosuhteet saadaan hillitymmiksi. Polyeteeni luokitellaan sen tiheyden sekä hiilivetyketjun haarautumisen mukaan, ominaisuuksien ollessa seurausta polymeroinnissa käytetyistä reaktio-olosuhteista (taulukko 1).⁶

LDPE:tä, eli matalatiheyksistä polyeteeniä, valmistetaan vapaiden radikaalien polymeroinnilla korkeassa lämpötilassa (yli 250 °C) ja paineessa (1200 – 1500 atm). Haarautuneiden hiiliketjujen vuoksi LDPE:llä on vähemmän voimakkaita molekyylien välisiä kovalenttisia sidoksia kuin polyeteenillä. Tästä syystä LDPE on joustavampaa ja sen vetolujuus on heikompi.¹⁴ Muovin joustavuutta voidaan hallita lisäämällä siihen polymeroinnin aikana pieniä pitoisuuksia akryyli- tai vinyylimonomeereja.⁶ LDPE:tä valmistettaessa parhaimpia katalyyttejä ovat kromikatalyytillä tuetut Ziegler-Natta -katalyytit, jotka koostuvat neljännen ryhmän siirtymämetallien organometalli- ja organoalumiiniyhdisteistä.¹¹ LDPE:tä käytetään muun muassa ruokapakkauksissa, pulloissa ja kaapeleiden eristysmateriaalina. Valmistamisen vaativat olosuhteet ovat kuitenkin vähentäneet LDPE:n käyttöä.⁶

HDPE, eli korkeatiheksinen polyeteeni, on hiiliketjultaan suora tai vain vähän haarautunut polymeeri ja tästä syystä sen rakenne on vahvempi kuin LDPE:llä. Vahva rakenne mahdollistaa muovin käytön teollisuuden sovelluksissa, leluissa ja putkissa.¹⁴ HDPE valmistetaan matalassa lämpötilassa (60 - 200 °C) ja paineessa (1-100 atm) joko modifioimalla maakaasua tai krakkaamalla raakaöljyä katalyyttisesti bensiiniksi.⁶

LLDPE, eli lineaarinen matalatiheksinen polyeteeni, valmistetaan synteettisesti kopolymeroimalla eteeniä ja α -olefiineja, pääasiassa 1-buteenia ja 1-hekseeniä. α -olefiinimonomeerit kontrolloivat sivuketjujen määrää sekä pituutta. LLDPE:n ominaisuudet ovat LDPE:n ja HDPE:n välimuotoja ja sitä käytetään esimerkiksi kalvoissa sekä johtojen eristyksissä.⁶

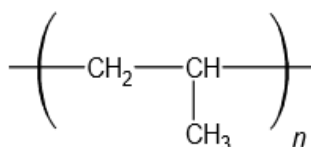
UHMWPE, eli ultrakorkean molekyyllipainon omaava polyeteeni, on rakenteeltaan HDPE:n kaltainen, mutta sen molekyyllipaino on suurempi kuin 3×10^6 . UHMWPE on ominaisuuksiltaan kevyt muovi, jota käytetään kuituteollisuudessa sekä lääketieteessä keinoraajojen valmistuksessa.⁶

Taulukko 1. Polyeteenilajit ^{6,12}

Polymeeri	Rakenneyksikkö	Hiilivetyketju	Tiheys (g/cm ³)
PE	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	lineaarinen	0,86 – 0,98
LDPE (matalatiheyksinen polyeteeni)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	haarautunut	0,91 – 0,93
LLDPE (lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	haarautunut	0,91 – 0,93
HDPE (korkeatiheyksinen polyeteeni)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	lineaarinen	0,94-0,97
UHMWPE (ultra korkean molekyylipainon omaava polyeteeni)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ n > 100 000	lineaarinen	0,93-0,95
XLPE (silloitettu polyeteeni)	$\begin{array}{c} \left[\text{---CH---CH}_2 \right] \\ \\ \text{R} \\ \\ \left[\text{---CH---CH}_2 \right]_n \end{array}$	silloittunut	-

2.2.4 PP

Polypropeeni on hiilivetypolymeeri (kuva 5), joka muodostuu propeenimonomeereistä. Sillä on kolme erilaista stereoisomeeria; isotaktinen, syndiotaktinen ja ataktinen polypropeeni. Stereokemia vaikuttaa vierekkäisten molekyylien välisiin vetovoimiin ja siten kiinteiden polymeerirakenteiden syntymiseen.



Kuva 5. Polypropeenin rakenneyksikkö.¹²

Isotaktinen polypropeeni valmistetaan synteettisesti Ziegler-Natta-katalyyttien avulla 50 – 80 °C lämpötilassa ja 5 – 25 atm:n paineessa ja se on isomeroista yleisimmin valmistettu. Sen kaikissa toistuvissa rakenneyksiköissä on sama stereokemiallinen konfiguraatio, eli kaikki rakenneketjusta ulkonevat CH₃-ryhmät ovat samalla puolella ketjua. Kaupallinen polypropeeni on isotaktisessa muodossa, sen mahdollistaessa polymeerin kestävyuden sekä paremmat fysikaaliset ominaisuudet. Toistuva rakenne johtaa korkeaan kiteisyyteen, jopa 80 – 85 %, isotaktisen polypropeenin omatessa kolme erilaista kidemuotoa. Tämän lisäksi se on jäykempää kuin HDPE, omaa hyvät sähköeristysominaisuudet sekä korkean kiteiden sulamislämpötilan. Korkea sulamislämpötila mahdollistaa polymeerin käytön höyrysterilisointia vaativissa tuotteissa. Ominaisuuksiensa vuoksi isotaktista polypropeenia käytetään useilla eri teollisuudenaloilla muun muassa putkissa, puskureissa, ruiskupuristetuissa astioissa sekä mattojen tekstiilikuiduissa.^{6,15}

Syndiotaktinen polypropeeni valmistetaan isotaktista alemmassa lämpötilassa. Tämän lisäksi prosessissa käytetään apuna Ziegler-Natta-katalyyttejä.¹¹ Syndiotaktisessa isomeerissä metyyliiryhmät vuorottelevat säännöllisesti eri puolilla pääketjua. Tämä tuottaa kiteellisen polymeerin, jolla on alhaisempi tiheys, kiteiden sulamislämpötila sekä mekaaninen kestävyys kuin isotaktisella polymeerillä. Syndiotaktista polypropeenia käytetään päällystysmateriaaleissa sekä sulateliimoissa.⁶

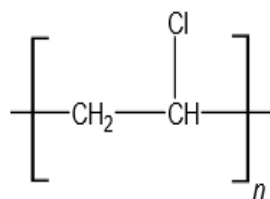
Ataktisessa rakenteessa CH₃-ryhmät ovat satunnaisesti eripuolilla hiiliketjua tehden isomeerista amorfisen. Ataktinen polypropeeni voidaan valmistaa radikaalireaktiolla. Tämän lisäksi sitä

muodostuu syndiotaktisen ja isotaktisen polypropeenin sivutuotteena, josta se saadaan liukoisuutensa ansiosta erilleen uuttamalla. Ataktinen isomeeri on nestemäinen huoneenlämpötilassa, isotaktisen muuttuessa kiinteäksi alle 100 °C lämpötilassa. Verrattaessa ataktista polypropeenaa muihin isomeereihin se omaa alhaisimman tiheyden sekä sulamispisteen kiteettömyytensä vuoksi. Tästä syystä sen käyttökohteet rajoittuvat pääasiassa tiivisteisiin sekä autojen eristykseen.^{15,16}

2.2.5 PVC

Polyvinyylidikloridi (PVC) on kolmanneksi yleisin kestopuovi polyeteenin ja polypropeenin jälkeen. Ominaisuuksiltaan se on valkoista, kevyttä ja kestävä materiaalia, jonka tuottaminen on edullista. Tämän vuoksi sitä käytetään esimerkiksi lattia- ja seinäpinnoitteissa sekä autojen etupaneeleissa.⁶

PVC:n rakenneyksikkö koostuu hiilivetyketjusta, johon on liittynäänä klooriatomi (kuva 6). PVC valmistetaan vinyylidikloridista (C₂H₃Cl) useimmiten suspensiopolymeroinnilla. Vinyylidikloridimonomeerit syötetään suljettuun, paineistettuun ja vettä sisältävään reaktioastiaan, johon lisätään primaarisia dispergointiaineita sekä monomeeriliukoista radikaali-initiaattoria.¹⁷ Puhdas PVC sisältää 56,8 painoprosenttia klooria.⁷



Kuva 6. Polyvinyylidikloridin rakenneyksikkö.¹²

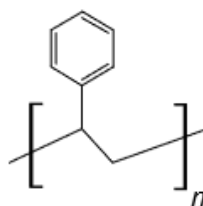
Polyvinyylidikloridia voidaan pehmentää erilaisilla pehmittimillä, jolloin materiaalin kiteisyyttä saadaan vähennettyä ja valmistetusta muovista tulee kirkaampaa ja joustavampaa. Pehmittämätön PVC kestää paremmin kemikaaleja, kosteutta ja on iskunkestävämpi. PVC:n polaarinen hiili-kloorisidos mahdollistaa polymeerin ja polaaristen lisäaineiden väliset van der Waals voimat sekä dipoli-dipolisidokset.¹⁷

Jätemuovien sisältämä PVC tuottaa ongelmia kierrätyksessä sekä puhtaiden kierrätysmuovien valmistamisessa jo pieninä pitoisuuksina. PVC omaa alhaisen hajoamislämpötila ja jo alle 300

°C lämpötilassa suurin osa kloorista saadaan poistettua suolahappona. Täydellinen polymeerien lajittelu on kuitenkin erittäin hankalaa esimerkiksi haluttaessa polyeteenitereftalaattia.⁷ Kierrätettyä PVC:tä voidaan käyttää esimerkiksi pakkauksissa, putkissa ja kaapeleissa.¹⁴

2.2.6 PS

Polystyreeni, PS, on yleisesti elintarvikepakkauksissa sekä kertakäyttötuotteissa käytetty aromaattinen polymeeri (kuva 7) muun muassa sen alhaisten tuotantokustannusten ja helpon valmistusprosessin vuoksi. Tästä huolimatta sen hauraus ja matala pehmenemislämpötila (alle 100 °C) rajoittavat polymeerin käyttöä teollisuuden sovelluksissa.⁶ Suurin osa tuotetusta polystyreenistä valmistetaan vapaiden radikaalien massapolymerointimenetelmällä, joka polymeroi noin 75 % käytettävistä styreenimonomeereistä. Jäljelle jäävät monomeerit, joita ei kuumennuksen avulla saada poistettua, aiheuttavat maku- ja hajuhaittoja polymeerille, minkä vuoksi styreenimonomeerien määrää tulee pyrkiä vähentämään esimerkiksi ruokapakkauksissa. C. Shin *et. al.* tutkivat polystyreenin toimivan jäljelle jäävien styreenimonomeerien sieppareina. Monomeerit voidaan alkyloida polystyreenin fenyylirenkaiseen Friedel-Crafts-reaktiolla. Ongelmana on Friedel-Crafts-reaktioissa useimmiten käytettävien katalyyttien aiheuttama styreenin kationinen polymeroituminen. Reagoimattomat styreenimonomeerit voidaan poistaa myös happojen, kuten rikkihapon tai erilaisten fosforihappojen ja niiden prekursorien avulla. Tämä vaatii kuitenkin huomattavan suuria happopitoisuuksia ja aiheuttavat polymeerin värjäytymistä.¹⁸



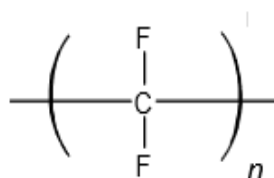
Kuva 7. Polystyreenin rakennekaava.¹²

Puhdas polystyreeni on haurasta ja joustamatonta, minkä vuoksi sen lujuutta lisätään sekoittamalla siihen erilaisia monomeereja tai kumia. Tämän lisäksi polystyreeniä voidaan muokata kyllästämällä se isopentaanilla, jolloin muodostuu EPS-polymeeriä. EPS omaa erittäin alhaisen tiheyden, minkä ansiosta sitä myydään kaupallisesti helminä tai vaahtona pakkaus- ja rakennuseristeiden valmistukseen.⁶

Muodostamalla polystyreenistä kopolymeereja saadaan lisättyä polystyreenin lämmönkestävyyttä ja lujuutta. Tällaista on esimerkiksi iskunkestävä polystyreeni (HIPS), jota valmistetaan kopolymeroimalla styreeniä ja butadieenia. Tämä soveltuu käytettäväksi esimerkiksi ikkunankehysten, taloustavaroiden sekä ruoka-astioiden valmistuksessa.⁶

2.2.7 PTFE

Polytetrafluorieteeni on tetrafluorieteenistä vapaalla radikaalipolymeroinnilla muodostettu polymeeri, joka tunnetaan kauppanimellä TeflonTM (kuva 8). Se on ominaisuuksiltaan valkoista, joustavaa sekä kemikaaleja ja sähköä kestävä. Lämpötilaa PTFE kestää -200 °C asteesta +250 °C asteeseen, sulamisen alkaessa noin 327 °C lämpötilassa. Ominaisuuksiensa ansiosta se on yleisesti käytetty polymeeri teollisuuden sovelluksissa, kuten tiivisteissä ja pakkausmateriaaleissa.¹⁹ PTFE:n hiiliketjut silloittuvat käsiteltäessä sitä sen sulamislämpötilaa korkeammassa lämpötilassa ja hapettomissa olosuhteissa.¹⁰ PTFE:stä ei voida valmistaa tuotteita samalla tavoin kuin muista kestumuveista sen viskositeetin ollessa liian korkea esimerkiksi ruiskuvaluun tai suulakepuristukseen. Näiden sijaan polymeeri käsitellään tuotteiksi kylmäpuristuksessa.¹⁹



Kuva 8. PTFE:n rakennekaava.²⁰

PTFE:llä on kaksi kopolymeeria, PFA (perfluorialkoksi) ja TMF, jotka omaavat paranneltuja ominaisuuksia PTFE:hen nähden. PFA kestää puristusta hiertymättä toisin kuin puhdas PTFE. TMF on puolestaan perfluoripropyylivinyylieetterillä modifioitua PTFE:tä, jolloin rakenteesta on saatu tiheämpää ja siten jäykempää. PTFE:tä käytetään myös lisäaineena materiaalien pinnan ominaisuuksien muokkaamiseksi.²¹ Tämän lisäksi se tehostaa piin typpipolttoa alhaisilla typpipaineilla.²²

2.3. Muovien lisäaineet

Muoveihin lisätään monenlaisia lisäaineita parantamaan tuotteiden fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, sekä esimerkiksi väriä. Lisäaineet voidaan jaotella niiden käyttötarkoituksen mukaan vahvikkeiksi, täyteaineiksi tai vahvistaviksi täyteaineiksi. Vahvikkeet vaikuttavat pääosin muovimateriaalien mekaanisiin ominaisuuksiin, lisäten samalla muun muassa niiden lämpöstabiiliutta. Lisäaineiden osuudet materiaaleissa vaihtelevat 30 – 70 % välillä lisäaineista ja muovin käyttötarkoituksesta riippuen.²³ Tässä luvussa on esitelty muutamia muoveissa käytettäviä lisäaineita.

Väriaineiden tarkoitus on parantaa muovituotteiden ulkonäköä sekä auttaa valmistajia erottamaan tuotteita toisistaan. Tämän lisäksi ne vaikuttavat usein esimerkiksi muovin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Väriaineita on saatavilla eri muodoissa, kuivina, nestemäisinä, dispersioina sekä värikonsentraatteina. Titaanidioksidi (TiO_2) sekä hiilimusta (C) ovat yleisiä väriaineita muoveissa niiden edullisuuden vuoksi. Titaanidioksidi on yleisimmin käytetty valkoinen väriaine, jonka hiukkaskoko vaihtelee 0,25 – 0,3 μm välillä. Sekoitettaessa titaanidioksidia muiden metallien kanssa saadaan muodostettua myös sininen, vihreä, keltainen ja ruskea väriaine. Käsittelemätön titaanidioksidi sisältää reaktiivisia keskuksia, joita pyritään heikentämään pinnoittamalla muovi alumiinioksidilla ja piidioksidilla.

Hiilimusta on puhdasta hiiltä, johon on sitoutuneena happea, minkä vuoksi muovit voivat sisältää suhteellisen suuria pitoisuuksia hiiltä. Se valmistetaan polttamalla aromaattisia jäännösöljyjä. Hiilimustalla saadaan aikaan muovin musta värin, minkä lisäksi se lisää erityisesti polyeteenin säänkestävyyttä. Analysoitaessa muoveja hiili voi häiritä muiden alkuaineiden analysoimista, sekä aiheuttaa esimerkiksi mikroaltohajotuksella käsiteltyjen näytteiden keltaisen värin.²⁴

Synteettisiä rautaoksiedeja käytetään punaisen (Fe_2O_3), keltaisen ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ja ruskean ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) värin luomiseen. Ne ovat luonnollisia oksiedeja puhtaampia ja muistuttavat koostumukseltaan toisiaan. Muovien vihreänä väriaineena käytetään kromioksidia (Cr_2O_3), joka on kemiallisesti kestävä ja stabiili jopa 1000 °C asti. Toinen käytetty vaihtoehto vihreälle värille on antimoniin tai titaanin seos koboltin kanssa.²⁴

Väriaineen lisäksi hiilimustaa käytetään täyteaineena yhdessä esimerkiksi saven, piidioksidin ja hiekan kanssa. Täyteaineita käytetään yleisesti alentamaan muovituotteiden hintoja, mutta myös parantamaan polymeerien muokattavuutta. Myös lämpöstabilointiaineita ja antioksidantteja lisätään helpottamaan polymeerien prosessointia niiden estäessä lämpötilan ja hapen vaikutukset polymeerien rakenteisiin. Tähän tarkoitukseen käytetään yleisimmin

fenoleja sekä aromaattisia amiineja. Polystyreenin sekä polyuretaanin valmistuksessa käytetään apuna myös puhallusaineita. Niiden tarkoitus on auttaa muovien vaahtoutumisessa, itse yhdisteen liuetessa polymeeriin. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi lyhytketjuiset hiilivedyt, kuten pentaani ja heksaani, sekä kaasut, kuten typpi, ilma ja hiilidioksidi.²⁵

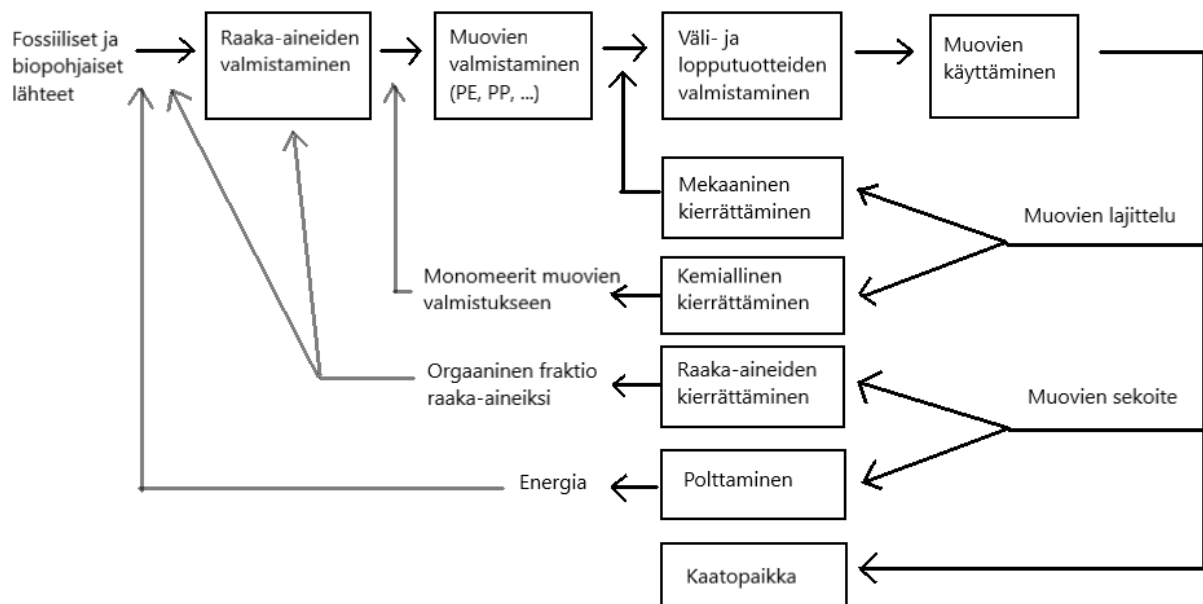
Palonestoaineet estävät tai muuttavat polymeerien palamista kuumennettaessa muoveja hapettavissa olosuhteissa. Esimerkiksi antimonitrioksidia (Sb_2O_3) sekä kaupallista Phoslite®-yhdistettä käytetään yleisesti muoveissa. Palonestoaineen lisäksi antimonitrioksidia käytetään muovien valmistuksessa.²⁶ Erityisesti polypropeenissa ja polyamidissa käytettävä lisäaine Phoslite® on lämpöstabiili valkoinen jauhe, joka auttaa muovien väriaineiden kiinnittymisessä. Tämän lisäksi sitä käytetään palonestoaineena ja myrkyttömyytensä ansiosta korvaamaan karsinogeeniksi luokiteltu antimonitrioksidi. Phoslite® sisältää suuria määriä fosforia, mikä tekee yhdisteestä erittäin tehokkaan lisäaineen.²⁷

Pehmentimiä käytetään alentamaan polymeerien lasisiirtymälämpötilaa.⁶ Tämän lisäksi sitä käytetään väriaineiden sitoutumisen parantamiseksi erityisesti värikonsentraatteja käytettäessä. Esimerkiksi PVC:ssä käytetään usein pehmentimenä dioktyyliftalaattia (DOP) sekä alifaattisia diestereitä.²⁴

Muita lisäaineryhmiä ovat muun muassa valon stabilointiaineet sekä antistaattiset aineet. Valon stabilointiaineet ehkäisevät säteilyn aiheuttamaa polymeerien hajoamista absorboimalla ultraviolettivaloa itseensä. Tällaiset yhdisteet ovat usein bentsofenolin johdannaisia. Antistaattisia aineita lisätään muoveihin estämään staattisten sähkövarausten muodostumisen polymeerien pinnoille niiden sähkönjohtokyvyn ollessa alhainen. Varaukset aiheuttaisivat tuotteisiin esimerkiksi pölyn kertymistä sekä mahdollisia kipinöitä. Antistaattisina aineina käytetään muun muassa rasvahappoestereitä, amiineja sekä kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä.⁶

3. Jätemuovit ja niiden kierrättäminen

Jätemuovit koostuvat pääosin hiilivedyistä, joten ne ovat hyödynnettävissä kemianteollisuudessa esimerkiksi raaka-aineena tai polttoaineena. Kuvassa 9 on esitetty muovien kiertokulku raaka-aineista jätemuovien hyötykäyttöön. Ongelman kierrätykseen tuo jätemuovien koostumus sen sisältäessä useita eri polymeerejä ja niiden lisäaineita. Tämän lisäksi heterogeeniset muovijätteet tulee sulattaa korkeimman sulamispisteen omaavan muovin mukaan, jolloin alhaisemmassa lämpötilassa sulavat muovit hajoavat ja vähentävät näin kierrätystuotteiden määrää.⁷



Kuva 9. Muovien kiertokulku.²⁸

Mekaanista ja kemiallista kierrätystä varten eri polymeerit tulee lajitella erilleen. Esimerkiksi jo pieni määrä PVC:tä PET-muovien kierrätysprosessissa aiheuttaa muovien haurastumista ja kellertävän värin johtaen lisäkäsittelyihin.²⁹ Fysikaalisessa erottamisessa muovit lajitellaan esimerkiksi tiheyden, pintaenergian, hiukkaskoon tai pinnan karheuden mukaan. Ominaisuuksien tulee kuitenkin erota selkeästi toisistaan, jotta erottaminen on mahdollista. Muita lajittelutapoja ovat esimerkiksi automaattinen lajittelu sekä painovoima ja sähköstaattinen erottaminen, mutta näillä kaikilla on rajoitteensa. Painovoimaerottamisen avulla saadaan esimerkiksi PVC ja PP erotettua toisistaan. Sähköstaattinen erottaminen toimii

monille eri polymeereille, mutta korkeintaan kahden polymeerin seoksissa erotustehokkuuden heikentyessä polymeerilaatujen lisääntyessä. Toinen merkittävä rajoite on samassa polymeerityypissä olevat erilaiset lisäaineet, jotka vaikuttavat materiaalin varauksiin vähentäen erotustehokkuutta.³⁰

Muovien kierrätykselle on asetettu neljä erilaista prosessia ASTM D7209-06 sekä ISO 15270 standardeissa.^{31,32} Ensimmäinen prosesseista on primäärinen kierrätys, jossa polymeeriä käsitellään mekaanisesti lopputuotteen koostuessa kokonaan samasta uudelleen käytettävästä polymeeristä. Toinen kierrätysprosessi on sekundäärinen kierrätys, jossa polymeerejä käsitellään mekaanisesti ja muodostuvien uusien muovituotteiden polymeerejä korvataan kierrätyksestä saaduilla joko osittain tai kokonaan. Prosessi heikentää materiaalin ominaisuuksia, minkä vuoksi uusiin materiaaleihin lisätään muun muassa lisäaineita. Kolmantena kierrätysprosessina on tertiäärinen kierrätys, jossa polymeerit hajotetaan fragmenteiksi, joita voidaan käyttää raaka-aineina erilaisissa prosesseissa. Viimeinen kierrätysprosessi on kvaternäärinen kierrätys, joka sisältää polymeerien polttamisen muun muassa energianlähteenä.³³ Seuraavissa kappaleissa on kerrottu tarkemmin muovien kierrätysprosesseista.

3.1 Mekaaninen kierrättäminen

Alle 5 % valmistetuista muovimateriaaleista kierrätetään mekaanisesti granuloiksi ja jatkokäsitellään niistä edelleen niin kutsutuiksi sekundaarituotteiksi, joidenka markkina-arvo on matalampi kuin alkuperäisellä materiaalilla. Mekaanisen käsittelyn prosessi koostuu materiaalin keräämisestä, lajittelusta, pesusta sekä jauhamisesta tai sulattamisesta.³⁴ Kestomuovit kuumennetaan sulamispisteeseensä, usein 150 °C, jonka jälkeen polymeeri ruiskuvaletaan ja muovataan käyttökohteen mukaisesti.³⁵ Haaroittuneet kertamuovit, jotka eivät kestä kuumennusta, jauhetaan ja käytetään esimerkiksi täyteaineina kertamuoveja valmistettaessa.³⁶

Prosessin osioiden järjestys vaihtelee muovien alkuperästä ja koostumuksesta riippuen. Useita eri muoveja sisältävien seosten käsittelyssä joitakin vaiheita voidaan joutua tekemään useampaan kertaan. Mekaanisessa kierrätyksessä lajittelu tapahtuu usein esimerkiksi jätteiden koon, muodon, tiheyden, värin tai kemiallisen koostumuksen mukaan.³⁴

Mekaanisesti kierrätettyjen muovien ominaisuudet ovat usein heikommät kuin alkuperäisillä muoveilla. Tämä johtuu esimerkiksi kierrätysprosessissa käytettävän lämpötilan tai hapen aiheuttamista hiiliketjujen katkeamisista. Väri on harmaata, eikä muoveista saada kirkkaan valkoista ilman väriaineita. Jätemuovien sisältämien polymeerien huono lajittelu, kontaminaatiot sekä muoveissa käytetyt maalit ja päällysteet aiheuttavat kuitenkin ongelmia käsittelyprosessissa. Liukenemattomat epäpuhtaudet voivat aiheuttaa faasien erottumista heikentäen muovien mekaanisia ominaisuuksia. Suurin ongelma mekaanisessa kierrätyksessä on polymeerien hajoaminen, joka voi johtua joko hiiliketjun irtoamisesta tai haarautumisesta, jotka molemmat ovat seurausta hiili-hiilidoksen katketessa muodostuvasta radikaalista. Hajoamista tapahtuu sekä muovia käytettäessä että kierrätysprosessissa muun muassa lämmön, hapettumisen, valon ja mekaanisen rasituksen vuoksi. Hajoamisen ehkäisemiseksi muoveihin lisätään kierrätysprosessin aikana stabilointiaineita, jotka kuluvat muovituotteita käytettäessä. Muita lisättäviä lisäaineita ovat esimerkiksi lämpöstabilointiaineet, pigmentit sekä täyteaineet. Muovien käytössä tapahtuva hajoaminen eroaa prosessista tuottaessaan hapen ansiosta hapettuneita ryhmiä polymeeriketjuun muuttaen näin lopputuotteen ominaisuuksia.³⁴

PET-muovi on yksi useimmiten mekaanisesti kierrätettävistä muoveista. Sen kierrätysvaiheet ovat kerääminen, lajittelu ja materiaalin käsitteleminen tuotteeksi. Kierrätykseen eniten vaikuttavat tekijät ovat muovin keräysmäärät sekä kerättävän muovin puhtaus. Keräämisen jälkeen PET lajitellaan erilleen muista muoveista joko käsin tai automatisoiduilla järjestelmillä. Eroteltu PET puristetaan paaleiksi, joista valmistetaan uusia tuotteita, useimmiten pulloja ja astioita. Polymeerien hajoamista pyritään vähentämään kasvattamalla polymeerien sulalujuutta ja helpottamalla siten jatkokäsittelyä. Tämä voidaan tehdä kahdella eri tavalla; kiinteän tilan jälkikondensaatiolla tai ketjujen jatkeiden lisäämisellä. Ensimmäisessä PET kuumennetaan vakuuissa lasisiirtymälämpötilan ja sulamispisteen välille, jolloin amorfisessa faasissa lämpötila-alueella 200 – 240°C ketjujen terminaaliryhmien välillä tapahtuu kondensaatioreaktioita. Toisessa tavassa alhaisen moolimassan omaavat yhdisteet, jotka sisältävät erilaisia funktionaalisia ryhmiä, reagoivat PET:in hiiliketjun päässä olevan hydroksyyliiryhmän kanssa silloittaen polymeeriketjut. Näin ketjuja saadaan pidennettyä tai haarautettua ja molekyyliä kasvatettua.³⁴

3.2 Kemiallinen kierrättäminen

Jätemuovia käsitellään kemiallisesti raaka-aineiksi, joita käytetään muovien valmistamisessa. Näillä muoveilla on samat ominaisuudet kuin neitsytmuoveilla, mutta kemiallisen käsittelyn myötä muovin valmistamiseen ei tarvita uusia monomeereja muista lähteistä. Kierrätetyt muovit ovat kuitenkin kalliimpia raaka-ainekustannusten, investointien ja toiminnan laajuuden vuoksi. Kemiallinen käsittely sopii hyvin heterogeenisille ja epäpuhtaille jätemuoveille.³⁴ Sitä ei kuitenkaan voida hyödyntää esimerkiksi polyeteenin, polypropeenin tai PVC:n kierrättämisessä monomeereikseen.³⁵

Jätemuoveja käsitellään kemiallisesti kahdella eri tapaa. Ensimmäisessä käsittelytavassa jätemuovi depolymeroidaan monomeereiksi tai lyhyiksi monomeeriketjuiksi, oligomeereiksi, joita käytetään uuden polymeerin valmistuksessa. Esimerkiksi PTFE ja PS saadaan hyvällä saantoprosentilla termisesti depolymeroitua monomeereiksi ja oligomeereiksi, termisen hajoamisen tapahtuessa ainoastaan molekyyliketjun loppupäässä. Useimmat polyolefiinit hajoavat termisesti erilaisiksi olefiineiksi, diolefiineiksi tai parafiinifragmenteiksi.⁷ Toisessa käsittelytavassa jätemuovi depolymeroidaan lähtömateriaaleikseen, joita polymeroimalla saadaan valmistettua muovia, joka vastaa alkuperäisiä muoveja. Pilkkomisen jälkeen monomeerit saadaan erotettua muovijätteen sisältämistä epäpuhtauksista, kuten musteesta sekä lisäaineista.³⁷

PET-muovi käsitellään pääasiassa mekaanisesti, mutta sille on kehitetty myös useita kemiallisia käsittelyjä. Yksi tapa on jätemuovien depolymerointi etyleeniglygolin kanssa. Syntyvä bis(hydroksietyyli)tereftalaatti (BHET) voidaan käsitellä polymeereiksi kahdella eri prosessilla. Ensimmäisessä BHET jalostetaan muuttamalla sen väriä ja ominaisuuksia, jonka jälkeen muodostetaan polymeereja nestepolymeroinnin ja kiinteän polymeroinnin avulla. Toisessa prosessissa BHET:lle ja metanolille tehdään esterinvaihto ja lisätään vettä DMT:n erotusta varten, jolloin saadaan muodostettua tereftaalihappoa (TPA). TPA:n ja etyleeniglygolin polymerointien kautta saadaan muodostettua uudelleen PET-polymeereja.⁷

PET-muovien depolymerointi voidaan suorittaa usealla eri menetelmällä, metanolyysillä, glykolyysillä, hydrolyysillä, ammonolyysillä, aminolyysillä tai hydrolyysillä. Esimerkiksi glykolyysi on monipuolinen kierrätysmenetelmä, jossa PET transesteröidään ylimäärällä glykolia. Monomeerien muodostumisen lisäksi saadaan muodostettua polyoleja, joita voidaan hyödyntää esimerkiksi polyestereiden, epoksihartsiin ja polyestereiden valmistamisessa. Glykolyysissä glykoli diffundoituu polymeeriin aiheuttaen polymeerin paisumisen. Näin glykoli pääsee reagoimaan polymeerin esterisidoksen kanssa hajottaen PET:in pienemmiksi

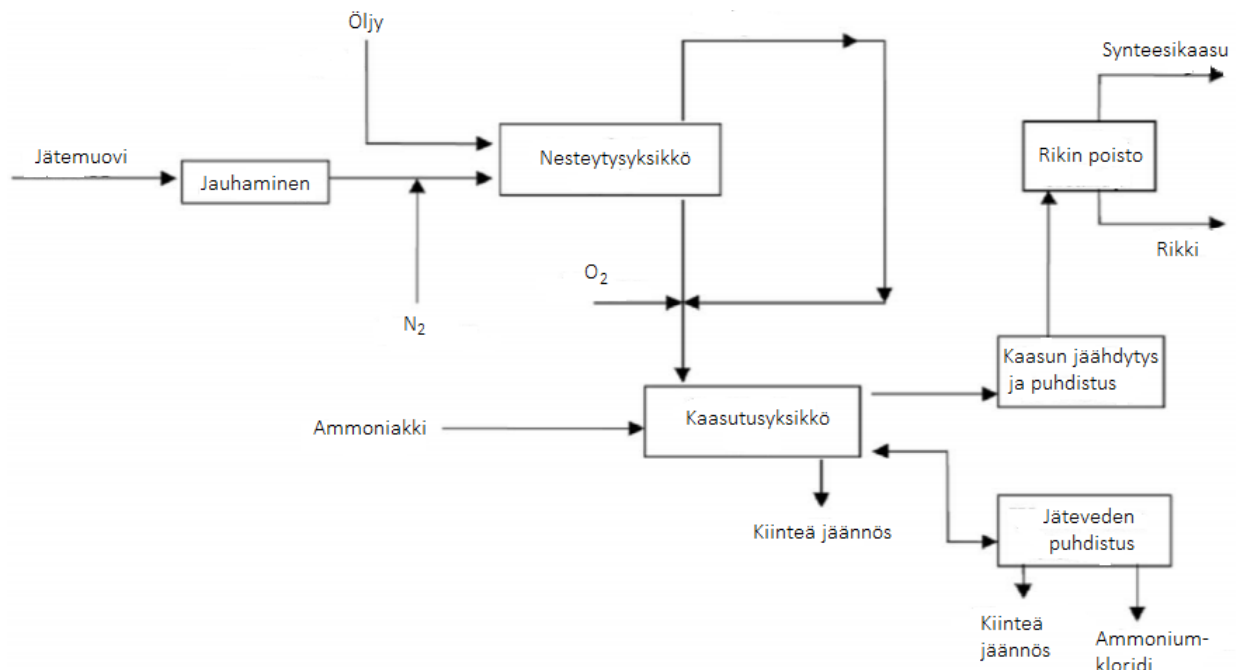
fraktioiksi. Lämpötilan, katalyytin ja reaktioajan on tutkittu olevan tärkeitä parametrejä tehokkaassa polymeroinnissa.³⁴

3.3 Kierrättäminen raaka-aineeksi

3.3.1 Kaasutus

Kaasutuksessa kiinteästä aineesta muodostetaan synteetikaasua, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi petrokemiassa. Prosessi vaatii hapettavan aineen, joka on useimmiten höyryn ja puhtaan hapen seos. Syntyvä synteetikaasu sisältää pääasiassa hiilimonoksidia (CO) ja vetykaasua (H₂), mutta epäpuhtauksina siinä voi olla esimerkiksi ammoniakia (NH₃), rikkivetyä (H₂S) ja NO_x-kaasuja. Synteetikaasun lisäksi prosessissa syntyy muun muassa metanolia, jota voidaan käyttää useiden eri kemikaalien valmistuksessa. Rajoitteena kaasutuksessa on muodostuvan kloorin määrä, mikä rajoittaa jätemuovien sisältämän PVC:n pitoisuuden 10 %:iin.²⁸

Texaco-prosessi on yksi yleisimmistä jätemuovien kaasutusprosesseista. Kaasutus perustuu kaksivaiheiseen menetelmään (kuva 10), jossa ensimmäisenä jätemuovit depolymeroidaan nesteyttämällä matalassa lämpötilassa. Depolymeroinnin seurauksena muodostuu raskasöljyjä sekä kondensoituva kaasufraktio. Raskasöljyn partikkelit erotetaan suodattamalla ja öljy sekä kaasufraktio syötetään kaasutuslaitteeseen yhdessä mahdollisten PVC:stä muodostuneiden kloorikaasujen kanssa. Tämän jälkeen kaasutuslaitteeseen syötetään höyryä sekä happea ja lämpötila nostetaan 1200 – 1500 °C asteeseen. Muodostuvaa synteetikaasua pestään ammoniakilla, jolloin mahdollinen kloori saadaan erotettua ammoniumkloridiksi (NH₄Cl). Tämän lisäksi useilla synteetikaasun pesuilla HCl, HF ja rikki saadaan erotettua tuotteesta.³⁴

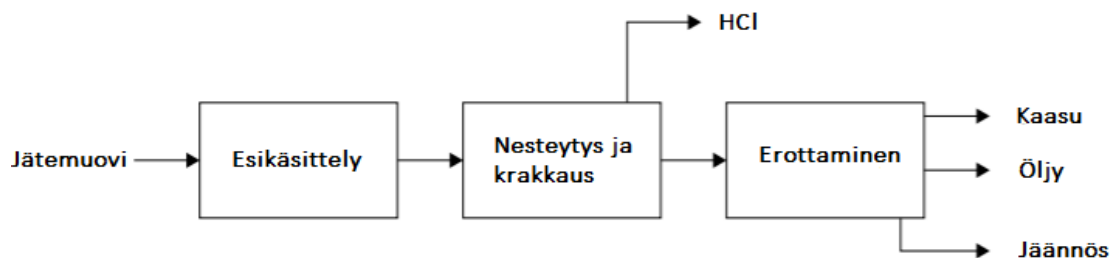


Kuva 10. Texaco-prosessin kaaviokuva.³⁸

3.3.2 BASF-prosessi

BASF-prosessi kehitettiin Saksassa jo 1990-luvulla jätemuovien kierrättämistä varten (kuva 11). Prosessi vaatii muovien esikäsitteilyä ja kuten muissakin kierrätysprosesseissa PVC:n sisältämä kloori on suurimpia ja yksi haitallisimmista epäpuhtauksista minkä vuoksi PVC:n osuus muovijätteessä ei saa olla yli 5 %. Prosessin ensimmäisessä vaiheessa kaikki muovijäte sulatetaan ja dehalogenoidaan, jolloin saadaan muodostettua kaksi fraktiota; nesteytetyt muovit ja kaasufraktio. Nestemäinen muovimateriaali lämmitetään yli 400 °C, jolloin polymeerit pilkkoutuvat eripituisiksi ketjuiksi muodostaen noin 30 % kaasuja ja 70% öljyjä. Fraktiot erotetaan toisistaan tislamalla ja muodostuneet teollisuusbensiinit krakataan, jolloin saadaan muodostettua eteenin ja propeenin kaltaisia monomeereja kierrätysmuovin valmistamista varten.²⁸

Kaasufraktiota voidaan hyödyntää syöttöaineena krakkausyksikössä. Suurin osa kloorista kerätään talteen vetykloridina, jota voidaan hyödyntää muissa prosesseissa. Pieni määrä klooria päätyy vesiliukoiseen effluenttiin natriumkloridina tai kalsiumkloridina. Noin 5 % alkuperäisestä materiaalista muodostaa mineraalifraktion sisältäen pääasiassa jätemuovien epäorgaanisia lisäaineita.²⁸



Kuva 11. BASF-prosessin kaaviokuva.³⁹

3.3.3 Pyrolyysi

Kontaminoituneita ja usean eri polymeerin sisältäviä heterogeenisiä jätemuoveja voidaan kierrättää pyrolyysin avulla. Siinä polymeerien hiiliketju hajotetaan hapettomassa reaktorissa, korkean lämpötilan ja 1-2 atm:n paineen avulla kevyemmiksi hiilivetyfraktioiksi. Hajoaminen voi olla depolymeroitumista tai epäsäännöllistä hiiliketjun hajoamista. Pyrolyysin avulla jätemuoveista saadaan kolme eri lopputuotetta: kaasua, öljyä ja hiiltä, joita voidaan käyttää edelleen raaka-aineena.³⁴ E.A. Williams ja P.T. Williams ovat tutkineet muovijätteen pyrolyysiä leijupetireaktorissa. Tutkimuksen mukaan muodostuvan öljyn sisältämien aromaattisten yhdisteiden määrä lisääntyi pyrolyysilämpötilan kasvaessa.¹² Saatavien reaktiotuotteiden saanto kasvaa lämpötilan ja ajan kasvaessa, mutta samalla myös epäedulliset reaktiot sekä hiiliketjujen katkeamiset lisääntyvät tuottaen lyhyempiketjuisia hiilivetyjä.⁴⁰ Korkeilla lämpötiloilla kiinteän vahan ja öljyn muodostuminen vähenee kaasun muodostumisen lisääntyessä molekyylien hajotessa ja muodostaessa pienempiä orgaanisia molekyyliä. Kaasujen muodostumista edesauttavat myös korkean lämpötilan vaikutus kaksivaiheisten reaktioiden määrän kasvuun. Scott *et al.* tutkivat kiinteän reaktiotuotteen olevan päätuote alle 700 °C lämpötilassa, sitä korkeammassa sen ollessa kaasu.⁴¹ Alle 500 °C pyrolyysilämpötilassa kaasujen pääkomponentti on propaani, mutta lämpötilan noustessa päätuote vaihtuu etaaniksi. Korkeilla lämpötiloilla jopa 80 % muovijätteestä saadaan muutettua kaasuksi.²⁶

Yksi pyrolyysin haasteista on syntyvät monimutkaiset reaktiot, erityisesti jätemuoveja prosessoitaessa. Eri polymeerit hajoavat erilaisiin fragmentteihin, minkä vuoksi saatava tuote on heterogeenistä ja vaatii yhdisteiden erottelua toisistaan. Erityisesti PP ja PE omaavat taipumuksen pilkkoutua epäsäännöllisesti pyrolyysissä, johtaen monia muita muoveja alhaisempiin monomeerisaantoihin sekä lisääntyneeseen jatkoprosessoinnin tarpeeseen. Polymeerien lisäksi pienetkin epäpuhtaudet aiheuttavat muutoksia syntyviin tuotteisiin.³⁴ Toinen jätemuovien pyrolyysissä ilmenevistä suurista haasteista on jätteen sisältämä PVC. PVC:n sisältämä kloori aiheuttaa polymeereistä muodostuvien fragmenttien molekyylipainojen suurta vaihtelua sekä hallitsemattomia klooriyhdisteitä. Tämän lisäksi se asettaa rajoitteita pyrolyysilaitteiston materiaaleille sekä esimerkiksi tuotteena syntyvän öljyn käytössä polttoaineena.⁴² Jättemuovin sisältämän PVC:n hajoamisesta muodostuvan HCl:n määrä vähenee pyrolyysilämpötilan kasvaessa. Syynä tähän on korkeampi radikaalipitoisuus, radikaalien reagoiessa vetykloridin kanssa muodostaen muita yhdisteitä.¹² Tämän lisäksi HCl:n määrää voidaan vähentää kaksiosaisella pyrolyysillä jopa 98 paino-%. Ensimmäisessä pyrolyysissä lämpötila pidetään matalana noin 300 °C asteessa, jolloin PVC hajoaa muiden muovien sulaessa. Jäljelle jäävä kloori voidaan neutraloida esimerkiksi kalsiumkarbonaatilla (CaCO₃) tai ammoniakilla (NH₃), jonka jälkeen muille muoveille voidaan suorittaa pyrolyysi korkeammassa lämpötilassa.³⁴

Yleisin muovien pyrolyysissä käytetty reaktori on leijupetireaktori. Siinä kloorin erottaminen muovijätteestä tapahtuu esikäsitelyssä, jonka jälkeen sula muovivirta johdetaan reaktoriin. Reaktorissa voidaan käyttää kaasuna typpeä, höyryä tai kierrätettyjä kaasuja. Höyry on näistä tehokkain, kierrätettyjen kaasujen edesauttaessa sekundääristen reaktioiden syntymistä ja typen tuotteiden erotuskyvyn ollessa alhainen. Reaktorissa muodostuvat kaasut viilennetään mahdollisimman nopeasti mahdollisten sekundääristen reaktioiden estämiseksi.³⁴

Pyrolyysi toimii parhaiten PET- ja PS-muoveille.⁴³ Polystyreeniä sisältävän jättemuovin tuotteet sisältävät kuitenkin suuren määrän aromaattisia yhdisteitä styreenimonomeerin rakenteesta johtuen. Muodostuvat hiilivedyt saadaan erotettua toisistaan tyhjiöislauksen avulla. Suuren olefiinipitoisuuden ansiosta jatkokäsittelyllä tuote vedyllä tai hydroisomeroinnilla, hiilivedyistä saadaan muodostettua korkealaatuista ja korkean setaaniluvun omaavaa dieseliä, joka on rikki- ja metallivapaata. Muodostuvia kaasuja voidaan käyttää polttoaineen valmistuksen lisäksi erilaisina kemianteollisuuden raaka-aineina. Esimerkiksi eteeniä käytetään muun muassa polyeteenin, styreenin ja etanolin valmistuskomponenttina. Propeenina puolestaan käytetään esimerkiksi asetonin ja polypropeenin valmistuksessa sekä polyuretaanivaahdon valmistuksen välituotteena.⁴⁰

3.3.4 Katalyyttinen krakkaus

Kuten pyrolyysissä katalyyttisessä krakkauksessa pyritään hajottamaan jätemuovien hiilivetyketjuja lyhyemmiksi. Sen hyvät ominaisuudet ovat katalyyttien vaikutus syntyvien hiilivetyjen saantoprosentteihin sekä kemiallisiin ominaisuuksiin. Katalyytit toimivat selektiivisesti tuottaen hiilivetyjä pienemmällä molekyyli-massavaihtelulla kuin pyrolyysi. Tämän lisäksi siinä voidaan käyttää miedompia reaktio-olosuhteita, säästää energiaa sekä tuottaa reaktio-olosuhteita säätelemällä haluttuja hiilivetyjä. Esimerkiksi happokatalyytin avulla saadaan tuotettua enemmän kevyitä hiilivetyjä.³⁵

Katalyyttinen hajotus voidaan tehdä joko neste- tai kaasufaasissa. Nestefaasissa katalyytti on suorassa kosketuksessa sulan polymeerin kanssa tehostaen oligomeerien hajoamista. Kaasufaasissa hajotuksen aikana syntyneet kaasut ohjataan kosketuksiin katalyytin kanssa.³⁴ Katalyyttien käyttö aiheuttaa kuitenkin ongelmia jatkuvassa syötössä nestepetien ylläpidolle, parametrien muuttuessa jätteiden kemiallisten ominaisuuksien mukaan. Muita ongelmia ovat esimerkiksi monimutkaiset kemialliset reaktiot, katalyyttien nopea deaktivoituminen muovien sisältämien kloorin, typen sekä muiden epäorgaanisten aineiden vaikutuksesta sekä deaktivoitujen katalyyttien erottaminen jäännöksestä.³⁴ Jälkimmäistä ongelmaa voidaan vähentää käyttämällä leijupetireaktoreita, mutta niiden käyttökustannukset ovat korkeat.⁴⁰

Miskolczi *et al.* ovat tutkineet jätemuovien hajottamista esilämmittämällä jätemuovi 250 – 280 °C lämpötilaan, sulattamalla se tämän jälkeen reaktorissa ja krakkaamalla kevyiksi fragmenteiksi. Jätemuovin koostumus vaikuttaa prosessiin sekä muodostuvien tuotteiden saantoon muovien erilaisten lämpöstabiilisuuksien vuoksi. Jätemuovit, jotka sisältävät useampia eri polymeerejä, tuottavat eniten haihtuvia tuotteita ja vähiten raskaöljyä.⁴⁰ Tämän uskotaan johtuvan polymeerien eri aktivoitumisenergioista, jolloin alhaisimman aktivoitumisenergian omaava muovi, esimerkiksi PVC, tuottaa radikaalifragmentteja, jotka edesauttavat muiden polymeerien krakkautumista. PVC:n klooriradikaalit edistävät erityisesti polyolefiinien hajoamista alhaisissa lämpötiloissa. Sekä PVC:tä että PS:ää sisältävissä seoksissa radikaalinsiirtoreaktiot vaikuttavat vähemmän polymeerien stabiilisuuteen kuin PP:tä ja PS:ää sisältävissä seoksissa.^{44,45}

3.3.5 Vetykrakkaus

Vetykrakkauksessa reaktorissa käytetään vetykaasua apuna lyhytketjuisten hiilivetyjen muodostumisessa. Prosessissa käytetään korkeaa vetypainetta, 70 atm:ää, lämpötilan ollessa noin 400 °C. Esikäsitellynä epäorgaanisia aineita sisältävät muovit pyrolysoidaan ja suodatetaan alhaisessa lämpötilassa. Tämän jälkeen puhdistetut muovit krakataan esimerkiksi Ni/S – tai NiMO/S -katalyyttien avulla. Vetykaasun avulla saadaan lisättyä alkaanien määrää ja puolestaan vähennettyä aromaattisia yhdisteitä tuotteissa. Näiden lisäksi myrkyllisiä yhdisteitä, kuten dioksiineja, ei pääse muodostumaan. Vetykrakkauksessa muodostuneista tuotteista voidaan valmistaa korkealaatuista teollisuusbensiniä. Huonona puolena prosessissa voidaan pitää vetykaasun sekä laitteiston ja sen ylläpidon tuomia korkeita käyttökustannuksia.³⁴

3.4 Polttaminen masuunissa

Lajittelematonta muovijätettä voidaan käyttää terästuotannossa pelkistävänä aineena valmistettaessa rautamalmista (Fe_2O_3) metallista rautaa. Menetelmä on halvimpia muovijätettä hyödyntäviä prosesseja. Ennen muovijätteen syöttämistä masuuniin siitä tulee poistaa kuidut sekä metallipartikkelit seulan avulla. Tämän jälkeen muovi annostellaan masuuniin pneumaattisen prosessin avulla. Käytettäessä jätemuovia pelkistävänä aineena koksen tai raskasöljyn tilalla pystytään vähentämään masuuniin joutuvan rikin määrää. Ongelmana lajittelemattomassa jätemuovissa on kuitenkin sen mahdollisesti sisältämä PVC, jonka vuoksi klooripitoisuus tulee olla alle 3 % korroosion ehkäisemiseksi.²⁸ PVC voidaan erottaa muovijätteestä ennen masuunia käsittelemällä jäte termisesti 350 °C lämpötilassa hapen läsnä ollessa ja erottamalla muodostuva vetykloridi.⁷

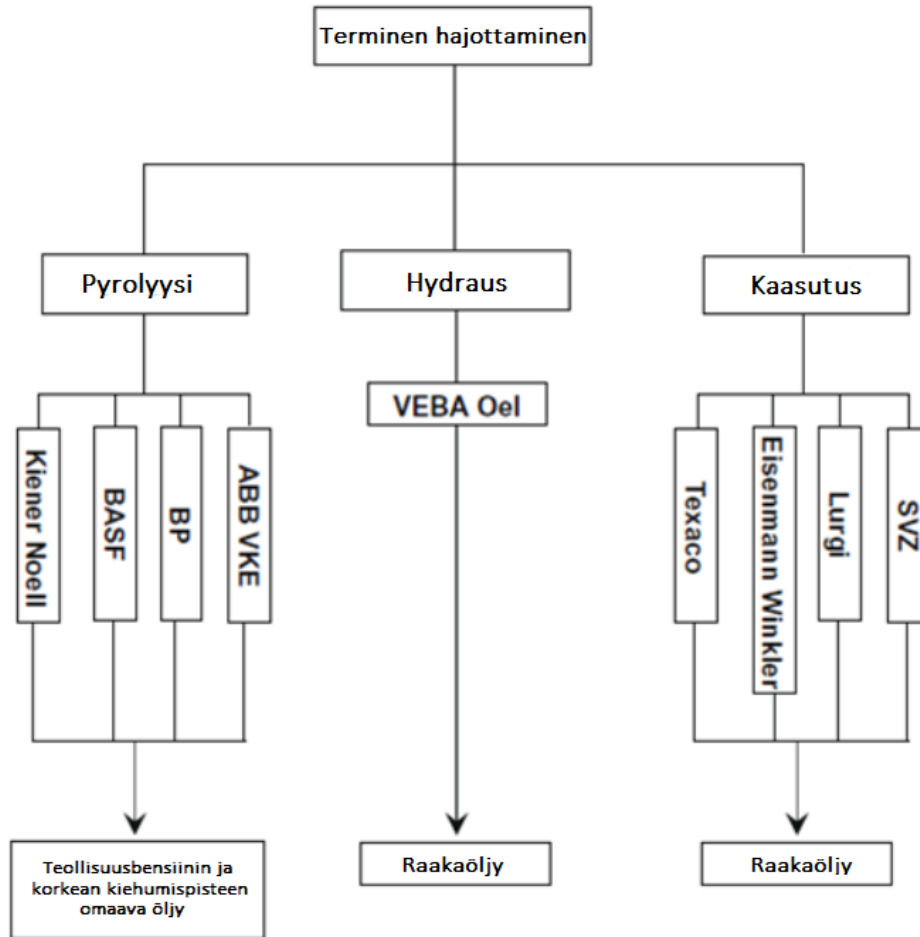
Muovisekoitteita poltetaan myös koksivuunissa kivihiilen kanssa. Ennen polttoa muovijätteestä erotellaan epäpuhtaudet ja PVC. Poltossa syntyy kolmea eri tuotetta; 40 % hiilivetyöljyä, 20 % koksia ja 40 % kaasuja. Hiilivetyöljystä valmistetaan kemiallisesti raaka-aineita muoveille, koksia käytetään masuunissa ja kaasuja sähköntuotannossa.⁷

4. Polttoaineen valmistus muovista

Jätemuoveista valmistetun polttoaineen avulla voidaan vähentää sekä kasvihuonekaasuja että raskasmetallien osuutta polttoaineissa. Lisäksi jatkuvasti lisääntyvä muovijäte saadaan hyödynnettyä. Muovijätteestä valmistettavan polttoaineen ominaisuudet vastaavat öljypohjaisia polttoaineita, kuten dieseliä ja kerosiinia, ja se soveltuu suoraa ajoneuvoihin ilman lisäkäsittelyä. Polttoaineiden energiasisällöt ja hiilidioksidipäästöt ovat samantasoiset, mutta muovijätteestä valmistetun polttoaineen tuotannossa sekä raaka-aineiden kuljetuksessa syntyvät CO₂-päästöt ovat alhaisemmat.⁴⁶

Jätemuovit voidaan muuntaa polttoöljyksi termisen hajottamisen (kuva 12) tai pyrolyysin avulla, joissa useimmiten käytetyt muovilaadut ovat LDPE, HDPE, PP ja PS.⁴⁷ Scott *et al.* tutkivat muovijätteiden muuntamista polttoaineeksi polymeerien termisen depolymerisaation ja sen jälkeisen katalysoinnin avulla. Näin saadaan muodostettua 3-5 hiilen pituisia hiilivetyketjuja, joiden kiehumispisteet ovat alle 525 °C.⁴⁶ Muodostuva öljy koostuu pääosin parafiineista, isoparafiineista, olefiineista, naftaliineista sekä aromaattisista yhdisteistä.⁴⁷ Prosessi suoritettiin pienissä erissä zeoliittikatalyytin avulla normaali-ilmanpaineessa 350-450°C lämpötilassa. Reaktorissa muodostuva kaasu poistettiin välittömästi reaktorista. Koostumukseltaan kaasu sisälsi pääosin alkeeneita, pääkomponentteina propeeni ja buteeni.⁴⁶

Tutkimukset ovat osoittaneet termisen hajotuksen onnistuvan parhaiten vahvalla happokatalyytillä yli 400°C lämpötilassa, tämän mahdollistaessa krakkauksen alhaisissa lämpötiloissa ja vähentäen näin kaksin muodostumista. Hajotukseen vaikuttavat reaktiolämpötila, muovi/katalyytti -suhde sekä reaktioaika. Suuri määrä katalyyttiä muodostaa korkeammin substituotuneita aromaatteja. Liuotinpesulla kierrätetty katalyytti tuottaa enemmän kaasua, neljäsosan vähemmän nestemäisiä tuotteita ja hieman enemmän raskasöljyä. Nestemäiset sivutuotteet koostuvat pääosin ksyleenistä ja toluenista. LDPE-, HDPE-, PP- ja PS-jätemuoviseos tuottaa Scottin *et al.* tutkimusten mukaan yksittäisten muovilaatujen (LDPE tai PP) pyrolyyseihiin verrattuna enemmän raskasöljyä ilman kaksin muodostumista. Syynä tähän saattaa olla HDPE:n heikompi depolymeroituminen. Lyhyet reaktioajat korkeissa lämpötiloissa, yli 380 °C, tuottavat eniten nestemäisiä tuotteita. Näin saatavaa polttoainetta on kuitenkin jatkokäsiteltävä korkealaatuisen polttoaineen saamiseksi.⁴⁶



Kuva 12. Muovista valmistettavan polttoaineen valmistusprosessit termisellä hajottamisella.³⁸

Polymeerit, joiden rakenneketjujen päistä irtoaa monomeereja termisessä hajotuksessa, depolymeroituvat parhaiten. Tällainen polymeeri on muun muassa PS. Polyeteeni puolestaan hajoaa nopeasti eri kokoisiksi fragmenteiksi, jolloin hajoaminen ei ole homogeenista ja monomeerien saanto on heikkoa. PVC:n kohdalla voidaan hyödyntää kaksiosaista pyrolyysiä, jonka ensimmäisessä vaiheessa polymeeri deklorataan ja hajotetaan sen jälkeen termisesti nesteeksi. Tämä johtuu siitä, että PVC tuottaa suolahappoa 300-350 °C lämpötilassa, mutta pääpolymeeriketju hajoaa vasta 450-500 °C lämpötilassa.⁴⁶ Suurimmat ongelmat polttoaineiden valmistamisessa muoveista muodostaa suolahappo. Tämä vaikuttaa sekä nesteytykseen että pyrolyysiin klooraamalla sekä päätuotteen, eli pyrolyysiöljyn, että hiilipitoisen jäännöksen. Yleisesti käytetyn spesifikaation mukaan polttoaine saa sisältää korkeintaan 10 ppm:ää klooria.

Kloorin poistamista on tutkittu muun muassa rautapitoisen katalyytin sekä kalkin avulla.⁷ Muodostuva HCl voidaan neutraloida lisäämällä kalsiumoksidia, CaO, mutta tutkimukset ovat osoittaneet polttoaineeseen jäävän silti liian suuria määriä klooria.⁴⁶

Japanissa polttoainetta on valmistettu muoveista pyrolyyttisen reformoinnin avulla. Siinä muovit pyrolysoidaan korkeassa lämpötilassa, jolloin niistä muodostuu pyrolyysikaasuja. Antamalla kaasujen kondensoitua öljyksi, muodostuu öljy, joka sisältää sekaisin kevyt- ja raskasöljyjä, minkä vuoksi se ei sovellu polttoaineeksi. Tästä syystä pyrolyysikaasut ohjataan reformointikatalyytin läpi, jolloin molekyylit pilkkoutuvat ja voidaan muodostaa parempilaatuisia kevyitä öljyjä. Reformointikatalyytin jälkeen pyrolyysikaasu huuhdellaan raskasöljyjen talteen ottamiseksi ja jäljelle jäävät kevyet kaasufragmentit jäädytetään vedellä öljyksi.⁴⁸

Muovien pyrolyysissä muodostuu useita tuotteita, joita voidaan hyödyntää polttoaineiden valmistuksessa. Raskaita pyrolyysiöljyjä voidaan käyttää lämmön- ja sähköntuotantoon sekä polttoaineiden raaka-aineena. Hiilimustaa voidaan käyttää polttoaineena prosesseissa käytettävissä kattiloissa ja uuneissa. Pyrolyysissä muodostuvia muita kaasuja käytetään muovien sulattamisessa, sekä lämmön- ja sähköntuotannossa.⁷ Pyrolyysin lisäksi muovijätteestä voidaan valmistaa polttoainetta katalyyttisen nesteytyksen avulla. Prosessissa vesi muunnetaan katalyyttisesti vedyksi, joka parantaa hydrogenaation avulla alhaisen molekyylipainon omaavien hiilivetyjen saantoa.³⁶

5. Alkuaineiden analysointi muoveista

Muovit sisältävät useita eri metalleja, joista suurin osa on peräisin lisäaineista ja polymerisaatiossa käytetyistä katalyyteistä. Lisäaineiden koostumukset vaihtelevat niiden käyttötarkoituksen sekä ominaisuuksien mukaan, minkä vuoksi muovien sisältämät alkuaineet sekä niiden pitoisuudet vaihtelevat. Lisäaineita on useita erilaisia, kuten väriaineet, pehmentimet sekä täyteaineet, joista monet ovat erittäin reaktiivisia. Esimerkiksi antioksidantit ovat epästabiileja ja muodostavat monimutkaisia hajoamistuotteita. Tämän lisäksi lisäaineet ovat sitoutuneena polymeerimatriiseihin, jotka ovat huonosti liukenevia. Nämä rajoittavat muovien alkuaineanalytiikan menetelmiä ja luovat vaatimuksia näytteiden esikäsittelylle. Yleisimpiä lisäaineiden sisältämiä alkuaineita ovat titaani, rauta, magnesium ja fosfori. Katalyyteistä muoveihin jää muun muassa sinkki-, alumiini- ja titaanijäämiä.⁴⁹

Muovinäytteiden sisältämiä lisäaineita tutkitaan joko suoraan tai erottamalla ne polymeeristä. Tärkeintä lisäaineiden erottamisessa polymeeristä on saada talteen mahdollisimman suuri pitoisuus lisäainetta ja vähän polymeeriä. Liuosmuodossa olevat näytteet tulisi analysoida mahdollisimman pian kontaminaatioiden ja yhdisteiden haihtumisen vuoksi. Säilytettävät näytteet tulisi säilyttää jäädytettynä typpikaasussa, valolta, lämmöltä ja hapelta suojattuna. Polyeteenin kaikkien polymeerityyppien huono liukoisuus vaikeuttaa lisäaineiden analysoimista. Tolueneeni- ja etanoliliukoiset lisäaineet saadaan refluksoitua kiehuvaassa tolueenissa, jonka jälkeen suuren molekyylipainon omaava fraktio saostetaan etanolilla. Spell ja Eddy ovat tutkineet lisäaineiden liukenemisen olevan suoraan verrannollinen polymeerin tiheyteen ja partikkelikokoon.⁴⁹

Biohajotettavien muovien sisältämille haitallisille alkuaineille on asetettu maksimipitoisuusalueet (taulukko 2) Suomen standardisoimisliiton asettamissa standardeissa. Erityisesti raskasmetalleista koostuvia lisäaineita on pyritty korvaamaan muilla yhdisteillä.⁵⁰

Taulukko 2. Biohajoavien muovien haitallisten alkuaineiden maksimipitoisuudet⁵⁰

Alkuaine	Pitoisuus (mg/kg kuiva-aineessa)
Zn	150
Cu	50
Ni	25
Cd	0,5
Pb	50
Hg	0,5
Cr	50
Mo	1
Se	0,75
As	5
F	100

Muovien sisältämiä alkuaineita voidaan analysoida esimerkiksi ICP-OES, ICP-MS sekä XRF-tekniikoilla menetelmille soveltuvien esikäsittelyjen avulla. XRF-tekniikalle on standardoitu menetelmä ASTM F 2617-08, joka sisältää myrkyllisten aineiden, kuten lyijyn, kadmiumin ja elohopean, analysoimisen muoveista.⁵¹

6. Mikroaaltohajotus

Mikroaallot ovat elektromagneettisia aaltoja taajuudelta 300 - 300 000 MHz. Niiden energia ei kuitenkaan riitä ionisoimaan molekyyliä tai atomeja. Näytteiden hajotuksissa on käytetty muun muassa märkäpolttoa, kuivatuhkausta sekä erilaisia fuusiotekniikoita. Tänä päivänä mikroaaltohajotukset ovat kuitenkin yleisiä analytiikassa muun muassa niiden lyhyemmän hajotusajan, pienempien reagenssimäärien sekä kontaminaatioiden vähyyden vuoksi.^{52, 53}

Mikroaaltohajotuksen tarkoitus on hajottaa näytteet, kuten muovit, maaperän ainekset, rasvat sekä fossiiliset näytteet, alkuaineanalyysia varten. Mikroaallot lämmittävät vain hajotusputkessa olevaa nestefaasia, jolloin putken seinämät ovat nestepinnan yläpuolella viileämmät ja saavat näin aikaan höyrystyvien yhdisteiden tiivistymisen.⁵⁴ Tämän seurauksena arvioitu muodostuva paine on todellisuudessa pienempi, mikä mahdollistaa mikroaaltohajotuksessa käytettävät korkeat lämpötilat sekä nopeat hajotukset suhteellisen matalassa paineessa. Keskimäärin mikroaaltohajotukset kestävät 20-40 minuuttia ja voivat saavuttaa jopa 310°C lämpötilan. Aika kuitenkin vaihtelee näyttematriisin reaktiivisuuden mukaan. Esimerkiksi rasvat ovat erittäin reaktiivisia, tuottaen paljon lämpöä ja painetta, minkä vuoksi niiden hajotusaika on huomattavasti pidempi kuin esimerkiksi maaperä- tai vesinäytteillä. Mikroaallot kuumentavat näytettä sekä happoja molekulaaristen vuorovaikutusten avulla, tehostaen näytteiden hapettumista ja mahdollistaen näin molekyylien hajoamisen.⁵⁴ Korkeataajuiset mikroaallot siirtävät energiaa tasaisesti koko liuokseen, tehden hajotuksen lämpötilan noususta homogeenisen koko näytteelle. Käytännössä näytteen ulkopinta kuitenkin luovuttaa lämpöä ympäristöön, jolloin näytteen sisäosan lämpötila on korkeampi, toisin kuin esimerkiksi öljyhauteissa lämmitettäessä.⁵⁵

Liuottimet ja reagenssit voivat absorboida mikroaaltoenergiaa eri tavoilla; elektronisella polarisaatiolla, dipolaarisella polarisaatiolla, ionisella polarisaatiolla sekä rajapinnan polarisaatiolla. Elektroninen polarisaatio syntyy, kun elektronit siirtyvät sähkökentän vaikutuksesta positiivisiin ytimiinsä nähden, synnyttäen dipolimomentin. Elektronien pieni inertia aikaansaa elektronien siirtymisen sähkökentän vaikutuksesta. Dipolaarinen polarisaatio tuottaa lämpöä polaarilla molekyyliellä, kuten vedellä. Molekyylit järjestäytyvät synnyttävän sähkökentän suuntaisesti ja muunneltaessa sähkökenttää korkealla taajuudella kentän suunnan ja syntyneiden dipolien välille muodostuu vaihe-ero. Tämä saa aikaan törmäyksiä ja kitkaa molekyylien välillä, joka johtaa dielektriseen lämpenemiseen.⁵⁵

Ioninen polarisaatio muodostuu sähkökentän liuoksen ioneille aikaansaamasta sähkömagneettisesta siirtymisestä.⁵⁴ Liuoksessa olevien molekyylien ja atomien keskenäiset törmäilyt sähkökenttää muunneltaessa luovat sähkövirralle sisäistä vastusta, joka saa aikaan liuoksen lämpenemisen. Ionisella johtumisella on dipolaarista polarisaatiota suurempi lämmöntuotantokapasiteetti.⁵⁶ Ionisessa polarisaatioissa positiiviset ja negatiiviset ionit siirtyvät, muuttaen tasapainotilan hilarakennetta.⁵⁵

Rajapinnan polarisaatiota ilmenee, kun vapaat varaukset kerääntyvät materiaalin sisällä oleville rajapinnoille, kuten eri faasien välille. Varaukselliset ionit liikkuvat sähkökentän vaikutuksesta vähemmän varauksellisille alueille.⁵⁵ Rajapinnan polarisaatioissa tärkeintä on valita johtava materiaali, joka on hajaantunut johtamattomaan väliaineeseen. Tällainen on esimerkiksi metallihiukkasten dispersio rikkiin.⁵⁶

Mikroaaltosäteilyllä on useita kemiallisia reaktioita edesauttavia vaikutuksia, kuten kilpailukykyisten reaktioiden ennaltaehkäisy, lyhyemmät reaktioajat sekä parempi toistettavuus. Kuitenkin verrattuna perinteisiin lämmittämistapoihin, mikroaalloilla voidaan ylikuumentaa liuottimia, kuumennus saattaa tapahtua selektiivisesti vain tietyille reagensseille ja kuumien pisteiden (*hot spot*) muodostuminen on mahdollista, mikäli liuottimet eivät peitä kiinteää näytettä kokonaan.⁵⁴

Tyypillinen reagenssiyhdistelmä hajotuksissa on typpihappo ja ionivaihdettu vesi. Näiden lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi suolahappoa, rikkihappoa, vetyperoksidia sekä fluorivetyhappoa. Typpihappo (HNO_3) on vahva hapetin, jonka hapettava vaikutus riippuu paljon reaktiolämpötilasta. Typpihapon ja veden atseotrooppisen seoksen kiehumispiste on 121 °C, joten sitä suositellaan käytettäväksi suljetuissa reaktoreissa parhaan hapettumistehon saamiseksi. Typpihappo muodostaa vesiliukoisia nitraatteja useimpien metallien kanssa, ja tehoa voidaan lisätä lisäämällä hajotukseen mukaan muita happoja tai vetyperoksidia.⁵⁷

Mikroaaltohajotuksissa on mahdollista käyttää laimeampia happoja esimerkiksi paineistamalla astiat puhtaalla hapella tai käyttämällä hajotuksissa vetyperoksidia, joka hajotessaan tuottaa vettä ja happea. Typpihappo tuottaa orgaanisten näytteen kanssa reagoidessaan typenoksideja, jotka reagoivat hapen ja veden kanssa tuottaen typpihappoa. Tällä tavalla reagenssina lisättävän typpihapon pitoisuus voi olla vain 2 M tai vielä laimeampi.⁵⁸

Suolahappoa (HCl) käytetään usein typpihapon kanssa muodostamalla kuningasvettä, jolla voidaan liuottaa jopa jalometalleja. Suolahapolla on heikot pelkistävät ominaisuudet ja se liuottaa esimerkiksi metallikarbonaatteja, peroksideja sekä alkalihydroksideja. Kuitenkin näytteen sisältäessä esimerkiksi hopeaa, titaania tai lyijyä, muodostuu veteen liukenemattomia

klorideja. Suolahappo aiheuttaa häiriöitä arseenin määrittämisessä argonin läsnäollessa ja vanadiinin määrittämisessä hapen läsnäollessa.⁵⁷

Väkevää rikkihappoa (H_2SO_4) käytetään yhdessä typpihapon tai vetyperoksidin kanssa dehydratointiaineena. Se karbonoi orgaanisia yhdisteitä ja omaa erittäin korkean kiehumispisteen, 338 °C , joka ylittää mikroaaltohajotuksissa käytetyn lämpötilan.⁵⁵ Rikkihappoa ei kuitenkaan suositella käytettäväksi ICP-MS-analytiikassa sen spektrin aiheuttaessa häiriöitä, hapon muuttaessa näytteiden sumuttumista sekä sen aiheuttaessa häiriöitä esimerkiksi sinkin analyysissä.⁵⁹

Kuten edellä mainittiin, vetyperoksidia käytetään yhdessä typpi- tai rikkihapon kanssa tehostamaan hapetusta. Hapon pitoisuus vaihtelee 30 - 50 % välillä, tätä suuremmat pitoisuudet voivat aiheuttaa vaaran orgaanisten yhdisteiden kanssa reagoidessaan.^{57,60}

Fluorivetyhappoa käytetään erityisesti epäorgaanisia matriiseja liuotettaessa, mutta tällöin hajotuksessa ei voida käyttää lasi- tai kvartsiputkia. Se on vahva kompleksinmuodostaja, joka pystyy liuottamaan silikaatteja sekä lisäämään esimerkiksi piin ja elohopean liukoisuutta ja stabiiliutta. Happoa käytetään usein kombinaationa hapettavien happojen, kuten typpihapon tai perkloorihapon ($HClO_4$) kanssa. Fluorivetyhappo voi aiheuttaa vahinkoa hajotuksen jälkeisille analyysilaitteille, minkä vuoksi se usein neutraloidaan boorihapolla ja suodatetaan ennen analyysia. Fluorivetyhapon käyttöä tulisi kuitenkin pyrkiä välttämään sen ollessa erittäin myrkyllistä ja aiheuttaen jo pieninä määrinä vakavia vaurioita.⁵⁵

Mikroaaltotekniikat vaativat usein täydennystä, esimerkiksi lämpölevyillä tai Paar-pommeilla, jotta erittäin stabiilit matriisit saadaan hajotettua. Nämä lisäävät rajoituksia hajotuksille, vaatiessuuria happopitoisuuksia, lisäten kontaminaatioita sekä pitkiä hajotusohjelmia.⁵⁵

6.1 Hajotustavat

Mikroaaltouuneissa on kahdenlaisia hajotustapoja; avoimissa sekä suljetuissa astioissa tapahtuvia. Suljetussa astiassa tapahtuvat hajotukset voidaan jakaa edelleen matala- ja korkeapaineastioihin. Näiden lisäksi on synteeseihin tarkoitettuja mikroaaltouuneja.⁵⁵

6.1.1 Hajotukset avoimessa astiassa

Avoimet mikroaltohajotukset tapahtuvat aukinaisissa, korkittomissa astioissa. Avoimen astian myötä hajotus tapahtuu normaalissa ilmanpaineessa ja korkein saavutettava lämpötila määräytyy happoreagenssien alhaisimman kiehumispisteen mukaan. Tämä asettaa suuren rajoitteen tapahtuville reaktioille. Mikroaaltojen on tutkittu vaikuttavan näyteliuoksen lämpenemiseen ainoastaan silloin, kun näytteessä ei ole jäljellä kiinteää materiaalia tai kyseessä on homogeeninen reaktio. Yleisimmin hajotuksissa reagenssina käytetyn typpihapon alhaisen 121°C kiehumispisteen vuoksi avoimissa astioissa tehtävissä mikroaltohajotuksissa käytetään usein kahden tai useamman hapon seosta. Yleisin seos on typpihapon ja 98 % rikkihapon yhdistelmä, jonka kiehumispiste on 338°C.⁵⁵

Happojen haihtumisen vuoksi avoimet mikroaltohajotukset vaativat tehokkaan kaasujenpoistoyksikön eivätkä sovellu helposti haihtuvia yhdisteitä sisältäville näytteille, vaikka haihtumista pyritään ehkäisemään refluksoinnilla. Näytteiden haihtumista voidaan ehkäistä erilaisilla kondensaattoreilla, jotka parantavat näytteiden refluksoitumista ja siten vähentävät näytteiden häviämistä. Haihtumisen lisäksi avoimessa astioissa tehtävät hajotukset kuluttavat enemmän happoa kuin suljetuissa astioissa tehdyt. Verrattaessa suljettuihin mikroaltohajotuksiin, avoimessa pystytään käyttämään huomattavasti suurempia näytemääriä, jopa 15 grammaa, mikä myös lisää happoreagenssien kulutusta. Avoimissa astioissa tehtävien hajotusten etu on mahdollisuus lisätä happeja hajotuksen eri vaiheissa, ehkäisten näin hajotusreagenssien liian kulumisen. Tämän lisäksi suuri punnitusmäärä pienentää näytteiden laimennuskertoimia, vähentäen näin taustakontaminaatioiden merkitystä ja parantaen pienien pitoisuuksien analysointia.⁵⁵

Avoimissa astioissa tapahtuvien hajotusten suurin rajoite on mikroaltoaaplikaattori, jonka täytyy estää mikroaltoaiteilyvuodot hajotuksen aikana. Aukinainen systeemin vuoksi myös mikroaltoaiteilytyksessä käytettävä metallinen onkalo voi syöpyä. Yksi avoimissa astioissa tehtävien mikroaltohajotusten sovellus on happoreagenssien esilämmittäminen ennen hajotusta.⁵⁵

Esimerkkejä avoimissa astioissa tapahtuvista hajotuslaitteista on John Morris Groupin CEM STAR Plus sekä Milestonen START MOD-mikroaltohajotuslaite (kuva 13).^{61,62}



Kuva 13. Vasemmalla CEM STAR Plus ja oikealla START MOD -
mikroaaltohajotuslaitteisto.^{61,62}

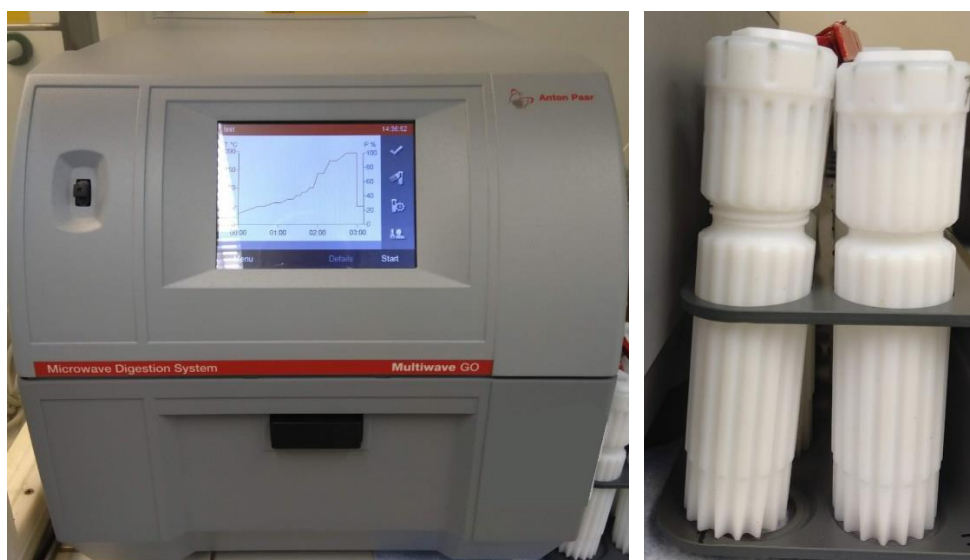
6.1.2 Hajotukset suljetussa astiassa

Suljetuissa astioissa tapahtuvissa hajotuksissa käytetään usein joko polytetrafluorietyyleeni- (PTFE), PFA- tai TFM-astioita. Näytteen sekä reagenssien lisäyksen jälkeen astia suljetaan tiiviisti ja asetetaan mikroaaltouuniin. Rajoitteen hajotukselle luo astioiden materiaali ja sen lämmön- ja paineenkestävyys, minkä vuoksi mikroaaltohajotuksissa käytettävä näytemäärä on pieni. Suljettu näyteastia mahdollistaa lämpötilan ja paineen kasvun, kohottaen reaktionopeuden lisäksi happoreagenssien kiehumispistettä sekä hapettamistehokkuutta, johtaen tehokkaampiin hajotuksiin.¹² Korkean lämpötilan sekä paineen myötä reagenssien käyttötarve pienenee mahdollistaen pienemmät reagenssipitoisuudet kuin avoimessa mikroaaltohajotuksessa. Suljettu astia estää myös happohöyryjen sekä helposti haihtuvien yhdisteiden häviämisen, jolloin kontaminaatiot pienenevät. Paineen kasvua pyritään säätämään venttiileillä, jotka automaattisesti vapauttavat painetta, mikäli näytteet reagoivat liian voimakkaasti nostaen paineen liian korkealle. Venttiilin auetessa sekä näytettä että happohöyryjä pääsee poistumaan, mikä pienentää hajotuksen tehokkuutta. Paineen kasvua pyritään säätämään esimerkiksi lämmitysvaiheiden välisellä sekä lämmityksen jälkeisellä jäähtytyksellä.⁵⁵

Erlaisia tekniikoita suljetuissa astioissa tehtävien hajotusten reagenssimäärien vähentämiseksi ovat muun muassa mikroaaltoavusteinen UV-hajotus, happikaasulla paineistettu märkäpoltto sekä SRC-teknologia (*Single Reaction Chamber*), jossa mikroaallot sekä korkea paine kohdistuvat samaan reaktiokammioon.⁵⁵

6.2 Multiwave GO, Anton Paar

Anton Paarin Multiwave GO – mikroaaltouuni (kuva 14) on suunniteltu muun muassa ympäristönäytteiden sekä elintarvikkeiden rutiinianalyyseihin yksittäisen magnetronin tuottaessa jopa 850 watin mikroaaltovirran. Laite hajottaa orgaaniset ja epäorgaaniset materiaalit vahvojen happoreagenssien avulla maksimissaan 250 °C lämpötilassa ja 40 baarin paineessa. Laitteen suunnittelu takaa tehokkaan ja tasaisen lämmityksen kaikille hajotusputkille.⁶³



Kuva 14. Multiwave GO -mikroaaltouuni sekä käytettävät hajotusputket.

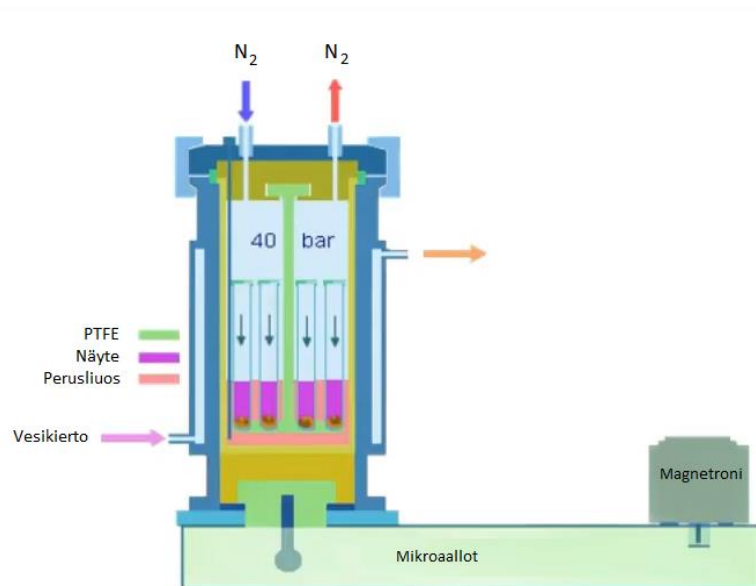
Laitteiston anturijärjestelmä mittaa koko hajotuksen ajan yksittäisten hajotusputkien lämpötilaa sekä roottorin kiertoa, varmistaen näin putkien tasaisen mikroaaltolämmityksen sekä ehkäisten paikallisia ylikuumentumia. Hajotusputkien sisälämpötila mitataan infrapunalämpötila-antureilla, jotka sijaitsevat putkien alaosassa. Tämän lisäksi magnetroni on varustettu omalla lämpötila-anturillaan estäen näin ylikuumenemisen. Hajotusohjelman maksimilämpötila asetetaan hajotusreagenssina käytettävän hapon tai happoseoksen mukaan niin, ettei happojen höyrynpaine ylitä 20 baaria. Puhdasta typpihappoa käytettäessä lämpötilaraja on 195 – 205 °C välillä, suolahapolla 185 °C, suolahappoa sisältävillä happoseoksilla 195 °C ja rikkihappoa sisältävillä happoseoksilla 210 °C. Pelkkää suolahappoa ei kuitenkaan suositella käytettäväksi sen absorboidessa mikroaaltoenergiaa heikosti. Pieni määrä typpihappoa suolahapon seassa tehostaa absorboitumista huomattavasti. Rikkihappoa käytetään korkean lämpötilan hapettimena hankalille näytematriiseille. Sen voi kuitenkin muodostaa liukenemattomia

sulfaatteja, jotka hankaloittavat näytteiden analysoimista. Lisäksi rikkihapon osuus saa olla korkeintaan 20 % hajotusreagenssien kokonaismäärästä.⁶³

Multiwave GO:lla voidaan hajottaa 12 näytettä samanaikaisesti. Hajotusputket ovat 50 ml PTFE-TMF -putkia, jotka ovat paineaktivoituja estäen näin liiallisen paineen kertymisen putkeen. Tämä mahdollistaa suurempien näytemäärien hajottamisen sekä korkeammat hajotuslämpötilat. Suositeltu happoreagenssien määrä hajotuksessa on noin 3 – 15 ml hajotusputkien määrästä riippuen. Alle neljän putken hajotuksissa jokaisen putken tulee sisältää vähintään 6 ml hajotusreagensseja. Lämmön- ja kaasunpoistoyksiköt poistavat jatkuvasti hajotuksen aikana muodostuvaa reaktiolämpöä sekä -kaasuja, mahdollistaen materiaalien pidemmän käyttöiän. Hajotusohjelman loputtua laitteisto jäädyttää hajotusputket automaattisesti.⁶³

6.3 UltraWAVE, Milestone

Milestoneen kehittämän mikroaaltohajotuslaitteen, UltraWAVE (kuva 15), toiminta perustuu SRC-teknologiaan, mikroaaltomärkäpolton tapahtuessa samanaikaisesti kaikille näyteputkille suljetussa reaktiokammiossa. Mikroaaltosäteily synnytetään magnetronilla, josta säteily ohjataan paineastian pohjaan. Yksikön suunnittelun ansiosta mikroaaltojen emissio ympäristöön on alle 1 mW/cm² 50 mm etäisyydellä laitteesta.⁶⁴



Kuva 15. Milestone UltraWAVE.⁶⁵

Reaktori on ruostumatonta terästä, joka on pinnoitettu PTFE:llä. Jäähdytyksen ansiosta reaktiokammion ulkopuolinen osa säilyy koko hajotusohjelman ajan huoneenlämpötilassa. Reaktiokammio ja näytetarjotin ovat valmistettu TFM:stä, jota valmistetaan modifioimalla PTFE:tä. TFM kestää laajoja lämpötilavaihteluita, -200 asteesta $+260$ °C asteeseen. Hajotusputket voivat olla materiaaliltaan PTFE:ää, kvartssia tai kertakäyttöistä lasia. Putkien korkit ovat TFM:ää ja ne asetetaan kevyesti putkien päälle. Korkkien tarkoitus on tasata painetta niissä olevan pienen reiän kautta.⁶⁵

UltraWAVElla voidaan saavuttaa jopa 199 baarin paine ja 300 °C lämpötila. Tästä huolimatta suurin suositeltu hajotuspaine on 160 bar. Käytettävissä oleva paine on korkea verrattuna moneen muuhun mikroaaltohajotuslaitteistoon, joissa käytettävä paine on noin 40 baaria. Heti ajon alussa UltraWAVEn hajotuskammion paine nostetaan typpi- tai argonkaasulla 30 - 50 baariin. Näin saadaan nostettua näytteiden ja liuottimien kiehumispistettä ja ehkäistään siten putkien välisiä kontaminaatioita sekä höyryjen mukana haihtuvien yhdisteiden häviämistä näytteestä. UltraWAVEssa käytettävä suora mikroaaltolämmitys mahdollistaa nopean lämpötilan noston. Jatkuva jäähdytys lyhentää ohjelman lopun jäähdytysaikaa, lyhentäen näin mikroaaltohajotusohjelman kestoa.⁶⁴

Yksi suurimmista eroista muihin mikroaaltouuneihin on se, että UltraWAVElla voidaan SRC-tekniikan ansiosta hajottaa erilaisia näytematriiseja samanaikaisesti. Tämä johtuu siitä, että

lämpötilaa ja painetta ei seurata näytekohteisesti, vaan koko näytekammion osalta NiCr-lämpötilasensorilla. Tämän lisäksi on mahdollista seurata myös esimerkiksi magnetronin lämpötilaa. Yhdessä hajotuksessa voidaan hajottaa jopa 22 näytettä. Näytteitä valittaessa tulee kuitenkin huomioida niiden reaktiivisuus, jotta voidaan välttää liian suuri paineen kasvu kammiossa. Paineen kasvaessa liian suureksi, näytteet voivat kuohua yli hajotusputkesta. Tämän lisäksi reaktiiviset aineet, kuten rasvat, voivat synnyttämällänsä kuumuudella ja paineella ohjata kammion omaa paineen ja lämpötilan säätelyä, jolloin samassa ajossa olevien muiden matriisien näytteet voivat jäädä hajoamatta.⁶⁵

Hajotusreagensseina voidaan käyttää mitä vain happoseoksia. Yleisimmin käytettyjä reagensseja ovat typpihappo, Milli-Q-vesi, suolahappo, vetyfluoridi ja fosforihappo sekä niiden seokset.⁶⁴ Näytteet, joiden hajotukseen käytetään suuria määriä kuningasvettä vaativat ECR (enhance chemical resistance) version UltraWAVEsta. UltraWAVE ECR sisältää eri materiaaleista valmistetut painelinjat, jotka kestävät suuria pitoisuuksia suolahappoa sekä kuningasvettä.⁶⁵

Jokaiseen hajotukseen täytyy valmistaa perusliuos (kuva 11), joka auttaa lämmönsiirron tasaisessa jakautumisessa kaikille näytteille. Tämän lisäksi perusliuos estää ylikuumentumisen, parantaa tasaista mikroaltoa absorptiota sekä nopeuttaa kuumennus- ja jäähdytysvaiheita. Perusliuoksen ja näyteliuosten yhteistilavuus tulee olla vähintään 100 ml. Suositeltu perusliuos on 130 ml Milli-Q-vettä ja 5 ml 65 % HNO₃.⁶⁴

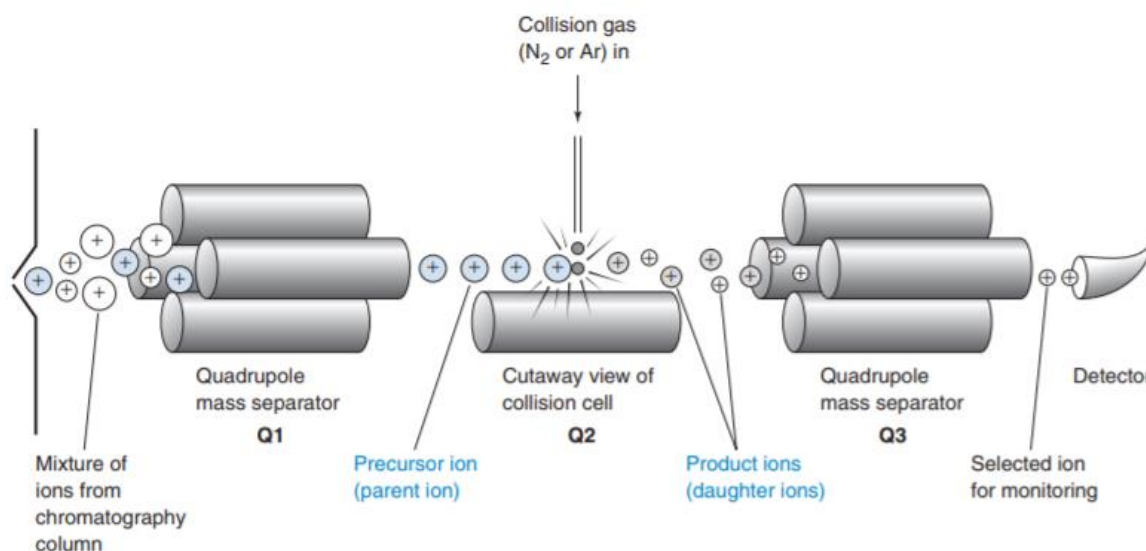
Spontaanien reaktioiden välttämiseksi näytteiden homogeenisuus tulee varmistaa ennen hajotuksen aloittamista esimerkiksi ultraäänihauteen tai sekoittamisen avulla. Muita keinoja kiivaiden reaktioiden vähentämiseksi ovat hajotusliuoksen laimentaminen sekä lämpötilan laskeminen, erityisesti suurilla näytemäärillä. Näiden lisäksi on suositeltua käyttää kvartsiputkia aina kuin mahdollista.⁶⁴

UltraWAVEa ohjataan näytetarjottimen paikalleen asettamista lukuunottamatta manuaalisesti erilliseltä näytöltä, josta saadaan laite aukaisemaan ja sulkemaan reaktiokammio, sekä aloittamaan paineen ja lämpötilan nostamisen määritellyn ajo-ohjelman mukaisesti. Hajotusohjelman loputtua laite vapauttaa paineet ohjatusti 3-10 bar/min nopeudella ollessaan jäähdyttänyt kammion haluttuun lämpötilaan (suositeltu alle 80 °C). Paineen täytyy pysyä tarpeeksi korkealla vallitsevaan lämpötilaan nähden, jottei näyteliuos saavuta kiehumispistettänsä. Hajotuksessa syntyneet typpioksidit ja muut kaasut ohjataan automaattisesti laitteen sisäiseen ilmastointiin huuhtelemalla reaktiokammiota typpikaasulla hajotuksen loputtua.⁶⁴

Tavallisiin mikroaaltouuneihin verrattuna Ultrawave on helppokäyttöinen, koska kammion kasaamista tai purkamista ei tarvitse tehdä. Kaikki näytteet ovat kontrolloidusti samassa lämpötilassa ja paineessa, joten hajotuksessa ei tarvita referenssiputkia tai ylimääräisiä kontrolleja, esimerkiksi infrapunälämpötilasensoreilla. Ultrawave nostaa ja laskee lämpötilat nopeammin kuin muut laitteet ja hajotuksissa päästään korkeampiin paine- ja lämpötilalukemiin. Tämän lisäksi näytteissä voidaan käyttää vähemmän happoja ja putket ovat vähemmän kosketuksessa analyttisen liuoksen kanssa.⁶⁵

7. ICP-MS/MS

ICP-MS/MS, eli induktiivisesti kytketty plasma tandem massaspektrometri, on tekniikka, joka perustuu ionien erotteluun niiden m/z -suhteen perusteella (kuva 16). Spektrometri omaa laajan lineaarisen määrittäsalueen sekä alhaiset toteamisrajat useille alkuaineille. Näiden lisäksi spektrometrillä pystytään mittaamaan useita näytteitä varsin lyhyessä ajassa. Spektrometrin huonoja puolia ovat kontaminaatiot sekä muistiefektit, joita voi aiheutua jo 100 ppm - vahvuisista liuoksista. Tämän vuoksi näytteiden laimentaminen pienille pitoisuusalueille on erittäin tärkeää.⁶⁶

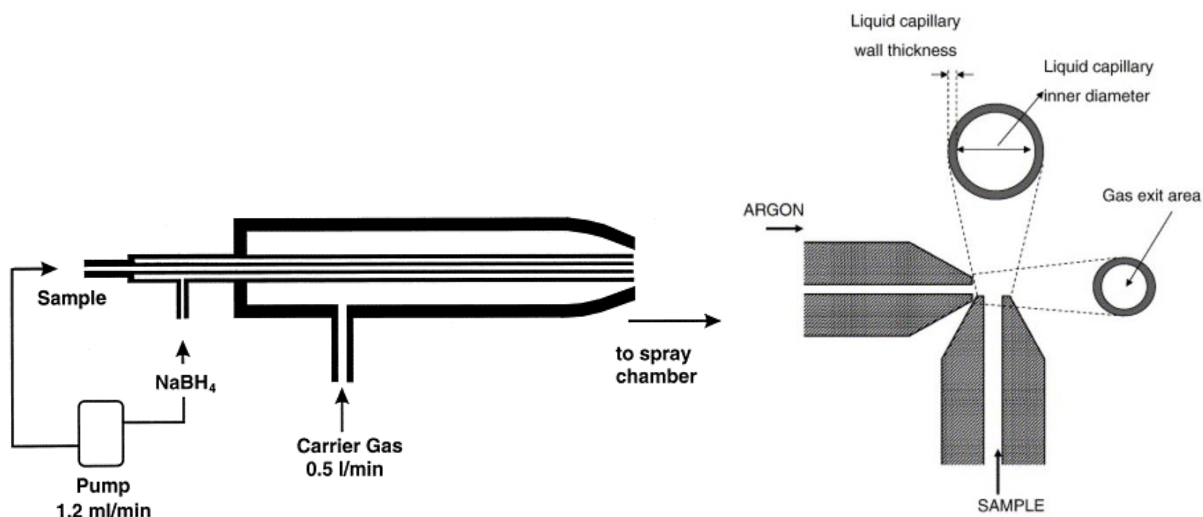


Kuva 16. ICP-MS/MS-laitteen toimintaperiaate.⁶⁷

7.1. Näytteensyöttö

ICP-MS/MS-laitteella käytetään yleisimmin pneumaattisia sumuttimia, joista yksi esimerkki on Meinhard-sumutin (kuva 17). Sumuttimen muodon ansiosta sekä näyte- että argonkaasuvirtaukset ovat samansuuntaisia mahdollistaen hyvän stabiiliuden sekä herkkyyden. Sumuttimen huono puoli on sen tukkeutuminen, jonka välttämiseksi näytteen tulisi sisältää liuennetta suoloja ja kiintoaineita alle 0,2 %. Toinen pneumaattinen sumutin on ristivirtaussumutin (Cross-flow nebulizer) jossa näyte- ja argonkaasuvirtaukset kulkevat

kohtisuoraa toisiaan vasten (kuva 17). Sumuttimen kapillaari on suurempi kuin Meinhard-sumuttimella, joten ristivirtaussumutin ei tukkeudu yhtä helposti. Herkkyydessä ei kuitenkaan päästä samalle tasolle kuin Meinhard-sumuttimella.⁶⁷



Kuva 17. Vasemmalla Meinhard-sumuttimen ja oikealla ristivirtaussumuttimen kaaviokuva.^{68,69}

Sumutin syöttää näyteaerosolin eteenpäin sumutinkammioon, jonka tehtävä on tasoittaa näytteensyötön jaksollisia vaihteluja, poistaa näytevirtauksesta suuret pisarat sekä huolehtia vain hienojakoisen aerosolin pääsystä plasmaan. Näin plasma pysyy stabiilimpana ja ionisoituminen on tehokkaampaa. Tavallisimmin käytettävien pneumaattisten sumuttimien hiukkaskoko yltyä 100 μm :iin asti, mutta plasmaan menevien aerosolihiukkasten koko tulisi olla alle 10 μm .⁵⁹ Sumutuskammioon jäävä näyteliuos pumpataan peristalttisen pumpun avulla jäteastiaan. Tavallisimmin käytetty sumutuskammio on Scottin sumutuskammio, jossa suuret pisarat tiivistyvät kammion sisäseinämille gravitaation vaikutuksesta.⁶⁷ Sumutuskammiot jäädytetään usein alhaisiin lämpötiloihin, esimerkiksi 2 °C, jolloin liuottimen höyrystymiseen tarvitaan vähemmän energiaa ja muodostuvat alkuainesignaalit saadaan jopa kolme kertaa suuremmiksi. Samalla myös plasmaan virtaavan vesihöyryn määrä vähenee, jolloin oksidien muodostuminen ja niistä aiheutuvat häiriöt vähenevät.⁷⁰

Sumutinkammion huonot puolet ovat sen aiheuttama heikko näytteensyöttötehokkuus sekä pitkät huuhteluajat. Ainoastaan 1-3 % näytteestä päätyy plasmaan, muun näyteaerosolin tiivistyessä jätteeksi. Tämän lisäksi sumutuskammiossa saattaa ilmetä muistiefektiä muun

muassa boorin ja elohopean kohdalla niiden adsorboituessa helposti sumutuskammion seinille. Sumutinkammio voidaan jättää kokonaan pois käytettäessä injektoriputken paikalle asetettavaa mikrosumutinta. Tällöin kaikki näyte saadaan syötettyä plasmaan ja muistiefektin vaikutus pienenee. Suorasumutuksen haittapuoli on kuitenkin suuret oksidi-ionien pitoisuudet kaiken liuottimen kulkeutuessa plasmaan.⁶⁷

7.2 Ionisointi

Syötettäessä nestemäinen näyte plasmaan, näyte höyrystyy ja kuivuu kiinteiksi partikkeleiksi. Tämän jälkeen kaasufaasissa olevan näytteen alkuaineet atomisoituvat ja ionisoituvat.⁶⁷ Ionisointi tapahtuu induktiivisesti kytketyn plasman avulla, jossa ionisoitumiseen tarvittava energia luodaan sähkömagneettisen induktion avulla. Plasma muodostetaan kvartsiseen soihtuun inertillä argonkaasulla, sen ollessa puhdasta ja omatessa hyvät ionisaatio-ominaisuudet. Näytteiden ionisoitumisen lisäksi noin 2 % argonista ionisoituu plasmassa.⁷⁰ Plasmasoihtu on massaspektrometriin nähden aksiaalissa asennossa, jolloin mittausherkkyyys on parempi kuin radiaalisessa mittauksessa.⁶⁷

Jalokaasuja ja suurinta osaa halogeeneista ei pystytä analysoimaan ICP-MS/MS:llä niiden heikon ionisoitumisen vuoksi. Muita heikon ionisoitumisen vuoksi hankalia analysoitavia alkuaineita ovat muun muassa P, S, Se ja Hg. Näiden alkuaineiden ionisoitumistehokkuus on noin 30%, suurimmalla osalla analysoitavista alkuaineista sen ollessa yli 80 %. Jotta alkuaine ionisoituu, tulee elektronin irtoamiseen vaadittavan energian olla argonin ionisoitumisenergiaa alhaisempi. Joillakin alkuaineilla, kuten Ba ja Ce, toinen ionisaatioenergia on alhaisempi kuin argonilla, jolloin muodostuu kaksoisvarautuneita ioneja.⁷⁰

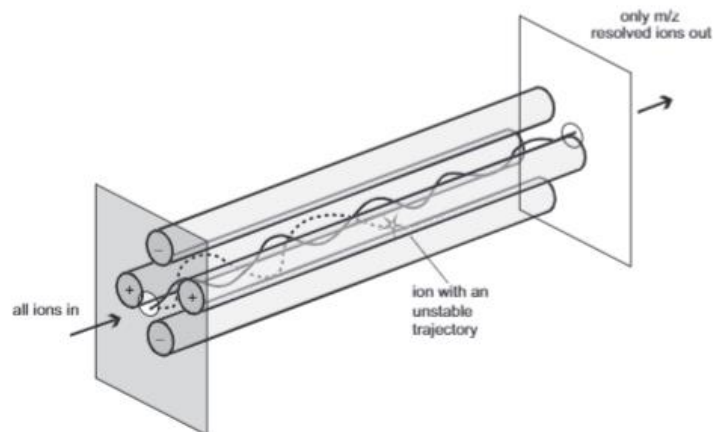
Näytteenkeruukartio sekä erotuskartio ohjaavat pienen määrän vapaita ioneja korkeasta lämpötilasta ja normaali ilmanpaineesta huoneenlämpötilassa olevaan vakuumiin. Nimensä mukaisesti näytteenkeruukartion tehtävä on ohjata ionit keskellä sijaitsevan noin 1 mm:n halkaisijaltaan olevan aukon läpi erotuskartiolle. Erotuskartiosta olevan aukon halkaisija on pienempi, noin 0,4-0,7 mm, minkä vuoksi vain osa ioneista pääsee jatkamaan linssipakalle. Kartioiden reunat ovat usein materiaaliltaan kuparia, keskikohdan ollessa joko platinaa ja nikkeliä. Platinakartiot kestävät nikkeliä paremmin happomatriiseja mahdollistaen esimerkiksi jopa 20 v/v % typpihappo- tai suolahappopitoisuuden. Tavoiteltava happopitoisuus on noin 2 v/v %, jolloin happo ei vaikuta kartioihin eikä ionioptiikkaan. Ionien suuntaa ja nopeutta voidaan kontrolloida linssipakan synnyttämien sähköstaattisten kenttien avulla. Negatiivisten

jännitteiden avulla ionisäteet saadaan leviämään laajemmalle, kun taas positiivisia jännitteitä käytetään ionisäteiden tarkentamisessa tietylle alueelle. Muodostuneet positiiviset ionit pyrkivät välttämään positiivisesti varautuneita linssejä, jolloin ne kulkevat suoraan linssin keskellä olevan reiän läpi. Ionien suuntauksen tarkoitus on poikkeuttaa ne suoralta, aksiaaliselta, liikeradalta, jolloin esimerkiksi varauksettomat ionit ja fotonit eivät pääse eteenpäin.⁷⁰

7.3 Massaerottelu

ICP-MS/MS-laitteella ionien erottelu tapahtuu kvadrupoleissa m/z -suhteen perusteella. Spektrometri koostuu kahdesta kvadrupolista, joiden välissä on törmäyskammio. Laitetta voidaan käyttää samalla tavoin kuin ICP-MS-laitettakin, jolloin ensimmäinen kvadrupoli toimii ainoastaan ionien kulkureittinä törmäyskammioon.⁶⁶

Kvadrupolit koostuvat neljästä hyperbolisesta, kiinteästä molybdeenistä valmistetusta sauvasta, jotka ovat yhdistettynä toisiinsa elektronisesti (kuva 18). Vastakkaisissa sauvoissa on RF- ja DC-jännitteet ja samanlaiset negatiiviset jännitteet vallitsevat toisessa vastakkaisessa sauvaparissa. Jännitteet saavat aikaan ionivirran ja elektromagneettisen kentän välisen vuorovaikutuksen saaden ionit värähtelemään ja jännitteitä muuntelemalla vain tietyn massaluvun ioneilla on stabiili kulkureitti kvadrupolin läpi.⁷⁰ Yleisesti häiriötä aiheuttavat polyatomiset ionit ovat suurempi kokoisia analysoitaviin ioneihin verrattuna, minkä ansiosta ne saadaan erotettua jälkimmäisessä kvadrupolissa.⁷¹



Kuva 18. Kvadrupolin kaaviokuva.⁷⁰

Ensimmäinen kvadrupoli suodattaa ainoastaan halutun m/z -suhteen omaavat ionit reaktiokammioon. Reaktiokammio voi sisältää reaktiokaasua, inerttiä törmäyskaasua tai sitä voidaan käyttää ainoastaan ionivirran kulkureittinä, jolloin mitään ylimääräistä kaasua ei syötetä. Reaktiokaasu muuttaa joko tutkittavien tai häiriötä aiheuttavien ionien massalukuja esimerkiksi kemiallisia reaktioiden, varauksensiirtojen tai molekyylien fragmentoitumisen avulla.⁷⁰ Reaktiokaasuna voidaan käyttää muun muassa happi- (O_2), vety- (H_2), sekä ammoniakkikaasua (NH_3).^{72,73} Esimerkiksi samalla massaluvulla häiritseviä molekyyliä voidaan ehkäistä käyttämällä happisiirtymää, eli syöttämällä reaktiokammioon happikaasua. Tällöin analytti mitataan toisella kvadrupolilla + 16 u -massaluvulla, jolloin erityisesti helposti hapettuvilla alkuaineilla on vähemmän samalla massaluvulla häiritseviä molekyyliä.⁷¹

Esimerkiksi arseenia analysoitaessa, samalla massaluvulla on esimerkiksi argonkaasun avulla muodostuva polyatomi $^{40}Ar^{35}Cl$. Massasiirtymän avulla kyseinen häiriö saadaan poistettua massaluvun muuttuessa (kaava 1).⁷⁴



Törmäyskaasua, kuten helium, syötettäessä ionit erotellaan toisistaan kineettisen energian avulla. Syötetyn kaasun kineettinen energia on alhainen ja se leviää kammioon satunnaisesti.⁷⁵ Reaktiokammioon syötetyt ionit puolestaan virtaavat tietyllä radalla kammion läpi omaten korkeamman energian ja tietyn virtaussuunnan. Kun reaktiokammioon ei syötetä kaasua, se toimii ionien kuljettajana ja auttaa RF-kenttensä avulla kokoamaan ionivirtaa kvadrupolille soveltuvaksi. Ionien jatkaessa toisen kvadrupolin läpi, saadaan suodatettua detektorille ainoastaan halutun m/z -suhteen omaavat ionit.⁷⁰

Kvadrupolit ovat halpoja ja hyvin ICP-laitteisiin soveltuvia. Niiden huonot puolet ovat huono stabiilius ja resoluutio. Pienetkin muutokset plasman olosuhteissa tai käyttöjännitteessä aiheuttavat merkittäviä muutoksia ionien kulkeutumisessa kvadrupolin läpi.⁶⁷

7.4 Detektorit

Detektorit muuttavat saapuvat ionit sähköisiksi pulsseiksi, joiden määrä on verrattavissa näytteen sisältämien analyytti-ionien määrään. Elektronimonistin detektorit (EM) koostuu useista dynodeista. Ionien saapuessa detektorille, ne iskeytyvät ensimmäiseen dynodiin, jolloin muodostuu elektroneja. Syntyneet elektronit iskeytyvät seuraavalle dynodille, jossa elektronien määrä jälleen moninkertaistuu. Useiden dynodiin jälkeen muodostuneet elektronit detektoidaan sähköisenä signaalina. Mikäli pulsseja on liikaa, ionit eivät enää iskeydy dynodeille, vaan laskenta täytyy suorittaa analogisesti. Pulssin ja analogisen mittauksen herkkyydet ovat erilaiset, eivätkä ne ole luontaisesti linjassa, minkä vuoksi tulee suorittaa kalibrointi laskennassa käytettävälle arvolle. Jokaiselle isotoopille voidaan asettaa oma mittausaika, tyypillisesti 3-10 ms. Pitkä mittausaika, esimerkiksi 50 ms, antaa alhaisemmat toteamisraajat.⁷⁰

7.5 Häiriöt

7.5.1 Spektraalihäiriöt

ICP-MS/MS:lla voi esiintyä useita spektraalihäiriöitä kuten isobaarinen häiriö, molekyyli-ionihäiriö sekä kaksoisvarautuneiden ionien aiheuttamat häiriöt.⁶⁶ Näistä ensimmäisessä kahden eri alkuaineen isotoopit omaavat saman massaluvun. Indiumia lukuunottamatta kaikille alkuaineille löytyy isotooppi, jolla ei esiinny isobaarista häiriötä. Kuitenkin joidenkin näiden isotooppien suhteelliset runsaudet ovat pieniä, jolloin mittauksissa joudutaan käyttämään häiriöllistä isotooppia.⁷⁰ Tällöin häiriötä korjataan matemaattisesti mittaamalla ensin häiriötä aiheuttavan isotoopin pitoisuus häiriöttömällä isotoopilla ja laskemalla sen jälkeen häiritsevän alkuaineen isotooppien suhteelliseen runsauteen perustuen häiritsevän alkuaineen vaikutus.⁷⁶

Molekyyli-ionihäiriötä esiintyy, mikäli plasmassa pääsee muodostumaan ioneja, joiden massaluku on sama kuin analysoitavalla isotoopilla. Tällöin molempien piikit menevät spektrissä päällekkäin. Muodostuvia ioneja on kahdenlaisia; taustaionit sekä näytematriisista johtuvat ionit. Taustaionit syntyvät mittauksissa käytettävien kaasujen reagoidessa plasmassa. Ionit voidaan havaita sumuttamalla plasmaan vettä. Esimerkiksi veden aiheuttamia häiriöitä, kuten ⁵⁶ArO, voidaan vähentää jäädyttämällä sumutuskammiota. Taustaionit häiritsevät muun muassa kalsiumin, fosforin, piin ja raudan analysointia.⁷⁰ Näytematriisin molekyyli-ionit voivat muodostua monesta eri aineesta. Siihen vaikuttavat muun muassa näytematriisin sisältämät alkuaineet, näytteeseen lisätyt reagenssit, plasmakaasu sekä liuottimet.⁷⁷ ICP-MS/MS-

laitteella on suositeltua käyttää liuottimena typpihappoa, sen spektrin ollessa samankaltainen kuin vedellä. Muista hapoista, kuten HClO_4 ja H_2SO_4 , aiheutuu piikkien päällekkäisyyksiä spektriin, erityisesti suurilla pitoisuuksilla. Näytematriisista aiheutuvia häiriöitä voidaan poistaa myös inertin törmäyskaasun, kuten heliumin, avulla. Helium auttaa esimerkiksi kloorin aiheuttamassa häiriössä arseenia analysoitaessa. Heliumkaasun ja polyatomisen ionin välinen törmäysenergia saa sidoksen katkeamaan, jolloin arseeni saadaan detektorille.⁷⁰

Kvadrupolien resoluutio on huono, minkä vuoksi niitä käytettäessä esiintyy paljon spektraalihäiriöitä. Resoluutiota voidaan parantaa, mutta korkean resoluution laitteet ovat kalliita, vaativampia käyttää ja huonontavat herkkyyttä. Plasman argonkaasu aiheuttaa spektraalihäiriöitä muun muassa kalsiumin ($^{40}\text{Ar}^+$ ja $^{40}\text{Ca}^+$), raudan ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ja $^{56}\text{Fe}^+$) ja seleenin ($^{40}\text{Ar}_2^+$ ja $^{80}\text{Se}^+$) mittauksissa muodostaen saman massaluvun ioneja.⁷¹ Yksi tapa vähentää argonkaasusta aiheutuvia spektraalihäiriöitä on plasman olosuhteiden optimointi, käyttäen niin kutsuttua kylmää eli pienitehoista plasmaa (500-800 W) sekä korkeampia sumutuskaasun virtausnopeuksia. Tätä hyödynnetään lähinnä raudan, kaliumin ja kalsiumin mittauksissa toteamisrajojen ollessa paremmat.⁶⁷ Toisaalta esimerkiksi kalsiumia analysoitaessa on suositeltua käyttää reaktiokammiossa vety- ja heliumkaasuja, jotka pienentävät argonkaasun aiheuttamia häiriöitä neutraloimalla argonionit varauksen siirron avulla.⁷⁸

Toisaalta kuumen, eli tehokkaamman plasman käyttö vähentää oksidi- ja argonpohjaisia häiriöitä käytettäessä typpikaasua apukaasuna argonkaasun syötössä. Häiriöiden poistamisen lisäksi typpikaasun käyttö johtaa tehokkaampaan energiansiirtoon plasmassa parantaen syntyviä signaaleja. Typpikaasun lisääminen aiheuttaa kuitenkin muita häiriöitä kasvattamalla muun muassa mittaustaustaa.⁷⁹ Oksidipohjaisia häiriöitä voidaan poistaa myös käyttämällä jäähdytettyä sumutuskammiota, jolloin saadaan minimoitua plasmaan menevän vesihöyryn määrä.⁶⁷

Kolmas ICP-MS/MS-menetelmässä ilmenevä spektraalinen häiriö aiheutuu kaksoisvarauksellisista ioneista. Kaksoisvarauksellisia ioneja muodostuu niistä alkuaineista, joiden toinen ionisaatioenergia on argonin ensimmäistä ionisaatioenergiaa matalampi. Tällaisia ovat esimerkiksi Sr, Ba ja Ce. Häiriössä kaksoisvarautuneen ionin massa on kaksinkertainen analysoitavaan alkuaineeseen nähden, jolloin niiden massa/varaus -suhde on sama. Häiriötä voidaan ehkäistä laitteiston olosuhteiden optimoinnilla, esimerkiksi sumutusvirtauksen nopeutta kasvattamalla, jolloin kaksoisvarautuneita ioneja ehtii muodostua vähemmän.⁷⁰

7.5.2 Matriisihäiriöt

Matriisihäiriöt aiheutuvat näytematriisin sisältämistä yhdisteistä ja alkuaineista. Häiriöitä voi esiintyä esimerkiksi näytteen kulkeutumisessa plasmaan, plasman ionisaatiossa sekä ionisäteen kulkeutumisessa detektorille, jotka kaikki vaikuttavat detektorilla havaittavien ionien määrään. Matriisiefektin voimakkuus riippuu häiritsevän matriisialkuaineen pitoisuudesta, ei matriisi- ja analyytti-ionien pitoisuuksien suhteesta. Kevyitä isotooppeja mitattaessa voi esiintyä voimakasta signaalin vaimenemista, mikäli näytteessä on suuria pitoisuuksia raskaita matriisialkuaineita. Tämä aiheutuu raskaiden ionien korkeammasta kineettisestä energiasta, jonka vaikutuksesta kevyet ionit joutuvat enemmän erilleen toisistaan huonontaan herkkyyttä.⁷⁰

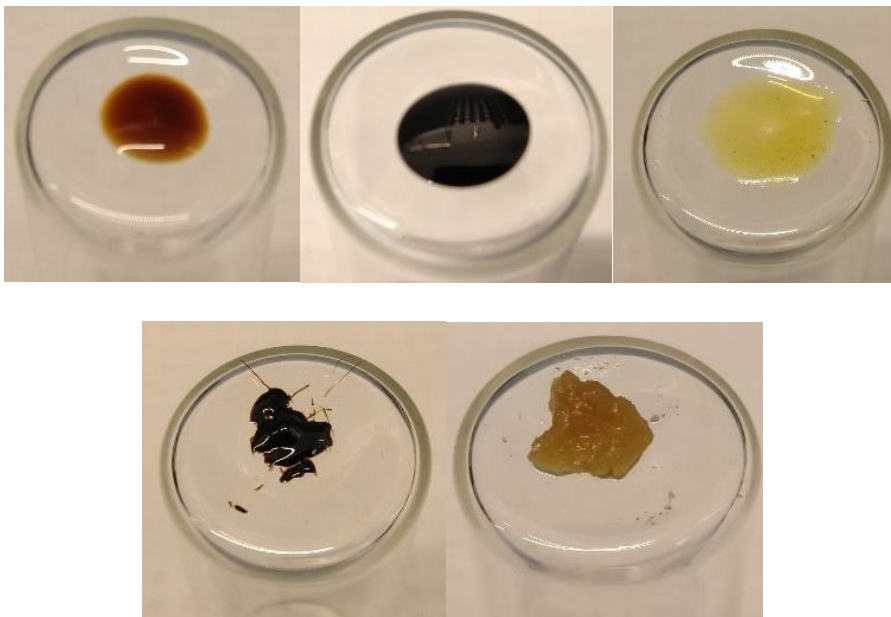
Häiriöitä aiheuttavat myös liukenemattomat aineet, jotka voivat tukkia sumuttimen tai kartiot sekä kontaminoida ionilinssit. Kartioiden osittainenkin tukkeutuminen vaikuttaa ionivirran kulkeutumiseen heikentäen signaaleja. Suuret liuotinmäärät jäädyttävät argonvirtausta pienentäen sumutus- ja ionisaatiotehokkuutta.⁷⁰ Orgaaniset liuottimet voivat parantaa tai heikentää signaaleja. Suurina pitoisuuksina ne jäädyttävät plasmaa aiheuttaen signaalien heikkenemistä, mutta pieninä pitoisuuksina signaalit paranevat hiili-ionin ja neutraalin analyytti-ionin välisen varauksensiirron vaikutuksesta.⁸⁰

Matriisihäiriöiden vaikutuksia voidaan minimoida asettamalla kalibrointiliuokset vastaamaan näytematriiseja tai erottamalla analyytit kemiallisesti näytematriisista ennen analysointia. Myös näytteiden laimentaminen vähentää häiriöitä, häiritsevän alkuaineen pitoisuuden pienentyessä.⁷⁷ Suuria hiilipitoisuuksia sisältävien orgaanisten liuottimien käytön vuoksi hiiltä saattaa alkaa kertymään kartioiden pintaan. Hiilen aiheuttamia matriisihäiriöitä voidaan vähentää muuttamalla se hiilidioksidiksi happikaasun avulla.⁷⁰

KOKEELLINEN OSA

8. Näytteet

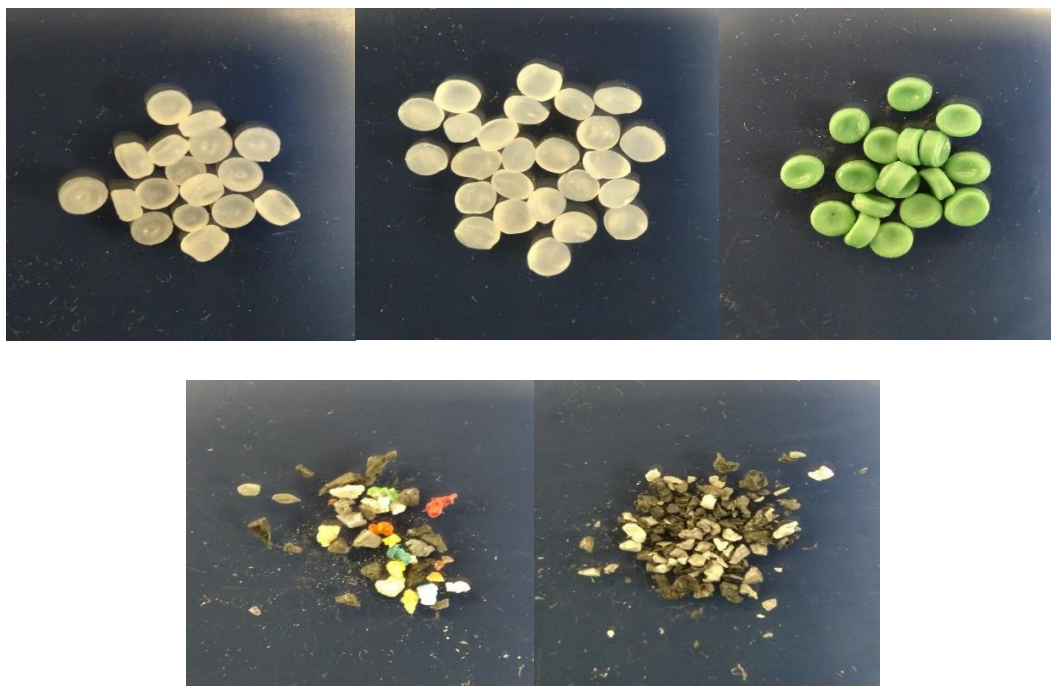
Tutkitut näytematriisit olivat muovi, bensiini, etanoli sekä fossiiliset näytteet: mäntypikiöljy (TOP), raakaöljyn pohjanäytteet (POR), Fischer-tislausjakeet (FIS-TISJAE) sekä kiinteät pyrolyysiöljyt (kuva 19). Fischer-tislausjakeista tutkittiin sekä kahta puoliraskasta (tislausalue 360-560 °C) että kahta raskasta (tislausalue >555 °C) näytettä. Matriiseista valittiin validointiin kaksi näytettä pyrkien mahdollisimman erityyppisiin näytteisiin.



Kuva 19. Yläriivi vasemmalta: TOP, POR, puoliraskas Fischer-tislausjake

Alarivi: raskas Fischer-tislausjake ja pyrolyysiöljy.

Muoveista testattiin puhtaita yksittäisiä muovilaatuja (PP ja LDPE), värjättyä polypropeenaa sekä kahta jätemuoviseosta (kuva 20). Yksittäiset muovit olivat granuloina, joiden halkaisija oli noin viisi millimetriä, ja jätemuovit valmiina pienirakeisena seoksena.



Kuva 20. Yläriivi: vasemmalla PP, keskellä LDPE, oikealla värjätty PP.

Alarivi: vasemmalla jätemuovi 1, oikealla jätemuovi 2.

9. Reagenssit

Liuosten ja näytteiden happotaustana käytettiin 5 tai 10 % w/w typpihappoa näytematriisista riippuen. Typpihappo valmistettiin laimentamalla 65 % suprapuhdasta typpihappoa Milli-Q-vedellä (18,2 M Ω cm, < 5 ppb TOC). ICP-MS/MS-laitteessa käytettiin kolmea eri pesuliuosta näytteiden välillä. Ensimmäinen niistä oli liuos, joka sisälsi EDTA:ta happona, Triton X-100 -pesuainetta, ammoniakkaa sekä 30 % vetyperoksidia. Toinen pesuliuos oli 5 % typpihapon ja 5 % suolahapon (valmistettu 30 % suprapuhtaasta suolahaposta) seos. Viimeisenä pesuliuoksena oli 5 % typpihappo. Jokaisen liuoksen vaihdon välissä probe huuhdeltiin 5 % typpihapossa.

Näytteiden hajotuksissa käytettiin Milli-Q-veden ja 65 % typpihapon lisäksi suprapuhdasta 30 % vetyperoksidia. Hankalien näytteiden hajottamisessa käytettiin 50% w/w HBF₄:a, joka sisälsi epäpuhtautena muun muassa natriumia, magnesiumia, kalsiumia ja piitä.

9.1 Standardit

Standardit valmistettiin kahdelle eri kalibrintisuoralle, pienelle ja isolle suoralle (taulukko 3). Pieni suora kattoi standardiliuokset pitoisuuksilla 0,1, 1, 10, 50 ja 100 ppb. Ison suoran standardiliuokset olivat 1, 10, 100, 500 ja 1000 ppb. Ison suoran standardiliuokset valmistettiin 1000 ppm -pitoisista yksittäisistä alkuainestandardeista. Pienen suoran standardiliuoksiin käytettiin custom blend-multistandardiliuoksia ja volframi lisättiin yksittäisestä standardista.

Kahta eri pitoisuusalueilla olevia alkuainesuoria käytettiin hankalien alkuaineiden määrittämisen helpottamiseksi sekä alkuaineiden eri pitoisuuksien vuoksi. Pienen suoran alkuaineet ovat usein helpompia analysoitavia tai niitä on vain pieniä määriä näytteessä. Tämän vuoksi suuret kalibrintipitoisuudet eivät vaikuta mittauksiin. Isolta suoralta löytyvät yleisimmin esiintyvät alkuaineet, joiden mittauksissa myös esiintyy useammin häiriöitä. Tällaisia alkuaineita ovat esimerkiksi pii ja kalsium. Mikäli kaikki alkuaineet olisivat samoissa kalibrintiliuoksissa olisi mahdollista, että esimerkiksi strontiumin kaksoisvarautunut ioni Sr⁺⁺ aiheuttaisi häiriötä kahdelle kalsiumin mitattavalle isotoopille (43u ja 44u).

Taulukko 3. Pienen ja ison kalibrointisuoran sisältämät alkuaineet sekä niiden mittauksissa käytetyt massaluvut

Pieni kalibrointisuora		Iso kalibrointisuora	
Alkuaine	Alkuaine	Alkuaine	Alkuaine
⁷ Li	¹⁰⁷ Ag	²³ Na	⁵² Cr
¹³ B	¹¹¹ Cd	²⁴ Mg	⁵⁶ Fe
⁴⁷ Ti, ⁴⁹ Ti	¹²¹ Sb	²⁷ Al	⁶⁰ Ni
⁵⁵ Mn	¹³³ Cs	²⁸ Si	⁶³ Cu
⁵⁹ Co	¹³⁷ Ba, ¹³⁸ Ba	³¹ P	⁶⁶ Zn
⁷¹ Ga	¹⁴⁰ Ce	³⁹ K, ⁴¹ K	⁹⁵ Mo
⁷⁵ As	¹⁸² W	⁴⁰ Ca, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca	¹¹⁸ Sn
⁷⁸ Se	¹⁹⁵ Pt	⁵¹ V	
⁸⁸ Sr	²⁰⁵ Tl		
⁹⁰ Zr	²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb		
¹⁰⁵ Pd	²³⁸ U		

Tutkimuksen viimeisessä osassa muovimatriiseja tutkittaessa standardit sekä QC-liuokset valmistettiin uudella automaattilaimentimella, jolloin mahdollisia virhelähteitä saatiin vähemmiksi. Kantaliuoksina käytettiin samoja standardeja kuin aiemmin.

Sisäisenä standardina käytettiin 500 ppb pitoista yttrium, scandium ja telluuri -liuosta. Taustana oli standardien ja QC-liuosten mukaisesti 5 tai 10 % typpihappo näytematriisista riippuen.

9.2. QC-liuokset

Jokaiseen ajoon valmistettiin vähintään kolme QC-liuosta (quality control), jotka sisälsivät kaikki analysoitavat alkuaineet. Liuokset valmistettiin eri valmistajan multistandardiliuoksista kuin kalibrointistandardit. Pieneen suoraan kuuluvien alkuaineiden multistandardit olivat pitoisuuksiltaan 100 ppm, ison suoran multistandardi 10 ppm. Pienen suoran multistandardin lisäksi lisättiin volframi yksittäisestä standardista. Bensiininäytteiden rinnakkaisten sekä määritysrajamittausten yhteydessä käytettiin 10, 100 ja 600 ppb pitoisia QC-liuoksia.

Poikkeuksena muihin QC-liuoksiin 600 ppb -pitoinen liuos sisälsi ainoastaan ison suoran alkuaineita, pitoisuuden mennessä pienen suoran kalibrointisuoran yli. Bensiinin saantokokeiden sekä etanolinäytteiden analysoinnin yhteydessä käytettiin QC-liuoksia, joidenka pitoisuudet olivat 1, 20 ja 70 ppb. Muiden matriisien analysoinneissa QC-liuosten pitoisuudet olivat 5, 20, 100 ja 600 ppb ja muovien analyyseissä 10, 100 ja 600 ppb.

10. Laitteet

10.1 Mikroaaltohajotuslaitteisto

Näytteiden hajottamiseen käytettiin Milestonen UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteistoa, joka sisältää kiinteän reaktiokammion sekä näyttöpäätteen. Jäähdytysyksikkö oli LabTechin Smart H150-1000 -jäähdytin, jonka jäähdytysnesteenä käytettiin 1:1 Milli-Q-veden ja hanaveden seosta. Jäähdytysnesteen lämpötila pidettiin 9-13 °C välillä ja paineen ollessa 2-4 baaria. Hajotuslaitteistossa käytettiin instrumentti tyyppä, joka johdettiin laitteistoon painekompressorin kautta. Hajotusputkina käytettiin PTFE-putkia kontaminaatioiden välttämiseksi. Lasiputket olisivat kertakäyttöisiä, minkä lisäksi lasi- ja kvartsiputkista irtoaisi näytteisiin muun muassa booria, natriumia ja piitä.

Hajotuksen alussa paine nostettiin 40 baariin ristikontaminaatioiden ehkäisemiseksi ja paine ja lämpötila laskettiin ohjatusti alas ohjelman päätyttyä. Hajotuskammiossa käytettiin perusliuoksena 130 ml Milli-Q-veden sekä 5 ml 65 % HNO₃:n liuosta. Muut laiteasetukset on esitetty taulukossa 4. Erilaisille näytematriiseille käytettiin erilaisia hajotusohjelmia, jotka on kuvattu tutkimusosan myöhemmissä matriiseja käsittelevissä luvuissa.

Taulukko 4. UltraWAVE:n laiteasetukset

Maksimiteho	1500 W
Reaktiokammion maksimilämpötila	280 °C
Maksimilämpötila ulkoinen	80 °C
Suosittelun maksimipaine	170 bar
Mikroaaltojen aallonpituus	12,25 cm
Mikroaaltojen taajuus	2,45 GHz

10.2 ICP-MS/MS

Tutkimuksissa käytetty spektrometri oli Agilent 8900 ICP-MS Triple Quad, johon oli liitetty Agilent SPS 4 automaattinen näytteensyöttäjä. Spektrometrissä käytettiin platinakartioita, MicroMist-nebulisaattoria sekä Scott-tyyppistä kvartsista sumutinkammiota. Näytteet syötettiin 1,02 mm halkaisijan letkulla peristalttisen pumpun avulla. Sisäinen standardi syötettiin automaattisesti T-haaran avulla suoraa sumutuskammioon peristalttisen pumpun avulla (letkun halkaisija 0,25 mm). Mittauksissa käytetyt parametrit ovat esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Mittausparametrit

Parametri	Yksikkö	Arvo
RF teho	W	1550
Näytteenotto syvyys	mm	10
Kantokaasun virtausnopeus	L/min	1,03
Linssi 1	V	-9,3
Linssi 2	V	-250
Analoginen HV	V	2258
Pulssi HV	V	1279

Mittaukset suoritettiin käyttämällä kuutta eri kaasumoodia: no gas, H₂, He (helium), HEHe (korkeaenerginen helium, *high energy helium*), O₂ ja HEO₂ (korkeampi happikaasuvirtaus). No gas -moodilla ionit eivät reagoi tai törmäile, kun taas He- ja HEHe-kaasut toimivat törmäyskaasuina, H₂ ja O₂ reaktiokaasuina. Happikaasumoodia käytettiin lisäksi massasiirtymissä mitattaessa jälkimmäisellä quadropolilla analyttiä + 16 u -massaluvulla.

10.3 Automaattilaimennin

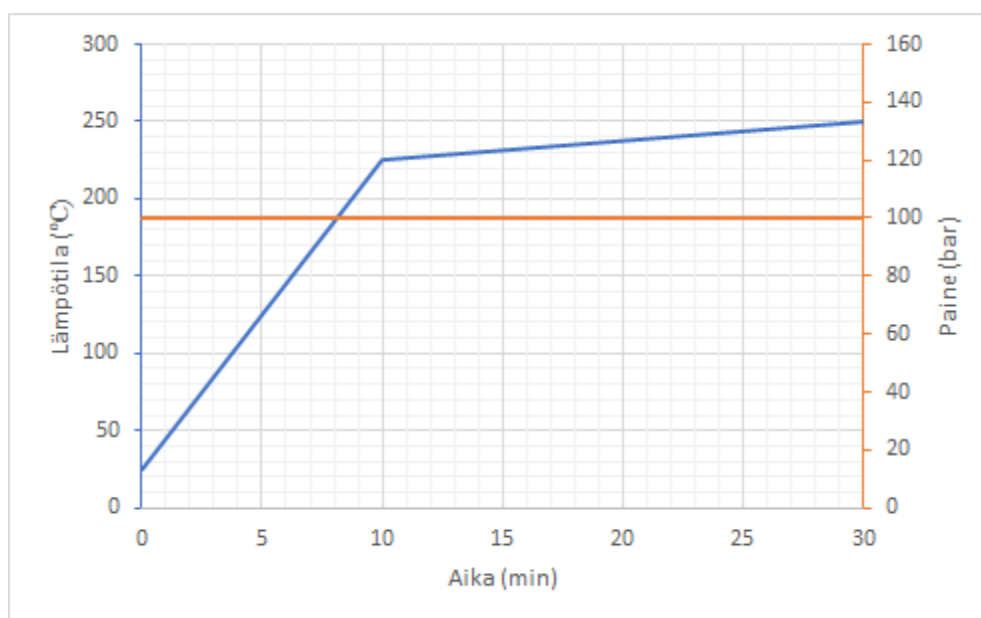
Automaattilaimentimena käytettiin SimplePrep-laimenninta, jolla valmistettiin kalibroitistandardit, QC-liuokset sekä nollaliuokset. Liuokset valmistettiin 10 % typpihappotaustaan custom blend -multistandardeista kuten edellä. Ison suoran kalibroitistandardien sekä QC-liuoksen kantaliuokset olivat pitoisuuksiltaan 10 mg/l ja pienen suoran 1 mg/l.

10.4 Happopesuri

Kaikki käytetyt astiat sekä hajotusputket pestiin Milestonen traceCLEAN-happopesurilla, muovitutkimusten hajotusputkia lukuunottamatta. Pesurissa käytettiin noin 30 % typpihappoa, jonka annettiin höyrystyä laitteistossa useiden tuntien ajan. Happo vaihdettiin aluksi kymmenen pesukerran välein, mutta kontaminaatiotutkimusten jälkeen vaihtoväliä tihennettiin kolmeen pesukertaan.

11. Kontaminaatioiden havainnointi

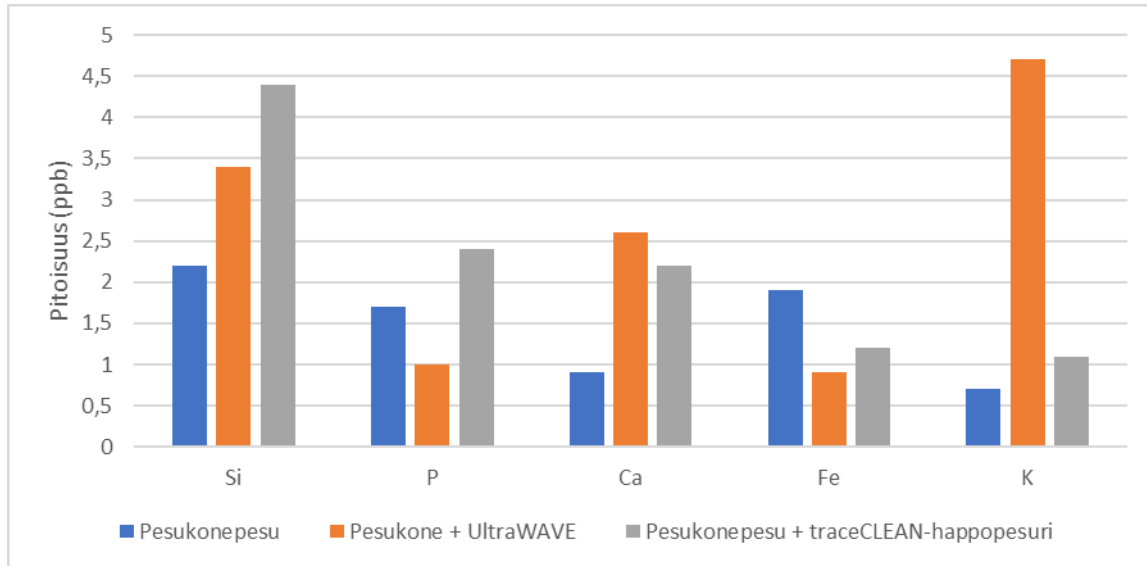
Kaikki näytteiden käsittely suoritettiin laminaarikaapissa kontaminaatioiden välttämiseksi. Tutkittavien näytteiden laimennuskertoimien ollessa kohtuullisen suuria, jopa 150, haluttiin kaikki muutamankin ppb:n kontaminaatiot poistaa ja laimentaa näytteitä mahdollisimman vähän. Ennen validointien aloittamista tutkittiin muun muassa reagenssien, hajotusputkien sekä laimennoksissa käytettävien näyteputkien puhtautta. 65 % typpihappopullon pumpun todettiin kontaminoivan merkittäviä pitoisuuksia kaliumia (4,7 ppb), magnesiumia (3,9 ppb), alumiinia (14,9 ppb) sekä kalsiumia (32,1 ppb), minkä vuoksi typpihappo ja vesi pipetoitiin tutkimuksissa automaattipeteillä (liite 1).



Kuva 21. Hajotusputkien pesuohjelma.

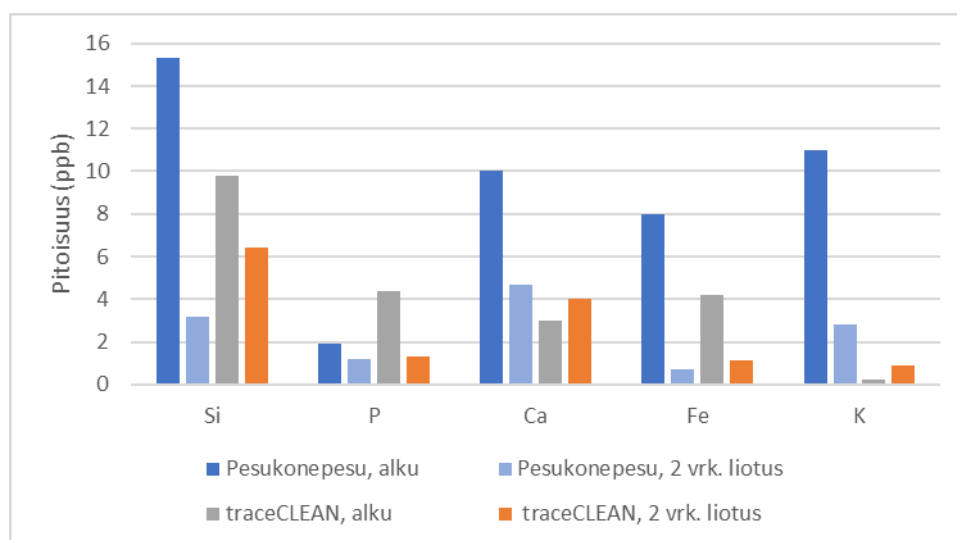
Hajotusputkien osalta vertailtiin niiden pesumenetelmiä UltraWAVE-pesun (kuva 21) ja traceCLEAN-happopesurin välillä. Ennen happopesua hajotusputket pestiin muiden teflonisten astioiden kanssa pesukoneessa, jossa astiat huuhdeltiin lopuksi 50 % etikkahapolla. Pelkän pesukonepesun jälkeen putkiin jäi muutamia ppb-pitoisuuksia piitä, fosforia ja rautaa. traceCLEAN-happopesurissa pesukonepesun jälkeen käytetyt hajotusputket sisälsivät 3-5 ppb piitä ja 2-3 ppb:tä fosforia ja kalsiumia. Pelkät UltraWAVEssa kerran pestyt putket, joiden pesuliuos sisälsi 3 ml Milli-Q-vettä ja 5 ml 65 % typpihappoa, sisälsivät 3 ppb:tä piitä mutta kaikista eniten kaliumia (4-5 ppb) kalsiumin ollessa samalla tasolla happopesuripesun kanssa (kuva 22). Kaikkien alkuaineiden tulokset ovat esitettynä liitteessä 1. Pelkkien

pesukonepestyjen putkien rautapitoisuudet johtuvat pesukoneen materiaalista, josta rautaa pääsee irtoamaan pesun aikana.



Kuva 22. Hajotusputkien pesuista jäljelle jäävät alkuainepitoisuudet eri pesutavoilla.

Eri pesujen testausten lisäksi testattiin pesukoneessa pestyjen hajotusputkien säilyttämistä Milli-Q-vedessä kahden vuorokauden ajan (liite 2). Yhdeksää hajotusputkea testattiin, joista kuusi oli pesukonepestyjä ja kolme traceCLEAN-happopesurilla pestyjä pesukonepesun jälkeen. Tuloksista (kuva 23) oli nähtävissä erityisesti piin, kalsiumin ja raudan väheneminen nollanäytteissä, mutta laajemmat tutkimukset olisivat tarpeelliset. Natriumin pitoisuudet vähenivät molemmilla putkityypeillä nolnaan ja rauta 4-8 ppb:stä yhteen ppb:hen. Piin pitoisuudet vähenivät, mutta happopesurillapestyihin putkiin jäi jäljelle vielä 6 ppb:tä piitä.



Kuva 23. 2 vuorokauden Milli-Q-vedessä liottamisen vaikutus hajotusputkien puhdistumiseen.

TraceCLEAN-happopesurissa käytetyn typpihapon alkuainepitoisuuksia testattiin sekä viiden että kymmenen pesukerran jälkeen. Pesuhappo vaihdettiin aluksi kymmenen pesukerran välein uuteen. Pesuhaposta otettiin vain kaksi rinnakkaista näytettä mutta jo viiden pesukerran jälkeen pesuliuos sisälsi suuria pitoisuuksia booria, natriumia, piitä, kaliumia ja kalsiumia. (Liite 1).

Hajotuksien jälkeisissä laimennoksissa käytettävien 15 ml näyteputkien puhtautta testailtiin vertailemalla kolmea erilaista muoviputkea, sini-, puna- ja valkokorkkisista. Putkia testailtiin 5 ja 20 % HNO₃-huuhteluilla sekä liutuksilla (liitteet 3 ja 4). Näytteet otettiin heti huuhteluliuksesta sekä vuorokauden liuotuksen jälkeen. Suurimpia kontaminaatioita aiheuttivat pii, kalium ja kalsium. Näitä kontaminaatioita ei ollut kuitenkaan näkyvissä normaaleissa nollanäytteissä, joten alkuaineet irtosivat näyteputkista. Useiden vuorokausien mittaisilla liutuksilla ei ollut vaikutusta putkista irtoaviin metallipitoisuuksiin. Eniten metalleja irtosi valkokorkkisista näyteputkista, joissa jo viiden prosentin typpihappoliuokseen irtosi ravistelun jälkeen esimerkiksi 5 ppb:tä kalsiumia. Punakorkkisista näyteputkista sisälsivät enemmän kalsiumia ja vähemmän piitä kuin sinikorkkisista, mutta kalsiumin pitoisuuksien ollessa suuremmat, tutkimuksissa päädyttiin käyttämään sinikorkkisista näyteputkia.

Ajo-olosuhteiden optimoimiseksi sekä näytteitä että nollanäytteitä ajettiin ICP-MS/MS:lla 5 ja 10 % HNO₃ -taustoilla. Näytteiden hajoamiseen tarvittava happomäärä ja mahdollisimman pienen laimennuskertoimen saaminen jättävät näytteen happotaustan korkeaksi, minkä vuoksi laitteella käytettiin myös muissa liuoksissa korkeaa happotaustaa. 14 ml ja 25 ml laimennosten eroja tutkittiin hajottamalla sekä näytteitä että nollanäytteitä. Tulokset eivät eronneet

merkittävästi toisistaan, mutta sisäisen standardin saannot hajosivat kaasumoodien välillä enemmän 14 ml:aan laimennetuilla nollanäytteillä. Tämä kertoo siitä, ettei hajotukseen lisätty typpihappo kulu nollanäytteessä yhtä paljon kuin näytematriisin kanssa reagoidessaan, minkä vuoksi nollanäytteen happotausta jää korkeammaksi aiheuttaen häiriöitä.

Saatujen tulosten perusteella näyteputkia päädyttiin liottamaan 10 % typpihapolla vähintään yhden vuorokauden ajan ennen käyttöä, jonka jälkeen ne huuhdeltiin 10 % typpihapolla ennen näytteen lisäämistä. Tämän lisäksi hajotusputket päädyttiin pesemään pesukonepesun jälkeen traceCLEAN-happopesurilla muovimatriiseja lukuunottamatta, niiden pesun tapahtuessa pesukoneella ja UltraWAVElla pesujen nopeuttamiseksi.

12. Mikroaaltohajotukset

Bensiini- ja etanolinäytteitä punnittiin tarkasti 6 grammaa hajotusputkeen ja haihdutettiin typpivirran avulla 150 °C lämpölevyllä. Näytteiden haihtuvuus mahdollisti haihduttamisen, minkä lisäksi suora hajotus ei onnistunut näytteen jäädessä hajotusreagenssien pinnalle. Haihdutuksen jälkeen näytteisiin lisättiin 2 ml Milli-Q-vettä ja 4 ml HNO₃:a, hajotettiin UltraWAVE-mikroaaltohajotuslaitteella ja laimennettiin 25 millilitran mittapulloon Milli-Q-vedellä.

Fossiilisten näytteiden punnitusmäärät sekä hajotusreagenssina käytettyjen Milli-Q-veden ja 65 % typpihapon määrät on esitetty taulukossa 6. Hajotetut näytteet laimennettiin 14 ml korkillisiin näyteputkiin Milli-Q-vedellä.

Taulukko 6. Näytematriisien punnitusmäärät, hajotusreagenssit sekä laimennuskertoimet. Bensiini- ja etanolinäytteiden laimennus 25 ml, muut matriisit 14 ml

Näyte	Näyte- määrä (g)	Hajotusreagenssit				Laimennuskertoimen
		Milli-Q- H ₂ O (ml)	65 % HNO ₃ (ml)	H ₂ O ₂ (ml, toiseen hajotukseen)	HBF ₄ (tippaa)	
Bensiini ja etanoli	6,0	2	4			4,17
TOP	0,3	3	5			46,7
POR	0,1	3	5			140
FIS-TISJAE	0,2	2	6			70
Pyrolyysiöljy	0,4	3	5			35
PP ja LDPE	0,5	3	5			28
Värjätty PP ja jätemuovit	0,1		8	2	10	140

Puhtaita värjäämättömiä PP ja LDPE -näytteitä punnittiin 0,5 grammaa ja hajotusreagensseina käytettiin 3 ml Milli-Q-vettä ja 5 ml 65 % HNO_3 (taulukko 6). Värjätty PP sekä jätemuovit hajotettiin kaksoishajotuksella, joista ensimmäiseen punnittiin näytettä 0,1 grammaa ja lisättiin hajotusreagensseiksi 8 ml 65 % typpihappoa ja 10 tippaa HBF_4 :a (taulukko 6). Hajotuksen loputtua näyteputkien korkit aukaistiin ja putkiin lisättiin 2 ml H_2O_2 :a ja näytteet asetettiin uudelleen mikroaaltohajotukseen ja lopulta laimennettiin 14 ml näyteputkiin.

13. Mikroaaltohajotusten tutkimukset

Kaikista näytematriiseista tutkittiin toistettavuudet sekä saantokokeet ja niiden toistettavuudet useilla eri pitoisuuksilla. Rinnakkaisten mittausten tuloksista laskettiin standardipoikkeama (kaava 2) sekä toistettavuus 95 %:n luotettavuustasolla (kaava 3).

$$s_r = \sqrt{\left(\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}\right)} \quad (2)$$

$$r = s_r \times t \times \sqrt{2} \quad (3)$$

missä s_r on standardipoikkeama, x_i mittauservo, \bar{x} mittauservojen keskiarvo, n mittausten lukumäärä, r toistettavuus ja t kerroin 95%:n luotettavuustasolla (liite 5).

13.1 Hajotusten nollanäytteet

Tutkimuksissa käytettiin kolmenlaisia nollanäytteitä, joiden avulla määritettiin määrittärajat (LOQ) eri matriiseille. Bensiini- ja etanolinäytteiden nollanäytteet sisälsivät noin 6 ml Milli-Q-vettä, joka haihdutettiin tyypivirralla ja hajotettiin tämän jälkeen UltraWAVElla kuvan 20 mukaisella hajotusohjelmalla. Tyypivirralla haihdutettuihin nollanäytteisiin lisättiin ennen hajotusta 2 ml Milli-Q-vettä ja 4 ml 65 % HNO₃:a.

Fossiilisten matriisien sekä puhtaiden ja värittömien muovinäytteiden nollanäytteet sisälsivät 2 ml Milli-Q-vettä ja 2 ml 65 % HNO₃:a, jotta happotausta vastaisi kalibrointiliuosten happotausta. Nollanäytteet hajotettiin kuvan 21 haihdutusohjelmalla.

HBF₄-reagenssia hajotuksessa tarvinneiden värjätyn polypropeenin ja jätemuovien nollanäytteet tehtiin näytteiden mukaisesti kaksoishajotuksella käyttäen kuvan 22 hajotusohjelmaa. Ensimmäisen hajotuksen reagenssit olivat 8 ml HNO₃ ja 10 tippaa HBF₄. Toiseen hajotukseen nollanäytteisiin lisättiin 2 ml H₂O₂.

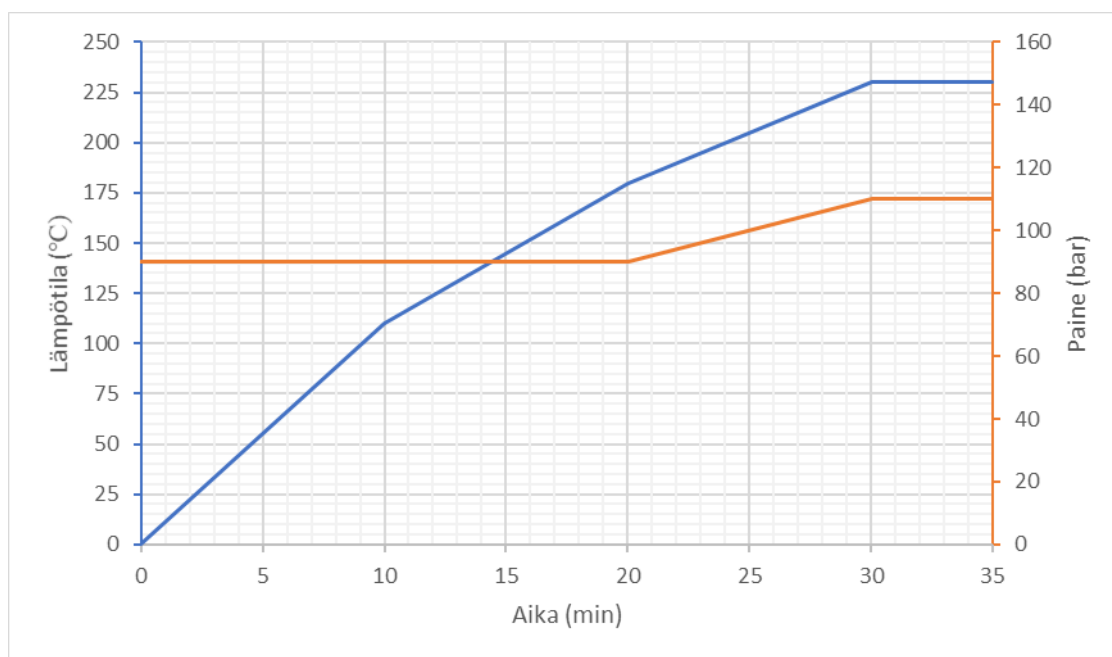
Määrittärajat laskettiin Nesteen ohjeiden mukaisesti (kaava 4)

$$LOQ = 10 \times s, \quad (4)$$

missä s on mittaustulosten keskihajonta (STDEV.S). Näytematriisien määrittärajaja varten ajoliuoksesta saadut määrittärajat kerrottiin näytteiden laimennoskerroimilla lopullisen näytteen määrittärajaja saamiseksi.

13.2 Bensiini ja etanoli

Toistettavuutta määritettäessä 27 bensiininäytteestä ja kymmenestä etanolinäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta. Käytetty hajotusohjelma on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Bensiini ja etanolinäytteiden hajotusohjelma UltraWAVE-laitteella. Kuvaajan paineviiva kuvastaa hajotusohjelman maksimipainetta.

Hajotetut näytteet siirrettiin 25 ml mittapulloihin ja täytettiin merkkiin Milli-Q-vedellä. Näytteet ajettiin suoraan ICP-MS/MS:lla ilman välilaimennosta.

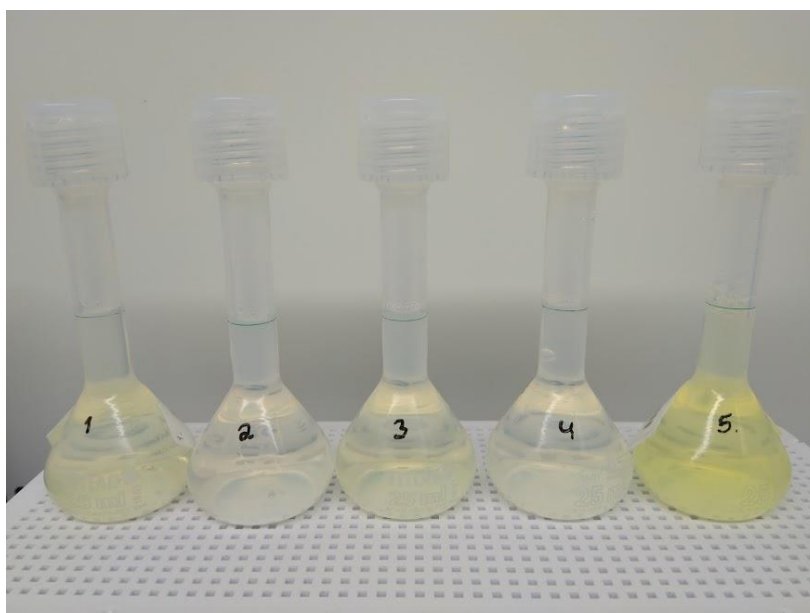
Toistettavuuden lisäksi kahdelle bensiini- ja etanolinäytteelle tehtiin standardilisäyksiä ja määritettiin niiden toistettavuudet. Toisen bensiininäytteen lisäykset olivat 5, 20, 50, 100 ja 500 ppb ja toisen 5 ja 100 ppb. Etanolinäytteille tehtiin lisäykset 5, 50 ja 100 ppb. Lisäykset tehtiin ennen typpihaihdutusta ja niissä otettiin huomioon näytteiden keskiarvoinen laimennuskerroin 4,17, jolloin todelliset mittaustuloksiin tehdyt lisäykset olivat pienempiä ja kertaantuivat haluttuihin pitoisuuksiin tulosten käsittelyssä.

Saantokokeissa saatujen alhaisten boori, pii ja seleenipitoisuuksien vuoksi tehtiin lisäkokeita bensiini- ja etanolinäytteille. Boorin haihtumista etanolinäytteistä tutkittiin käyttämällä haihdutuksen yhteydessä 100 °C ja 50 °C lämpölevyjä. Lämpötilan laskeminen ei kuitenkaan

vaikuttanut saantokokeiden tuloksiin merkittävästi, joten boorin ja piin saantokokeita jatkettiin ksyleeniin laimennetulla öljypuolen Conostan S21-multistandardilla. Standardilisäysten lisäksi kyseisiä alkuaineita sekä koko hajotusmenetelmän toimivuutta tutkittiin haihduttamalla ja hajottamalla 5 ppb, 50 ppb, 200 ppb ja 600 ppb -pitoisia QC-liuoksia.

13.3 Fossiiliset näytteet

Kaikille näytematriiseille tutkittiin suurin hajotettava näytemäärä sekä parhaimmat hajotusreagenssit ja niiden pitoisuudet. Mikroaaltohajotuksissa käytettiin erivahvuisia typpihappoliuoksia sekä typpihapon ja vetyperoksidin seosta. Kaikki tutkitut hajotustavat on esitetty liitteessä 6.

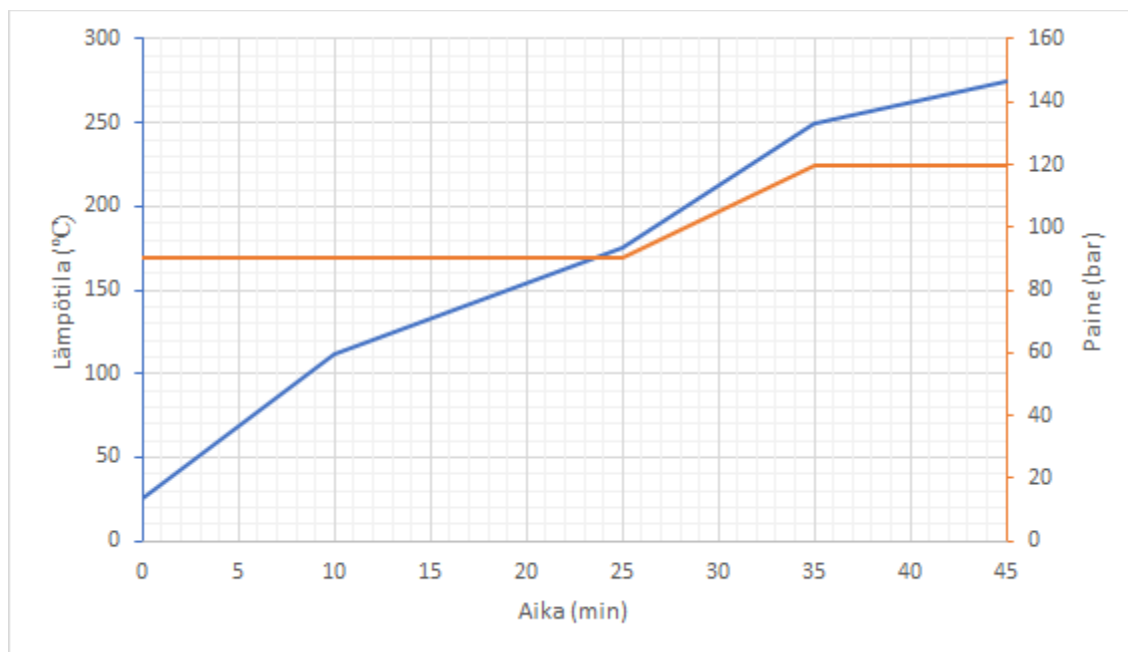


Kuva 25. Eri reagensseilla ja näytemäärillä mikroaaltohajotettu TOP-näyte. 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃: 1. 0,4 g, 2. 0,3 g. 2 ml H₂O + 5 ml HNO₃: 3. 0,4 g, 4. 0,3 g. 5. 0,4 g, 1 ml H₂O₂ + 3 ml HNO₃.

TOP-näytteen mikroaaltohajotuksessa käytettyjen reagenssien ja punnitusmäärien erot hajoamistehokkuuteen on nähtävissä kuvassa 25. Liuosten keltainen väri kuvaa vain osittaista hajoamista, kirkkaan ollessa täysin hajonnut.

Kaikki näytteet hajotettiin kuvan 26 mukaisella hajotusohjelmalla. Hajotetut näytteet laimennettiin 14 ml näyteputkiin ja analysoitiin sekä suoraan ilman laimennoksia että laimennettuina mikäli jokin alkuainepitoisuus ylitti kalibroitisuoran pitoisuudet. Vanadiinin

suuren pitoisuuden vuoksi POR-näytteet laimennettiin 2 ja 1,25 kertaaisesti ja raskaista Fisherin tislaujakeista toinen viisinkertaisesti. Pyrolyysiöljyistä toinen laimennettiin nelinkertaisesti näytteen suuren piipitoisuuden vuoksi. Tuloksien analysoinneissa kalibrointien yli menneiden alkuaineiden tulokset otettiin laimennetuista näytteistä.



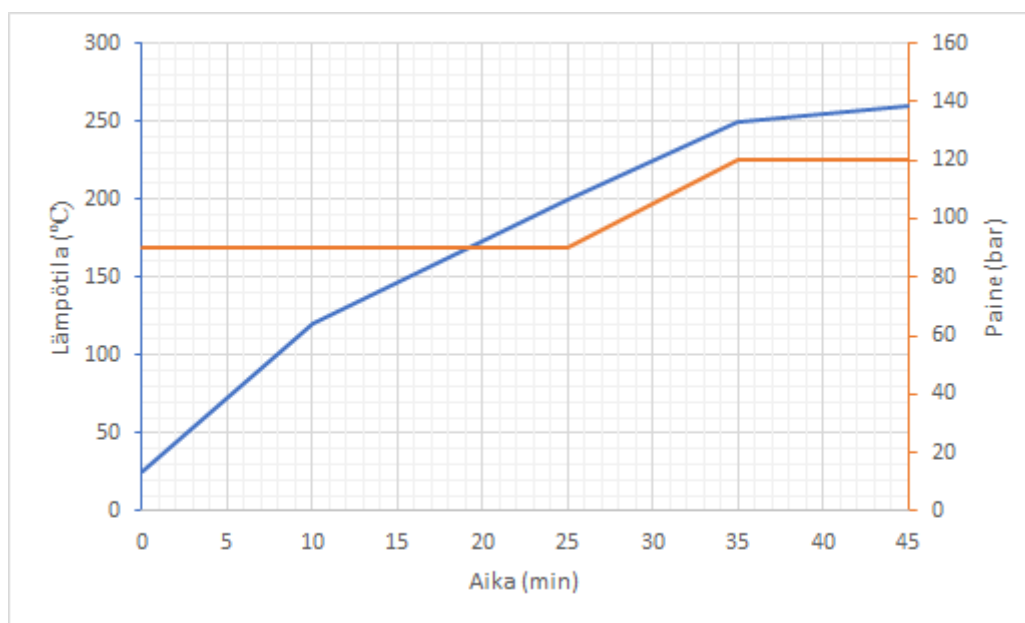
Kuva 26. Hajotusohjelma fossiilisille näytteille. Kuvaajan paineviiva kuvastaa hajotusohjelman maksimipainetta.

Kaikille näytteille tehtiin saantokokeet pitoisuuksilla 20, 500 ja 2000 ppb. Lisäyksissä otettiin huomioon jokaiselle matriisille ominainen laimennuskerroin, jolloin mitattavaan liuokseen lisätyt pitoisuudet olivat pienemmät ja kertaantuivat haluttuun pitoisuuteen tuloksia käsiteltäessä. Tuloksista laskettiin kaikille näytteille toistettavuudet (kaava 3) sekä saantoprosentit ja niiden toistettavuudet.

Menetelmän toimivuus testattiin kuuden eri pitoisen QC-liuoksen (0,1, 1, 10, 50, 100 ja 600 ppb) toistettavuuksien avulla. QC-liuokset hajotettiin samalla hajotusohjelmalla kuin näytteet, käyttäen hajotusreagensseina 3 ml H₂O ja 5 ml 65 % HNO₃. Jokaisesta pitoisuudesta tehtiin viisi rinnakkaista mittausta.

13.4 Muovit

Näyttereagensseina hajotuksissa kokeiltiin veden, typpihapon, vetyperoksidin ja fluoriboorihapon erilaisia seoksia (Liite 7). Muovimatriisien hajottamista varten tehtiin uusi hajotusohjelma (kuva 27), jossa lämpötila nousi aiempaa nopeammin 250 asteeseen. Lämpötilan nopeampi nostaminen voitiin tehdä muovien ollessa vähemmän reaktiivisia kuin muut näytematriisit.

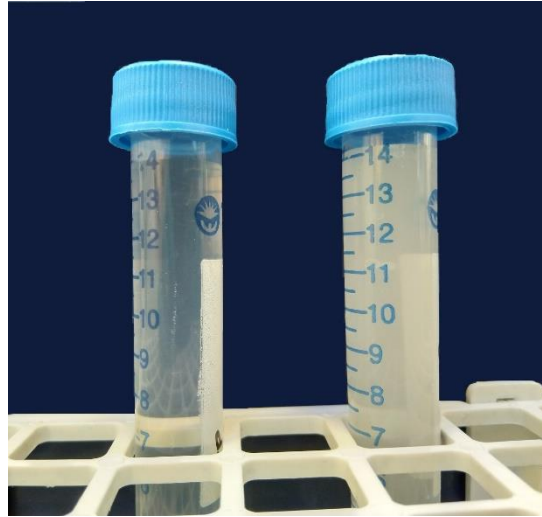


Kuva 27. Muovien hajotusohjelma.

PP:n ja LDPE:n testaukset aloitettiin 0,2 grammalla eri typpihappopitoisilla hajotusreagensseilla. Tämän lisäksi testattiin typpihapon ja vetyperoksidin seosta. Muovit hajosivat kaikilla reagensseilla hyvin, joten jatkotutkimuksia päätettiin jatkaa hajotusreagensseina 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃ ja näytemääränä 0,5 g. Tämän suurempia punnitusmääriä ei testattu muovien suhteellisen suurien alkuainepitoisuuksien vuoksi, jolloin näytteet olisivat vaatineet suurempia jatkolaimennoksia.

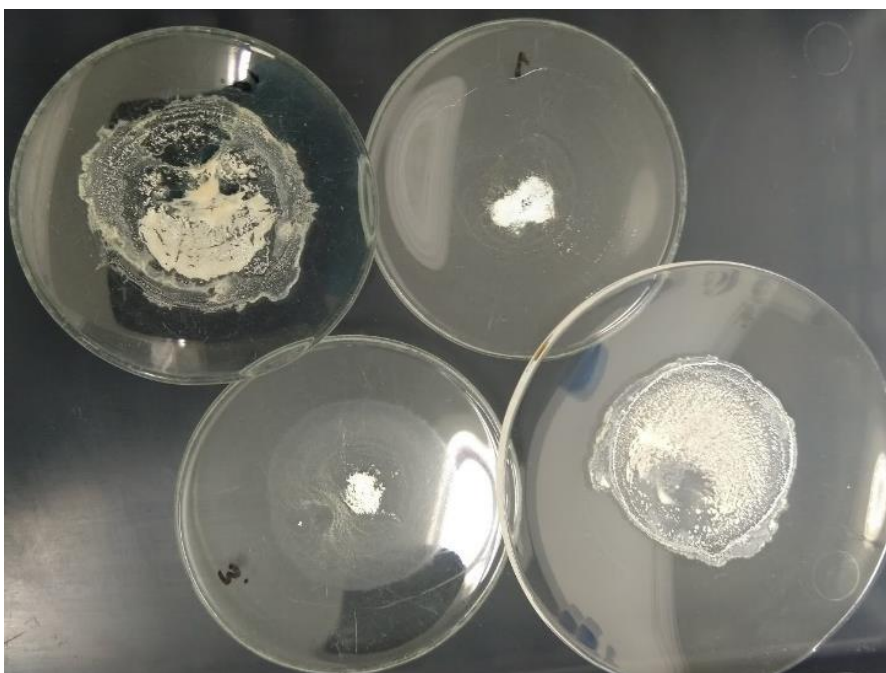
Värjättyä PP:tä hajotettiin ensin 0,2 grammaa reagensseina 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃. Liuos näytti aluksi kirkkaalta, mutta vuorokauden seisomisen jälkeen näyteputken pohjalle oli saostunut jäännös. Jätemuoveja hajotettiin 0,1 grammaa samalla 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃ reagenssiseoksella, mutta hajotetut liuokset jäivät erittäin sameiksi ja hajoamatta jäänyt jäännös kertyi näyteputken pohjalle (kuva 28). Veden ja typpihapon lisäksi reagensseina testattiin myös vetyperoksidin ja typpihapon, pelkän 65 % typpihapon sekä typpihapon ja HBF₄:n seosta.

Lopulta näytteet saatiin hajotettua kokonaan hajottamalla ne kaksi kertaa UltraWAVElla. Ensimmäiseen hajotukseen lisättiin 8 ml HNO_3 ja 10 tippaa HBF_4 :a ja toiseen hajotukseen 2 ml H_2O_2 :a.



Kuva 28. Vasemmalla hajonnut, oikealla vain osittain hajonnut jätemuovi 1:sen näyte.

Värjätyn PP:n sekä molempien jätemuovinäytteiden hajotusjäännöksistä (kuva 29) tutkittiin alkuainepitoisuudet pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM), johon oli yhdistetty EDS (energy dispersive spectrometer). Jokaisesta näytteestä tutkittiin reagensseilla 3 ml H_2O ja 5 ml HNO_3 muodostunut jäännös. Näiden lisäksi valittiin jätemuovi 2:sta muodostunut jäännös, jonka näytehajotuksessa oli käytetty HBF_4 :a.



Kuva 29. Typpivirralla haihdutetut hajoamattomat näytejäännökset. Vasemmalla ylhäällä värjätty PP: 0,2 g 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃. Ylhäällä oikealla jätemuovi 2: 0,1 g 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃. Alhaalla vasemmalla jätemuovi 2: 0,1 g 8 ml HNO₃ + 10 tippaa HBF₄ + 2 ml H₂O₂ (yksi hajotus). Alhaalla oikealla jätemuovi 1: 0,1 g 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃.

Toistettavuuksia varten näytteistä tehtiin kymmenen toistoa ja saantoprosentteihin kuusi toistoa. Polypropeeni sisälsi kalsiumia yli kalibroinnin, minkä vuoksi se ajettiin myös kymmenenkertaisella laimennoksella. Jätemuovit sekä värjätty PP laimennettiin 100 ja 1000 -kertaisesti ICP-QQQ-laitteen turhan likaantumisen vuoksi HBF₄:n sisältäessä paljon laitteistoon helposti jäävää booria sekä muita epäpuhtauksia. Jokaisen ajon yhteydessä ajettiin neljä HBF₄ nollanäytettä, joiden keskiarvotulokset vähennettiin näytteiden tuloksista.

14. Tulokset

14.1 Yleiset virhelähteet

Yleisiä virheitä kontaminaatioiden lisäksi tuovat näytteiden punnitukset sekä liuosten pipetoinnit. Kiinteät näytteet lämmitetään lämpökaapissa ja punnitaan nestemäisinä. Mikäli näyte ei kuitenkaan ole kokonaan nestemäisessä muodossa, ei punnittava näyte edusta koko näytettä ja vaihtelut alkuainepitoisuuksissa suuria. Usein näytteet sisältävät kiinteitä partikkeleita, jotka sekoituksen jälkeen laskeutuvat näytepullon pohjalle. Tästä syystä on suuri merkitys mistä kohtaa näytettä ja kuinka pian sekoituksen jälkeen pipetointi tehdään. Näytteiden heterogeenisyys onkin suurin syy suuriin toistettavuuksiin. Tästä huolimatta näytteiden homogeenisointi ei yleensä ole mahdollista. Esimerkiksi jätemuoveille ei tutkimuksen tekoaikaan ollut vielä sopivaa leikkaavaa jauhintaa, jolla muovipalat olisi saatu jauheeksi. Lisäksi muovien jauhaminen vaatisi muovin jäädyttämisen nestemäisellä tyypellä.

Astioiden peseminen UltraWAVElla osoittautui erittäin hitaaksi ja aikaavieväksi, minkä lisäksi UltraWAVE:lla pestyt putket sisälsivät neljä kertaa enemmän kaliumia kuin happopesty. Näistä syistä astiat pesutavaksi valittiin pesukoneen ja TraceCLEAN-happopesurin yhdistelmä. Happopesurin happoa alettiin tutkimusten jälkeen vaihtamaan tiheämmin, jo kolmen pesukerran jälkeen aiemman 10 pesukerran sijaan. Erityisesti muovinäytteiden suurien alkuainepitoisuuksien vuoksi hajotusputkien pesu on tärkeässä roolissa ja voi aiheuttaa merkittäviä kontaminaatioita.

Tutkimuksessa haihdutuksessa käytettävää typpikaasuletkua pidettiin paikoillaan statiivin ja kouran avulla. Molemmista saattoi käsiteltäessä irrota pieniä määriä metalleja, joiden pitoisuudet nousevat tuloksissa merkittäviksi näytteiden laimennuskertoimet huomioitaessa. Kontaminaatioiden välttämiseksi laboratorioon hankittiin haihdutin, joka teetettiin käytetyille hajotusputkille sopivaksi. Hajotetut näytteet siirretään hajotusputkista näyteastiaan huuhtelemalla putket sekä korkit Milli-Q-vedellä, joten näytettä saattaa jäädä hajotusputkiin, pienentäen näin analyysien tuloksia. Analyysia varten näytteet siirretään vielä 10 %:lla typpihapolla huuhdeltuihin 15 ml:n näyteputkiin. Tämä lisää kontaminaatoriskiä ja mittapullossa olevan näytteen sekoittamisen tärkeys kasvaa ennen näyteputkeen kaatamista homogeenisen näytteen saamiseksi.

Saantokokeissa virhettä luovat vaihtelevat punnitustulokset sekä niistä muodostuvat laimennuskertoimet. Kokeiden lisäykset laskettiin näytteiden tavoitellun punnitusmäärän

mukaan ja jokaiselle näytteelle käytettiin samaa lisäspitoisuutta. Punnitusmäärät vaihtelivat +/- 0,1 g bensiineillä ja etanoleilla, ja muilla matriiseilla +/- 0,02 g tavoitellusta massasta. Esimerkiksi POR-näytteiden pienien näytemäärien takia rinnakkaisten näytteiden laimennuskertoimet vaihtelivat 118,2 (näytettä punnittu 0,1184 g) ja 151,0 (näytettä punnittu 0,0927 g) välillä, mikä aiheuttaa eroja saatuihin saantokokeiden mittaustuloksiin lisäyksen ollessa tehty 140 laimennuskertoimella.

14.2 Hajotusten nollanäytteet

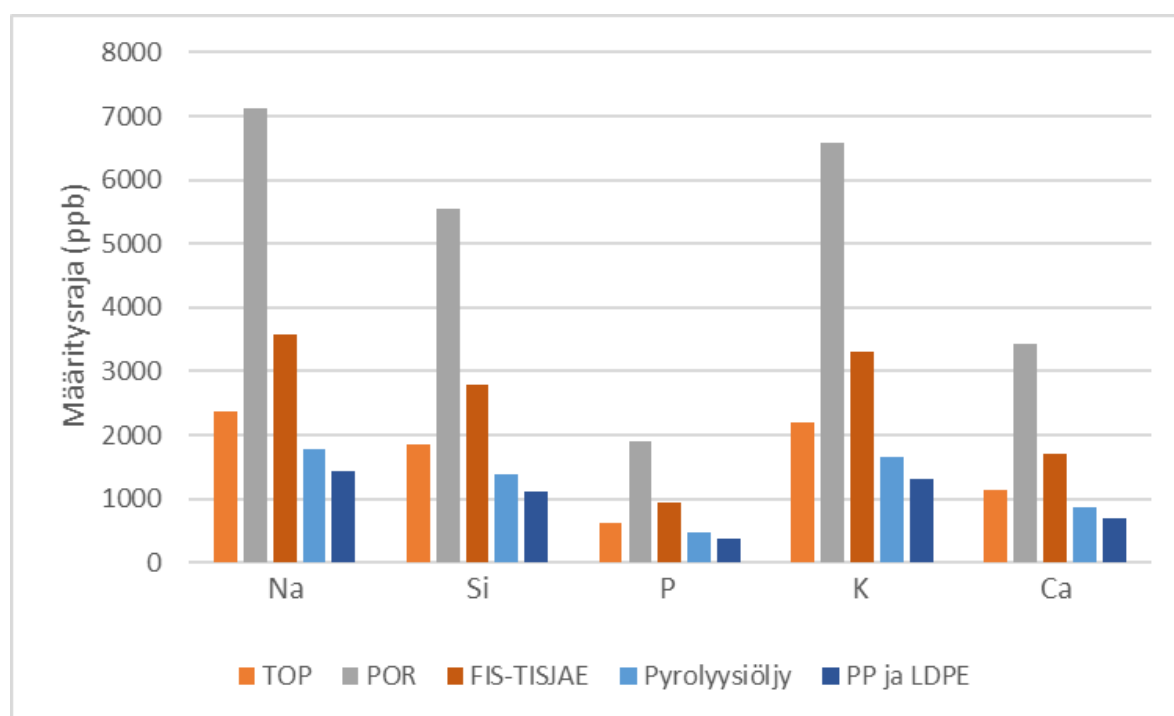
Nollanäytteiden tulosten perusteella määritettiin jokaiselle näytematriisille määrittärajat. Näytteiden laimennuskertoimet vaikuttivat suuresti määrittärajojen arvoihin. Bensiini- ja etanolimatriisin määrittärajoissa (liite 8) otettiin huomioon niiden laimennuskerroin 4,17. Määrittärajat olivat suuremmat erityisesti boorille, natriumille, piille, fosforille, kaliumille, kalsiumille sekä raudalle, niiden vaihdellessa 35 – 98 ppb:n välillä (taulukko 7). Muille alkuaineille määrittärajat olivat pääosin < 2-10 ppb. Boorilla on taipumus jäädä helposti ICP-MS/MS-laitteiston letkuihin, joten on mahdollista, että nollanäytteisiin on tullut kontaminaatiota laitteistosta. Natriumia, kaliumia ja kalsiumia esiintyy yleisesti ympäristössä, minkä vuoksi niissä esiintyy helposti kontaminaatioita.

Fossiilisten näytematriisien laimennuskertoimet olivat bensiiniä ja etanolia suurempia (liite 9), minkä vuoksi esimerkiksi natriumin, piin ja kaliumin määrittärajat nousivat matriiseilla 1-5 ppm pitoisuuksiin (taulukko 7). PP ja LDPE-näytteiden hajotuksissa käytettiin reagensseina 65 % typpihappoa ja Milli-Q-vettä, minkä vuoksi niiden määrittärajat tulevat samoista nollanäytteistä fossiilisten näytteiden kanssa. POR-näytteiden korkeammat määrittärajat muihin näytteisiin verrattuna johtuvat muita suuremmasta laimennuskertoimesta (kuva 30). Värjätyin polypropeenin sekä jätemuovien korkeat määrittärajat johtuvat hajotuksissa käytetyn HBF₄:n sisältämistä epäpuhtauksista eikä booria analysoitu näistä näytteistä ollenkaan (Liite 10).

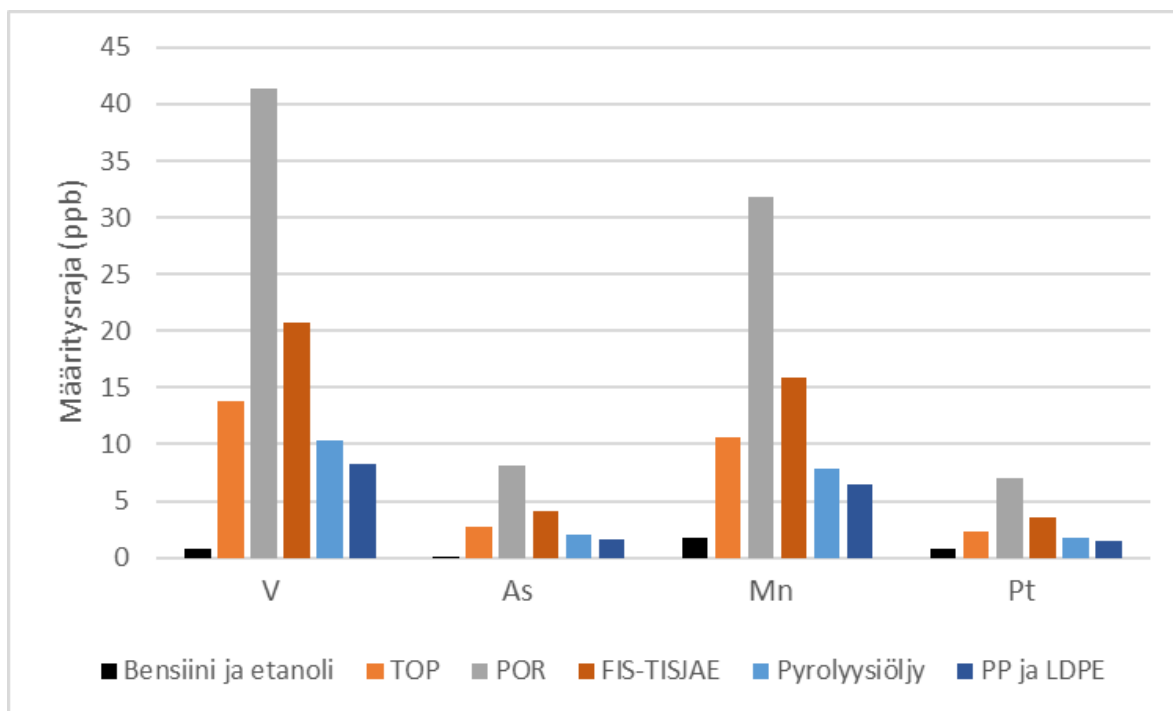
Harvinaisempien alkuaineiden määrittärajat olivat alhaisia kaikilla näytematriiseilla (kuva 31). Ajoliuosten alkuainepitoisuuksien erot (taulukko 7) eri näytematriisien kohdalla selittyvät hajotuksissa käytetyllä typpihappopitoisuudella sekä näytematriiseilla. Fossiilisten näytteiden nollanäytteitä ajettaessa putkia oltiin aikaisemmin käytetty fossiilisten näytteiden hajottamisessa, jolloin putket sisälsivät suurempia pitoisuuksia alkuaineita kuin verrattain puhtaiden bensiininäytteiden hajotusputket.

Taulukko 7. Nesteellä yleisimmin analysoitavien alkuaineiden määrittämissuorat ajoliuoksessa sekä näytteiden laimennoskerroimet huomioiden, suluisissa näytteiden laimennoskerroin

LOQ (ppb)	Bensiini ja etanoli		Fossiiliset näytteet sekä PP ja LDPE						Värjätty PP ja jätemuovit	
	Ajo-liuos	Laim. kerroin (4,17)	Ajo-liuos	TOP (46,7)	POR (140)	FIS-TISJAE (70)	Pyrolyysi-öljy (35)	PP ja LDPE (28)	Ajo-liuos	Laim. kerroin (140)
Na	9	39	51	2379	7132	3566	1783	1427	1924	269354
Si	11	45	40	1853	5555	2778	1389	1111	45462	6364692
P	12	48	14	632	1895	947	474	379	441	61679
K	19	77	47	2198	6590	3295	1647	1318	1790	250592
Ca	24	98	25	1145	3432	1716	858	686	5234	732735
V	0,2	0,8	0,3	14	41	21	10	8	7	987



Kuva 30. Määrittämissuorat fossiilisten näytteiden sekä puhtaiden muovien yleisimmille alkuaineille (TOP 46,7; POR 140; FIS-TISJAE 70; pyrolyysiöljy 35; PP ja LDPE 28).

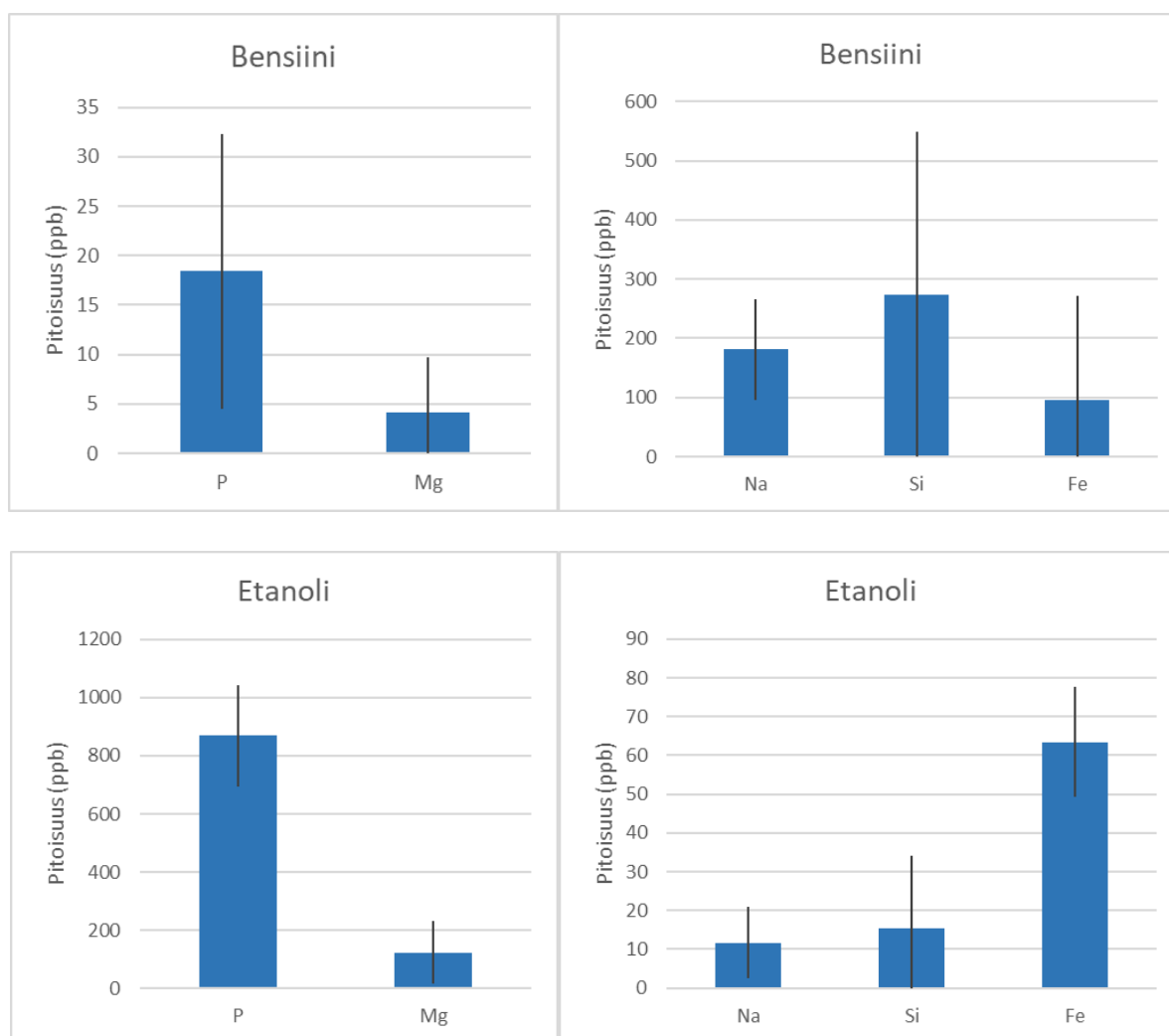


Kuva 31. Harvinaisempien alkuaineiden määrittämissrajat eri näytematriiseille näytteiden laimennuskertoimet huomioiden (bensiini ja etanoli 4,17; TOP 46,7; POR 140; FIS-TISJAE 70; pyrolyysiöljy 35; PP ja LDPE 28).

14.3 Bensiinit ja etanoli

Bensiini- ja etanolinäytteet sisältävät pieniä määriä metalleja, minkä vuoksi ylimääräisiä näytelaimennoksia ei tarvinnut tehdä. Tämän lisäksi näytteitä voitiin punnita suhteellisen paljon haihduttamisen ansiosta, jolloin näytekerroin jäi pieneksi. Pienet pitoisuudet vähensivät myös häiriöiden määrää ja näytteet olivat homogeenisia, joten toistettavuudet olivat hyviä. Bensiinimatriisin saantokokeet ja toistettavuudet ovat esitetty liitteissä 11 ja 12, ja etanolimatriisille liitteissä 13 ja 14.

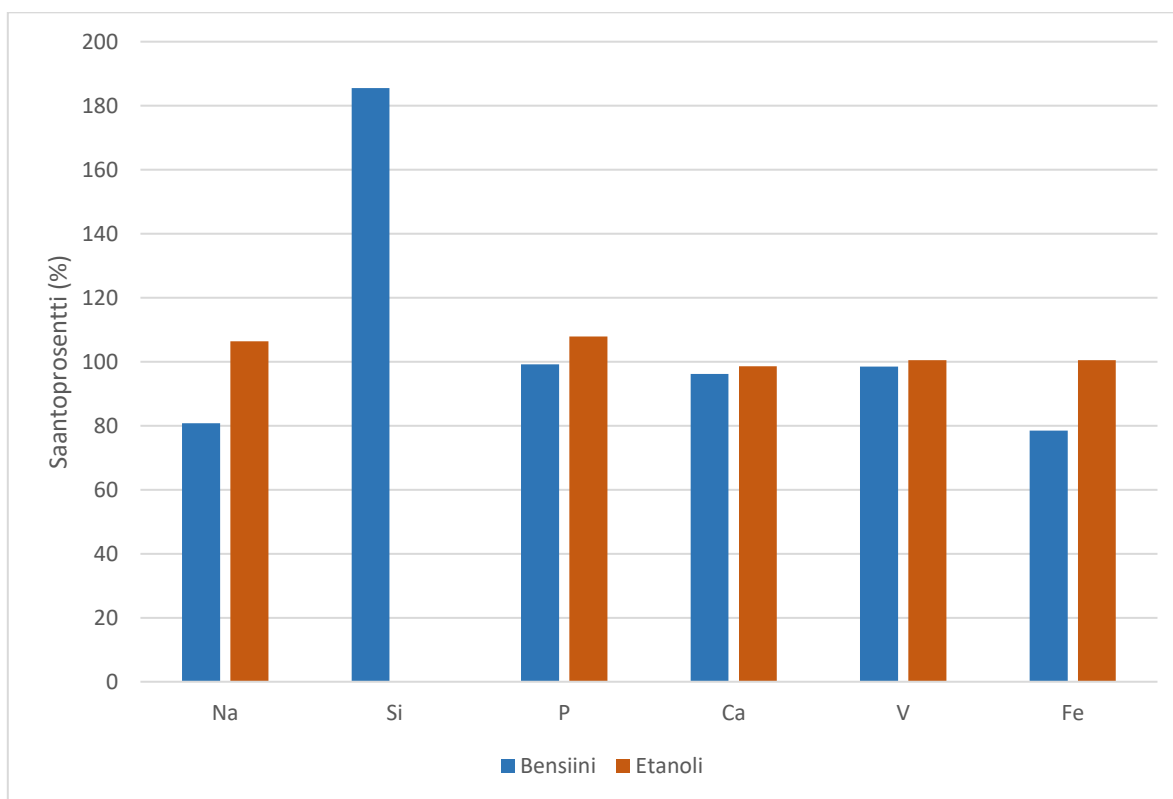
Alkuainepitoisuuksiin nähden korkeimmat toistettavuudet ovat piillä ja raudalla (kuva 32). Raudan korkeat toistettavuudet ja saantoprosentit selittyvät mahdollisesti bensiini- ja etanolinäytteiden sisältämisestä rautapartikkeleista. Näytteet tulevat säiliöistä, jotka sisältävät rautaa ja itse näytteiden pienen rautapitoisuuden vuoksi pienikin määrä rautaa nostaa pitoisuudet korkeiksi. Fosforin pitoisuudet olivat molemmilla näytteillä alle määrittämissrajan, joten toistettavuudet olivat pitoisuuteen verrattuna suuret. Standardilisäyksissä fosforin saantoprosentit olivat kuitenkin 5 ppb:n lisäystä lukuun ottamatta 100 ± 13 %.



Kuva 32. Bensiini- ja etanolinäytteiden yleisimpien alkuaineiden pitoisuudet sekä toistettavuudet.

Piin toistettavuudet ovat bensiinillä 274 ± 566 ja etanolilla 122 ± 108 ppb. Bensiininäytteen piin saantoprosentit ovat pääasiassa kaikille alle 100 ppb:n standardilisäyksille reilusti yli 100 % (kuva 33). Piin määrittäysraja bensiini- ja etanolimatriiseilla on 45 ppb, minkä vuoksi pienten standardilisäysten saantoprosentit ovat suuria. Pii analysoidaan massaluvulta 28, jolloin sen massaluku on sama kuin hiilimonoksidilla. Bensiini ja etanolimatriisien sisältäessä hiiltä on mahdollista, että analyysin aikana muodostuu hiilimonoksidia, joka aiheuttaa piin analysointiin molekyyli-ionihäiriötä. Suuremmilla standardilisäyksillä (500 ppb) piin saantoprosentti tippui 50 prosenttiin ja 100 ppb:n lisäyksellä nolnaan, joten on mahdollista, että liuoksen sisältäessä ylimäärin piitä, osa siitä absorboituu hajotusputkien seinämiin haihdutuksen ja kuumennuksen aikana. Käytetyt hajotusputket olivat materiaaliltaan polytetrafluorieteeniä (PTFE), jonka ominaisuuksiin kuuluu erittäin huokoinen pinta. Toisaalta piin on tutkittu muuttuvan geelimäiseksi sen seistessä avoimessa astiassa. Piin jääminen haihdutusputkiin selittäisi myös

satunnaiset nollanäytteiden suuremmat piipitoisuudet myöhemmissä testeissä. Käytetyssä hajotusohjelmassa lämpötila on yli 200 °C vain kymmenen minuutin ajan, jolloin kaikki pii ei mahdollisesti ehdi irrota seinämistä ja hajota. Toinen mahdollinen syy piin katoamiselle on sen reagoiminen toisen yhdisteen kanssa muodostaen haihtuvan yhdisteen.



Kuva 33. Bensiini- ja etanolinäytteiden saantoprosentit 100 ppb:n lisäyksellä ennen haihdutusta.

Muiden alkuaineiden saantokokeet onnistuivat hyvin tulosten ollessa 100 ± 20 % sekä 100 että 500 ppb:n standardilisäyksillä. Saantokokeita testattiin bensiinille myös lisäämällä standardi vasta näytteen haihdutuksen jälkeen hajotukseen (Liite 15). Tällä tavoin käsiteltynä natriumin saantoprosentti oli 62 % vielä 100 ppb:n lisäyksessä, mutta nousi 95 %:iin 500 ppb:n lisäyksessä. Piin saantoprosentit olivat 100 ± 8 % 50 ja 100 ppb:n lisäyksille, mutta 500 ppb:n lisäyksen saantoprosentti oli 178 %. Testit tehtiin aiemmissä testeissä käytetyissä hajotusputkissa, joten on mahdollista, ettei putkien pesu ole riittänyt poistamaan aiemmissä testeissä niihin kiinnittyneitä piijäämiä, jolloin hajotusputkista on saattanut tulla kontaminaatioita.

Etanoleihin tehdyistä standardilisäyksistä huomataan booria häviävän noin 2/3-osaa. Tämä saattaa johtua matriisissa mahdollisesti muodostuvasta boorihaposta. Boorihappo ja etanoli

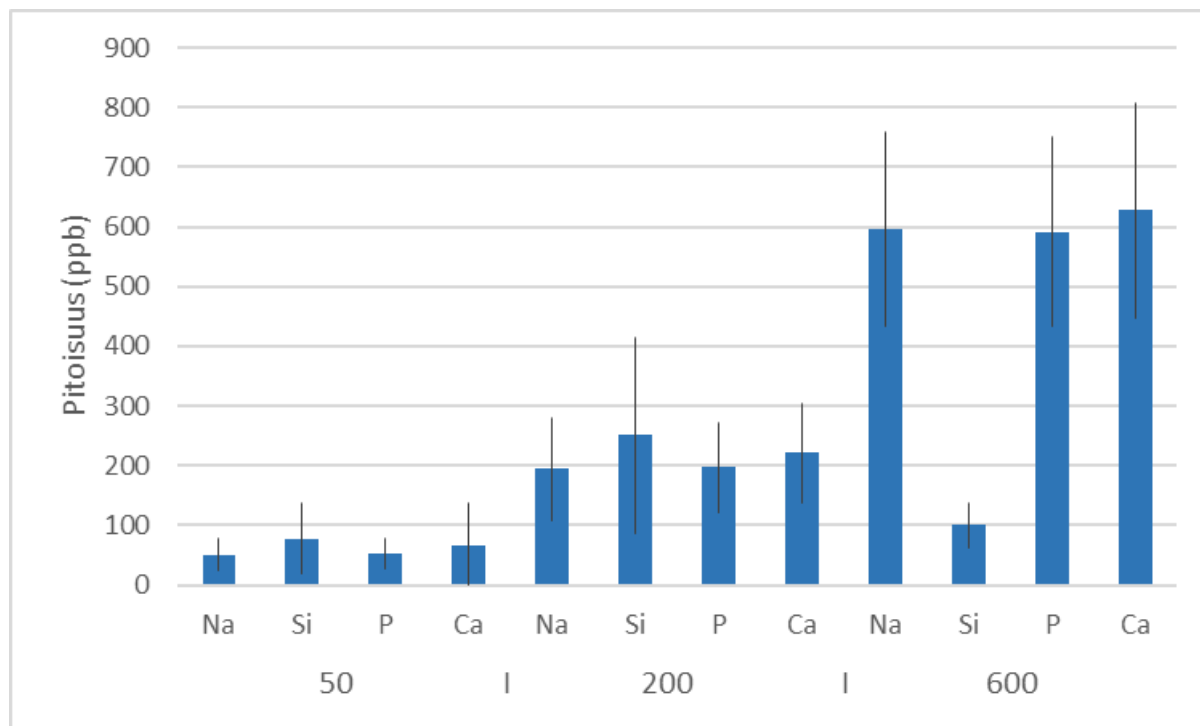
muodostavat haihtuvan yhdisteen, trietyyliesterin, jonka kiehumispiste on 118 °C. Boorin haihtumista voidaan vähentää lisäämällä liuokseen mannitolia, mutta lisäys voi puolestaan vaikuttaa muiden alkuaineiden analysointiin. Näin ollen boorin analysointia varten näytteet tulisi käsitellä erikseen boorille ja muille alkuaineille. Toinen mahdollisesti vaikuttava asia on standardin liukeneminen etanoliin, jolloin boori pääsee haihtumaan laajemmalta alueelta. Lisättäessä standardia bensiiniin, standardi jää erilliseksi pisaraksi bensiinin pohjalle, eikä haihtumista näin pääse tapahtumaan kuumennuksen alusta alkaen. Tämän vuoksi boorin saantoprosentti bensiininäytteissä on $100 \pm 10 \%$.

Boorin lisäksi etanolinäytteisiin tehdyt seleenilisäykset antoivat alhaisia saantoprosentteja, 100 ppb:n lisäyksessä saantoprosentin ollessa ainoastaan 56 %. Syitä tähän voivat olla seleenin useat hapetustila ja polyatomisista ioneista aiheutuvat isobaariset häiriöt. Tämän lisäksi sen ionisaatiopotentiaali on korkea, minkä vuoksi argonplasman on tutkittu pystyvän ionisoimaan vain 33 % seleenistä.¹³ Hopean analysoinnissa saadut vaihtelevat tulokset selittyvät hopean saostumisena hopeakloridiksi, jolloin saanto jää alhaiseksi. Muiden alkuaineiden saantoprosentit olivat vähintään $100 \pm 25 \%$ pienen 5 ppb:n lisäystä lukuun ottamatta, tämän ollessa joillekin alkuaineille erittäin pieni lisäys näytteen sisältämään pitoisuuteen verrattuna.

Saantokokeissa lisätyt standardiliuokset ovat typpihappopohjaisia, joten haihduttamiseen lisätty typpihappo saattaa vaikuttaa tuloksiin reagoidessaan näytteiden kanssa normaalia kauemmin. Alkuaineet saattavat myös olla eri muodoissa standardissa kuin näytteessä, jolloin standardilisäysten tulokset eivät ole suoraa verrattavissa näytematriiseista saataviin tuloksiin. Käytettäessä standardilisäyksissä öljypohjaista Conostan S21 multistandardia, boorin saantoprosentit bensiinimatriisissa olivat 50 %:n luokkaa ja etanolimatriisissa ainoastaan 3 % (Liite 16). Myöskään piin tulokset eivät muuttuneet, vaan saantoprosentit olivat edelleen erittäin korkeita.

Menetelmän toimivuus testattiin haihduttamalla ja hajottamalla 5, 50, 200 ja 600 ppb-pitoisia QC-liuoksia, sekä vertailuna analysoimalla pelkästään hajotettuja QC-liuoksia (kuva 34). QC-liuosten saantoprosentit ovat esitetty liitteessä 17 ja toistettavuudet liitteessä 18. 5 ppb:n QC-liuos oli alle määrittäysrajan useimmille alkuaineista, minkä vuoksi niiden saantoprosentit ovat suuria. Haihdutettujen ja hajotettujen QC-liuosten sisältämän boorin saantoprosentit olivat 80 % luokkaa kaikille pitoisuuksille. Näin ollen lisätyn booristandardin haihtuminen ei ole syynä matriiseihin tehtyjen lisäysten heikkoihin saantoprosentteihin vaan ne aiheutuvat matriisivaikutuksista. Piillä 200 ppb:n QC-liuoksen saantoprosentti oli noin 80 %, kun taas 600 ppb:n QC-liuoksen saanto oli vain 13 %. Tämä vahvistaa suurilla piipitoisuuksilla piin jäämisen hajotusputkiin haihdutuksen ja hajotuksen yhteydessä. 50 ppb:n QC-liuoksien piitä ja natriumia

lukuun ottamatta kaikkien alkuaineiden saantoporosentit ovat 50, 200 ja 600 ppb:n QC-liuoksilla $100 \pm 25 \%$, joten menetelmä on toimiva alkuaineiden analysoimista varten.



Kuva 34. Typpivirralla haihdutetut ja bensiinihajotus-ohjelmalla hajotetut 50, 200 ja 600 ppb QC-liuoksien keskiarvot sekä toistettavuudet.

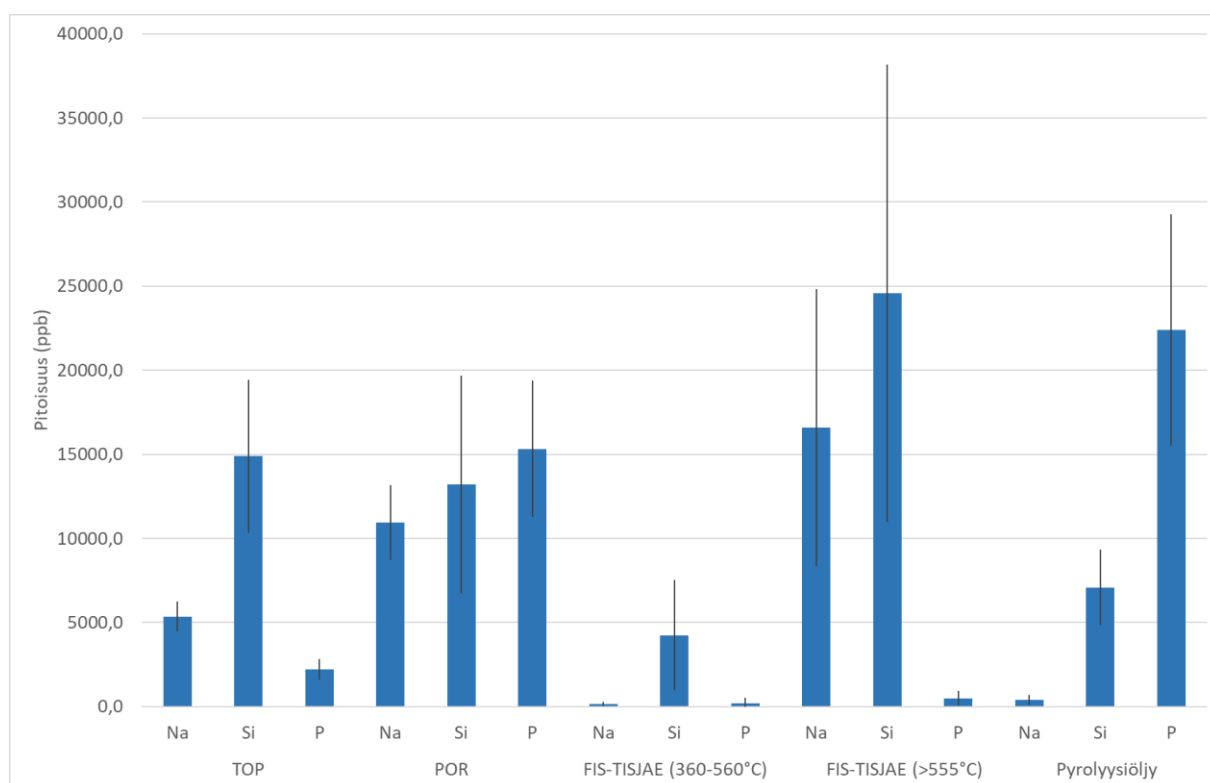
14.4 Fossiiliset näytteet

TOP, POR, Fisherin tislaujakeet sekä pyrolyysiöljyt sisälsivät erittäin suuria pitoisuuksia alkuaineita. Näytteet laimennettiin 14 millilitraan, mutta siitä huolimatta suurimpien mahdollisten punnitusmäärien ollessa pieniä näytteiden laimennuskertoimet jäivät välille 35-140. Tästä syystä näytteiden toistettavuudetkin olivat suuria pienienkin kontaminaatioiden vaikuttaessa tuloksiin merkittävästi. Lisäksi rinnakkaisten analyysien eroavaisuuksiin vaikutti näytteiden koostumus, niiden ollessa erittäin vaikeita sekoitettavia ja punnittavia. Kaikki näytteet ovat erittäin heterogeenisiä, minkä lisäksi sekoittamisella on suuria vaikutuksia analyysihin.

Yleisesti Nesteen tutkimuksien kannalta kiinnostavien alkuaineiden, fosforin, natriumin ja piin, toistettavuuksien tulokset eri näytematriiseissa on esitetty kuvassa 35, muiden alkuaineiden tulokset ovat liitteissä 19-23. Yleisesti alkuaineiden toistettavuudet olivat alhaisia, erityisesti litiumille ja massalukua 40 suuremmille alkuaineille. Raskaat Fisher-tislaujakenäytteet (FIS-

TISJAE >555°C) säilytettiin folioastioissa ja näytteitä sekoitettiin lämmittämisen jälkeen puutikulla, mikä hankaloitti niiden punnitsemista. Tämä saattaa olla syynä piin heikkoon toistettavuuteen. Toisaalta suuret toistettavuudet näytteissä saattaa johtua myös hiilimonoksidin aiheuttamista spektraalihäiriöistä ICP-MS/MS-laitteella, joita kuitenkin pyritään poistamaan kaasumoodien sekä tandem massan avulla.

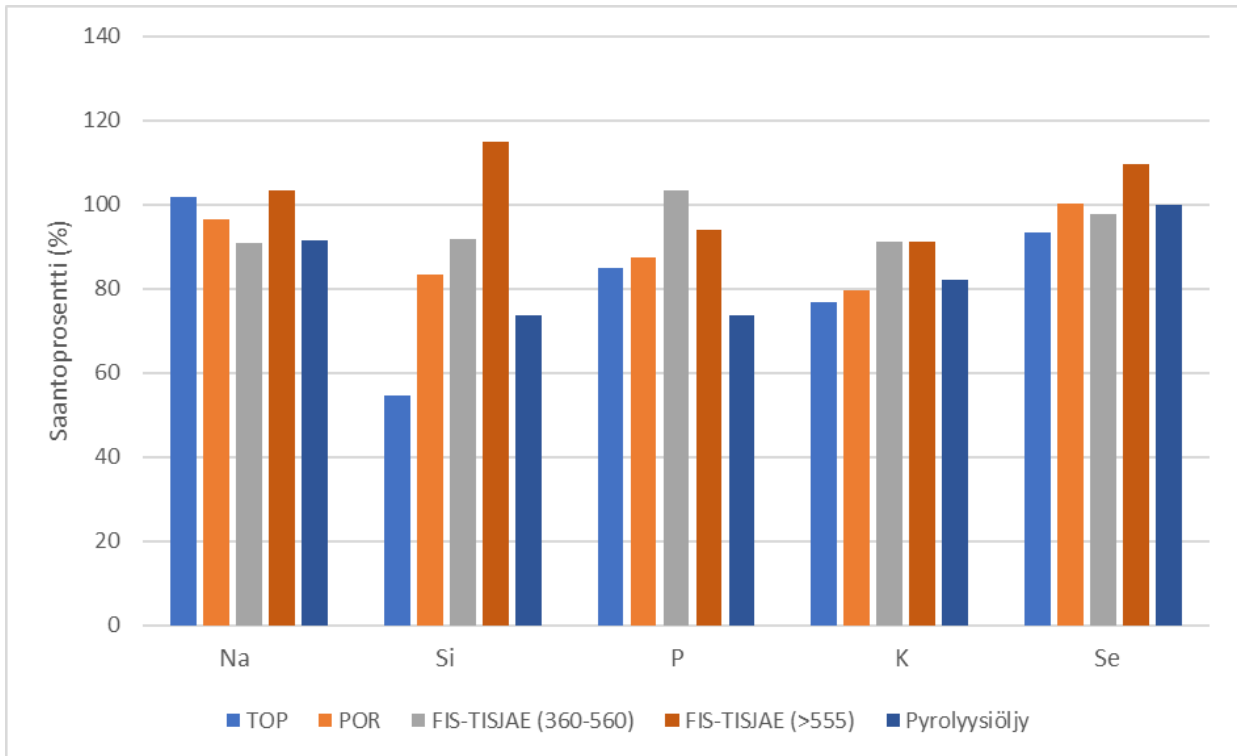
Raskasta Fischer-tislausjaetta lukuun ottamatta natriumin toistettavuudet olivat pienet kaikille fossiilille matriiseille. Pyrolyysiöljyllä kaikkien alkuaineiden toistettavuudet olivat pitoisuuksiin nähden pieniä.



Kuva 35. Fossiilisten näytteiden yleisimpien alkuaineiden keskiarvopitoisuudet ja toistettavuudet.

Saantokokeiden lisäykset olivat erittäin pieniä, koska niissä otettiin huomioon laimennuskertoimet. Tämän vuoksi mitattavan liuoksen alkuainelisäykset vaihtelivat matriisista riippuen 0,1 ja 57 ppb:n välillä. Pienet pitoisuudet saattoivat helposti jäädä kontaminaatioiden ja mittaushäiriöiden varjoon. Lisäksi näytteiden suuret alkuainepitoisuudet hankaloittivat standardilisäysten tekemistä, koska pienet lisäyspitoisuudet eivät erotu, mutta liian suuret pitoisuudet aiheuttaisivat jatkolaimennuksia pitoisuuksien ylittäessä kalibroinnin. Esimerkiksi vanadiinin saantokokeiden tulokset olivat erittäin huonot POR- ja raskaalle FISTIS-JAE-näytteelle (liitteet 20 ja 22). Tämä johtuu siitä, että näytteiden

vanadiinipitoisuudet olivat erittäin suuret ja pelkästä näytteestä ajettujen rinnakkaisten toistettavuuden arvo ylitti lisätyn vanadiinipitoisuuden. Samasta syystä piin saantoprosentit TOP-näytteessä olivat huonot (kuva 36), suurimman ajoliuokseen tehdyn lisäyksen ollessa vain sadasosan piin toistettavuudesta näytteessä (liite 19). TOP-näytteen muiden alkuaineiden saantoprosentit vaihtelivat $100 \pm 15 \%$ välillä, kaliumin 77 % ja hopean 73% lukuun ottamatta, toistettavuuksienkin ollessa pitoisuuksiin nähden alhaisia.



Kuva 36. Fossiilisten näytteiden saantoprosentit 2000 ppb:n lisäyksellä.

Kuten toistettavuuksissakin, saantoprosentit olivat erittäin hyvät kaikille raskaammille, yli 40 massaluvun alkuaineille, kuten seleenille (kuva 36). Näitä alkuaineita on näytematriiseissa vähemmän, minkä vuoksi pienetkin standardilisäykset on nähtävissä paremmin.

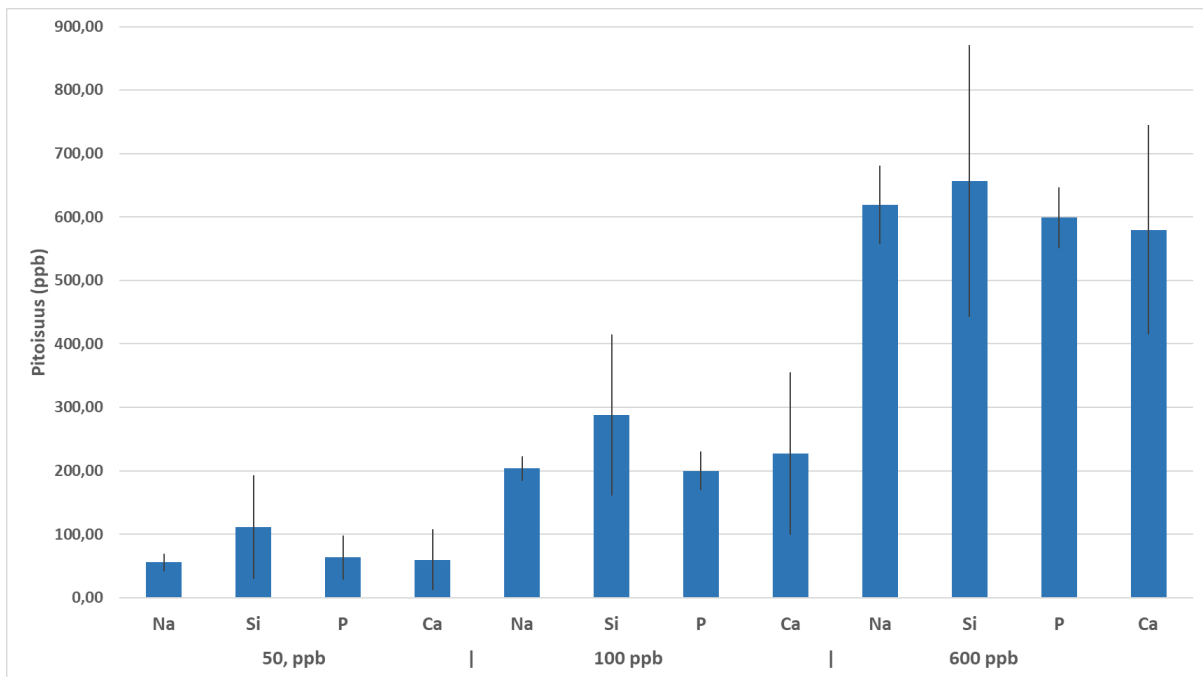
POR-näytteen 2000 ppb:n lisäyksen saantoprosentit olivat hyviä vanadiinia, hopeaa ja palladiumia lukuun ottamatta kaikille alkuaineille, vaikka ajoliuokseen lisätty pitoisuus oli vain 14,3 ppb:tä. Pienen lisäyksen takia toistettavuudet ovat kuitenkin noin puolet alkuainepitoisuudesta. Palladiumin ja hopean alhaiset 60-70 % saantoprosentit johtuvat niiden epästabiiliudesta ja saostumisesta.

FIS-TISJAE-näytteiden saantokokeet analysoinnit onnistuivat hyvin, näytteiden pitoisuuksien ollessa suhteellisen pieniä (liitteet 21 ja 22). Kuten edellä, toistettavuudet olivat kuitenkin keskimäärin puolet 2000 ppb:n lisäyksessä ajoliuoksen alhaisen standardilisäyksen vuoksi.

Raskaan FIS-TISJAE-näytteen vanadiini- ja nikkelpitoisuudet olivat korkeat, 200 ja 59 ppm, minkä vuoksi toistettavuudet olivat standardilisäyksiä suuremmat johtaen korkeisiin saantoprosentteihin.

Pyrolyysiöljyt olivat tutkituista fossiilisista näytteistä helpoiten hajoavia, joten laimennuskertoimet saatiin pienemmiksi ja standardilisäyksiä suuremmiksi kuin muilla fossiilisilla näytteillä. Pyrolyysiöljyjen hajoaminen riippuu kuitenkin täysin näytteestä, koska vaikka 0,4 grammaa tutkittuja kiinteitä pyrolyysiöljyjä hajosi ongelmitta, nestemäisen pyrolyysiöljyn kohdalla vain 0,3 grammaa hajosi hyvin. 2000 ppb:n standardilisäyksen saantoprosentit ovat hopeaa ja piitä lukuun ottamatta kaikille alkuaineille 100 ± 15 %, piin saantoprosentin ollessa 74 % (liite 23).

Kuvassa 37 on esitetty QC-liuosten keskiarvolliset mittaustulokset sekä toistettavuudet hankalimmille alkuaineille menetelmän toimivuuden varmistamiseksi. Kaikkien tutkittujen metallien toistettavuudet saantoprosentteineen ovat esitetty liitteessä 24. Pii ja kalsium olivat erittäin hankalia analysoitavia muun muassa hajotusputkikontaminaatioiden takia, minkä vuoksi niiden toistettavuudet ovat suhteellisen suuria vielä 600 ppb:n QC-liuoksessakin. Fosforin ja natriumin toistettavuudet ovat kuitenkin erittäin hyviä ja toistettavuudet alhaisia. Tulokset osoittavat hajotusmenetelmän toimivan tutkituille alkuaineille.



Kuva 37. 50, 100 ja 600 ppb -pitoisten QC-liuosten keskiarvoinen mittaustulos sekä toistettavuus hankalimmille alkuaineille.

14.5 Muovit

Muovinäytteet sisälsivät suuria pitoisuuksia muun muassa natriumia, alumiinia, piitä, fosforia ja kalsiumia, jotka ovat peräisin esimerkiksi muoveissa käytetyistä lisä- ja täyteaineista. Suurien pitoisuuksien vuoksi näiden alkuaineiden toistettavuudet ja saantoprosentit olivat suuria. Kuten fossiilistenkin matriisien kohdalla, myös muovien analysoinneissa hiilimonoksidi saattaa aiheuttaa spektraalihäiriöitä piin analysoinnissa, vaikuttaen näin piin tuloksiin.

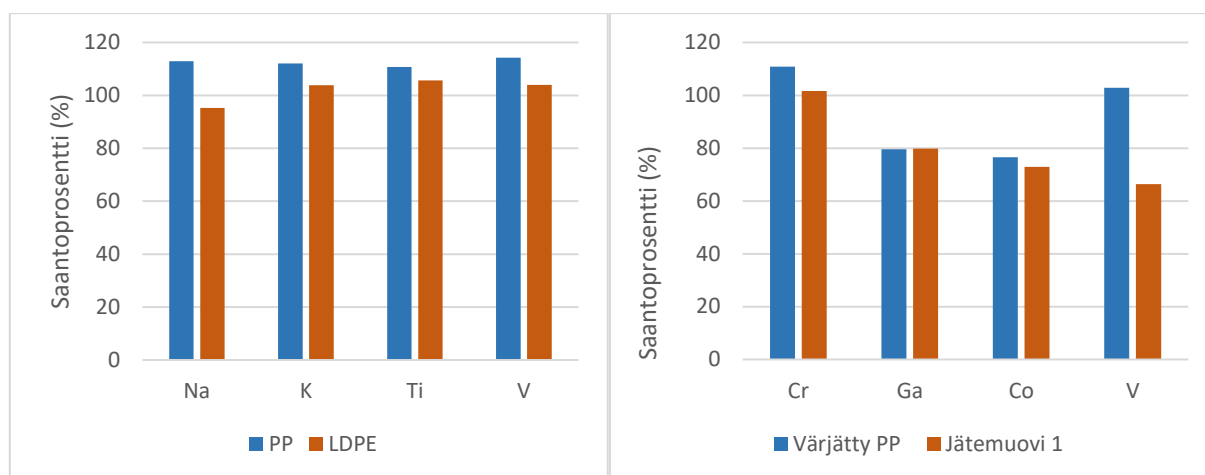
Hajoamattomien muovinäytteiden jäännöksistä tehdyt SEM-analyysit osoittavat piin ja titaanin olevan hankalimmin hajoavat alkuaineet mikroaltohajotuksessa. Värjätyn PP:n jäännös koostuu suurelta osin titaanista, joka ei ole hajonnut käytettäessä vettä ja typpihappoa reagensseina (Liitteet 25 ja 26). Tämän lisäksi jäännöksessä on pieniä pitoisuuksia rautaa ja alumiinia. Jätemuovien jäännökset sisältävät useampia alkuaineita, mutta niiden välillä on huomattavissa eroja hajotusreagenssien ollessa samat 3 ml H₂O ja 5 ml HNO₃. Värillisen jätemuovi 1:sen jäännös sisältää suuren määrän piitä sekä jonkin verran titaania. Tämän lisäksi

jäännöksessä on pieniä määriä muun muassa antimonia (Liite 27). Jätemuovi 2:sen jäännös sisältää puolestaan suunnilleen saman verran titaania, muuta huomattavan paljon hiiltä ja enemmän antimonia (Liite 28). Osa kuvassa näkyvästä hiilipiikistä tulee kuitenkin hiiliteipistä, johon näytteet kiinnitettiin tutkimusta varten.

Verrattaessa jätemuovi 2:sen jäännöksiä, joista toinen hajotettiin vesi ja typpihapporeagensseilla (Liite 28) ja toinen yhdellä mikroaaltohajotuksella käyttäen reagensseina typpihapon, fluoriboorihapon sekä vetyperoksidin seosta (Liite 29), huomataan vedellä ja typpihapolla hajotetun näytteen jäännöksessä vähemmän alkuaineita. Tämä saattaa johtua fluoriboorihapon sisältämistä epäpuhtauksista, alkuaineiden ollessa juuri natriumia, kalsiumia ja magnesiumia, joita tutkittiin tulevan epäpuhtautena kontaminaatiotutkimuksissa. Typpihapon, fluoriboorihapon ja vetyperoksidin seos ei riitä myöskään hajottamaan näytteen sisältämää titaania yhtä tehokkaasti kuin vesi ja typpihappo. Vesi ja typpihapposeoksella jää puolestaan hajoamatta antimonia ja pieni määrä vanadiinia.

PP:n, LDPE:n ja värjätyyn PP:n ollessa pienikokoisina granuloina ja jätemuovien pienenä silppuna, johtuu alkuaineiden suuret toistettavuudet todennäköisesti näytteiden heterogeenisuudesta. Esimerkiksi värjättyä PP:a punnittiin 0,1 grammaa, joka vastasi kolmea granulaa. Tästä syystä vaihtelut esimerkiksi granuloiden väriainemäärässä vaikuttaa suuresti rinnakkaismittauksiin. Jätemuovien sisältäessä eri värisiä muovipaloja, eroaa niiden alkuainemäärät toisistaan ja siten näytteiden punnitseminen hajotusputkiin vaikuttaa mitattaviin pitoisuuksiin. Näytteiden homogeenisuudet parantamiseksi ne tulisi jauhaa hienommiksi esimerkiksi jauhimella, mutta laboratoriossa olleet jauhimet eivät soveltuneet tähän käyttöön.

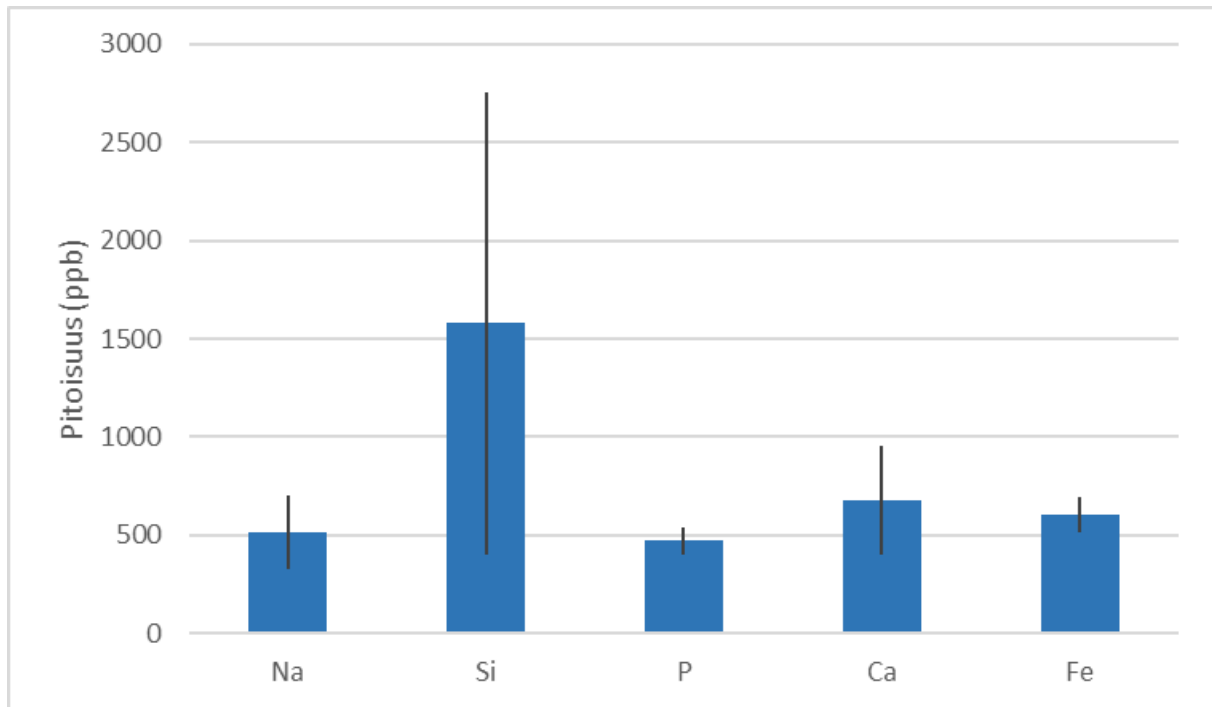
PP:n ja LDPE:n alkuainepitoisuudet olivat muovinäytteistä alhaisimmat, minkä vuoksi niiden saantokokeet onnistuivat myös parhaiten (liitteet 30 ja 31). Otettaessa huomioon näytteiden laimennuskertoimet standardilisäyksessä, standardien lisäyspitoisuus oli vain 71,4 ppb:tä. PP:llä hankalimpien alkuaineiden, muun muassa natriumin, piin, kaliumin ja kalsiumin, toistettavuudet olivat korkeampia kuin standardilisäys, minkä vuoksi niiden saantoprosentit olivat korkeat (kuva 38). LDPE:llä näiden toistettavuudet olivat myös korkeammat, mutta siitä huolimatta kaikkien muiden alkuaineiden paitsi talliumin, palladiumin, lyijyn, hopean ja uraanin saantoprosentit olivat $100 \pm 30 \%$, suurimmalle osalle 100 ± 20 .



Kuva 38. Hyvin onnistuneiden alkuaineiden saantoprosentit 2000 ppb:n standardilisäyksellä.

Värjätyn PP:n ja jätemuovien alkuainepitoisuudet olivat paljon suuremmat useista väriaineista ja muista lisäaineista johtuen. Tästä syystä myös niiden toistettavuudet olivat suuria ja saantoprosentit vaihtelivat nollassa 3000:een (Liitteet 32-34). Värjätyn PP:n ja jätemuovien hajotuksissa käytettiin yhtenä reagenssina 50% w/w HBF_4 :a, joka sisälsi epäpuhtautena muun muassa natriumia, magnesiumia, kalsiumia ja piitä. Suuren boorimäärän vuoksi näytteet tuli laimentaa sekä 100 että 1000 -kertaisesti, jolloin pienempi pitoisten alkuaineiden pitoisuudet jäivät erittäin pieniksi kasvattaen toistettavuuksia. Tämän lisäksi booria ei analysoitu kyseisistä näytteistä. Sen sijaan esimerkiksi kromin, koboltin ja vanadiinin saantoprosentit olivat hyviä (kuva 38).

PP ja LDPE-näytteet käsiteltiin samalla tavalla kuin fossiiliset näytteet ja niiden yhteydessä analysoidut QC-liuokset osoittivat tämän menetelmän toimivaksi. Värjätyn PP:n sekä jätemuovien hajotusmenetelmän toimivuuden varmistamiseksi käsiteltiin ja analysoitiin 600 ppb-pitoisia QC-liuoksia kaksoishajotuksella. Näiden liuosten hankalimpien alkuaineiden tulokset ovat esitetty kuvassa 39 (liite 35).



Kuva 39. Kaksoishajotuksella käsitellyt 600 ppb-pitoiset QC-liuokset, joista vähennetty HBF_4 -nollanäytteiden keskiarvo.

QC-liuokset valmistettiin 15 ml näyteputkiin, joissa näytteitä säilytettiin kahden viikon ajan ennen analysointia. Tämä vaikutti tuloksiin esimerkiksi putkista irtoavien pii- ja kalsiumkontaminaatioiden vuoksi. Tästä syystä esimerkiksi piin pitoisuudet olivat yli kaksinkertaiset ja toistettavuus yli 1000 ppb.

15. Yhteenveto

Kontaminaatiot ovat suuri ongelma analysoitaessa pieniä pitoisuuksia, minkä vuoksi esimerkiksi astioiden puhtautta tutkittiin laajasti. Hajotusputkien pesumenetelmät vaatisivat vielä laajempia tutkimuksia erityisesti piin, kaliumin ja kalsiumin poistamiseksi. Milli-Q-vesi liotuksia voisi tehdä useammille putkille sekä kokeilla liotuksia esimerkiksi laimeassa typpihapossa tai emäksisessä liuoksessa. Parhaimmat tulokset liotuksesta voisi saada pesemällä hajotusputket ensin pesukoneessa sekä happopesurissa ja liottaa niitä tämän jälkeen Milli-Q-vedessä. Toinen vaihtoehto putkien liottamiseen on vuorokauden mittainen liotus 10 % typpihapossa, huuhtelu Milli-Q-vedellä ja vuorokauden liotus Milli-Q-vedessä. Happopesurin pesuliuoksen vaihtovälin tihentämisen lisäksi suunnitteilla on hankkia toinen happopesuri, jossa happoliuos käytetään vain kerran.

Määrittämisrajat olivat kaikilla menetelmillä alhaisia ja QC-näytteiden analysointi osoitti kaikkien menetelmien toimivan hyvin toistettavuuksien ja saantoprosenttien ollessa hyviä. Näytteiden kohdalla saadut tulokset vaihtelivat näytematriisien vaikutuksesta, mikä on tavallista käsiteltäessä heterogeenisiä matriiseja. Näytteiden suuret alkuainepitoisuudet aiheuttivat ongelmia standardinlisäyskokeissa lisäyksen ollessa näytteen toistettavuutta pienempi. Suurentamalla lisättyä pitoisuutta ja siten myös laimentamalla näytteitä enemmän, voitaisiin päästä parempiin tuloksiin. Tällöin tulisi kuitenkin ottaa huomioon kalibrointipitoisuudet sekä kontaminaatioiden kertaantuminen laimennoskertoimien kasvaessa.

Bensiini- ja etanolimatriisien tutkimuksissa piin saantoprosentit eivät olleet hyviä ja osa piistä absorpoitui hajotusputkien seinämiin tai muodosti haihtuvan yhdisteen haihdutuksen yhteydessä. Todennäköisesti standardin sisältämä pii muodostaa yhdisteen näytematriisissa, koska pelkkiä bensiini- ja etanolinäytteitä analysoitaessa suurempia pii- ja booripitoisuuksia on pystytty analysoimaan niitä sisältävistä näytteistä. Bensiinin ja etanolin analysoinneissa aiheutuneet piiongelmat voitaisiin saada pienemmiksi nostamalla hajotusohjelman lämpötilaa korkeammaksi ja pidentämällä hajotusohjelmaa. Hajotuksissa käytettiin Milestonen omaa hajotusohjelmaa, mutta mikäli pii jää haihdutuksessa kiinni putkien seinämiin, voisi korkeampi lämpötila auttaa sen hajoamisessa. Tämän lisäksi menetelmän typpihaihdutusosaa muutettiin hankkimalla lämpötilaohjelmalla varustettu typpihaihdutin, jolloin näytteiden haihtuminen saatiin tasaisemmaksi ja tehokkaammaksi putkien kuumentuessa myös reunoilta.

Näytteistä, joiden hajotuksissa käytettiin reagenssina epäpuhdasta HBF_4 :a, päädyttiin vähentämään neljän samassa ajossa ajatun HBF_4 -nollanäytteen keskiarvo tuloksia

analysoitaessa. Tämän lisäksi reagenssista tulleen suuren booripitoisuudet vuoksi booria ei analysoitu. Puhtaamman HBF_4 -reagenssin saamiseksi suunnitellaan hapon puhdistukseen soveltuvan automaattislaimen hankkimista kontaminaatioiden poistamiseksi. Lisäksi HBF_4 -matriisien hajotusputkien pesuun päätettiin tilata mannitolia, joka muodostaa kompleksin boorin kanssa tehostaen näin hajotusputkien pesua.

Fossiilisten sekä puhtaiden muovinäytteiden toistettavuudet olivat alkuainepitoisuuksiin nähden hyviä. Ongelmia näille ja muille muovinäytteille toivat näytteiden heterogeenisyys sekä pienet näytemäärät. Standardilisäykset olivat näytteiden toistettavuuksiin nähden liian pieniä, minkä vuoksi saantoprosentit vaihtelivat hankalille alkupään alkuaineille kuten natriumille, piille, fosforille ja kalsiumille. Jauhamalla näytteet homogeenisemmiksi toistettavuuksia saataisiin pienennettyä.

16. Kirjallisuusviitteet

1. European Commission, *A European strategy for plastics in a circular economy*, 2018.
2. Karan H., Funk C., Grabert M., Oey M. ja Hankamer B, Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy, *Trends Plant Sci.*, **2019**, 24 (3), 237–249.
3. Muoviteollisuus ry, Biomuovit, https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/muovit_ja_ymparisto/biomuovit/ (17.5.2019).
4. PlasticsEurope, Association of plastics manufacturers, Plastics-the Facts 2017 An analysis of European plastics production, demand and waste data, https://www.plasticseurope.org/application/files/1715/2111/1527/Plastics_the_facts_2017_FIN_AL_for_website.pdf (7.11.2018).
5. Garcia, J. M. ja Robertson, M. L., The future of plastics recycling, *Science*, **2017**, 358 (6365) 870-872.
6. Aguado Alonso J. ja Serrano D. P., *Feedstock recycling of plastic wastes*, Royal Society of Chemistry, 1999.
7. Buekens A., Recycling plastics, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, **2016**.
8. Dodiuk H. ja Goodman S. H., *Handbook of Thermoset Plastics.*, Elsevier Science, 2013.
9. Omnexus, Polyethersulfone (PES), <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethersulfone-pes-thermoplastic> (18.5.2019).
10. Li J., Oshima, A., Miura T. ja Washio M., Preparation of the crosslinked polyethersulfone films by high-temperature electron-beam irradiation, *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91 (12), 2867–2873.
11. Brydson J., *Plastics materials*, Butterworth-Heinemann, 7. painos, 1999.
12. Williams E. A. ja Williams P. T., Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1997**, 40–41, 347–363.
13. Kleckner A. E., Kakouros E. ja Stewart A. R., A practical method for the determination of total selenium in environmental samples using isotope dilution-hydride generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Limnol. Ocean. Methods*, **2017**, 15, 363–371.
14. Singh N., Singh R. ja Ahuja I. P. S, Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Compos. Part B Eng.*, **2017**, 115, 409–422.
15. Karger-Kocsis J., *Polypropylene : structure, blends and composites: Structure and Morphology* Chapman & Hall, 1995.

16. Padsalgikar A. D., *Plastics in medical devices for cardiovascular applications*, Elsevier, 2017.
17. Daniels P. H., A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction, *J Vinyl Addit. Technol*, **2009**, 21, 219–223.
18. Kim Y., Harwood H. J. ja Priddy D., Catalytic reduction of residual styrene monomer in polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83 (8), 1786–1791.
19. Eskelinen H ja Eskelinen P., *Microwave component mechanics*, Artech House, 2003.
20. Borcia C., Borcia G. ja Dumitrascu N., Surface treatment of polymers by plasma and UV radiation, *Rom. Reports Phys.*, **2011**, 56 (1–2), 224–232.
21. Kumar Dubey M., Bijwe J. ja Ramakumar S. S. V., PTFE based nano-lubricants, *Wear*, **2013**, 306 (1–2), 80–88.
22. Chen Y., Lin Z., Li J., Du J. ja Yang S., PTFE, an effective additive on the combustion synthesis of silicon nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**, 28 (1), 289–293.
23. Xanthos M., *Functional fillers for plastics*, Wiley-VCH, 2010.
24. G. Beebe, Colorants for plastics, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000.
25. Singh S. N., *Blowing agents for polyurethane foams*, Rapra Technology Ltd, 2002.
26. Conesa J. A., Font R., Martilla A. ja Garcia A. N., Pyrolysis of Polyethylene in a Fluidized Bed Reactor, *Energ. fuel.*, **1994**, 8, 1238-1246.
27. Smithers Rapra Technology, *Addcon World 2007: The 13th International Plastics Additives and Compounding Conference*, 2007.
28. Tukker A, *Plastics Waste : Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*, *Rapra Review reports*, **2002**, 13 (4).
29. Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Mohd Ashri Wan Daud W. ja Kheireddine Aroua M., A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.*, **2016**, 115, 308–326.
30. Shent H., Pugh R. J. ja Forssberg E., A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics, *Resour., Conserv. and Recy.*, **1999**, 25, 85-109.
31. ASTM International, *ASTM D7209 - 06 Standard Guide for Waste Reduction, Resource Recovery, and Use of Recycled Polymeric Materials and Products*, *West Conshohocken, PA*, **2006**.
32. International Organization for Standardization, *ISO 15270 - Plastics - Guidelines for the recovery and recycling of plastics waste*, **2008**.

33. Maris J., Bourdon S., Brossard J.-M., Cauret L., Fontaine L. ja Montembault V., Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, *147*, 245–266.
34. Ragaert K., Delva L. ja Van Geem K., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Manag.*, **2017**, *69*, 24–58.
35. Aguado J., Serrano D. ja San Miguel G., European trends in the feedstock recycling of plastic wastes, *Global NEST Journal*, **2007**, *9* (1), 12-19
36. Elias H.-G. ja Mühlaupt R., Plastics, General Survey, 5. Plastics and Sustainability, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015.
37. Sardon H. ja Dove A. P., Plastics recycling with a difference, **2018**, *360* (6387).
38. Brems A., Dewil R., Baeyens J. ja Zhang R., Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route, *Natural Science*, **2013**, *5* (6), 695–704.
39. Buekens A., *Introduction to Feedstock Recycling of Plastics*, John Wiley & Sons, 2006.
40. Miskolczi N., Bartha L. ja Angyal A., High Energy Containing Fractions from Plastic Wastes by Their Chemical Recycling, *Macromol. Symp.*, **2006**, *245–246* (1), 599–606.
41. Scott D. S., Czernik S. R., Piskorz J. ja St G Radlein D. A., Fast Pyrolysis of Plastic Wastes, *Energ. fuel.*, **1990**, *4*, 407-411
42. Keane M. A., Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2007**, *82* (9), 787–795.
43. Albanese F. ja Alexander J., *Solid waste as a renewable resource : methodologies*, Apple Academic Press, 2016.
44. Savage P. E., Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *J. Anal.Appl.Pyrol.* **2000**, *54*, 109-126.
45. Miranda R., Yang J., Roy C. ja Vasile C., Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study, *Polym. degrad.stabil.* **2001**, *72*, 469-491.
46. Scotp D. S., Majerski P., Piskorz J., Radlein D. ja Barnickel M., Production of liquid fuels from waste plastics, *Can. J. Chem. Eng.*, **1999**, *77* (5), 1021–1027.
47. Joshi C. A. ja Seay J. R., Total generation and combustion emissions of plastic derived fuels: A trash to tank approach, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **2019**.
48. Yoshikawa K., Emerging technologies for waste-to-energy and fuel conversion, *Handbook of Clean Energy Systems*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015, ss.1–12.

49. Crompton T. R., *Chemical analysis of additives in plastics*, 2. painos, Pergamon Press, 1977.
50. SFS Suomen standardoimisliitto, SFS-EN 14995 Plastics, Evaluation of compostability, Test scheme and specifications, 2006.
51. ASTM F2617 - 08 Standard Test Method for Identification and Quantification of Chromium, Bromine, Cadmium, Mercury, and Lead in Polymeric Material Using Energy Dispersive X-ray Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
52. Lamble K. J. ja Hill S. J., Critical Review Microwave digestion procedures for environmental matrices, *Analyst*, **1998**, *123*, 103–133.
53. Agazzi A. ja Pirola C., Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation, *Microchem. J.*, **2000**, *67*, 337-341.
54. Banik B. K. ja Bandyopadhyay D., *Advances in microwave chemistry*, CRC PRESS, 2018.
55. Cravotto G. ja Carnaroglio D., *Microwave chemistry*, Milestone, 2017.
56. Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman, Rehman R., Salman M., Dar A., Anzano J. M., Ashraf U. ja Ashraf S., Microwave chemistry: Effect of ions on dielectric heating in microwave ovens, *Arab. J. Chem.*, **2015**, *8* (1), 100–104.
57. Mohammed E., Mohammed T. ja Mohammed A., Optimization of an acid digestion procedure for the determination of Hg, As, Sb, Pb and Cd in fish muscle tissue, *MethodsX*, **2017**, *4*, 513–523.
58. Bizzi C. A., Flores E. M. M., Barin J. S., Garcia E. E. ja Nóbrega J. A., Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent, *Microchem. J.*, **2011**, *99*, 193–196
59. García-Poyo M. C., Grindlay G., Gras L., de Loos-Vollebregt M. T. C. ja Mora J., Non-spectral interferences due to the presence of sulfuric acid in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2015**, *105*, 71–76.
60. Arruda M. A. Z., *Trends in sample preparation*, Nova Science Publishers, 2007.
61. John Morris Group: CEM - STAR - Open vessel digestion, <https://www.johnmorrisgroup.com/AU/Product/126931/STAR---OPEN-VESSEL-DIGESTION> (18.5.2019).
62. Milestone Srl.: START MOD - Microwave Open Vessel Digestion System, EVISA's Instruments Database, <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Milestone-Srl/START-MOD--Microwave-Open-Vessel-Digestion-System-;i2572> (18.5.2019).
63. Anton Paar, Multiwave GO Instruction Manual, 2015.

64. Milestone Srl, UltraWAVE Operator Manual MA149.
65. Milestone Srl, UltraWAVE: the Game Changer in Microwave Sample Preparation, <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/ultrawave> (19.5.2019).
66. Vanhaecke F., *Handbook of ICP-QQQ Applications using the Agilent 8800 and 8900*, 3. painos, 2017.
67. Harris D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8. painos, W.H Freeman and Company, New York, 2010.
68. Tao G.-H. ja Sturgeon R., Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES, *Spectrochim. Acta Part B*, **1999**, *54* (3–4), 481–489.
69. Todolí J. L. ja Mermet J. M., Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS, *Spectrochim. Acta Part B*, **2006**, *61*, 239–283.
70. Linge K. L. ja Jarvis K. E., Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities, *Geostand. Geoanalytical Res.*, **2009**, *33* (4), 445–467.
71. Sugiyama N. ja Nakano K., Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, *Agilent Technologies, Technical note*, 2014.
72. Bandura D. R., Baranov V. I., Litherland A.E. ja Tanner S., Gas-phase ion-molecule reactions for resolution of atomic isobars: AMS and ICP-MS perspectives, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2006**, *255*, 312–327.
73. Bandura D. R., Baranov V. I. ja Tanner S. D., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Axial Field in a Quadrupole Reaction Cell, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2002**, *13*, 1176–1185.
74. Hu Z., Gao S., Hu S., Yuan H., Liu X. ja Liu Y., Suppression of interferences for direct determination of arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, *20* (11), 1263.
75. McCurdy E. ja Woods G., The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, *19* (5), 607.
76. Aries S., Valladon M., Polvé M. ja Dupré B., A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples, *Geostand. Geoanalytical Res.*, **2000**, *24* (1), 19–31.
77. Jarvis K. E., Gray A.L. ja Houk R. S., *Handbook of inductively coupled plasma-mass spectrometry*, Viridian Pub, Woking, 2003.

78. Boulyga S. F. ja Becker J. S., ICP-MS with hexapole collision cell for isotope ratio measurements of Ca, Fe, and Se, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **2001**, 370 (5), 618–623.
79. Lam J. W. H. ja Horlick G., A comparison of argon and mixed gas plasmas for inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **1990**, 45 (12), 1313–1325.
80. Hu Z., Hu S., Gao S., Liu Y. ja Lin S., Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2004**, 59, 1460–1470.

Typpihappopullon pumpun ja hajotusputkien pesutulokset sekä happopesurin pesuliuosten tulokset

Alkuaine (ppb)	Typpihappo- pullon pumpun kontami- naatiot	Pesukone- pesu	UltraWAVE- pesu	Pesukone- pesu + TraceClean- happopesuri	Happopesurin pesuliuos	
					5 pesu- kertaa	10 pesu- kertaa
Li	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
B	2,4	0,2	0,2	0,2	137,9	479,9
Na	1,5	0,0	1,1	0,03	350,4	845,4
Mg	3,9	0,4	0,6	0,4	50,3	132,0
Al	14,9	0,6	0,9	0,9	75,3	219,2
Si	2,3	2,2	3,4	4,4	2639,6	1107,7
P	0,7	1,7	1,0	2,4	15,4	39,1
K	4,7	0,7	4,7	1,1	543,0	1010,3
Ca	32,1	0,9	2,6	2,2	943,1	1867,9
Ti	0,05	0,1	0,2	0,1	3,6	9,4
V	0,02	0,04	0,01	0,03	0,1	0,3
Cr	0,1	0,5	0,1	0,1	1,5	4,0
Mn	0,02	0,02	0,01	0,03	0,6	1,5
Fe	0,5	1,9	0,9	1,2	49,0	119,8
Co	0,002	0,01	0,003	0,01	0,4	1,0
Ni	0,04	0,1	0,05	0,1	1,3	3,7
Cu	0,1	0,2	0,1	0,1	45,4	128,8
Zn	0,6	1,0	1,0	0,6	197,6	560,7
Ga	0,003	0,005	0,001	0,004	0,01	0,04
As	0,002	0,01	0,0	0,01	0,1	0,3
Se	0,02	0,04	0,01	0,03	0,02	0,04
Sr	0,8	0,01	0,03	0,03	3,0	6,7
Zr	0,02	0,01	0,01	0,02	4,2	10,4
Mo	0,04	0,04	0,01	0,03	0,2	0,8

Pd	0,01	0,01	0,03	0,01	1,9	0,5
Ag	0,01	0,01	0,01	0,01	25,1	90,5
Cd	0,01	0,01	0,003	0,01	1,4	2,3
Sn	0,01	0,02	0,0	0,01	0,0	1,2
Sb	0,002	0,01	0,003	0,01	0,01	0,1
Cs	0,004	0,01	0,004	0,01	0,02	0,04
Ba	0,1	0,02	0,02	0,02	2,1	6,2
Ce	0,01	0,01	0,004	0,01	0,2	0,5
W	- ei kalibroin- nissa	0,02	0,03	0,04	0,1	0,7
Pt	0,001	0,01	0,04	0,01	0,01	0,03
Tl	0,0	0,004	0,0	0,003	0,004	0,04
Pb	0,04	0,01	0,01	0,01	29,9	54,1
U	0,002	0,01	0,002	0,01	0,5	1,2

Hajotusputkien liotus Milli-Q-vedessä kahden vuorokauden ajan pesukone- ja TraceClean-happopesuripesun jälkeen.

Alkuaine (ppb)	Hajotusputkien alkutilanne		2 vrk. liotus Milli-Q-vedessä	
	Pesukonepesu	Pesukone + TraceClean- happopesuri	Pesukonepesu	Pesukone + TraceClean- happopesuri
Li	0,0	0,0	0,02	0,03
B	0,1	0,4	0,3	0,3
Na	14,6	0,3	0,1	0,0
Mg	5,9	0,5	0,5	0,5
Al	2,3	2,7	0,8	1,2
Si	15,3	9,8	3,2	6,4
P	1,9	4,4	1,2	1,3
K	11,0	0,2	2,8	0,9
Ca	10,0	3,0	4,7	4,0
Ti	0,3	0,3	0,2	0,2
V	0,02	0,1	0,01	0,02
Cr	0,2	0,6	0,1	0,1
Mn	0,1	0,1	0,02	0,02
Fe	8,0	4,2	0,7	1,1
Co	0,01	0,02	0,003	0,002
Ni	0,1	0,3	0,1	0,1
Cu	1,6	0,1	0,01	0,02
Zn	1,0	0,8	1,1	1,1
Ga	0,003	0,01	0,001	0,001
As	0,01	0,01	0,002	0,003
Se	0,02	0,02	0,02	0,02
Sr	0,1	0,05	0,04	0,04
Zr	0,02	0,03	0,01	0,01
Mo	0,04	0,5	0,02	0,02

Pd	0,01	0,01	0,1	0,01
Ag	0,02	0,01	0,002	0,002
Cd	0,005	0,01	0,002	0,001
Sn	0,04	0,1	0,02	0,01
Sb	0,003	0,02	0,005	0,001
Cs	0,01	0,01	0,004	0,004
Ba	0,1	0,1	0,02	0,03
Ce	0,02	0,01	0,001	0,001
W	0,04	0,2	0,02	0,1
Pt	0,01	0,02	0,1	0,1
Tl	0,0	0,01	0,0	0,0
Pb	0,1	0,03	0,01	0,01
U	0,02	0,004	0,0	0,0

15 ml näyteputkien kontaminaatiotestaukset 5 % typpihapolla

Alkuaine (ppb)	Sinikorkkinen näyteputki		Punakorkkinen näyteputki		Valkokorkkinen näyteputki	
	5 % heti	5 % 1 vrk.	5 % heti	5 % 1 vrk.	5 % heti	5 % 1 vrk.
Li	0,0	0,04	0,0	0,0	0,0	0,0
B	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
Na	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,7
Mg	0,1	0,1	0,1	0,3	2,1	4,3
Al	0,3	0,4	0,4	1,1	1,7	3,4
Si	0,6	0,1	0,6	1,9	1,4	11,5
P	0,9	0,9	0,1	2,6	0,2	0,1
K	2,0	1,6	1,4	1,7	2,5	2,0
Ca	1,0	1,4	0,8	0,7	5,1	4,1
Ti	0,1	0,1	0,02	0,04	0,03	0,02
V	0,0	0,005	0,002	0,003	0,02	0,02
Cr	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,03
Mn	0,003	0,004	0,003	0,01	0,01	0,01
Fe	0,1	0,2	0,02	0,4	0,5	0,2
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	0,002	0,002
Ni	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Cu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Zn	0,8	0,3	0,1	0,1	0,5	0,3
Ga	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1
As	0,001	0,002	0,0	0,0	0,002	0,001
Se	0,01	0,02	0,0	0,001	0,004	0,01
Sr	0,003	0,004	0,05	0,1	0,01	0,01
Zr	0,0	0,001	0,001	0,001	0,01	0,005
Mo	0,1	0,1	0,02	0,01	0,04	0,03
Pd	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
Ag	0,001	0,003	0,002	0,003	0,004	0,004
Cd	0,0	0,002	0,003	0,002	0,005	0,004
Sn	0,005	0,005	0,01	0,003	0,02	0,01

Sb	0,001	0,002	0,002	0,001	0,004	0,003
Cs	0,002	0,01	0,003	0,003	0,01	0,01
Ba	0,001	0,003	0,2	3,1	0,1	0,02
Ce	0,0	0,001	0,002	0,002	0,004	0,003
W	0,04	0,01	0,01	0,005	0,03	0,01
Pt	0,003	0,004	0,002	0,004	0,005	0,004
Tl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Pb	0,001	0,003	0,003	0,003	0,04	0,04
U	0,0	0,002	0,003	0,002	0,01	0,01

15 ml näyteputkien kontaminaatiotestaukset 20 % typpihapolla

Alkuaine (ppb)	Sinikorkkinen näyteputki		Punakorkkinen näyteputki		Valkokorkkinen näyteputki	
	20 % heti	20 % 1 vrk.	20 % heti	20 % 1 vrk.	20 % heti	20 % 1 vrk.
Li	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,002
B	0,9	0,5	0,6	0,1	0,7	1,1
Na	0,0	0,0	0,0	0,4	12,8	4,6
Mg	2,2	1,8	1,1	0,9	8,8	16,3
Al	1,2	2,0	1,8	2,6	9,1	11,1
Si	8,9	0,3	2,7	2,0	12,0	13,3
P	1,2	1,2	0,4	2,2	3,9	1,2
K	13,9	12,0	13,0	7,5	9,8	11,9
Ca	16,5	5,3	20,9	4,3	24,7	23,7
Ti	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
V	0,4	0,05	0,05	0,04	0,1	0,1
Cr	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mn	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,02
Fe	1,3	0,8	1,4	0,5	1,3	0,4
Co	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1
Cu	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Zn	0,9	1,0	1,6	6,5	3,3	3,2
Ga	0,3	0,3	0,6	3,4	1,2	0,9
As	0,01	0,005	0,004	0,003	0,01	0,003
Se	0,1	0,05	0,001	0,02	0,2	0,01
Sr	0,1	0,02	0,1	0,1	0,1	0,04
Zr	0,1	0,003	0,01	0,02	0,05	0,01
Mo	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Pd	0,2	0,1	0,1	0,05	0,02	0,1
Ag	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,03
Cd	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
Sn	1,1	0,1	0,1	0,03	0,1	0,1

Sb	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cs	0,2	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
Ba	0,3	0,02	0,1	0,3	0,1	0,05
Ce	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
W	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
Pt	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03	0,02
Tl	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,001
Pb	0,1	0,04	0,04	0,02	0,05	0,05
U	0,1	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03

t-kerroin 95 %:n luotettavuustasolle, kun mittausten lukumäärä on n

n	t
4	3,18
5	2,78
6	2,57
7	2,45
8	2,36
9	2,31
10	2,26
11	2,23
12	2,20
13	2,18
14	2,16
15	2,14
16	2,13
17	2,12
18	2,11
19	2,10
20	2,09
21	2,09
22	2,08
23	2,07
24	2,07
25	2,06
26	2,06
27	2,06
28	2,05
29	2,05
30	2,05
>30	2,04

Eri mikroaltohajotustestaukset fossiilisille näytteille

Näyte	Näytemäärä (g)	Reagenssit (ml)		
		Milli-Q-H2O	65 % HNO3	30 % H2O2
TOP	0,3	3	5	-
	0,4	3	5	-
	0,3	2	5	-
	0,4	2	5	-
	0,4	2	6	-
	0,4	-	3	1
POR	0,1	3	5	-
	0,28	3	5	-
	0,2	2	6	-
	0,2	-	3	1
FIS-TISJAE	0,2	1	5	-
	0,3	1	5	-
	0,24	1	5	-
	0,2	2	6	-
Pyrolyysiöljy	0,2	3	5	-
	0,3	3	5	-
	0,4	3	5	-

Eri mikroaltohajotustestaukset muoveille

Näyte	Näytemäärä (g)	Reagenssit (ml)				Huomioita
		Milli-Q-H ₂ O	65 % HNO ₃	30 % H ₂ O ₂	50 % HBF ₄ (tippaa)	
PP	0,2	3	5			kirkas
	0,2	2	6			kirkas
	0,2		8			kirkas
	0,2		5	3		kirkas
	0,3	3	5			kirkas
	0,4	3	5			kirkas
	0,5	3	5			kirkas
LDPE	0,2	3	5			kirkas
	0,2		8			kirkas
	0,3	3	5			kirkas
	0,5	3	5			kirkas
Värjätty PP	0,2	3	5			jäännös 1 vrk jälkeen
	0,1		5	3		jäännös
	0,1		8		5	jäännös
	0,1	Toiseen hajotukseen 2 ml	8		10	2. hajotusta, kirkas
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml	10	2. hajotusta, kirkas

Jätemuovi 1	0,1	3	5			jäännös
	0,1		8		5	jäännös
	0,1	3	5		5	jäännös
	0,1		5	3	5	jäännös
	0,1		8		10	pieni jäännös
	0,1	Toiseen hajotukseen 2 ml	8		10	2 hajotusta, pieni jäännös
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml	10	2 hajotusta, kirkas
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml		2 hajotusta, jäännös
Jätemuovi 2	0,1	3	5			jäännös
	0,1		8			jäännös
	0,1		5	3		jäännös
	0,1		8		5	jäännös
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml	10	2 hajotusta, pieni jäännös
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml	10	2 hajotusta, kirkas
	0,1		8	Toiseen hajotukseen 2 ml		2. hajotusta, jäännös
	0,1		8	2	10	Yksi hajotus, jäännös

Bensiini- ja etanolimatriisien määrittämissrajat, kun nollanäytteet haihdutettu ja hajotettu, suluissa laimennoskerroin

Alkuaine	Määrittämissraja (ppb)	
	Ajoliuos	Näytteen laimennoskerroimen kanssa (4,17)
Li	0,05	0,2
B	8,5	35,4
Na	9,3	38,8
Mg	4,8	20,0
Al	6,6	27,5
Si	10,8	45,0
P	11,5	47,9
K	18,5	77,1
Ca	23,5	97,9
Ti	3,4	14,2
V	0,2	0,8
Cr	5,2	21,7
Mn	0,4	1,7
Fe	13,4	55,8
Co	1,1	4,6
Ni	2,3	9,6
Cu	2,5	10,4
Zn	6,9	28,8
Ga	0,03	0,1
As	0,03	0,1
Se	0,4	1,7
Sr	0,3	1,3
Zr	0,3	1,3
Mo	0,2	0,8
Pd	0,7	2,9
Ag	0,9	3,8

Cd	0,09	0,4
Sn	0,6	2,5
Sb	0,03	0,1
Cs	1,6	6,7
Ba	0,4	1,7
Ce	0,07	0,3
W	0,2	0,8
Pt	0,2	0,8
Tl	0,1	0,4
Pb	1,8	7,5
U	0,2	0,8

Fossiilisten sekä puhtaiden muovinäytteiden määrittämissrajat, kun nollanäytteet hajotettu, suluissa näytteen laimennoskerroin

Alkuaine	Määrittämissraja (ppb)					
	Ajoliuos	Näytteen laimennoskerroimen kanssa				
		TOP (46,7)	POR (140)	FIS- TISJAE (70)	Pyrolyysiöljy (35)	PP ja LDPE (28)
Li	0,6	29,0	87,0	43,5	21,8	17,4
B	1,3	60,9	182,5	91,3	45,6	36,5
Na	50,9	2379,1	7132,3	3566,1	1783,1	1426,5
Mg	5,4	254,2	762,0	381,0	190,5	152,4
Al	11,2	523,2	1568,4	784,2	392,1	313,7
Si	39,7	1853,1	5555,3	2777,6	1388,8	1111,1
P	13,5	632,0	1894,7	947,4	473,7	378,9
K	47,1	2198,2	6589,8	3294,9	1647,4	1318,0
Ca	24,5	1144,9	3432,2	1716,1	858,0	686,4
Ti	2,0	94,5	283,2	141,6	70,8	56,6
V	0,3	13,8	41,3	20,7	10,3	8,3
Cr	2,2	100,6	301,5	150,7	75,4	60,3
Mn	0,2	10,6	31,8	15,9	7,9	6,4
Fe	10,9	507,3	1520,9	760,4	380,2	304,2
Co	0,2	10,1	30,4	15,2	7,6	6,1
Ni	3,2	150,2	450,2	225,1	112,6	90,0
Cu	1,6	75,5	226,5	113,2	56,6	45,3
Zn	4,5	209,4	627,8	313,9	157,0	125,6
Ga	0,03	1,4	4,1	2,0	1,0	0,8
As	0,1	2,7	8,1	4,1	2,0	1,6
Se	0,2	9,1	27,3	13,6	6,8	5,5
Sr	0,3	13,3	40,0	20,0	10,0	8,0
Zr	0,2	7,0	21,1	10,5	5,3	4,2
Mo	0,8	37,2	111,5	55,7	27,9	22,3
Pd	0,9	41,9	125,6	62,8	31,4	25,1

Ag	0,3	15,8	47,2	23,6	11,8	9,4
Cd	0,1	4,2	12,7	6,3	3,2	2,5
Sn	0,4	20,3	60,9	30,4	15,2	12,2
Sb	0,03	1,6	4,7	2,3	1,2	0,9
Cs	0,04	2,1	6,2	3,1	1,6	1,2
Ba	0,8	36,2	108,5	54,2	27,1	21,7
Ce	0,05	2,3	6,9	3,4	1,7	1,4
W	0,5	23,2	69,5	34,7	17,4	13,9
Pt	0,1	2,3	7,0	3,5	1,8	1,4
Tl	0,3	15,4	46,3	23,1	11,6	9,3
Pb	2,0	91,7	275,0	137,5	68,8	55,0
U	0,1	3,0	9,1	4,6	2,3	1,8

HBF₄-matriisien (värjätty PP ja jätemuovit) määrittämissrajat sekä HBF₄-menetelmällä QC-liuosten saantoprosentit ja toistettavuudet

Alkuaine	Määrittämissraja (ppb)		QC 600 ppb		
	HBF ₄ -matriisit (hajotus)		(kaksoishajotus, HBF ₄ -matriisi)		
	Ajoliuos x100 laimennos	Näytteiden laimennoskertoimen kanssa (140)	Keskiarvo (ppb)	Toistettavuus (ppb)	Saantoprosentti (%)
Li	75,0	10500,9	421,0	136,0	70,2
B	1297295,5	181621374,3	149255,4	283017,7	24875,9
Na	1924,0	269353,5	517,1	185,8	86,2
Mg	533,4	74677,3	459,3	78,0	76,6
Al	299,8	41971,0	479,3	65,7	79,9
Si	45462,1	6364692,3	1578,2	1179,7	263,0
P	440,6	61679,4	470,2	69,6	78,4
K	1789,9	250591,9	471,0	135,7	78,5
Ca	5233,8	732734,5	675,7	278,2	112,6
Ti	2026,3*	283680,2*	169,7	253,3	28,3
V	7,0	987,0	594,4	46,7	99,1
Cr	15,7	2199,9	580,9	44,8	96,8
Mn	15,7	2196,1	565,5	179,7	94,2
Fe	119,6	16745,9	603,3	87,7	100,6
Co	1,7	234,3	579,8	186,7	96,6
Ni	40,2	5627,9	625,3	47,9	104,2
Cu	70,2	9822,1	597,7	44,5	99,6
Zn	116,6	16319,8	553,0	65,5	92,2
Ga	1,4	202,4	571,4	187,3	95,2
As	153,1	21439,6	623,2	195,3	103,9
Se	22,8	3194,6	569,3	188,0	94,9
Sr	30,8	4313,5	595,9	191,0	99,3
Zr	92,3	12918,0	608,5	232,0	101,4
Mo	36,0	5045,2	574,0	41,3	95,7

Pd	80,3	11242,5	591,1	246,3	98,5
Ag	111,7	15643,2	2791,4	614,9	465,2
Cd	3,4	482,6	549,0	191,9	91,5
Sn	9,3	1295,1	590,7	54,1	98,5
Sb	28,6*	4003,2*	564,7	235,7	94,1
Cs	8,9	1245,5	570,3	185,5	95,0
Ba	5,8	809,9	547,2	186,1	91,2
Ce	1,6	223,2	549,4	174,8	91,6
W	14,2	1982,8	550,4	211,0	91,7
Pt	4,0	561,7	501,3	212,5	83,5
Tl	1,6	217,3	470,7	159,0	78,5
Pb	21,8	3047,2	472,3	166,7	78,7
U	1,5	203,6	460,2	157,7	76,7

* 1000-kertainen laimennos

Bensiininäytteen keskiarvopitoisuus sekä saantoprosentit, kun lisäys tehty ennen haihdutusta, suluissa ajoliuokseen tehdyn standardilisäyksen pitoisuus

Alkuaine	Keskiarvopitoisuus (ppb)	Näytteen toistettavuus	Saantoprosentti (%)				
			5 ppb (1,2)	20 ppb (4,8)	50 ppb (12,0)	100 ppb (24,0)	500 ppb (119,9)
Li	0,4	1,2	74,7	82,4	95,0	102,7	100,3
B	1,8*	2,4	94,8	93,0	94,3	99,2	99,1
Na	181,1	85,1	395,7	58,0	103,2	80,8	89,3
Mg	4,1*	5,6	132,1	97,2	102,2	97,3	96,4
Al	12,5*	15,9	210,3	106,2	101,2	103,6	98,6
Si	274,0	566,1	3382,4	866,0	350,0	185,2	49,3
P	18,4*	13,9	250,8	112,3	106,4	99,2	102,5
K	21,8*	41,6	60,0	0	83,4	88,1	100,4
Ca	35,1*	64,7	532,0	66,4	92,4	96,2	101,9
Ti	2,5*	4,7	83,4	88,4	100,4	103,3	99,2
V	0,1*	0,1	111,5	109,7	104,2	98,5	99,7
Cr	2,7*	3,6	99,9	102,4	106,2	94,8	100,0
Mn	0,9*	1,4	99,2	93,6	102,6	104,1	99,6
Fe	95,1	176,2	2347,7	0	70,0	78,5	92,4
Co	0,2*	0,4	100,4	97,5	105,1	103,7	101,3
Ni	3,3*	6,4	90,9	105,4	104,0	97,1	99,2
Cu	3,7*	7,9	146,8	115,4	105,6	100,4	92,6
Zn	6,1*	11,6	160,2	109,9	102,3	96,8	95,0
Ga	0,01*	0,02	100,9	97,5	105,1	106,5	99,5
As	0,1	0,1	95,5	94,5	100,7	91,4	97,6
Se	0,1*	0,3	96,2	93,4	103,6	99,1	97,8
Sr	0,1*	0,2	105,7	94,7	102,6	104,6	100,2
Zr	0,3*	1,2	92,9	95,4	98,9	101,7	100,2
Mo	0,2*	0,3	100,9	100,6	102,5	92,2	94,4
Pd	0,04*	0,1	86,7	94,4	98,8	97,6	94,0
Ag	0,8*	5,4	92,9	87,6	118,6	106,4	108,7

Cd	0,03*	0,1	97,6	94,8	102,3	103,3	100,6
Sn	0,3*	1,1	98,2	99,0	100,9	93,2	99,3
Sb	0,02*	0,04	97,3	94,5	100,8	103,0	99,5
Cs	0,05*	0,1	98,9	96,1	106,3	106,3	101,5
Ba	0,3*	0,5	100,3	93,2	100,3	103,4	101,5
Ce	0,02*	0,03	96,6	93,7	102,9	106,5	101,1
W	0,1*	0,1	100,1	97,0	101,6	100,2	95,2
Pt	0,03*	0,1	93,2	93,6	95,2	98,4	100,4
Tl	0,0*	0,0	97,3	96,1	99,8	101,5	104,6
Pb	0,8*	0,6	91,3	94,9	101,5	103,9	105,4
U	0,02*	0,03	95,9	94,3	98,8	102,8	105,9

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Bensiininäytteen sekä standardilisäysten toistettavuudet

Alkuaine	Keskiarvo- pitoisuus (ppb)	Standardilisäysten toistettavuus				
		5 ppb	20 ppb	50 ppb	100 ppb	500 ppb
Li	0,4	0,4	7,2	9,7	15,9	111,7
B	1,8*	3,2	8,4	16,3	27,3	101,7
Na	181,1	180,6	206,5	159,2	77,3	121,6
Mg	4,1*	8,2	5,6	21,4	29,8	133,9
Al	12,5*	8,7	11,1	24,6	28,4	163,5
Si	274,0	67,1	106,5	50,2	65,7	146,4
P	18,4*	22,7	19,3	19,0	45,1	206,6
K	21,8*	58,4	31,0	37,5	42,7	78,0
Ca	35,1*	156,6	43,9	50,3	38,7	137,2
Ti	2,5*	4,1	5,7	8,2	27,9	117,5
V	0,1*	1,3	4,0	24,0	55,8	115,6
Cr	2,7*	3,1	7,0	23,8	53,1	127,6
Mn	0,9*	1,3	6,0	3,4	21,4	103,4
Fe	95,1	862,8	47,3	81,6	29,4	163,5
Co	0,2*	0,8	7,2	5,1	23,2	112,3
Ni	3,3*	4,8	11,5	27,3	60,6	108,0
Cu	3,7*	81,4	6,9	24,8	49,8	123,7
Zn	6,1*	7,4	5,3	20,1	38,7	121,1
Ga	0,01*	0,7	6,8	6,8	26,5	102,9
As	0,1	0,9	7,7	12,6	46,5	84,7
Se	0,1*	2,0	11,8	27,6	26,1	137,9
Sr	0,1*	2,3	5,9	5,3	24,4	101,1
Zr	0,3*	1,0	4,3	6,8	25,1	119,5
Mo	0,2*	1,4	4,4	21,7	48,5	110,3
Pd	0,04*	1,0	5,8	13,9	32,1	131,0
Ag	0,8*	6,6	29,7	20,0	39,8	206,6
Cd	0,03*	0,8	6,4	5,9	23,7	116,6
Sn	0,3*	1,0	4,6	23,0	45,3	105,7

Sb	0,02*	0,5	6,1	4,5	22,7	127,6
Cs	0,05*	0,8	5,9	6,8	24,3	105,4
Ba	0,3*	1,3	5,7	8,0	24,6	106,9
Ce	0,02*	0,7	5,7	7,5	24,6	105,0
W	0,1*	1,5	3,7	6,4	22,5	250,9
Pt	0,03*	1,0	5,2	4,9	16,7	124,2
Tl	0,0*	0,7	4,7	6,1	14,6	96,7
Pb	0,8*	2,4	5,8	7,1	18,8	120,0
U	0,02*	0,8	4,8	9,5	17,0	91,9

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Etanolinäytteen keskiarvopitoisuus sekä saantoprosentit, kun lisäys tehty ennen haihdutusta, suluissa ajoliuokseen tehdyn standardilisäyksen pitoisuus

Alkuaine	Keskiarvopitoisuus (ppb)	Saantoprosentti (%)		
		5 ppb (1,2)	50 ppb (12,0)	100 ppb (24,0)
Li	1,4	77,1	92,7	99,1
B	1,3*	38,4	1,4	0,4
Na	868,3	723,1	74,0	106,4
Mg	63,4	119,2	99,4	103,0
Al	5,8*	250,1	101,8	102,7
Si	122,0	0	0	0
P	15,5*	100,6	98,8	107,9
K	20,5*	39,8	73,9	89,4
Ca	13,7*	92,9	93,9	98,6
Ti	1,4*	99,0	99,7	100,3
V	0,2*	102,0	92,1	100,5
Cr	1,7*	113,0	102,4	102,1
Mn	0,5*	97,0	101,6	100,4
Fe	11,7*	193,8	98,1	100,5
Co	0,1*	97,9	98,8	99,9
Ni	2,9*	103,9	101,6	101,1
Cu	8,5*	39,2	91,9	98,8
Zn	8,7*	6,6	88,6	94,7
Ga	0,01*	98,6	103,1	102,6
As	0,04*	94,7	97,8	93,5
Se	0,1*	39,6	40,5	55,8
Sr	0,1*	97,6	100,8	101,5
Zr	0,1*	93,6	99,4	98,9
Mo	0,3*	98,1	97,9	98,8
Pd	0,04*	88,4	96,3	98,2
Ag	0,1*	99,9	111,6	98,5
Cd	1,0	96,7	99,5	98,7

Sn	0,2*	105,1	96,6	98,7
Sb	0,03*	95,2	99,8	99,6
Cs	0,04*	98,3	104,6	103,0
Ba	0,1*	98,3	98,9	100,8
Ce	0,02*	95,8	101,9	103,9
W	0,2*	96,5	97,4	97,7
Pt	0,04*	87,3	92,9	94,5
Tl	0,02*	94,3	97,7	96,9
Pb	0,4*	94,6	101,4	101,4
U	0,04*	93,5	98,0	100,5

* alle näytematriisin määritysrajan

Etanolinäytteen sekä standardilisäysten toistettavuudet

Alkuaine	Keskiarvo- pitoisuus (ppb)	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten toistettavuus		
			5 ppb	50 ppb	100 ppb
Li	1,4	0,7	5,3	12,4	65,2
B	1,3*	1,6	14,2	6,3	2,0
Na	868,3	176,0	242,3	144,3	176,1
Mg	63,4	14,2	8,9	14,6	22,7
Al	5,8*	6,0	13,0	16,3	28,9
Si	122,0	107,6	170,9	74,8	57,0
P	15,5*	18,7	25,8	20,2	43,1
K	20,5*	36,4	20,8	35,6	56,8
Ca	13,7*	29,2	24,4	42,6	55,2
Ti	1,4*	3,5	3,4	19,5	60,7
V	0,2*	0,1	0,7	13,2	26,7
Cr	1,7*	1,6	2,0	15,9	26,1
Mn	0,5*	0,2	0,8	13,1	57,8
Fe	11,7*	9,1	6,3	29,3	37,2
Co	0,1*	0,3	0,8	13,2	53,9
Ni	2,9*	2,5	4,0	14,4	27,0
Cu	8,5*	61,3	26,1	13,4	32,8
Zn	8,7*	37,0	3,2	10,7	21,1
Ga	0,01*	0,1	1,0	16,1	58,2
As	0,04*	0,1	0,8	17,4	58,0
Se	0,1*	0,2	2,2	43,6	53,0
Sr	0,1*	0,2	0,9	15,2	56,2
Zr	0,1*	0,2	1,2	14,2	54,5
Mo	0,3*	0,2	0,8	8,8	20,0
Pd	0,04*	0,2	1,4	20,3	58,5
Ag	0,1*	0,6	8,1	72,5	74,3
Cd	1,0	0,3	0,9	12,9	53,4
Sn	0,2*	0,3	1,9	11,2	21,4

Sb	0,03*	0,1	0,9	13,8	54,7
Cs	0,04*	0,1	0,8	14,6	56,0
Ba	0,1*	0,2	0,9	14,4	55,5
Ce	0,02*	0,1	0,7	14,1	59,3
W	0,2*	0,4	0,7	16,1	57,1
Pt	0,04*	0,2	1,1	15,2	51,4
Tl	0,02*	0,1	0,8	8,2	51,1
Pb	0,4*	1,5	1,6	12,3	55,7
U	0,04*	0,2	1,0	10,4	62,3

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Bensiininäytteiden saantoprosentit, standardilisäys tehty haihdutuksen jälkeen UltraWAVE-hajotukseen

Alkuaine	Keskiarvopitoisuus (ppb)	Saantoprosentti (%)				
		5 ppb	20 ppb	50 ppb	100 ppb	500 ppb
Li	0,4	105,1	90,6	94,1	100,2	104,0
B	1,8*	97,0	97,6	95,9	98,8	101,4
Na	181,1	0	0	23,2	62,2	94,7
Mg	4,1*	103,7	99,2	101,1	104,4	107,4
Al	12,5*	130,3	97,1	101,5	106,6	110,2
Si	274,0	202,4	239,1	98,6	107,5	178,2
P	18,4*	135,5	132,8	108,9	104,8	129,3
K	21,8*	20,5	80,7	102,1	88,1	149,1
Ca	35,1*	0	117,4	102,9	104,5	114,0
Ti	2,5*	79,6	92,9	94,6	97,6	102,6
V	0,1*	103,4	100,3	100,3	102,7	104,2
Cr	2,7*	91,7	101,1	101,7	106,2	102,5
Mn	0,9*	95,6	98,1	96,2	101,4	100,0
Fe	95,1	0	0	30,3	82,9	103,2
Co	0,2*	102,1	99,0	100,7	101,3	98,8
Ni	3,3*	100,7	108,6	99,6	102,1	101,7
Cu	3,7*	95,2	102,3	104,4	107,2	105,5
Zn	6,1*	108,9	102,3	100,1	101,9	103,2
Ga	0,01*	104,8	99,8	98,3	102,8	97,8
As	0,1	98,6	97,6	94,8	99,5	95,7
Se	0,1	97,8	99,2	96,8	99,5	100,9
Sr	0,1*	101,8	100,8	97,4	100,1	101,9
Zr	0,3*	97,2	99,6	97,2	102,0	102,0
Mo	0,2*	103,8	101,6	99,5	103,5	101,2
Pd	0,04*	95,0	100,3	98,9	101,2	99,1
Ag	0,8*	89,7	98,8	109,1	103,6	132,8
Cd	0,03*	100,3	99,3	96,3	100,2	101,1
Sn	0,3*	100,0	99,5	98,3	101,9	102,6
Sb	0,02*	103,5	101,6	99,4	103,8	101,0
Cs	0,05*	104,3	101,6	102,1	103,2	103,0
Ba	0,3*	98,4	97,1	97,4	101,5	102,8
Ce	0,02*	101,7	97,5	98,3	102,5	102,8
W	0,1*	105,7	104,2	100,9	105,5	107,0
Pt	0,03*	103,2	101,7	100,0	103,5	105,9
Tl	0,0*	108,6	101,8	102,1	105,1	103,6
Pb	0,8*	107,2	104,3	102,1	105,2	109,5
U	0,02*	105,2	104,2	102,4	106,7	113,0

* alle näytematriisin määrittysrajan

Öljypohjaisella Conostan-multistandardilla tehdyt saantokokeet bensiini- ja etanolimatriiseille.

Alkuaine	Keskiarvopitoisuus (ppb)		Saantoprosentti (%)			
	Bensiini	Etanoli	Bensiini		Etanoli	
			187 ppb	492 ppb	193 ppb	491 ppb
Li	0,4	1,4	-	-	-	-
B	1,8*	1,3*	58,1	49,3	2,9	3,5
Na	181,1	868,3	102,2	103,5	140,4	119,9
Mg	4,1*	63,4	107,4	105,0	102,7	102,4
Al	12,5*	5,8*	112,6	106,0	108,1	101,3
Si	274,0	122,0	284,1	185,6	4,3	162,2
P	18,4*	15,5*	109,6	104,2	98,7	96,1
K	21,8*	20,5*	-	-	-	-
Ca	35,1*	13,7*	85,7	92,6	97,0	97,9
Ti	2,5*	1,4*	97,5	93,1	93,1	93,1
V	0,1*	0,2*	105,3	102,2	79,0	88,3
Cr	2,7*	1,7*	102,9	100,9	99,0	99,7
Mn	0,9*	0,5*	97,4	95,2	94,5	94,6
Fe	95,1	11,7*	96,8	99,5	100,8	98,7
Co	0,2*	0,1*	-	-	-	-
Ni	3,3*	2,9*	111,3	98,8	108,1	97,9
Cu	3,7*	8,5*	102,7	103,2	98,5	100,6
Zn	6,1*	8,7*	104,3	102,4	99,1	99,5
Ga	0,01*	0,01*	-	-	-	-
As	0,1	0,04*	-	-	-	-
Se	0,1*	0,1*	-	-	-	-
Sr	0,1*	0,1*	-	-	-	-
Zr	0,3*	0,1*	-	-	-	-
Mo	0,2*	0,3*	102,8	99,1	99,4	98,5
Pd	0,04*	0,04*	-	-	-	-
Ag	0,8*	0,1*	88,2	87,9	85,3	87,1
Cd	0,03*	1,0	96,6	96,3	93,1	94,5
Sn	0,3*	0,2*	99,2	74,3	90,4	79,2
Sb	0,02*	0,03*	-	-	-	-
Cs	0,05*	0,04*	-	-	-	-
Ba	0,3*	0,1*	104,6	103,8	100,6	101,7
Ce	0,02*	0,02*	-	-	-	-
W	0,1*	0,2*	-	-	-	-
Pt	0,03*	0,04*	-	-	-	-
Tl	0,0*	0,02*	-	-	-	-
Pb	0,8*	0,4*	98,8	99,5	95,1	96,6
U	0,02*	0,04*	-	-	-	-

* alle määrittämissrajat

Hajotettujen sekä haihdutettujen ja hajotettujen QC-liuosten saantoprosentit.

Alkuaine	Saantoprosentti (%)						
	Haihdutus + hajotus 5 ppb	Hajotus 50 ppb	Haihdutus + hajotus 50 ppb	Hajotus 200 ppb	Haihdutus + hajotus 200 ppb	Hajotus 600 ppb	Hajotus + haihdutus 600 ppb
Li	74,1	91,7	90,5	90,5	91,0	91,6	91,9
B	84,8*	96,0	77,3	91,1	76,8	98,1	76,2
Na	561,6*	61,6	126,4	86,0	96,1	98,4	94,0
Mg	169,8	102,7	123,3	95,3	99,3	99,4	97,5
Al	293,9*	104,3	107,6	103,3	110,9	102,5	98,8
Si	576,7*	138,0	145,7	117,6	82,7	124,1	13,2
P	297,8*	117,1	121,0	103,7	104,9	99,5	96,4
K	1330,4*	86,2	119,4	94,3	86,0	98,0	88,1
Ca	1171,1*	106,6	144,2	116,8	101,3	102,1	89,4
Ti	149,0	101,5	106,4	99,2	96,5	97,3	97,3
V	100,0	104,2	105,3	94,5	96,4	95,0	93,7
Cr	116,6*	100,5	101,4	90,1	91,9	95,0	92,7
Mn	99,0	96,5	97,1	94,5	96,3	92,4	94,0
Fe	322,8*	104,6	118,4	99,5	98,5	96,6	95,1
Co	97,7	98,9	99,0	93,5	95,2	95,7	96,1
Ni	105,0	96,0	95,9	103,9	105,4	92,9	94,5
Cu	444,3	99,9	101,2	93,4	95,7	96,2	101,0
Zn	1396,0*	94,3	102,2	99,4	95,9	92,9	94,7
Ga	99,2	95,7	98,1	96,5	98,3	93,3	90,8
As	94,9	93,9	94,4	98,8	102,1	94,9	95,8
Se	98,4	98,7	96,4	95,4	96,7	98,2	94,5
Sr	103,6	94,5	95,9	92,0	93,2	98,9	97,8
Zr	100,6	94,4	95,1	91,9	92,8	96,1	93,3
Mo	99,5	96,8	97,5	94,1	95,5	92,7	93,7
Pd	103,6	91,6	94,4	94,2	95,7	91,8	90,1
Ag	97,7	105,6	101,0	115,6	104,3	141,7	127,7
Cd	96,5	92,8	95,3	88,1	89,7	91,9	91,3
Sn	103,1	93,7	94,4	94,7	96,2	94,3	92,4
Sb	94,3	93,6	94,3	90,9	94,3	93,3	95,1
Cs	96,4	96,2	98,6	91,3	91,4	93,2	91,4
Ba	101,7	92,9	95,9	90,1	90,3	95,1	91,7
Ce	94,4	94,0	95,2	90,6	90,8	94,5	91,7
W	92,5	96,8	73,2	90,8	47,5	98,9	40,3
Pt	96,3	93,5	93,3	88,8	91,2	93,8	96,0
Tl	98,3	92,6	92,2	91,7	95,8	93,0	95,3
Pb	99,9*	94,6	94,5	88,8	90,5	95,4	94,0
U	97,6	91,1	89,2	95,3	96,2	97,5	95,1

* alle määrittäysrajan

Haihdutettujen ja hajotettujen QC-liuosten keskiarvot sekä toistettavuudet.

Alkuaine	Keskiarvo 5 ppb	Toist. 5 ppb	Keskiarvo 50 ppb	Toist. 50 ppb	Keskiarvo 200 ppb	Toist. 200 ppb	Keskiarvo 600 ppb	Toist. 600 ppb
Li	4,3	3,2	46,2	27,7	199,5	103,4	571,9	152,4
B	4,7*	2,3	44,8	38,1	183,8	146,7	524,5	280,6
Na	10,1*	33,7	51,0	27,5	194,3	86,2	595,6	163,5
Mg	6,5	7,1	54,3	27,5	192,6	81,4	598,7	181,1
Al	9,5*	22,0	52,9	23,5	201,0	80,9	613,1	191,6
Si	21,1*	72,9	77,9	58,8	251,1	164,1	100,9	37,7
P	8,1*	18,6	53,7	25,9	197,1	74,7	591,6	157,9
K	16,8*	69,0	49,0	26,9	185,3	93,7	560,0	170,3
Ca	44,9*	205,2	66,1	70,5	221,9	83,2	627,4	180,6
Ti	5,4	4,4	46,8	20,8	179,9	79,4	546,2	148,7
V	5,0	1,2	49,3	25,1	198,7	92,5	608,0	159,1
Cr	5,6*	1,8	50,4	24,4	199,8	102,5	598,9	169,7
Mn	4,6	1,2	44,9	23,0	181,2	80,6	547,7	144,5
Fe	10,0*	24,6	54,3	25,3	201,0	85,3	605,0	174,2
Co	4,7	1,2	44,6	22,2	178,1	81,5	542,4	143,9
Ni	5,6	1,3	52,8	27,7	197,1	88,5	580,0	158,8
Cu	12,5	38,1	50,9	24,5	199,5	91,1	623,9	188,0
Zn	35,5*	159,2	51,6	23,9	195,6	93,2	598,6	194,7
Ga	5,3	1,3	50,9	26,0	200,2	91,1	594,1	174,4
As	4,9	1,5	47,9	26,0	186,3	76,5	547,1	145,2
Se	4,8	1,3	46,8	24,4	184,9	83,7	560,2	157,2
Sr	4,9	1,1	46,4	24,5	185,9	91,8	546,4	198,8
Zr	4,8	1,2	46,8	25,2	189,4	95,1	564,6	156,6
Mo	4,9	1,2	48,3	24,5	194,0	88,7	595,7	159,9
Pd	4,8	1,2	47,5	25,9	187,0	99,0	549,2	181,7
Ag	5,1	1,4	48,7	23,0	189,1	104,0	584,4	392,6
Cd	4,7	1,5	45,8	24,4	187,3	105,6	555,2	156,6
Sn	5,0	1,2	49,4	27,0	192,5	87,4	587,5	171,8
Sb	4,6	1,4	45,5	24,8	184,7	87,1	560,5	155,7
Cs	4,8	1,5	46,8	23,3	187,2	98,5	553,8	157,7
Ba	5,1	1,4	49,0	25,7	197,1	112,0	572,6	167,5
Ce	5,0	1,6	49,5	26,6	199,7	106,1	583,5	168,4
W	4,5	1,5	40,6	38,4	149,1	239,8	363,0	689,7
Pt	4,3	1,3	43,8	24,5	182,7	96,7	550,4	149,6
Tl	4,6	1,2	45,4	26,3	182,1	83,7	548,9	160,1
Pb	4,6	1,3	45,1	24,6	185,8	100,0	554,1	154,2
U	4,5	1,3	45,2	28,0	185,3	86,2	549,9	154,3

* QC:n pitoisuus alle määrittäysrajan

TOP-näytteen keskiarvopitoisuus, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet, suluissa ajoliuokseen tehdyn standardilisäyksen pitoisuus

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)			Standardilisäysten toistettavuudet		
			20 ppb (0,4)	500 ppb (10,0)	2000 ppb (42,9)	20 ppb	500 ppb	2000 ppb
Li	2,5*	2,1	102,9	75,0	86,2	8,3	114,0	510,7
B	158,1	77,3	131,9	82,4	92,9	69,6	225,7	638,6
Na	5359,2	877,5	1606,0	71,0	101,8	1204,6	1662,3	1702,1
Mg	340,4	116,0	334,7	81,0	89,8	343,6	406,8	934,5
Al	478,0*	255,0	526,8	89,0	92,5	412,2	396,2	697,8
Si	14887,2	4549,9	1143,9	64,8	54,5	2605,6	2377,6	9505,5
P	2214,9	616,8	15,2	71,8	85,0	458,7	724,5	1167,8
K	161,9*	134,5	199,7	86,0	77,0	105,8	311,5	408,4
Ca	816,2*	277,9	459,1	89,4	90,1	445,5	321,6	950,3
Ti	98,3	43,4	124,2	79,6	91,0	51,8	165,6	601,5
V	34,9	14,7	74,8	77,5	90,3	12,7	166,9	509,1
Cr	11,5*	7,6	91,1	78,8	85,5	6,8	164,4	430,9
Mn	13,7	5,7	91,2	78,2	89,3	7,5	126,5	550,2
Fe	275,4*	160,1	301,6	78,3	86,3	211,0	218,0	661,6
Co	1,8*	0,8	87,0	79,1	85,0	5,0	154,9	559,2
Ni	156,9	44,2	111,2	78,4	86,4	41,6	193,2	610,4
Cu	283,1	71,1	217,7	85,6	89,3	94,9	273,6	637,3
Zn	19,2*	69,8	335,6	84,6	81,9	42,8	263,1	693,4
Ga	0,4*	0,5	83,7	79,6	87,0	5,6	171,7	609,5
As	96,7	41,2	69,0	77,8	87,9	44,2	175,7	556,8
Se	64,2	30,7	90,2	83,0	93,3	38,0	211,7	609,7
Sr	2,6*	5,2	91,0	75,3	83,8	11,3	139,0	567,4
Zr	4,2*	5,5	80,1	75,7	86,7	7,0	161,8	580,7
Mo	37,7	16,6	81,0	76,1	84,8	17,4	161,3	568,2

Pd	18,3*	7,7	92,3	70,5	83,5	16,4	152,1	468,8
Ag	1,9*	4,7	71,7	74,5	72,5	5,3	386,1	869,4
Cd	0,8*	1,5	84,6	78,6	85,0	5,3	167,5	564,3
Sn	59,3	24,6	83,0	75,7	84,1	23,1	149,7	642,8
Sb	3,3	1,3	83,8	78,9	86,6	6,4	149,6	566,1
Cs	0,4*	0,6	85,2	78,8	86,9	4,9	144,4	607,7
Ba	3,0*	1,8	86,3	76,5	85,0	7,2	145,3	617,7
Ce	0,7*	0,7	86,9	79,7	87,4	5,5	139,8	626,6
W	3,5*	7,4	98,4	76,2	83,9	15,7	147,3	570,7
Pt	0,5*	2,1	85,4	78,2	87,2	7,2	152,2	652,3
Tl	0,3*	1,7	79,2	77,4	88,9	5,0	163,1	732,9
Pb	1,7*	2,7	106,3	81,3	88,6	26,1	178,6	711,0
U	0,7*	0,9	82,0	80,8	93,5	5,8	169,2	745,9

* alle määrittysrajan

POR-näytteen keskiarvopitoisuus, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)			Standardilisäysten toistettavuudet		
			20 ppb (0,1)	500 ppb (0,7)	2000 ppb (14,3)	20 ppb	500 ppb	2000 ppb
Li	17,7*	22,3	121,3	86,2	84,7	14,2	89,3	396,1
B	1169,7	414,9	598,4	96,4	91,2	345,2	221,1	1315,7
Na	10952,4	2221,0	1484,6	105,2	96,4	914,2	2201,1	6704,3
Mg	12698,3	2930,9	2339,5	88,3	80,7	1393,2	4098,5	6045,7
Al	13791,1	4361,9	5947,7	97,3	93,5	2449,6	4442,8	8856,3
Si	13194,0	6506,4	2028,1	96,4	83,5	2494,4	4878,0	5442,0
P	15333,1	4050,4	5120,4	111,7	87,5	2843,9	3287,1	9449,3
K	326,0*	281,1	1999,9	88,6	79,7	1588,6	1168,0	1173,6
Ca	20159,8	6169,5	29758,7	656,8	86,0	26192,2	5933,0	14085,6
Ti	219,5*	60,9	294,1	94,7	86,6	115,3	198,0	883,7
V	117669,6	20694,5	7904,5	195,3	201,1	50724,1	31632,6	48644,0
Cr	120,2*	49,1	163,3	94,7	87,3	37,7	153,3	798,0
Mn	194,7	63,2	176,1	96,6	88,8	32,9	115,1	846,6
Fe	19963,1	5716,3	8686,1	334,9	85,7	3390,2	2936,3	9983,8
Co	95,9	30,6	147,2	97,5	95,0	13,1	101,1	669,1
Ni	30680,8	7776,5	14811,8	743,2	102,5	4299,4	5931,8	18462,5
Cu	108,6*	45,3	275,5	95,6	93,6	113,5	75,7	919,7
Zn	16459,7	4914,8	4755,5	343,5	86,6	2554,4	2820,2	7842,7
Ga	51,1	14,5	113,5	95,3	90,3	12,4	97,5	739,4
As	49,3	18,6	108,5	94,2	90,2	8,4	80,7	667,9
Se	123,9	68,6	104,4	106,4	100,4	37,4	167,8	778,2
Sr	46,7	21,8	107,9	90,3	91,1	6,7	103,3	727,2
Zr	20,8*	16,7	127,0	91,6	92,6	17,2	92,5	678,3
Mo	1286,3	377,5	508,7	101,9	85,1	188,8	295,9	1329,2
Pd	70,4*	71,1	12,1	38,7	61,8	108,0	487,5	811,7

Ag	4,4*	19,9	201,1	111,1	77,0	19,9	453,4	1873,3
Cd	1,3*	4,5	100,3	93,8	91,8	10,3	94,4	622,2
Sn	8,7*	8,1	99,1	92,3	92,3	12,5	101,4	554,6
Sb	7,6	4,4	103,0	93,0	93,5	8,0	92,0	580,9
Cs	1,7*	2,6	99,4	93,1	94,7	6,7	102,9	711,4
Ba	388,2	74,6	190,1	100,9	94,0	82,8	210,6	879,5
Ce	1,7*	1,7	105,5	95,3	98,7	5,9	102,6	673,4
W	8,6*	8,4	114,1	96,9	97,7	9,0	198,0	812,7
Pt	1,5*	6,6	93,0	96,2	97,0	9,1	120,5	675,6
Tl	1,3*	4,2	99,6	97,2	96,7	7,6	121,9	721,4
Pb	53,1*	15,6	479,9	104,3	100,1	64,9	186,0	756,0
U	1,6*	4,3	111,4	98,0	99,5	7,7	155,7	868,8

* alle määrittysrajan

FIS-TISJAE (360-560 °C) -näytteen keskiarvopitoisuus, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)			Standardilisäysten toistettavuudet		
			20 ppb (0,3)	500 ppb (7,1)	2000 ppb (28,6)	20 ppb	500 ppb	2000 ppb
Li	8,8*	25,5	86,9	82,2	90,8	44,2	286,8	846,1
B	213,7	272,9	0	78,8	94,2	172,2	388,1	1088,5
Na	142,2*	128,0	0	74,7	90,9	391,8	241,6	809,2
Mg	40,6*	43,2	456,0	106,7	105,0	244,5	793,3	1498,8
Al	138,7*	316,0	507,3	114,1	101,9	196,1	1064,5	1775,6
Si	4251,0	3270,7	0	57,5	91,1	2548,7	4840,9	4958,8
P	194,0*	336,8	0	91,8	103,5	324,6	690,0	783,5
K	407,5*	783,1	0	63,9	91,3	297,4	1058,6	1849,4
Ca	259,6*	499,1	553,5	74,0	94,5	421,9	548,1	1364,6
Ti	31,6*	81,0	72,5	94,4	95,2	49,9	359,5	1011,5
V	5,0*	14,1	87,9	85,8	93,9	16,0	331,8	939,1
Cr	14,6*	43,7	144,3	97,0	95,1	41,9	382,5	1042,3
Mn	4,2*	12,6	90,5	92,3	95,9	11,7	360,0	966,0
Fe	97,5*	195,2	693,4	90,3	102,7	439,5	779,0	1801,1
Co	1,6*	1,9	98,4	92,1	93,6	10,6	340,4	887,1
Ni	72,3*	38,6	123,9	88,5	93,5	44,9	270,6	800,7
Cu	8,9*	10,7	104,1	98,2	100,6	33,5	589,3	1167,5
Zn	45,6*	126,1	0	90,1	94,8	36,1	462,3	907,7
Ga	0,4*	0,8	95,1	92,3	95,9	11,4	354,1	931,1
As	378,3	184,7	270,6	91,8	95,1	218,9	718,7	1250,1
Se	314,0	195,6	430,2	102,9	97,8	196,9	832,4	1517,2
Sr	0,8*	1,8	93,4	85,2	99,3	17,3	343,7	413,8
Zr	2,8*	4,7	97,0	90,2	102,9	11,0	360,4	545,6
Mo	7,9*	9,6	89,6	90,9	101,6	25,7	360,7	540,3

Pd	32,5*	51,8	14,8	86,8	93,1	48,4	444,4	1216,8
Ag	3,3*	5,3	156,3	81,2	101,6	47,5	831,1	2065,4
Cd	1,1*	2,3	96,6	90,4	101,2	10,6	355,2	551,2
Sn	1,9*	5,9	85,9	84,1	100,8	13,6	358,8	530,5
Sb	0,5*	1,1	92,2	83,9	102,1	9,3	340,1	466,7
Cs	0,6*	1,7	92,1	87,7	103,1	11,1	336,0	463,2
Ba	2,8*	8,2	89,2	84,6	101,4	12,2	319,0	477,8
Ce	0,4*	1,1	95,4	87,5	105,3	11,1	367,1	502,0
W	9,7*	15,6	72,7	86,0	104,3	37,2	424,7	879,7
Pt	0,9*	2,2	94,3	84,9	106,6	13,6	401,2	755,3
Tl	0,2*	1,7	99,9	88,8	106,4	22,5	400,2	754,0
Pb	28,2*	24,1	137,8	90,0	108,0	23,5	403,0	652,1
U	0,5*	1,0	98,0	91,3	105,7	13,5	403,5	1372,9

* alle määrittysrajan

FIS-TISJAE (>555 °C) -näytteen keskiarvopitoisuus, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvopitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)			Standardilisäysten toistettavuudet		
			20 ppb (0,3)	500 ppb (7,1)	2000 ppb (28,6)	20 ppb	500 ppb	2000 ppb
Li	16,4*	15,8	75,0	78,3	83,8	16,1	182,4	757,9
B	262,6	95,5	127,7	79,8	85,4	218,0	281,9	501,8
Na	16588,7	8257,2	8018,6	52,8	103,5	10058,5	10882,5	12430,9
Mg	857,0	328,8	800,5	94,4	96,8	597,3	708,6	2130,6
Al	2089,0	822,9	546,7	79,9	88,3	1475,7	1466,1	2665,9
Si	24578,7	13595,3	7492,0	0	114,9	15982,2	16537,0	16018,8
P	494,9*	425,6	519,8	75,5	94,0	959,9	373,2	2071,8
K	634,8*	642,2	0	75,4	91,3	612,1	612,2	1475,8
Ca	6143,4	3131,3	3534,0	117,6	104,2	4266,3	4142,9	3804,2
Ti	368,3	190,2	0	79,5	88,9	207,7	343,6	1295,2
V	200742,4	12420,0	14055,1	153,5	407,7	51822,7	13718,3	58215,3
Cr	382,9	202,9	239,3	86,9	88,9	117,4	334,1	1319,8
Mn	128,8	48,7	157,0	89,5	90,2	43,9	246,7	1245,2
Fe	19681,4	8843,2	3017,9	0	86,7	9357,9	8152,7	9568,6
Co	133,7	56,8	143,2	87,2	91,8	71,3	290,2	1185,3
Ni	58598,3	29882,0	25074,0	18,8	140,9	26113,6	24432,0	25370,4
Cu	153,2	114,4	7,9	86,0	94,2	92,8	272,4	1130,1
Zn	1153,4	696,4	822,4	89,0	92,8	419,9	565,9	1161,5
Ga	85,3	36,4	147,1	88,1	92,1	23,6	286,0	1142,8
As	129,7	59,9	188,3	90,8	96,7	47,7	258,3	998,8
Se	257,0	149,5	324,9	105,4	109,7	84,9	375,4	1262,0
Sr	229,6	90,1	193,4	85,5	86,9	48,3	313,4	1100,7
Zr	43,7	22,7	105,3	89,1	90,6	22,2	268,7	1205,3
Mo	622,4	268,8	362,2	85,9	92,9	144,7	476,7	1438,7

Pd	34,4	82,4	75,4	93,8	94,6	116,2	231,7	1092,9
Ag	5,7*	4,5	167,3	98,0	231,4	25,8	182,4	7769,3
Cd	1,7*	2,4	94,9	87,8	91,0	9,9	228,5	1021,4
Sn	20,1*	20,0	79,2	85,6	90,6	17,2	210,9	967,5
Sb	3,4	1,7	91,4	87,2	91,4	9,3	192,7	947,6
Cs	2,2*	2,0	99,2	87,5	91,6	6,4	241,4	1010,3
Ba	849,1	473,9	494,6	89,0	90,4	160,0	622,4	1469,2
Ce	3,3*	3,5	93,7	89,8	94,0	9,6	261,0	1089,5
W	10,4*	12,3	0	20,0	111,2	2,2	57,4	259,1
Pt	1,0*	4,5	99,9	88,6	93,4	13,4	217,8	985,7
Tl	1,2*	2,6	91,3	90,7	98,4	9,9	228,8	1017,8
Pb	58,5*	46,6	138,2	90,9	95,0	38,9	272,4	1040,3
U	2,3*	4,6	91,8	90,8	100,8	10,4	250,8	1050,1

* alle määrittysrajan

Pyrolyysiöljynäytteen keskiarvopitoisuus, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäysten saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)			Standardilisäysten toistettavuudet		
			20 ppb (0,6)	500 ppb (14,3)	2000 ppb (57,1)	20 ppb	500 ppb	2000 ppb
Li	2,6*	4,3	100,8	94,5	93,9	20,7	336,5	1301,1
B	29,5*	18,1	90,0	95,7	97,1	37,8	346,0	1512,0
Na	407,8*	291,5	0	78,0	91,6	244,1	344,8	1407,5
Mg	52,9*	52,0	94,2	94,0	96,8	70,2	367,4	1451,2
Al	77,0*	68,5	0	96,4	98,4	51,0	487,5	1457,6
Si	7091,6	2229,8	841,8	119,5	73,8	4368,5	4089,1	6839,4
P	22383,6	6882,4	0	0	102,9	8451,0	8290,0	12302,1
K	320,5*	866,2	0	64,9	82,3	519,5	739,0	1994,4
Ca	501,7*	396,9	354,7	84,2	105,6	631,3	718,9	2193,7
Ti	79,3	51,2	93,1	92,7	94,4	78,3	290,8	1390,2
V	1,8*	5,9	99,1	97,1	97,4	14,0	314,0	1343,7
Cr	38,8*	17,3	113,1	97,7	97,9	48,2	348,5	1399,9
Mn	3,3*	1,5	104,6	99,1	99,0	17,7	331,8	1409,9
Fe	1209,0	454,4	114,8	90,6	98,2	662,1	989,6	2174,5
Co	0,8*	2,2	107,4	100,3	97,2	17,9	324,8	1356,5
Ni	48,7*	34,8	119,4	98,3	97,0	40,9	313,2	1207,9
Cu	34,6*	6,9	85,3	102,6	99,8	27,1	281,8	1295,8
Zn	135,1*	133,5	194,1	92,7	95,3	108,3	362,7	1341,9
Ga	0,1*	0,2	104,0	99,4	98,1	13,4	336,9	1267,5
As	21,9	6,8	103,6	96,4	96,2	23,4	319,3	1253,5
Se	5,4*	3,0	105,4	98,9	99,9	17,9	325,4	1339,6
Sr	1,6*	6,9	95,3	96,2	95,2	12,8	336,0	1273,8
Zr	1,7*	2,9	94,1	96,5	98,3	14,2	343,5	1368,3

Mo	2,0*	3,1	103,0	97,1	97,3	14,8	316,5	1338,4
Pd	22,1*	32,9	24,2	100,5	86,9	24,3	349,8	1304,8
Ag	1,6*	2,8	148,9	117,4	169,2	23,0	1098,9	5215,8
Cd	10,6*	3,3	103,0	97,8	96,7	19,2	333,7	1348,7
Sn	10,3*	9,3	96,6	97,7	98,3	17,8	321,4	1308,4
Sb	27,9	10,3	101,9	98,9	98,1	27,3	349,7	1347,6
Cs	0,2*	0,5	102,0	99,6	96,7	13,4	334,2	1369,4
Ba	4,8*	2,6	98,4	96,2	95,5	15,7	350,9	1414,8
Ce	0,2*	0,4	103,4	101,6	98,1	13,2	357,0	1416,1
W	2,8*	6,2	137,0	125,6	115,9	46,6	962,2	908,9
Pt	0,1*	0,4	98,6	96,9	98,4	13,5	362,9	1458,1
Tl	0,04*	0,3	98,8	96,4	102,7	11,8	366,0	1733,7
Pb	13,4*	18,1	117,6	97,2	99,9	22,9	358,8	1674,4
U	0,2*	0,7	98,1	96,4	101,9	13,3	420,7	1728,0

* alle määrittysrajan

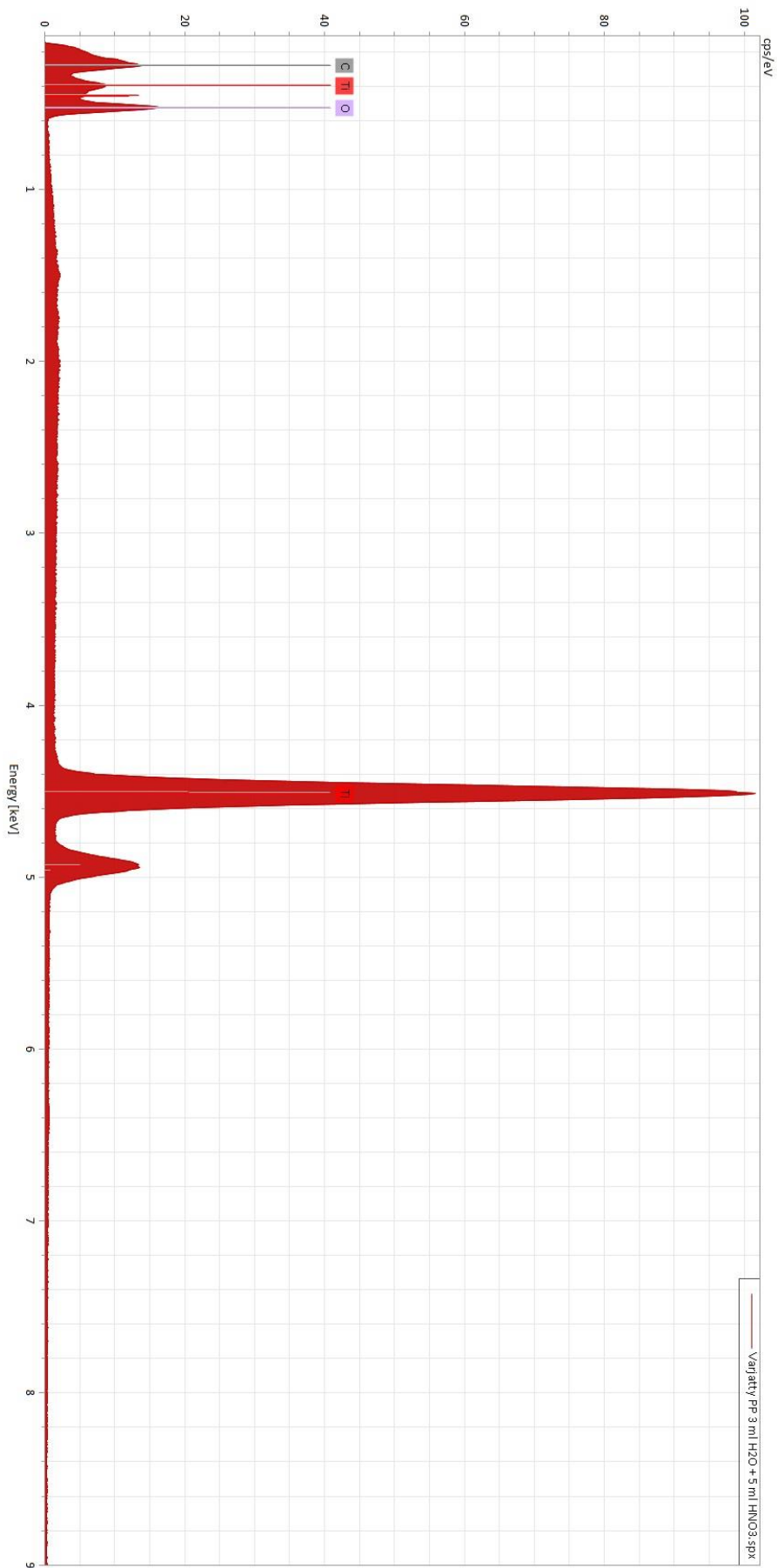
Fossiilisten näytteiden hajotustavalla käsiteltyjen QC-liuosten keskiarvot sekä toistettavuudet, 600 ppb:n liuos ainoastaan ison suoran alkuaineille

Alku- aine	Keskiarvo 50 ppb	Toist. 50 ppb	Keskiarvo 200 ppb	Toist. 200 ppb	Keskiarvo 600 ppb	Toist. 600 ppb	Saantoprosentti		
							50 ppb	200 ppb	600 ppb
Li	59,2	2,4	238,8	60,4	-	-	118,5	119,4	-
B	51,7	8,8	201,2	31,3	-	-	103,3	100,6	103,2
Na	56,0*	13,7	203,9	19,4	619,4	61,8	112,1	102,0	102,3
Mg	55,0	7,4	202,4	21,1	613,7	94,6	110,1	101,2	105,5
Al	67,2	27,4	221,5	69,0	632,9	65,9	134,4	110,8	109,5
Si	111,6	81,9	287,8	127,3	656,8	213,9	223,3	143,9	99,8
P	63,4	34,9	200,1	30,1	598,8	48,2	126,8	100,1	92,8
K	43,3	29,2	176,6	40,2	556,9	135,3	86,7	88,3	96,6
Ca	59,9	47,9	227,3	127,5	579,7	165,3	119,7	113,6	-
Ti	49,1	9,9	198,7	25,7	-	-	98,1	99,4	96,0
V	47,5	3,2	190,3	14,9	576,0	50,4	94,9	95,1	97,2
Cr	50,1	6,8	193,9	16,9	582,9	49,2	100,2	97,0	-
Mn	47,9	3,2	194,8	14,7	-	-	95,8	97,4	103,4
Fe	81,9	91,9	216,5	56,6	620,2	156,6	163,8	108,3	-
Co	48,8	3,4	197,3	16,3	-	-	97,6	98,6	95,5
Ni	48,9	5,1	190,0	18,5	572,8	47,2	97,8	95,0	98,0
Cu	52,1	3,7	201,8	17,1	588,0	47,5	104,1	100,9	91,8
Zn	46,0	6,7	185,7	24,4	550,8	74,7	92,0	92,8	-
Ga	49,2	2,8	199,2	17,4	-	-	98,4	99,6	-
As	45,9	3,6	187,2	17,7	-	-	91,9	93,6	-
Se	46,4	7,0	188,3	17,2	-	-	92,8	94,2	-
Sr	46,6	3,7	192,1	17,8	-	-	93,2	96,0	-
Zr	47,4	7,7	191,9	20,2	-	-	94,8	96,0	95,9
Mo	48,2	4,7	190,6	20,2	575,5	47,6	96,4	95,3	-
Pd	40,7	24,6	194,5	17,3	-	-	81,4	97,2	-
Ag	109,2	5,7	404,1	40,4	-	-	218,4	202,1	-
Cd	46,4	5,5	187,1	21,2	-	-	92,8	93,5	99,5
Sn	49,6	7,0	196,1	16,8	597,0	60,7	99,2	98,1	-

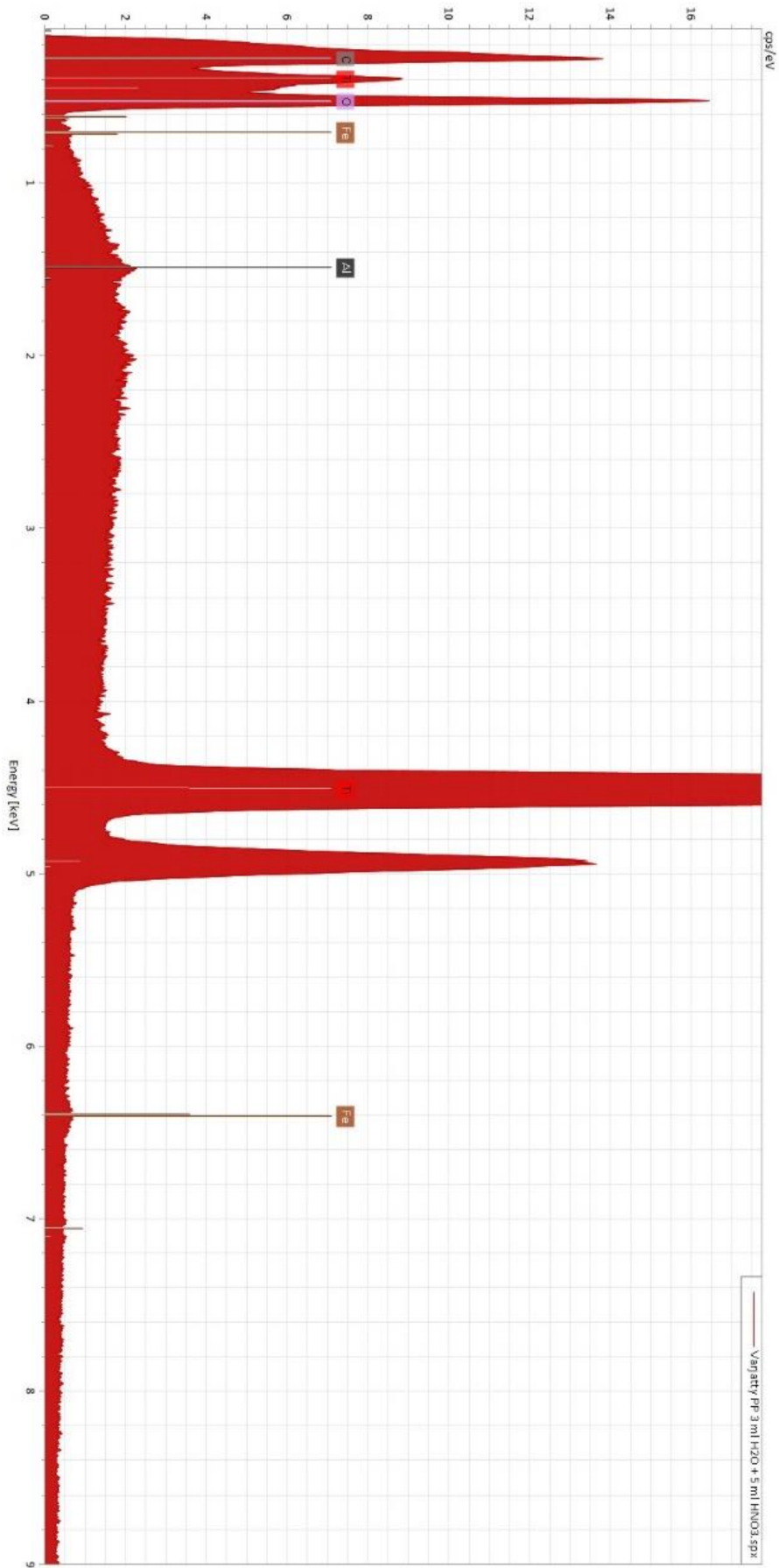
Sb	47,8	2,6	192,4	16,7	-	-	95,6	96,2	-
Cs	50,7	3,0	204,9	26,8	-	-	101,5	102,5	-
Ba	49,8	2,7	203,8	30,5	-	-	99,6	101,9	-
Ce	52,3	3,3	213,3	29,5	-	-	104,5	106,7	-
W	47,5	3,2	188,5	16,1	-	-	95,0	94,3	-
Pt	47,8	5,7	191,1	18,6	-	-	95,5	95,5	-
Tl	46,4	3,3	184,2	13,4	-	-	92,9	92,1	-
Pb	51,2	8,0	200,0	27,3	-	-	102,3	100,0	-
U	51,8	2,6	211,2	35,4	-	-	103,6	105,6	-

* QC:n pitoisuus alle määrittämissrajat

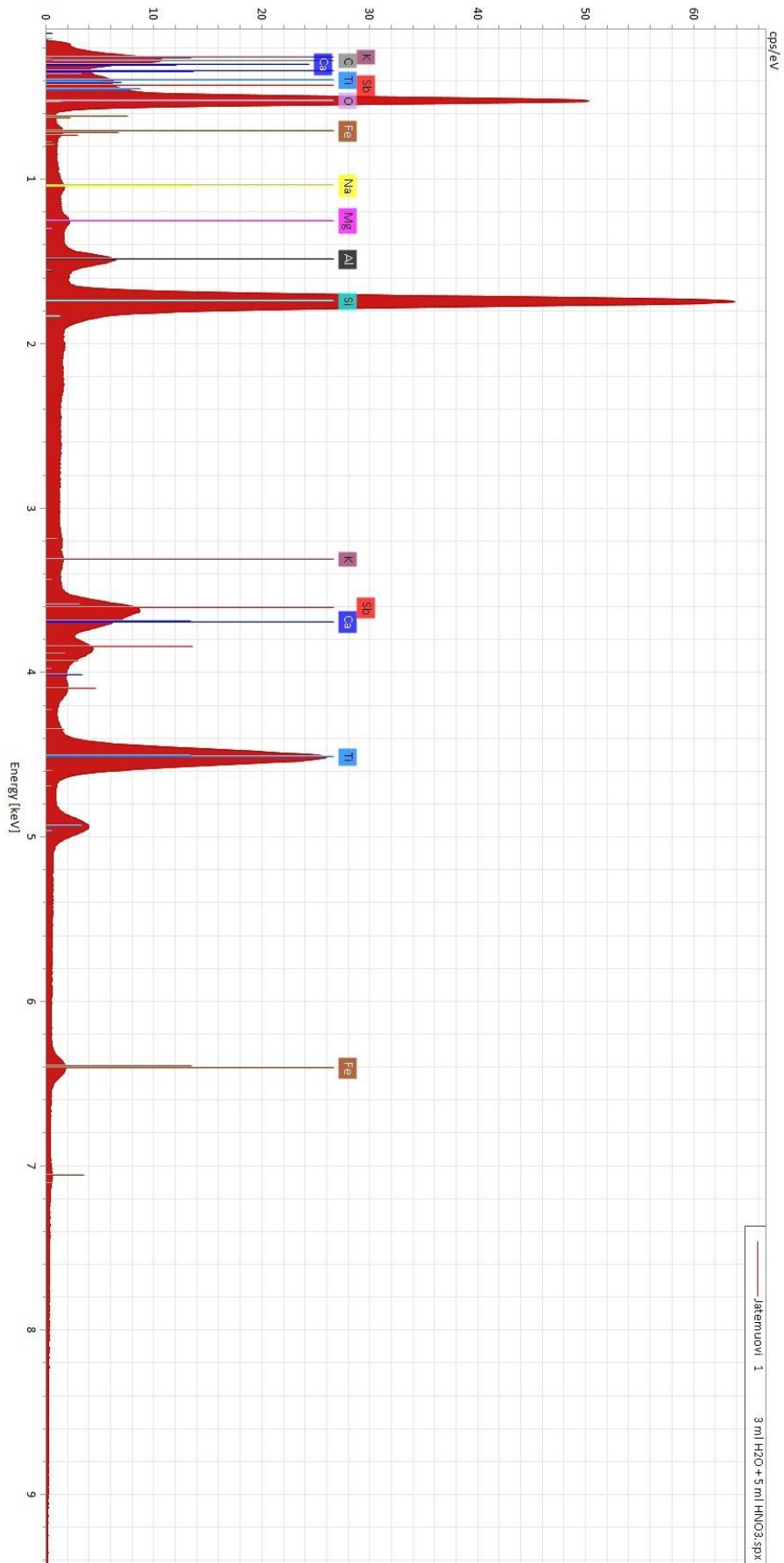
SEM + EDS -kuva värjätyin PP:n jäännös, 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃



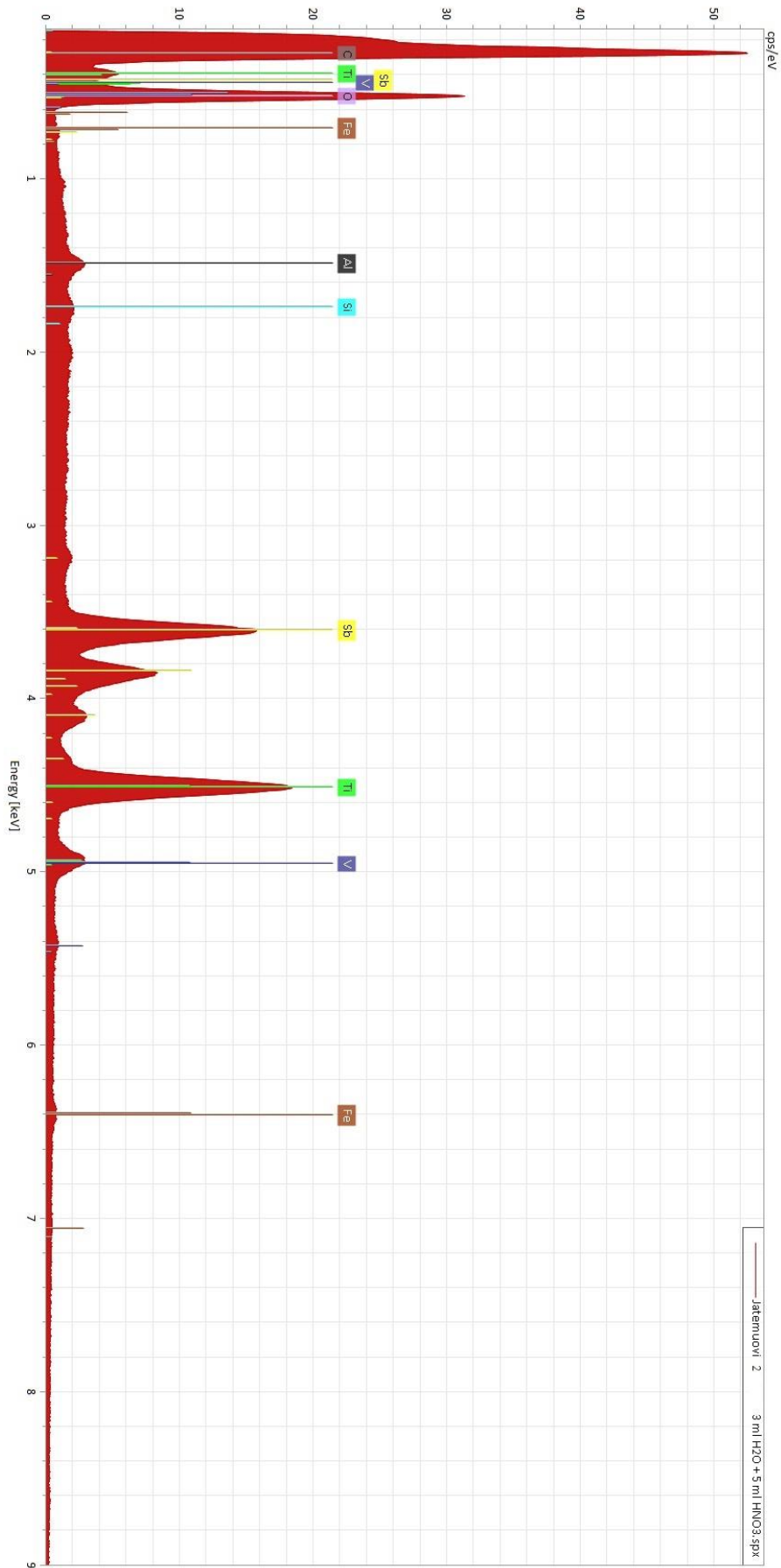
Zoomattu SEM + EDS -kuva värjätyin PP:n jäännös, 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃



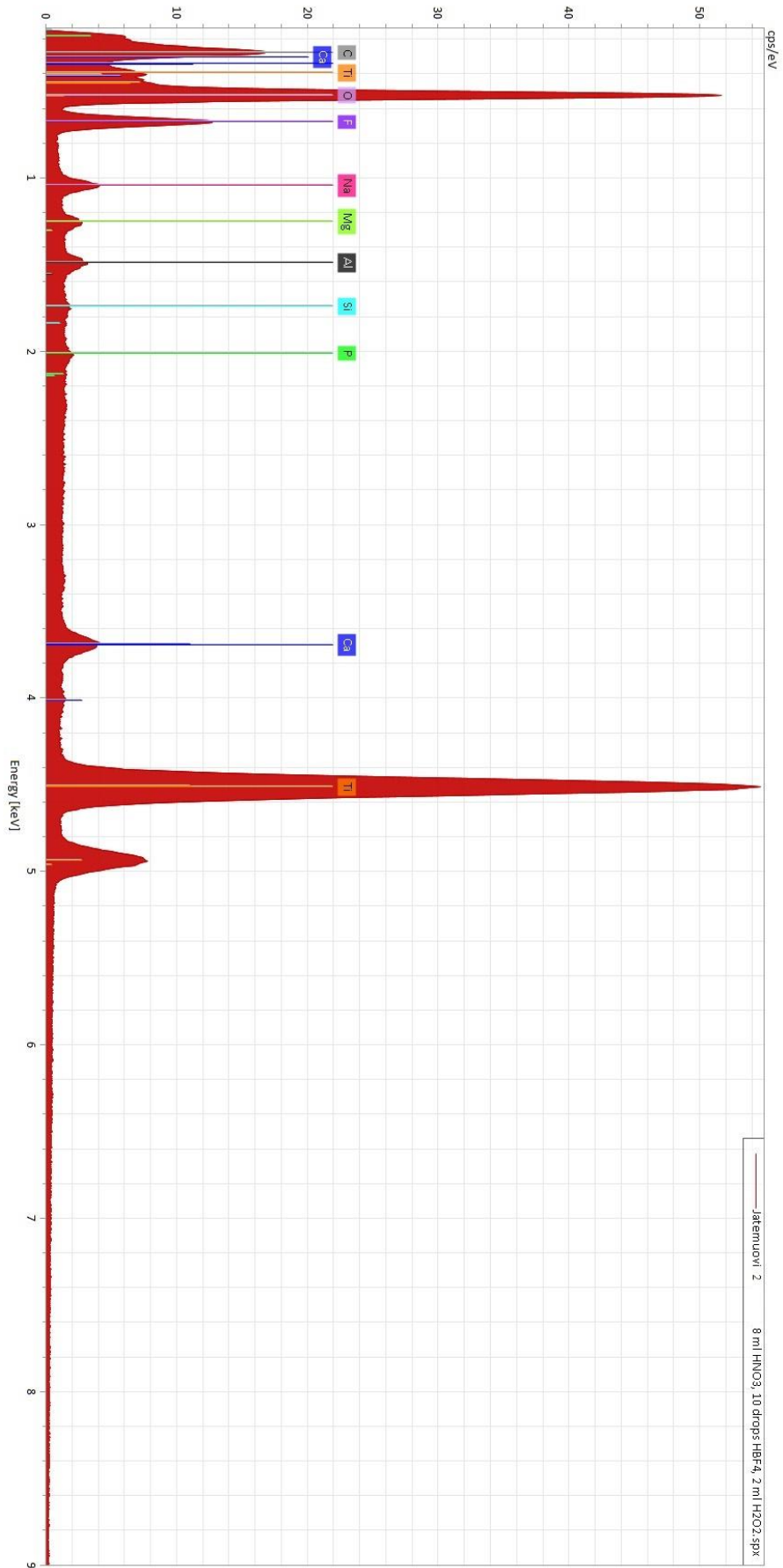
SEM + EDS -kuva jätemuovi 1:sen jäännös, 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃



SEM + EDS -kuva jätemuovi 2:sen jäännös, 3 ml H₂O + 5 ml HNO₃



SEM + EDS -kuva jätemuovi 2:sen jäännös, 8 ml HNO₃ + 10 tippaa HBF₄ + 2 ml H₂O₂



Polypropeenin (PP) keskiarvopitoisuudet, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäyksen saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)	Standardilisäyksen toistettavuus
			2 ppm (71,4 ppb)	
Li	1,1*	2,7	103,0	1642,1
B	10,1*	20,0	112,0	1319,5
Na	72,8*	89,6	95,2	1267,5
Mg	3856,2	2739,9	195,2	4618,6
Al	21343,5	14926,8	544,6	17244,4
Si	3941,2	2522,8	194,9	4623,6
P	35043,7	17811,0	660,6	6425,0
K	104,8*	194,9	103,9	1621,1
Ca	41565,1	18446,8	913,5	12345,3
Ti	409,7	275,2	105,7	1491,6
V	2,0*	3,0	104,0	1271,0
Cr	2,9*	2,9	103,0	1262,3
Mn	2,0*	3,1	103,7	1256,1
Fe	51,5*	93,2	105,2	1372,7
Co	0,4*	0,3	104,1	1299,4
Ni	15,3*	42,4	108,7	1327,0
Cu	29,1*	66,9	109,8	1345,8
Zn	26,3*	72,6	104,7	1254,1
Ga	0,1*	0,2	106,2	1282,4
As	0,2*	0,4	108,3	1325,5
Se	0,4*	1,0	112,5	1520,2
Sr	15,6	11,1	105,2	1369,0
Zr	0,8*	1,1	107,5	1301,9
Mo	0,9*	2,9	105,2	1294,7

Pd	8,5*	7,9	16,8	1868,2
Ag	1,0*	1,7	211,2	2292,1
Cd	0,3*	0,5	110,8	1399,6
Sn	0,5*	1,7	109,1	1324,1
Sb	1,1*	4,6	113,7	1317,2
Cs	0,4*	0,6	110,4	1487,4
Ba	0,9*	0,8	108,8	1540,5
Ce	0,1*	0,3	109,8	1447,5
W	0,8*	1,9	118,1	1386,6
Pt	0,1*	0,3	115,8	1152,7
Tl	0,0*	0,0	126,8	1632,9
Pb	4,6*	8,1	123,8	1663,7
U	0,1*	0,4	127,6	1707,0

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Matalatiheyksisen polyeteenin (LDPE) keskiarvopitoisuudet, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäyksen saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)	Standardilisäyksen toistettavuus
			2 ppm (71,4 ppb)	
Li	1,3*	1,9	106,9	320,8
B	15,3*	30,1	125,0	515,3
Na	77,7*	118,0	112,9	397,6
Mg	35,7*	132,1	125,0	543,9
Al	30,8*	96,1	121,8	461,1
Si	81,1*	229,6	121,4	376,9
P	60,3*	122,9	117,8	476,1
K	145,2*	244,4	112,1	475,2
Ca	1265,2	2952,1	128,6	1034,9
Ti	17,7*	90,0	110,8	373,7
V	1,0*	3,1	114,2	352,9
Cr	3,4*	5,2	113,7	358,0
Mn	1,3*	2,6	113,8	347,8
Fe	28,2*	60,3	116,6	339,9
Co	0,1*	0,2	114,5	344,6
Ni	20,5*	50,0	118,1	365,3
Cu	17,8*	47,2	121,8	369,0
Zn	32,9*	64,7	119,6	1155,9
Ga	0,1*	0,2	115,8	371,4
As	0,1*	0,3	116,9	349,3
Se	0,4*	0,9	115,8	333,6
Sr	1,2*	2,5	114,7	349,2
Zr	0,6*	1,2	117,8	372,3
Mo	0,7*	1,6	115,0	341,3

Pd	10,0*	8,9	7,8	397,9
Ag	1,3*	3,2	319,1	9128,4
Cd	0,2*	0,4	122,2	398,4
Sn	0,5*	1,1	119,5	372,3
Sb	0,7*	4,5	125,5	377,4
Cs	0,4*	0,5	119,3	356,9
Ba	0,7*	2,0	118,7	367,7
Ce	0,1*	0,4	118,8	352,9
W	0,9*	1,6	129,7	410,8
Pt	0,1*	0,3	125,6	408,3
Tl	0,0*	0,0	139,6	515,3
Pb	5,5*	8,5	136,0	445,7
U	0,1*	0,5	137,9	441,0

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Värjätyn polypropeenin keskiarvopitoisuudet standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet (x100 laimennos näytteestä)

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäyksen saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)	Standardilisäyksen toistettavuus
			2 ppm (71,4 ppb)	
Li	970,0*	2411,5	221,6	6658,6
B	180448033,8*	63608187,8	79270,8	63737377,1
Na	35896,2*	123207,6	0	0,0
Mg	26470,2*	22125,5	612,4	17541,9
Al	51410,6	26885,0	529,0	22403,2
Si	1081816,3*	879837,8	0	728590,6
P	44436,8*	69291,1	0	29429,1
K	25216,2*	75957,3	1465,8	62434,2
Ca	264040,5*	266807,7	12857,6	178262,7
Ti	1549181,5	499249,2	0	356751,5
V	215,6*	378,4	102,8	3690,0
Cr	275,5*	702,5	110,8	2915,6
Mn	858,5*	1124,9	65,5	3387,3
Fe	372403,2	108606,7	243,6	125505,4
Co	89,0*	93,3	76,6	3091,1
Ni	1119,6*	3603,8	105,8	3764,7
Cu	19746,4	21685,0	0	9754,1
Zn	202731,2	57070,5	0	71032,8
Ga	58,2*	107,0	79,6	4231,8
As	26780,6	7371,1	85,3	9078,5
Se	133,7*	462,3	76,9	5609,0
Sr	3842,7*	1690,9	63,4	5467,8
Zr	12734,3*	4417,2	87,2	6858,6
Mo	814,0*	2406,7	125,0	2780,4

Pd	7722,2*	6259,7	175,1	10935,8
Ag	331,0*	3006,4	168,6	26909,9
Cd	15,2*	96,7	78,1	5027,5
Sn	98,4*	363,4	77,3	4519,7
Sb	116,4*	141,4	78,6	3432,4
Cs	14197,3	124768,5	2,5	5426,3
Ba	495,9*	189,5	79,0	6567,6
Ce	31,1*	80,6	79,3	4317,0
W	518,9*	1041,2	122,1	3426,1
Pt	28,3*	135,7	69,1	4930,0
Tl	3,7*	24,1	88,6	4566,9
Pb	2,5*	23,6	117,2	6340,9
U	37,5*	122,1	89,1	6766,1

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Jättemuovi 1: keskiarvopitoisuudet, standardilisäysten saantoprosentit sekä toistettavuudet
(x100 laimennos näytteestä)

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus	Standardilisäyksen saantoprosentit (ajoliuokseen lisätty pitoisuus)	Standardilisäyksen toistettavuus
			2 ppm (71,4 ppb)	
Li	6734,0*	7084,1	79,2	11169,7
B	161931944,6*	71655110,6	0	51635008,4
Na	688542,5*	1592243,2	0	877395,0
Mg	1263984,5*	1932444,1	0	704663,3
Al	2347750,0	2031727,2	0	1667330,1
Si	4105467,9*	3402614,5	3104,1	3109593,6
P	1088570,0	947099,0	823,3	1006600,8
K	314230,0	497805,3	94,6	357763,2
Ca	5539436,9	6202048,5	2927,3	5349613,4
Ti	2943575,4	1502665,8	0	3273442,7
V	3118,9	7052,1	66,4	5696,8
Cr	11617,8	11722,9	101,6	39663,1
Mn	15624,6	13117,3	57,4	9301,2
Fe	501554,1	489532,8	0	213933,4
Co	2816,2	3287,4	72,9	6040,4
Ni	8776,6	14068,1	86,6	8070,7
Cu	11265,3	31544,9	104,1	17839,6
Zn	170508,4	253402,0	0	36199,0
Ga	755,4	501,8	79,8	4952,4
As	34717,8	22871,0	60,4	24321,5
Se	15600,0	36847,3	34,5	33665,2
Sr	55036,9	61662,5	10,0	24537,4
Zr	21744,3	9826,6	63,9	12959,5
Mo	1374,5*	2161,8	81,2	5275,9

Pd	8040,9*	5943,8	0,4	7288,3
Ag	2565,0*	4821,8	124,8	8880,6
Cd	99282,3	181455,0	0	242643,8
Sn	11894,1	27796,9	59,3	21867,3
Sb	2006875,7	3023400,8	0	1905102,7
Cs	604,8*	597,3	81,9	4731,6
Ba	456815,7	2832677,6	0	1110485,5
Ce	3911,6	8327,8	81,8	10197,6
W	668,8*	638,8	78,2	1681,7
Pt	55,1*	219,9	80,7	4421,8
Tl	16,3*	90,0	87,9	4054,6
Pb	39181,0	32064,2	353,0	46247,2
U	63,9*	242,1	90,1	4667,9

* alle näytematriisin määrittämissrajat

Jätemuovi 2: keskiarvopitoisuudet sekä toistettavuudet (x100 laimennos näytteestä)

Alkuaine	Näytteen keskiarvo pitoisuus	Näytteen toistettavuus
Li	2878,0*	2807,4
B	161352810,8*	95738221,2
Na	25543,4 *	122705,5
Mg	73749,1*	63591,1
Al	172026,9	170739,1
Si	824977,3*	1101041,4
P	232533,3	576961,2
K	35390,1*	129144,2
Ca	1287058,7	1369540,7
Ti	2096647,6	3643932,4
V	331,4*	538,5
Cr	46367,2	143639,8
Mn	1933,8*	1626,4
Fe	152317,6	95432,2
Co	2775,5	10681,5
Ni	4130,1*	9822,9
Cu	2035,4*	10449,4
Zn	198710,0	64190,8
Ga	123,8*	168,5
As	28886,8	10495,2
Se	277,7*	600,1
Sr	13250,3	10159,3
Zr	14052,9	5175,8
Mo	587,4*	1019,9
Pd	7493,7*	4760,9
Ag	77,9*	483,2
Cd	1150,6	1263,9
Sn	1134,0*	1340,2

Sb	3601887,0	5877257,3
Cs	201,3*	422,7
Ba	230213,6	355458,3
Ce	279,9	200,6
W	349,4*	568,6
Pt	39,0*	221,6
Tl	2,3*	17,6
Pb	22603,2	30149,9
U	17,9*	94,5

* alle näytematriisin määrittämissrajat

HBF₄-matriisien kaksoishajotustavalla käsiteltyjen 600 ppb-pitoisten QC-liuosten keskiarvopitoisuudet sekä toistettavuudet

Alkuaine	Keskiarvo (ppb)	Saantoprosentti (%)	Toistettavuus (ppb)
Li	421,0	70,2	136,0
B	149255,4	24875,9	283017,7
Na	517,1	86,2	185,8
Mg	459,3	76,6	78,0
Al	479,3	79,9	65,7
Si	1578,2	263,0	1179,7
P	470,2	78,4	69,6
K	471,0	78,5	135,7
Ca	675,7	112,6	278,2
Ti	169,7	28,3	253,3
V	594,4	99,1	46,7
Cr	580,9	96,8	44,8
Mn	565,5	94,2	179,7
Fe	603,3	100,6	87,7
Co	579,8	96,6	186,7
Ni	625,3	104,2	47,9
Cu	597,7	99,6	44,5
Zn	553,0	92,2	65,5
Ga	571,4	95,2	187,3
As	623,2	103,9	195,3
Se	569,3	94,9	188,0
Sr	595,9	99,3	191,0
Zr	608,5	101,4	232,0
Mo	574,0	95,7	41,3
Pd	591,1	98,5	246,3
Ag	2791,4	465,2	614,9
Cd	549,0	91,5	191,9
Sn	590,7	98,5	54,1
Sb	564,7	94,1	235,7

Cs	570,3	95,0	185,5
Ba	547,2	91,2	186,1
Ce	549,4	91,6	174,8
W	550,4	91,7	211,0
Pt	501,3	83,5	212,5
Tl	470,7	78,5	159,0
Pb	472,3	78,7	166,7
U	460,2	76,7	157,7