

Orgaanisen taustan matriisihäiriöt ICP-analytiikassa

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

30.6.2023

Tommi Rahkila

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään yleisellä tasolla induktiivisesti kytkettyä plasmaa hyödyntäviin analyysimenetelmiin. Tarkastelussa ovat yleisimmät ICP-analyttiset menetelmät: ICP-MS ja ICP-OES. Lisäksi näiden monialkuaineanalyysimenetelmien häiriötekijöihin syvennytään tarkemmin sekä käydään läpi erilaisten häiriöiden minimointi- ja korjaamiskeinoja.

Tutkielman kokeellisessa osassa puolestaan tehdään laaja-alaisesti menetelmänkehitystä ja kehitetään alkuaineanalytiikkaa polttoainetuotteiden raaka-aineiden, esikäsittelytuotteiden ja lopputuotteiden analysoimiseksi ICP-MS- ja ICP-OES -laitteilla. Tämä kokeellinen osa koostuu kolmesta erillisestä osiosta, joista ensimmäinen pitää sisällään etanolibensiininäytteiden testejä ICP-MS-menetelmin. Toinen osio käsittelee helposti haihtuvien piiyhdisteiden (sykliset siloksaanit) analytiikkaa raakamäntyöljy- ja mäntyöljypikinäytteistä niin ICP-OES-, ICP-MS kuin ICP-MS/MS -menetelmin. Kolmannessa osiossa suoritetaan neljälle uudelle näytetaustalle matriisivalidointeja aktiivisessa käytössä olevalla ICP-MS/MS -menetelmällä.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty yhteistyössä Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen sekä Neste Oyj:n tutkimus- ja kehitysyksikön kanssa. Tutkielman kokeellinen osa on suoritettu maalissyyskuussa vuonna 2022 Neste Oyj:llä T&K-yksikön Tutkimusanalytiikan laboratoriossa, Porvoon Kilpilahdessa. Kirjallinen osuus on saatu valmiiksi vuoden 2023 kesällä. Kirjallisen osan materiaalien tiedonhakuun on käytetty pääasiassa Jyväskylän yliopiston tarjoamaa digitaalista kirjastopalvelutietokantaa (JYKDOK) sekä Google Scholar -tietokantaa. Yliopiston puolelta tämän työn ohjaajana toimi professori Ari Väisänen ja Nesteen puolelta ohjaajana toimi tutkija-asiantuntija Sonja Sirviö.

Päätin hakea tätä yritysyhteistyönä suoritettua pro gradu -tutkielmapaikkaa professori Ari Väisänen innostamana. Tutkielman aiheen rajausta tapahtui pääosin kokeellisessa osiossa tehtyjen tutkimusten kautta. Puolestaan nämä kokeellisen osan tutkimukset määräytyivät vahvasti Neste Oyj:n tarpeiden mukaan. Kirjallisessa osiossa halusin perehtyä lisää yleisiin ICP-analytiikan haasteisiin, jotka olivat tulleet kokeellisessa osiossa käytännön puolella vastaan.

Haluan kiittää Sonja Sirviötä laadukkaasta ja läsnä olevasta ohjaamisesta niin Nesteellä työskennellessä kuin sen jälkeenkin kirjoitusprosessin parissa. Haluan osoittaa myös valtavan suuret kiitokset koko Nesteen työryhmälle, joiden lämpimän yhteishengen ansiosta joka ikisenä aamuna oli mukava lähteä kohti Kilpilahtea. Heiltä sain myös tukea työskentelyyni ja arvokasta näkemystä erilaisiin tutkimuksellisiin haasteisiin. Suuri kiitos myös kihlatulleni, joka auttoi minua jaksamaan eteenpäin silloinkin, kun en itse jaksanut. Lopuksi haluan kiittää vielä kahta henkilöä, joiden myötä oma kiinnostukseni kemiaan on aikanaan alkanut ja sittemmin kasvanut. Kiitos Askolan lukion kemian opettajalle, lehtori Samuli Hanskille, joka lukion aikana herätti kiinnostukseni kemian maailmaan. Kiitos professori Ari Väisäselle tämän työn ohjaamisesta, mutta ennen kaikkea valtava kiitos hänelle monista motivoivista ja idearikkaista keskusteluista, joita on ollut monia niin tämän tutkielman kuin koko yliopistourakkani aikana. Nämä keskustelut ovat aina kohottaneet mieltäni suuresti ja herättäneet usein jopa uudenlaista kipinää eri kemian osa-alueita kohtaan.

Jyväskylässä 30.6.2023

Tommi Rahkila

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	vii
KIRJALLINEN OSA	1
1 Johdanto	2
2 ICP-analyysitekniikat	3
2.1 Plasma	5
2.2 Näytteensyöttö ja sumutus	8
2.3 ICP-MS	11
2.4 ICP-OES	15
2.5 ICP-analytiikka petrokemiassa	18
3 Matriisihäiriöt ICP-analyseissä	20
3.1 Kemialliset häiriöt	21
3.2 Fysikaaliset häiriöt	21
3.3 Spektraalihäiriöt	22
3.4 Isobaariset ja molekulaariset häiriöt	23
3.5 Häiriöiden minimointi	26
3.5.1 Matriisihäiriöiden korjaaminen	26
3.5.2 Sisäinen standardi	27
3.5.3 Spektraalihäiriöiden korjaaminen	28
3.5.4 Polyatomisten häiriöiden korjaaminen	29
3.5.5 Törmäys- ja reaktiokennot häiriöidenpoistossa	29
4 Yhteenveto	32
KOKEELLINEN OSA	33
5 Johdanto	34
6 Käytetyt laitteet, reagenssit ja menetelmät	35
7 Etanolibensiinitestit	38
7.1 Taustaa	38
7.2 Testien suoritus	39
7.3 Tulokset	44
7.3.1 Sisäisten standardien trendit	44

7.3.2 Tarkasteltaviksi valittujen analyyttien pitoisuuksia	48
7.3.3 Tulosten yhteenveto	54
7.4 Etanolibensiinitestien johtopäätökset	55
8 Helposti haihtuvat siloksaaniyhdisteet kokonaispiianalytiikassa	57
8.1 Taustaa siloksaaneista	57
8.2 Siloksaaniyhdistetestien suoritus	58
8.3 Siloksaaniyhdistetestien tulokset	62
8.3.1 Spiikatut nollanäytteet	62
8.3.2 Spiikkaamattomat näytteet	64
8.3.3 Spiikatut näytteet	66
8.4 Siloksaaniyhdisteiden johtopäätökset	70
9. Matriisivalidoinnit	71
9.1 Työn tarkoitus ja taustaa	71
9.2 Matriisivalidointitestien suoritus	73
9.3 Matriisivalidointien tulokset	75
9.3.1 Pyrolyysiöljy	75
9.3.2 Kaasuöljy	77
9.3.3 Pohja	78
9.3.4 Raskas polttoöljy	79
9.4 Matriisivalidointien johtopäätökset	80
10 Yhteenveto	81
Kirjallisuusluettelo	82
Liitteet	86

Käytetyt lyhenteet

ICP	Induktiivisesti kytketty plasma, <i>Inductively coupled plasma</i>
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma -massaspektrometria, <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma -optinen emissiospektroskopia, <i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
ICP-AES	Induktiivisesti kytketty plasma -atomiemissiospektroskopia, <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
ICP-MS/MS	Induktiivisesti kytketty plasma -tandemmassaspektrometria, <i>Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry</i>
TOF	Lentoaika, <i>Time of flight</i>
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia, <i>High performance liquid chromatography</i>
GC	Kaasukromatografia, <i>Gas chromatography</i>
DIHEN	Korkean suorituskyvyn suorasyöttösumutin, <i>Direct injection high efficiency nebulizer</i>
LA	Laserablaatio, <i>Laser ablation</i>
UV	Ultravioletti, <i>Ultra violet</i>
HG	Hydridinmuodostus, <i>Hydride generation</i>
CVG	Kemiallinen höyrynmuodostus, <i>Chemical Vapor Generation</i>
SDS	Natriumlauryylisulfaatti, <i>Sodium dodecyl sulfate</i>
EIE	Helposti ionisoituvat alkuaineet, <i>Easily ionized elements</i>
m/z-arvo	Massa-varaussuhteen arvo, <i>Mass-to-charge ratio</i>
ISTD	Sisäinen standardi, <i>Internal standard</i>
QC	Laaduntarkkailu, <i>Quality control</i>
MSF	<i>Multicomponent spectral fitting</i> (PerkinElmer®)

IEC	Häiriöalkuaineen korjauskerroin, <i>Interfering element correction</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NM	<i>Neste Method</i>
KL	Kantaliuos
PDMS	Polydimetyylisiloksaani, <i>Polydimethylsiloxane</i>
CTO	Raakamäntyöljy, <i>Crude tall oil</i>
TOP	Mäntyöljypiki, <i>Tall oil pitch</i>

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

ICP-analyyttisten monialkuaineanalyysien kehitys on jatkunut jo yli 60 vuotta ja niiden merkitys kemiallisissa analyysissä vain jatkaa kasvuaan.¹⁻³ Tänä päivänä ICP-laitteiden kehitys on menossa suuntaan, jossa yhä tarkempia yhdistelmälaitteistoja optimoidaan – sekä hyvin spesifejä näytteitä ajatellen että myös teollisuuden laajojen ja monipuolisten näytekantojen tehokkaaseen analysointiin.

ICP-analyttiset menetelmät ovat tunnettuja niiden todella korkeasta tarkkuus- ja herkkyystasosta monilla näytetaustoilla. Haasteita kuitenkin esimerkiksi öljyteollisuuden ja petrokemian aloilla tuottaa se, että suurin osa ICP-laitteiden tutkimuksesta ja kehityksestä on kohdistettu vesi- tai happotaustaisiin näytteisiin, josta syystä itse ICP-laitteita ei suunnitella ensisijaisesti orgaanisen liuotintaustan omaavia näytteitä ajatellen.⁴ Juuri petrokemiassa usein näytteiden esikäsittely olisikin hyvä suorittaa vain liuottamalla näyte sopivalla orgaanisella liuottimella. Ihanteellisessa tilanteessa tämä valmistettu näyteliuos voidaan analysoida suoraan ICP-laitteistolla ja tämä puolestaan säästää aikaa hyvin merkittävästi.

Suurimpia haasteita käytettäessä orgaanisia liuottimia ICP-analyysissä tuottavat näytteensyötön ja plasman vaiheet.^{3,5} Näytteiden aiheuttamat häiriöt plasmaan ja sitä seuraaviin mittausanalyysiin ovat hyvin monimuotoisia, etenkin kun kyseessä on monimutkaisia orgaanisen taustan omaavia näytteitä. Samalla lähes koko kemianteollisuuden näytekanta on muuttumassa kovaa vauhtia, etenkin öljyteollisuudessa. Eläessämme kestävän kehityksen ajassa, jossa yhä paremmin tiedostamme eri asioiden vaikutukset ympäristöön, on esimerkiksi siirtymä fossiilisista polttoaineista uusiutuviin polttoaineisiin välttämätön. Tämä siirtymä tuo mukanaan täysin uudenlaisia näytematriiseja ja matriisihäiriöitä kemian analyysimenetelmiin.

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osiossa esitellään ICP-analyysitekniikoita yleisimpien ICP-OES- ja ICP-MS -laitteistojen kautta. Kirjallisessa osiossa perehdytään myös ICP-analyysissä havaittaviin matriisihäiriötekijöihin ja niiden minimointiin. Kokeellisessa osiossa keskitytään polttoainetuotteiden raaka-aineiden, esikäsittelytuotteiden ja lopputuotteiden analytiikkaan ICP-analyttisin menetelmin ja pyritään kehittämään jo käytössä olevia menetelmiä.

2 ICP-analyysitekniikat

Induktiivisesti kytketyn plasman (ICP) analyysitekniikat ovat todella tehokkaita kemiallisen analyysin menetelmiä, joiden avulla näytteistä voidaan määrittää alkuainepitoisuuksia. Mittausten lineaarinen alue on hyvin laaja, eli pitoisuudet voivat vaihdella hyvin pienistä pitoisuuksista suuriin pitoisuuksiin. ICP-analyysitekniikoilla voidaan lisäksi mitata samanaikaisesti yli 70 eri alkuainetta. Käytössä olevia ICP-analyysitekniikoita on kahta erilaista. Ne ovat ICP-MS ja ICP-OES, eli induktiivisesti kytketyn plasman massaspektrometria sekä induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektroskopia. ICP-OES -tekniikasta käytetään myös nimeä ICP-AES, joka tarkoittaa ICP-atomiemissiospektroskopiaa. Yleisimmillä ICP-OES- ja ICP-MS -menetelmillä näytteiden tulee olla liuosmuodossa ja mahdolliset kiintoainekset tulee hajottaa esikäsittelyvaiheissa ennen näytteensyöttöä laitteelle. Tyypillisten ICP-MS- ja ICP-OES -laitteistojen lisäksi on olemassa hyvin monia erilaisia hybridilaitteistoja, joissa hyödynnetään näiden laitteistojen yhteydessä muitakin analyysitekniikoita tehostamaan esimerkiksi analyysitarkkuutta tai jopa mahdollistamaan hyvin ainutlaatuisten ja erilaisten näytteiden analytiikkaa.³⁻⁶

ICP-OES- ja ICP-MS -menetelmät perustuvat erilaisiin mittaustekniikoihin, mutta konkreettisessa käytössä niiden suurimmat erot ovat ne, että ICP-MS:llä voidaan saavuttaa huomattavasti alhaisemmat toteamis- ja määrittäysrajat sekä sillä voidaan suorittaa jopa isotooppianalyysejä. ICP-OES -laitteistot ja -menetelmät puolestaan kestävät usein hieman suurempia määriä liuennutta kiintoainesta ja orgaanisen aineen määrää näytteissä. Yleisesti ICP-menetelmien merkittävin etu suhteessa muihin atomisen spektroskopian mittaustekniikoihin on niiden kyky suorittaa monialkuaineanalyysejä nopeasti ja hyvin alhaisilla toteamis- ja määrittäysrajoilla. Etenkin yritysmaailmassa juuri nopeus ja tehokkuus ovat merkittäviä etuja. Tutkimusaloja, joilla raportoidusti ICP-analytiikkaa hyödynnetään kokonaiskuvan suhteessa paljon, on muun muassa: ympäristölliset, geologiset ja lääketieteelliset tutkimusalat sekä puolijohteisiin ja ydinvoimaan liittyvät tutkimusalat. Taulukossa 1 on vertailua ICP-MS- ja ICP-OES -menetelmien välillä ja tässä työssä tullaan myöhemmin tarkentamaan näiden eri vertailukohtien määrittelyä.^{3,5}

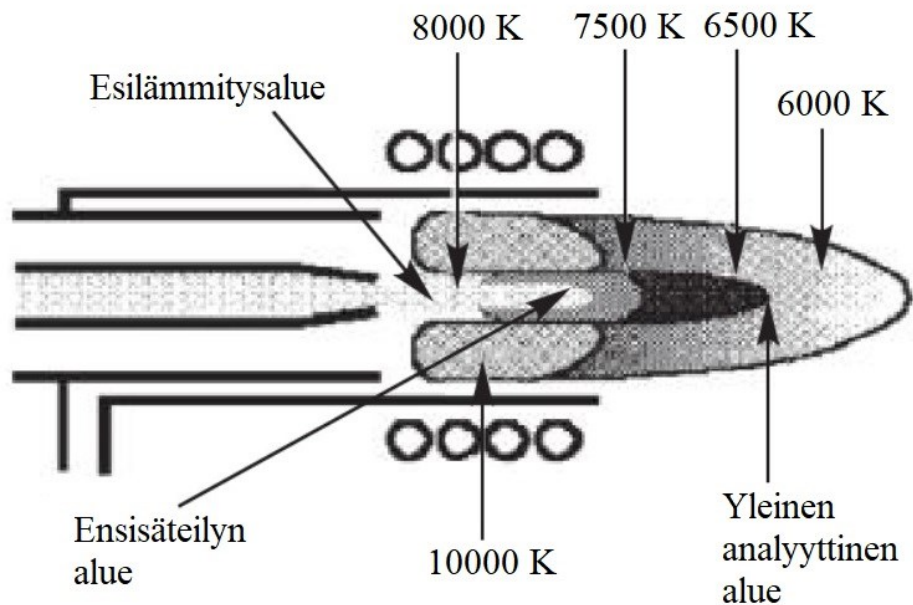
Taulukko 1. ICP-MS- ja ICP-OES -menetelmien vertailua^{3,7}

	ICP-MS	ICP-OES
Plasma	Ionisaatiolähde	Virityslähde
Alkuaineen tunnistus	Massa-varaussuhde (m/z)	Aallonpituus (λ)
Toteamisraja	< $\mu\text{g/kg}$ (jopa < ng/kg)	< mg/kg
Lineaarinen alue	10^8	10^5
Muodostuvat spektrit	Yksinkertaisia	Monimutkaisia
Robustisuus	$\text{CeO}^+ / \text{Ce}^+$ -suhde (< 2 %)	$\text{Mg II} / \text{Mg I}$ -suhde (> 8)
Isotooppianalyysi	Mahdollista	Ei mahdollista
Kemialliset häiriöt	Hieman	Hyvin vähän
Fysikaaliset häiriöt	Näytteestä riippuvaa	Näytteestä riippuvaa
Spektraalihäiriöt	Vähän	Paljon
Isobaariset häiriöt	Paljon	Ei ole
Näyteselektiivisyys	Tukkeutuu helpommin	Robustimpi
Liunneen kiintoaineksen maksimiosuus	0,1–0,4 %	1–20 %
Helppokäyttöisyys	Vaatii käyttäjältä enemmän asiantuntemusta	Käyttäjälle helpompi

2.1 Plasma

Induktiivisesti kytketty plasma muodostetaan yleensä argonkaasuvirtauksella (Ar) erittäin voimakkaan magneettikentän vuorovaikutuksella. Magneettikenttä muodostetaan kuparisen induktiokäämin avulla, joka saa virtansa radiotaajuusgeneraattorilta. Muodostuva plasma on äärimmäisen kuumaa ionisoitua kaasua, joka koostuu, useimmiten, argonioneista (Ar^+) sekä elektroneista (e^-).^{5,7}

Kuvassa 1 on esitetty eri lämpötila-alueita, joita plasma keskimääräisesti muodostaa. Eri lämpötila-alueilla tapahtuu näytteelle luonnollisesti erilaisia asioita. Aluetta, jossa plasma muodostuu, kutsutaan plasman ytimeksi. Tuolla alueella plasman lämpötila nousee jopa 10000 K asti. Käytännössä jo ennen plasman ydintä on esilämmitysalue, jossa lämpötila on noin 8000 K ja siinä vaiheessa näyteliuos alkaa höyrystymään ja haihtumaan. Ensimmäisenä alueena plasman ytimen jälkeen on ensisäteilyn alue, jossa lämpötila on noin 7500 K ja tuossa vaiheessa näytteen alkuaineet alkavat atomisoitua sekä ionisoitua. Yleisellä analyttisellä alueella lämpötilana on noin 6500 K tai sen alle ja viimeistään tässä vaiheessa näytteen alkuaineet ionisoituvat. Plasma muodostaa myös niin sanotun plasman hännän, mutta on täysin näytekohtaista, kuinka suuri tuo osa on.^{5,7,8}

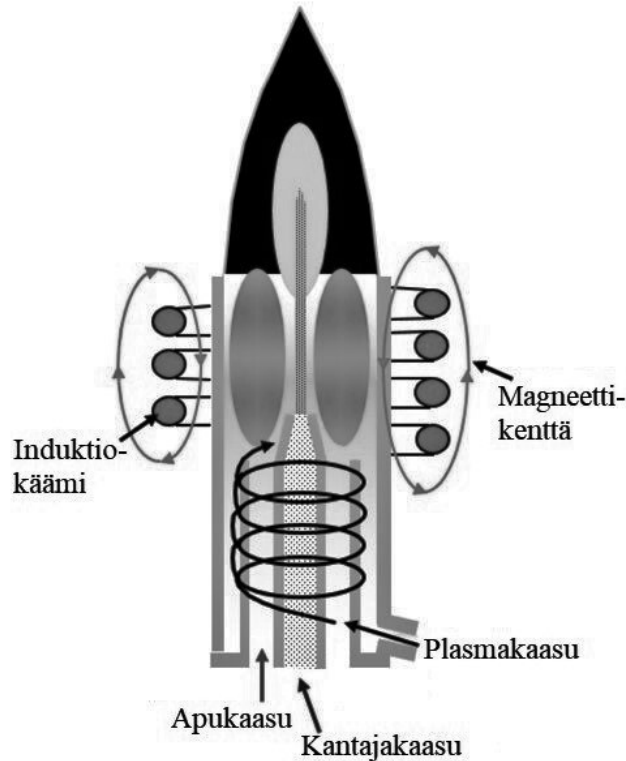


Kuva 1. Plasman lämpötila-alueet. Kuva on muokattu lähteestä.⁹

Vaikka kyseessä ei suinkaan ole palamisreaktio, puhutaan usein kuitenkin plasman palavan plasmasoihdussa. Plasmasoihdun on rakenteeltaan (kuva 2) kolmen sisäkkäisen kvartsiputken muodostama kokonaisuus, johon ohjataan myös kolmea erinimistä kaasua eri tarkoituksilla. Uloin kolmesta putkesta muodostaa sekä ulkoisen rakenteen soihdulle, että myös suojaa induktiokäämiä plasmalta. Koska plasman lämpötila on niin korkea, tulee kuitenkin myös itse soihtua suojata ja viilentää. Tämä viilentäminen tehdään plasmakaasun (Ar) avulla, joka samalla myös ylläpitää plasmaa. Keskimääräisesti plasmakaasun virtausnopeus säädetään arvoon 15 l/min, mutta sitä voidaan säätää molempiin suuntiin.⁷

Apukaasun tarkoituksena on estää plasman liian läheinen kontakti injektorin kärjestä, josta näyteaerosoli saapuu plasmaan. Injektoriksi kutsutaan kaikista sisintä putkea näistä kolmesta. Mikäli injektorin kärki on liian kuuma, saattaa siihen alkaa kertymään liuennetta kiintoainesosia ja tämä aiheuttaisi lopulta injektorin tukkeutumisen. Apukaasu kulkee kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta keskimmaisessä ja sen virtausnopeutena on tyypillisesti 0,2–2 l/min.^{5,7,8}

Sisimmässä putkessa näyteaerosoli kulkeutuu kohti plasmaa ja näytteen kuljettamiseen tarvitaan kantajakaasua. Kantajakaasun virtausnopeus on usein välillä 0,6–1 l/min. Kantajakaasun virtausnopeudella voidaan vaikuttaa siihen, kuinka pitkään näyte on vuorovaikutuksessa kaikista kuumimmassa kohtaa plasmaa ja kuinka paljon näytteen halutaan absorboivan energiaa plasmasta. On tavoiteltavaa, että näyte absorboisi mahdollisimman paljon energiaa plasmasta, jotta se ionisoituisi täysin, mutta näytteen on myös yksinkertaisesti kulkeuduttava tuon plasman läpi. Liian pienellä kantajakaasun virtausnopeudella näyte ei pääse kulkeutumaan plasman lävitse.^{5,7,8}



Kuva 2. Plasmasoihdun rakenne. Kuva on muokattu lähteestä.¹⁰

Vaikka plasma muodostetaan täysin samalla tavalla sekä ICP-MS:lle että ICP-OES:lle, on hyvin merkittävää erotella kuitenkin plasman tarkoitus näillä kahdella eri menetelmällä (taulukko 1). ICP-OES:lla plasma on sijoitettuna laitteistoissa yleensä vertikaalisesti ja sen tarkoituksena on muodostaa fotoneita virittämällä perustila-atomien elektroneja korkeammalle energiatasolle. Kun viritetyt elektronit palautuvat takaisin perustilalle, emittoituu aallonpituuksiltaan alkuainespesifisiä fotoneja. ICP-MS:llä plasmasoihtu on sijoitettuna horisontaalisesti ja sen tarkoituksena on toimia ionisaatiolähteenä. Eli sillä halutaan muodostaa lähtökohtaisesti positiivisia ioneja, eikä fotoneja. Itseasiassa ICP-MS:llä pyritään juuri estämään fotonien kulkeutuminen detektoreille, koska ne muodostaisivat merkittäviä häiriötekijöitä analyyseille. ICP-MS:llä pystytään kuljettamaan detektorille suhteessa huomattavasti suurempi määrä ioneja kuin ICP-OES:lla pystytään kuljettamaan fotoneja. Muun muassa tästä syystä ICP-MS:llä voidaan saavuttaa huomattavasti alhaisempia toteamis- ja määrittäysrajoja.^{5,7} Tässä tutkielmassa syvennyttään myöhemmin ICP-MS:n (luku 2.3) ja ICP-OES:n (luku 2.4) toimintaperiaatteisiin.

Kun valitaan ja säädetään mittausolosuhteita, on erittäin tärkeää, että analyysi olisi mahdollisimman robusti kokonaisuudeltaan. Aina ei ole järkevää pyrkiä kaikista suurimpaan intensiteettiin. Etenkin, mikäli kyseessä on teollisuuden mittaus, joka on jo itsessään useimmiten laajasti kompromissi, jolla pyritään saamaan mahdollisimman tehokkaasti suoritettua laajat monialkuaineanalyysit. Robustisuudella ja robusteilla olosuhteilla puhutaan yleensä plasman robustisuudesta. Kun plasma on stabiili muutoksille näytematriisissa, on ionisoituminen ja virittyminen tehokasta, ja tällöin plasma on robusti. Taulukossa 1 on esitetty tavat, joiden avulla plasman robustisuutta voidaan laskea ICP-MS- ja ICP-OES -menetelmillä. Esimerkiksi ICP-OES-menetelmällä plasman robustisuutta kuvataan magnesiumin ioni- ja atomiviivojen suhteella: mikäli $Mg II / Mg I$ välinen suhde on suurempi kuin 8, on plasma robusti. ICP-OES:lla robustit olosuhteet saavutetaan useimmiten alhaisen sumutinkaasuvirtauksen ja korkean plasmatehon myötä. Myös näytteensyöttönopeus ja kantajakaasun virtausnopeus vaikuttavat robustisuuteen, koska liian suurella näytteensyöttönopeudella plasma voi jopa sammua.^{3,5,7}

2.2 Näytteensyöttö ja sumutus

Optimaalisessa tilanteessa näytteensyöttösystemi optimoidaan täydelliseksi aina kullekin näytetaustalle. Useimmiten kuitenkin tehdään laaja-alainen kompromissi, mikäli alustavasti on tiedossa jo etukäteen tulevien näytteiden ominaisuudet. Vain merkittävässä poikkeustilanteissa lähdetään vaihtelevaan eri osia, ellei kyseinen laboratorio ole perehtynyt juuri hyvin monimuotoisten ja keskenään täysin erilaisten näytteiden analytiikkaan.

Useimmissa tapauksissa ICP-analyttisillä laitteilla käytetään lasisia osia. Tähän poikkeuksen muodostaa näytteet, jotka ovat vahvasti emäksisiä tai pitävät sisällään fluorivetyhappoa (HF). Näissä poikkeustilanteissa tulee kaikki lasiset osat vaihtaa esimerkiksi teflonista valmistettuihin osiin.⁷ Vielä perinteistä tefloniakin kestävämpi materiaali on Ryton-materiaali, joka on eräänlainen teflonista kehitetty entistä vahvempi versio. Orgaanisille näytteille ja näytteille, jotka on liuotettu orgaaniseen liuottimeen, on kehitetty täysin omanlaisia osia näytteensyöttöön sekä jopa plasmasoihduksi.

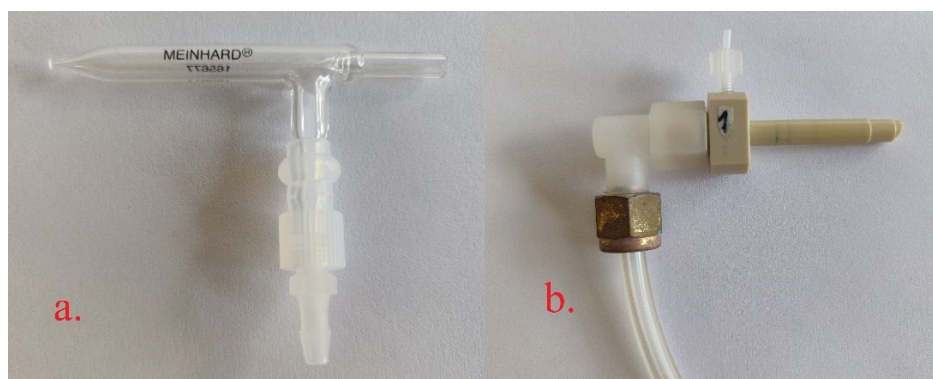
Erityisosat eivät kuitenkaan aina automaattisesti ole parempia valintoja, koska näytetaustat voivat olla hyvin hankalia, etenkin orgaanisten liuottimien läsnä ollessa. Esimerkiksi tämän tutkielman kokeellisen osan tutkimuksissa suurin osa näytteistä oli liuotettu orgaaniseen liuottimeen tai vähintään ne omasivat orgaanisen taustan. Tästä huolimatta niin sanotusti perinteiset näytteensyöttöosat olivat huomattavasti parempia valintoja näille analyyseille.

Näytteensyötöllisesti hyvin merkittävät valinnat tehdään, kun valitaan käytettävä sumutin ja sumutinkammio. Sumutin on osa, joka muodostaa näytteestä hienojakoisen aerosolin. Sumutinkammiossa näyteaerosoli jaetaan vielä suurin ja pieniin pisaroihin. Suuremmat pisarat halutaan erilleen aerosolista ja ICP-laitteilla aina suurin osa näytteestä kulkeutuukin lopulta ainoastaan jätteeksi. Onneksi näytemäärät eivät ole valtavan suuria, koska tämä toisi muuten hyvin suuren, ja mahdollisesti kalliin, haasteen jätteenkäsittelyn kannalta. Ainoastaan siis kaikista pienimmät pisarat jatkavat sumutinkammioista matkaansa kohti plasmaa. Tämä on tavoiteltavaa siksi, että plasma pysyisi mahdollisimman stabiilina. Samalla sumutinkammiossa suuremmat aiempien vaiheiden muodostamat epätasaisuudet näytevirran suhteen tasaantuvat, kun suurimmat pisarat törmäilevät kammion seiniin ja pienimmät pääsevät kammion läpi. Etenkin ICP-OES-analytiikassa yleisimpiä sumutinkammioita ovat sykloninen sumutinkammio sekä Scott-sumutinkammio. Näille on vielä erikseen niin sanotut ”single pass”- sekä ”double pass” -rakenteet, joista ”double pass” -muoto on rakenteeltaan vielä rajoittavampi kohti plasmaa kulkeutuvien näytepisaroiden suhteen. Siinä on siis käytännössä yksi tai useampi seinämä lisää, johon suuri osa näyteaerosolista törmää.^{5,7,11}

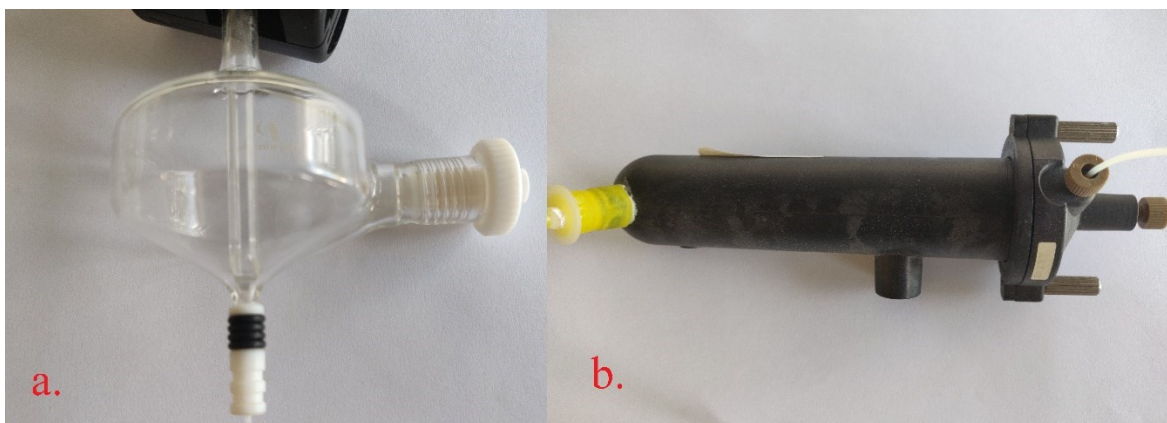
Sumuttimen ja sumutinkammion valinta vaikuttaa myös siihen, tuleeko jo aiemmassa vaiheessa käyttää jonkinlaista pumppua näytteen syöttämiseksi sumuttimelle. Erilaisia pumppuja on useita, mutta kaikista käytetyimpiä ovat peristaltiset pumput, joiden etuna on näytteensyötöllisesti viskositeettierojen tasaaminen ja pumpun yksinkertainen rakenne. Haittapuolena on näyteaerosolin pulssittuminen, eli näyte ei kulkeudu sumutinkammioon täysin tasaisena jatkuvana virtana. Esimerkiksi ruiskupumppu on puolestaan hyvin tasainen näytteensyötön tasaisen jatkuvuuden kannalta. Pumppuja ei kuitenkaan aina tarvita, mikäli valittu sumutin on esimerkiksi konsentrisen sumutin.⁷

Konsentriset sumuttimet eivät tarvitse pumppua näytteen kulkeutumiseen näyteastiasta aina plasmaan saakka, koska ne toimivat niin sanotun Venturi-ilmiön avulla. Sumuttimeen kiinnitettävä näyteletku alkaa siis itseksään imemään nestemäistä näytettä näyteastiasta kohti sumutinta.

Pneumaattiset eli paineilmatoimiset sumuttimet ovat ICP-analytiikassa yleisimpiä. Myös konsentriinen sumutin on tyypiltään pneumaattinen. Muita yleisiä sumuttimia ICP-analytiikassa ovat ristivirtaus-, rinnakkaisvirtaus- ja mikrovirtaus-sumuttimet. Yleisiä sumuttimen ja sumutinkammion valintaan liittyviä periaatteita on, että likaisemmille näytteille kannattaa valita rinnakkaisvirtaussumutin sekä jonkinlainen ”double pass” -rakenteinen sumutinkammio. Puolestaan puhtaammat näytteet voidaan ajaa konsentrisen sumuttimen ja syklonisen ”single pass” -sumutinkammion läpi.^{3,7} Kuvassa 3 on esitetty konsentriinen MEINHARD™-sumutin ja GemCone™-sumutin. Kuvassa 4 on esitetty pystyputkella varustettu sykloninen sumutinkammio sekä Ryton-materiaalista valmistettu Scott-sumutinkammio.



Kuva 3. (a.) MEINHARD™-sumutin ja (b.) GemCone™-sumutin.



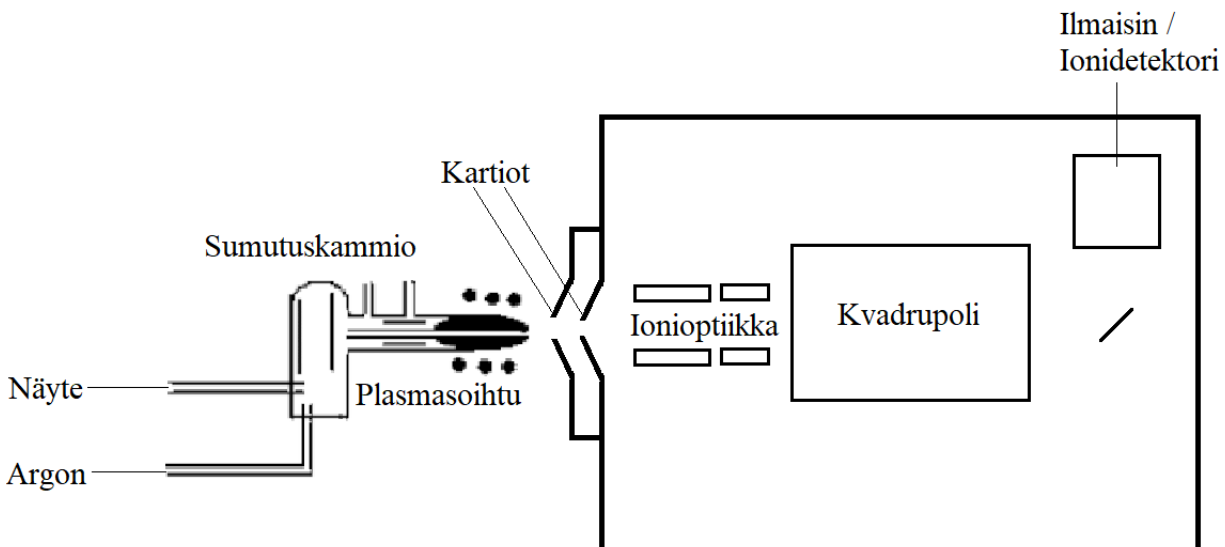
Kuva 4. (a.) Pystyputkella varustettu sykloninen sumutinkammio ja (b.) Ryton-materiaalista valmistettu Scott-sumutinkammio.

Ylivoimaisesti yleisin näytemuoto ICP-MS -analytiikassa ja yleisesti ICP-analytiikassa on nestemäinen muoto. Näyte on usein joko happohajotettu, liuotettu sopivaan liuottimeen tai joskus jopa suoraan täysin mitattavassa muodossa (esimerkiksi vesinäytteitä). ICP-MS -menetelmällä voidaan kuitenkin mitata alkuainepitoisuuksia myös kiinteistä näytteistä, kaasuista ja lietteistä. Nämä tyypillisestä poikkeavat näytemuodot vain vaativat hieman erilaisia näytteensyöttömenetelmiä ja mahdollisesti jopa yhdistelmälaitteistoja.^{3-5,7,11}

2.3 ICP-MS

Induktiivisesti kytketyn plasman massaspektrometrillä saavutetaan äärimmäisen alhaisia toteamis- ja määritysrajoja. Lineaarinen alue on todella laaja (10^8) ja samanaikaisesti voidaan mitata hyvin nopeasti yli 70 eri alkuainetta näytteestä. Määritysrajat ovat tietyille alkuaineille jopa alle 1 ng/kg (ppt, *parts per trillion*) tasoisia, mutta myös suurempien pitoisuuksien mittaus onnistuu. Näillä laitteilla voidaan käytännössä mitata aina ultrahivenainepitoisuuksista jopa 1000 mg/kg-pitoisuuksiin saakka. Laitteistojen hankintahinnat sekä etenkin käyttökustannukset ovat kuitenkin myös hyvin suuria. ICP-MS -laitteistojen käyttökustannukset eivät kuitenkaan kasva käytännössä ollenkaan, mikäli kerrallaan mitataan useita alkuaineita samasta näytteestä. Voisikin ajatella, että käyttökustannukset vain kasvavat, mikäli näitä laitteita käytettäisiin vain muutamien alkuaineiden pitoisuuksien analysointiin. Ainakin hinta yhtä analyyyttiä kohden kasvaisi huomattavasti.^{3,5,7}

ICP-MS -laitteiston toimintaperiaate voidaan jakaa kolmeen erilliseen osakokonaisuuteen, joita ovat: näytteensyöttö ja plasma, väliosa ja ionioptiikka sekä massaspektrometri ja ilmaisimien. Näytteensyötön ja plasman vaiheessa nestemäinen näyte sumutetaan aerosolimuodossa sumutinkammioon, jossa suurimmat pisarat poistetaan sumusta. Sumutinkammioista näyte ajautuu kohti plasmaa, jossa näyte kuivuu, höyrystyy, atomisoituu ja ionisoituu. Plasmaosan jälkeen ionisuihku ohjataan kartioiden läpi tyhjiöön ja ionit erotellaan ionioptiikan avulla erilleen fotoneista ja neutraaleista atomeista. Seuraavaksi massaerottelijalla ionit erotellaan toisistaan massa-varaussuhteen (m/z) perusteella ja erotellut ionit ohjataan ilmaisimelle. Ilmaisimen havaitseman ionien lukumäärän perusteella muodostuu elektroninen signaali, josta tietokone määrittää kunkin määritettävän alkuaineen pitoisuuden näytteessä.^{5,7} Tyypillisen ICP-MS-laitteiston rakenne on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Tyypillisen ICP-MS -laitteiston yleinen rakenne.

ICP-MS:llä ionisaation halutaan olevan mahdollisimman tehokasta, jonka vuoksi plasman ominaisuudet säädetään siten, että plasmassa muodostuu mahdollisimman paljon yhdenvarauksellisia positiivisia ioneja (+1). Tähän voidaan vaikuttaa muun muassa säätämällä plasman kohdistusta ja kantajakaasun virtausta. Kun tavoitellaan juuri yhdenvarauksisia positiivisia ioneja, on suuressa osassa häiriöiden minimointi, eli puolestaan muodostuvien oksidien ja kahdenvarauksisten ionien (+2) määrää pyritään tässä vaiheessa minimoimaan.^{5,7}

Plasman vaiheissa muodostuva ionisuihku ohjataan siis väliosan kautta tyhjiöön, mutta itse plasma ei toki ole tyhjiössä, vaan usein täysin normaalissa ilmanpaineessa (760 Torr). Paineen lasku tyhjiöön suoritetaan vaiheittain kahden tai kolmen kartion avulla. Kartiot ovat materiaaliltaan joko platinaa (Pt) tai nikkeliä (Ni), joista ensimmäinen on kestävämpi ja kalliimpi materiaali. Kartioiden kärjissä olevat reiät ovat kooltaan 0,4–1,2 mm. Usein sarjan ensimmäisen kartion reikä on hieman suurempi kuin seuraavan tai seuraavien. Väliosan painetta säädetään mekaanisella pumpulla ja jo väliosa on vakuuissa (1–2 Torr), mutta massaerottelijan ja ionioptiikan vaiheet vaativat tyhjiötä, jossa paine on 10^{-8} – 10^{-6} Torr.^{5,7}

Ionioptiikan tehtävänä on ohjata massaerottelijalle mahdollisimman paljon haluttuja analyyttejä ja samalla poistaa erilaisia mittausta häiritseviä matriisikomponentteja. Muun muassa neutraalit atomit likaavat laitteistoa ja aiheuttavat epästabiilisuutta. Mikäli fotoneja päätyisi ilmaisimelle, nostaisivat ne taustasignaalia huomattavasti ja täten toteamisrajat nousisivat. Tämä toki on täysin mahdollista, eikä ikinä pystytä aivan kaikkia häiriötekijöitä poistamaan täysin. ICP-MS:llä ionioptiikassa käytetään joko ionilinssijärjestelmää tai kvadrupolia. Kvadrupolit koostuvat nimensä mukaisesti neljästä metallisauvasta, joihin kytketään tietty jännite. Tämän jännitteen avulla saadaan käännettyä halutut yhdenarvoiset ionit 90 astetta sivuun ja ei-halutut fotonit ja muut neutraalit komponentit jatkavat kulkemistaan suoraan. Kvadrupolisysteemissä jännitteet säädetään kullekin m/z -arvolle sopiviksi ja nämä jännitteet muuttuvat hyvin nopeasti mittausajon aikana, jolloin saadaan eroteltua jokainen analyytti mahdollisimman tehokkaasti. Samalla tämä jännitesäätö poistaa häiriötä aiheuttavia matriisi-ioneja.^{5,7}

Itse massaerottelijana toimii myös useimmiten erottelutekniikkana kvadrupoli. Erottelutekniikkana siis toimii tämä neljästä metallisauvasta muodostuva kokonaisuus, jolle ionioptiikan läpi kulkenut ionisuihku ohjataan. Neljä metallisauvaa muodostaa kaksi paria, joista yhteen pariin kytketään tasavirta ja toiseen pariin radiotaajuinen vaihtovirta. Tämä luo ilmiön, jossa vain juuri tietyllä m/z -suhteella esiintyvät ionit pääsevät kulkemaan suoraan näiden neljän metallisauvan muodostaman suoran läpi. Kvadrupolin ollessa niin sanotusti sekventiaalinen analysaattori, vaihtaa se järjestyksessä ja vuoron perään taajuuksiaan sopiville tasoille, jotta aina vain oikealla m/z -arvolla olevat ionit pääsevät ilmaisimelle asti. Muiden, ei-toivottujen, ionien lentorata muodostuu aina epävakaaaksi ja ne poistuvat halutusti sauvojen välistä pois. Vaikka kyseinen analysaattori onkin sekventiaalinen, on se silti äärimmäisen nopea.^{7,12}

Kuten sanottua, kvadrupoli on massaerottelutekniikoista se yleisin, mutta on myös etenkin kaksi muuta tekniikkaa, joita hyödynnetään spesifeissä tarkoituksissa. Ne ovat lentoaika-analysaattori (TOF, *time-of-flight*) ja magneettisektorianalysaattori. Lentoaika-analysaattoria hyödynnetään muun muassa yksittäisten nanopartikkelien monialkuaineanalyseissä. Puolestaan magneettisektorianalysaattorilla voidaan saavuttaa vielä huomattavasti korkeampia resoluutioasteita kuin kvadrupolierottelijalla, jonka vuoksi magneettisektorianalysaattorilla voidaan analysoida tietyissä tilanteissa tiettyjen analyyttien pitoisuuksia huomattavasti tarkemmin kuin kvadrupolilla. On tapauksia, joissa ainoastaan magneettisektorianalysaattorin avulla voidaan määrittää tiettyjen analyyttien pitoisuuksia, koska kvadrupolilla muodostuvat polyatomiset häiriöt ovat liian merkittäviä.⁵

Massa-analysointilaitteilla ionit lopulta kulkeutuvat ilmaisimelle. Yleisimmin ilmaisimella käytetään niin sanottua elektronimonistinta, jonka toiminta perustuu sille, että ionit törmäävät peräkkäisiin dynodeihin ja törmäykset vapauttavat ioneista elektroneja. Kun käytössä on useita peräkkäisiä dynodeja, tapahtuu ionien törmäyksiä peräkkäisesti useita ja jokaisen törmäyksen jälkeen signaali vahvistuu muodostaen lopulta mitattavan pulssin. Pulssit lasketaan monikanavaisella analysointilaitteella, jossa kutakin m/z -arvoa kohden on jopa 20 kanavaa.^{7,12}

ICP-MS -menetelmän yhteyteen on myös kehitetty monia yhdistelmätekniikoita^{5,13}, jotka mahdollistavat erilaisten ja hyvin spesifien näytteiden analysoinnin. Nämä hybriditekniikat muodostuvat aina erillisesti kytketystä näytteenotto- ja ICP-MS -puolesta. Muutamia esimerkkejä käytössä olevista yhdistelmätekniikoista on listattu alle⁷:

- HPLC-ICP-MS (korkean erotuskyvyn nestekromatografia),
- GC-ICP-MS (kaasukromatografia),
- DIHEN-ICP-MS (korkean suorituskyvyn suorasyöttösumutin)¹⁴
- LA-ICP-MS (laserablaatio).

Näistä viimeisenä mainittu laserablaatio-ICP-MS on hyvin poikkeuksellinen ICP-MS -menetelmä, koska sen avulla voidaan mitata myös suoraan kiinteistä näytteistä laserablaation avulla alkuainepitoisuuksia. Laserablaatio perustuu siihen, että näytteen pinnasta saadaan intensiivisen lasersäteiden avulla irrotettua materiaalia mitattavaksi. Lasersäde suunnataan linssien avulla analysoitavaan näytteeseen. Lasersäteiden vaikutuksesta näytteen pinta sulaa, kiehuu ja lopulta höyrystyy, eli tapahtuu laserablaatio. Tällöin näytteen pintaan muodostuu niin sanottu materiaaliplasma, joka koostuu varauksettomista hiukkasista sekä näytteestä irronneista ioneista ja elektroneista. Höyrystynyt aine ohjataan kuljetusletkua pitkin kantajakaasun avulla ICP-MS-laitteistolle. LA-ICP-MS on muodostunut muutamalla alalla erittäin hyödylliseksi ja käytetyksi menetelmäksi. Esimerkiksi lääketieteessä, rikosteknisissä tutkimuksissa, geologiassa ja materiaalitieteessä LA-ICP-MS -tekniikkaa on käytössä merkittävässä määrin. Näillä aloilla on monia tutkimusnäytteitä, joiden tapauksessa LA-ICP-MS on ainoa mahdollinen monialkuaineanalyysiin soveltuva analyysimenetelmä.^{11,15-20}

ICP-MS -laitteiden ollessa hyvin herkkiä, tulee niiden toimintakuntoa tarkkailla huomattavasti enemmän kuin ICP-OES -laitteiden. Päivittäin tehdään muun muassa tuning-tarkastus, jossa tarvittaessa säädetään kantajakaasun virtausta, kohdistetaan plamasoihtu tarkaksi ja säädetään neutraalien komponenttien poisto kvadrupolilla kuntoon. Lähtökohtaisesti kaikki nämä säädöt ovat automatisoituja ja ICP-MS -laitteistot itse optimoivat asetuksensa kuntoon. Tästä huolimatta on todella tärkeää ymmärtää, mitä milloinkin on säädetty ja miksi. Päivittäisen tuningin tarkoituksena on maksimoida haluttu signaali ja minimoida häiriötekijät, kuten kahdenarvoiset ionit. Laitteen herkkyyden vuoksi pienikin yksittäinen muutos voi vaikuttaa hyvin suuresti moneen muuhun laitteen parametriin ja lopputulokseen. Tämä on vahvasti se syy, minkä vuoksi ICP-MS-laitteistojen käyttäminen vaatii käyttäjältään enemmän perehtymistä kuin ICP-OES -laitteistot (taulukko 1).⁷

2.4 ICP-OES

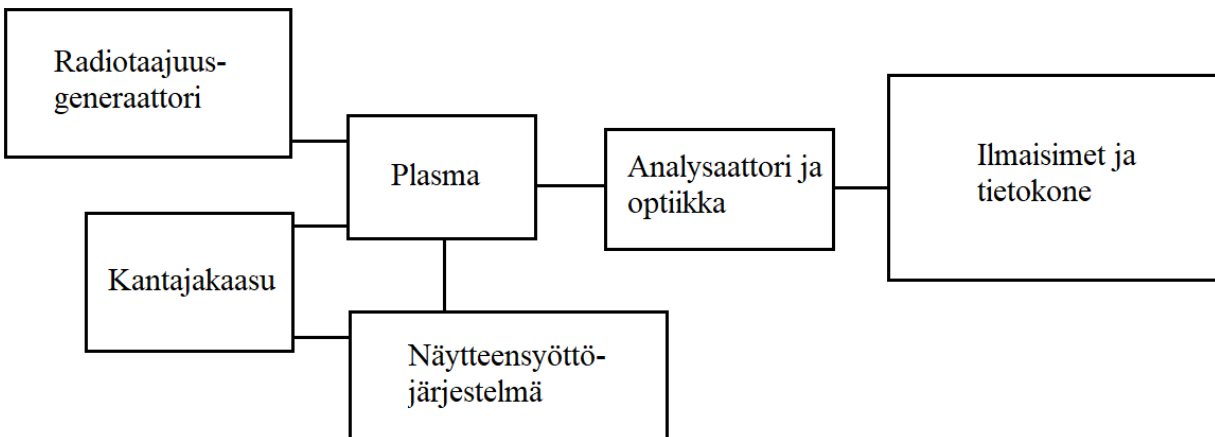
Induktiivisesti kytketyn plasman optisessa emissiospektroskopiassa mitataan emissiota, joka muodostuu plasman avulla muodostetun viritystilan purkautumisesta. ICP-OES:lla. Myös ICP-OES:lla voidaan saavuttaa hyvin alhaisia toteamis- ja määritysrajoja, mutta ne eivät ole kuitenkaan ICP-MS:n tasoa. ICP-OES:lla saavutetaan toteamisrajoja, jotka ovat alle 1 mg/kg (ppm, *parts per million*). Myös lineaarinen alue on laaja (10^5), mutta ei aivan yhtä laaja kuin ICP-MS:llä. ICP-OES -laitteistojen hyvin merkittävä etu suhteessa ICP-MS-laitteistoihin on niiden robustisuus suhteessa näytteen ominaisuuksiin ja niin sanottuun hankaluuteen. Kun ICP-MS -laitteiden oma herkkyys alkaa kääntymään niitä vastaan näytteiden ollessa haastavia muun muassa suurien liuenneiden kiintoainemäärien suhteen, pystytään näitä vaikeita näytteitä mittaamaan usein ICP-OES -laitteistoilla. ICP-OES -laitteistot ovat myös edullisempia ostaa kuin ICP-MS -laitteistot ja ICP-OES -laitteistojen käyttökustannuksetkin ovat pienempiä. Lopulta merkittävimmät edut myös ICP-OES -laitteistoilla on niiden kyky suorittaa nopeita samanaikaisia monialkuaineanalyysijä useista näytteistä. Tämä mahdollistaa suuren näytemäärän käsittelyn lyhyessä ajassa. Vaikka ICP-OES -laitteet eivät ole herkkyydeltään kuin ICP-MS -laitteet, ovat myös ne todella tehokkaita tekniikoita monialkuaineanalyysille aina hivenainetasolta suuriin pitoisuuksiin monenlaisissa näytematriiseissa.^{3,7}

ICP-OES:lla näyte ajetaan yhtä lailla sumuttimelle, jossa muodostetaan näyteaerosoli. Kantajakaasu kuljettaa näyteaerosolin plasmaan, jossa näyte kuivuu, hajoaa atomeiksi ja ionisoituu osittain. Tässä vaiheessa siis atomit ja ionit myös virittyvät äärimmäisen kuumen ja korkeaenergisien plasman vaikutuksesta ylemmille energiatiloille. Tämän lyhytaikaisen viritystilan purkautuessa sähkömagneettista säteilyä emittoituu kullekin alkuaineelle spesifillä aallonpituudella. Emittoituvaa säteilyä muodostuu sekä UV-valon (190–380 nm) että näkyvän valon (380–900 nm) aallonpituuksilla. Taulukossa 1 on mainittu, että ICP-OES:n muodostamat spektrit ovat monimutkaisia tulkita ja se johtuu monimutkaisten ja monivaiheisten viritystilojen ja purkautumisreittien ominaisuuksista. Tämä ei kuitenkaan luo ICP-OES -laitteista mitenkään haastavia operoita, koska varsinaista spektrien tulkintaa ei tällä laitteella yleisesti tehdä.^{3,7}

Viritystilojen purkautumisista syntyviä emissiosignaaleja voidaan mitata radiaalisesta ja aksiaalisesta suunnasta. Nämä suunnat ovat suhteessa plasmasoihtuun. Radiaalisella mittauksella tarkoitetaan mittaamista plasmasoihdun sivusta, kun taas aksiaalisella tarkoitetaan soihdun suuntaista mittausta. Radiaalisella mittauksella saavutetaan laajempi lineaarinen alue ja mittaus itsessään on huomattavasti stabiilimpi, koska muodostuvia häiriöitä on vähemmän. Aksiaalisella mittauksella voidaan saavuttaa puolestaan jopa kymmenen kertaa pienempiä pitoisuuksia, jonka myötä se soveltuu etenkin hivenainemittauksiin. Samalla kuitenkin, kun herkkyys kasvaa, kasvaa myös häiriöiden määrä. Etenkin plasman kylmät kohdat muodostavat häiriöitä mitattaviin signaaleihin. Nykypäivänä lähes kaikissa uusissa ICP-OES -laitteissa voidaan mitata sekä radiaalisessa että aksiaalisessa suunnassa jokainen alkuaine.^{3,7}

Optiikassa käytetään yleisesti kahdenlaisia laitteita, jotka ovat simultaanilaitte sekä sekventiaalilaitte. Simultaanilaitte mittaa aina koko spektrin kerrallaan ja tälle laitekokonaisuudelle on mitattavissa olevat aallonpituudet aina ennalta määrätty. Näitä aallonpituuksia on usein kahdesta kuuteen kutakin alkuainetta kohden ja itse toiminta perustuu Échelle-hilaspektrometrin hyödyntämiseen. Sekventiaalilaitteella mittaukset suoritetaan aallonpituus kerrallaan ja käyttäjä voi aina määrittää mitattavat aallonpituudet itse. Molemmissa on ideana se, että aallonpituudet erotellaan toisistaan ja valo ohjataan ilmaisimille. Mitä enemmän detektorilla havaitaan fotoneja tietyllä aallonpituudella, sitä suuremman elektronisen signaalin ne muodostavat ja sitä suurempi on kyseessä olevan alkuaineen pitoisuus näytteessä.^{3,7} Lohkokaaviomallin mukainen esitys tyyppillisen ICP-OES -laitteiston rakenteesta on esitetty kuvassa 6.

Myös ICP-OES -laitteistoihin voidaan yhdistää muita analyysimenetelmiä tehostamaan juuri halutunlaisia analyysejä. Käytettäviä yhdistelmälaitteistoja on muun muassa HG-ICP-OES (hydridinmuodostus)²¹ sekä CVG-ICP-OES (kemiallinen höyrymuodostus)²². Hydridinmuodostusta on hyödynnetty muun muassa siten, että näytteen esikäsittelyvaiheita on pystytty lyhentämään ja jopa mittaamaan muutamia alkuaineita suoraan näytteestä juuri tämän hydridinmuodostusvaiheen avulla.²¹



Kuva 6. ICP-OES -laitteisto esitetty lohkokaaviomallissa.

2.5 ICP-analytiikka petrokemiassa

Petrokemian prosesseissa on kriittistä, että jokaista prosessia pystytään valvomaan ja ylläpitämään mahdollisimman tarkasti. Raaka-aineiden, välituotteiden ja lopputuotteiden kemiallinen koostumus on tunnettava aina hivenainetasoa myöten, koska muutamat alkuaineet ovat ominaisuuksiltaan katalyyttimyrkkyjä, jotka voivat jopa $\mu\text{g}/\text{kg}$ -pitoisuuksinakin aiheuttaa valtavia ongelmia.⁵ Nämä mahdolliset ongelmat ovat aina taloudellisesti merkittäviä, mutta ne voivat pahimmillaan aiheuttaa myös ihmisille ja ympäristölle suurta vahinkoa.

Petrokemiassa hyvin monet yleisimmistä analysoitavista näytteistä ovat todella haastavia matriiseiltaan. Tämä aiheuttaa haasteita niiden analysoinnissa etenkin ICP-analyttisin menetelmin, koska näytteitä ei voida vain suoraan ajaa analyysilaitteille. Perinteisempiä näytteiden esikäsittelymenetelmiä ovat olleet esimerkiksi näytteiden happohajotukset sekä erilaiset tuhkimismenetelmät. Etenkin näytteiden tuhkimiseen liittyvät esikäsittelyt vievät usein hyvin paljon aikaa ja ovat muutenkin työläitä suorittaa. Sekä happohajotuksessa että tuhkimisessa on haittapuolina myös mahdolliset näytteiden menetykset, mikäli esikäsittely epäonnistuu, helposti haihtuvia yhdisteitä ei voida määrittää tarkasti ja riski kontaminaatioille on suuri.⁵

Etenkin petrokemiassa on alettu hyödyntämään näytteiden suoraa laimentamista sopivaan orgaaniseen liuottimeen, jonka jälkeen näyte voidaan mahdollisuuksien mukaan ajaa suoraan ICP-laitteistoon. Tämä ennen kaikkea nopeuttaa analyysijä aiempaan verrattuna jopa 100-kertaisesti, mutta nämä näytteenkäsittelytavat pitävät sisällään omat haasteensa. ICP-laitteiden käyttö orgaanisella liuotintaustalla vaatii monesti erillisiä lisäosia, jotta näytteen syöttö onnistuisi mahdollisimman onnistuneesti plasmaan. Esimerkiksi jäähdytettäviä sumutinkammioita käytetään usein, koska orgaanisia liuottimia käytettäessä on monissa tilanteissa tehokasta saada lämpötilat laskemaan, jotta näyteaerosolin syöttö plasmaan olisi mahdollisimman tasaista.⁵ Haasteita tuovat kuitenkin raskaammat näytteet, kuten monet öljynäytteet, joiden tapauksessa kammiota ei voida jäähdyttää, koska nämä näytteet muuten tukkisivat näytteen syöttösystemin.

Laimentamalla öljynäytteitä suoraan sopivaan liuottimeen säästetään aikaa, mutta samalla tulee mukanaan uusia haasteita. Öljynäytteiden valtava sisällään pitämä hiilimäärä aiheuttaa erilaisia matriisi- ja spektraalihäiriöitä, joihin tässä tutkielmassa perehdytään seuraavassa vaiheessa lisää. Näitä häiriöitä on kuitenkin pyritty minimoimaan etenkin ICP-MS -analytiikassa törmäyskennojen ja reaktiokennojen avulla.⁵

Öljynäytteiden suorat laimennokset liuottimiin ovat hyvin usein myös erittäin suuria laimennoskertoimiltaan, jonka myötä itse laitteen havainnoima tutkimusnäyte ei vastaa todellista tilannetta kovinkaan tarkasti.⁵ Toisaalta eivät myöskään happohajotetut ja vesipohjaisessa matriisissa olevat öljynäytteet kuvasta todellista näytteen muotoa. Tärkeintä on, että laitteille syötettävien näytteiden alkuainekoostumus olisi mahdollisimman tarkasti todenmukainen alkuperäiseen näytteeseen nähden.

3 Matriisihäiriöt ICP-analyyseissä

Matriisihäiriöt aiheuttavat analyytin signaaliin muutoksia joko vaimentaen tai vahvistaen sitä, eli näyte itsessään luo taustaominaisuuksiensa vuoksi häiriötä analyysiin. Matriisihäiriötä esiintyy, kun käytössä olevien kalibrintistandardien ja näytteiden keskinäinäiset fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet eroavat toisistaan. Merkittäviä eroja näytteiden ja standardien välille muodostuu etenkin, kun näytteellä on hyvin merkittävä happotausta, näyte on liuotettu orgaaniseen liuottimeen tai, kun näyte pitää sisällään yksittäisiä tai useampia alkuaineita hyvin suurina pitoisuuksina. Matriisihäiriöt ovat hyvin yleisiä, kun analysoitavana näytteenä on esikäsitelty kiinteä näyte.^{3,5,7,23}

Kun näytteen tausta ei ole kalibroinnin kanssa samanlainen, johtaa se systemaattiseen virheeseen. Tämä harha puolestaan johtaa siihen, että mitattavien analyyttien pitoisuudet eivät vastaa todellista tilannetta. Laitteilta saatavat pitoisuudet voivat erota todellisesta tilanteesta hyvinkin merkittävästi matriisihäiriöiden vuoksi. Yleensä matriisihäiriöt aiheuttavat mittauksiin virhettä siinä suunnassa, että analysoitu pitoisuus on pienempi kuin todellisesti se olisi. Myös virhe toiseen suuntaan on täysin mahdollista.⁷

Matriisihäiriöihin vaikuttaa hyvin suuresti myös käytössä oleva liuotin- tai happotausta. Tutkimuksessaan Liu ja Beauchemin²⁴ ovat tutkineet metanolin ja natriumlauryylisulfaatin (SDS, engl. *sodium dodecylsulfate*) matriisihäiriöllisiä vaikutuksia ICP-MS -analyyseissä. Jo pienillä lisäyksillä käytössä olevaan happotaustaan, muodostui selkeitä matriisihäiriöitä. Nämä häiriöt tosin muodostuivat eri syistä ja häiriöt olivat keskenään hyvin erilaisia. Loppupäätelmissään he ovat painottaneet, että sekä analyyttien että häiriöionien ”tilaprofilointi” plasmassa on tehokas keino tutkia matriisihäiriöiden vaikutusta.

3.1 Kemialliset häiriöt

Matriisihäiriöitä jaotellaan usein kemiallisiin ja fysikaalisiin häiriöihin. Kemialliset häiriöt aiheuttavat muutoksia ja epätasaisuuksia plasman prosesseihin. Kemiallisiin häiriöihin ICP-analytiikassa luetaan muun muassa näytteen ionisaation haasteet sekä plasman viritysominaisuuksien haasteet. ICP-analytiikassa kemialliset häiriöt liittyvät pääosin tilanteisiin, joissa näytteitä ajetaan niin sanotusti kylmään plasmaan. Kylmässä plasmassa ionisaatio on epävakaampaa ja etenkin suuret happokonsentraatiot vaimentavat merkittävästi analyttisignaaleja.^{3,5,7,12} Poikkeuksen muodostaa etenkin ICP-OES -analytiikassa tilanne, jossa analysoitava näyte sisältää poikkeuksellisen paljon helposti ionisoituvia alkuaineita (EIE, *easily ionized elements*). Ne voivat muuttaa plasman kokonaisonitasapainoa hetkellisesti hyvinkin merkittävästi. Esimerkkejä helposti ionisoituvista alkuaineista ovat alkalimetallit, kuten natrium (Na), kalium (K), rubidium (Rb) ja cesium (Cs).^{25,26}

Lähtökohtaisesti ICP-analytiikassa on hyvin vähän kemiallisten häiriöiden aiheuttamia vaikeuksia, koska käytössä oleva induktiivisesti kytketty plasma on itsessään niin kuuma ja argonkaasua käytettäessä on plasma myös inerti. Esimerkiksi termisesti stabiilien yhdisteiden tai radikaalien muodostuminen on hyvin epätodennäköistä, kun käytössä on induktiivisesti kytketty plasma. Kemiallisia häiriöitä on etenkin silloin hyvin minimaalisesti, kun laitteiston säädöt on optimoitu hyvin. Pääperiaatteena ovat suuri plasman teho ja suhteellisen pieni kantajakaasun virtausnopeus, eli toisin sanoen asetukset, jotka luovat mahdollisimman robustin plasman.^{7,8,12}

3.2 Fysikaaliset häiriöt

ICP-analytiikassa näytteiden merkittäviä fysikaalisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi viskositeetti, pintajännitys ja erilaiset palamisominaisuudet. Mikäli näytteet ja käytössä olevat standardit eroavat fysikaalisilta ominaisuuksiltaan merkittävästi, aiheutuu fysikaalisia matriisihäiriöitä. Mikäli näytteet pitävät sisällään suuria määriä liuenneita suoloja tai muuta liuennutta kiintoainesta, eroavat ne hyvin suuresti ainakin yleisesti käytössä olevista standardiliuoksista. Myös näytteen sisältämät suuret happopitoisuudet tai käytössä olevat orgaaniset liuottimet aiheuttavat usein merkittäviä eroja näytteiden ja standardien välille, muodostaen monimuotoisia häiriöitä.^{3,7}

Fysikaaliset häiriöt tapahtuvat ICP-analytiikassa joko näytteensyöttövaiheessa tai sumutuksessa. Esimerkiksi käytettäessä orgaanisia liuottimia näytteiden esikäsittelyyn, voivat ne tuottaa hyvinkin merkittäviä häiriöitä näytteen kulkeutumisessa sumuttimelle. Etenkin käytettäessä pumppua näytteen kuljettamiseksi kohti sumutinta, voi muodostua hyvin merkittävää pulssautumista, jota ei välttämättä muodostu samalla tapaa käytettävien kalibrointistandardien kanssa Pulssautumisella tarkoitetaan näytteen epätasaista etenemistä näytteensyöttöputkessa.⁷

Sumutusvaiheessa merkittäviä häiriöitä luovat esimerkiksi liuenneen kiintoaineksen suuri määrä sekä näytteen suuri happopitoisuus. Nämä häiritsevät merkittävästi aerosolin muodostusta ja sumutinkammiossa tapahtuvaan pisaroiden jaottelua niiden koon suhteen. Viskositeetiltaan korkeammat näytteet itsessään vaikeuttavat hyvän näyteaerosolin muodostumista. Etenkin öljyteollisuudessa tutkittavat raskaat öljynäytteet voivat muodostaa välillä erittäin huonoja näyteaerosoleja. Niissä haasteena on vielä lisäksi käytettävän orgaanisen liuottimen luomat omat haasteet näytteen sumuttumisessa ja näytteen etenemisessä sumutinkammiossa.^{3,5,7}

3.3 Spektraalihäiriöt

ICP-OES -laitteilla kaikista yleisimpiä häiriötekijöitä ovat spektraalihäiriöt. Spektraalihäiriöksi kutsutaan tilannetta, jossa analyytin emissiosignaalin kanssa on joko osittain tai täysin päällekkäin jokin kyseisestä analyytistä aiheutumaton toinen emissiosignaali. Nämä häiriöt siis aiheutuvat muista näytteen alkuaineista tai näytteen esikäsittelyssä käytetyistä reagensseista. Häiriön merkitsevyys riippuu täysin siitä, mikä on analyytin emission suuruus verrattuna häiriökomponentin aiheuttaman emission suuruuteen. Eli mitkä ovat näiden keskinäisten pitoisuuksien suhteet, ja mikä on kyseessä olevan emissioviivan herkkyys. Mikäli kyseessä olevan analyytin pitoisuus on korkea, ei häiriötekijä kyseisellä aallonpituudella vaikuta välttämättä ollenkaan mittaustulokseen.^{3,5,7}

Myös ICP-MS:llä spektraalihäiriöt ovat yleisiä, mutta niiden tapauksessa on vielä erikseen jaoteltu nämä erillisiin kategorioihin. ICP-MS-laitteilla puhutaan isobaarisista, molekulaarisista ja kahdesti varautuneiden ionien häiriöistä. Molekulaarisista häiriöistä voidaan käyttää myös nimitystä polyatomiset häiriöt.^{7,27}

3.4 Isobaariset ja molekulaariset häiriöt

Induktiivisesti kytkeyn plasman massaspektrometriassa kaikista yleisimpiä häiriöitä ovat isobaariset ja polyatomiset häiriöt. Nämä ovat siis käytännössä spektraalihäiriöitä ja massaspektrometriassa spektraalihäiriöt tarkoittavat sitä, että samalla m/z -arvolla esiintyy tutkittavan analyytin lisäksi jokin toinen komponentti. Selkeyden vuoksi on hyvä erotella ICP-MS-menetelmillä esiintyvät spektraaliset häiriöt toisistaan tarkemmin.^{5,7}

Isobaarinen häiriö muodostuu, kun tutkittavassa näytteessä havaitaan analyytin kanssa samalla massaluvulla jonkin toisen alkuaineen isotooppi. Esimerkiksi isotoopit $^{58}\text{Fe}^+$ ja $^{58}\text{Ni}^+$ esiintyvät samalla massaluvulla. Puolestaan polyatomiset häiriöt tarkoittavat varauksellisten yhdisteiden esiintymistä spektrissä samalla yhteenlasketulla massaluvulla kuin määritettävänä oleva analyytti. Esimerkiksi raudan runsaimman isotoopin $^{56}\text{Fe}^+$ mittauksessa argonoksidi ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) voi muodostaa polyatomisen häiriön. Tässä tapauksessa häiriölähde on peräisin itse plasmakaasusta, mikäli siis käytössä on argonkaasu.^{5,7}

On olemassa hyvin haastavia tilanteita, joissa jonkin yksittäisen analyytin mittaaminen voi muodostua erittäin haastavaksi eri spektraalihäiriöiden vuoksi. Esimerkiksi vanadiumin (V) mittaaminen ICP-MS -laitteistolla on haastavaa, mikäli näytematriisi pitää sisällään klooria (Cl) sekä titaania (Ti) ja kromia (Cr). Vanadium esiintyy ainoastaan kahdella isotoopilla, jotka ovat ^{50}V ja ^{51}V . Näistä jälkimmäisenä mainittu esiintyy luonnossa runsaudella 99,75 %, joka jättää aiemmin mainitulle isotoopille esiintymisrunsautta ainoastaan 0,25 %. Mikäli kyseistä näytettä on käsitelty esimerkiksi vetykloridihapolla (HCl), on varmaa, että varauksellinen yhdiste $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ muodostaisi hyvin suuren polyatomisen häiriön vanadiinin runsaampana esiintyvälle varaukselliselle isotoopille $^{51}\text{V}^+$. Vanadiini voitaisiin määrittää isotoopilla ^{50}V , mutta mikäli näytteessä on titaania tai kromia, muodostaa se hyvin merkittäviä haasteita. Samalla massaluvulla (50) esiintyy isotoopit ^{50}Ti sekä ^{50}Cr , luonnollisilla runsausesiintymillä 4,345 % sekä 5,18 %, mainitussa järjestyksessä. Tämänlaisiin tilanteisiin on kuitenkin voitu kehittää erilaisia matemaattisia korjauskerroinkaavoja, joiden avulla haastavissakin tilanteissa saadaan suoritettua vähintään kohtalaisen tarkkoja alkuainepitoisuusmäärittäyksiä.^{5,7}

Isobaaristen ja molekulaaristen spektraalihäiriöiden lisäksi on vielä erikseen määritelty kahdesti varautuneiden ionien aiheuttamat häiriöt. Nämä ovat siis samalla periaatteella esiintyviä mittaushäiriöitä, mutta niissä on erona se, että detektorille asti on päätynyt ei-haluttuja kahdesti varautuneita (+2) ioneja. Kahdesti varautuneiden ionien kohdalla tulee ottaa huomioon se, että kyseessä on massaspektrometrianalyysilaitte, joka määrittää alkuaineiden massa-varaussuhteita (m/z). Tämä siis tarkoittaa sitä, että kahdesti varautuneiden ionien m/z -arvo on aina tietty massa jaettuna kahdella. Esimerkiksi galliumisotoopin $^{69}\text{Ga}^+$ määrittystä häiritsee kahdesti varautunut bariumin isotooppi $^{138}\text{Ba}^{2+}$.^{5,7}

Erilaisia polyatomisia häiriöitä syntyy erilaisissa näytetaustoissa. Taulukossa 2 on esitetty muutamia yleisiä polyatomisen häiriön analyytti-häiriömolekyylipareja tietyillä liuottimilla tai hapoilla. Esimerkiksi argon muodostaa erilaisia häiriöitä vetykloridihappotaustassa ja orgaanisen liuottimen taustassa. HCl-taustassa argon muodostaa kloori-35 isotoopin kanssa molekyylin $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, joka on häiriönä arseeni-75 isotoopin määrittämiselle. Puolestaan orgaanisen liuottimen taustassa argon voi muodostaa häiriömolekyylin hiili-12 isotoopin kanssa, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$. Tämä aiheuttaa häiriötä kromi-52 isotoopin määrittämiselle.⁵

Taulukko 2. Yleisiä polyatomisen häiriön pareja tietyillä liuotin- tai happotaustoilla ICP-MS:ssä⁵

Alkuaineen isotooppi	Liuotin- tai happotausta	Häiriömolekyylit
$^{39}\text{K}^+$	H_2O	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{40}\text{Ca}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
$^{51}\text{V}^+$	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{75}\text{As}^+$	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{28}\text{Si}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
$^{55}\text{Mn}^+$	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
$^{48}\text{Ti}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	H_2SO_4	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	H_3PO_4	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{24}\text{Mg}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$
$^{27}\text{Al}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{12}\text{C}^{14}\text{NH}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{51}\text{V}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	Orgaaninen liuotin	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{63}\text{Cu}^+$	Merivesi	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$

3.5 Häiriöiden minimointi

3.5.1 Matriisihäiriöiden korjaaminen

Yleisiä matriisihäiriöiden korjauskeinoja ovat näytteen laimentaminen, kalibrointiliuosten taustan säätäminen (engl. *matrix matching*) sekä sisäisen standardin käyttäminen. Nämä ovat itsessään niin yleisiä ja tehokkaita matriisihäiriöiden korjauskeinoja käytännössäkin, että hyvin monissa analyysimenetelmissä monissa laboratorioissa näitä käytetään rutiininomaisesti ICP-analytiikassa. Yllämainittujen keinojen lisäksi voidaan myös suorittaa standardin lisäys menetelmä.^{5,7}

Näytteen laimentaminen matriisihäiriöiden korjaamiseksi on hyvin suuressa osassa välttämätöntä jo senkin vuoksi, ettei laitteelle syötetä liian suuria analyyttipitoisuuksia. Liian suuret pitoisuudet laitteelle voivat jopa tuhota ICP-analyyttisten laitteiden detektorit ja mahdolliset kvadrupolit. Näytteen laimentaminen tapahtuu myös usein täysin menetelmänmukaisestikin, varsinkin öljyteollisuudessa käytössä olevien menetelmien mukaan. Tämä keino korjata matriisihäiriöitä on myös hyvin helppo ja nopea, mutta laimentaminen vaatii, että tutkittava analyyytti on silti näytteessä riittävän suurena pitoisuutena, että menetelmän määritysraja vielä pystyy sen pitoisuuden määrittämään.²³

Kalibrointiliuosten tausta voidaan säätää mahdollisuuksien mukaan vastaamaan näytetaustaa, mutta lähtökohtana olisi hyvä, että koko näytesarja olisi keskenään samanlaisia. Mikäli näytteet ovat selkeästi erilaisia, on tämä keino korjata matriisihäiriötä hyvin työläs ja hyvin hidas. Käytännössä tällä kalibrointiliuosten taustan säätämällä tarkoitetaan sitä, että niin kalibrointiliuksilla kuin itse näytteillä olisi esimerkiksi mahdollisimman samanlainen happokonsentraatio näytteessä ja etenkin näytteillä olisi sama happotausta. Orgaanisia liuottimia käytettäessä puolestaan liuotintaustan tulisi olla identtinen.^{5,7} Hyvin merkittävässä osassa etenkin orgaanisia liuottimia käytettäessä on myös näytteiden ja kalibrointiliuosten mahdollisimman samankaltainen viskoottisuus. Tätä voidaan säätää lisäämällä niin sanottua perusöljyä joko näytteisiin tai kalibrointiliuksiin. Perusöljyn tarkoituksena on kasvattaa liuoksen viskoottisuutta.

Standardin lisäys menetelmä on käytännössä hyvin laajasti suoritettu ”matrix matching”. Tässä tapauksessa tosin analyyttejä lisätään täysin tunnettuina pitoisuuksina tutkittaviin näytteisiin. Tutkittavista näytteistä on myös tehtävä rinnakkaisnäytteitä, joihin lisätään tunnettu määrä tutkittavia analyyttejä. Kyseinen menetelmä on hidas toteuttaa, mutta hyvin haastavissa tilanteissa se voi olla lopulta aikaa säästävä keino päästä muiden monien häiriöiden ohi.⁷

3.5.2 Sisäinen standardi

Erittäin tehokas menetelmä korjata matriisihäiriötä ICP-analytiikassa on sisäisen standardin (ISTD, engl. *Internal standard*) lisäys. Tämä suoritetaan siten, että kaikkiin kalibrointiliuoksiin, laaduntarkkailuliuoksiin (QC-liuokset, engl. *Quality control*) ja näyteliuoksiin lisätään tarkasti sama määrä sisäisenä standardina toimivaa alkuainetta. On hyvin oleellista valita oikeanlainen tai oikeanlaiset sisäisinä standardeina toimiva alkuaineet. Näissä mittauksissa ei saa esiintyä ISTD-alkuaineita laisinkaan, mutta niiden olisi hyvä olla ominaisuuksiltaan mahdollisimman lähellä tutkittavia analyyttejä.⁷

Etenkin ISTD-alkuaineen atomimassan olisi hyvä olla mahdollisimman lähellä tutkittavaa analyyttiä. Toinen, erityisesti ICP-OES:lla, merkittävä samanlaisuus analyytin ja valittavan ISTD-alkuaineen välillä on ionisaatioenergia, koska silloin analyytti ja vastineparina oleva ISTD-alkuaine käyttäytyvät todennäköisemmin plasmassa suhteellisen samanlaisesti. ICP-MS:ssa tärkeintä on kuitenkin läheinen atomimassa näillä kahdella osapuolella. Valittava ISTD-alkuaine ei saa kuitenkaan olla ominaisuuksiltaan liian lähellä mitattavia analyyttejä, koska tässä tapauksessa se itsessään toisi uuden häiriötekijän analyysiin.^{5,7}

Mittauksissa, joissa on vähemmän kerrallaan analysoitavia analyyttejä voidaan tehdä hyvinkin tarkkoja ja spesifejä valintoja sisäiseksi standardiksi. Esimerkiksi kuparin runsaimman isotoopin atomimassa on 63 u ja sen ionisaatioenergia on 7,73 eV. Germaniumilla on eräs isotooppi, jonka atomimassa on 72 u ja ionisaatiopotentiaalina 7,90 eV. Kuparia on hyvin monissa näytteissä, mutta germaniumia vain harvoissa, josta syystä germanium onkin moniin analyyseihin hyvin toimiva valinta sisäiseksi standardiksi. Laajemmissa mittauksissa ISTD-valinnat tehdään usein suurempana kompromissina. ICP-MS -analytiikassa usein käytössä olevia alkuaineita sisäisiksi standardeiksi ovat muun muassa: litium (⁶Li), skandium (⁴⁵Sc), germanium (⁷²Ge), yttrium (⁸⁹Y), rodium (¹⁰³Rh), indium (¹¹⁵In), telluuri (¹²⁵Te), terbium (¹⁵⁹Tb), renium (¹⁸⁵Re) ja iridium (¹⁹¹Ir).^{7,28}

Sisäisen standardin avulla voidaan myös seurata tutkittavien liuosten sumuttumista sekä havainnoida mittauksissa vielä mahdollisesti esiintyviä häiriöitä. Sisäisen standardin saantoprosenteille säädetään ohjelmistoissa usein myös jotkin raja-arvot, jotka näkyvät myös esimerkiksi tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa suoritetuissa ICP-MS -laitteen kokeissa ja niiden ISTD-saantokuvaajissa punaisella katkoviivalla. Nämä raja-arvot oli asetettu arvoihin 75 % ja 125 %, eli ISTD-saantoprosentti sai olla 100±25%. Sisäisille standardeille voidaan täysin manuaalisesti määrittää jotkin raja-arvot niiden saantoprosenttien suhteen. Varsinaisia määräyksiä

harvemmin näille raja-arvoille on. Silti niiden avulla on tehokasta seurata analyysin etenemistä ja yleistä mittausten onnistumista ja luotettavuutta. Etenkin analyttisen kemian eri osa-alueilla voidaan näitä sisäisten standardien saantoprosenttien raja-arvoja hyödyntää laajasti, kun pohditaan analyysimittausten luotettavuutta. Jotkin laboratoriot myös määrittävät analyysiensä hyväksymiskelpoisuuksia täysin sisäisten standardien saantoprosenttien pohjalta.

3.5.3 Spektraalihäiriöiden korjaaminen

ICP-OES -laitteistoilla spektraalihäiriöiden korjaaminen pyritään lähtökohtaisesti aina tekemään joko vaihtamalla häiriöttömään aallonpituuteen kyseisen analyytin määrittämisessä tai käyttämällä korkeampaa resoluutiotarkkuutta. Mitattua piikkiä voidaan jopa jälkikäteen tietokoneohjelmistolla säätää tarkemmaksi, esimerkiksi jos spektrin läheisessä ympäristössä on näkyvissä selkeitä spektraalihäiriön aiheuttamia signaaleja. Nämä yksinkertaisimmat korjauskeinot eivät kuitenkaan aina riitä, jolloin tarvitaan myös hieman erityisempiä korjauskeinoja.^{3,7,8}

Mikäli mitattavissa spektreissä on osittaista tai jopa täydellistä päällekkäisyyttä, ovat ne hieman haastavampia käsiteltäviä. Osittaisen päällekkäisyyden tapauksessa voidaan suorittaa eräänlainen regressioon perustuva korjaus, jossa tietyllä aallonpituudella analysoitavan signaalipiikin eri vaikuttavat osat (häiriösignaali, analyytin signaali ja taustan aiheuttama signaali) analysoidaan erilleen. Laittevalmistaja PerkinElmer on kehittänyt kyseiseen menetelmään perustuvan astetta laajemman operaatioparametrin spektraalikorjaukseen, jota kutsutaan nimellä *Multicomponent spectral fitting* (MSF).²⁹ Myös muilla laitevalmistajilla on omia vastaavia tulosten analysointiin ja laitteen tarkkuuden kohottamiseen kehiteltyjä menetelmiä. Nykypäivänä käytännössä kaikilla ICP-OES -laitteilla on valmiiksi sisäänrakennettuja matemaattisia tulostenanalysointityökaluja, joilla myös häiriöiden vaikutuksia minimoidaan.

Signaalien täydellisen päällekkäisyyden tapauksessa tulee häiriönkorjaus suorittaa hieman eritavalla. Silloin on määritettävä häiriötä aiheuttavan alkuaineen pitoisuus sen jollakin toisella aallonpituudella. Tämän kautta määritetään eräänlainen IEC-korjauskerroin (IEC, engl. *interfering element correction*). Korjauskertoimen avulla lasketaan verrannollisesti häiriötä aiheuttavan signaalin osuus koko signaalipiikistä aallonpituudella, jolla määritettävän analyytin signaali on täysin häiriösignaalin peitossa. Lopulta tämän myötä saadaan laskettua tutkittavana olevan analyytin todellinen signaalin mukainen pitoisuus kyseisellä aallonpituudella, poistamalla kokonaissignaalista tunnettu häiriön aiheuttama osuus.⁸

3.5.4 Polyatomisten häiriöiden korjaaminen

ICP-MS -laitteistoilla erilaisia molekulaarisia häiriöitä pyritään ensisijaisesti ehkäisemään optimoimalla mittausolosuhteet aina ennen analyysien suorittamista. Mittausparametrien optimointia on yleisten laite- ja plasma-asetusten lisäksi esimerkiksi mitattavien isotooppien valinta. Usein kannattaa mitata analyyttejä häiriöttömiltä isotoopeilta. Tämä ei kuitenkaan aina ole helposti tehtävissä, koska monilla alkuaineilla vaihtoehtoisia isotooppeja ei esiinny merkittävinä runsauksina luonnossa. Mikäli isotoopin runsaus on vähäistä, johtaa se heikkoon herkkyteen mittauksessa. On myös monoisotooppisia alkuaineita, joiden analysoinnissa isotoopin vaihtaminen ei ole edes vaihtoehto.^{5,7,12}

ICP-MS -analyyseissä alkuaineen muita isotooppeja voidaan hyödyntää myös selvittääkseen itse häiriötä luoneen komponentin todellista pitoisuutta. Häiriötä aiheuttavan alkuaineen pitoisuutta voidaan määrittää sen toisella isotoopilla ja tämän myötä voidaan määrittää häiriötekijän osuus mittaustuloksesta. Tämä on siis täysin verrannollinen menetelmä ICP-OES:lla käytettävän IEC-korjauksen kanssa. Eroavaisuutena on vain, että ICP-OES:lla valitaan toinen aallonpituus ja puolestaan ICP-MS:llä valitaan toinen isotooppi. Nykypäivänä ICP-MS -laitteilla on jo valmiiksi tietyille alkuaineille määritetyt automaattiset matemaattiset korjauskertoimet niiden toisten isotooppien kautta.^{5,7}

3.5.5 Törmäys- ja reaktiokennot häiriöidenpoistossa

Sekä matriisihäiriöitä että spektraalihäiriöitä voidaan poistaa erilaisten törmäys- ja reaktiokennojen avulla. Näissä kennoissa ionisuihku ohjataan multipoliin, johon on kytketty jännite radiotaajuusgeneraattorin avulla. Multipoleja ovat esimerkiksi kvadru-, heksa- ja oktopolit. Tässä tapauksessa multipoli ei toimi välttämättä massaerottelijana, kuten esimerkiksi ICP-MS -laitteella oleva massaerottelijakvadrupoli toimii. Näillä kennoilla multipolia käytetään ionisuihkun tarkkaan suuntaamiseen jännitteen avulla. Kenno sijaitsee ICP-laitteella joko ennen analysaattoria tai vaihtoehtoisesti ICP-tandemmassaspektrometrin (ICP-MS/MS) tapauksessa ensimmäisen analysaattorikvadrupolin perässä. ICP-MS/MS -laitteistoissa on siis käytössä kaksi analysaattorikvadrupolia sekä usein myös reaktiokenno, joka sijaitsee massa-analysaattoreiden välissä.^{5,7,30-33}

Törmäyskennoon syötetään reagoimatonta kaasua ja reaktiokennoon syötetään reaktiivista kaasua. Törmäyskennolla voidaan poistaa tehokkaasti molekulaarisia häiriöitä. Niissä ionisuihku ohjataan multipoliin, jossa on esimerkiksi heliumkaasua ja multipolin jännite eroaa massa-analysaattorin jännitteestä. Analyytti-ionit sekä häiriötä aiheuttavat varaukselliset molekyylit törmäilevät kennossa heliumin kanssa. Suuremman kokonsa vuoksi varaukselliset molekyylit kokevat suuremman määrän törmäyksiä ja täten ne menettävät enemmän liike-energiaa. Multipolin ja seuraavana laitekoonpanossa olevan massa-analysaattorin välisen jännite-eron sekä törmäyksiä suuremman määrän vuoksi varaukselliset molekyylit eivät pääse siirtymään kennolta massa-analysaattorille.³⁰⁻³³

Reaktiokennolla matriisihäiriöiden ja molekulaaristen häiriöiden poistaminen tapahtuu nimensä mukaisesti luomalla reaktioita. Tilanteesta riippuen joko analyytti-ionit tai häiriöionit muodostavat reaktioita kaasujen kanssa. Tämä johtaa siihen, että analyytti-ioni tai häiriöioni saa uuden m/z -arvon.³³ Käydään seuraavaksi läpi kaksi esimerkkitilannetta.

Taulukossa 2 on esitetty tapaus, jossa määritettäessä vanadiinia ($^{51}\text{V}^+$) näytteestä, jonka esikäsitteilyyn on käytetty vetykloridihappoa (HCl), aiheutuu näytetaustasta molekulaarinen häiriö ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$). Käytettäessä reaktiokennolla reaktiokaasuna ammoniakkia muodostuu reaktioyhtälön (R1) mukainen reaktio:



Tämä eksoterminen reaktio tapahtuu, koska ClO:n ionisaatiopotentiaali on suurempi kuin ammoniakkin, mutta vanadiinin ionisaatiopotentiaali on huomattavasti alhaisempi kuin ammoniakkin. Reaktiokennon jälkeisellä massa-analysaattorilla havaitaan tämän reaktion jälkeen m/z -arvolla 51 ainoastaan vanadiini-ionin signaali, koska neutraalina komponenttina ClO jää reaktiokennoon, tai viimeistään kvadrupolilla se ajautuisi pois mitattavista ioneista.

Toinen esimerkki on tilanne, jossa itse analyytti halutaan reagoimaan reaktiokennossa. Pysytään analyytti-ionin ja häiriöionin kanssa selkeyden vuoksi samassa tilanteessa. Eli analyytinä on $^{51}\text{V}^+$ ja molekulaarista häiriötä aiheuttaa $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$. Käytettäessä reaktiokaasuna happea muodostuu reaktioyhtälön (R2) mukainen reaktio:



Tässä tapauksessa voidaan vanadiini mitata oksidiyhdisteensä kautta m/z -arvolla 67 ($^{51}\text{V}^{16}\text{O}^+$), eikä ClO^+ tuota tähän mitään häiriötä. Molemmat esitetyt reaktioesimerkit kuvaavat erittäin hyvin ICP-MS/MS -laitteiden toimintaperiaatetta, jossa käyttämällä erilaisia reaktiokaasuja saadaan korjattua monenlaisia häiriötekijöitä.³³ ICP-MS/MS -laitteet käyttävät kennoillaan myös reagoimattomia kaasuja, koska on monia tilanteita, joissa tietyille analyyteille niiden luoma toimintaperiaate törmäyskaasuna luo analyysille paremman lopputuloksen.

Törmäyskennoja sekä reaktiokennoja hyödynnetään laajasti ICP-analytiikan tutkimuksissa. Esimerkiksi de Souza *et al.*³⁴ ovat tutkimuksissaan käyttäneet metaania reaktiokaasuna. Tämän avulla saatiin korjattua isobaarisia sekä molekulaarisia häiriöitä öljy- ja biodiesel näytteistä, jotka oli laimennettu ksyleeniin ja syötetty suoraan ICP-MS -laitteelle. $^{56}\text{Fe}^+$:n häiriö $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sekä $^{52}\text{Cr}^+$:n häiriö $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ saatiin poistettua kokonaan. Kalsiumin ja magnesiumin häiriötekijöitä ei saatu poistettua täydellisesti, mutta niidenkin analyysejä saatiin tarkemmiksi. Näissä parit olivat seuraavanlaiset: $^{40}\text{Ca}^+$:n häiriönä oli $^{40}\text{Ar}^+$ ja $^{24}\text{Mg}^+$:n häiriönä oli $^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$.

Sánchez *et al.*³⁵ ovat tutkineet kevyiden polttoainetuotteiden sisältämiä helposti haihtuvia piiyhdisteitä, erityisesti siloksaaneja, GC-ICP-MS/MS -hybridilaitteistolla. Tutkimuksessaan he ovat onnistuneet minimoimaan merkittävän molekulaarisen häiriöionin menettämättä ollenkaan mittausherkkyyttä. He ovat korjanneet $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$:n aiheuttaman virheen, joka siis esiintyy m/z -arvolla 28, joka on puolestaan piin runsaimpana esiintyvän isotoopin ionin m/z -arvo ($^{28}\text{Si}^+$). Kaasuna he ovat käyttäneet oktopolilla vetykaasua (H_2).

4 Yhteenveto

ICP-analytiikalla on vahva asema monialkuaineanalyyysien tutkimuskentällä niin tieteen kuin teollisuudenkin aloilla. Sekä ICP-OES- että ICP-MS -menetelmien suurimmat vahvuudet ovat niiden nopeus, tehokkuus ja tarkkuus erityisesti, kun analysoitavana on useita näytteitä ja näytteistä tulee analysoida monia alkuaineita tarkkoina pitoisuuksina. ICP-OES- ja ICP-MS -laitteilla on myös omat vahvuutensa ja molempia tullaan tulevaisuudessakin tarvitsemaan analytiikkalaboratorioissa.

ICP-MS -laitteiden määrä suhteessa ICP-OES -laitteiden määrään on alkanut viime vuosina kasvaa. Eli trendinä on, että etenkin suuremmat yritykset hankkivat äärimmäisen pieniin mittauspitoisuuksiin pystyviä ICP-MS -laitteita tai niiden yhdistelmätekniikoita. ICP-OES-laitteiden merkitystä ei voida kuitenkaan ainakaan tämänhetkisillä ICP-MS -laitteilla sulkea pois. On täysin laboratoriosta ja sen näytteistä riippuvaa, onko ICP-OES vai ICP-MS parempi vaihtoehto. Usein molempia tarvitaan.

ICP-analytiikassa on monia tunnettuja häiriöitä, joita jatkuvasti pyritään erilaisin keinoin minimoimaan. Uusia häiriöitä muodostuu aina, kun uusia näytteitä analysoidaan. Niin sanottuja vesipohjaisen analytiikan häiriöitä tunnetaan jo hyvin laajasti, mutta näytteiden siirtyessä myös orgaanisten liuottimien taustaan, muodostuu monia uusia haasteita ja häiriöitä. Haasteet johtuvat myös yksinkertaisesti siitä, että ICP-analyttiset laitteet ovat toistaiseksi aina alustavasti suunniteltuja vesipohjaisten näytteiden analytiikkaan, koska vain murto-osa näillä laitteilla tehdyistä tutkimuksista liittyy orgaanisen liuotintaustan omaaviin näytteisiin. Valmistajien ei ole ollut, ainakaan toistaiseksi, taloudellisesti kannattavaa alkaa kehittämään lähtökohtaisesti orgaanisille näytetaustoille soveltuvaa laitekoonpanoa.

Laajat monialkuaineanalyyysit pitävät sisällään usein myös laajasti optimoituja mittausparametrien kompromisseja. Etenkin teollisuudessa on samalla kertaa tutkittavia näytteitä ja analyyttejä hyvin monia. Lopulta kaikista merkittävin tekijä, niin hyvässä kuin pahassakin, on aika. Myös häiriötekijöiden minimointi on joskus kompromissien kautta luotua. Esimerkiksi matriisihäiriöiden minimoinnissa tulee sisäiseksi standardiksi valita jokin yleispätevä alkuaine, tai mielellään jopa useampia. Kun ICP-MS -laitteistolla on määritettävänä alkuainepitoisuuksia aina litiumista (Li, 7 u) uraaniin (U, 238 u), on analyyttien massa-alue hyvin laaja. Tässä tapauksessa kunkin laboratorion tulee itse pystyä määrittämään omiin tarpeisiinsa parhaiten sopiva sisäinen standardi.

KOKEELLINEN OSA

5 Johdanto

Tämän tutkielman kokeellinen osa suoritettiin maaliskuu-syyskuussa 2022 Neste Oyj:llä Porvoon Kilpilahdessa. Tutkimukset tehtiin Nesteen tutkimus- ja kehitysyksikössä Tutkimusanalytiikan laboratoriossa. Kokeellisessa osassa tehtyjen tutkimusten tarkoituksena on kehittää polttoainetuotteiden raaka-aineiden, esikäsitellytuotteiden ja lopputuotteiden analytiikkaa ICP-analyttisin menetelmin. Kokeellinen osa koostuu kolmesta erillisestä osiosta, joita ovat:

1. etanolibensiinitestit,
2. raakamäntyöljyssä ja mäntyöljyissä esiintyvien helposti haihtuvien siloksaaniyhdisteiden analytiikan kehittäminen kokonaispiianalyttisesti ja
3. matriisivalidoinnit ICP-MS/MS-laitteistolla käytössä olevalla validoidulla menetelmällä.

Ensimmäisessä osiossa tutkitaan etanolibensiinien analytiikkaa ja näytteenkäsittelyä. Suurin keskittymiskohde etanolibensiinitesteissä oli, kuinka etanolilisäykset vaikuttavat sisäisten standardien käytökseen ja onko suuremmilla etanolilavuusmäärillä vaikutusta.

Toisessa osiossa perehdytään raakamäntyöljyssä sekä mäntyöljyissä esiintyviin haihtuviin siloksaaniyhdisteisiin. Tässä osiossa tutkittiin etenkin sitä, kuinka paljon nämä siloksaaniyhdisteet vaikuttavat kokonaispiipitoisuuksien analysointiin. Helposti haihtuvat piiyhdisteet, kuten siloksaanit, vääristävät piin mitattuja kokonaispitoisuuksia ICP-analyttisillä mittaamenetelmillä paljon.

Kolmas osio koostuu matriisivalidoinneista neljälle erilaiselle näytematriisille, jotka suoritettiin Nesteen omalla menetelmällä NM553-C. ICP-analytiikkaa hyödynnetään siis hyvin laajasti niin raaka-aineiden, välituotteiden kuin lopullisten polttoainetuotteiden analyseissä, sekä fossiilisten että uusiutuvien öljytuotteiden tutkimuksissa.

6 Käytetyt laitteet, reagenssit ja menetelmät

Tässä työssä käytetyt laitteet on esitetty Liitteen 1 taulukossa L1. Taulukossa näkyy myös erittely, missä eri työn vaiheissa kutakin laitetta on käytetty. Vaikka taulukkoon onkin listattu useampi eri laite, niin lopulta eri laitekokonaisuudet muodostivat hyvin samantyyllisiä kokonaisuuksia keskenään. Esimerkiksi jokaisella eri ICP-analyttisellä laitteella oli oma automaattinen näytteensyöttäjänsä. Työn eri vaiheissa käytetyt reagenssit on ilmoitettu liitteen 2 taulukossa L2. Kaikki työssä käytetyt lasiastiat olivat materiaaliltaan borosilikaattia ja mittapullojen korkit teflonia. Kaikki työssä käytetyt astiat happopestiin typpihapon avulla. Pipetoinnit tässä työssä tehtiin käyttäen automaattipipettejä. Orgaanisen taustan omaavien näytteiden sekä orgaanisten liuottimien pipetointi suoritettiin käänteisellä pipetoinnilla. Kaikki tässä työssä käytetyt menetelmät ja menetelmäkohtaiset laite- sekä liuotinerot on esitetty pääpiirteiltään taulukossa 3.

Taulukko 3. Tämän työn eri vaiheissa käytettävät menetelmät, menetelmänmukaiset analyysilaitteet ja näytteiden esikäsittelyyn käytetyt liuottimet

Menetelmä	Analyysilaitte	Liuotin/happo
NM534	ICP-MS	Ksyleeni
ASTM D8110	ICP-MS	PremiSolv
ASTM D5185M	ICP-OES	Ksyleeni
NM553-C	ICP-MS/MS	Typpihappo

Liitteessä 3 on esitetty standardi- sekä laaduntarkkailuliuosten (QC) valmistusohjeet Nesteellä käytössä oleville menetelmille: NM534 ja ASTM D8110, jotka ovat käytössä ICP-MS -laitteistolla. Liitteessä 3 on kaksi taulukkoa (L1 ja L2), joista ensimmäisessä on esitetty ohjeet kantaliuosten valmistukseen. Toisessa taulukossa on esitetty lopullisten standardi- ja QC-liuosten valmistusohjeet näistä kantaliuoksista. Vastaavat kalibrointi- ja laaduntarkkailuliuosten valmistusohjeet ICP-OES -laitteiston menetelmälle ASTM D5185 sekä ICP-MS/MS -laitteiston menetelmälle NM553 on esitetty liitteissä 4 ja 5.

Työn jokaisessa osiossa puhutaan niin sanotuista spiikkauskokeista ja saantokokeista. Nämä kaksi termiä tarkoittavat täysin samaa asiaa, jolla kuvastetaan kokeita, joissa verrataan alkuperäisnäytettä niin sanottuun spiikkattuun näytteeseen. Spiikkattu näyte on ihanteellisessa tilanteessa kaikilta ominaisuuksiltaan täysin identtinen alkuperäisen näytteen kanssa, mutta spiikkattuun näytteeseen on myös lisätty tunnettu määrä yhtä tai useampaa analyyttiä. Saantokokeiden avulla pystytään arvioimaan muun muassa menetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta eri näytetaustoilla suhteessa eri analyytteihin.

Tämän tutkielman jokaisessa erillisessä tutkimusosiossa tuli laskea muun muassa pipetointitulavuuksia saantokokeisiin ja näihin tarvittiin kaavoja (1) ja (2).

$$c_1 V_1 = c_2 V_2, \quad (1)$$

jossa c_1 on kantaliuoksen konsentraatio, V_1 on kantaliuoksen tilavuus esimerkiksi pipetointia varten, c_2 on valmistettavan liuoksen konsentraatio ja V_2 on valmistettavan liuoksen lopputilavuus.

$$V_p = \frac{V_1}{Df}, \quad (2)$$

jossa V_p on todellinen pipetoitava tilavuus, V_1 on laskennallinen pipetoitava tilavuus ilman laimennoskerroimen vaikutusta ja Df on laimennoskerroin (engl. *Dilution factor*).

Jokaisessa vaiheessa tuli myös määrittää rinnakkaisnäytteistä keskiarvotuloksia ja keskihajontoja. Lisäksi suhteellista keskihajontaa rinnakkaismittauksille laskettiin. Eri vaiheissa ilmoitetut alkuainepitoisuudet on ilmoitettu rinnakkaismittausten keskiarvona kaavan (3) mukaisesti

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3)$$

jossa \bar{x} on keskiarvo, n on rinnakkaismittausten lukumäärä, i on yksittäinen näyte ja x_i on yksittäisen näytteen tulos.

Puolestaan rinnakkaismittausten keskihajonta s on laskettu kaavalla (4)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (4)$$

Suhteellinen keskihajonta (RSD%) laskettiin kaavalla (5)

$$\text{RSD}\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \%. \quad (5)$$

Myös saantoprosentteja analyyteille eri saantokokeista laskettiin tämän työn jokaisessa eri tutkimusvaiheessa. Nämä saantoprosenttilaskut suoritettiin kaavalla (6)

$$\text{Saantoprosentti} = \frac{\mu_{\text{spiik.}} - \mu_{\text{alkup.}}}{c_{\text{teor.spiik.}}} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

jossa $\mu_{\text{spiik.}}$ on määritetty analyyttipitoisuus spiikatusta näytteestä, $\mu_{\text{alkup.}}$ on määritetty analyyttipitoisuus alkuperäisestä näytteestä (eli ilman spiikkausta) ja $c_{\text{teor.spiik.}}$ on laskettu pitoisuus, jolla kyseistä analyyttiä on spiikattuun näytteeseen lisätty.

7 Etanolibensiinitestit

7.1 Taustaa

Etanolibensiinitestien tarkoituksena on kehittää ICP-menetelmiä, joilla määritetään alkuainepitoisuuksia etanolibensiininäytteistä. Sisäisten standardien käyttäytymisessä on havaittu niin sanottua heilumista jo 98E5-bensiineissä, joka tarkoittaa siis 98-oktaanista bensiiniä, johon on lisätty maksimissaan 5 tilavuusprosenttia etanolia (sisältäen mahdollisesti myös pieniä määriä muita alkoholeja). Haasteita sisäisen standardin käyttäytymisessä on esiintynyt myös 95E10-bensiineillä, jotka ovat 95-oktaanista bensiiniä maksimissaan 10 tilavuusprosentin alkoholiosuudella. Mainitut sisäisten standardien saantojen trendimuutokset tulevat esille, kun bensiinit sisältävät etanolia. Puhtaat bensiinit, jotka eivät sisällä etanolia lainkaan, ovat huomattavasti helpommin mitattavia, etenkin sisäisten standardien käyttäytymisen suhteen. Niillä sisäisten standardien saantoprosentit pysyvät tasaisempina, eikä niihin tule selkeitä nousuja tai laskuja.

ICP-MS -analytiikan avulla tyypillisesti Nesteellä bensiinien alkuainepitoisuuksia määritetään kansainvälisen standardin mukaisella menetelmällä, ASTM D8110. Tässä standardissa liuottimena käytetään kerosiinipohjaista liuotinta ja Nesteellä liuottimeksi on valittu PremiSolv. Lisäksi bensiininäytteitä analysoidaan Nesteellä ICP-MS/MS -laitteistolle suunnatulla menetelmällä NM553-E, jossa näytemäärä on suurempi, jonka myötä pienemmät pitoisuudet tulevat paremmin esiin. Haasteena kyseisellä menetelmällä on kuitenkin sen sisältämä haihdutusvaihe, jossa typpihaihduttimella haihdutetaan bensiininäytteiden haihtuvat osat ennen mikroaaltouunihajotusta. Tässä vaiheessa erityisesti pii (Si) ja boori (B) haihtuvat pois ollessaan kiinni useissa helposti haihtuvissa yhdisteissä. NM553-menetelmä on myös huomattavasti hitaampi kuin ASTM D8110-menetelmä, jossa näytteet valmistetaan laimentamalla ne suoraan liuottimeen.

On kuitenkin hyvä tutkia etanolibensiinien käyttäytymistä toisellakin ICP-MS -laitteistolle suunnatulla menetelmällä ja ennen kaikkea toisella orgaanisella liuottimella. Toinen menetelmä liuotintaustaiseen ICP-MS -analytiikkaan Nesteellä on NM534, jossa liuottimena käytetään ksyleeniä. Periaatteessa ksyleenin käyttö olisi täysin standardinmukaista myös menetelmässä ASTM D8110, koska kyseinen menetelmä sallii ”sopivan liuottimen käytön”. Nesteellä pääsääntöisesti on kuitenkin haluttu selkeyden vuoksi pitää nämä kaksi menetelmää erillisinä ja erinimisinä, koska eri liuotinpohja aiheuttaa joka tapauksessa eri määrittämisraajat. Tässä työssä tutkitaan erilaisia bensiiniseoksia näillä molemmilla menetelmillä: ASTM D8110 ja NM534.

7.2 Testien suoritus

Näytteet analysoitiin menetelmillä NM534 ja ASTM D8110. Mittauksissa mitattiin 25 alkuaineen (Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn) pitoisuuksia, joista muutamia analyyttejä määritettiin useammalla kuin yhdellä ICP-MS:n kaasumoodilla. Tässä työssä käytettyjä kaasumoodeja oli: ”No gas”, H₂ (vety), He (helium) sekä HEHe (korkean energian helium). Liitteessä 3 on esitetty käytettyjen kalibrointiliuosten sekä QC-näytteiden valmistus sekä niiden sisältämät analyytit pitoisuuksineen. Kaikki analyysit tehtiin ICP-MS:lla, jonka mittausparametrit näkyvät taulukossa 4. Sumutuskammion lämpötilana käytettiin aina joko $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ tai $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aiemmin Nesteellä tehdyssä pro gradu –tutkielmassa³⁶ on havaittu, että etenkin kevyempien bensiininäytteiden analysoinnissa olisi sumutuskammion lämpötilana $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ parempi vaihtoehto kuin $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kokonaisuudessaan $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ on kuitenkin parempi vaihtoehto, mikäli bensiininäytteitä lisätään jo käynnissä olevan ajon perään. Eli merkittävämpää haittaa laitteen mittausstabiilisuuteen loisi sumutuskammion lämpötilan muuttaminen peräkkäisten mittausten välillä. Nämä sumutuskammion lämpötilaan liittyvät päätökset tehtiin aina päiväkohtaisesti, koska toisinaan mittauksessa saattoi olla rutiininäytteitä, jotka mitattiin sumutuskammion lämpötilalla $+18\text{ }^{\circ}\text{C}$, jolloin kammion lämpötilaa oli laskettava, koska kyseinen sumutuskammion lämpötila olisi aivan liian korkea bensiininäytteiden tutkimiselle, jotka sisältävät erilaisia helposti haihtuvia yhdisteitä. Muissa tapauksissa sumutuskammion lämpötilaa ei kannattanut säätää Nesteen rutiininäytteiden ja tämän työn tutkimusnäytteiden välillä, mutta tämä huomattiin vasta muutaman kokeilun jälkeen.

Testien tarkoituksena oli tutkia sisäisen standardin (erityisesti yttriumin (Y)) käyttäytymistä. Analysoitava sisäisen standardin saantoprosentti riippui vahvasti muun muassa näytemäärästä, laimennoskertoimesta, näytteen viskositeetista ja etanolin määrästä. Sisäisen standardin avulla seurattiin mittaustapahtuman etenemistä ja onnistumista. Sen avulla havaittiin esimerkiksi, jos näytteen sumuttumisessa tapahtui muutoksia kesken mittausten. Tässä etanolibensiini-tutkimuksessa sisäisen standardin käyttäytymisen mukaan valittiin optimaalinen punnittava näytemäärä sekä mahdollisen perusöljyn lisättävä määrä bensiininäytteille. Näiden alkuvaiheen tutkimusten pohjalta voitiin siirtyä tutkimaan tiettyjen alkuaineiden (Na, P, Si, Fe, Ni ja Cu) analyysien tarkkuutta ja toistettavuutta. Nämä mittaukset suoritettiin saantokokeina, eli lisättiin tunnettu määrä tiettyjä analyyttejä näytteisiin, jonka jälkeen näiden alkuaineiden analyyseistä voitiin määrittää saantoprosentteja verraten spiikattuja näytteitä alkuperäisiin.

Taulukko 4. ICP-MS -laitteistolla käytetyt mittaussparametrit

Mittaussparametri	Arvo
Sumutuskammion lämpötila	-5 °C tai +5 °C
Näyttekartion materiaali	Platina
Skimmer-kartion materiaali	Platina
Sumutin	MicroMist
RF-teho	1500 tai 1600 W
Näytteenottosyvyys	8,0 mm
Kantokaasun virtausnopeus	0,50 l/min
Apukaasu	Happi-Argon (23,5 %)
Linssi 1	-40,0 V
Linssi 2	-160,0-200,0 V

Tutkittavia näytteitä oli yhteensä 11 kappaletta. Nämä näytteet on esitetty taulukossa 5, jossa on myös kerrottu näytteiden etanolitilavuusosuudet sekä mahdollisia lisätietoja. Taulukossa 6 on kerrottu menetelmällä NM534 suoritettujen mittausten näytemäärät (g), lisätyn perusöljy/liuotinseoksen (400 g/L) tilavuus (ml), lopullinen näytteen tilavuus (ml), näytteen laimennoskerroin sekä muutamat kommentit liittyen saatuihin ISTD-käyriin. Puolestaan taulukossa 7 on esitetty yhtä lailla nämä ominaisuudet, mutta menetelmällä ASTM D8110 suoritettuihin testeihin.

Taulukko 5. Bensiinitestinäytteet

Näytteen nimi	Maksimi til-%(etanoli)	Lisätieto
Bensa 1	10	-
Bensa 2	5	-
Bensa 3	10	-
Erikoisbenssiini A	0	Kiehumis-/tisluspiste: 40–65 °C (ei sisällä alkoholeja) (Technical Petroleum spirit 40–65 °C, VWR Chemicals)
Erikoisbenssiini B	0	Kiehumis-/tisluspiste: 60–95 °C (ei sisällä alkoholeja) (Technical Petroleum spirit, 60–95 °C VWR Chemicals)
Erikoisbenssiini C	0	Kiehumis-/tisluspiste: 80–100 °C (ei sisällä alkoholeja) (Technical Petroleum spirit, 80–100 °C VWR Chemicals)
Seos	0	Erikoisbenssiineistä A, B ja C käsin valmistettu sekoitus (1:1:1)
Seos-E5	5	Seos-näytteeseen lisätty etanolia 5 V-%
Seos-E10	10	Seos-näytteeseen lisätty etanolia 10 V-%
Seos-E15	15	Seos-näytteeseen lisätty etanolia 15 V-%
Seos-E20	20	Seos-näytteeseen lisätty etanolia 20 V-%

Taulukko 6. NM534-menetelmällä analysoitujen näytteiden punnittu näytemäärä (g), lisätyn perusöljy/ksyleeniseoksen tilavuus (ml), lopullinen näytetilavuus sekä laimennoskerroin

Punnittu näytemäärä (g)	Lisätyn BO/KS-seoksen tilavuus (ml)	Lopullinen näytetilavuus (ml)	Laimennoskerroin	Kommentit analyysistä ISTD-käyrien suhteen
1,2	1,6	20	16,6667	Rutiinin mukainen, Hyvä+: valittiin myös lopulta spiikkauskokeisiin
1,2	-	20	16,6667	Huono: ISTD-saannot nousevat yli rajojen
1,2	1,0	20	16,6667	OK-
1,6	1,6	20	12,5	OK+
2,0	2,6	20	10,0	Huono: ISTD-saannot nousevat yli rajojen

Taulukko 7. ASTM D8110-menetelmällä analysoitujen näytteiden punnittu näytemäärä (g), lisätyn perusöljy/PremiSolvseoksen tilavuus (ml), lopullinen näytetilavuus sekä laimennoskerroin

Punnittu näytemäärä (g)	Lisätyn BO/PS-seoksen tilavuus (ml)	Lopullinen näytetilavuus (ml)	Laimennoskerroin	Kommentit analyysistä ISTD-käyrien suhteen
1,2	2,0	20	16,6667	Rutiinin mukainen, Hyvä+: valittiin myös lopulta spiikkauskokeisiin
1,6	2,0	20	12,5	OK-: ISTD-saannot nousevat hieman liikaa
1,2	-	20	16,6667	Huono: ISTD-saannot nousevat aivan liikaa
1,0	2,0	20	20,0	Hyvä: ISTD-saannot tasaisia ja hälytysrajojen sisällä
1,6	3,5	20	12,5	OK+: ISTD-saannoissa hieman heittelyä, mutta muuten hyvät
1,2	2,8	20	16,6667	Hyvä: tasaiset ja hyvät ISTD-saannot
1,4	3,5	20	14,2856	Hyvä
1,6	4,0	20	12,5	OK+

Tämän tutkimuksen alkuvaiheen näytteet valmistettiin siten, että ensiksi 20 ml:n lasisiin mittapulloihin lisättiin hieman käytettävää liuotinta (ksyleeniä tai PremiSolvía), jonka sekaan pipetoitiin käänteisellä pipetoinnilla tarkasti 200 µl ISTD-liuosta. Seuraavaksi näihin pulloihin punnittiin haluttu määrä näytettä ja tehtiin myös mahdollinen perusöljylisäys. Tämä perusöljylisäys tehtiin, että näytteiden viskositeetti saatiin muistuttamaan enemmän kalibrintiliuosten viskositeettia. Yhtäläisyys kalibrintiliuosten ja näyteliuosten välillä puolestaan johtaa siihen, että muun muassa ajon etenemisen laatuun tarkoitetun ISTD-saantoprosenttien muodostamat käyrät pysyvät paremmin tavoitealueella, eli hälytysrajojen sisäpuolella. Lopuksi mittapullot täytettiin merkkiin asti käytössä olleella liuottimella. Näytteitä valmistettiin aina kaksi rinnakkaista.

Spiikkaustestien näytteet valmistettiin lähes identtisellä tavalla kuin alkuperäisetkin näytteet. Ainoa eroavaisuus oli, että ennen pullojen täyttämistä merkkiin, tuli lisätä haluttu määrä spiikkausliuosta. Tässä tutkimuksessa kyseinen spiikkausliuos oli myös QC-liuosten valmistukseen tarkoitettu kantaliuos 2 (QC-KL2), jonka valmistusohje löytyy liitteestä 3. Tätä lisättiin 20 ml:n pulloihin siten, että analyyttien pitoisuus nousisi 600 µg/l. Tarkka lisätty määrä QC-KL2:a oli 72 µl. Tämä tilavuuden tulos saatiin laskemalla ensiksi laimennos QC-kantaliuoksen 2 pitoisuudesta (10 000 µg/l) pitoisuuteen 600 µg/l, kun haluttu tilavuus on 20 ml, mutta tässä laimennoslaskussa tuli vielä huomioida näytteen oma laimennoskerroin, joka muodostui punnitun näyttemäärän ja koko näytteen tilavuuden suhteesta. Eli ensiksi laskettu tulos piti vielä jakaa arvolla 16,66667, jolloin saatiin tulokseksi tämä 72 µl. Alla on vielä esitetty tämä laskutoimitus, jonka laskemiseen on käytetty aiemmin esitettyjä kaavoja (1) sekä (2):

$$V = \frac{600 \mu\text{g/l} * 20000 \mu\text{l}}{10000 \mu\text{g/l}} = 1200 \mu\text{l} \rightarrow \frac{1200}{16,66667} \approx 72 \mu\text{l}.$$

Myös näitä näytteitä valmistettiin aina kaksi rinnakkaista, mutta spiikkauksia tehtiin vain näytteille Bensa 1, Bensa 2, Seos ja Seos-E20. Valittujen analyyttien saantoprosenttien määrittämiseksi varten valmistettiin myös aina tuoret kaksi rinnakkaista spiikkaamatonta näytettä, joihin spiikkattuja näytteitä pystyttiin vertaamaan. Kaikista rinnakkaismittauksista laskettiin keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat kaavoilla (3), (4) ja (5), kyseisessä järjestyksessä. Lisäksi spiikatuista näytteistä laskettiin kaavan (6) mukaisesti analyyttien saantoprosentit.

7.3 Tulokset

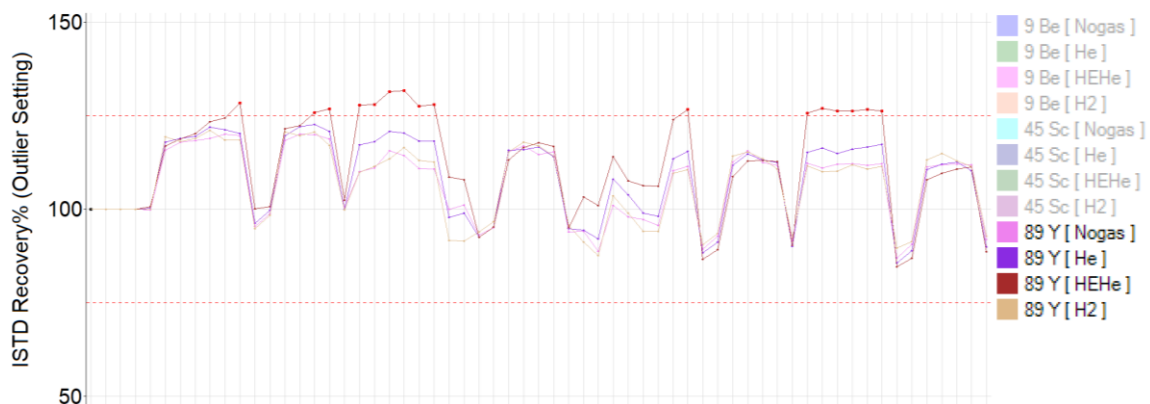
Etanolibensiinitestien tulosten tarkastelu koostuu useammasta osasta ja eri vaiheista. Kuten jo aiemmin mainittiin, piti ensiksi löytää sopiva näytemäärä ja optimoida näytteen esikäsittelyn parametrit, kun saatuja mittaustuloksia tarkasteltiin sisäisten standardien trendien mukaan. Vasta tämän vaiheen jälkeen keskityttiin tarkemmin valittujen näytemäärien pohjalta tiettyjen alkuaineiden saantoprosentteihin, joita tutkittiin saantokokeiden avulla.

7.3.1 Sisäisten standardien trendit

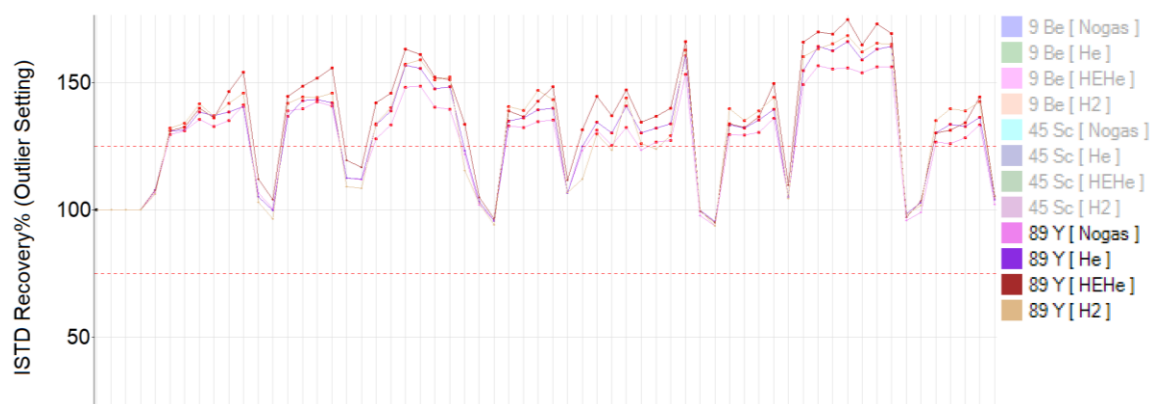
Sisäisten standardien saantoprosenttien käyrissä oli kaksi hyvin selkeää tekijää, jotka joko nostivat tai laskivat ISTD-saantoprosentteja. Ne olivat perusöljyn määrä sekä näytemäärä. Perusöljyn lisäys pudotti ISTD-saantoprosentteja alemmas, koska liuoksesta muodostui tämän lisäyksen myötä viskoottisempaa. Tämä viskoottisuus puolestaan heikensi liuoksen sumuttumista laitteiston sumutuskammiossa. Puolestaan suuremmat näytemäärät loivat liuoksista vähemmän viskoottisia, koska bensiini on ksyleeniä ja PremiSolvvia kevyempää.

Kuvissa 7–10 on esitetty muutamia tässä työssä saatuja sisäisten standardien saantoprosenttien käyriä. Tässä työssä sisäisen standardin trendien seuraamisessa keskityttiin lähinnä ainoastaan yttriumiin, koska kaikki saadut pitoisuusarvot muunnettiin analyysiohjelmassa joko yttriumin suhteen määritetyksi analyytin pitoisuudeksi tai puolestaan sellaiseksi arvoksi, johon mikään sisäisen standardin sisältämä alkuaine ei vaikuttanut millään kertoimella. Kuvissa 7 ja 8 onkin siis NM534-menetelmällä ainoastaan yttriumin saantoprosentteja, mutta ASTM D8110-menetelmällä on kuvissa 9 ja 10 esillä myös skandiumin (Sc) saantoprosentit.

Kuvassa 7 on esitetty esimerkki hyvin onnistuneesta ajosarjasta NM534-menetelmällä, kun puolestaan kuvassa 8 on esimerkki huonosti onnistuneesta ajosarjasta samalla menetelmällä. Huonosti onnistuneessa ajossa näytemäärä oli suurempi, jonka myötä itse näytteet olivat viskoottisuudeltaan huomattavasti kalibrointinäytteistä eroavia. Koska kyseessä oli bensiininäytteet ja näytemäärä oli suurempi, niin tällöin kalibrointinäytteet olivat huomattavasti viskoottisempia kuin itse bensiininäytteet.

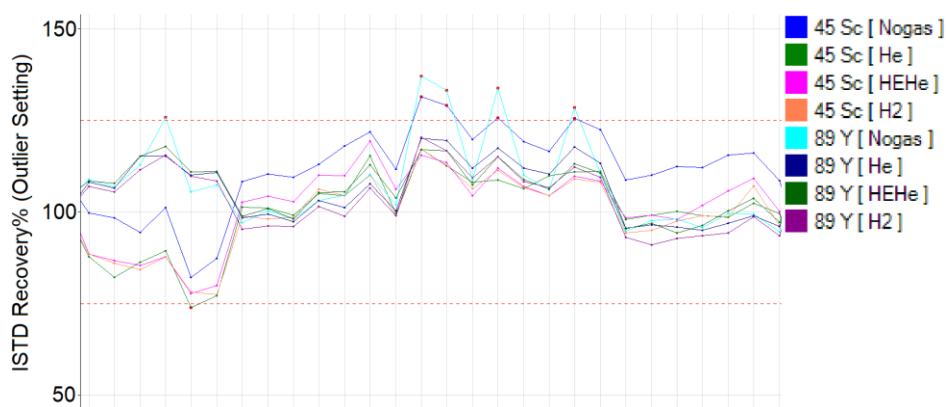


Kuva 7. NM534-menetelmän näytesarja, jossa on mukana nollanäytteitä, kalibrintiliuoksia, QC-näytteitä ja itse tutkittavia bensiininäytteitä. Esimerkki hyvästä näyteajosta ISTD-saantojen suhteen.

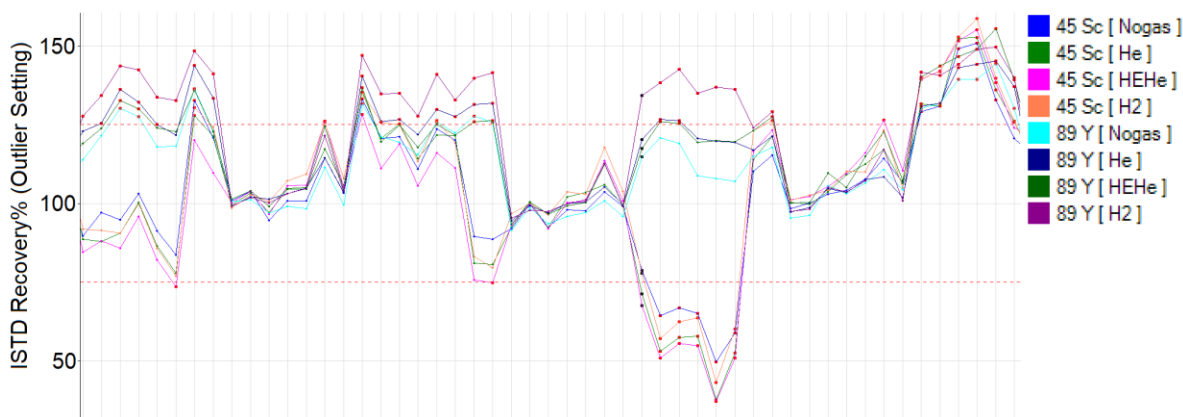


Kuva 8. NM534-menetelmän näytesarja, jossa on mukana kalibrintiliuoksia, QC-näytteitä ja itse tutkittavia bensiininäytteitä. Esimerkki huonosta näyteajosta ISTD-saantojen suhteen.

Puolestaan kuvissa 9 ja 10 esiintyvien ISTD-saantokuvaajien merkittävimpanä keskinäisenä erona on niiden mittausajankohta. Itse näytteet näissä kahdessa kuvassa ovat parametreiltään identtiset, mutta kuvassa 9 näkyvä näyteajo on suoritettu ennen kesän kuumimpia päiviä. Kun taas kuvan 10 näyteajo suoritettiin juuri kesän kuumimpina päivinä, jolloin ilmankosteus myös laboratoriossa oli huomattavasti korkeampi. Kuvan 10 mukainen näyteajo hyväksyttiin, vaikka sen mukaisia ISTD-saantotuloksia ei todennäköisesti olisi paremmissa laboratorio-olosuhteissa tehtynä voitu hyväksyä. Hyväksymisessä tässä tapauksessa ei tosin analysoitu pelkästään ISTD-saantoja, vaan saatuja pitoisuusarvoja verrattiin jo aiemmin tehtyjen mittausten kanssa, joissa oli käytetty täysin samoja näytteitä.



Kuva 9. Otos ASTM D8110-menetelmän näytesarjasta, jossa on näkyvissä tutkittavia bensiininäytteitä ja QC-näytteitä. Esimerkki hyvästä näyteajosta kyseisellä menetelmällä ISTD-saantojen suhteen.



Kuva 10. Otos ASTM D8110-menetelmän näytesarjasta, jossa on näkyvissä tutkittavia bensiininäytteitä, QC-näytteitä ja spikattuja bensiininäytteitä. Esimerkki heikommista laboratorio-olosuhteissa tehdystä näyteajosta.

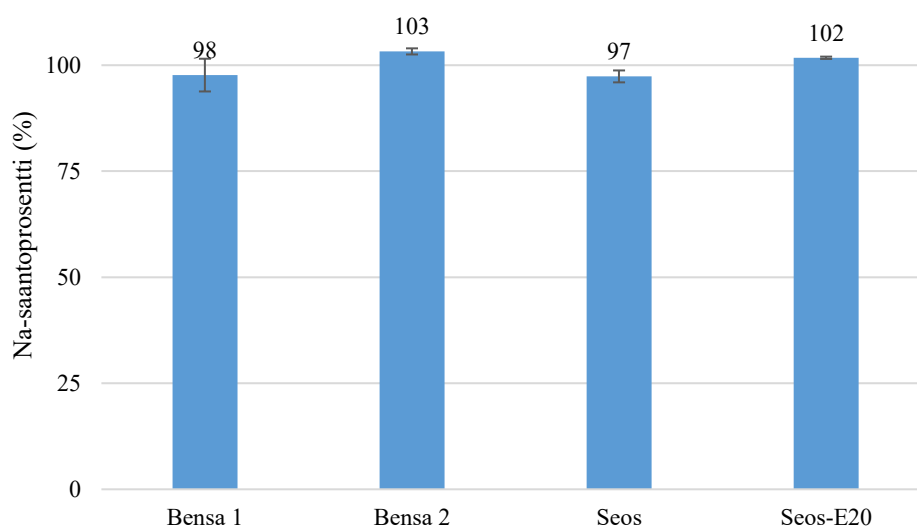
ISTD-käyrien trendit eivät olleet täysin hypoteesin mukaisia, sillä oletuksena oli, että näytteen etanoliosuuden kasvaessa yttriumin saantoprosentti myös muuttuisi ikään kuin portaittain. Mittauksista kuitenkin nähtiin, että yttriumin saantoprosentti ei muutu asteittain, vaan se käytännössä kasvaa kerrallaan vain tietyn verran, kunhan alkoholin tilavuusprosentti näytteessä on vähintään 5 til-%. Eli alkoholiosuuden kasvattamisen aiheuttamaa muutosta yttriumin trendin suhteen ei voitu todeta, kun verrattiin esimerkiksi Seos-E5- ja Seos-E20-näytteitä. Kuitenkin selkeä muutos havaittiin näytteiden Seos ja Seos-E5 välillä.

Yttriumin käyrän noustessa tiettyyn arvoon kerrallaan bensiininäytteissä alkoholilisäyksestä, puolestaan skandiumin saantoprosentin trendi laski portaittain. Sc-käyrä siis noudatti arveltua lineaarista muutosta suhteessa alkoholiosuuden kasvamiseen ja kaiken lisäksi vielä vastakkaiseen suuntaan kuin yttrium.

7.3.2 Tarkasteltaviksi valittujen analyyttien pitoisuuksia

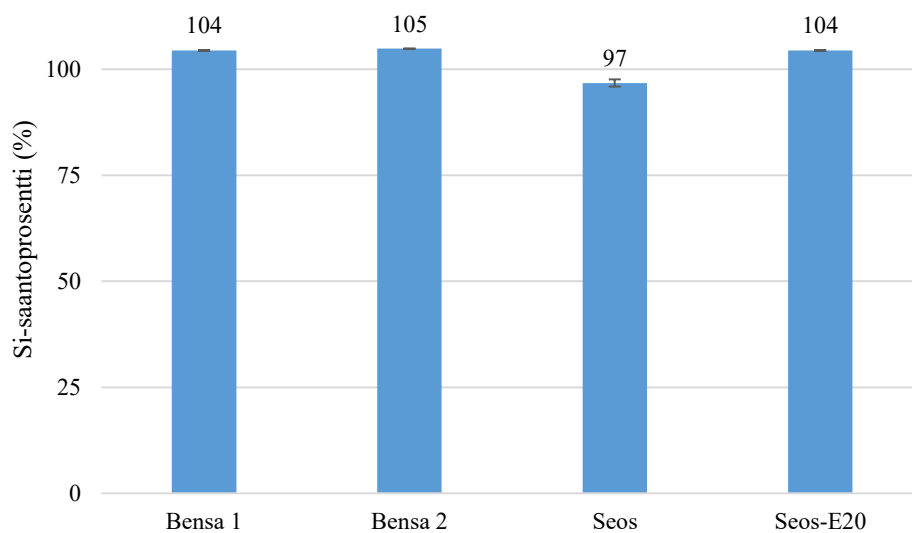
Näissä etanolibensiinitesteissä otettiin myös tarkempaan analyysiin kuusi eri alkuainetta. Näistä kolme ovat niin sanotusti haastavampia alkuaineita ja toiset kolme ovat helpompia alkuaineita tällaisille ICP-MS -analyysille. Haastavammat alkuaineet ovat natrium (Na), pii (Si) sekä fosfori (P). Helpommat alkuaineet ovat rauta (Fe), nikkeli (Ni) ja kupari (Cu). Haastavuudella tarkoitetaan tässä tapauksessa sitä, että etenkin näiden haastavampien alkuaineiden osalta standardi- ja QC-liuoksissa esiintyy usein epäsuotuisia poikkeamia. Nämä poikkeamat voivat johtua esimerkiksi analyytin haihtumisesta kyseisestä liuoksesta tai joissain tapauksissa myös saostumisesta. Kalibrintisuorille päätyvät poikkeamat aiheuttavat usein virheellisiä mittaustuloksia kyseisten analyyttien pitoisuuksille.

Kuvissa 11–16 on esitetty Na-, Si- ja P-saantoprosentteja spiikatuissa (+600 µg/kg) etanolibensiininäytteissä sekä NM534- että ASTM D8110-menetelmillä. Kuvissa 17–22 on esitetty puolestaan Fe-, Ni- ja Cu-saantoprosentteja kyseisille näytteille näillä kahdella menetelmällä. Näissä mainituissa kuvaajissa on lisäksi graafisesti esitetty suhteellinen keskihajonta rinnakkaisnäytteiden keskiarvotuloksille.

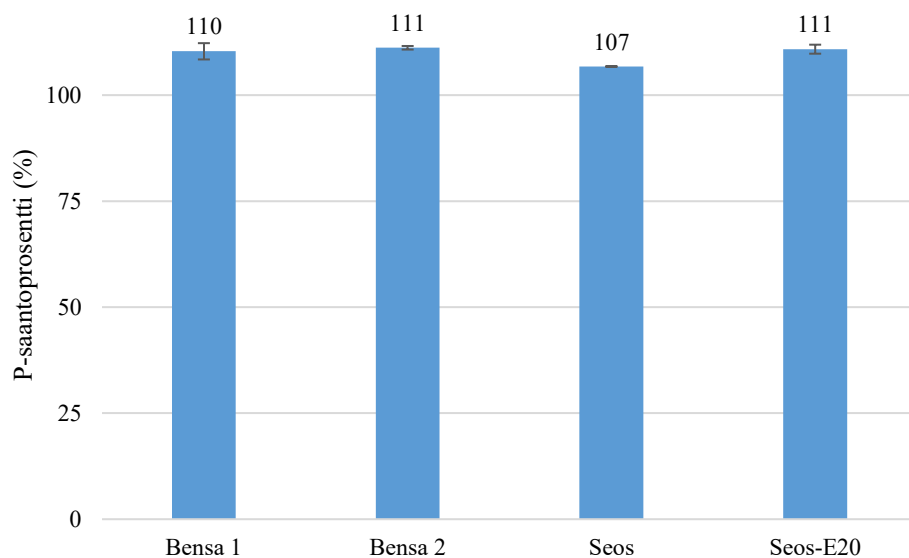


Kuva 11. Natriumin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä.

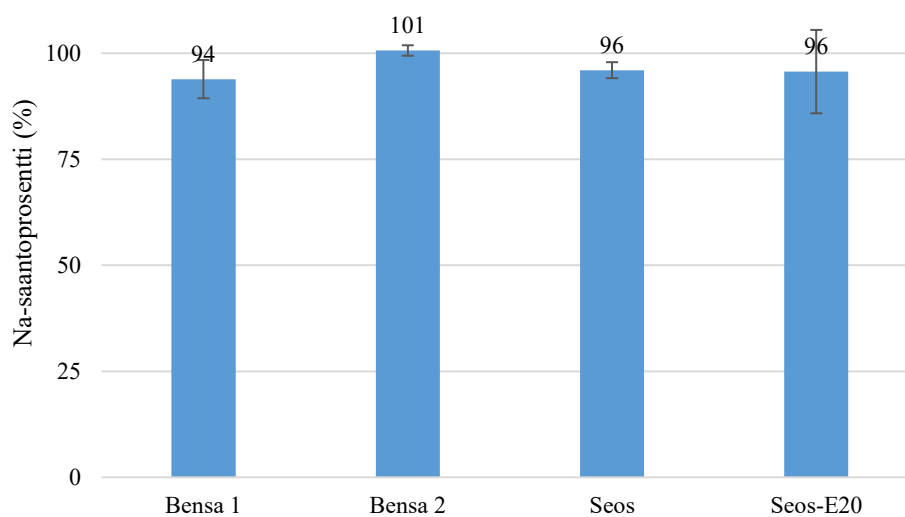
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



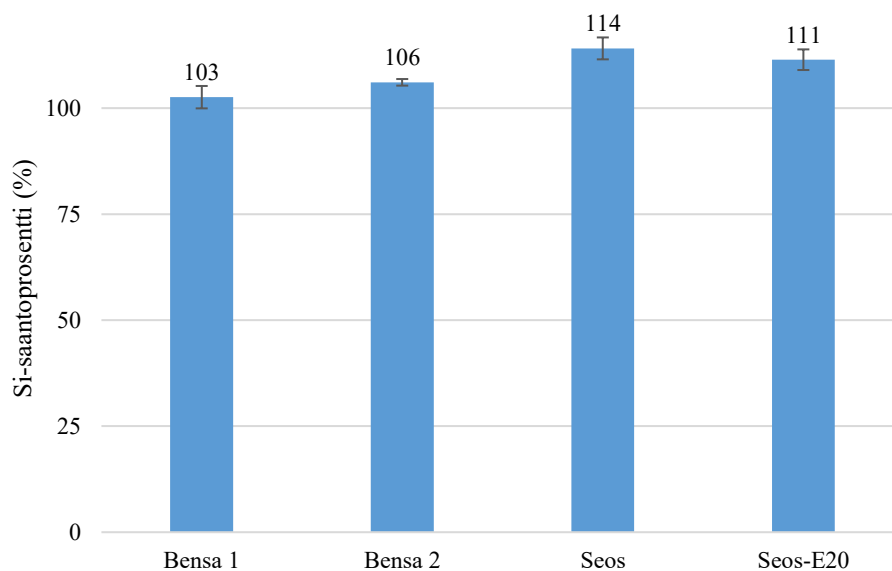
Kuva 12. Piin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



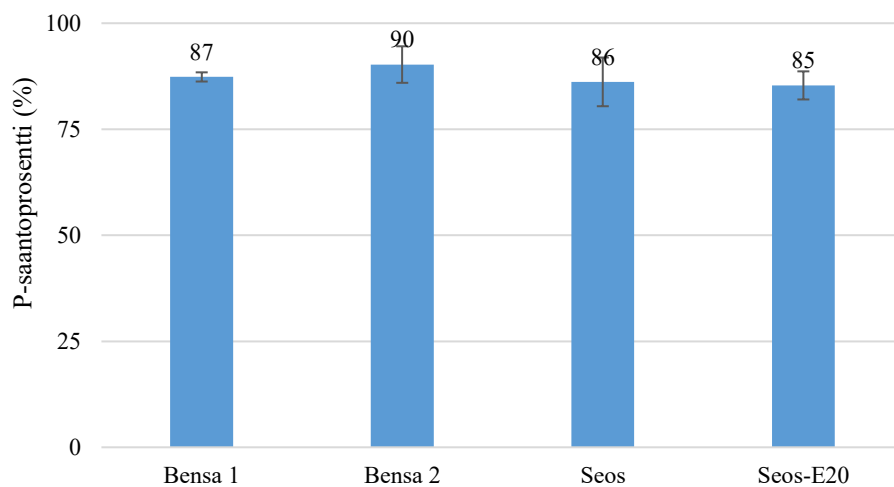
Kuva 13. Fosforin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



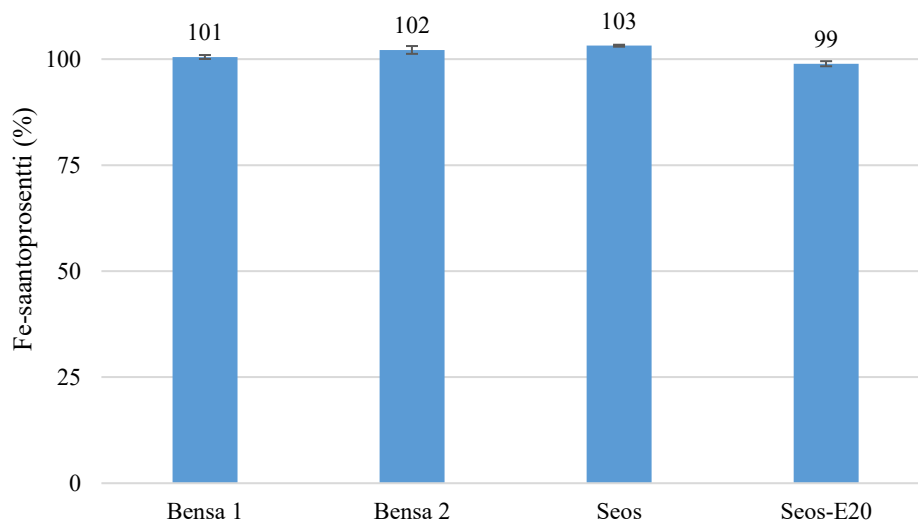
Kuva 14. Natriumin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



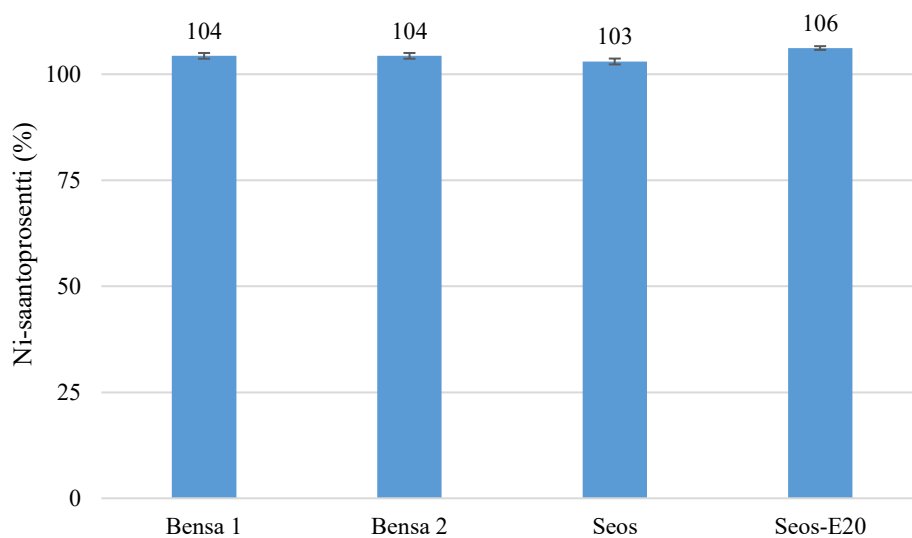
Kuva 15. Piin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



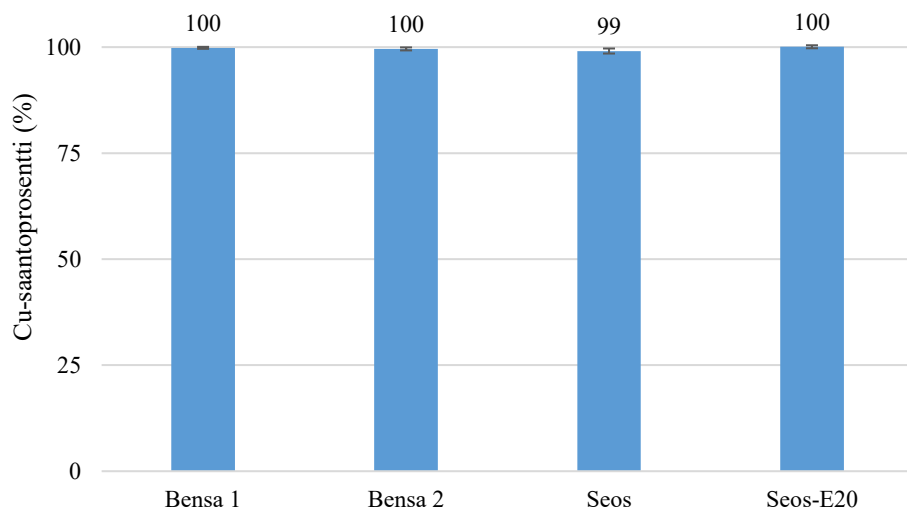
Kuva 16. Fosforin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä. Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



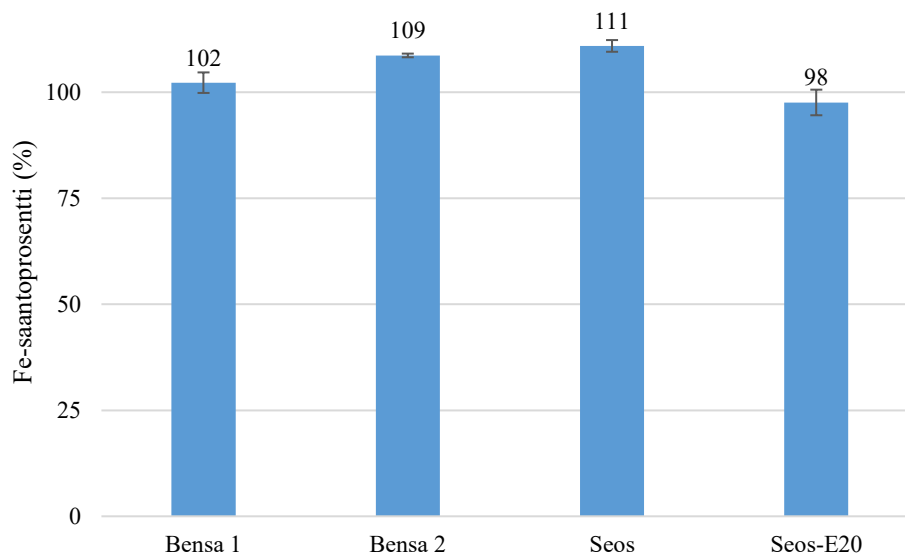
Kuva 17. Raudan saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä. Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



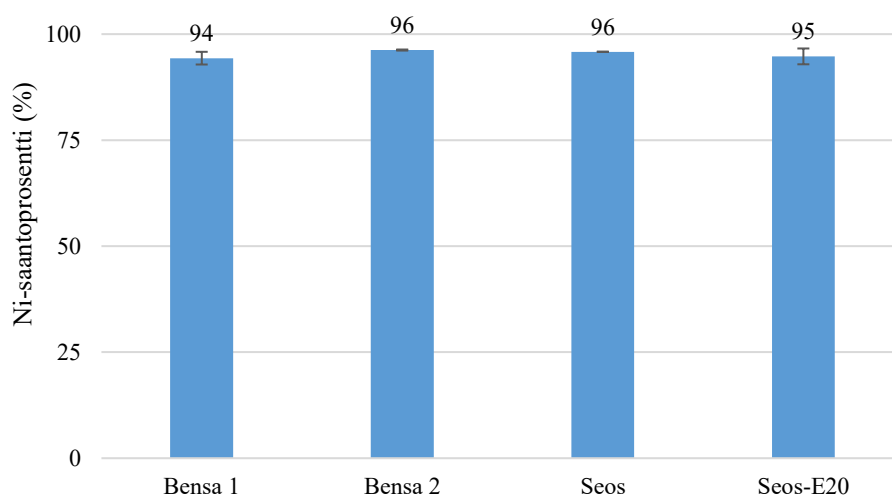
Kuva 18. Nikkelin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



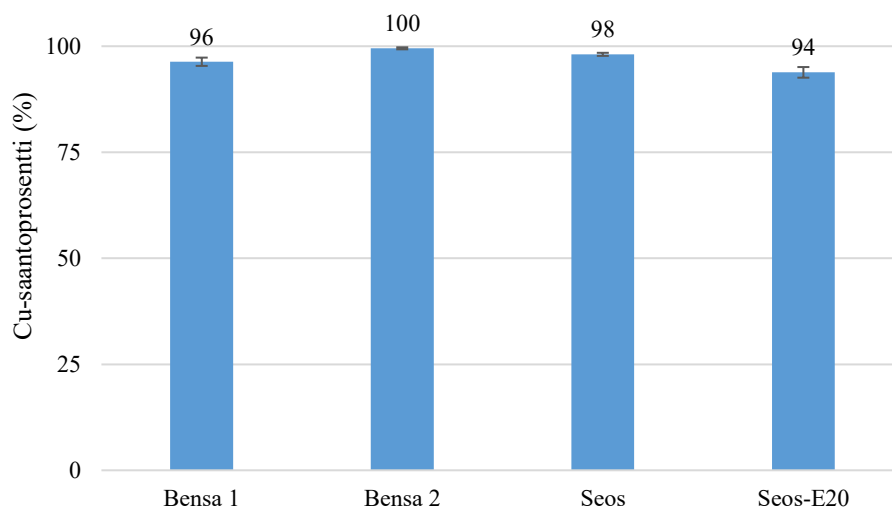
Kuva 19. Kuparin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, NM534-menetelmällä.
Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



Kuva 20. Raudan saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä. Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



Kuva 21. Nikkelin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä. Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.



Kuva 22. Kuparin saantoprosentit spiikatuista bensiininäytteistä, ASTM D8110-menetelmällä. Spiikkaukset tehty pitoisuuksilla 600 µg/kg.

Kuvien 11–22 perusteella kaikki tutkitut analyytit tuottavat vähintään kohtuullisen tarkkoja ja toistettavia tuloksia tehdyissä saantotesteissä. Merkittävimmät poikkeamat ovat nähtävissä menetelmällä ASTM D8110 määritetyillä haastavammilla alkuaineilla Na, Si ja P (kuvat 14–16). Niissä huomion arvoista on etenkin rinnakkaisnäytteiden tulosten keskinäinen eroavaisuus, joka nähdään mittaustulosten suhteellisen keskihajonnan suuruutena.

7.3.3 Tulosten yhteenveto

Tarkimmat testitulokset NM534-menetelmällä saavutettiin, kun bensiininäytettä punnittiin 1,2 grammaa ja perusöljy-ksyleeniseosta (400 g/l) lisättiin 1,6 millilitraa. Puolestaan ASTM D8110-menetelmälle määritetyiksi suositusparametreiksi saatiin: 1,2 grammaa bensiininäytettä ja 2,0 millilitraa perusöljy-PremiSolv-seosta (400 g/l). Molemmilla menetelmillä näytteen lopputilavuus oli 20 ml ja mittapullot täytettiin menetelmänmukaisella liuottimella merkkiin asti huoneenlämpöisinä. Positiivista määritetyissä näytteenkäsittelyarvoissa oli, että ne olivat lähes täysin Nesteen tutkimusanalytiikan ICP-laboratorion bensiininäytteiden rutiinianalyyysien mukaisia. Valitettavasti näytemäärää (g) ei pystytty siis kasvattamaan, menettämättä mittaustarkkuutta ja -toistettavuutta merkittävässä määrin.

Lähtökohtaisesti näytteiden laimennoskertoimen olisi hyvä olla aina mahdollisimman pieni, koska pienempi laimennoskerroin kuvastaa sitä, että laitteelle syötetty näyte on tarkemmin juuri sitä, mitä se näyte todellisuudessa on. On kuitenkin tiedostettava, että laimennoskerroin ei voi olla myöskään liian pieni, koska tällöin laite ei välttämättä pysty edes mittaamaan kyseistä näytettä. Näyte ei esimerkiksi sumutu, koska se on liian paksua. Tai päinvastoin, näyte voi olla liian kevyttä, ja sumuttuessaan plasmaan jopa liiallisesti näyte saattaa saada plasman sammumaan, koska se muodostaa niin merkittävän kemiallisen häiriön plasmaan. Pienellä laimennoskertoimella näytteen sisältämät alkuainepitoisuudet voivat myös olla niin suuria, että ne sotkevat laitteet hyvinkin pahasti. Toki tämä on mahdollista suuremmillakin laimennoskertoimilla, koska näytteen sisältämien analyyttien määrä on aina täysin näytekohtaista. Bensiininäytteillä tämänlaista analyyttien suurta pitoisuutta ja laitteen likaantumista sen suhteen ei kuitenkaan lähtökohtaisesti tarvitse pelätä, sillä hyvälaatuisten bensiininäytteiden ei tulisi sisältää mitään metalleja merkittävässä määrin. Kuitenkin bensiininäytteissä, kuten muissakin niin sanotuissa hiilivetyinäytteissä, nokeentumista laitteeseen tapahtuu erittäin paljon. Esimerkiksi ICP-MS-laitteen kartioita piti näiden bensiininäytemittausten jälkeen lähes päivittäin vaihtaa ja puhdistaa.

7.4 Etanolibensiinitestien johtopäätökset

Etenkin pitkäkestoisissa ajokokonaisuuksissa monesta eri tekijästä voi muodostua merkittäviä virhetekijöitä. Esimerkiksi on huomioitava, kuinka fosforin tapauksessa on saantoprosentti ksyleenipohjassa n. 110 % (kuva 13) ja kerosiinipohjassa hieman alle 90 % (kuva 16). Tämän voisi selittää ainakin se, että ksyleenipohjassa on fosforia päässyt haihtumaan enemmän kalibrointiliuoksista, jolloin fosforin mitatut pitoisuudet näytteissä ovat todellista tilannetta suuremmat. Toisaalta ksyleeni on hieman kevyempää ja huomattavasti helpommin haihtuvaa kuin PremiSolv-kerosiini. On siis mahdollista, että ksyleenipohjaisissa kalibrointiliuoksissa ja näytteissä analyytit konsentroituisivat ksyleenin haihtuessa liuoksista. Työssä hyödynnetty autosampleri, josta näyteliuokset kulkeutuivat ICP-MS -laitteelle, sijaitsi vetokaapissa, jossa oli vahva imu, joten myös tämä varmasti vauhditti helposti haihtuvien komponenttien haihtumista entisestään. Lisäksi mikäli tutkittavan analyytin pitoisuus on pieni, vaikuttavat aivan kaikki pienemmätkin muuttujat sen tuloksiin huomattavasti enemmän kuin suuremmalla pitoisuudella esiintyvän analyytin pitoisuustuloksiin. Eli myös liuottimen haihtuminen niin sanotusti pienellä pitoisuudella esiintyvän analyytin ympäriltä vaikuttaa tämän konsentraatioon merkittävästi.

Hyvin suuri haaste tässä tutkimuksessa oli ilmankosteus, joka nousi hyvinkin korkeisiin lukemiin laboratorioissa. Ilmankosteus nousi kesän lämpimien keliä myötä. Suuri ilmankosteus vaikutti juuri orgaanisen liuotintaustan omaavien näyteliuosten analysointiin, koska niiden sisältämä kosteus jo itsessään aiheuttaa paljon muutoksia muun muassa näytteen sumuttumisessa. Tällöin näyte ei muodosta tasaista aerosolia ja plasma ei havaitse näytettä tasaisena otoksena sen kokonaisuudesta. Näytteen sisältämä kosteus aiheuttaa siis etenkin sumuttumisessa pisarakokojen muutoksia, sillä vesipohjaiset pisarat ovat selvästi erikokoisia kuin orgaanisen liuottimen muodostamat pisarat. Eikä aerosoli muutenkaan ole tasainen, vaan vesipohjaiset pisarat ja orgaanisen liuottimen muodostamat pisarat kulkeutuvat hyvin todennäköisesti eri aikaan plasmaan ja plasma ei pysy halutunlaisena, eli tasaisena. Tasainen näyteaerosoli pitäisi myös plasman tasaisena.

Sisäisten standardien trendien sekä analyttien mittaustulosten pohjalta vaikuttaisi siltä, että etanolilisäysten mukana aiheutuva kosteuden lisääntyminen (veden määrä) näytteessä olisi syynä ISTD-saantokäyrien erikoiseen käyttäytymiseen. Tästä oli viitteitä, kun analysoitiin rutiininäytemäisiä etanolibensiinejä, joiden sisältämä etanoli on huomattavasti epäpuhtaampaa kuin laboratoriolaatuinen etanoli. Epäpuhtaampi etanoli sisältää siis enemmän vettä. Joka tapauksessa on hyvin erikoista, että yttriumin ja skandiumin saantoprosentit lähtivät eri suuntiin etanolilisäyksen myötä. Hypoteesin mukaista oli, että käytös olisi ollut juuri skandiumin tuottaman tuloksen kaltaista, eli etanolilisäys bensiininäytteeseen laskisi ISTD-analyysin saantoprosenttia asteittain. Onkin siis hyvin erikoista, miten yttriumin saantokäyrä nousi tietyn verran, jonka jälkeen se käytännössä pysyi siinä arvossa myös suuremmilla etanolilisäyksillä.

Seuraavaksi voisikin olla varsin kiinnostavaa ja myös kannattavaa tutkia, onko tuon muutoksen takana todella enemmänkin vesi kuin etanoli. Tätä voisi tutkia tekemällä esimerkiksi juuri tämän tutkimuksen kaltaiset testit, mutta lisäämällä tutkimusjoukkoon myös sellaisia bensiininäytteitä, joihin ei lisättäisi etanolia, vaan niihin lisättäisiin tarkasti hyvin pieniä määriä vettä ja tätä lisätyn veden määrää voitaisiin lopulta kasvattaa hieman. Myös nämä lisätestit voitaisiin suorittaa epäpuhtaammalla etanolilla, joka itsessään pitäisi sisällään vettä. Toki siinä vaiheessa voi olla haastavaa tuntea tarkasti näytteen sisältämän veden määrää, ellei ennen ICP-analyysijä suoriteta näytteille kosteusmäärittäksiä.

8 Helposti haihtuvat siloksaaniyhdisteet kokonaispiianalytiikassa

8.1 Taustaa siloksaaneista

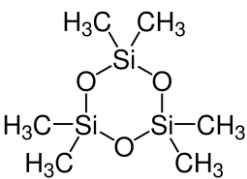
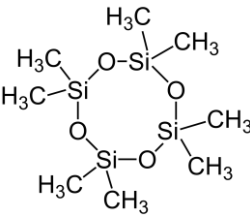
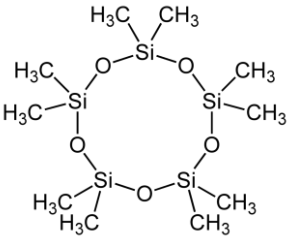
Polttoainetuotteiden jalostuksessa käytetään polydimetyylisiloksaaniyhdisteitä (PDMS) yleisesti tehostamaan prosesseja, kuten esimerkiksi estämään vaahtoutumista tislauksessa, koksauksessa sekä eri krakkausvaiheissa. Kuitenkin lämpökrakkauksessa myös nämä pitkäketjuiset polymeerit pilkkoutuvat erilaisiksi lyhyemmiksi suoraketjuisiksi ja sykliksiksi rakenteiksi. Samalla, kun näillä öljynjalostuksessa käytetyillä PDMS-yhdisteillä on erittäin tärkeä tehtävä tehostamaan eri vaiheita, on pii myös katalyyttimyrkky monissa prosesseissa. Etenkin pienemmät piiyhdisteet pääsevät reagoimaan katalyyttien pintojen kanssa vahingoittaen niitä lyhentäen niiden käyttöikä. ^{37,38}

Nesteellä on aiemminkin tutkittu sykliisiä siloksaaniyhdisteitä muun muassa kahden pro gradu-tutkielman yhteydessä, joiden tekijöinä olivat Alli Koskinen³⁶ ja Sini Ruotsalainen³⁹. Tässä työssä tutkitaan raakamäntyöljynäytteistä (CTO) ja mäntyöljypikinäytteistä (TOP) sykliisiä siloksaaniyhdisteitä, joita muodostuu yleisimmin PDMS-yhdisteiden pilkkoutumisesta. Ennen kesää 2022 Nesteellä analysoitiin rutiinina CTO- ja TOP-näytteet menetelmillä: NM534 ja NM553-C. Tässä työssä tutkitaan näiden kahden menetelmän lisäksi näytteitä myös ICP-OES-laitteistolle suunnitellulla ksyleenipohjaisella menetelmällä: ASTM D5185M. Menetelmäkoodissa olevalla modifikaatiolla (M) tarkoitetaan tässä tapauksessa sitä, ettei tutkitut näytteet ole täysin suoraan tälle kansainvälisen standardin mukaiselle menetelmälle suunniteltuja näytetaustoja. Kuitenkin menetelmää voidaan käyttää soveltuvin osin muillekin öljytuotteille, jotka ovat ksyleeniin liukenevia. Menetelmä ASTM D5185 on alun perin validoitu ja suunniteltu voiteluaineiden sekä perusöljyjen analytiikkaa varten.

8.2 Siloksaaniyhdistestien suoritus

Haihtuvien siloksaaniyhdisteiden testit suoritettiin kolmella eri menetelmällä: NM534, ASTM D5185M sekä NM553-C. Itse tutkittavia näytteitä oli neljä kappaletta, kaksi raakamäntyöljynäytettä (CTO) ja kaksi mäntyöljypikinäytettä (TOP). Tämä työ aloitettiin tutkimalla kaupallisia siloksaaniyhdisteitä, joista ensiksi valmistettiin ksyleenipohjaiset kantaliuokset. Kutakin D3-, D4- ja D5-siloksaania valmistettiin yksi 50 ml:n mittapullollinen pitoisuudella 500 mg/l. Kaupallisia siloksaaniyhdisteitä säilytettiin jääkaapissa (+5 °C) ja jokaisen olomuoto oli hieman erilainen, jonka vuoksi niistä tehdyt kantaliuokset piti valmistaa hieman eri tavoin. D3 pystyttiin punnitsemaan suoraan mittapulloon spaattelin avulla. D4 vaati ensiksi lämmitystä vesihautessa, jonka jälkeen se pystyttiin punnitsemaan mittapulloon pipetin avulla. D5 puolestaan pystyttiin suoraan pipetoida ja punnita mittapulloon. Taulukossa 8 on esitetty muutamia tietoja liittyen tässä työssä käytettyihin sykliisiin D3-, D4- ja D5-siloksaaneihin. Kuvassa 23 on esitetty havainnollistavasti näiden kolmen eri kaupallisen siloksaanin olomuotojen erot +5 °C lämpöisinä.

Taulukko 8. Työssä tutkittujen syklisten siloksaanien ominaisuuksia

Nimi	Heksametyyli-sykladotrisiloksaani	Oktametyyli-sykladotetrasiloksaani	Dekametyyli-sykladopentasiloksaani
Lyhenne	D3	D4	D5
Kemiallinen kaava	$C_6H_{18}O_3Si_3$	$C_8H_{24}O_4Si_4$	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$
Rakennekaava			
Olomuoto +5 °C:ssa (jääkaappi)	Kiinteä (kiteinen)	Kiinteä	Nestemäinen
Höyrinpaine ⁴⁰	470,6 Pa (25 °C:ssa)	133,3 Pa (21,7 °C:ssa)	26,7 Pa (25 °C:ssa)



Kuva 23. Työssä käytettyjä kaupallisia siloksaaneja, vasemmalta oikealle: D3, D4 ja D5.

Myös valmistettuja kantaliuoksia säilytettiin jääkaapissa ja lasiset mittapullot suljettiin aina teflonkorkkien lisäksi parafilmillä tiiviisti. Seuraavaksi D3-, D4- ja D5-siloksaaneja lisättiin tunnettu määrä suoraan liuottimeen kullakin kolmella eri menetelmällä. Kullakin siloksaanikantaliuoksella valmistettiin kaksi rinnakkaisnäytettä kullekin eri menetelmälle. Eli siloksaaneja lisättiin kahteen erilliseen ksyleenipohjaiseen näytestarjaan sekä yhteen näytestarjaan, jossa liuottimena toimi typpihappo. Näin pystyttiin tutkimaan puhtaasti syklisten siloksaanien ominaisuuksia eri liuottimissa ja eri menetelmillä niin sanottuina spiikattuina nollanäytteinä. Silokaanispiikattujen nollanäytteiden parametrejä on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Silokaanispiikattujen nollanäytteiden Si-pitoisuudet ja kantaliuosten pipetoidut tilavuudet eri menetelmille sekä nollanäytteiden lopputilavuudet

Menetelmä	NM534	ASTM D5185M	NM553-C
Nollanäytteiden Si-pitoisuudet siloksaanispiikkausten jälkeen	0,8 mg/kg	1,6 mg/kg	0,75 mg/kg
Siloksaanikantaliuosten (500 mg/kg) pipetointi-tilavuudet kuhunkin nollanäytteeseen	32 µl	64 µl	21 µl
Nollanäytteiden lopputilavuus	20 ml	20 ml	14 ml

Seuraavaksi suoritettiin analyysit testattavana oleville näytteille täysin menetelmien mukaisesti. Tässä vaiheessa näytteitä lämmitettiin uunissa +60 °C:ssa 30–90 minuuttia. Tavoitteena oli saada näytteet juokseviksi ja suhteellisen homogeeniseksi, mutta mahdollisimman hellävaraisin keinoin. Näiden menetelmien mukaisten testien tulosten perusteella tunnettiin näytteiden sisältämät piipiitoisuudet paremmin ja pystyttiin suunnittelemaan itse näytteiden siloksaanispiikkaustestit. Käsiteltäessä CTO- ja TOP-näytteitä ksyleenipohjaisilla menetelmillä, tuli näytteiden mittapulloja ravistaa hyvin voimakkaasti ja pitkään, jotta näytteet todella liukenivat ksyleeniin täysin.

Siloksaanispiikkaustesteissä CTO- ja TOP-näytteisiin lisättiin tunnetut määrät aiemmin valmistettuja siloksaaniliuoksia. Kullekin menetelmälle tehtiin kaksi rinnakkaisnäytettä yhtä siloksaanispiikkausta kohden, eli esimerkiksi menetelmällä NM534 analysoitiin kahdeksan erillistä D3-spiikkattua näytettä. Kokonaisuudessaan kullakin menetelmällä analysoitiin siis 24 erillistä siloksaanispiikkattua näytettä. Näistä siloksaanispiikkaustesteistä määritettiin Si-saantoprosentteja suhteessa aiemmin analysoituihin alkuperäisten näytteiden Si-pitoisuuksiin. CTO 1-, CTO 2- ja TOP 1-näytteille tehtiin siloksaanispiikkaukset Si-pitoisuudella 30 mg/kg, mutta TOP 2-näytteelle siloksaanispiikkaus tehtiin Si-pitoisuudella 300 mg/kg.

Liitteessä 6 on esitetty sekä laskennalliset että todelliset punnitukset siloksaanikantaliuosten valmistuksiin. Näiden lisäksi liitteessä näkyy myös laskennalliset pipetointilavuudet optimaalisilla siloksaanikantaliuosten Si-konsentraatioilla niin nollanäytespiikkauksiin kuin itse tutkimusnäytespiikkauksiinkin jokaisella kolmella eri menetelmällä. Todelliset pipetointilavuudet kaikille spiikkattaville näytteille laskettiin todellisen punnitustuloksen massan kautta.

Tarkkojen pipetointitulavuuksien laskeminen siloksaanispiikkauksiin tuli aloittaa laskemalla kaupallisista siloksaaniyhdisteistä niiden sisältämän piin moolimassaprosenttinen osuus. Tarkat arvot näkyvät liitteessä 6 (kaikilla noin 37,9 M-%). Kertomalla piin tarkalla massaprosenttisella osuudella siloksaaniyhdisteen todellinen punnittu massa kantaliuoksen valmistuksessa, saatiin piin todellinen tarkka massa kussakin kantaliuoksessa laskettua. Tämän tiedon avulla pystyttiin laskemaan jokaisen siloksaanikantaliuoksen tarkka piin pitoisuus kaavalla (7)

$$c_a = \frac{m_{\text{liuennut a}}}{m_{\text{liuotin}} + m_{\text{liuennut yhdiste}}}, \quad (7)$$

jossa c_a on määritettävän alkuaineen pitoisuus, $m_{\text{liuennut a}}$ on määrittävänä olevan alkuaineen kokonaismassa sitä sisältävässä yhdistenäytteessä, m_{liuotin} on liuottimen massa tietyllä tilavuudella ja $m_{\text{liuennut yhdiste}}$ on liuotetun yhdistenäytteen kokonaismassa.

Kyseiseen kaavaan tarvittiin vielä tieto liuottimen, eli tässä tapauksessa ksyleenin, massasta tietyllä tilavuudella, joka oli tässä tapauksessa 50 ml eli kantaliuoksen lopputilavuus. Tämä massa laskettiin kaavalla (8)

$$m = \rho \cdot V, \quad (8)$$

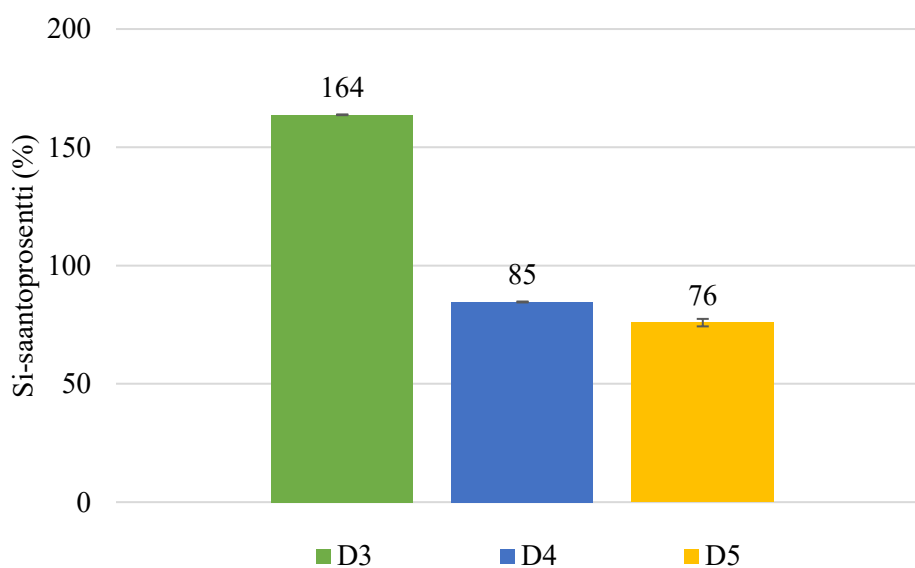
jossa m on liuottimen massa tietyllä tilavuudella, ρ on liuottimen tiheys ja V on tilavuus. Viimeiseksi pystyttiin laskemaan tarkat pipetoitavat tilavuudet kullekin spiikkattavalle näytteelle kaavoilla (1) ja (2).

Kokeiden loppuksi suoritettiin vielä lisätestit, joissa alkuperäisiä näytteitä lämmitettiin +80 °C:ssa neljän tunnin ajan. Näihin testeihin ei liittynyt minkäänlaisia spiikkauksia. Tarkoituksena oli vain tutkia, kuinka merkittäviä eroja pidempikestoisella ja hieman voimakkaammalla lämmityksellä kyseisiin näytteisiin ja niiden Si-pitoisuuksiin on.

8.3 Siloksaaniyhdistetestien tulokset

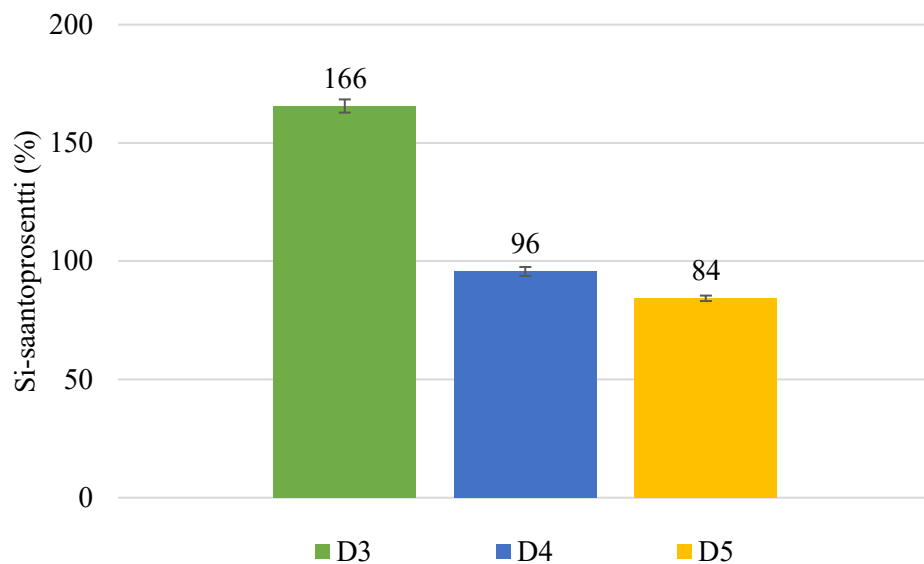
8.3.1 Spiikatut nollanäytteet

Kuvassa 24 on esitetty Si-saantoprosentteja eri siloksaaniensaapaustuista nollanäytteistä menetelmällä NM534, kuvassa 25 menetelmällä ASTM D5185M ja kuvassa 26 menetelmällä NM553-C. Ksyleenipohjaisilla menetelmillä saatiin hyvin samantyyllisiä tuloksia keskenään: D3:n saantoprosentit olivat huomattavasti korkeammat kuin D4:n ja D5:n. Samalla kaikkien tulosten suhteelliset keskihajonnat pysyivät hyvin pieninä, eli voisi sanoa saatujen tulosten olevan hyvin tarkkoja sekä toistettavia. Selkeästi erilaisia tuloksia tuotti NM553-C-menetelmä, jolla kaikki saantoprosenttien tulokset olivat melko lähellä 100 prosenttia, mutta suhteelliset keskihajonnat olivat huomattavasti suuremmat kuin kahdella muulla menetelmällä. Eli NM553-C-menetelmän tulokset eivät olleet tarkkoja, eikä niiden toistettavuus ole hyvää.

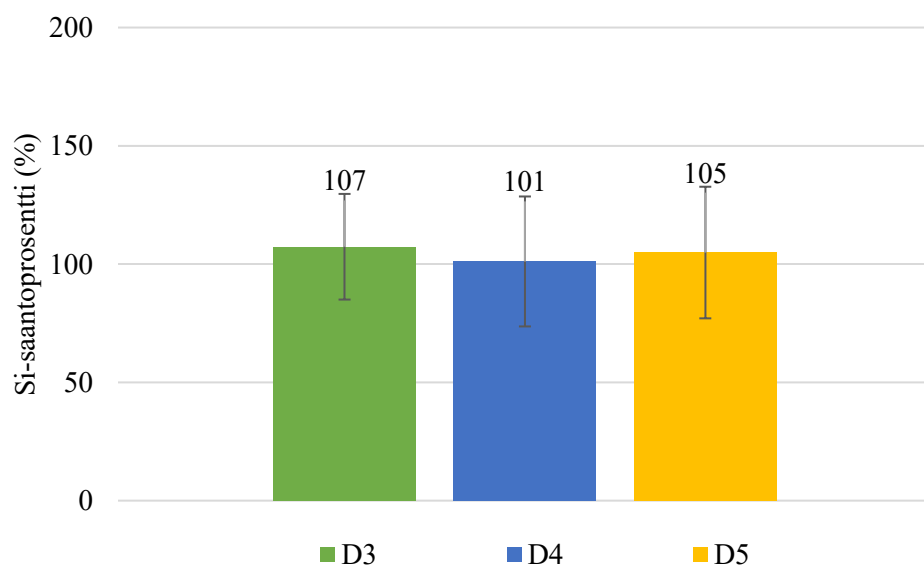


Kuva 24. Saantoprosentit siloksaaniSpiikatuille nollanäytteille menetelmällä NM534.

Si-piikkaukset tehty pitoisuudella 0,8 mg/kg.



Kuva 25. Saantoprosentit siloksaanispiikatuille nollanäytteille menetelmällä ASTM D5185M.
Si-spiikkaukset tehty pitoisuudella 1,6 mg/kg.

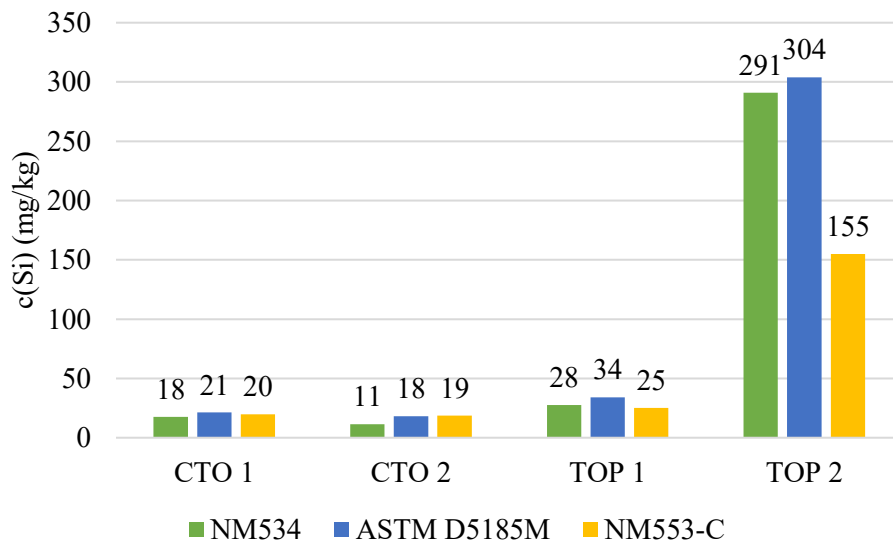


Kuva 26. Saantoprosentit siloksaanispiikatuille nollanäytteille menetelmällä NM553.
Si-spiikkaukset tehty pitoisuudella 0,75 mg/kg.

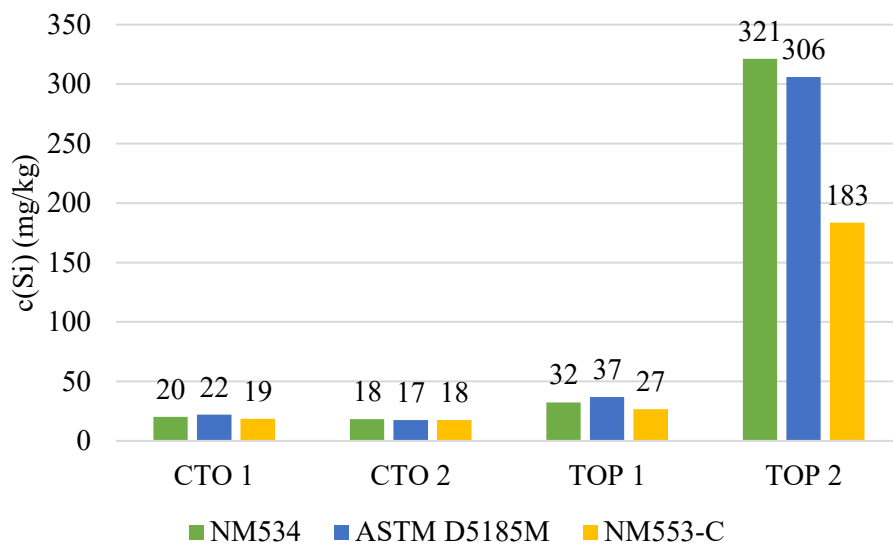
8.3.2 Spiikkaamattomat näytteet

Kuvassa 27 on esitetty alkuperäisten CTO 1-, CTO 2-, TOP 1- ja TOP 2-näytteiden Si-pitoisuudet (mg/kg) kolmella eri menetelmällä määritettynä. Tästä kuvasta nähdään, että kolmessa näytteessä piin osuus oli huomattavasti pienempää kuin yhdessä. Kuvasta voidaan havaita myös se, että piin pitoisuuden kasvaessa, menetelmän NM553-C tuottama Si-pitoisuuden tulos on huomattavasti pienempää kuin kahden muun menetelmän tuottama tulos ja samalla täten myös todellista Si-pitoisuutta pienempää.

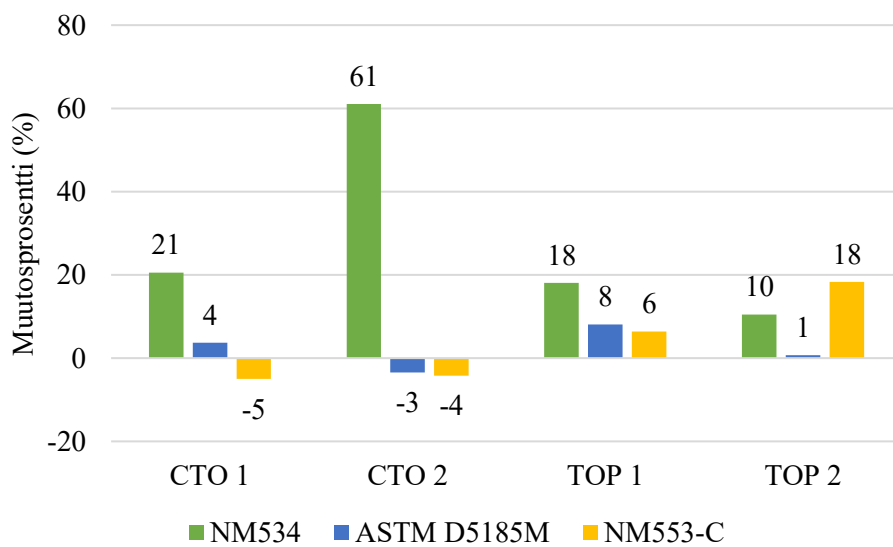
Pidemmän ja voimakkaamman esilämmityksen läpikäyneiden näytteiden Si-pitoisuudet on esitetty kuvassa 28. Eroavaisuuksia Si-pitoisuuksissa on havaittavissa etenkin raskaampien TOP-näytteiden kohdalla, joissa Si-pitoisuudet ovat tasaisesti kasvaneet suhteessa hellävaraisempaan esilämmitykseen. Näiden kahden erillisen esilämmityksen tuottamien Si-pitoisuuksien muutosprosentit on esitetty kuvassa 29. On huomioitavaa, että hyvin todennäköisesti näissä eroavaisuuksia lyhyemmän ja pidemmän esilämmityksen kohdalla on kyseessä täysin satunnainen virhe, joka muodostuu näytteiden punnitusvaiheessa. Tässä punnitusvaiheessa näyteastioita sekoitetaan ravistamalla, jonka jälkeen näytteet punnitaan pipetoimalla. Pipetoidessa tutkittavan kaltaisia CTO- ja TOP-näytteitä, on hyvin haastavaa saada täysin tasaista otosta näytteestä kokonaisuudessaan, koska tutkittavat näytteet ovat suhteellisen komplekseja ja raskaita sekä ne saattavat sisältää jonkin verran kiintoainesta.



Kuva 27. Si-pitoisuudet (mg/kg) alkuperäisissä näytteissä.



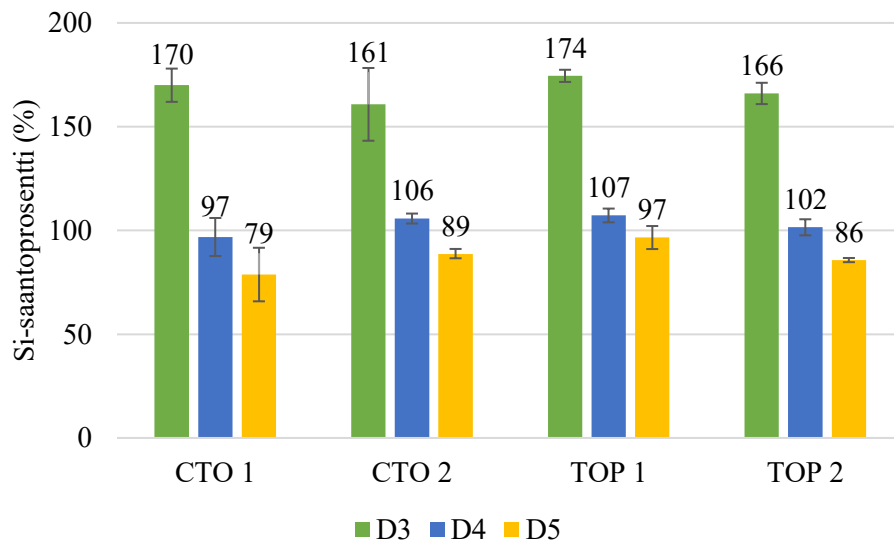
Kuva 28. Si-pitoisuudet (mg/kg) alkuperäisissä näytteissä pidemmällä esilämmityksellä.



Kuva 29. Muutosprosentit (%) Si-pitoisuuksissa, vertailussa lyhyempi (kuva 24) ja pidempi esilämmitys (kuva 25).

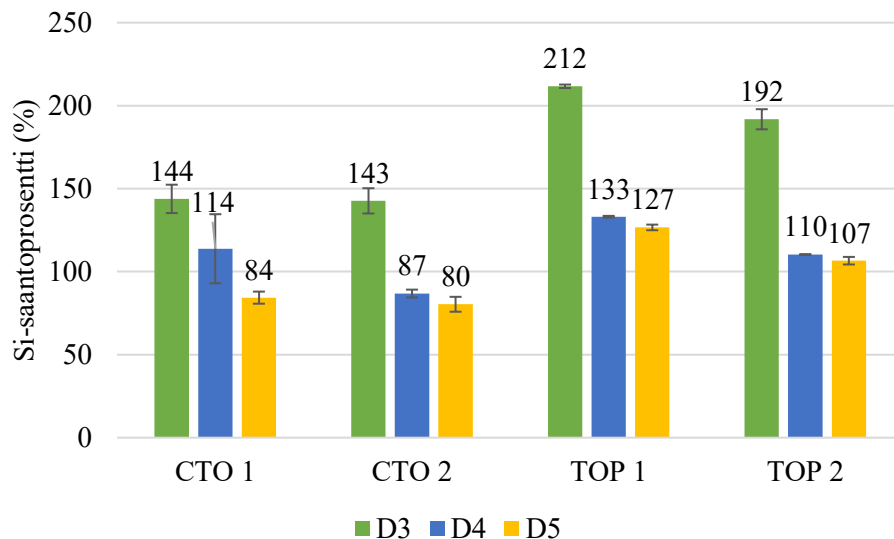
8.3.3 Spiikatut näytteet

Kuvissa 30–32 on esitetty Si-saantoprosentit D3-, D4- ja D5-siloksaaneilla spiikatuissa näytteissä menetelmillä NM534, ASTM D5185M ja NM553-C, kyseisessä järjestyksessä. Kuvissa 33–36 on esitetty nämä samat tiedot, mutta hieman toisella tapaa, koska niissä kuvaajat on jaettu erikseen siten, että kukin kuvaaja on kohdistettu yhtä näytettä kohden. Näistä kuvaajista voidaan nähdä yhteisinä tekijöinä muun muassa, että D3:lla spiikatut näytteet tuottivat aina suurimmat Si-pitoisuudet, sekä menetelmällä NM553-C saadut piin tulokset olivat järjestelmällisesti pienempiä kuin muilla menetelmillä.

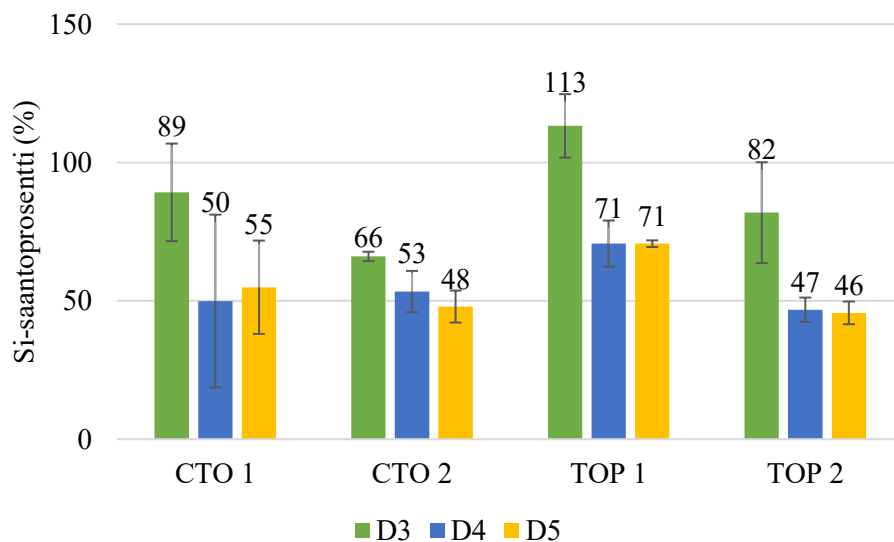


Kuva 30. Si-saantoprosentit spiikatuissa näytteissä menetelmällä NM534.

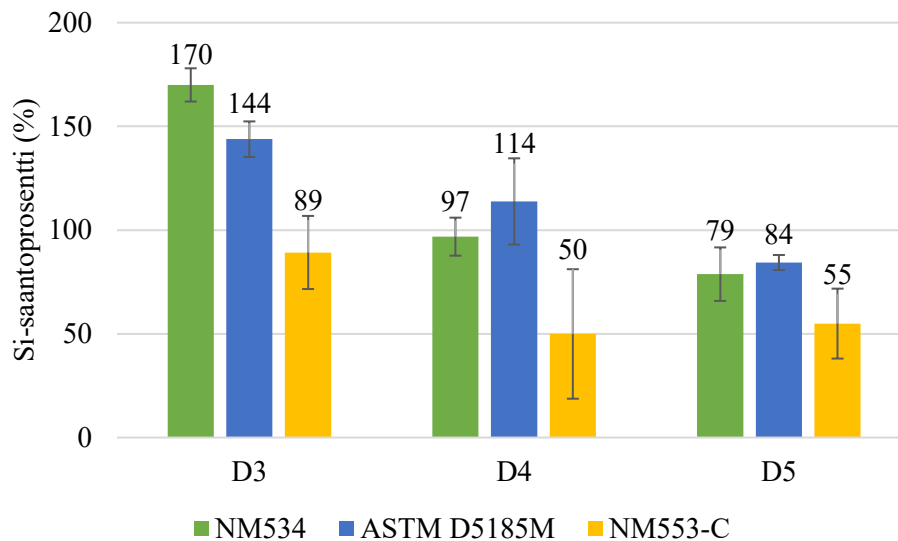
Si-spiikkaukset pitoisuudella 30 mg/kg, paitsi näytteellä TOP 2 pitoisuudella 300 mg/kg.



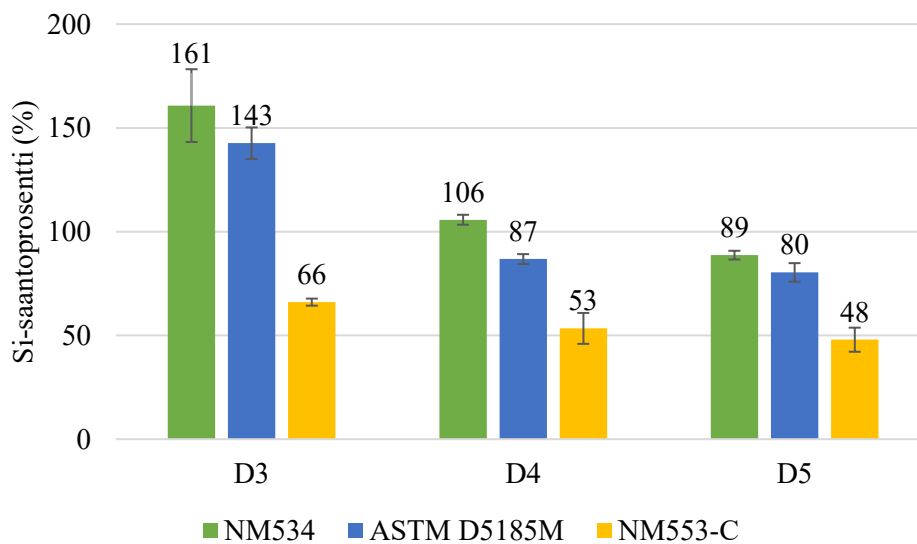
Kuva 31. Si-saantoprosentit spiikatuissa näytteissä menetelmällä ASTM D5185M. Si-spiikkaukset pitoisuudella 30 mg/kg, paitsi näytteellä TOP 2 pitoisuudella 300 mg/kg.



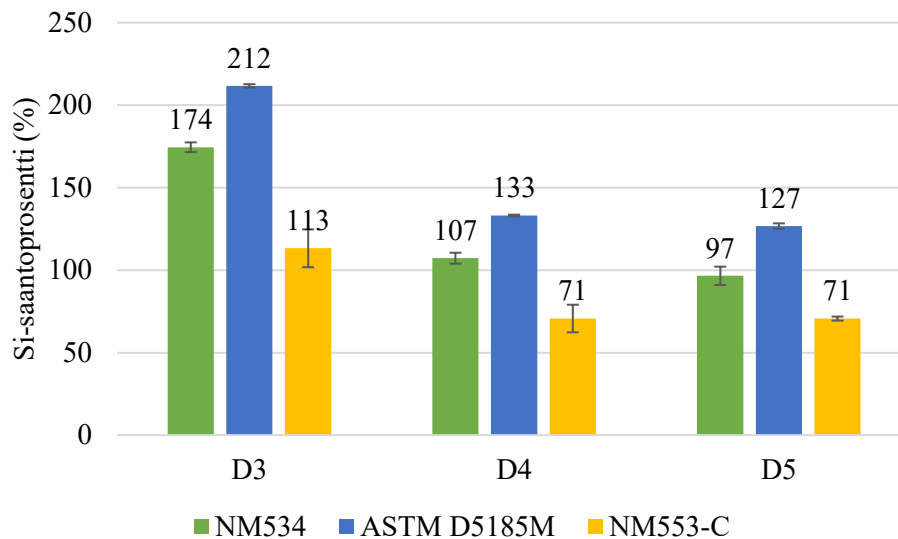
Kuva 32. Si-saantoprosentit spiikatuissa näytteissä menetelmällä NM553. Si-spiikkaukset pitoisuudella 30 mg/kg, paitsi näytteellä TOP 2 pitoisuudella 300 mg/kg.



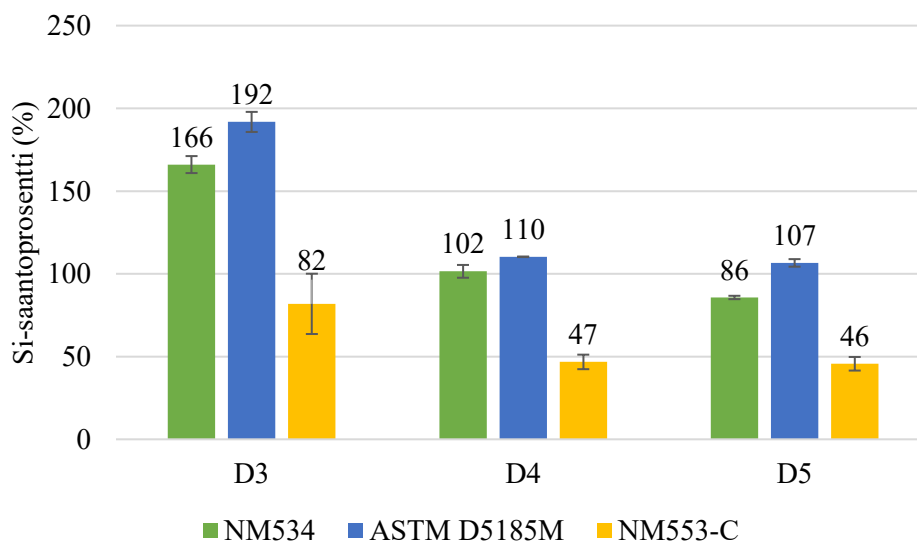
Kuva 33. Si-saantoprosentit spiikatussa CTO 1-näytteessä, vertailtuna eri menetelmillä.
Si-spiikkaus pitoisuudella 30 mg/kg.



Kuva 34. Si-saantoprosentit spiikatussa CTO 2-näytteessä, vertailtuna eri menetelmillä.
Si-spiikkaus pitoisuudella 30 mg/kg.



Kuva 35. Si-saantoprosentit spiikatussa TOP 1-näytteessä, vertailtuna eri menetelmillä.
Si-spiikkaus pitoisuudella 30 mg/kg.



Kuva 36. Si-saantoprosentit spiikatussa TOP 2-näytteessä, vertailtuna eri menetelmillä.
Si-spiikkaus pitoisuudella 300 mg/kg.

8.4 Siloksaaniyhdisteiden johtopäätökset

Testeissä saadut tulokset noudattivat aiemmin Nesteellä määritettyjä trendejä³⁹, joiden mukaan D3-siloksaanin saantoprosentit ovat aina huomattavasti yli 100 %. Puolestaan D4- ja D5-siloksaaneilla saantoprosentit spaikkaustesteissä olivat huomattavasti lähempänä ideaalia 100 prosentin arvoa. D3-siloksaanin tuottamat huomattavasti suuremmat Si-pitoisuudet johtuvat siitä, että kyseinen syklinen siloksaani ehtii osittain höyrystyä näyteensyötön aikana kulkeutuessaan plasmaan. Tämä johtaa siihen, että plasmaan ajautuu haluttujen aerosolipisaroiden lisäksi piitä myös osana kaasumaisia molekyyliä, joka puolestaan aiheuttaa laitteella sen, että piitä havaitaan todellista tilannetta enemmän, koska laitteen toiminta perustuu sille, että plasmaan suihkutetaan näyteliuksesta pisarat tasaisena aerosolina.

Käytetyistä menetelmistä kaksi (NM534 sekä ASTM D5185) oli selvästi toimivampia haihtuvien piiyhdisteiden analytiikkaan. Tosin myös kyseisillä menetelmillä on vielä paljon kehittämisen varaa. Näille kahdelle menetelmälle yhteistä oli se, että niissä näytteiden esikäsittely koostui ainoastaan näytteen hallitusta ja hellävaraisesta lämmityksestä sekä liuottamisesta ksyleeniin. Huonoin menetelmä haihtuvia piiyhdisteitä sisältävien näytteiden piianalytiikkaan oli NM553-C, jossa käytetään näytteen esikäsittelyyn mikroaltohajotusta (UltraWave-laitteisto). Hajotuksen aikana suuri osa helposti haihtuvista piiyhdisteistä haihtui näytteistä ja täten kyseisellä menetelmällä saadut piin pitoisuusarvot olivat aina pienempiä kuin muilla menetelmillä. Liuottaminen on menetelmänä huomattavasti hellävaraisempi kuin mikroaltohajotus. On kuitenkin huomioitava, että mikroaltohajotusta voidaan soveltaa myös helposti haihtuvien yhdisteiden analytiikkaan, mutta silloin tulee tarkasti valita käytettävä mikroaltohajotusohjelma. Tässä työssä käytetyssä UltraWave-mikroaltohajotuslaitteistossa on juuri kaasujen poistolle suunniteltu rakenne, jossa jokaisen hajotuksen lopuksi hajotuskammion höyryt imetään tehokkaasti poistoputkiin. Nesteellä on aiemmin todettu³⁹, että suljetulla mikroaltohajotuslaitteistolla, jossa jokaiselle näytteelle on omat täysin suljetut putket, voitaisiin hajottaa erilaisia siloksaanipitoisia näytteitä tehokkaammin ja samalla säilyttäen niiden piikomponentit näytteissä.

Matriisihäiriöitä eivät tutkitut näytteet itsessään luoneet erityisesti. Tulee kuitenkin ottaa huomioon, että näissä testeissä punnitut näytemäärät olivat hyvin pieniä, joten näytteen luomaa matriisihäiriötä ei välttämättä edes havaita. Oletettavaa on, että näytteiden punnitusmäärän kasvaessa myös matriisihäiriöiden suuruus kasvaa. Esimerkiksi Nesteellä aiemmin suoritetuissa pyrolysoitujen muovien siloksaanikokeissa oli havaittavissa merkittävämpää matriisihäiriötä.³⁹

9. Matriisivalidoinnit

9.1 Työn tarkoitus ja taustaa

Tässä työssä matriisivalidointeja tehdään muutamille eri näytetaustoille, mutta vain yhdelle tietylle menetelmälle. Tämä kyseinen menetelmä on Nesteen oma NM553-menetelmä ja vielä tarkemmin määriteltynä NM553-C, jossa lisämääritelmä ”C” kuvaa niin sanotusti muita näytteitä, kuten pyrolyysinäytteitä sekä mäntyöljypikinäytteitä. Näiden matriisivalidointien tarkoituksena on laajentaa NM553-menetelmän jo laajaa näytesopivuuskantaa uusille näytematriiseille määrittäen kyseisten analyysien tarkkuutta ja toistettavuutta optimoiduilla näytteiden punnitusmäärillä sekä muilla näytteenkäsittelyllisillä parametreilla. Toistettavuudella tarkoitetaan mittaustulosten yhtäpitävyyttä, kun sama henkilö mittaa samoissa olosuhteissa samasta näytteestä samassa laboratoriossa.

Matriisivalidoinneille olennaista toistettavuutta lasketaan tässä työssä kaavan (9) avulla

$$r = st\sqrt{2}, \quad (9)$$

jossa s on keskihajonta ja t on erikseen määritetty t -arvo, luotettavuustasolla 95 %, joka on kemiallisessa analyysissä yleisesti käytössä oleva tarkkuus. Niin sanottu t -arvo on riippuvainen rinnakkaismittausten määrästä ja tämä korrelaatio on esitetty taulukossa 10. $\sqrt{2}$ -arvo puolestaan määräytyy ISO 5725-standardista, jossa kyseinen kerroin on määrätty tilanteisiin, joissa verrataan keskenään kahta yksittäistä tulosta. Tässä työssä nuo kaksi yksittäistä tulosta tarkoittavat aina kunkin analyytin tuloksia alkuperäisestä ja spiikatusta näytteestä.

Taulukko 10. Luotettavuustasolla 95 % käytettävät t -arvot suhteessa rinnakkaismittausten lukumäärään n

n	t
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,36
8	2,31
9	2,26
10	2,23

Toistettavuutta voidaan mitata myös toistettavuusprosenttina, joka usein onkin kuvaavampi lukuarvo verratessa useampia eri näytteitä ja analyyttejä keskenään. Toistettavuuden tulosarvoissa pienempi lukuarvo tarkoittaa parempaa toistettavuutta ja sama pätee myös toistettavuusprosentteihin. Yleisesti näytteillä toistettavuusprosentin arvot alle 20 %:n ovat sallitun vaihtelun välillä ja QC-näytteillä tämä rajan luova toistettavuusprosenttiarvo on 10 %. Toistettavuusprosentit ($r\%$) lasketaan kaavan (10) mukaisesti

$$r\% = \frac{r}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (10)$$

jossa r on toistettavuus ja \bar{x} on rinnakkaismittausten keskiarvo.

Kuten tässä pro gradu -tutkielmassa on jo todettu, menetelmä NM553 on ICP-MS/MS -laitteistolle suunnattu menetelmä, jossa näytteiden esikäsittely suoritetaan mikroaaltohajotuslaitteistolla, käyttäen liuottimena yleensä typpihappoa. NM553:lle on määritetty eri kirjainkoodeilla muutamia lisämääritelmiä, jotka kertovat näytetaustasta. Selkeitä näytteenkäsittelyllisiä poikkeuksia ovat NM553-A sekä NM553-E, joista ensimmäinen koskee vesinäytteitä ja jälkimmäinen bensiininäytteitä sekä muita helposti haihtuvia kevyitä näytteitä, kuten etanolinäytteitä. Vesinäytteet eivät välttämättä tarvitse minkäänlaista näytteen esikäsittelyä paitsi laimennosta laimeaan typpihappoon. Bensiininäytteet puolestaan tarvitsevat esikäsittelyyn yhden lisävaiheen. Niistä tulee haihduttaa typpihaihduttimen avulla haihtuvat osat pois ennen mikroaaltohajotusta. NM553 on kokonaisuudessaan hyvin aktiivisessa rutiinikäytössä Nesteellä ja se soveltuu etenkin näytteille, joita ei voida analysoida suoralla laimennuksella ICP-MS -laitteistolla ja joiden alkuainepitoisuus jää alle määritysrajojen ICP-OES -laitteistolla. NM553-menetelmällä määritetään siis hyvin alhaisia pitoisuuksia ($\mu\text{g}/\text{kg}$) monista eri näytteistä.

9.2 Matriisivalidointitestien suoritus

Matriisivalidoinneissa tutkittavia erilaisia näytetaustoja oli neljä kappaletta. Näitä uusia validoitavia näytematriiseja olivat: pyrolyysiöljy, kaasuöljy, pohjanäyte ja raskas polttoöljy. Tutkittavia näytteitä oli yhteensä viisi kappaletta, joista kaksi kappaletta oli pyrolyysiöljynäytteitä ja muita näytetaustoja oli jokaista yksi kappale. Pyrolyysiöljynäytteet vaativat kaksinkertaisen hajotusprosessin mikroaaltohajotuslaitteistolla sekä erillisen 10-kertaisen laimennoksen ennen syöttöä ICP-MS/MS -laitteistolle, koska sen sisältämät analyyttipitoisuudet tiedettiin olevan suuria. Etenkin toisen pyrolyysiöljynäytteen pii- ja alumiinipitoisuudet olivat hyvin suuria.

Näytteistä oli kohtalaisesti tietoa jo etukäteen, vaikka suoritettiin matriisivalidointeja, eli muilla menetelmillä nämä kyseiset tutkittavat näytetaustat olivat vähintään kohtalaisen tuttuja. Nämä esitiedot auttoivat myös säästämään aikaa optimoitaessa muun muassa näytteiden punnitusmääriä. Lopulta jokainen hyväksi todettu punnitusmäärä löydettiin joko ensimmäisellä tai toisella testikierroksella. Työssä käytetyt näytteiden punnitusmäärät, lopputilavuudet, lopulliset laimennoskerroimet ja muut näytekohtaiset lisätiedot validoiduille näytematriiseille on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Matriisivalidointinäytteiden näytteenkäsittelytietoja

Näytematriisi	Punnittava massa (g)	Lopullinen tilavuus (ml)	Tupla-hajotus	Lisälaimennoskerroin	Lopullinen laimennoskerroin	Rinnakkaisnäytteiden määrä
Pyrolyysiöljy (A ja B)	0,15	14	Kyllä	10*	933,33	A: 8 B: 7
Kaasuöljy	0,1	14	Ei	-	140	8
Pohja	0,1	14	Ei	-	140	8
Raskas polttoöljy	0,1	14	Ei	-	140	7

*ICP-MS/MS -laitteelle syötettävä pyrolyysiöljynäyte piti laimentaa vielä 1/10-suhteessa valmiista näytteestä.

Ensiksi alkuperäiset näytteet punnittiin teflonputkiin, joihin seuraavaksi lisättiin ultrapuhdasta vettä sekä väkevää typpihappoa. Nämä putket asetettiin telineelle, joka siirrettiin mikroaaltouunin hajotuskammioon. Telineelle mahtui yhteensä 15 putkea, josta syystä osa matriisivalidoinneista suoritettiin kahdeksalla rinnakkaisnäytteellä ja osa seitsemällä (taulukko 11). Tämä toimintatyyli oli välttämätöntä ajankäytöllisistä syistä. Kun alkuperäisten näytteiden sisältämät pitoisuudet oli analysoitu, voitiin suunnitella seuraavat testit, jotka olivat spiikattujen näytteiden analyysit.

Liitteen 2 taulukossa L2 on esitetty matriisivalidointitestien spiikkauksiin käytetyt kaupalliset multistandardit ja analyyttiliuokset. Eri analyytit spiikattiin erilaisin pitoisuuksin ja nämä pitoisuudet olivat täysin näytekohtaisia. Kuten olettaa saattoi, osa alkuaineista esiintyi hyvin suurina pitoisuuksina, kun taas toiset olivat huomattavasti pienempinä pitoisuuksina eri näytteissä. Tavoitteena oli, että kutakin analyyttiä lisättäisiin suhteessa alkuperäisnäytteen sisältämään pitoisuuteen vähintään 50-prosenttisenä lisäyksenä, eli kunkin analyytin pitoisuus spiikatussa näytteessä olisi vähintään 1,5-kertainen suhteessa alkuperäiseen. Koska käytössä oli myös kaupallisia multistandardeja, joidenkin alkuaineiden kohdalla tehtiin kompromisseja ja spiikatut pitoisuudet olivat huomattavasti suurempia kuin puolitoistakertaisia suhteessa alkuperäisnäytteen pitoisuuteen.

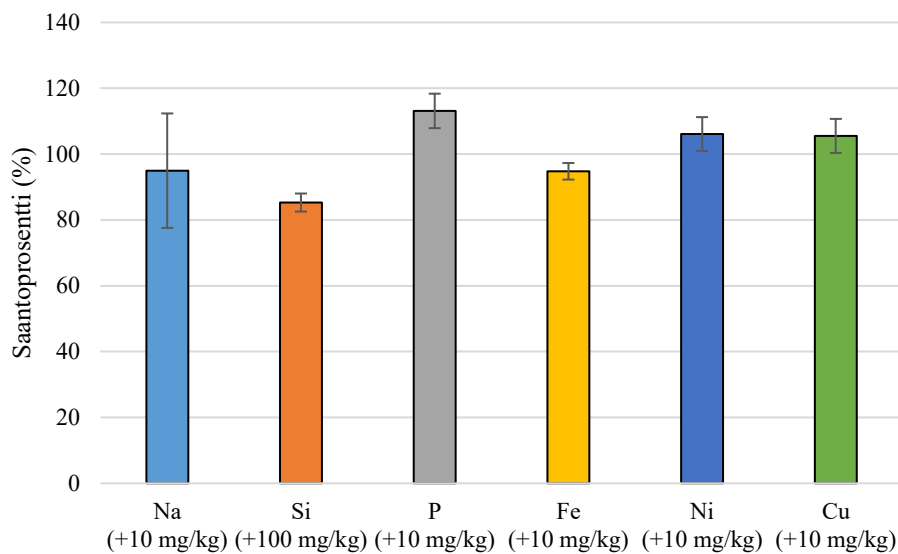
Spiikattujen näytteiden valmistusprosessi oli täysin samanlainen kuin alkuperäistenkin näytteiden, mutta veden ja typpihapon lisäksi teflonputkiin lisättiin myös tietty määrä spiikkausliuoksia, jotta saatiin lisättyä kutakin analyyttiä haluttu pitoisuus. Esimerkiksi näytteen Pyrolyysiöljy_A kaikkiin spiikkausvaiheen rinnakkaisnäyteteflonputkiin lisättiin QK14-multistandardia (100 mg/kg) 15 µl, jotta kyseisen multistandardin sisältämiä analyyttejä: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, P, Sn, V ja Zn saatiin spiikattua pitoisuudella 50 mg/kg. Spiikkauslaskuihin käytettiin jo aiemmin mainittuja, ja myös kaikissa muissa työosioissa käytettyjä, kaavoja (1) ja (2). Keskiarvot, keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat sekä saantoprosentit rinnakkaismittauksille laskettiin kaavojen (3–6) avulla. Toistettavuudet ja toistettavuusprosentit laskettiin kaavojen (9) ja (10) mukaisesti.

9.3 Matriisivalidointien tulokset

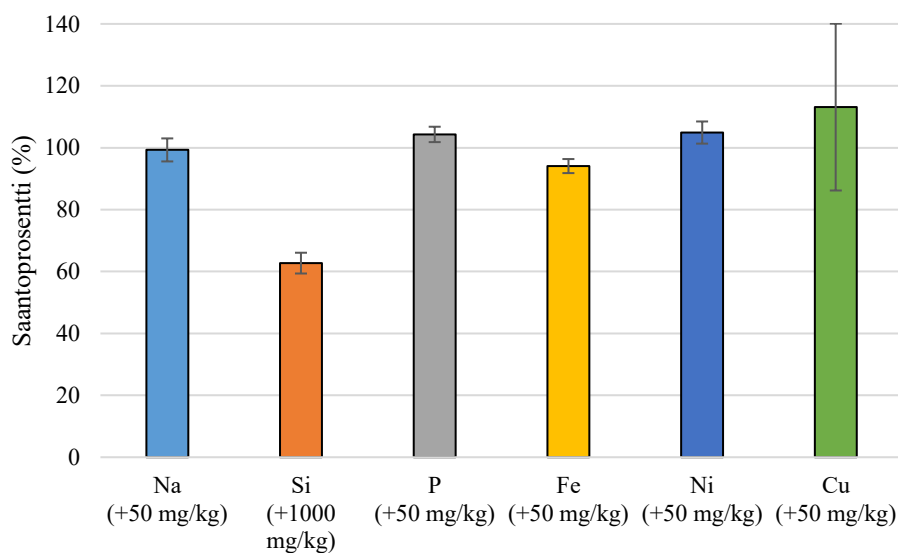
9.3.1 Pyrolyysiöljy

Kuvassa 37 on graafisesti esitetty määritettyjä saantoprosentteja saantokokeista muutamilla esimerkkianalyyteillä näytteestä Pyrolyysiöljy_A. Kuvan pylväsdiagrammeissa olevat virhearvot on esitetty suhteellisina keskihajontoina (RSD%). Eri analyyttejä spiikattiin tietyillä pitoisuuksilla ja nuo pitoisuudet olivat näissä mittauksissa: 0,5, 2, 10, 70 tai 100 mg/kg. Vastaavat saantoprosentit näytteelle Pyrolyysiöljy_B on esitetty kuvassa 38. Pyrolyysiöljy_B-näytteen saantokokeissa käytettiin eri analyyteillä spiikkauspitoisuuksina: 0,5, 5, 20, 50, 450 tai 1000 mg/kg.

Liitteeseen 7 on kirjattu alkuperäisnäytteestä Pyrolyysiöljy_A mitattujen rinnakkaisnäytteiden keskiarvolliset analyyttipitoisuudet, pitoisuusmittausten keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, toistettavuus sekä toistettavuusprosentti. Puolestaan liitteessä 8 on esitetty spiikattujen Pyrolyysiöljy_A-rinnakkaisnäytteiden tuottamat keskiarvolliset analyyttipitoisuudet, lisätty analyyttipitoisuus, laskettu saantoprosentti, pitoisuusmittausten keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat, toistettavuudet sekä toistettavuusprosentit. Vastaavat alkuperäisnäytteiden sekä spiikattujen näytteiden tiedot näytteelle Pyrolyysiöljy_B on esitetty liitteissä 9 ja 10, mainitussa järjestyksessä.



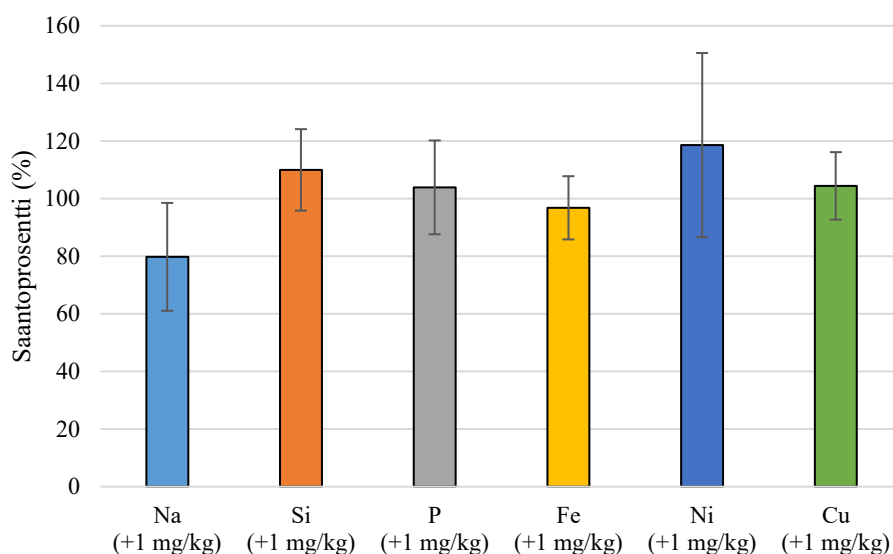
Kuva 37. Pyrolyysiöljy_A-näytteen saantokokeiden saantoprosentit ja mittausten suhteelliset keskihajonnat esitettynä muutamilla esimerkkianalyyteileillä (Na, Si, P, Fe, Ni ja Cu).



Kuva 38. Pyrolyysiöljy_B-näytteen saantokokeiden saantoprosentit ja mittausten suhteelliset keskihajonnat esitettynä muutamilla esimerkkianalyyteileillä (Na, Si, P, Fe, Ni ja Cu).

9.3.2 Kaasuöljy

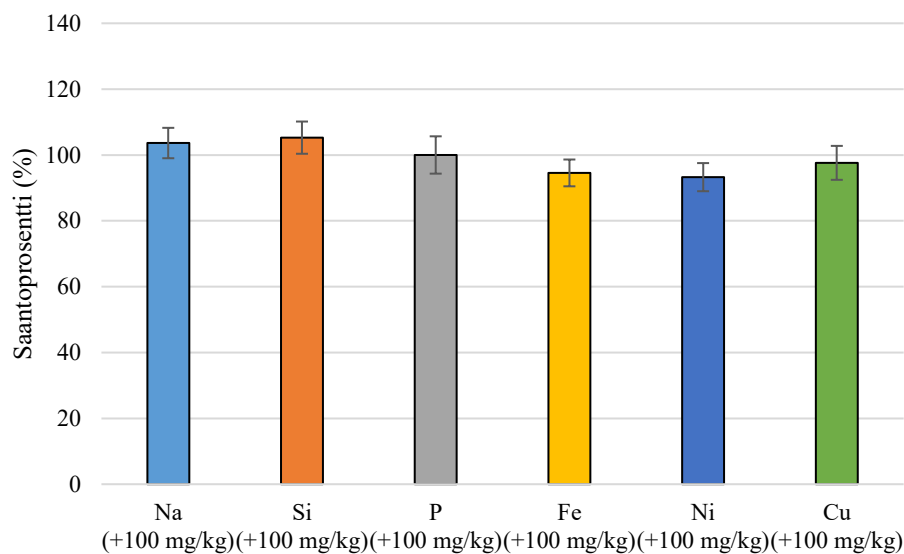
Kaasuöljynäytteen saantokokeissa käytettiin kaikilla analyyteillä pitoisuutta 1 mg/kg. Kuvassa 39 on esitetty valituilla esimerkkiainekkeilla Kaasuöljynäytteen rinnakkaisnäytteistä saatuja keskiarvollisia saantoprosentteja sekä niiden suhteellisia keskihajontoja. Tarkemmat numeraaliset tiedot alkuperäisnäytteen rinnakkaistuloksista löytyvät liitteestä 11 ja spiikattujen rinnakkaisnäytteiden tuloksista liitteestä 12.



Kuva 39. Kaasuöljynäytteen saantokokeiden saantoprosentit ja mittausten suhteelliset keskihajonnat esitettynä muutamilla esimerkkiainekkeilla (Na, Si, P, Fe, Ni ja Cu).

9.3.3 Pohja

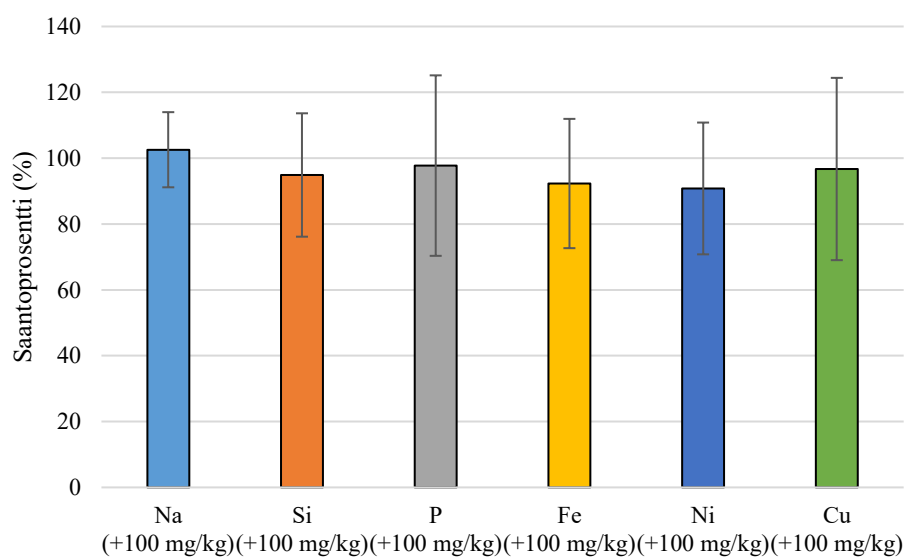
Saantoprosentit ja niiden suhteelliset keskihajonnat Pohjanäytteen rinnakkaistuloksien keskiarvoista on esitetty kuvassa 40. Näissä saantokokeissa spiikkauspitoisuuksina analyteilla oli joko 10 tai 100 mg/kg, riippuen analyytin määritetystä pitoisuudesta alkuperäisnäytteessä. Tarkemmin määritetyt arvot alkuperäisnäytteen arvoille on esitetty liitteessä 13. Puolestaan spiikkattujen rinnakkaisnäytteiden tarkemmat määritetyt ja lasketut arvot löytyvät liitteestä 14.



Kuva 40. Pohjanäytteen saantokokeiden saantoprosentit ja mittausten suhteelliset keskihajonnat esitettynä muutamilla esimerkkianalyteilla (Na, Si, P, Fe, Ni ja Cu).

9.3.4 Raskas polttoöljy

Kuvassa 41 on esitetty Raskas polttoöljynäytteen saantoprosentit ja suhteelliset keskihajonnat saantokokeista muutamilla esimerkkianalyyteillä. Kyseisissä saantokokeissa käytettyinä spiikkauspitoisuuksina eri analyyteille oli joko 10 tai 100 mg/kg. Tarkat numeraaliset arvot kyseisen näytteen rinnakkaismittauksista tehdyistä analyyseistä on esitetty liitteessä 15. Raskas polttoöljynäytteelle tehdyistä spiikkausrinnakkaismittauksista määritetyt numeraaliset arvot on esitetty liitteessä 16.



Kuva 41. Raskas polttoöljynäytteen saantokokeiden saantoprosentit ja mittausten suhteelliset keskihajonnat esitettynä muutamilla esimerkkianalyyteillä (Na, Si, P, Fe, Ni ja Cu).

9.4 Matriisivalidointien johtopäätökset

Matriisivalidointien analysoinnit onnistuivat kokonaisuudessaan hyvin. Näytteet saatiin happohajotettua mikroaaltouunihajotuksen avulla ja kaikista näytteistä pystyttiin määrittämään analyyttipitoisuudet. Myös sisäisten standardien saannot olivat vähintään kohtuullisia jokaisessa ajosarjassa. Saaduista tuloksista voidaan havaita eri näytetaustojen muodostamia erivahvuisia matriisihäiriöitä.

Helpommat näytetaustat tuottivat erittäin pieniä toistettavuusarvoja lähes jokaisella analytyillä. Haastavammat näytetaustat eivät puolestaan tuottaneet analyyseissä hyväksyttäviä toistettavuusarvoja. Saaduista tuloksista voidaan nähdä, kuinka paljon matriisihäiriötä ICP-MS-analytiikassa luo heterogeeninen näyte, joka pitää sisällään melko paljon liuennutta kiintoainesta. Myös nämä heterogeenisen näytteen esikäsittelylliset vaikeudet voidaan havaita saaduista tuloksista. Esikäsittelyvaiheessa oli käytännössä mahdotonta saada punnittua edes kaksi samantyylistä rinnakkaisnäytettä haastavammista näytematriiseista, koska ne olivat niin paksuja, eikä niiden sekoittaminen astiassaan ollut edes aina mahdollista.

Näissä matriisivalidoinneissa olisi ollut tulostenkäsittelyvaiheessa kannattavaa käyttää joko Dixonin Q-testiä tai Grubbs'in testiä määrittämään mahdollisia ulkopuolisia arvoja (engl. *Outliers*). Näiden avulla olisi voitu saada ainakin muutamissa tapauksissa tuloksista erittäin paljon tarkempia ja toistettavampia. Tämä vaihe päätettiin kuitenkin ajankäytöllisistä syistä jättää pois, jotta aikaa säästyi mahdollisimman paljon konkreettisiin koesuorituksiin.

Vaikka tämän tutkielman kokeissa ei saatu hyväksyttäviä toistettavuusarvoja raskaammille näytetaustoille, kannattaa silti tulevaisuudessa jatkaa myös näiden matriisien validointia menetelmälle NM553-C. Niiden matriisivalidoinneissa olisi kannattavaa keskittyä vielä enemmän näytteen esikäsittelyvaiheisiin, joissa muodostuu lähestulkoon aina suurimmat virhelähteet analyyseihin. Näytteen lämmitys- ja punnitusvaiheet olivat todennäköisesti merkittävimmät virhelähteet näissä mittauksissa.

Laboratoriossa, etenkin raskaampien näytteiden, analysointia voisi tehostaa sillä, että näytteet olisivat ensisijaisesti pienemmissä astioissa, joissa näytteet lämpenisivät sekä tasoittuisivat uunissa nopeammin ja tasaisemmin. Tämä toisi myös yleistä tehokkuutta laboratoriotyöskentelyyn säästämällä tilaa. Toisaalta tällä ratkaisulla haasteeksi saattaisi muodostua jo hyvin alkuvaiheen primääriset näytteenotot, joiden merkitys mittaustarkkuuteen olisi aivan valtava. On myös paljon näytteitä, joita ei pystytä ottamaan talteen homogeenisinä seoksina ja samalla pienellä tilavuudella.

10 Yhteenveto

Tämän tutkielman kokeellisessa osiossa saatiin kehitettyä useita ICP-menetelmiä (NM534, ASTM D8110, ASTM D5185M ja NM553-C), joilla määritetään polttoainetuotteiden raaka-aineiden, esikäsitteilytuotteiden ja lopputuotteiden alkuainepitoisuuksia. Ensimmäisessä osiossa tutkittiin etanolibensiininäytteitä ja niiden sisältämän etanolin tilavuusosuuden vaikutuksia ICP-MS -analyysihin. Näissä etanolibensiinitesteissä saatiin sekä hypoteesin mukaisia että jopa yllättäviä tuloksia sisäisen standardin käytöksen suhteen. Myös uusia tutkimuskysymyksiä pohdittiin. Esimerkiksi sitä, onko etanolibensiininäytteiden ominaispiirteet etanolin vai veden aiheuttamaa.

Toisessa osiossa määritettiin helposti haihtuvien piiyhdisteiden analytiikkaa. Käsitelyssä oli muutamia syklisiä siloksaaniyhdisteitä, joita tutkittiin raakamäntyöljy- sekä mäntyöljypiki näytteistä (CTO ja TOP). Saadut tulokset olivat aiempien tutkimuksien kaltaisia, mutta ennen kaikkea erittäin merkittäviä. Tässä osiossa saatujen tulosten perusteella Nesteen analyysivalintoja muutettiin suuntaan, jossa CTO- ja TOP-näytteistä analysoidaan niiden sisältämä pii ICP-OES-menetelmällä, ASTM D5185M, ja muut analyytit ICP-MS/MS -menetelmällä, NM553-C.

Kolmannessa osiossa suoritettiin matriisivalidoitteja uusille näytetaustoille jo käytössä olevalla ja validoidulla ICP-MS/MS -menetelmällä (NM553-C). Validoitavia näytematriiseja oli pyrolyysiöljy, kaasuöljy, pohja sekä raskas polttoöljy.

Öljytuotteiden ICP-analytiikkaan liittyy hyvin monia häiriöitä. Etenkin matriisihäiriöt voivat olla merkittäviä, kun tutkittavat näytteet voivat olla keskenään hyvin erilaisia ja täten näytesarja muodostaa erittäin monimuotoisen kokonaisuuden. On myös konkreettisesti kokeellisen osuuden päätteeksi todettava, että happotaustaisten vesipohjaisten näyteliuosten ajaminen onnistuu lähtökohtaisesti paljon paremmin kuin orgaanisen taustan omaavien näyteliuosten. Tämä johtuu siitä, että ICP-laitteet ovat ensisijaisesti valmistettu happotaustaisten vesipohjaisten näytteiden analytiikkaa varten.

Orgaaniset liuottimet tuovat näytteisiin paljon uusia matriisi- ja spektraalihäiriöitä, mutta tietyissä tilanteissa nämä orgaaniset liuottimet ovat näytetaustana jopa parempia. Mikäli orgaanisella liuottimella näytetaustana saadaan riittävän tarkkoja tuloksia, voi niitä pitää jopa parempana vaihtoehtona kuin perinteisiä happotaustaisia näytteitä. Liuottamalla näyte suoraan orgaaniseen liuottimeen ja siirtämällä se näyteajoon, voidaan aikaa säästää erittäin paljon.

Kirjallisuusluettelo

1. Greenfield, S.; Jones, I. L. ja Berry, C. T., High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources, *Analyst*, **1964**, *89*, 713.
2. Meyer, G. A., ICP: still the panacea for trace metals analysis?, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1345A-1354A.
3. Lajunen, L. H. J. ja Perämäki, P., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2. painos, The Royal Society of Chemistry, Oulu, Suomi, 2007.
4. Liu, S.; Han, Z.; Kong, X.; Zhang, J.; Lv, Z. ja Yuan, G., Organic matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a tutorial review, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2022**, *57*, 461–489.
5. Thomas, R., *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, 3. painos, CRC Press, Boca Raton, FL, Yhdysvallat, 2013.
6. Hou, X.; Amais, R. S.; Jones, B. T. ja Donati, G. L., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Teoksessa: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, 2021, ss. 1–29.
7. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 9. painos, New York, NY, Yhdysvallat, 2015.
8. Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 2. painos, Wiley, Weinheim, Saksa, 2021.
9. Boss, C. B. ja Fredeen, K. J., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3. painos, PerkinElmer Corporation, 2004.
10. ICP-OES Systems and Technologies,
<https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html>.
11. Ammann, A. A., Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool, *J. Mass Spectrom.*, **2007**, *42*, 419–427.

12. Taylor, H. E., *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques*, 1. painos, Academic Press, San Diego, CA, Yhdysvallat, 2000.
13. Meermann, B. ja Sperling, M., Hyphenated techniques as tools for speciation analysis of metal-based pharmaceuticals: developments and applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, *403*, 1501–1522.
14. Kahen, K.; Strubinger, A.; Chirinos, J. R. ja Montaser, A., Direct injection high efficiency nebulizer-inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of petroleum samples, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2003**, *58*, 397–413.
15. Crowe, S. A.; Fryer, B. J.; Samson, I. M. ja Gagnon, J. E., Precise isotope ratio determination of common Pb using quadrupole LA-ICP-MS with optimized laser sampling conditions and a robust mixed-gas plasma, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, *18*, 1331.
16. Becker, J. S. ja Tenzler, D., Studies of LA-ICP-MS on quartz glasses at different wavelengths of a Nd:YAG laser, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2001**, *370*, 637–640.
17. Günther, D. ja Hattendorf, B., Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2005**, *24*, 255–265.
18. Trejos, T.; Montero, S. ja Almirall, J. R., Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, *376*, 1255–1264.
19. Hattendorf, B.; Latkoczy, C. ja Günther, D., Peer Reviewed: Laser Ablation-ICPMS, *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 341 A-347 A.
20. Orellana, F. A.; Gálvez, C. G.; Roldán, M. T. ja García-Ruiz, C., Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2013**, *42*, 1–34.
21. Welna, M. ja Szymczycha-Madeja, A., Effect of sample preparation procedure for the determination of As, Sb and Se in fruit juices by HG-ICP-OES, *Food Chem.*, **2014**, *159*, 414–419.
22. Baika, L. M.; Santos, E. J. Dos; Herrmann, A. B. ja Grassi, M. T., Simultaneous determination of As, Hg, Sb, and Se in mineral fertilizers using ultrasonic extraction and CVG-ICP OES, *Anal. Methods*, **2016**, *8*, 8362–8367.

23. Chen, X., *Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry*, Iowa State University, Digital Repository, Ames, 1995.
24. Liu, S. ja Beauchemin, D., Effect of methanol and sodium dodecylsulfate on radial profiles of ion abundance in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2006**, *61*, 319–325.
25. Wu, M. ja Hieftje, G. M., The effect of easily ionized elements on analyte emission efficiency in inductively coupled plasma spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **1994**, *49*, 149–161.
26. Morishige, Y. ja Kimura, A., Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, *SEI Tech. Rev.*, **2008**, *66*, 106–111.
27. Skoog, D. A.; Holler, F. J. ja Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, 7. painos, Cengage Learning, Boston, MA, Yhdysvallat, 2017.
28. Wilschefski, S. ja Baxter, M., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects, *Clin. Biochem. Rev.*, **2019**, *40*, 115–133.
29. Multicomponent Spectral Fitting, Technical note: 006081D_01, PerkinElmer, Inc., 2009.
30. Bandura, D. R.; Baranov, V. I. ja Tanner, S. D., Reaction chemistry and collisional processes in multipole devices for resolving isobaric interferences in ICP–MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2001**, *370*, 454–470.
31. Koppenaar, D. W.; Eiden, G. C. ja Barinaga, C. J., Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications The opinions expressed in the following article are entirely those of the authors and do not necessarily represent the views of the Royal Society of Chemistry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2004**, *19*, 561.
32. Olesik, J. W. ja Jones, D. R., Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, *21*, 141–159.
33. Tanner, S. D.; Baranov, V. I. ja Bandura, D. R., Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2002**, *57*, 1361–1452.
34. de Souza, J. R.; Duyck, C. B.; Fonseca, T. C. O. ja Saint’Pierre, T. D., Multielemental

- determination in oil matrices diluted in xylene by ICP-MS with a dynamic reaction cell employing methane as reaction gas for solving specific interferences, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, *27*, 1280.
35. Sánchez, R.; Chainet, F.; Souchon, V.; Carbonneaux, S.; Lienemann, C.-P. ja Todolí, J.-L., Silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled to ICP-MS/MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2020**, *35*, 2387–2394.
 36. Koskinen, A., *Uusiutuvat raaka-aineet nestemäisissä polttoaineissa ja niiden analytiikka*, pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, 2021.
 37. Chainet, F.; Meur, L. Le; Lienemann, C.-P.; Ponthus, J.; Courtiade, M. ja Donard, O. F. X., Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 – Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry, *Fuel*, **2013**, *111*, 519–527.
 38. Chainet, F.; Lienemann, C.-P.; Ponthus, J.; Pécheyran, C.; Castro, J.; Tessier, E. ja Donard, O. F. X., Towards silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a dynamic reaction cell, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **2014**, *97*, 49–56.
 39. Ruotsalainen, S., *Determination of trace metals from fossil and renewable refinery feedstocks and end products*, pro gradu -tutkielma, Helsingin yliopisto, kemian laitos, 2022.
 40. Danish Ministry of the Environment, Siloxanes (D3, D4, D5, D6, HMDS): Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for ambient air – Environmental Project No. 1531, The Danish Environmental Protection Agency, Kööpenhamina, Tanska, 2014.

Liitteet

Liite 1. Kokeissa käytetyt laitteet ja tämän tutkielman eri työvaiheet, joissa niitä on käytetty

Liite 2. Työssä käytetyt reagenssit, niiden valmistajat, pitoisuudet ja käyttövaiheet (2 sivua)

Liite 3. Kalibrointi- ja QC-liuosten valmistusohjeet (NM534 ja ASTM D8110) (2 sivua)

Liite 4. Kalibrointi- ja QC-liuosten valmistusohjeet (ASTM D5185)

Liite 5. Kalibrointi- ja QC-liuosten valmistusohjeet (NM553) (2 sivua)

Liite 6. Ote Excel-taulukosta, jossa laajasti tietoa siloksaanitutkimusten laskennallisista näytevalmisteluista

Liite 7. Alkuperäisen Pyrolyysiöljy_A-näytteen numeerista dataa

Liite 8. Spiikatun Pyrolyysiöljy_A-näytteen numeerista dataa

Liite 9. Alkuperäisen Pyrolyysiöljy_B-näytteen numeerista dataa

Liite 10. Spiikatun Pyrolyysiöljy_B-näytteen numeerista dataa

Liite 11. Alkuperäisen Kaasuöljynäytteen numeerista dataa

Liite 12. Spiikatun Kaasuöljynäytteen numeerista dataa

Liite 13. Alkuperäisen Pohjanäytteen numeerista dataa

Liite 14. Spiikatun Pohjanäytteen numeerista dataa

Liite 15. Alkuperäisen Raskas polttoöljynäytteen numeerista dataa

Liite 16. Spiikatun Raskas polttoöljynäytteen numeerista dataa

Taulukko L1. Kokeissa käytetyt laitteet, laitteiden mallit ja tämän tutkielman eri työvaiheet, joissa niitä on käytetty

Laite	Malli	Työn osat, joissa käytetty
ICP-MS	Agilent 7700	Bensiinit ja siloksaanit
ICP-MS/MS	Agilent 8900	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
ICP-OES	Perkin Elmer 7300 DV	Siloksaanit
Automaattinen näytteensyöttäjä (ICP-MS-laitteistolla)	Agilent ASX-500 Series Autosampler	Bensiinit ja siloksaanit
Automaattinen näytteensyöttäjä (ICP-MS/MS-laitteistolla)	Agilent SPS 4 Autosampler	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
Automaattinen näytteensyöttäjä (ICP-OES-laitteistolla)	Perkin Elmer S10 Autosampler	Siloksaanit
Vaaka	Mettler Toledo XPE205DR	Bensiinit ja siloksaanit
Vaaka	Mettler Toledo XPR204	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
Autosampleri (ICP-MS/MS-puolen STD- ja QC-valmistukseen)	SimPrep, Teledyne CETAC Technologies ASX-560	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
Lämpökaappi/Uuni	Venticell 55 Comfort	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
Mikroaaltohäjötuslaitteisto	Milestone UltraWave	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit
Vedenpuhdistusjärjestelmä	MILLIPORE Milli-Q Integral 10	Siloksaanit ja matriisivalidoinnit

Taulukko L2. Työssä käytetyt reagenssit, niiden valmistajat, pitoisuudet/puhtaus ja reagenssien käyttökohde

Reagenssi	Pitoisuus	Puhtausaste	Valmistaja	Käyttö
Ksyleeni (isomeerien seos)	-	AnalaR NORMAPUR	VWR Chemicals	ICP-MS -liuotin
PremiSolv™	-		Conostan	ICP-MS -liuotin
Stabilisaattori	-		Conostan	PremiSolvin stabilointiin (säilyvyys)
Perusöljy	-		Conostan	Viskositeetin säätöön ICP-MS:llä ja ICP-OES:lla
Etax Aa (etanoli)	99,7 V-%		Berner	Bensiininäytteiden valmistuksessa etanolilisäyksiin
Alkuainestandardi Be	1000 ppm		Conostan	Sisäinen standardi (ICP-MS)
Alkuainestandardi Sc	2000 ppm		Conostan	Sisäinen standardi (ICP-MS)
Alkuainestandardi Y	1000 ppm		Conostan	Sisäinen standardi (ICP-MS)
S+21+K	500 ppm		Conostan	Std-valmistus (ICP-MS)
Alkuainestandardi As, Co, Li	100 ppm		LGC	Std-valmistus (ICP-MS)
Multistandardi Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn (orgaanisella taustalla)	500 ppm		Agilent Technologies	QC-valmistus (ICP-MS)
As, Co, Li -custom blend multistandardi	100 ppm		Conostan	QC-valmistus (ICP-MS)

Taulukko jatkuu seuraavalla sivulla.

Taulukko L2 jatkuu.

Reagenssi	Pitoisuus	Puhtausaste	Valmistaja	Käyttö
Typpihappo	65 %	Suprapur®	Sigma Aldrich	Mikroaalto-hajotukseen ja ICP-MS/MS -liuotin
Alkuainestandardi Sc	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Sisäinen standardi (ICP-MS/MS)
Alkuainestandardi Te	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Sisäinen standardi (ICP-MS/MS)
Alkuainestandardi Y	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Sisäinen standardi (ICP-MS/MS)
Multistandardi-QK14	100 ppm	PrimAg®-plus	ROMIL	Std-valmistus (ICP-MS/MS)
Multistandardi-QD5	100 ppm	PrimAg®-plus	ROMIL	Std-valmistus (ICP-MS/MS)
Multistandardi-PS17	100 ppm	PrimAg®-plus	ROMIL	Std-valmistus (ICP-MS/MS)
Alkuainestandardi Si	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Std-valmistus (ICP-MS/MS)
Alkuainestandardi W	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Std-valmistus (ICP-MS/MS)
Multistandardi-QK14	100 ppm	PrimAg®-lite	ROMIL	QC-valmistus (ICP-MS/MS) ja spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Multistandardi-QD5	100 ppm	PrimAg®-lite	ROMIL	QC-valmistus (ICP-MS/MS) ja spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Multistandardi-PS17	100 ppm	PrimAg®-lite	ROMIL	QC-valmistus (ICP-MS/MS) ja spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Alkuainestandardi Al	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	Spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Alkuainestandardi Si	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	QC-valmistus (ICP-MS/MS) ja spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Alkuainestandardi W	1000 ppm	PrimAg®-xtra	ROMIL	QC-valmistus (ICP-MS/MS) ja spiikkauksiin matriisivalidoinneissa
Heksametyyli-syklotrisiloksaani	-	98 %	Acros Organics	Siloksaanispiikkauksiin
Oktametyyli-syklotetrasiloksaani	-	98 %	Sigma Aldrich	Siloksaanispiikkauksiin
Dekametyyli syklopentasiloksaani	-	>99 %	TCI	Siloksaanispiikkauksiin

Taulukko L3: Kalibrointistandardi- ja QC-liuosten kantaliuosten sisältämät alkuaineet, niiden pitoisuudet ja liuosten valmistus, menetelmillä NM534 ja ASTM D8110

Kantaliuos	Alkuaine ja sen pitoisuus kantaliuoksessa (mg/L)		Valmistus
	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	As, Co, Li	
Std-KL2	10	1	Punnitaan 0,25 g seosta As, Co, Li (100 ppm), 0,5 g S-21+K (500 ppm) ja laimennetaan 25 ml:aan liuotinta.
Std-KL3	1	0,1	Laimennetaan 2,5 ml Std-KL2:a 25 ml:aan liuotinta.
QC-KL1	0	10	Punnitaan 2,5 g As, Co, Li -Custom blend seosstandardia (100 ppm) ja laimennetaan 25 ml:aan liuotinta.
QC-KL2	10	1	Punnitaan 0,5 g multistandardia (500 ppm), lisätään 2,5 ml QC-KL1:a ja laimennetaan 25 ml:aan liuotinta.
QC-KL3	1	0,1	Laimennetaan 2,5 ml QC-KL2:a 25 ml:aan liuotinta.

Taulukko L4: Kalibrointistandardi- ja QC-liuosten sisältämät alkuaineet, niiden pitoisuudet ja liuosten valmistus, NM534 ja ASTM D8110

Standardi	Alkuaine ja sen pitoisuus standardi- tai QC-liuoksessa ($\mu\text{g/L}$)		Valmistus
	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, (Sb), Si, Sn, Ti, V, Zn	As, (Ce), Co, Li, (Pd), (Pt), (Sr), (W)	
Std 1	1	0,1	25 μl Std-KL3 25 ml:aan liuotinta
Std 2	10	1	250 μl Std-KL3 25 ml:aan liuotinta
Std 3	20	2	500 μl Std-KL3 25 ml:aan liuotinta
Std 4	50	5	125 μl Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 5	100	10	250 μl Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 6	500	50	1250 μl Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
Std 7	1000	100	2500 μl Std-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC 1	1	0,1	250 μl QC-KL3 25 ml:aan liuotinta
QC 2	50	5	125 μl QC-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC 3	100	10	250 μl QC-KL2 25 ml:aan liuotinta
QC 4	600	60	1500 μl QC-KL2 25 ml:aan liuotinta

Kaikkiin standardi- ja QC-liuoksiin lisätään 250 μl (100 $\mu\text{g/l}$) sisäistä standardia ennen mittapullon (25 ml) täyttämistä merkkiin liuottimella.

Käytettäessä liuottimena ksyleeniä, kalibrointistandardi- ja QC-liuoksiin lisätään aiemmin valmistettua (400 g/l) perusöljy/ksyleeniseosta 2,5 ml ennen mittapullon täyttämistä merkkiin liuottimella.

Menetelmä ASTM D5185 (ICP-OES): Kalibrointia varten valmistetaan perusajoon (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, V ja Zn) vertailuliukset Conostan S-21 monielementtistandardiliuksesta, johon on lisätty sisäistä standardia (standardeja). Sisäinen standardi lisätään jokaiseen liukseen niin, että sen pitoisuus loppuliuksessa on 5 ppm. Taulukossa L5 on esimerkki kalibrointisuorasta, jos halutaan korostaa ja tarkentaa pienempiä pitoisuuksia, lisätään alkupäähän esim. std 2 ppm ja otetaan viimeinen 10 ppm standardi pois.

Taulukko L5. Kalibrointi

Pitoisuus (ppm) + sis. std. 5 ppm
0 (blank)
0,3
0,5
5
10

Viiden näytteen välein sekä näytesarjan lopussa ajetaan standardinäytteet (Conostan S-21 tai muu kaupallinen monielementtistandardi) laadunvalvontaa varten. Taulukossa L6 on esimerkki tyypillisistä standardeista, mutta niitä voidaan lisätä ajoon tarpeen vaatiessa eri pitoisuuksia. Ajossa tulee olla vähintään kaksi eri pitoisuuden omaavaa QC-näytettä.

Taulukko L6. Standardinäyte laadunvalvontaan

QC pitoisuus (ppm) + sis.std. 5 ppm
0,4
1

Vertailuliukset säilyvät 3 kuukautta.

Menetelmä NM553 (ICP-MS/MS): Pääsääntöisesti kalibrointi- ja QC-liuokset valmistetaan [automaattilaimentimella](#). Joskus voi kuitenkin joutua tekemään ne käsin esim. laiterikosta johtuen.

Kalibrointiliuosten ja QC:den **kantaliuosten** valmistus käsin:

- Iso suora (std) 10 ppm (**50 ml** mittapulloon)
 - Romil QK14 (Ag-plus, joka on puhtaampi) 100 ppm → 5 ml / 50 ml
 - Si 1000 ppm → 0,5 ml / 50 ml
- Pieni suora (std) 1ppm (**50 ml** mittapulloon)
 - Romil PS17 (Ag-plus) (100 ppm) ja QD5 (100 ppm) → 0,5 ml / 50 ml
 - W 1000 ppm → 0,05 ml / 50 ml
- Iso QC 10ppm (**100 ml** mittapulloon)
 - QK14 (Ag-lite) 100 ppm → 10 ml / 100 ml
 - Si 1000 ppm → 1 ml / 100 ml
- Pieni QC 1ppm (**100 ml** mittapulloon)
 - Romil PS17 (100 ppm) ja QD5 (100 ppm) → 1 ml / 100 ml
 - W 1000 ppm → 0,1 ml / 100 ml.
- Kaikki täytetään 5 % HNO₃:lla merkkiin.

Taulukko L3: Kalibrointisuorien ja QC-näytteiden pitoisuudet ja työliuosten pipetointimäärät, jos tehdään käsin. Yleensä käytetään Simprep-automaattilaimenninta, jolle on oma käyttöohje NMS:ssä. Liuokset tehdään samaan mittapulloon/putkeen. (Menetelmä NM553)

	Pieni kalibrointisuora		Iso kalibrointisuora
c (µg/l)	V (ml) 1 mg/l työliuosta	c (µg/l)	V (ml) 10 mg/l työliuosta
0 (blank)	--	0 (blank)	
0,1	0,005	1,0	0,005
1,0	0,050	10	0,050
10	0,500	100	0,500
50	2,500	500	2,500
100	5,000	1000	5,000
		3000	15,000
	QC-näytteet		
10	0,500		0,050
100	5,000		0,500
		600	3,000
		2000	10,000

LIITE 6

Yhdiste/alkuaine	Kaava	Moolimassa g/mol	Si M-% yhdisteessä	% Desimaalilukuna
Decamethylcyclopentasiloxane	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,77	37,8806268	0,378806268
Octamethylcyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,62	37,88011597	0,37880116
Hexamethylcyclotrisiloxane	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,47	37,87926462	0,378792646
Silicon	Si	28,09		
Kyseeli tiheys (g/L)	860 (pullon kyljestä luettu)		(50 ml =	0,05 litraa)
Ksyleeni m / 50 mL (g)	43			
c = (mass of solute)/(mass of the solution + solute) (mg/kg)				
Todelliset punnitustulokset valmistetuille siloksaanikantaliuksille (~500 mg/kg)				
0,5 - 5 ppm	NM534	ASTM D5185M	NM553-C	Laskennallinen optimipunnitus
	m punnittu (g)	m punnittu (g)	m punnittu (g)	m punnittava (g)
Decamethylcyclopentasiloxane	0,05870	0,05675	0,05675	0,05683226
Octamethylcyclotetrasiloxane	0,05726	0,05962	0,05962	0,056833027
Hexamethylcyclotrisiloxane	0,05703	0,05768	0,05768	0,056834306
NM534: Punnitaan näytettä 0.2 g / 20 ml, lisätään 2 ml BO/KS				
ASTM D5185: Punnitaan näytettä 0.4 g / 20 ml, lisätään 1 g BO. Nollanäytteisiin lisätään 2 g BO (/ 20 ml)				
NM553-C: Punnitaan näytettä 0.3 g / 14 ml. Mikroaaltohajotukseen				

50 mL pullo	500 ppm KL	mg/kg = ug/g		
punnittava massa (g)	m(Si) g	m(Si) ug	c(Si) ug/g	
(D5) penta	0,05683226	21528,41613	500	
(D4) tetra	0,056833027	21528,41651	500	
(D3) tri	0,056834306	21528,41715	500	
V1 = (C2*V2)/C1		C2 = (C1*V1)/V2		
Siloksaanikantaliukset				
NM534 D5185M				
Laimennuskertoimien (x) muutokset pipetointiin (mL)				
20 ml tilavuuteen	D5 (mL)	D4 (mL)	D3 (mL)	x
300 ppm	12	12	12	100
30 ppm	1,2	1,2	1,2	0,12
Nollanäyte	0,064	0,064	0,064	0,012
Nollanäyte	0,032	0,032	0,032	0,024
Siloksaanikantaliukset				
NM553-C NM553-C (10x)				
Laimennuskertoimien (x) muutokset pipetointiin (mL)				
14 ml tilavuuteen	D5 (mL)	D4 (mL)	D3 (mL)	x
300 ppm	8,4	8,4	8,4	46,6666667
30 ppm	0,84	0,84	0,84	466,6666667
Nollanäyte	0,021	0,021	0,021	0,18
TEHDÄÄN SPIIKKAUKSET PITOISUUKSILLA 30 PPM JA 300 PPM				
MUISTA HUOMIOIDA LAIMENNOSKERTOIMET PIPETOINTIVAIHEESSA!!!				
300 ppm spiikkaus ainoastaan TOP 2-näytteelle.				

NM 553-C		Pyrolyysiöljy_A			
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	Toistettavuus, <i>r</i>	Toistettavuus- prosentti, <i>r</i> %
Li	0,02	0,00	4,41	0,00	14
B	2,41	0,15	6,25	0,50	20
Na	1,46	0,33	21,24	1,07	69
Mg	7,21	0,19	2,66	0,63	8,7
Al	69,60	1,29	1,85	4,22	6,0
Si	99,26	2,26	2,28	7,39	7,4
P	12,39	0,98	7,88	3,19	26
K	2,09	0,84	44,17	2,74	144
Ca	21,25	1,30	6,26	4,26	20
Ti	2,33	0,12	5,24	0,39	17
V	1,22	0,03	2,16	0,09	7,1
Cr	0,40	0,02	4,06	0,05	13
Mn	1,84	0,04	2,24	0,13	7,3
Fe	17,25	0,23	1,35	0,76	4,4
Co	0,01	0,00	9,19	0,00	30
Ni	0,36	0,27	74,16	0,87	242
Cu	0,09	0,01	16,26	0,05	53
Zn	0,26	0,03	10,42	0,09	34
Ga	0,02	0,00	11,72	0,01	38
As	0,19	0,01	4,20	0,03	14
Se	0,10	0,04	43,54	0,12	142
Sr	0,13	0,01	5,31	0,02	17
Zr	0,04	0,01	13,57	0,02	44
Mo	0,30	0,12	41,34	0,40	135
Pd	0,00	0,00	127,20	0,01	416
Ag	0,00	0,00	110,79	0,00	362
Cd	0,01	0,00	40,79	0,01	133
Sn	0,14	0,02	12,51	0,06	41
Sb	0,02	0,00	12,67	0,01	41
Cs	0,00	0,00	54,98	0,00	180
Ba	0,21	0,01	2,98	0,02	10
Ce	0,12	0,00	1,69	0,01	5,5
W	0,18	0,02	8,33	0,05	27
Pt	0,00	0,00	79,67	0,01	260
Tl	0,00	0,00	158,45	0,01	518
Pb-206	0,01	0,00	30,26	0,01	99
Pb-207	0,01	0,00	30,86	0,01	101
Pb-208	0,01	0,00	27,02	0,01	88
U	0,00	0,00	21,73	0,00	71

NM 553-C		Pyrolyysiöljy_A [+ 0.5; 2; 10; 70 tai 100 mg/kg]					
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Lisätty pitoisuus (mg/kg)	Saanto-pros. (%)	Keski-hajonta	RSD (%)	Toistettavuus, r	Toistettavuus-pros., r%
Li	2,06	2	102	0,08	4,01	0,27	13
B	3,90	2	74	0,24	5,93	0,79	19
Na	10,95	10	95	1,91	17,38	6,25	57
Mg	17,59	10	104	0,77	4,32	2,50	14
Al	141,60	10+60=70	103	4,42	3,10	14,44	10
Si	184,50	100	85	5,06	2,74	16,53	9,0
P	23,70	10	113	1,24	5,24	4,05	17
K	12,33	10	102	2,14	17,48	7,00	57
Ca	34,19	10	140	4,13	12,26	13,48	40
Ti	4,19	2	93	0,24	5,65	0,77	18
V	11,58	10	104	0,54	4,67	1,77	15
Cr	10,15	10	97	0,53	5,20	1,72	17
Mn	3,81	2	99	0,12	3,24	0,40	11
Fe	26,72	10	95	0,67	2,52	2,20	8,2
Co	2,06	2	102	0,10	4,87	0,33	16
Ni	10,97	10	106	0,56	5,14	1,83	17
Cu	10,64	10	106	0,55	5,17	1,80	17
Zn	10,36	10	101	1,00	9,58	3,25	31
Ga	1,97	2	98	0,09	4,44	0,29	15
As	2,06	2	94	0,10	4,63	0,31	15
Se	2,00	2	95	0,16	8,27	0,53	27
Sr	2,10	2	99	0,11	5,08	0,35	17
Zr	1,94	2	95	0,09	4,88	0,31	16
Mo	9,98	10	97	0,53	5,29	1,72	17
Pd	1,88	2	94	0,08	4,51	0,28	15
Ag	4,17	2	257	0,23	5,93	0,74	19
Cd	1,94	2	96	0,11	5,53	0,35	18
Sn	10,06	10	99	0,53	5,32	1,75	17
Sb	1,94	2	96	0,10	5,00	0,32	16
Cs	2,00	2	100	0,10	4,77	0,31	16
Ba	2,17	2	98	0,09	4,34	0,31	14
Ce	2,11	2	100	0,09	4,41	0,30	14
W	0,63	0,5	89	0,03	5,21	0,11	17
Pt	1,89	2	94	0,10	5,27	0,33	17
Tl	1,91	2	96	0,10	5,00	0,31	16
Pb-206	1,95	2	97	0,10	4,96	0,32	16
Pb-207	1,94	2	96	0,09	4,88	0,31	16
Pb-208	1,94	2	96	0,10	4,97	0,31	16
U	1,89	2	95	0,09	4,67	0,29	15

NM 553-C		Pyrolyysiöljy_B			
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	Toistettavuus, <i>r</i>	Toistettavuus- prosentti, <i>r</i> %
Li	0,16	0,00	2,36	0,01	7,9
B	2,20	0,17	7,85	0,56	26
Na	4,54	0,32	6,97	1,07	23
Mg	28,17	0,51	1,80	1,69	6,0
Al	443,03	6,31	1,44	21,07	4,8
Si	1356,94	29,75	2,19	99,30	7,3
P	133,89	4,82	3,60	16,08	12
K	10,45	0,84	8,00	2,80	27
Ca	53,24	1,56	2,96	5,20	10
Ti	21,68	1,23	5,58	4,10	19
V	2,42	0,04	1,75	0,14	5,8
Cr	3,49	0,07	2,03	0,24	6,8
Mn	6,81	0,12	1,78	0,41	5,9
Fe	45,86	0,81	1,77	2,72	5,9
Co	0,03	0,00	6,86	0,01	23
Ni	1,37	0,16	11,85	0,54	40
Cu	0,36	0,02	5,47	0,07	18
Zn	0,99	0,17	17,06	0,56	57
Ga	0,15	0,00	2,94	0,02	10
As	0,07	0,00	6,94	0,02	23
Se	0,02	0,02	101,89	0,06	340
Sr	0,41	0,02	4,33	0,06	14
Zr	0,31	0,05	14,83	0,16	49
Mo	0,33	0,06	16,83	0,18	56
Pd	0,00	0,00	78,67	0,00	263
Ag	0,04	0,02	41,60	0,05	139
Cd	0,02	0,00	23,28	0,01	78
Sn	0,22	0,02	9,68	0,07	32
Sb	0,03	0,00	8,73	0,01	29
Cs	0,01	0,00	26,53	0,01	89
Ba	0,89	0,02	2,01	0,06	6,7
Ce	1,97	0,03	1,68	0,11	5,6
W	0,05	0,01	11,34	0,02	38
Pt	0,01	0,00	51,01	0,01	170
Tl	0,00	0,00	132,29	0,00	442
Pb-206	0,14	0,01	8,91	0,04	30
Pb-207	0,13	0,01	7,58	0,03	25
Pb-208	0,13	0,01	7,10	0,03	24
U	0,01	0,00	32,07	0,01	107

NM 553-C		Pyrolyysiöljy_B [+ 0.5; 5; 20; 50; 450 tai 1000 mg/kg]					
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Lisätty pitoisuus (mg/kg)	Saantopros. (%)	Keskiahajonta	RSD (%)	Toistettavuus, r	Toistettavuuspros., r%
Li	5,23	5	102	0,25	4,83	0,84	16
B	6,52	5	87	0,24	3,64	0,79	12
Na	53,80	50	99	2,00	3,72	6,68	12
Mg	79,72	50	104	2,29	2,86	7,66	10
Al	917,91	50+400=450	106	21,18	2,29	70,68	7,7
Si	1979,32	1000	63	66,41	3,36	221,64	11
P	185,63	50	104	4,61	2,48	15,39	8,3
K	59,30	50	98	2,18	3,68	7,28	12
Ca	104,74	50	108	4,02	3,85	13,42	13
Ti	35,13	20	68	1,31	3,73	4,37	12
V	49,32	50	95	1,81	3,67	6,05	12
Cr	50,32	50	94	1,76	3,49	5,87	12
Mn	11,58	5	96	0,24	2,09	0,81	7,0
Fe	92,53	50	94	2,11	2,27	7,03	7,6
Co	5,03	5	101	0,21	4,07	0,68	14
Ni	53,42	50	105	1,91	3,58	6,38	12
Cu	56,50	50	113	15,23	26,95	50,81	90
Zn	48,86	50	96	1,82	3,74	6,09	12
Ga	4,99	5	97	0,20	4,06	0,67	14
As	4,73	5	94	0,19	3,92	0,62	13
Se	4,73	5	95	0,26	5,43	0,86	18
Sr	5,25	5	98	0,22	4,13	0,72	14
Zr	18,97	20	94	0,91	4,79	3,05	16
Mo	47,97	50	96	1,78	3,71	5,94	12
Pd	19,19	20	97	0,65	3,41	2,19	11
Ag	12,77	5	257	0,66	5,17	2,20	17
Cd	4,77	5	96	0,22	4,60	0,73	15
Sn	48,85	50	98	1,97	4,03	6,58	13
Sb	18,50	20	93	0,69	3,72	2,30	12
Cs	4,91	5	99	0,22	4,53	0,74	15
Ba	5,76	5	98	0,23	4,01	0,77	13
Ce	7,00	5	101	0,25	3,57	0,83	12
W	0,47	0,5	85	0,02	4,67	0,07	16
Pt	18,42	20	93	0,75	4,05	2,49	14
Tl	4,65	5	94	0,19	4,17	0,65	14
Pb-206	4,94	5	97	0,23	4,62	0,76	15
Pb-207	4,92	5	96	0,22	4,48	0,74	15
Pb-208	4,91	5	96	0,22	4,49	0,74	15
U	4,68	5	94	0,21	4,59	0,72	15

NM 553-C		Kaasuöljy			
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	Toistettavuus, <i>r</i>	Toistettavuus- prosentti, <i>r</i> %
Li	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B	0,10	0,02	14,88	0,05	49
Na	0,08	0,07	144,03	0,24	471
Mg	0,10	0,07	76,62	0,24	250
Al	0,04	0,05	139,32	0,16	455
Si	0,34	0,14	40,51	0,46	132
P	0,53	0,19	36,49	0,63	119
K	0,31	0,28	105,16	0,92	344
Ca	0,97	1,17	124,03	3,83	405
Ti	0,05	0,01	23,83	0,03	78
V	0,02	0,00	5,61	0,00	18
Cr	0,03	0,01	25,67	0,03	84
Mn	0,00	0,00	108,51	0,00	354
Fe	0,22	0,06	29,27	0,21	96
Co	0,00	0,00	44,51	0,00	145
Ni	0,02	0,00	17,57	0,01	57
Cu	0,00	0,01	180,42	0,03	589
Zn	0,05	0,13	282,84	0,43	924
Ga	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,06	0,00	5,05	0,01	17
Se	0,08	0,01	18,75	0,05	61
Sr	0,00	0,00	67,64	0,00	221
Zr	0,00	0,00	73,60	0,00	240
Mo	0,01	0,00	30,65	0,01	100
Pd	0,00	0,00	46,29	0,00	151
Ag	0,00	0,00	168,15	0,00	549
Cd	0,00	0,00	70,71	0,00	231
Sn	0,00	0,00	73,16	0,01	239
Sb	0,00	0,00	151,50	0,00	495
Cs	0,00	0,00	153,81	0,00	502
Ba	0,00	0,00	36,51	0,00	119
Ce	0,00	0,00	61,72	0,00	202
W	0,00	0,00	36,78	0,00	120
Pt	0,00	0,00	117,00	0,00	382
Tl	0,00	0,00	70,57	0,00	231
Pb-206	0,00	0,00	162,47	0,00	531
Pb-207	0,00	0,00	153,81	0,00	502
Pb-208	0,00	0,00	128,22	0,00	419
U	0,00	0,00	117,00	0,00	382

NM 553-C		Kaasuöljy [+ 1 mg/kg]					
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Lisätty pitoisuus (mg/kg)	Saanto-pros. (%)	Keski-hajonta	RSD (%)	Toistet-tavuus, r	Toistet-tavuus-pros., r%
Li	0,89	1	88	0,05	5,91	0,17	19
B	1,05	1	94	0,07	6,26	0,22	20
Na	0,88	1	80	0,16	18,73	0,53	61
Mg	1,22	1	112	0,19	15,86	0,63	52
Al	1,17	1	112	0,17	14,30	0,55	47
Si	1,45	1	110	0,20	14,14	0,67	46
P	1,57	1	104	0,26	16,29	0,84	53
K	1,43	1	112	0,47	33,07	1,54	108
Ca	1,91	1	94	0,53	28,10	1,75	92
Ti	1,07	1	102	0,09	8,09	0,28	26
V	1,07	1	104	0,12	11,40	0,39	37
Cr	1,03	1	99	0,11	10,98	0,37	36
Mn	0,96	1	96	0,06	6,00	0,19	20
Fe	1,19	1	97	0,13	10,97	0,43	36
Co	1,00	1	99	0,06	6,47	0,21	21
Ni	1,21	1	119	0,39	31,97	1,27	104
Cu	1,05	1	104	0,12	11,73	0,40	38
Zn	0,92	1	87	0,12	12,93	0,39	42
Ga	0,97	1	96	0,05	5,66	0,18	18
As	1,01	1	94	0,05	5,14	0,17	17
Se	1,13	1	105	0,09	7,67	0,28	25
Sr	0,96	1	95	0,06	6,15	0,19	20
Zr	0,93	1	93	0,06	6,73	0,21	22
Mo	1,01	1	99	0,12	11,91	0,39	39
Pd	0,59	1	59	0,12	19,67	0,38	64
Ag	0,93	1	103	0,06	6,55	0,20	21
Cd	0,91	1	90	0,06	6,25	0,19	20
Sn	1,01	1	100	0,12	11,71	0,39	38
Sb	0,93	1	93	0,06	6,24	0,19	20
Cs	0,96	1	95	0,06	6,38	0,20	21
Ba	0,93	1	92	0,05	5,74	0,17	19
Ce	0,96	1	95	0,06	5,88	0,18	19
W	0,97	1	96	0,06	6,53	0,21	21
Pt	0,88	1	87	0,06	6,38	0,18	21
Tl	0,94	1	94	0,06	6,49	0,20	21
Pb-206	0,94	1	94	0,06	6,48	0,20	21
Pb-207	0,95	1	95	0,06	6,40	0,20	21
Pb-208	0,94	1	94	0,06	6,37	0,20	21
U	0,95	1	95	0,06	6,52	0,20	21

NM 553-C		Pohja			
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	Toistettavuus, <i>r</i>	Toistettavuus- prosentti, <i>r</i> %
Li	0,00	0,00	11,19	0,00	37
B	0,22	0,02	7,98	0,06	26
Na	13,83	0,31	2,25	1,01	7,3
Mg	4,08	0,09	2,29	0,31	7,5
Al	14,41	0,31	2,18	1,03	7,1
Si	13,57	0,62	4,58	2,03	15
P	2,29	0,24	10,65	0,80	35
K	0,80	0,25	39,08	0,83	128
Ca	30,85	0,77	2,50	2,51	8,2
Ti	0,69	0,03	4,21	0,09	14
V	85,46	1,14	1,33	3,73	4,4
Cr	0,18	0,02	11,89	0,07	39
Mn	0,11	0,00	4,65	0,02	15
Fe	36,14	0,51	1,42	1,68	4,6
Co	0,22	0,00	1,59	0,01	5,2
Ni	29,11	0,40	1,36	1,30	4,5
Cu	0,11	0,00	4,39	0,02	14
Zn	1,93	0,07	3,49	0,22	11
Ga	0,05	0,00	2,18	0,00	7,1
As	0,12	0,00	3,41	0,01	11
Se	0,09	0,01	10,94	0,03	36
Sr	0,10	0,00	3,36	0,01	11
Zr	0,03	0,00	8,39	0,01	27
Mo	14,92	0,36	2,44	1,19	8,0
Pd	0,00	0,00	61,64	0,00	78
Ag	0,01	0,00	105,88	0,01	346
Cd	0,01	0,00	22,81	0,00	75
Sn	0,01	0,00	33,64	0,01	110
Sb	0,16	0,01	3,91	0,02	13
Cs	0,00	0,00	28,08	0,00	92
Ba	1,03	0,02	1,97	0,07	6,4
Ce	0,04	0,00	3,76	0,01	12
W	0,01	0,00	19,97	0,01	65
Pt	0,00	0,00	65,68	0,00	215
Tl	0,00	0,00	22,69	0,00	74
Pb-206	0,07	0,00	3,09	0,01	10
Pb-207	0,07	0,00	2,91	0,01	9
Pb-208	0,07	0,00	2,49	0,01	8,1
U	0,00	0,00	24,62	0,00	80

NM 553-C		Pohja [+ 10 tai 100 mg/kg]					
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Lisätty pitoisuus (mg/kg)	Saanto- pros. (%)	Keski- hajonta	RSD (%)	Toistet- tavuus, r	Toistet- tavuus- pros., r%
Li	8,57	10	83	0,40	4,68	1,31	15
B	9,21	10	87	0,44	4,69	1,42	15
Na	120,45	100	104	5,56	4,62	18,16	15
Mg	113,02	100	106	5,99	5,31	19,58	17
Al	125,59	100	108	6,08	4,84	19,88	16
Si	121,88	100	105	5,96	4,89	19,47	16
P	105,19	100	100	5,96	5,67	19,48	19
K	105,14	100	101	5,05	4,81	16,51	16
Ca	144,82	100	111	6,52	4,52	21,31	15
Ti	10,85	10	99	0,55	5,06	1,79	17
V	182,22	100	94	5,67	3,11	18,53	10
Cr	98,81	100	96	5,00	5,04	16,34	16
Mn	10,02	10	96	0,51	5,04	1,65	16
Fe	133,43	100	95	5,43	4,07	17,74	13
Co	10,13	10	96	0,49	4,88	1,62	16
Ni	125,08	100	93	5,34	4,27	17,46	14
Cu	100,54	100	98	5,18	5,15	16,92	17
Zn	95,65	100	91	4,91	5,13	16,04	17
Ga	9,88	10	96	0,50	5,05	1,63	16
As	9,76	10	94	0,56	5,72	1,83	19
Se	10,55	10	102	0,71	6,73	2,32	22
Sr	10,00	10	96	0,51	5,06	1,65	17
Zr	9,88	10	96	0,52	5,21	1,68	17
Mo	115,21	100	97	5,61	4,87	18,33	16
Pd	9,83	10	96	0,49	5,03	1,62	16
Ag	7,74	10	79	0,46	5,87	1,50	19
Cd	9,08	10	88	0,44	4,80	1,43	16
Sn	97,95	100	95	5,04	5,15	16,47	17
Sb	9,49	10	91	0,45	4,72	1,46	15
Cs	9,58	10	93	0,48	5,00	1,57	16
Ba	10,61	10	93	0,48	4,56	1,58	15
Ce	9,85	10	95	0,49	4,98	1,60	16
W	9,50	10	92	0,48	5,01	1,56	16
Pt	8,62	10	84	0,41	4,78	1,35	16
Tl	9,19	10	89	0,33	3,55	1,07	12
Pb-206	9,66	10	93	0,45	4,71	1,49	15
Pb-207	9,59	10	93	0,45	4,74	1,48	15
Pb-208	9,66	10	93	0,46	4,75	1,50	16
U	9,85	10	96	0,47	4,78	1,54	16

NM 553-C		Raskas polttöljy			
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Keskihajonta	RSD (%)	Toistettavuus, <i>r</i>	Toistettavuus- prosentti, <i>r</i> %
Li	0,02	0,00	3,73	0,00	13
B	1,04	0,05	4,83	0,18	17
Na	150,06	3,22	2,15	11,14	7,4
Mg	5,00	0,13	2,60	0,45	9,0
Al	1,12	1,27	113,30	4,40	393
Si	83,65	2,65	3,17	9,19	11
P	1,11	0,18	16,43	0,63	57
K	2,15	0,74	35,80	2,55	124
Ca	8,53	0,80	9,39	2,77	33
Ti	0,53	0,03	5,35	0,10	19
V	21,45	0,40	1,87	1,40	6,5
Cr	1,13	0,04	3,11	0,12	11
Mn	0,96	0,02	2,24	0,07	7,8
Fe	42,85	1,11	2,59	3,85	9,0
Co	1,73	0,03	1,80	0,11	6,2
Ni	33,37	0,64	1,92	2,22	6,7
Cu	0,06	0,01	20,24	0,04	70
Zn	0,71	0,20	27,96	0,69	97
Ga	0,12	0,00	2,68	0,01	9,3
As	0,12	0,00	3,04	0,01	11
Se	0,20	0,02	8,44	0,06	29
Sr	0,50	0,01	2,14	0,04	7,4
Zr	0,01	0,00	11,81	0,01	41
Mo	0,17	0,02	10,74	0,06	37
Pd	0,00	0,00	85,39	0,00	296
Ag	0,00	0,00	56,28	0,01	195
Cd	0,00	0,00	133,84	0,00	464
Sn	0,25	0,01	2,66	0,02	9,2
Sb	0,01	0,00	9,43	0,00	33
Cs	0,01	0,00	7,28	0,00	25
Ba	0,49	0,02	3,22	0,06	11
Ce	0,00	0,00	10,15	0,00	35
W	0,01	0,00	28,88	0,01	100
Pt	0,00	0,00	117,71	0,00	408
Tl	0,00	0,00	184,39	0,00	639
Pb-206	0,02	0,01	38,44	0,02	133
Pb-207	0,02	0,01	38,09	0,02	132
Pb-208	0,02	0,01	39,63	0,02	137
U	0,00	0,00	47,77	0,00	166

NM 553-C		Raskas polttöljy [+ 10 tai 100 mg/kg]					
Analyytti	Pitoisuus (mg/kg)	Lisätty pitoisuus (mg/kg)	Saanto-pros. (%)	Keski-hajonta	RSD (%)	Toistet-tavuus, r	Toistet-tavuus-pros., r%
Li	7,50	10	82	2,02	26,85	6,73	90
B	8,96	10	87	2,34	25,93	7,82	87
Na	243,53	100	103	27,76	11,41	92,66	38
Mg	99,83	100	104	27,79	27,84	92,76	93
Al	97,36	100	106	27,93	28,69	93,22	96
Si	170,13	100	95	31,88	18,74	106,41	63
P	90,19	100	98	24,72	27,41	82,50	91
K	93,01	100	100	26,56	28,54	88,64	95
Ca	107,35	100	109	29,54	27,50	98,60	92
Ti	9,36	10	97	2,55	27,18	8,50	91
V	106,73	100	94	23,84	22,34	79,57	75
Cr	87,56	100	95	24,32	27,75	81,16	93
Mn	9,54	10	94	2,41	25,25	8,04	84
Fe	126,97	100	92	24,93	19,63	83,22	66
Co	10,29	10	94	2,42	23,50	8,07	78
Ni	116,12	100	91	23,24	20,01	77,57	67
Cu	88,20	100	97	24,42	27,68	81,49	92
Zn	82,59	100	90	22,73	27,52	75,86	92
Ga	8,73	10	94	2,45	28,02	8,17	94
As	8,44	10	91	2,24	26,56	7,48	89
Se	9,11	10	98	2,43	26,68	8,12	89
Sr	9,12	10	95	2,42	26,55	8,08	89
Zr	8,60	10	94	2,39	27,81	7,99	93
Mo	87,89	100	96	24,48	27,85	81,70	93
Pd	8,57	10	94	2,40	28,05	8,02	94
Ag	6,71	10	77	1,89	28,18	6,32	94
Cd	7,89	10	87	2,18	27,52	7,26	92
Sn	86,22	100	94	24,05	27,89	80,26	93
Sb	8,15	10	89	2,23	27,32	7,43	91
Cs	8,39	10	92	2,35	27,95	7,83	93
Ba	8,87	10	91	2,35	26,53	7,86	89
Ce	8,59	10	94	2,41	28,00	8,03	93
W	8,26	10	91	2,31	27,96	7,70	93
Pt	7,57	10	83	2,05	27,08	6,84	90
Tl	8,26	10	91	2,38	28,81	7,94	96
Pb-206	8,34	10	91	2,32	27,84	7,74	93
Pb-207	8,33	10	91	2,32	27,79	7,73	93
Pb-208	8,39	10	92	2,34	27,86	7,80	93
U	8,64	10	95	2,40	27,79	8,02	93