

**ICP-OES-Duolaitteiston käyttöönotto ja kuningasvesi-
uuttoliuosten mittausmenetelmän validointi
akkreditoidussa laboratoriossa**

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
29.7.2024
Tiina Kylmälä

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa perehdytään syvällisesti ICP-OES-laitteistoon sekä sen mittausmenetelmien kehitykseen. ICP-OES-laitteiston näytteensyötön ja spektrometrin osat esitellään ja pohditaan niiden vaikutuksia analyysiin. Kirjallisessa osassa käsitellään myös ICP-OES-laitteiston menetelmäkehityksen vaiheita ja arviointia.

Kirjallisessa osassa kerrotaan kuningasvesiuutosta sekä muista mahdollisista uuttotekniikoista. Pro gradu -tutkielma on tehty Eurofins Labtiumin laboratoriossa, joka on FINAS akkreditoitu laboratorio. Kirjallisuus osiossa käydään läpi, miten akkreditointivaatimukset vaikuttavat kokeellisen osion suorittamiseen. Validointiparametrejä ja niiden laskukaavoja käydään myös läpi kirjallisessa osiossa.

Kokeellisessa osiossa pyrittiin kehittämään ICP-OES-laitteistolle mittausmenetelmä, jolla pystyttäisiin analysoimaan kuningasvesiuuttoliuoksista toistettavasti ja luotettavasti 32 alkuainetta, vähintään laboratorion aieimpien mittausmenetelmien mukaisesti. Työssä etsittiin parhaimmat aallonpituudet mitattaville alkuaineille, etsittiin niille matriisiin mukaan parhaimmat taustankorjauspaikat ja tarkastettiin interelemettikertoimien tarpeellisuus. Kun menetelmä saatiin kehitettyä laitteelle, aloitettiin analyysitulosten mittausten tekeminen validointia varten.

Validointi suoritettiin sertifioitujen referenssimateriaalien, reagenssinollien sekä duplikaatti näytteiden avulla. Validoinnissa tarkastettiin määrittämissä raja, spesifisyys, lineaarisuus, herkkyys, toistettavuus, uusittavuus, oikeellisuus sekä mittausepävarmuus. Validoinnista saatujen tulosten perusteella kehitetylle mittausmenetelmälle voidaan hakea laajempaa akkreditointia seuraavassa FINAS-auditoinnissa.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty kevään 2024 aikana Eurofins Labtiumille, Sodankylän toimipisteeseen. Tutkielman kokeellinen osa on suoritettu maaliskuu-heinäkuun aikana. Tutkielman on ohjannut yliopiston puolelta Rose Matilainen ja yrityksen puolelta yksikönpäällikkö Sanna Junttila.

Tutkielman tiedonhakuun käytettiin American Chemical Society ja Scopus-tietokantoja. Näistä tietokannoista haettiin tietoa hakusanoilla ”Aqua regia leach” ”Environmental analysis” ja ”ICP-OES techniques”. Lisäksi tiedonhakuun käytettiin paljon kirjallisuutta. Eurofins Labtiumilla on olemassa paljon geologiseen näytematriisiin liittyvää kirjallisuutta. Myös uudempia kirjoja tilattiin yrityksen kirjastoon tätä tutkielmaa varten. Tutkielman suorittamisen yhteydessä sain syvennettyä huomattavasti osaamistani ICP-OES-laitteistojen kanssa.

Pro gradu -tutkielman mahdollistamisesta ja mentoroinnista haluan kiittää Sanna Junttilaa. Kiitos myös puolisololleni, joka on mahdollistanut minun opintovapaalle jäämiseni, tämän työn loppuun saattamiseksi. Lisäksi kiitän muuta perhettäni taustatuesta.

29.7.2024

Sodankylässä

Tiina Kylmälä

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	ii
Esipuhe	iii
Sisällysluettelo	iv
Lyhenteet.....	vii
1 Johdanto	1
2 Eurofins	2
2.1 Laatu- ja johtamisjärjestelmä.....	3
3 Alkuaineanalytiikka	3
4 Kuningasvesiuutto	5
5 Nelihappouutto	7
6 ICP-OES laitteisto	8
6.1 Näytteensyöttö	9
6.1.1 Pumppu.....	9
6.1.2 Sumutin	10
6.1.3 Sumutinkammio	12
6.1.4 Soihtu	13
6.1.5 Plasma	14
6.2 Plasman mittaussuunnat	14
6.2.1 Radiaalinen mittaus	15
6.2.2 Aksiaalinen mittaus	15
6.2.3 Duolaitteisto	16
6.3 Spektrometri	17
6.3.1 Optiikka.....	17
6.3.2 Detektori.....	19
7 Häiriöt ICP analytiikassa.....	22
7.1 Spektraaliset häiriöt	23
7.2 Näytteensyötön häiriöt.....	24
8 Menetelmäkehitys	24

8.1	Analyysipiikkien kohdistus	26
8.2	Taustankorjauspaikat	26
8.3	Interelementtikorjaukset	27
8.4	Automaatio rutiinianalysointiin	28
9	Validointi.....	29
9.1	Toteamis- ja määrittysraja	30
9.2	Lineaarisuus.....	31
9.3	Spesifisyys ja selektiivisyys	31
9.4	Herkkyys.....	32
9.5	Toistettavuus.....	33
9.6	Uusittavuus	33
9.7	Oikeellisuus	34
9.8	Mittausepävarmuus.....	36
9.9	Validointisuunnitelma	37
	Kokeellinen osa.....	38
10	Muutostyöt ja laitteen asennus	39
11	Laitteet ja reagenssit.....	40
12	Näytteiden uuttaminen	43
13	Menetelmäkehityksen vaiheet	44
13.1	Aallonpituuksien valinta.....	46
13.2	Taustankorjauspaikkojen määrittäminen.....	48
13.3	Interelementtikertoimien määrittäminen	49
14	Validointi.....	52
14.1	Lineaarisuus.....	52
14.2	Herkkyys.....	56
14.3	Määrittysrajat ja niiden tarkistus	57
14.4	Selektiivisyys.....	60
14.5	MUKit-ohjelma mittausepävarmuusparametrien laskennassa	62
14.5.1	Toistettavuus ja uusittavuus	63
14.5.2	Satunnaisvirhe	66
14.5.3	Oikeellisuus.....	67

14.5.4	Systemaattinen virhe	69
14.5.5	Laajennettu mittausepävarmuus	70
14.6	Validoinnin johtopäätökset.....	71
15	Yhteenveto	73
16	Kirjallisuusluettelo	74
17	Liitteet	77

Lyhenteet

AAS	Atomiabsorptiospektrometri
bias _i	Oikeellisuus
c _{refi}	Sertifioitu referenssiarvo
CCD	Varauskytkentä detektori (Charge-coupled device).
CID	Varausinjektorit detektoreihin (Charge-injection device)
CTD	Varauksen siirtolaite (charge transfer device)
CTS	Intensiteetti (Counts)
DUO	Kaksoismittaus
FINAS	Suomen kansallinen akkreditointielin (Finnish accreditation service)
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)
IEC	Interelementtikorjaus (interelementcorrect)
KA	Keskiarvo
LOD	Toteamisraja (limit of detection)
LOQ	Määrittäysraja (limit of quantitation)
MS	Massaspektrometri
MUKit	Mittausepävarmuusohjelmisto (Measurement uncertainty kit)
REC-%	Saantoprosentti
RF	Radiotaajuus (radiofrequency)
RMS _{bias}	Oikeellisuuksien keskiarvo
RPD-%.	Suhteellinen poikkeama
s _{bias}	Referenssimateriaalin mitattujen tulosten keskihajonta
s _r	Toistettavuus
s _{Rw}	Uusittavuus
SCD	Segmentti varauskytkentä detektori (segmented charge-coupled device, SCD).
SD	Keskihajonta
u	Mittausepävarmuus (measurement uncertainty)
U	Laajennettu mittausepävarmuus
u(bias),	Laboratorion systemaattinen virhe,
u(c _{ref})	Sertifioitun referenssimateriaalin epävarmuus
u(Rw)	Satunnaisvirhe

1 Johdanto

Kaivosteollisuus sekä malminetsintä on ollut jo vuosikymmeniä erittäin tärkeä ala Pohjois-Suomen alueella. Malminetsintään käytettävät resurssit ovat kasvaneet viime vuosina muuttuneen maailman tilanteen myötä. Uusia malminetsintäprojekteja tulee koko ajan lisää. Kun kivinäyte nostetaan ylös maaperästä, geologi tutkii visuaalisesti näytteen rakenteen sekä mitä mineraaleja kivistä näkyy. Tarkempaa analyysia varten kivistä lähetetään puolikas näyte laboratorioon. Laboratoriossa kivi homogenisoidaan jauheeksi ja tehdään analyysit. Laboratoriosta tulleiden tulosten perusteella geologit tekevät omat johtopäätöksensä kivilajeista mikä vahvistaa ja tarkentaa jo olemassa olevaa geologista mallia.¹

Tämän pro gradu -tutkielman tarkoituksena on parantaa kuningasvesiuuton analyysitekniikkaa ottamalla käyttöön uudenlainen ICP-OES-laitteisto, jossa on käytössä aksiaalinen sekä radiaalinen mittaus. Aikaisemmin laboratoriossa on ollut käytössä vain radiaaliset ICP-OES-laitteistot. Pro gradu -tutkielman tavoitteena on saada rutiinianalytiikkaan käyttöön yhtä hyvä tai jopa parempi menetelmä kuin toisilla laitteilla.

Työn suorittaminen vaatii syvällistä tutustumista ICP-OES-laitetekniikkaan sekä menetelmäkehitykseen. Lisäksi menetelmä täytyy validoida ja varmistaa sen avulla, onko laite hyväksyttävä tähän käyttötarkoitukseen.

2 Eurofins

Eurofins Labtium Oy on osa Eurofins Scientific-konsernia. Eurofins-konserni on maailman laajuinen johtava bioanalyysipalveluiden tuottaja. Suomessa konserniin kuuluu neljätoista eri yhtiötä, jotka jakautuvat neljään eri Business Lineen, eli liiketoiminta-alueeseen. Nämä alueet ovat Environment Testing, Food&Feed, Agro sekä Product Testing. Eurofins Labtium Oy on osa Environment Testingiä yhdessä Eurofins Ahma Oy:n, Eurofins Environment Testing Finland Oy:n, Eurofins Nab Labs Oy:n sekä Eurofin bestLab Oy:n kanssa. Nämä viisi yritystä ovat omia juridisia yhtiöitä, mutta toimivat tiiviissä yhteistyössä saman Eurofins-brändin alla.²

Eurofins Labtium Oy:n Sodankylän toimipiste on toiminut paikkakunnalla jo vuodesta 1995. Laboratorio on ollut aikaisemmin valtiollisen Geologian tutkimuskeskuksen laboratorio, joka yksityistettiin vuonna 2007. Yksityistämisen yhteydessä nimeksi vaihtui Labtium Oy. Vuonna 2018 Labtium Oy liittyi osaksi Eurofins-konsernia. Samoihin aikoihin Eurofinsin toiminta Suomesta laajeni merkittävästi, kun konserni osti eri laboratorioiden liiketoimintoja. Laboratorio-toimintoja on yhtenäistetty eri yhtiöiden välillä ja osa Labtium Oy:n toiminnoista on siirretty toisille yrityksille. Nykyisin Eurofins Labtium Oy:lla on vain yksi toimipiste Sodankylässä. Se on toiminut yhtiön kotipaikkakuntana marraskuusta 2020 lähtien.³

Eurofins Labtium Oy:n laboratorio tarjoaa geokemiallisia analyysipalveluita malminetsinnälle sekä aktiivisille kaivoksille. Laboratoriossa tehdään kaikki kivi- ja kairasydännäytteelle tarvittavat esikäsitteilytoimenpiteet, kemialliset esikäsitteilyt sekä analyysit. Kivi- ja kairasydännäytteiden lisäksi laboratoriossa analysoidaan päivittäisiä prosessinäytteitä. Laboratorio sijaitsee erittäin keskeisellä paikalla, sillä vuonna 2023 78 prosenttia Suomessa tehdystä malminetsinnästä tehtiin Lapin alueella. Suurin osa niistä keskittyy Kittilän ja Sodankylä alueelle. Tällä alueella on myös kaksi toimivaa kaivosta sekä kaksi erittäin potentiaalista kaivoshanketta viritteillä.⁴

Sodankylän laboratorio on painottanut tehokkaaseen toimintaan. Analyysimenetelmiä on vain muutamia, joista tärkein analyysi on jalometallien analysointi FireAssay-menetelmällä. Analysoitavien näytteiden määrä vuodessa on noin 100 000 näytettä. Menetelmät on kehitetty niin prosessimaisiksi, että yksittäiset suuret näyte-erät kulkevat laboratorion sisällä sujuvasti ja tehokkaasti.³

2.1 Laatu- ja johtamisjärjestelmä

Eurofins Environment testing yhtiöllä on yhteinen laatu- ja johtamisjärjestelmä, joka noudattaa kansainvälistä standardia SFS-EN ISO/IEC 17025:2017. Jokainen Environment Testing yhtiö on FINAS-akkreditointipalvelun akreditoima testauslaboratorio, jonka akkreditointivaatimuksena on kansainvälinen standardi, SFS-EN ISO/IEC 17025. Akkreditointi tarkoittaa kansainvälisiin kriteereihin perustuvaa menettelytapaa, jonka avulla laboratorion pätevyys voidaan todeta. Akkreditoidun laboratorion asiakkaat voivat luottaa, että tulokset ovat luotettavia ja palvelu laadukasta. Akkreditoidut toiminnot ovat nähtävissä FINAS-nettisivuilta tunnuksilla T025, T039, T111, T131 ja T318. Sodankylän laboratorio on akkreditointitunnuksen T025 alla. ^{5,6}

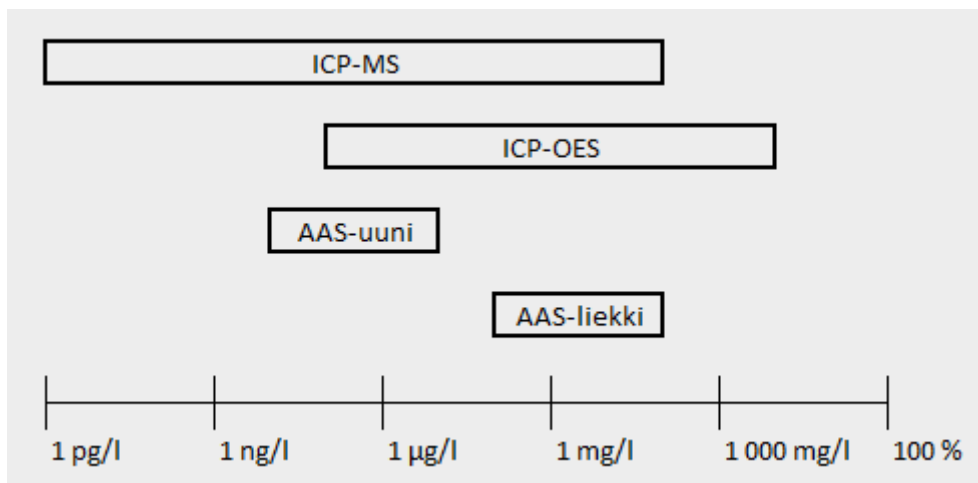
Laatu- ja johtamisjärjestelmää ylläpitää liiketoiminta-alueen yhteinen laatutiimi. Laatutiimi koostuu useammasta henkilöstä, niin että jokaisesta Environment Testing-yhtiöstä on oma edustajansa. Henkilöt laatutiimissä voivat vaihdella toimenkuviensa mukaan. Laatutiimin tehtävänä on seurata standardien muutoksia, ylläpitää toimintakäsikirjaa sekä huolehtia toimintakäsikirjan toteuttamisesta. Tämän pro gradututkielman toteuttamisessa noudatetaan toimintakäsikirjan toimintaohjetta 5, kemiallisten menetelmien validointi. ^{5,7}

3 Alkuaineanalytiikka

Yksinkertaisin analyttinen kysymys on ”Mitä alkuaineita näytteessä on ja kuinka paljon?”. Luonnossa esiintyviä alkuaineita on noin sata ja niistä muodostuvia molekyylejä voi olla miljoonia, joten on yksinkertaisinta määrittää alkuaineittain näytteen pitoisuudet. Näytteistä halutaan yleensä tietoon myös hivenainepitoisuudet, joten se edellyttää herkkien laitteistojen käyttöä, jotka perustuvat atomispektroskopiaan. Atomispektrometrian tekniikoilla saadaan kvantitatiivista sekä kvalitatiivista tietoa näytteistä. ^{8a}

Yleisimpiä atomispektroskopian tekniikoita ovat atomiabsorptio spektroskopia (AAS), optinen emissio spektroskopia (OES) sekä massaspektrometria (MS). Atomiabsorptio spektroskopia on tarkoitettu yksittäisen alkuaineen analysointiin. Siinä liekillä tai grafiittiuunissa höyrystettyyn näytteeseen suunnataan tutkittavan näytteen aallonpituudelle ominaista valoa. Alkuaine absorboi valoa eli kerää valoa itseensä. Lähetetyn valon voimakkuuden pienenemistä mitataan detektorilla. Atomiabsorptio tekniikalla on näytteelle kapea konsentraatioväli, sillä ei voida mitata suuria pitoisuuksia vaan näytteitä täytyy laimentaa sopivalle konsentraatioalueelle. ^{8a, 9a}

Optisessa emissiospektrometriassa näyte johdetaan korkeaenergiselle plasmalle, joka virittää ionit. Virittyneistä ioneista vapautuu sähkömagneettista säteilyä eli fotoneita. Sähkömagneettinen säteily on alkuainekohtaista, joten optisella emissiospektrometrillä voidaan mitata useita alkuaineita samalla mittauksella. Plasmassa virittyneitä ioneita voidaan analysoida myös massaspektrometrian avulla. Tässä analyysitekniikassa ionisoituneet atomit kiihdytetään sähkökentällä ja ohjataan magneettikenttään. Eri massaiset hiukkaset törmäävät detektorilla eri kohtiin, minkä avulla ne voidaan tunnistaa. Massaspektrometriassa päästään pienempiin alkuainepitoisuuksiin kuin optisessa emissiospektrometriassa, mutta sen käyttökustannukset ovat suuremmat. Kuvassa 1 on esitetty pitoisuusalueet, jotka ovat optimaaliset näille edellä mainituille analyysitekniikoille.^{8a, 9a, 10, 11}



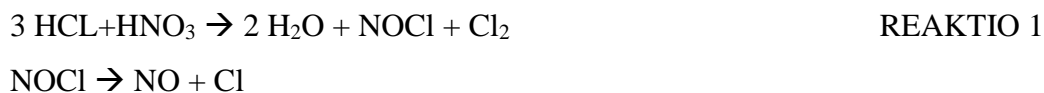
Kuva 1. Optimaaliset pitoisuusalueet analyysimenetelmille. Kuva perustuu Köymärin koulutusmateriaalissa olleeseen tietoon.

Sodankylän laboratoriossa on päädytty ICP-OES-laitetekniikkaan sen monipuolisuuden ja käytettävyyden vuoksi. Geologinen näytemateriaali sisältää paljon eri metalleja ja niille tehdään erilaisia kemiallisia esikäsittelyjä. Kaikkien kemiallisten esikäsittelyiden liuokset saadaan analysoitua ICP-OES-laitteilla. Käytössä olevilla ICP-OES-laitteistoilla päästään asiakkaille tarkoituksenmukaisiin määrittäysrajoihin. Mikäli asiakas toivoo huomattavasti pienempiä määrittäysrajoja tai tarkempia kemiallisia esikäsittelyjä, voidaan näytteitä analysoida muissa Eurofins-sisaryhtiöissä.³

4 Kuningasvesiuutto

Kuningasvedeksi kutsutaan suolahapon (HCl) ja typpihapon (HNO₃) seosta 3:1 suhteilla. Suolahappo on hyvä happo raudan ja mangaanin liuottamiseen sen pelkistysominaisuuksien sekä Cl⁻ ionin kompleksinmuodostuskyvyn vuoksi. Suolahappo on yksi yleisimmin käytetyistä hapoista, koska se liuottaa helposti karbonaatteja, fosfaatteja, boraatteja ja sulfaatteja.^{12, 13} Suolahappo muodostaa liukoisia klorideja melkein kaikkien alkuaineiden kanssa paitsi hopean ja titaanin kanssa. Suolahappo ei pysty liuottamaan alumiinin, titaanin, kromin, antimonin oksideja.¹⁴ Typpihappo liuottaa kuumissa olosuhteissa helposti karbonaatteja, sulfideja, selenidejä, tellurideja ja arsenideja, koska se on vahvasti hapettava happo. Typpihappo myös hajottaa orgaanista ainesta.^{12, 13}

Kuningasvedellä on paljon vahvempi hapetus- liuotuskyky kuin yksittäisellä hapolla, koska se muodostaa nitrosyylikloridia, vettä ja klooria. Suolahapon ja typpihapon reaktio on esitetty reaktiossa 1. Kuningasvesi on valmistettava juuri ennen käyttöä, jotta sen koko potentiaali voidaan hyödyntää, sillä nitrosyylikloridi jatkaa reaktiotaan herkästi typpioksidiksi ja kloridiksi.^{12, 13}



Kuningasvesiuuttoa pidetään tehokkaana tapana arvioida alkuaineiden määrää maaperässä. Se liuottaa kivistä huomattavan tehokkaasti perusmetalleja. Perusmetalleja ovat esimerkiksi kupari, rauta, alumiini ja nikkeli. Liukenemisen uskotaan johtuvan kloridi-ionin (Cl⁻) kompleksinmuodostusvoimasta sekä kloridin ja nitrosyylikloridin (NOCl) katalyyttiefektistä. Joskus käänteisen kuningasvesiuuton käyttö voi olla parempi liuotus menetelmä. Siinä happojen suhteita vaihdetaan toisin päin 3 osaa typpihappoa ja 1 osa suolahappoa. Tämä uutto menetelmä liuottaa paremmin orgaanisen aineksen.¹⁵

Kuningasvesiuuttoa pidetään riittävänä useimpien peruselementtien sulfaattien, sulfidien, oksidien ja karbonaattien liuottamiseen, mutta se on osittaisuutto useimmille kiviä muodostaville alkuaineille. Lähes täydellisen uuttamisen voi saada kadmiumille, kuparille, lyijyille ja sinkille, kun taas nikkelille, kromille ja bariumille tiedetään sen olevan osittaisuutto. Kuningasveden avulla saadaan uutettua karbonaatteihin liittyneet alkuaineet, rauta ja mangaanioksihydroksidit, orgaaniset aineet ja sulfidit.¹² Se uuttaa vain pienen osan silikaatteihin ja kestäviin

mineraaleihin sitoutuneita alkuaineita.¹⁶ Kuningasveden uuton osittaisen liuotuksen huomaa myös uutettuja näytteitä tarkastellessa, sillä näyteputkien pohjalle jää kiviainessakkaa.

Kuningasvesiuutto on sen osittaisuutto-ominaisuuksista huolimatta kansainvälisesti hyväksytty menetelmä maaperän pitoisuuksien mittaamiseen. Kuningasvesiuutto on kustannustehokas analyysimenetelmä sen yksinkertaisuuden vuoksi. Kuningasvesiuuton osittaisuus voi olla erityisen hyödyllinen malminetsintäprojekteissa, joissa muut kuin silikaattimatriisiin sitoutuneet alkuaineet ovat kiinnostavampia. Harvoissa tilanteissa silikaatteihin liuenneita metalleja voidaan ottaa talteen käytössä olevilla rikastusmenetelmillä.^{12, 15, 17, 18}

Kuningasvesiliukoinen aines kuvastaa luonnossa happoihin liukenevaa osuutta, tämä on mineraalitutkimuksen kannalta tärkeää, sillä se antaa viitteitä mineraalikoostumuksesta sekä alkuaineiden sitoutumisesta eri mineraaleihin. Oksidit ovat niukkaliukoisia mutta karbonaatit, kiisut eli sulfidit ja fosfaatit liukenevat lähes täydellisesti. Silikaatit ovat piihapporunkonsa vuoksi niukkaliukoisia, mutta kuningasvesi liuottaa niistä osia, eritoten kiilteistä ja savimineraaleista sekä kationeina esiintyviä metallisia alkuaineita. Kuningasvesiliuotus on kokonaisliuotusta nopeampi ja taloudellisempi ja tutkimuksen kannalta geokemiallisessa malminetsinnässä käyttökelpoisempi menetelmä.¹⁹

Joissain tapauksissa kuningasvesiuutosta saatuja tuloksia voidaan käyttää kokonaisuutona, sillä jos alkuaineet eivät liukene vahvoihin mineraalihappoihin niitä ei voida hyödyntää myöskään rikastusprosessien kautta.¹⁵ J. Sastren artikkelissa on todettu, että kuningasvesiuutolla saadaan riittävästi uutettua raskasmetalleja (Cu, Cd, Pb, Zn) verrattuna mikroaltoaavusteiseen kokonaisuuttoon tai fluorivetyhappo (HF)-avusteiseen uuttoon. Artikkelissa tehtiin useille sertifioituille referenssinäytteille erilaisia uuttoja. Tulosten tulkinnalla voitiin päätellä, että jos näyte ei sisällä orgaanista ainesta, on kuningasvesiuutto tarpeeksi tehokas ja nopea tapa arvioida metallipitoisuuksia näytteessä.²⁰ Osittaisuutosta saataisiin parempi lopputulos, jos typpi ja suolahapon lisäksi käytettäisiin fluorivetyhappoa.

Kuningasvesiuuton käyttötarkoituksia ja hyödyllisyyttä on tutkittu muutamissa artikkeleissa. M. Chen ja L.Q. Man kirjoittamassa artikkelissa on vertailtu kolmea erilaista tapaa uuttaa kuningasvedellä Floridan maaperänäytteitä. Artikkelissa verrattiin uuttoja lämpöhauteella, mikroaltoaavusteista sekä mikroaltoaavusteista uuttoa fluorivetyhapon kanssa. Artikkelissa kokeiltiin ensin uuttoja sertifioituilla referenssinäytteillä sekä oikeilla tuntemattomilla maaperänäytteillä. Analyysissä oli kuusitoista alkuainetta ja liuokset analysoitiin ICP-OES-laitteistolla.

Lämpöhauteella tehty uutto antoi heikoimmat tulokset näytteille, sen tarkkuus kaikille 16 alkuaineelle oli 74 prosenttia, kun muille uuttomenetelmille tarkkuus oli 80 ja 94. Tutkimuksessa saatiin yli 90 saantoprosentti kalsiumille, fosforille, kuparille, nikkelle, seleenille sekä sinkille. Huonoiten uuttuivat alumiini kalium sekä barium.²¹

Kuningasvesiuuttoa on perusteltu myös Niskavaaran artikkelissa. Siinä todetaan, että kuningasvesiuuttoa on perinteisesti käytetty geokemiallisessa etsinnässä. Minerogeeniset näytteet liukenevat useimmiten kuningasveteen, mutta erityisesti silikaattimineraaleihin sitoutuneet pääkomponentit kuten Al, Ca, Mg Na K ja Ti eivät liukene. Silikaattifaasin kokonaispitoisuudella ei ole kuitenkaan yleensä merkitystä. Niskavaara toteaa artikkelissaan, että malminetsinnässä on tärkeää keskittyä laaduntarkkailuun, vaikka tutkimusmenetelmä ei olisikaan täydellinen. Analyysisarjan laadunvalvontanäytteiden seuranta on helppoa, mutta geologisessa tutkimuksessa tulisi keskittyä enemmän edustaviin näytteenottotapoihin.²²

M. Chen ja L.Q. Man artikkelin johtopäätöksissä todetaan, kun kahden uuttomenetelmän keskimääräisiä tarkkuuksia verrataan, voidaan päätellä molempien uuttomenetelmien olevan hyväksyttäviä kyseisen artikkelin 16 alkuaineen analysointiin.²¹ Kuningasveteen kuitenkin Niskavaaran artikkelin mukaan liukenee sulfidi- oksidi- ja savimineraaleihin sitoutuneet alkuaineet ja nämä ovat tärkeimpiä komponentteja perusmetallien geokemiallisessa etsinnässä.²²

5 Nelihappouutto

Kuningasvesiuuttoon verrattuna voimakkaampia uuttomenetelmiä ovat typpi ja suolahapon lisäksi käytettävä fluorivetyhappo. Se liuottaa myös piioksidimatriisien sitoutuneet alkuaineet reaktion 2 mukaan.¹²



REAKTIO 2

Nelihappouutto on malminetsinnässä yleistynyt uuttomenetelmä, koska sen avulla saadaan tarkempaa tietoa kyseisen näytteen alkuainepitoisuuksista kuin kuningasvesiuutolla. Se on myös kustannustehokkaampi menetelmä kuin totaalimenetelmät eli sulateanalyysit.¹⁷ Typpi- ja suolahapon lisäksi uuttomenetelmässä käytetään perkloorihappoa (HClO₄) sekä fluorivetyhappoa.²³ Joissain laboratoriossa käytetään eri happoja, mutta tärkein happo on fluorivetyhappo

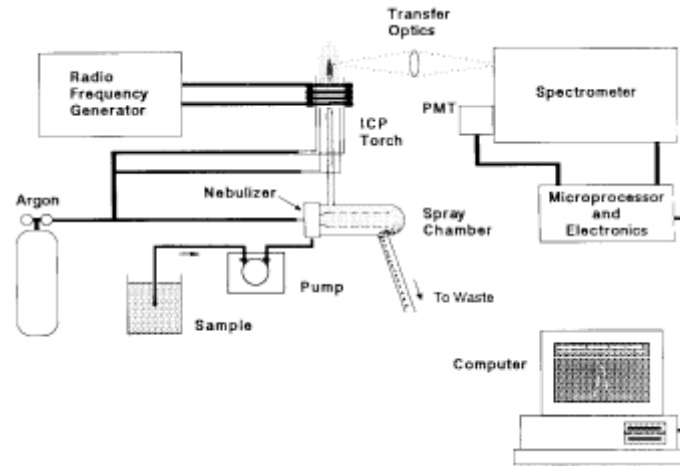
sillä se liuottaa silikaattimineraaleja. Suola-, typpi-, ja rikkihappo ei liuota geologisissa näytteissä olevaa silikaattimatriisia.¹⁵

Nelihappo liuottaa lähes kaikki mineraalit, mutta jotkut tulenkestävät mineraalit kuten esimerkiksi granatti, bariitti ja harvinaisten maametallien oksidit, jäävät osittain uutetuiksi.^{17,24} Usein harvinaisten maametallien lisäksi liukenematta jäävä joukko muita metalleja esimerkiksi alumiini, barium, tantaali.²⁵ Uuton aikana voi myös tapahtua saostumista ja tämä vaikuttaa saantoprosenttiin, jos tarkastellaan kokonaispitoisuuksia. Uuton aikana myös haihtuu osa metalleista, kuten pii, kromi ja arseeni.^{24, 25}

6 ICP-OES laitteisto

Induktiivisesti kytketyn plasman optinen emissiospektroskopia (ICP-OES) on hyvin monipuolinen tekniikka alkuainepitoisuuksien määrittämiseen. Tällä tekniikalla saadaan mitattua yhdellä mittauskerralla jopa 70 eri alkuainetta riippumatta alkuperäisen näytteen kemiallisesta koostumuksesta/molekyylikonfiguraatiosta/kemiallisen sidoksen luonteesta.^{8a, 9a, 26}

Näyteliuosta kuljetetaan pumpun avulla sumuttimelle. Sumuttimessa aerosoleiksi muutettu liuos johdatetaan plasmalle, jonka lämpötila on useita tuhansia kelvin asteita. Plasman korkea lämpötila hajottaa liuoksen kemialliset sidokset, virittäen atomit ja ionit. Viritys purkaantuu sähkömagneettisena säteilynä, emissiona, joka voidaan mitata aallonpituuksina detektorilla. ICP-OES-laitteiston pääpiirteinen rakenne on esitetty kuvassa 2. Emissiosta vapautuneilla fotoneilla on ominaisenergiat, jotka määräytyvät atomin tai ionin energiatason rakenteen mukaan. Siten fotonien aallonpituutta voidaan käyttää alkuaineiden tunnistamiseen. Ominaisten aallonpituuksien avulla kaikki alkuaineet voidaan analysoida samanaikaisesti. Fotonien määrä muutetaan intensiteeteiksi detektorilla. ICP-OES-analytiikassa on yleensä lineaarinen suhde intensiteettien ja pitoisuuksien välillä, joten kvantitatiivinen määrittäminen on helppoa ja nopeaa.^{8a, 9a}



Kuva 2. ICP-OES-laitteiston rakenne.⁸

6.1 Näytteensyöttö

Näytteensyöttöjärjestelmä koostuu pumpusta, sumuttimesta, kammioista sekä plasmasoihdusta. Pumpun avulla näyte saadaan liikkeelle näyteastiasta, sumutin hajottaa liuoksen aerosoleiksi, sumutinkammio osittaa sumusta plasmalle menevän näytteen ja plasmasoihdu kuivattaa liuottimen ja virittää näytteessä olevat alkuaineet mittausta varten.^{8c}

Näytteensyötössä käytetään myös paljon automatiikkaa, jonka avulla näytteiden analysointia voidaan helpottaa. Usein ennen pumpua on näytteenotin eli autosampleri, johon voi asettaa useita analysoitavia näytteitä. Autosamplerissa on näytipilli, jota liikutetaan ohjelmiston avulla sille syötettyjen tietojen perusteella analysoitaviin näytteisiin. Näytteenottimeen on mahdollista liittää analysoitavien näytteiden laimennos. Näytteiden laimennos tapahtuu joko silmukan avulla tai erillisessä näytteensyöttö astiassa. Nämä näytteen ja laimennosliuoksen sekoitus tekniikat vaihtelevat valmistaja kohtaisesti.^{27, 28}

6.1.1 Pumppu

Pumppu liikuttaa näyteliuosta analysointia varten. Vaikka osa sumuttimista saa alipaineen avulla imettyä näyteliuosta, tarvitaan pumppua tasaamaan liuoksen virtausnopeutta. Pumppua käyttämällä virtausnopeus ei ole riippuvainen liuoksen parametreista, kuten viskositeetista tai

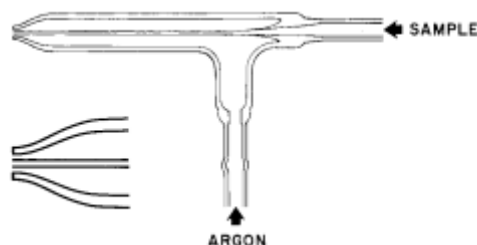
pintajännityksestä. Nesteen hallittu virtausnopeus mahdollistaa myös sumuttimen ja sumutin-kammion nopeamman huuhtoutumisen.^{8c, 9b}

Yleensä ICP-analytiikassa käytetään peristalttisia pumppuja. Pumppu ei ole kosketuksissa liuoksen kanssa, vaan näyte kulkee letkua pitkin ja pumpussa olevat rullat työntävät nestettä eteenpäin. Oikealla letkun koko- ja materiaalivalinnalla on suuri merkitys analyysin onnistumiseen. Peristalttisen pumpun letkujen kunto vaikuttaa myös analyysitulokseen.^{8c, 9b}

6.1.2 Sumutin

Näyteliuoksen sumutus on yksi ICP-OES-analytiikan tärkeimmistä vaiheista. Näyteliuos muuttetaan aerosoleiksi ja kuljetetaan kantajakaasun, argonin, avulla plasmalle. Näytteestä täytyy saada aikaiseksi tarpeeksi pieniä pisaroita, jotta vaikutukset emissiosignaaliin sekä stabiilisuu-teen olisivat mahdollisimman vähäiset. Mitä pienemmäksi pisarat saadaan sen helpommaksi liuoksen kuivattaminen ja muut vaiheet plasmassa tulevat. Liian suuret pisarat saavat plasman välkkymään tai jopa sammumaan. Aerosolin muodostumiseen vaikuttavat myös näytteen fysi-kaaliset ominaisuudet kuten viskositeetti, pintajännitys sekä tiheys.^{8c, 9b}

Yleisimpiä sumutinmalleja ovat pneumaattiset sekä ultraäänisumuttimet. Pneumaattisessa sumuttimessa kantajakaasu aiheuttaa sumuttimeen alipaineen, joka hajottaa liuoksen pieniksi pisaroiksi. Tyypillinen pneumaattinen sumutin on konsentrisen sumutin, jonka rakenne on esitetty kuvassa 3. Konsentrisessä sumuttimessa näyteliuos kulkee kapillaariputkea pitkin matalapainealueelle, jonka muodostaa kaasun virtaus, joka virtaa nopeasti kapillaarin pään ohi.^{8c, 9b}

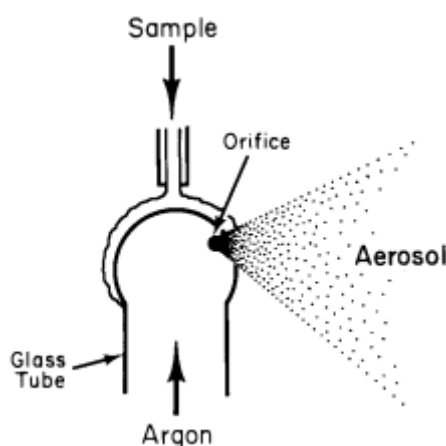


Kuva 3. Konsentrisen sumutin, jossa näyte kulkee keskellä ohuessa kapillaarissa ja kaasuvirtaus ulkopuolella.^{8c}

Toinen pneumaattisen sumutuksen toimintamalli on ristivirtaussumutin, jossa argonvirtaus ohjataan kohtisuoraan kapillaariin nähden. Kapillaarin ohittava nopea kaasuvirtaus tuottaa

alipaineen kapillaariin ja neste lähtee liikkeelle tai vaihtoehtoisesti näyteliuosta liikutetaan pumpun avulla. Näytteen osuttua kaasuvirtaukseen liuos hajoaa aerosoleiksi. Ristivirtaussumutin ei ole yhtä tehokas tuottamaan pieniä aerosoleja kuin konsentriininen sumutin, mutta se on kestävämpi eikä tukkeudu yhtä helposti.^{8c, 9b}

Kolmas pneumaattinen sumutintyyppi on Babington-sumutin, joka alun perin kehitettiin polttoöljyn sumutukseen. Kuvassa 4 on esitetty Babington sumuttimen rakenne. Näyteliuosta kuljetetaan tasaiselle pinnalle. Pinnassa on pieni reikä, josta tulee kaasua nopealla virtauksella, samalla pilkkoen nesteen aerosoleiksi. Eräänlainen variaatio Babington-sumuttimesta on urasumutin, missä näyteliuos kulkee uraa pitkin. Uran keskellä on pieni reikä sumutuskaasua varten. Tämä sumutin tyyppi on vähiten herkkä tukkeutumiselle ja sillä voi sumuttaa erittäin viskooseja näytteitä.^{8c, 9b}



Kuva 4. Babington-sumutin, näyte valuu sumuttimen pinnalla ja aukosta tuleva argonvirtaus hajottaa sen aerosoleiksi.^{8c}

Ultraäänisumuttimessa näyteliuos pumpataan sumuttimessa olevalle kvartsilevylle, joka liikkuu ultraäänitaajuuksilla. Liike hajottaa nesteen aerosoleiksi ja kantajakaasu kuljettaa aerosolit plasmalle. Ultraäänisumuttimella muodostettu aerosoli on riippumaton kaasun virtauksesta ja se on tehokkaampi kuin pneumaattiset sumuttimet.^{8c, 9b}

Sumutustehokkuus lisää nestekuormitusta plasmalla, joten sumutuksen jälkeen on erillinen haihdutusyksikkö. Ultraäänisumutuksen avulla saadaan nostettua analysoitavan näytteen määrää plasmalla. Sen avulla voidaan määrittää näytteitä pienemmillä määritysrajoilla. Ultraäänisumutus on erittäin herkkä matriisivaikutuksille ja kiintoainekuormitukselle, eikä se kestä fluorivetyhappoa.^{8c, 9b}

6.1.3 Sumutinkammio

Sumutinkammion tärkeimpänä tehtävänä on pienentää plasmalle kulkeutuvien aerosolien määrää. Sumuttimen läpi kulkeneesta liuoksesta alle 5 % kulkeutuu lopulta plasmalle asti. Sumutinkammiot on suunniteltu niin, että halkaisijaltaan alle 10 µm olevat pisarat pääsevät kulkeutumaan plasmalle. Sumuttimen kaasuvirtaus kuljettaa aerosoleja eteenpäin, suurimmat pisarat kulkeutuvat kaasun mukana kammion seinille ja laskeutuvat niitä myöden alaspäin. Tämän seurauksena vain pienimmät pisarat pääsevät kulkeutumaan plasmalle. Analyysin toistettavuus paranee, kun pienimmät aerosolit sekoittuvat keskenään uudelleen kammiossa, sillä osa aerosoleista ei poistu kammioista plasman suuntaan vaan jää kammioon. Tämä ominaisuus vaikuttaa signaalin stabiloinnin viivästymiseen.^{8c, 9b}

Yleisimmin käytetyt sumutinkammiotyypit ovat Scott- ja sykloninen kammio. Scott sumutinkammio muodostuu kahdesta sisäkkäin olevasta putkesta, jonka kokonaispituus on yleensä 15 cm. Aerosolit kulkevat keskiputkea pitkin ja menevät sumutinkammion päätyyn. Pienemmät aerosolit kulkevat plasmalle, isommat painuvat alaspäin ja menevät sitä kautta jätteeseen.^{8c, 9b}

Syklonisessa sumutinkammiossa aerosolit kulkeutuvat kammioon tangentialisesti käyttäen keskipakovoimaa aerosolien erottamiseen. Syklonisissa sumutinkammioissa on mahdollista käyttää siirtoputkea tai välilevyä pisaroiden erotteluun. Sumutinkammion välilevy parantaa pisaroiden vähentämistä, kun ne törmäävät levyyn. Tämä parantaa toistettavuutta ja voi parantaa plasman stabiilisuutta.^{9b}

Sumutinkammion lämpötilalla on merkitystä analyysin herkkyyteen. Vesiliuoksilla kammion lämpötilan nousu parantaa herkkyyttä. Jopa yhden celsiusasteen lämpötilan nousu nostaa yhden prosentin verran signaalin intensiteettiä. Tämän vaikutuksen vuoksi kaikkien ajettavien liuosten tulee olla säilytettyinä samanlaisissa olosuhteissa ennen analyysin aloittamista.^{9b}

Ylimääräisestä liuoksesta muodostuva jäte poistetaan pumpun avulla kammion pohjalla olevasta aukosta. Jätteen tasainen poistuminen tuottaa sumutinkammioon vastapainetta, joka pakottaa sumuttimen kaasun virtaamaan soihdun keskiputkeen ja sitä kautta plasmalle.^{8c} Jätteenpoisto vaikuttaa suuresti mittauksen toistettavuuteen. Ylimääräisen näyteliuoksen tulee poistua tasaisesti aiheuttamatta muutoksia kaasuvirtauksiin eli kantajakaasuihin. Jätteen poistuminen pumpun avulla estää argonkaasun poistumisen väärään suuntaan sekä estää huoneilman pääsyn plasmalle.^{8c, 9b}

Jätteenpoistossa on myös tärkeää käyttää sisähalkaisijaltaan suurempaa pumpunletkua kuin näytteensyötössä, jotta jäteliuos poistuu tarpeeksi nopeasti sumutinkammioista. Jos liuosta kerääntyy kammioon se voi johtaa analyysispektrien liikkumiseen sekä huonoon toistettavuuteen.^{9b}

6.1.4 Soihtu

Soihtu muodostuu yleensä kolmesta kvartsilasiputkesta, joiden välissä kulkee samansuuntaisesti kaasuvirtaukset. Jos analysoinnissa käytetään fluorivetyhappoa, täytyy lasiosat korvata fluorivetyhapon kestäväällä materiaalilla, esimerkiksi alumiinioksidilla. Ulommaisessa välissä kulkeva kaasuvirtaus, ulkokaasu tai jäähdytyskaasu, kulkee spiraalimaisesti ylöspäin jäähdyttäen soihtun uloimpia lasiosia. Tämä kaasuvirtaus myös ylläpitää plasman palamista ja sen virtaus on yleensä 10–20 l/min.^{8c, 9b}

Soihtun sisimmäisessä lasiputkessa kulkee sumutinkammioista tuleva näyteaerosolivirtaus. Sitä kutsutaan nimellä injektoriputki tai keskiputki. Sen kaasuvirtaus riippuu sumuttimen kaasuvirtauksesta, yleensä se on 0,6–1 l/min. Mitä pienempi virtaus on, sitä kauemmin näyte viipyy plasmalla, jolloin saadaan tuotettua enemmän emissioenergiaa plasmasta. Virtaus ei saa kuitenkaan olla liian hidaskin, sillä injektoriputki voi helposti tukkeutua.^{8c, 9b}

Jäähdytyskaasun ja keskiputken välissä kulkevaa kaasuvirtausta kutsutaan apukaasuvirtaukseksi. Tyypillinen apukaasun virtausnopeus on 0–2 l/min. Se ei ole välttämätön kaasuplasman käytön kannalta ja siinä voidaan käyttää argonin tilalta tarvittaessa jotain muuta kaasua. Apukaasuvirtaus nostaa plasman irti näytesuihkun kärjestä. Jos plasma on liian lähellä saapuvan näytteen putkea voi liuos kuivua ja kiinteä näyteainekas voi tukkia näyteputken päätä. Joissain malleissa keskimmäinen putki levenee yläosasta, se nopeuttaa uloimman jäähdytysvirtauksen kulkua, pienentämällä kaasun kulkuväliä juuri ennen plasmaan parantaen jäädytystehoa.^{9b, 29}

On tärkeää, että kaasut kulkevat samansuuntaisesti ja että soihtu on keskellä induktiokelaa. Uloimmainen lasiosa toimii eristimenä induktiokelman ja plasmanytimen välissä. Injektoriputken ja induktiokelman etäisyyden kasvaessa, analyysiviivojen herkkyys ja vakaus heikkenee. Liiallinen etäisyys voi vaikuttaa myös plasman syttymiseen.^{8c, 9b}

6.1.5 Plasma

Plasmapurkaus sytytetään käyttämällä suuritaajuisia sähkökenttää, radiotaajuusgeneraattoria (RF-generaattori). Radiotaajuusgeneraattori tuottaa plasman purkauksen tehon. RF-teho siirretään plasmalle induktiokelan (RF-kelan) kautta.^{8b} Kela on valmistettu kupariputkesta, jota jäähdytetään käytönaikana. Induktiokela tarjoaa tehon plasmapurkauksen synnyttämiseen ja ylläpitämiseen.^{8c} Induktiokelan sekä plasmaytimen väliin tarvitaan eristin sähkövirtojen eristämiseksi. Soihdun uloimmainen kvartsilasiputki menee induktiokelan sisältä. Uloin putki päättyy joko RF-kelan jälkeen tai sitten siihen on tehty rakoja optiikkaan meneviä valonsäteitä varten.^{8c, 9b}

Generaattorista tulee virtaa induktiokäämille, jonka lähellä virtaa argonkaasua. Argonkaasu huuhtelee pois soihdussa olevat happi- ja typpimolekyylit. Nämä ylimääräiset molekyylit häiritsevät plasmasoihdun syttymistä. Tämän jälkeen induktiokelaan muodostuu korkeataajuinen sähkökenttä. Sytytyskipinä tuottaa argonkaasusta varauksen kuljettajia, elektroneja sekä argonioneja. Liikkuvat ionit ja elektronit tuottavat plasman. Plasmapurkaus on siis ionisoitua kaasua. Ennen analyysin aloittamista on odotettava signaalin vakautumista lämpenemisajan verran.^{9b}

Soihdun kautta kulkeutuva näyteaerosoli ensin kuivuu plasmalla ja jäljelle jäänyt kiinteä aine sulaa ja höyrystyy. Muodostuneen kaasun molekyylit hajoavat atomeiksi. ICP-OES-laitteiston plasmalle tyypillisissä lämpötiloissa metallit ovat yleensä ioneina ja epämetallit sekä metallidit ovat osittain ionisoituneita. Plasmassa olevat vapaat elektronit virittävät atomin tai ionin uloimman elektronin korkeammalle tasolle. Elektronit pysyvät virittyneessä tilassa vain vähän aikaa. Elektroni putoaa takaisin alemmalle energiatasolle ja energia emittoituu sähkömagneettisena säteilynä. Soihdussa vapautuvaa emissiosäteilyä voidaan mitata sivusta tai sen päästä.^{8c, 9b}

6.2 Plasman mittaussuunnat

Plasman virittyneitä atomeja sekä ioneja voidaan analysoida kahdesta eri suunnasta, joko plasman sivusta, radiaalinen mittaustapa tai plasman päästä, aksiaalinen mittaustapa. Näiden kahden mittaustavan lisäksi on olemassa laitteistoja, jotka hyödyntävät molempia mittaustapoja, silloin puhutaan Duolaitteistoista.^{9b}

6.2.1 Radiaalinen mittaus

Lähes kaikki ICP-OES-laitteistot mittasivat plasmaa vaakasuuntaisesti eli radiaalisesti, 1990-luvun puoliväliin saakka. Radiaalinen mittaus rajoittaa havaintomäärän plasman halkaisijalle, joten herkkyys sekä mahdolliset spektrin ja taustan häiriöt ovat myös rajoitettuja. Vaakasuuntainen mittaustapa kärsii vähemmän matriisinvaikutuksista, koska analyttisiä emissiosignaaleja voidaan kerätä tietyiltä plasman optimaalisilta alueilta. Radiaalisen mittaustavan hyötynä onkin sen häiriövapaus, mutta sen avulla ei päästä niin alhaisiin havainnointirajoihin, kuin aksiaalisella mittauksella.^{8c, 9b}

Useimmissa laitteissa voidaan säätää plasman tarkastelukorkeutta, tällä tavoin voidaan rajoittaa havainnointivyöhyke tietylle plasmanosalle. Tarkastelukorkeudeksi valitaan kohta, jossa on optimaaliset viritysolosuhteet valituille analyttisille alkuaineille. Plasman taustalla voidaan käyttää myös peiliä, joka lähes kaksinkertaistaa valon määrää ja parantaa näin ollen havaitsemisrajoja.^{9b}

Tyypillisesti radiaalimittausta käytetään alkali- ja maa-alkalimetalleille. Radiaalisessa mittauksessa on tyypillistä, että intensiteetit ovat pienemmät kuin aksiaalisessa mittauksessa. Toisaalta radiaalisessa mittauksessa lineaarinen alue on laajempi, jos käytetään kahta eri pitoisuutta olevaa standardiliuosta.³⁰

6.2.2 Aksiaalinen mittaus

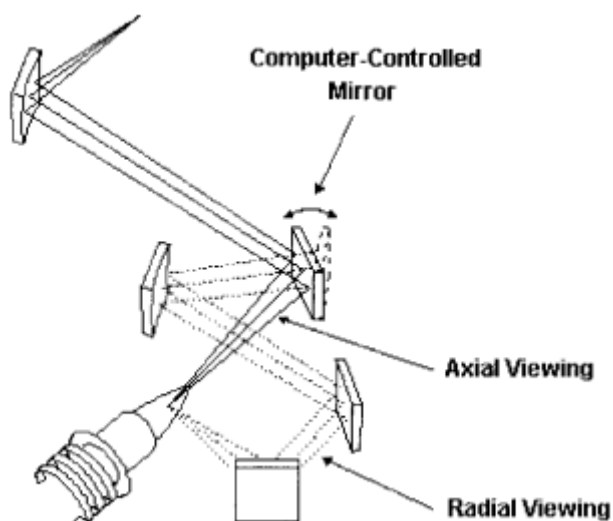
Aksiaalisessa mittauksessa plasmaa tarkastellaan plasman suuntaisesti eli sen kärjestä. Plasman aksiaalinen mittaustapa parantaa herkkyyttä. Tämä johtuu siitä, että aksiaalisessa mittauksessa on pidempi plasman tarkastelukohta kuin radiaalisessa mittauksessa. Silloin emissiosäteilyä saadaan kerättyä kauemman aikaa detektorille. Yleensä intensiteetit ovat samoilla aallonpituuksilla mitattuna kymmenkertaiset radiaaliseen mittaukseen verrattuna.^{8c, 9b}

Aksiaalisen näkymän haittoja ovat lisääntyneet spektrihäiriöt sekä matriisin aiheuttama häiriöt. Lisäksi itseabsorptiovaikutukset kasvavat, kun plasmaa katsotaan viileämmän kohdan, kärjen läpi. Vaikutuksia voidaan vähentää käyttämällä plasman leikkauskaasua tai jäädytettyä kartiota plasman rajapinnassa. Nämä apukeinot syrjäyttävät plasman kärjen optiikan edestä. Molemmista tavoissa on omat haittapolensa muun muassa lisääntynyt kaasun kulutus.^{8c, 9b, 29}

6.2.3 Duolaitteisto

Duolaitteella voi valita alkuaine- tai aallonpituuskohtaisesti plasman mittaustavan. Saman alkuaineen eri aallonpituuksien herkkyyseroja voidaan hyödyntää viivanvaihto-toiminnolla (Line switch). Pienemmät pitoisuudet saadaan mitattua herkemällä viivalla, kun taas suuret pitoisuudet epäherkemällä. Viivoille voidaan asettaa konsentraatorajat, milloin vaihdetaan aallonpituudelta toiselle. On tärkeää asettaa konsentraatorajat niin että alueiden rajat menevät hie-man päällekkäin, jotta voidaan varmistaa vaihdon oikein toimivuus. Toiminnon avulla analy-saattori osaa ilmoittaa mitattavalle alkuaineelle vain yhden tuloksen.³⁰ Duolaitteisto antaa lait-teiston operaattorille mahdollisuuden optimoida mittausmenetelmä ilman että näytteet täytyisi analysoida kahdella eri laitteella.^{9b}

Duolaitteessa soihdun suunta voi olla vaakatasossa tai pystysuorassa. Yleensä laitteistot on tehty niin, että soihtu on vaakatasossa. Laitteistossa tarvitaan heijastavia pintoja tai periskoop-peja signaalin keräämiseksi molemmista mittaussuunnista. Kuvassa 5 näkyy, miten duolaitteen mittaussuunnat saadaan peilien avulla heijastettua samalle detektorille. Laitteisto myös tekee kaksi erillistä mittausta molemmista suunnista. Simultaaninen mittaus mahdollistaa kuitenkin nopeamman analyysin ja pienemmän argon kulutuksen.^{8c, 29}



Kuva 5. Kaksoisnäkömälaitteiston periaate.^{8c}

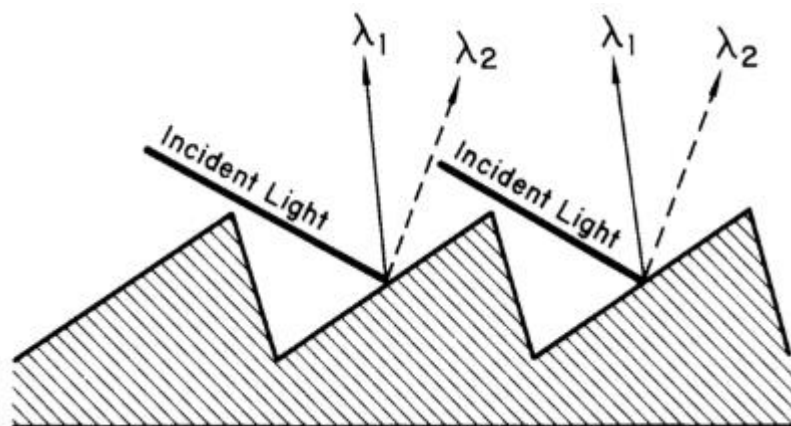
6.3 Spektrometri

Spektrometri on optinen väline, jonka avulla saadaan erotettua plasmasta lähteneestä emissiosäteilystä tietty analyysiviiva ja mitata vastaava intensiteetti detektorilla. Spektrometri koostuu yleensä säteilyn lähteestä, sisääntuloraosta, kollimaattorista, diffraktiohilasta, ulostuloaukosta, detektorista sekä signaalin prosessoinnista. Karkeasti nämä spektrometrin osat voidaan jakaa optiikkaan ja detektoriin.^{9b}

6.3.1 Optiikka

Riippumatta plasman tarkastelusuunnasta, plasmalla syntyneet emittoituvat säteet hajotetaan optiikan avulla, esimerkiksi kuperalla linssillä tai koveralla peilillä. Emittoituneen säteilyn hajotuksen jälkeen säteily ohjataan detektorille. Toimintatapoja on monia, mutta yleisimmin käytetty on aallonpituuksien fysikaalista erottamista diffraktiohilan avulla. Muita harvemmin käytettyjä tapoja ovat fysikaaliset erottimet; prismat, suodattimet ja interferometrit.^{8c, 9c}

Diffraktiohila on yksinkertainen peili, jonka pintaan on uurrettu lähekkäin viivoja. Viivatiheys on 600–4200 viivaa millimetriä kohti. Kun valo osuu uran reunalle, taittuu valo aallonpituudesta ja hilan viivatiheydestä riippuen tiettyssä kulmassa. Diffraktiohilalla tapahtuva valontaituminen on esitetty kuvassa 6. Mitä suurempi aallonpituus ja suurempi viivatiheys sen suurempi on diffraktiokulma.^{8c} Diffraktiohilan tehtävänä on tuottaa monivärisestä emissiosäteilystä tarkkaa aallonpituuskohtaista monokromaattista sädettä.^{8c, 9c}



Kuva 6. Diffraktiohilan toiminta periaate.^{9c}

Optisten komponenttien järjestelylle on useita mahdollisuuksia, mutta komponentteja käytetään vain kahdessa erilaisessa laitemuodossa. Ensimmäinen on laitteisto, joka mittaa kaikki aallonpituudet yhtä aikaa eli simultaaninen laite. Toinen tapa on laitteistossa, joka mittaa aallonpituudet peräkkäin eli sekventiaalinen laite.^{8c, 9c}

Paschen-Rungen optisessa järjestyksessä tärkeät optiset elementit, sisääntuloaukko, hila ja detektorit, on järjestetty ympyrän muotoisesti. Paschen-Rungen-järjestyksessä hila on kovera ja keskittää emissiospektrin detektorille. Optisten elementtien määrä on vähennetty minimiin, joten se lisää optiikan valotehoa. Tätä järjestystä käytetään tyypillisesti simultaanisissa laitteissa.^{9c} Tätä järjestystä käytetään tyypillisesti polykromaattorin rakenteena. Polykromaattorissa diffraktiohila on aina samassa kulmassa emissiosäteilyyn nähden. Hilan jälkeen jakautuneet säteet kulkeutuvat useille detektoreille, joita on yksi mitattavia aallonpituuksia kohden. Tämä ominaisuus rajoittaa mitattavien aallonpituuksia määrää, mutta se myös nopeuttaa mittauksia.^{8c, 9c}

Sekventiaalisissa laitteistoissa ei ole aallonpituusviivojen valintaa koskevia rajoituksia. Näissä laitteistoissa mitataan myös valitun aallonpituuden vierestä. Yleensä sekventiaalisissa laitteistoissa käytetään Czerny-Turner tai Ebert järjestystä. Nämä optiikan järjestykset koostuvat pyörivästä tasomaisesta hilasta optiikan keskellä. Näissä käytetään samanlaista järjestystä muuten, mutta Czerny-Turner tekniikassa on kaksi erillistä peiliä säteiden suuntaamiseen, kun taas Ebert järjestyksessä tähän käytetään vain yhtä peiliä.^{9c} Laitteistoja, joissa on vain yksi detektori, kutsutaan monokromaattoriksi. Monokromaattorissa emissiosäteily ohjataan diffraktiohilalle, josta se kulkeutuu yhdelle detektorille. Hila kääntyy mittauksen aikana, jotta voidaan mitata useita aallonpituuksia. Monokromaattorit ovat hitaampia mittauksissa, sillä aallonpituudet täytyy mitata peräkkäin.^{8c}

Kolmas tapa järjestää optiikka on Echelle järjestys. Tässä järjestyksessä on ensin kollimaattori, jonka jälkeen emissiosäteet menevät prismalle. Kollimaattori kokoaa säteitä peilien kautta ja prisma hajottaa yhtenäisen säteen karkeasti aallonpituuksille. Prismasta tulee kaksi Echelle-hilaksi kutsuttua diffraktiohilaa.^{9c} Niissä uratiheys on vain 50–100 uraa/mm, mutta saava valon säteily osuu urien jyrkemmille seinämille, joten sen avulla saadaan eroteltua aallonpituudet tehokkaammin.²⁹ Ensimmäinen hila erottaa polykromaattisen säteilyn aallonpituuksittain ja toinen hila hajottaa päällekkäiset järjestykset kaksiulotteiseksi kuvioksi, Echellogrammiksi.^{8c} Hilojen jälkeen erotellut aallonpituudet kulkeutuvat detektorille.^{8c, 9c}

ICP-OES-laitteiston sisällä oleva optiikka on suojattu kvartsilasi-ikkunalla plasmalta tulevilta epäpuhtauksilta. Ikkunan tarkoitus on suojata optisia komponentteja plasmalta peräisin olevilta näytehöyryiltä. Ajan kuluessa ikkunan pintaan kerääntyy plasmasta peräisin olevaa likaa, kondensoituneita höyryjä, ja tämä laskee laitteen herkkyyttä. Jos UV-säteilyn aallonpituuksilla huomataan voimakasta intensiteetin laskua viittaa se usein likaantuneeseen ikkunaan.^{8c, 9c}

Myös korkea-aaltainen UV-säteily vahingoittaa optiikkaa, sen vuoksi laitteissa on automaattinen suljin, joka avautuu ainoastaan mittauksen ajaksi. Tämä toiminto pitää diffraktiohilat pidempään käyttökuntoisina. Aksiaalisessa mittaustavassa on ikkunan ja plasman välissä kartio, jonka kautta valo kulkee. Kartiosta tulee myös kaasuvirtaus, joka menee plasmalle päin, näin se estää ikkunan likaantumisen, samalla argonkaasu katkaiseen plasman kylmän kärjen ja ehkäisee spektrihäiriöitä.^{9c}

Optiikka täytyy olla tyhjiössä tai happivapaassa tilassa, sillä ilman happi absorboi valoa. Tyhjiötä halvempi ratkaisu on täyttää optiikan tila inertillä kaasulla, kuten argonilla.^{9c} Happikaasu imee voimakkaasti säteilyä aallonpituuksilla 100–200 nm. Tällä alueella esimerkiksi arseenilla ja rikillä on vahvoja emissioviivoja.²⁹

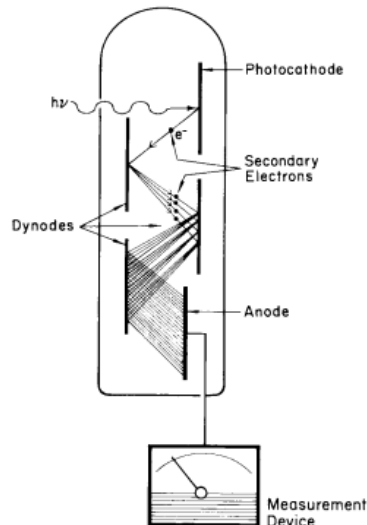
6.3.2 Detektori

Laitteiston hajotettua emissiosäteilyn optiikan avulla, kulkeutuvat säteet detektorille ja siihen kuuluvan elektroniikan avulla mitataan emissioviivan intensiteetti. Aikaisemmin yleisin detektori on ollut valomonistinputki, mutta nykyisin laitteistoissa suositaan puolijohdedetektoreita.^{8c} Puolijohdedetektoreilla on kolme kertaa korkeampi kvanttitehokkuus kuin valomonistinputkilla sekä matalammat taustakohinasuhteet. Kvanttitehokkuus tarkoittaa sitä, kuinka tehokkaasti detektori pystyy hyödyntämään emissiosäteilyn. Näillä ominaisuuksilla on vaikutusta havaitsemisrajoihin. Valomonistinputki tuottaa fotoneista syntyvää korkeaa jännitettä ja puolijohdedetektorit tuottavat fotoneista latauskapasiteettia.^{9c}

6.3.2.1 Valomonistinputki

Klassiset instrumentit käyttävät valomonistinputkea plasmalta tulevan emissiosäteilyn talteen ottamiseen. Valomonistinputkia voi olla yksi tai useampia detektoreina. Valomonistinputki voi mitata UV-valoa tai näkyvän valon aallonpituuksia. On olemassa myös yhdistelmäputkia, mutta ne ovat suorituskyvyltään heikompia kuin erilliset valomonistinputket. Valomonistimien käyttö ICP-OES laitteistoissa on vähentynyt huomattavasti 2020- luvun jälkeen, mutta vanhoja laitteistoja on kuitenkin aktiivisessa käytössä eri laboratorioissa.^{8c, 9c}

Valomonistinputki muuttaa fotonit elektroneiksi valokatodin valosähköisen vaikutuksen avulla. Vapautuvia elektroneja kiihdyttää tyhjiössä toinen elektrodi, dynodi, jolla on suurempi potentiaali. Elektronit iskeytyvät sen pintaan ja lisää elektroneja vapautuu. Dynodeita on useita peräkkäin, tyypillisesti 9–16, jotka saavat aikaan elektronisuihkun. Valomonistinputken rakenne ja toimintaperiaate on esitetty kuvassa 7. Elektronisuihkusta saatua sähkövirtaa käytetään signaalina, jotka saadaan mitattua anodilta sähkövirtana. Mitattua sähkövirtaa käytetään saapuneen säteen intensiteetin mittaukseen.^{8c, 9c}



Kuva 7. Valomonistin putki, jossa yksi fotoni saa aikaan jopa 10^6 sekundääristä elektronia.^{8c}

6.3.2.2 Puolijohdedetektorit

Puolijohdedetektorit ovat mahdollistaneet spektralueiden samanaikaisen mittaamisen ja näin on kehittynyt uudenlaisia ICP-OES laitteistoja. Laitteistot sisältävät yleensä echelle-hiloja. Echelle-hilat mahdollistavat myös kompaktien ja aallonpituusstabiilien laitteistojen

suunnittelemisen. Echelle-hilojen tuottama kaksiulotteinen spektri soveltuu optimaalisesti tilatietoa tuottavan puolijohdedetektorin rakentamiseen.^{8c, 9c}

Puolijohdedetektoreita on kehitetty ICP-OES-laitetekniikan vaatimiin tarpeisiin. Ne tallentavat aallonpituuskaistoja ja mahdollistavat spektri-informaation tallentamisen sekä yksinkertaisen signaalin käsittelyn ominaisuudet. Kaikkia puolijohdedetektoreita voidaan kutsua termillä varauksen siirtolaite (charge transfer device CTD). CTD-detektorit muodostuvat pikseleistä, jotka on järjestetty kaksiulotteiseksi piikiekkokokoonpanoon. Yksittäistä piilohkoa kutsutaan pikseliksi. Pikselin koko on 6–30 mikronia, ne ovat valoherkkiä ja tuottavat varauksia fotonien osuessa niihin. Pikselin varauskapasiteettia kuvaa se, kuinka monta fonia voidaan kerätä pikseliin menettämättä niitä viereisille pikseleille.^{9c}

Pikseleissä on puhdas järjestäytynyt piikiderakenne, jolla on piioksidi kerros. Fotonin osuessa pikseliin, piimolekyylien välinen sidos katkeaa. Sidoksesta vapautunut elektroni muodosta aukon kideranteeseen. Piilohkoon syötetään jänneitä ja vapautunut elektroni liikkuu varauksen vastaisesti ja muodostunut aukko liikkuu varauksen suuntaisesti. Tämä liike aiheuttaa sähkövirran ja on verrattavissa detektoriin osuneen valon määrään. Kun fotoneita osuu useita pikselille, vapautuu enemmän elektroneita.^{8c, 9c}

CTD-detektorit voidaan jakaa varausinjektorin CID-detektoreihin (Charge-injection device) ja varauskytkentä CCD-detektoreihin (Charge-coupled device).^{8c} Echelle-optiikan tuottamaa spektriä hyödynnetään CID-detektorien kanssa, sillä se pystyy havaitsemaan spektriviivoja suurella aallonpituusalueella. CID-detektori koostuu riveistä ja sarakkeista ja niiden keräämät varaukset mitataan esivahvistimella. Mittauksista luetaan useita ja näistä otetaan yleensä keskiarvo. Varausten nousua mitataan jatkuvasti ja mittauksia voidaan tehdä useita ilman että detektorin latauskapasiteetti kärsii. Tällä tavalla saadaan paras signaali/kohina suhde. Tekniikka ottaa niin sanottuja pikakuvia (Snap-shot). Tätä ominaisuutta hyödynnetään, kun taustakorjauksia ja spektrihäiriöitä voidaan suorittaa jälkikäsittelyssä eikä analyysin aikana. Mittaus on kuitenkin lopetettava ennen kuin varauskapasiteetti on käytetty loppuun, muuten mittaus saturoituu ja mittauksia ei voida hyödyntää. Varauksen suhteesta aikaan lasketaan intensiteetti cts/s.^{8c, 9c}

Varauskytkentädetektorissa (CCD) varausta kerätään tietty aika, jonka jälkeen se luetaan ja muodostunut varaus tuhoutuu. Varaukset luetaan CCD:ltä useissa vaiheissa, rivit jaetaan osiin korkeuden ja aallonpituuksien mukaan. Fotonit muutetaan varauksiksi ja nämä varaukset siirtyvät, välimuistiin kunnes varausten lukeminen laukeaa ja ne siirtyvät eteenpäin, josta signaalit

siirtyvät pikseli kerrallaan ohjelmistoon.^{9c} CCD-detektori on nopea ja siinä on erittäin alhainen taustakohina. CCD-detektorin heikkoutena on sen varauksen mahdollinen ylivuoto (blooming) toisille pikseleille, kun varauskapasiteetti on täynnä. Tämän varauksen vuodon estämiseksi on kehitetty segmentti varauskytkentä detektori (segmented charge-coupled device, SCD). Siinä on CCD kenno, joka on jaettu segmentteihin. Segmenttien alapuolella on säteilyn varastoiva kenno sekä lähetyselektroniikka. Tämän avulla keräytyneet varaukset eivät tuhoudu vaan niitä voidaan lukea missä tahansa järjestyksessä.^{8c, 9c}

Pachel-runge-polykromaattorit mittaavat myös analyysiviivan vierestä, joten se mahdollistaa spektrihäiriöisen virheiden tulkintaa ja parantaa näin ollen tarkkuutta. Analyytin signaali ja tausta mitataan samanaikaisesti. Heilahtelut tarkentuvat ja tuottavat paremman tarkkuuden sekä havainnointirajan. Skannausjoukko spektrometrit mittaavat analyttiset aallonpituudet peräkkäin. Toisin kuin peräkkäisissä järjestelmissä viivojen lisäksi mitataan niiden läheisyydet. Tämöisissä laitteissa on tavoitteena saada paras resoluutio mikä johtaa parempaan tausta/signaali suhteeseen näin saadaan parhaimmat havainnointirajat. Simultaaniset laitteet mittaavat analyttiviivat sekä niiden läheisyydet samanaikaisesti. Mittauksia ei kuitenkaan tehdä ihan samanaikaisesti vaan niitä tehdään nopeasti porrastettuna riippuen emissiosignaalin lukutavasta.^{8c, 9c}

7 Häiriöt ICP analytiikassa

ICP-OES analytiikan häiriöt jaetaan tyypillisesti kahteen ryhmään, spektraalisiin häiriöihin sekä näytteensyötön häiriöihin. Lisäksi matriisin ja matriisierojen aiheuttamat häiriöitä esiintyy molemmissa edellä mainituissa kategorioissa.³¹ Muita häiriötekijöitä ovat absorptiohäiriö sekä itseabsorptio. Absorptiohäiriössä analysoitavan alkuaineen lähettämä emissio absorboituu ennen detektorille pääsyä. Tyypillisesti näin tapahtuu, jos optiikkaan on päässyt ilmaa. Itseabsorptiosta puhutaan silloin kun alkuaineen intensiivinen analyysiviiva absorboi omaa emissiotaan.³²

7.1 Spektraaliset häiriöt

Spektraaliset ja taustan aiheuttamat häiriöt johtuvat liian lähellä olevista emissioviivoista. Plasmassa tuotettu emissiospektri on erittäin viivarikas, joten on erittäin todennäköistä, että osa niistä on osittain päällekkäin. Ne ovat myös riippuvaisia spektrometrin kyvystä erottaa nämä viivat toisistaan. Tyypillinen häiriö on kadmiumin emissioviivalla, joka mitataan aallonpituudella 228,802 nm. Tällä aallonpituudella arseenin läsnäolo analyysiliuoksessa häiritsee huomattavasti mittausta. Spektraalisiin häiriöihin voidaan laskea säteily, joka aiheutuu näytteen liuotuksesta käytetyistä kemikaaleista sekä plasmassa käytetyistä kaasuista ja niiden muodostamista yhdisteistä. Nämä häiriötekijät säteilevät laajoja spektrivöitä ja voivat peittää tutkittavien alkuaineiden aallonpituuksia.^{31, 32}

Spektraalisia häiriöitä poistetaan mahdollisuuksien mukaan valitsemalla häiriöttömiä aallonpituuksia ja taustakorjauspaikkoja, jolloin otetaan huomioon arvioitu pitoisuustaso sekä matriisi-vaikutukset. Jos häiriöitä ei voida eliminoida, voidaan se korjata laskennallisesti, esimerkiksi interelementtikorjauksilla IEC. Interelementtikorjauksessa tutkittavan alkuaineen intensiteetti c_1 jaetaan häiritsevän alkuaineen aiheuttama intensiteetillä c_2 . IEC-kertoimen laskukaava on esitetty kaavassa 1.^{9d}

$$k_1 = \frac{c_1}{c_2} \quad \text{KAAVA 1}$$

Tällä laskukaavalla saadulla kertoimella k_1 laskennallisesti muutetaan analysoitavan alkuaineen intensiteettiä, laskukaava on esitetty kaavassa 2. Häiritsevän alkuaineen intensiteetti $I_{\text{häiriö}}$ kerrotaan kertoimella k_1 ja tämä tulo vähennetään alkuperäisestä mitatusta intensiteetistä.^{9d}

$$I_{\text{korj.}} = I_{\text{mit.}} - I_{\text{häiriö}} * k_1 \quad \text{KAAVA 2}$$

Interelementtikorjausten onnistumisen kannalta on tärkeää, että plasmaolosuhteet, optiikka sekä detektoriolosuhteet säilyvät muuttumattomina pitkällä aikavälillä.^{9d}

Taustahäiriöt syntyvät, kun plasmassa tapahtuu kemiallisia reaktioita, joiden tuotteet säteilevät jatkuvaa emissiota. Tämä häiriö riippuu matriisista sekä aallonpituudesta. Suurin osa taustan intensiteetistä muodostuu plasman muodostukseen käytetyistä kaasuista. Taustahäiriön voi poistaa valitsemalla suurempi mittausalue valitulle alkuaineelle. Suuremmasta mittausalueesta

säädetään taustankorjauspaikkoja niin, että taustan virhe ei häiritse mittausta. Taustavirheen arvo vähennetään analysoitavan alkuaineen emissioviivan bruttointensiteetistä.^{9d, 31}

7.2 Näytteensyötön häiriöt

Näytteensyötön häiriöt liittyvät yleensä näytteen sumuttumiseen ja liuoksen siirtymiseen plasmalle. Jos sumutuksen aikana plasmalle menevä näytemäärä vaihtelee, se voi aiheuttaa intensiteettien muutoksia. Paljon liuenneita aineita sisältävät näytteet voivat aiheuttaa suolojen kiteytymistä sumuttimelle tai soihdun keskiputkelle. Lisäksi näytteen fysikaalisten ominaisuuksien muutokset, esimerkiksi viskositeetti ja pintajännitys, muodostavat myös häiriöitä. Näitä häiriöitä voidaan vähentää ja ennaltaehkäistä näytteen laimennoksella, sumuttimen valinnalla tai valmistamalla kalibroitiliuokset matriisiltaan mahdollisimman lähelle analysoitavien näytteiden matriisia.³¹ Näytteissä ja kalibroitiliuoksissa tulisi olla samanlainen happomatriisi, sillä hapot vaikuttavat plasman ominaisuuksiin ja sitä kautta muodostuneeseen emissiosäteilyyn.³³

Mikäli tuntematon näyte sisältää jotain mitattavaa alkuainetta todella paljon, voi se aiheuttaa muistiefektin. Muistiefektillä tarkoitetaan tilannetta, jossa edelliseen näytteen alkuaineen tulos heijastuu seuraavaan näytteeseen. Tämä on yleistä varsinkin herkillä emissioviivoilla. Muistiefektin vähentämiseksi ainoa tapa on lisätä näytteiden välistä huuhteluaikaa.³¹

Ongelmallinen häiriö on myös kalibroinnin ryömiminen eli drift, näytteiden analysoinnin aikana. Ryömiminen voi johtua laitteiston lämpötilan muutoksista, sumuttimen suorituskyvyn muutoksista tai ilman ultraviolettilin absorptio muuttumisesta analyysin aikana. Ryömistä voidaan seurata laadunvalvontaliuoksilla. Liuoksia analysoidaan tietyn väliajoin ja niiden avulla tarkastetaan kalibroinnin oikeellisuus ja emissioviivojen paikoillaan pysyvyys.³¹

8 Menetelmäkehitys

Menetelmäkehitystä aloittaessa olisi hyvä tietää analysoitavista näytteistä esitietona arvio alkuainesta ja niiden pitoisuuksista suurin piirtein. Tämän tiedon pohjalta on helpompi valita mitattavat aallonpituudet sekä mittaussuunnat.^{9d, 34} Mikäli esitietoja ei ole saatavissa voidaan tuntemattomasta näytteestä ottaa tähtitavaskuva (Intelliframe imaging), jonka avulla voidaan

identifioida näytteessä olevat alkuaineet. Tästä detektorilta otetusta kuvasta voidaan katsoa mille aallonpituuksille tulee säteilyä ja näin saadaan tunnistettua alkuaineita ilman että kalibroidaan tai määritetään menetelmää.³⁵

Matalille hivenainepitoisuuksille pyritään valitsemaan herkät ja korkeaintensiteettiset analyysiviivat. Näille analyysiviivoille voidaan harkita aksiaalista mittausta, jotta herkkyyttä saadaan paremmaksi. Jos alkuaineelle on odotettavissa korkeita pitoisuuksia, voidaan ottaa käyttöön vaihtoehtoisesti epäherkempiä analyysiviivoja, jotta analyysin pitoisuudet pysyvät lineaarisella alueella ja intensiteetit laskevat. Emissiosignaalin intensiteetti vaikuttaa toistettavuuteen. Olisi suotavaa, että jokaisen mitattavan alkuaineen intensiteetti olisi alle 500 000 Cts/s tasolla. Toistettavuus heikkenee mitä korkeampi intensiteetti aallonpituudella on. Intensiteettien ollessa liian korkeat, on mietittävä heikomman emissiosignaalin aallonpituuden valintaa.³⁰ Ensimmäisissä mittauksissa on hyvä olla useampi analyysiviiva jokaiselle alkuaineelle. Tämä ei vie mittauksessa paljoa enempää aikaa, mutta helpottaa tulosten vertailua. Esitietona on hyvä etsiä kirjallisuudesta analyysisuosituksia kyseiselle matriisille.^{9d}

Kun analyysiviivat on valittu, määritetään ICP-OES-laitteistolle mittaasetukset. Näillä mittaasetuksilla tarkoitetaan plasman tehon, jäähdytys- ja apukaasun sekä sumutusvirtauksen säätämistä. Vesiliuosnäytteillä käytetään RF-tehona yleensä 1150 W. Lähtötilanteessa annetaan asetusten olla tehdasasetuksilla, sillä asetusten optimointia voidaan tehdä myöhemmässä vaiheessa, jos ei olla tyytyväisiä saatuihin spektreihin.³⁰

Ennen ensimmäisiä mittauksia täytyy määrittää analyysiviivoille integrointialueet sekä -ajat. Integrointialueella tarkoitetaan sitä aluetta detektorilta, jota käytetään alkuaineen mittaamiseen. Tehdasasetuksena Thermon iCAP-laitteistossa on matalille aallonpituuksille (166-234 nm) mittausalueena 5*12 pikseliä ja korkeille aallonpituuksille (193-847 nm) mittausalueena 2*12 pikseliä. Tätä voidaan kuitenkin leventää tai kaventaa, jotta saadaan taustankorjauspaikat asetettua mahdollisimman hyvälle paikoille.³⁶

Menetelmään tulee valita kalibrointinäytteet analysoitavien näytteiden matriisin mukaisesti (matrix matching). Kalibrointinäytteiden happomatriisi tulee olla mahdollisimman lähellä näytteiden happomatriisia, jotta välitytään kalibrointivirheiltä. Happoliuoksia käytettäessä happojen tyypillä sekä väkevyydellä on suuri vaikutus analyysiviivojen intensiteetteihin. Parasta olisi käyttää myös näytteiden välisessä huuhtelussa samanlaista happotaustaa, jotta huuhtelusta ei aiheutuisi vaihtelua happotaustaan.^{9d}

Kalibrointinäytteiden pitoisuus valitaan myös näytteiden mukaan. Kalibrointisuoran kannalta on tärkeää, että kalibrointipiste on suurempi kuin vastaavan alkuaineen oletettu pitoisuus analysoitavassa näytteessä. Pieni kontaminaatiovirhe nollaliuoksessa voi aiheuttaa suuren virheen kalibrointipistettä väkevämmissä liuksissa.^{9d}

Kun kaikki edellä mainitut parametrit on säädetty, voidaan suorittaa ensimmäiset mittaukset laitteella. Mittauksessa tulee olla nollanäyte, kalibrointistandardit, vähintään kymmenen näytettä sekä häiriöliuoksia. Näytteiden analysoinnin jälkeen tarkastellaan mitattuja spektrejä päällekkäin. Spektrejä tarkastellaan alkuaine- ja aallonpituusviivakohtaisesti, onko mittauspaiikat keskellä spektriä, mihin asetetaan taustakorjauspaikat, näkykö spektreissä ylimääräisiä piikkejä.^{9d, 34}

8.1 Analyysipiikkien kohdistus

Alkuaineiden analyysipiikkien optimaaliset mittauskohdat voivat liikkua ajan saatossa. Jos piikkien integrointialueet eivät ole analyysipiikkien kohdalla, voidaan laitteelle tehdä automaattinen signaalien kohdistus eli autopeak-toiminto. Tämä toiminto kohdistaa mittausalueiden paikat kaikista suunnista. Autopeak-toimintoa varten valmistetaan liuos, jossa on mahdollisimman monta erilaista alkuainetta pitoisuusalueella 1–10 mg/ml. Autopeak-toiminnon voi tehdä yksittäisille aallonpituuksille tai kaikille mitattaville aallonpituuksille. Valmistettua liuosta syötetään laitteelle ja käynnistetään toiminto. Ohjelmisto ilmoittaa, jos kohdistus onnistuu tai epäonnistuu. Toiminto epäonnistuu, jos signaali on liian heikko tai häiritsevän alkuaineen pitoisuus on liian suuri valmistetussa liuoksessa.³⁰

8.2 Taustankorjauspaikat

Taustankorjauspaikat valitaan mieluiten analysoitavan alkuaineen spektrin molemmilta puolilta. Taustankorjauspaikat eivät saa olla liian lähellä analyysipiikkiä, koska virheen mahdollisuus kasvaa. Jos alkuaineen piikki levenee tai liikkuu analyysin aikana voi taustankorjauspaikasta tulla virheellinen laskenta piikille. Yleisenä nyrkkisääntönä voidaan pitää, että taustankorjauspaikan tulisi olla vähintään kaksi kertaa kauempana kuin piikin puolivälin leveys. Tämä sääntö tulee

gaussian jakaumasta, joka saavuttaa oman nollatasonsa vain äärettömyydessä, mutta menee erottamattoman lähelle nolaa, kun on siirrytty kaksi kertaa jakauman puolivälin leveydestä.^{9d}

Sääntöä ei voida kuitenkaan pitää yksiselitteisenä, sillä analyysiviivan lähellä voi olla toisen alkuaineen emissioviivan piikki. Tässä tilanteessa täytyy harkita, laitetaanko taustankorjauspaikka piikkien väliin vai toisen piikin jälkeen. Jos taustankorjauspaikka on molempien piikkien ulkopuolella, voi tästä aiheutua liian korkea taustankorjaus, joka aiheuttaa negatiivisia mittaustuloksia pienemmillä pitoisuuksilla.^{9d} Taustankorjaus voidaan tehdä myös vain toiselta puolelta, mutta analyysin kannalta olisi parasta, jos ne olisivat spektrin molemmilla puolilla. Alkuaineen mittausalueen tulisi olla mahdollisimman kapea, mutta jos spektraalisia häiriöitä on mittausalueen molemmilla puolilla, voidaan mittausalueen pikselimäärää kasvattaa.¹⁰ Taustankorjauspaikan ja analyysin emissiopiikin välissä ei saa olla voimakasta häiriöpiikkiä, sillä se voi aiheuttaa vääriä negatiivisia tuloksia.³⁶

Taustankorjauspaikka on yleensä vain yksi pikseli, mutta voimakkaasti aaltolevien taustojen yhteydessä voidaan käyttää kahta pikseliä tasoittamaan aaltoilevuutta. Spektrejä tarkastellessa tulee huomata, että kaikissa näytteissä taustakorjauspaikat ovat kohdassa, jossa signaalit ovat samansuuntaisia. Spektrin taustan ollessa vino tulee taustankorjauspaikkoja käyttää molemmilla puolilla ja ne tulee asettaa mahdollisimman lähelle piikkiä, mutta niin että väliin jää vähintään yksi pikseli.^{9d, 30}

Kun spektrejä tarkastellaan päällekkäin, voidaan vertailla eri alkuaineiden analyysiviivojen suorituskykyjä. Spektreistä katsotaan, onko jollakin analyysiviivalla vähemmän häiriötekijöitä kuin toisella. Lopulliseen menetelmään valitaan aallonpituudet, jossa on mahdollisimman vähän häiritseviä spektrejä.^{9d, 30}

8.3 Interelementtikorjaukset

Jos spektraalisia häiriöitä ei saada poistettua taustankorjauspaikoilla, voidaan häiriöitä korjata interelementtikorjauksilla. Ennen interelementtikorjauksia on kuitenkin osattava tunnistaa häiriö. Parhaiten häiriön saa identifioitua tähtitaivasmittauksella.^{9d, 30}

Häiriön määrän laskemiseen käytetään korkean liuospitoisuuden omaavaa yksielementtiliuosta. Liuos analysoidaan ja tarkastetaan, tuleeko siitä häiritseviä pitoisuuksia toisille

alkuaineille. Jos häiriötä esiintyy, määritetään IEC-kerroin, jonka laskukaava on esitetty aikaisemmin kaavassa 1. Häiritsevä alkuaine valitaan osaksi mittausta, vaikka sitä ei analyysituloksissa raportoitaisikaan. Häiritsevän alkuaineen kvantitatiivinen mittausta suoritetaan toiselta analyysiviivalta kuin häiriökohdasta.¹⁰ Ohjelmisto käyttää laskettua IEC-kerrointa automaattisesti tulosten korjaamiseen kaavan 2 mukaisesti. Alkuperäisestä intensiteetistä vähennetään häiritsevän pitoisuuden intensiteetti kerrottuna interelementtikertoimella.^{9d}

Jos alkuaineelle halutaan hyödyntää eri aallonpituusviivojen herkkyksiä, voidaan käyttää viivanvaihtotoimintoa (Line switch). Halutun alkuaineen kalibrointisuoralle käydään lisäämässä valinta viivanvaihdosta. Kalibrointisuoralle tulee merkit viivanvaihdosta ja näillä merkeillä ilmoitetaan halutut konsentraatiot analyysiviivalle. Konsentraatioalueiden tulee olla osittain päällekkäin, jotta voidaan olla varmoja ohjelmiston toimivuudesta.^{9d, 30}

Kun edellä mainitut parametrit on saatu kohdilleen, voidaan suorittaa testimittaus tunnetuilla näytteillä, esimerkiksi sertifioituilla referenssinäytteillä. Testimittausten tulosten perusteella voidaan todeta, onko kehitetty menetelmä sopiva määrittämiseen. Jos joku alkuaine ei anna toivottuja tuloksia, voidaan menetelmää yrittää korjata tekemällä edellä mainittuja muutoksia uudelleen. Tässä vaiheessa voidaan myös poistaa huonoja ja ylimääräisiä analyysiviivoiksi todettuja aallonpituuksia. Jos kaikki näyttää hyvältä, voidaan aloittaa menetelmän validointi.^{9d, 30}

8.4 Automaatio rutiinianalysointiin

Validointia helpottamaan voidaan tehdä menetelmälle automaattimittausasetukset. Ohjelmistossa on mahdollisuus asettaa automaattisia toimenpiteitä mitä analysaattori tekee mittaussarjan alussa, lopussa ja tietyin väliajoin. Alkuun yleensä laitetaan kalibrointiliuosten mittaaminen sekä kalibroinnin tarkistus laadunvalvontaliuoksilla. Laadunvalvontaliuoksille asetetaan rajat, joiden välissä alkuainepitoisuuksien tulee olla, jotta ajon kalibrointi on hyväksyttävällä tasolla. Laadunvalvontaliuosten konsentraatiopitoisuudet tulisi olla samanlaisia kuin mitattavissa näytteissä, jotta niiden avulla voidaan arvioida paremmin näytteiden analyysin onnistumista. Jos tulokset eivät ole hyväksyttäviä, automaattinen analyysi pysähtyy tai aloittaa kalibroinnin uudelleen. Kun tulokset ovat hyväksytyissä rajoissa aloitetaan näytteiden analysointi. Automaatioajossa voidaan myös antaa mahdollisuus yksittäisille poikkeamille. Ohjelmistolla asetetaan arvo, kuinka monta aallonpituutta saa poiketa, jotta liuos on hyväksyttävissä. Jos tällainen

toiminto on käytössä, se vaatii tulosten tarkastelijalta erityistä huolellisuutta tulosten tulkin-
nassa.^{9d, 30}

Automaatioajoon voidaan asettaa sekvenssiväli, kuinka usein laadunvalvontaliuokset mitataan uudelleen. Näissä liuksissa pätee samat hyväksymisrajat kuin mittauksen alussa. Uudelleenkalibrointi voidaan automatisoida myös tähän väliin, jos laadunvalvontaliuokset eivät ole hyväksyttäviä. On myös mahdollista analysoida automatiikan avulla uudelleen jo analysoidut näytteet hylätyn laadunvalvontaliuoksen vuoksi. Automaattimittauksen voi asettaa myös pysäyttämään, jos laadunvalvonta ei mene hyväksytyissä rajoissa. Mittausohjelman lopussa tarkastetaan vielä laadunvalvontaliuokset.^{9d, 30}

9 Validointi

Validointiin liitettävät termit vaihtelevat alakohtaisesti ja niitä käytetään ristiin. Usein termejä validointi ja verifiointi käytetään sekalaisissa tarkoituksissa. Validointi on toimintatapa, jolla arvioidaan, onko menetelmä ja siihen käytetyt laitteet soveltuvia ja suorituskyvyltään käyttötarkoitukseen sopivia. Lisäksi validoinnilla varmistetaan, että menetelmä on tieteellisesti pätevä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Validoinnissa lasketaan vertailuarvoja parametreille, jotka kuvaavat menetelmän luotettavuutta. Asetetut vaatimukset vaihtelevat menetelmän ja sen käyttötarkoituksen mukaisesti. Ei ole mitään yksiselitteistä tapaa tarkastella validoinnin tuloksia, mutta parametrien tulee olla loogisesti oikeita ja mahdollisesti täyttää lain ja säännösten mukaiset vaatimukset.^{37, 38}

Verifiointi on suppeampaa kuin validointi, mutta toisaalta sitä käytetään, kun menetelmä on jo aikaisemmin validoitu muualla tai kun validoituun menetelmään tulee matriisimuutoksia. Toisaalta näistä toimenpiteistä käytetään myös nimitystä uudelleenvalidointi. Verifiointia ja uudelleenvalidointia ei voida kuitenkaan rinnastaa universaalisti täysin samoiksi termeiksi. Joissain tapauksissa validoinnilla osoitetaan prosessin odotusten mukainen toimivuus, kun taas verifiointilla osoitetaan, että kaikki tarvittavat toimenpiteet tulee tehtyä prosessissa.³⁷

Hyvällä validointisuunnitelmalla saadaan yhdellä koejärjestelyllä määritettyä useita validointiparametrejä. Kvantitatiivisen analytiikan validoinnissa tulee vähintään määrittä seuraavat parametrit:

- Määrittäysraja
- Oikeellisuus
- Uusittavuus
- Toistettavuus
- Lineaarisuus
- Spesifisyys
- Mittausepävarmuus

Nämä luetellut parametrit sekä muut kokeellisessa osassa lasketut ja määritetyt parametrit, niiden käyttötarkoitukset sekä määrittäystavat on esitelty tarkemmin seuraavissa kappaleissa.^{37, 38}

9.1 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja (limit of detection LOD) on pienin pitoisuus, joka voidaan todeta mittauslaitteella luotettavasti. Määrittäysraja (limit of quantitation LOQ) on pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja sille voidaan esittää epävarmuusarvo. Toteamisrajan ja määrittäysrajan välissä on harmaa alue, jossa analyysin tulos voidaan luotettavasti todeta mutta se sisältää huomattavan epävarmuuden.^{37, 38}

Kvantitatiivisessa analyysissä toteamisraja perustuu taustan hajonnan tulkitsemiseen nollanäytteen toistuvassa analyysissä.³⁷ Nollanäytteeseen käytetään pelkästään liuotuksessa käytettäviä reagensseja ilman lisättyä näytettä. Tuloksista lasketaan keskiarvo sekä keskihajonta. Tyypillisesti toteamisraja on tulosten keskiarvoon (KA) lisättyä 3 kertaa keskihajonta (SD). Määrittäysrajan laskennassa keskiarvoon lisätään 10 kertaa keskihajonta, mutta joskus on perusteltua käyttää kerrointa 6. Tässä työssä kertoimena käytetään numeroa kuusi. Laskennalliset kaavat on esitetty kaavassa 3 sekä 4.⁵

$$LOD = KA + 3 * SD \qquad \text{KAAVA 3}$$

$$LOQ = KA + 6 * SD \qquad \text{KAAVA 4}$$

Laskennallinen määrittäysraja tulee tarkistaa. Tarkistuksen voi tehdä laimealla liuoksella tai sertifioidulla referenssinäytteellä, jossa on määrittäysrajan lähellä oleva pitoisuus.⁵

9.2 Lineaarisuus

Lineaarisuuden avulla tarkistetaan menetelmän kykyä antaa lineaarinen korrelaatio mitattavan vasteen ja konsentraation välille. Lineaarisuusalueen tunteminen on tärkeää, koska kaikissa laitetekniikoissa kalibrointikuvaajat alkavat kaareutumaan konsentraation kasvaessa. Lineaarisuus määritetään mittaamalla useita standardisuureita. Näistä tehdään vähintään viisi eri vahvuista näytettä ja niistä tehdään kolme toistomittausta.^{37, 38}

Lineaarisuus ei kuitenkaan ole sama kuin mittausalue. Mittausalue voidaan jakaa useampaan lineaariseen alueeseen ja se voi olla laajempi kuin lineaarinen alue. Mittausaluetta rajoittaa alkupäässä määrittäysraja ja loppuun lisätään lineaarisen alueen ulkopuolella oleva epälineaarinen osuus, jolla saavutetaan hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys.^{37, 38}

9.3 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys kuvaa menetelmän kykyä mitata vain tiettyä alkuainetta. Tällä suureella pyritään tunnistamaan menetelmään liittyviä häiriötekijöitä. Menetelmä on spesifinen, jos se tuottaa analyysituloksia vain tutkittavalle alkuaineelle. Täydelliseen spesifisyyteen päästään kuitenkin harvoin, joten menetelmässä on usein tyydyttävä riittävään selektiivisyyteen. Menetelmä on spesifinen, jos se on selektiivinen analysoitavalle alkuaineelle.^{37, 38}

Selektiivisyys on mittauslaitteen kykyä erottaa mitattava alkuaine muista alkuaineista yksiselitteisesti. Selektiivisyyden tunnistaminen tarvitsee siis syvää analytiikan tuntemista. Selektiivisyyskokeilla pyritään selvittämään erilaisten taustatekijöiden aiheuttama systemaattinen virhe.^{37, 38}

ICP-OES tekniikassa puutteellista selektiivisyyttä voi aiheutua spektraalisista, kemiallisista tai matriisihäiriöistä. Selektiivisyyttä voidaan testata laimennoskokeilla tai saantokokeilla. Laimennoskokeessa matriisihäiriöitä tutkitaan analysoimalla näytettä eri laimennoksissa. Matalin

laimennos tulee olla vähintään 5 kertaa suurempi kuin menetelmän määrittäjäraja. Saatua tuloksia verrataan laimentamattomaan näytteeseen laskukaavan 5 mukaisesti. Näistä lasketaan laimennosten suhteellinen poikkeama RPD-%. Suorassa mittauksesta saadusta pitoisuudesta (i) vähennetään laimennoksen pitoisuus (s) ja näiden erotus jaetaan suoran pitoisuuden mittauksella. Tämä arvo muutetaan prosentteiksi kertomalla 100 %.⁵

$$RPD - \% = \frac{i-s}{i} * 100\% \quad \text{KAAVA 5}$$

RPD% prosenttien itseisarvo tulee olla pienempi kuin 10 %, jotta voidaan todeta, että matriisihäiriötä ei esiinny. On huomioitavaa, että laimennoskokeet eivät sovellu täydellisesti spektraalisten häiriöiden tarkasteluun.⁵

Saantokokeissa matriisihäiriötä tutkitaan lisäämällä tunnettu määrä tutkittavaa alkuainetta varsinaisiin näytteisiin. Lisättävä pitoisuus tulee olla noin puolet suurempi kuin alkuperäinen pitoisuus. Saantoprosentti REC-% lasketaan kaavan 6 mukaisesti.⁵

$$REC - \% = \frac{a-i}{k} * 100 \quad \text{KAAVA 6}$$

Laskukaavassa a on lisäyksen sisältävä pitoisuus, i tarkoittaa näytteen alkuperäistä pitoisuutta ja k on tunnettu näytteeseen lisätty pitoisuus. Saantoprosenttien tulkinta riippuu validoitavasta menetelmästä. Yleensä 90–110 % saantoa voidaan päätellä olevan hyvällä kvantitatiivisella alueella. Saantokoe ei paljasta spektraalisia häiriöitä.⁵

9.4 Herkkyys

Herkkyys (sensitivity) on menetelmän kykyä havaita näytepitoisuuksien pienet vaihtelut. Menetelmä on herkkä, kun pieni muutos näytteenpitoisuudessa tuottaa suuren muutoksen detektorilla. Herkkyyttä voidaan määrittää kalibrointisuoran kulmakertoimen avulla. Mitä suurempi kulmakerroin sen herkempi menetelmä on kyseessä.⁵

9.5 Toistettavuus

Mittauksen toistettavuus (repeatability) on perättäisten mittaustulosten paikkansapitävyys, kun mittaukset suoritetaan samoissa mittausolosuhteissa. Eli sama näyte, menetelmä, tekijä ja laite lyhyellä aikavälillä. Menetelmän toistettavuutta voidaan arvioida mittaamalla samasta näytteestä tehdyistä rinnakkaisista näytteistä.

Toistettavuutta arvioidaan tekemällä rinnakkaismittauksia erityyppisistä näytteistä esimerkiksi laadunvalvontanäytteistä tai varsinaisista näytteistä. Näytteistä lasketaan keskiarvoinen pitoisuus. Yleensä näytesarjojen sisäinen vaihtelu on pienempää kuin sarjojen välinen. Toistettavuus siis kuvaa paljonko hajontaa esiintyy saman näytteen peräkkäisissä mittauksissa.^{37, 38}

9.6 Uusittavuus

Mittauksen uusittavuuteen on olemassa ehdot: Niihin sisältyy eri paikka, eri mittaja, eri mittausjärjestelmä samojen tai samankaltaisten kohteiden toistomittauksia. Kun nämä ehdot täyttyvät, voidaan puhua uusittavuudesta (reproducibility) eli tulosten välisestä yhtäpitävyydestä muuttuneissa olosuhteissa. Menetelmän uusittavuus lasketaan analysoimalla todellisia näytteitä tai sertifioitua vertailumateriaalia eri päivinä, näiden tulosten kokonaishajonta kuvaa menetelmän uusittavuutta.^{5,37, 38}

Laboratorion sisäistä uusittavuutta testaan valvontanäytteiden tai vertailumateriaalien rinnakkais määrityksillä, kun mittaukset suoritetaan muuttuneissa olosuhteissa, pitkällä aikavälillä. Kun menetelmää validoidaan ensimmäistä kertaa pitkän aikavälin tuloksia ei välttämättä ole saatavilla. Tällöin uusittavuutta arvioidaan erilaisilla toistotarkkuuskokeilla. Tuloksista lasketaan keskihajonta rinnakkaistulosten erotusten perusteella.^{5,37,38} Mikäli sarjojen välinen vaihtelu on huomattavasti suurempaa kuin sisäinen vaihtelu, virhetekijä on yleensä analyysitekijöissä, jotka pysyvät analyysin aikana samoina, mutta vaihtelevat sarjojen välillä. Näitä syitä ovat lämpötila uuttoaika, näytteiden säilyvyys ja homogeenisuus.^{37, 38}

Laboratorion satunnaisvirhettä tarvitaan mittausepävarmuuden laskentaan. Se lasketaan toistettavuuden (s_r) ja uusittavuuden (s_{RW}) avulla kaavassa 7 esitetyllä tavalla. Nämä parametrit saadaan laskettua automaattisesti mittausepävarmuuden laskentaan tarkoitettulla MuKit-ohjelmistolla.³⁹

$$u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} \quad \text{KAAVA 7}$$

9.7 Oikeellisuus

Oikeellisuus on osa menetelmän tarkkuutta yhdessä toistettavuuden kanssa. Oikeellisuuden laskemiseen käytetään useista toistoista saatujen tulosten keskiarvoa (c_i), jota verrataan referenssiarvoon (c_{ref}). Oikeellisuuden ($bias_i$) laskenta on esitetty kaavassa 8.^{5,37,38}

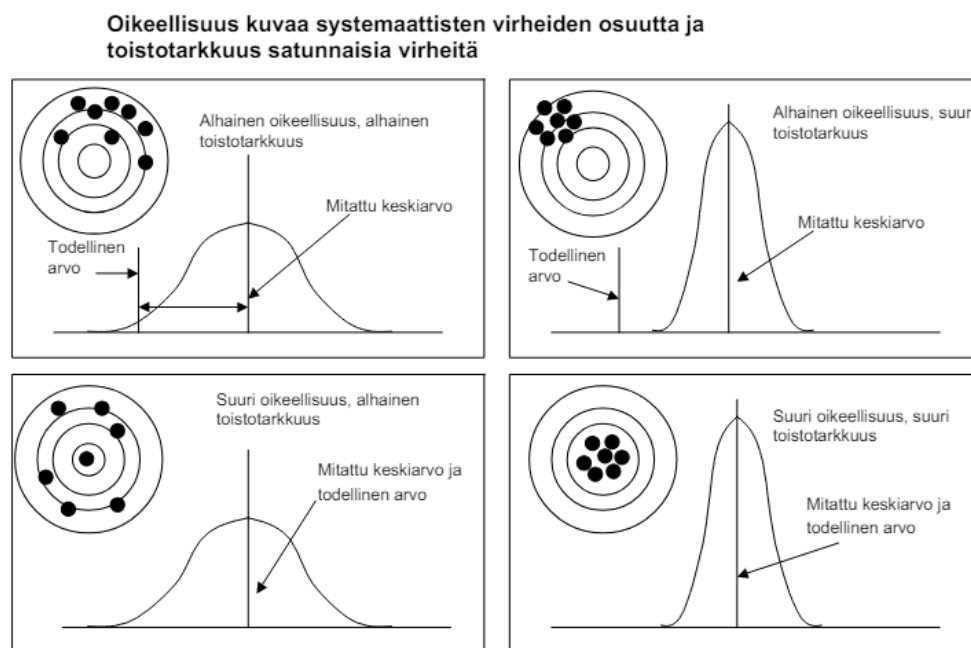
$$bias_i = \frac{c_i - c_{ref}}{c_{ref}} * 100\% \quad \text{KAAVA 8}$$

Jos oikeellisuuden laskennassa käytetään useita sertifioituja referenssimateriaaleja, lasketaan oikeellisuus (RMS_{bias}) kaavan 9 tavoin. Eli yksittäisten sertifioitujen referenssimateriaalien oikeellisuuksien neliöiden keskiarvo.³⁹

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} \quad \text{KAAVA 9}$$

Referenssiarvolla tulisi olla jäljitettävyys kansainvälisiin mittanormeihin. Ideaalitulanteessa käytetään sertifioituja referenssimateriaaleja, jotka ovat matriisiltaan mahdollisimman lähellä mitattavia näytteitä. Mittauksen oikeellisuutta voidaan määrittää myös osallistamalla laboratorioden välisiin vertailumittauksiin tai vertaamalla tuloksia hyväksytyä referenssimenetelmää vasten. Mittausten oikeellisuutta ilmoitetaan yleensä poikkeamana.^{5,37,38}

Kuvassa 8 on eritetty erilaisten tulosten toistotarkkuuksia ja oikeellisuuksia tikkataulumallilla kuvastettuna. Jos tulos on oikeellinen, mutta ei toistotarkka voi analyysin tuloksista yksi olla oikein ja muut vääriä. Jos analyysi on toistettava mutta ei oikeellinen, tulokset ovat virheellisiä. Paras mahdollinen tilanne tulosten kannalta on, että tulokset ovat toistotarkkoja sekä oikeellisia.^{37, 38}



Kuva 8 Havainnointikuva tulosten oikeellisuuden ja tarkkuuden tärkeydestä.³⁸

Laboratorion systemaattinen virhe, $u(\text{bias})$, voidaan laskea sertifioidun referenssimateriaalin epävarmuuden $u(c_{\text{ref}})$ sekä mitattujen tulosten oikeellisuuksien RMS_{bias} , neliöiden summasta. Tämä laskukaava on kaavassa 10.³⁹

$$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(c_{\text{ref}})^2} \quad \text{KAAVA 10}$$

Jos sertifioituja referenssimateriaalia on vain yksi, otetaan systemaattisen virheen laskennassa huomioon myös referenssimateriaalin mitattujen tulosten keskihajonta s_{bias} kaavan 11 mukaisesti.³⁹

$$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}_1^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{\text{ref}_1})^2} \quad \text{KAAVA 11}$$

9.8 Mittausepävarmuus

Yksikään kemiallinen menetelmä ei ole täysin tarkka vaan jokaiseen analyysiin sisältyy epävarmuutta. Mittausepävarmuus (measurement uncertainty, u) on aina positiivinen parametri, joka kertoo, kuinka lähellä oikea arvo on annettua tulosta. Mittausepävarmuus asettaa siis rajat, jonka välissä ”oikea arvo” on.^{37, 38}

Mittausvirhe ja mittausepävarmuus käsitteinä eivät ole sama asia. Mittausvirhe on yksittäinen arvo, jota voidaan käyttää tulosten korjaukseen. Se määritetään laskemalla mittaustuloksen ja mittaussuureen todellinen arvo toisistaan. Mittausepävarmuus on taas vaihteluväli, jota voidaan käyttää kaikkiin tietyn mittausmenetelmän tuloksiin.^{37, 38}

Mittausepävarmuuden u_c laskemisessa, kaava 12, käytetään systemaattistavirhettä $u(\text{bias})$ sekä satunnaisvirhettä $u(R_w)$. Systemaattisesta virheestä kertoo oikeellisuus parametri ja satunnaisvirheestä kertoo toistettavuus sekä uusittavuus. Mittausepävarmuuden määrittämisessä tulee ottaa huomioon eri pitoisuusalueet.^{37, 38}

$$u_c = \sqrt{u(\text{bias})^2 + u(R_w)^2} \quad \text{KAAVA 12}$$

Mittausepävarmuuden ilmoittamisessa käytetään laajennettua mittausepävarmuutta. Silloin laskettu mittausepävarmuus kerrotaan kattavuuskertoimella k . Yleensä k :n arvona käytetään lukua 2, silloin saadaan laskettua sellaiset raja-arvot, että tulos on 95 % varmuudella raja-arvojen sisällä. Tämä laajennetun mittausepävarmuuden laskeminen on esitetty kaavassa 13.^{37, 38} Mittausepävarmuuden ilmoittaminen tulosten raportoinnin yhteydessä on tärkeää, jotta asiakas pystyy arvioimaan tulosten luotettavuutta, vertailemaan menetelmiä keskenään sekä tekemään johtopäätöksiä tuloksista.⁵

$$U = k * u_c \quad \text{KAAVA 13}$$

Mittausepävarmuuksien laskemiseen on kehitetty Nordtestin raporttiin TR 537 ja ISO-standardiin SFS ISO 11352 perustuva MUKIT-mittausepävarmuusohjelma. Kyseinen ohjelma on ladattavissa ilmaiseksi Suomen ympäristökeskuksen internet-sivustolta. MUKIT-mittausepävarmuusohjelmaa käytetään tässä työssä kokeellisen osan tulosten laskemiseen.³⁹

9.9 Validointisuunnitelma

Ennen validoinnin aloittamista täytyy tehdä suunnitelma, kuinka laajasti menetelmäkehitys ja validointi suoritetaan. Hyvällä validointisuunnittelulla saadaan tehtyä validointi helposti, kun yhdellä koejärjestelyllä voidaan määrittää useita parametrejä. Laboratorio, johon tämä tutkimus tehdään, on FINAS-akkreditoitu laboratorio, joten sillä on toimintaohje validoinnin tekemiseen. Kemiallisen menetelmän validointiin ei ole olemassa mitään yleispätevää ohjetta, vaan validointimenettelyä joudutaan soveltamaan tapauskohtaisesti. Validointimenettelyllä varmistetaan menetelmän toimivuus kyseisessä matriisissa ja se tehdään menetelmälle sen aloituksen ja päivityksen yhteydessä.⁵

Validoitava kuningasvesiuuttomenetelmä on ollut käytössä Sodankylän laboratoriossa aikaisemmin, mutta liuokset on analysoitu vain ICP-OES-laitteella, jossa on radiaaliplasma. Laboratorioon asennettu duolaitteisto on ollut aikaisemmin käytössä toisessa toimipisteessä ja silloin käytössä olleesta menetelmästä löytyy validointitietoja. Validoinnin päätarkoituksena on saada Sodankylän toimipisteelle yhtä toimiva menetelmä kuin aikaisemmassa toimipisteessä. Duolaitteisto ei ole ollut muutama vuoteen Eurofins Labtiumin käytössä, ja samanlaista laitetta ei ole ollut Sodankylän laboratoriossa käytössä, joten laitteelle tehdään laajempi validointi eikä verifiointia.³⁷

Validoitaviksi parametreiksi valitaan määrittämis- ja toteamisraja, herkkyys, selektiivisyys, lineaarisuus sekä mittausepävarmuus. Mittausepävarmuuden määrittämisen yhteydessä saadaan laskettua arvot uusittavuudelle, toistettavuudelle sekä oikeellisuudelle. Validoinnista on laadittu erillinen suunnitelma toimintaohjeen mukaan ja se on liitteessä 1.⁵ Validoinnille on asetettu muutama erityinen tavoite. Tuloksista pyritään saaman vähintään samanlaisia kuin aikaisemmille laitteille ja asiakaslähtöisesti on toivottu, että hopealle, kadmiumille, molybdeenille, lyijylle sekä antimonille matalampia määrittämissrajia.⁵

Kokeellinen osa

10 Muutostyöt ja laitteen asennus

Ennen laitteen asennusta laboratoriossa täytyi tehdä muutostöitä, jotta laite saadaan mahdutettua laitehuoneeseen. Laitteasentajaa oli pyydetty tekemään laitteen vaatimat asennustyöt muiden laitteiden vuosihuollon yhteydessä. Asentaja kertoi mitä meidän täytyy ottaa huomioon ennen asennusta ja mitä tarvikkeita täytyy hankkia.⁴⁰

Duolaitteisto tarvitsee enemmän poistoilmaa kuin aikaisemmat radiaaliset ICP-laitteistot. Radiaaliset laitteistot tarvitsevat plasmalle poistoilmaa 4,5–5,5 m/s ja duolaitteisto 8,5–10,5 m/s. Laitehuoneesta poistettiin vetokaappi, jonka ilmastointikanavaan uuden laitteiston poistoilmaputki asennettiin. Vetokaappi oli toiminut työskentelytasona ajoliuosten sekä näytteiden käsittelyssä. Korvaavaksi paikaksi tuotiin työtaso laatikostoilla ja tason päälle asennettiin kohdepoisto happohöyryille.⁴¹

Laboratoriossa on tehty aikaisemmin muutoksia sähköasennuksiin ja duolaitteiston asennuskohdassa oli valmiiksi turvakytkin. Sähköasentaja kävi tekemässä tarvittavat sähkötyöt. ICP-OES-laitteistojen kaasunkulutusta varten Sodankylän laboratoriossa on ulkoinen argonsäiliö. Säiliöstä tulee kaasulinjasto laitehuoneeseen. Uutta linjastoa ei tarvinnut rakentaa sillä, uudelle laitteistolle otettiin kaasulinja haaroittimen kautta, toisen ICP-OES-laitteiston paineensäätimen jälkeen.

Laboratoriossa on otettu aikaisemmin käyttöön yhteinen jäähdytin muille kolmelle laitteelle. Yksittäisiä jäähdyttimiä oli valmiiksi, joten sellaista ei tarvinnut hankkia. Lisäksi autosample-rea on ollut varalaitteena eli sitä ei tarvinnut hankkia ennen laitteen asennusta. Eurofins IT-osasto hankki ja asensi uuden tietokoneen ICP-OES-laitteistoa varten. Laboratorion teknikko suoritti kaikki etukäteisvalmistelut mahdollisuuksien mukaan. Lopullinen asennus tehtiin maaliskuussa viikolla 12 kun laiteasentaja sekä IT-henkilö kävivät tekemässä loput asennukset.

Laitteasennuksen yhteydessä laiteasentaja teki ICP-OES-laitteistolle huollon. Huollon yhteydessä huomattiin, että laitteiston kuljetuksen yhteydessä optiikka oli liikkunut. ICP-OES-laitteisto käyttää hiilen C193 emissiosignaalia optiikan kohdistamiseen ja sillä on tietty oletusalue tähtitaivaskuvassa. Kuljetuksen jälkeen hiilipiikki oli liian kaukana oletetusta. Laitteasentaja kohdisti optiikan uudelleen ja sai näin muutettua hiilen emissiokohdan.⁴⁰

Asennuksen yhteydessä tarkastettiin laitteen herkkyys vertailemalla sen antamia intensiteettejä taulukkoarvoihin. Taulukossa 1 on esitetty intensiteettien raja-arvot ja laitteiston antamat intensiteetit.⁴⁰

Taulukko 1. Huollossa tarkastetut intensiteetit alkuaineittain⁴⁰

Alkuaine	Konsentraatio, mg/kg	Aksiaalisen mittauksen raja-arvo, cts	Mitattu arvo laitteella, cts
Al (167,0)	1,0	2800	1620
Ba (4554)	0,2	140000	245000
Ca (393,3)	0,2	430000	823300
Cu (324,7)	1,0	34000	68820
K (766,4)	5,0	280000	1323000
Mg (279,5)	0,2	135000	396800
Mn (257,6)	1,0	125000	303200
Ni (221,6)	5,0	46000	102100
P (177,4)	10,0	6500	11120
Zn (213,8)	0,2	4000	10200

Duolaitteella verrataan intensiteettejä aksiaalisen mittauksen raja-arvoihin. Alumiinin aallonpituuden 167 jää matalaksi raja-arvosta, mutta se tulee nousemaan, kun argonhuuhtelu syrjäyttää hapen optiikasta. Jos intensiteetit eivät nouse raja-arvojen yli, on laitteen erotuskyky huonontunut merkittävästi ja sen käyttö on kyseenalaista. Laiteasentajan mukaan intensiteetit ovat poikkeuksellisen hyvät 18 vuotta vanhaksi laitteeksi.⁴⁰

11 Laitteet ja reagenssit

Tutkielmassa käytetyt uuttoreagenssit ovat pelkästään happoja, suola- sekä typpihappoa. Hapojen tiedot ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Tutkielmassa käytetyt hapot

Happo	Valmistaja	Väkevyys
Typpihappo, HNO ₃	J.T. Baker	65 %
Suolahappo, HCl	J.T. Baker	37-38 %

Näitä happoja käytetään näytteiden liuottamiseen sekä KING1-liuoksen (20 % (v/v) kuningasvesi) valmistamiseen. KING1-liuosta käytetään kaikkeen laimentamiseen, näytteiden sekä standardiliuosten laimennukseen. Liuosta käytetään myös kalibroinnin nollanäytteenä. KING1-liuos valmistetaan sekoittamalla 250 ml typpihappoa, 750 ml suolahappoa sekä 4000 ml ultrapuhdistavettä. Ultrapuhtaanveden täytyy olla vähintään ISO 3696 standardin luokan 3 vaatimukset täyttävää vettä. Menetelmäkehityksessä käytetyt liuosstandardit ovat taulukossa 3 ja yksielementtiliuokset ovat taulukossa 4. Validoinnissa käytetyt sertifioidut referenssimateriaalit on listattu taulukkoon 5.

Taulukko 3. käytetyt liuosstandardit

Liuosstandardi	Valmistaja	Pitoisuudet	Matriisi, (v/v)
GEO3B	Inorganic Ventures	100 mg/l: Ba, Ga, Li, Ni, Rb, Sr 500 mg/l: Al, Mg, Na 1000 mg/l: Fe	3 % HNO ₃
GEO2	Inorganic Ventures	10 mg/l: Ag, Cd, Be 100 mg/l: Co, Cu, Mn, Pb, Zn 1000 mg/l: Ca	7 % HNO ₃
GEO5	Inorganic Ventures	100 mg/l: La, Sc, Y, V, Yb, Th 1000 mg/l: K	7 % HNO ₃
GEO7A	Inorganic Ventures	100 mg/l: B, Cr(III), Mo, Sb, Ti, W, Zr 200 mg/l: As, P, S 500 mg/l: Si	3 % HNO ₃ / 1,2 % HF
QC-9	Inorganic Ventures	50 mg/l: B, P, S, Mo, Sb, Ti, W, Zr 250 mg/l Si	3 % HNO ₃ / 1,2 % HF
QC-27	Inorganic Ventures	50 mg/l: As, Ba, Co, Cr(III), Cu, Ga, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Yb, Zn 250 mg/l: Al, Ca, Fe, Mg, Na 500 mg/l: K	7 % HNO ₃

Taulukko 4. Tutkielmassa käytetyt ykselementtiliuokset

Alkuaine	Valmistaja	Pitoisuus, ppm	Matriisi
Al	Romil	10000	0.5M HNO ₃
As	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Bi	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Ca	Romil	10000	0.5M HNO ₃
Co	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Cr	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Cu	Romil	1000	3 % (v/v) HNO ₃
Fe	Accustandard	1000	2–5 % (v/v) HNO ₃
La	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Mg	Romil	10000	0.5M HNO ₃
Mn	Accustandard	1000	2–5 % (v/v) HNO ₃
Mo	Romil	1000	0.3M NH ₄ OH
Ni	Romil	1000	2 % (v/v) HNO ₃
Si	Merck	1000	H ₂ O
Te	Romil	1000	1M HNO ₃
Ti	Romil	1000	5M HCl
v	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Y	Romil	1000	0.5M HNO ₃
Zn	Romil	1000	2 % (v/v) HNO ₃
Zr	Romil	1000	0.5M HCl

Taulukko 5. Tutkielmassa käytetyt sertifioidut referenssimateriaalit

Valmistaja	Referenssin nimi	Valmistaja	Referenssin nimi
Geostats Pty	GBM 311-12	Oreas	Oreas 501d
Geostats Pty	GBM 398-4	Oreas	Oreas 552
Geostats Pty	GBM 909-15	Oreas	Oreas 627
Geostats Pty	GBM 911-14	Oreas	Oreas 629
Oreas	Oreas 153b	Oreas	Oreas 85
Oreas	Oreas 233b	Oreas	Oreas 992
Oreas	Oreas 237	Oreas	Oreas995

Tutkielmassa käyttöön otettu laite on Thermo iCAP 6500 DUO mallinen ICP-OES-laitteisto. ICP-OES-laitteistoon on liitetty Cetax ASX-560 automaattinen näytteensyöttäjä. ICP-OES-laitteessa käytettiin syklonista sumutinkammiota ja konsentrista sumutinta. ICP-OES-laitteen mittauseräparametrit ovat arvoineen taulukossa 6.

Taulukko 6. ICP-OES laitteen mittauseräparametrit

RF teho	1150 W
Plasman kaasuvirtaus	12 l/min
Sumuttimen kaasuvirtaus	0,65 l/min
Apukaasun virtaus	0,5 l/min

12 Näytteiden uutaminen

Kokeellisessa osiossa analysoidut näytteet ovat uutettu laboratorion menetelmäohjeen mukaan seuraavasti. Geologista laboratorionäytettä punnitaan kalibroidulla analyysivaa'alla borosilikaattiputkeen 0,1 mg:n tarkkuudella 150 mg. Näytesarjojen mukana on aina laadunvalvonta-näytteitä, sertifioituja referenssinäytteitä, reagenssinollanäytteitä sekä duplikaattinäytteitä. Punnittuihin näytteisiin annostellaan kalibroidulla annostelijalla 2,25 ml väkevää suolahappoa sekä 0,75 ml typpihappoa. Koeputkiravistelijalla varmistetaan, että näyte ja lisätyt hapot sekoituvat keskenään. Näytteet asetetaan kuivahauteelle. Hauteen lämpötila nostetaan 90 ° C:een. Näytteiden tulee olla uuttolämpötilassa noin tunnin ajan. Kokonaisaika käytössä olevilla hauteilla on 1 tunti 50 minuuttia. Uuton aikana hauteen lämpötila tarkastetaan kalibroidulla lämpömittarilla ja kirjataan ylös uuttopäiväkirjaan.

Lämpöhauteella uutamisen jälkeen näytteet nostetaan hauteelta pois ja annetaan hetken aikaa jäähtyä. Näyteputkiin annostellaan vettä, jotta näytteiden lopputilavuudeksi saadaan 15 ml. Vedden määrän lisäykselle on tehty erillinen kokeellinen määrittäminen, jossa määritetään happojen haihtuminen hauteella. Näyteputket korkitetaan ja sekoitetaan. Näyteputken pohjalle jää liukenematonta kiviainesta, joten näyteputkia tulee seisottaa vähintään 8 tuntia ennen laimentamista.

Näytteet laimennetaan tarkastetulla 20 % (v/v) kuningasvesiliuoksella (KING1) laimennossuhteella 1:5. Näin mitattaville näytteille saadaan laimennuskertoimeksi 500. Näytteiden laimennukseen käytetään yleensä automaattista laimentajaa, joka ottaa näytettä 1,0 ml ja annostelee kuningasvesiliuosta 4,0 ml. Laimennoksen jälkeen näytteet sekoitetaan ennen ICP-OES analyysiä.

13 Menetelmäkehityksen vaiheet

Uuden menetelmän kehitys on aloitettava tuntemalla analysoitava näytematriisi. Pohjatietona on hyvä olla tiedot mitattavista alkuaineista sekä niiden pitoisuuksista. Tutkielmassa kehitettävällä menetelmällä on tarkoitus analysoida näytteitä, jotka ovat kuningasvesiuutolla liuotettuja geologisia kairasydännäytteitä.

Laboratoriossa on käytössä kolme ICP-OES laitetta, joilla on mahdollisuus analysoida kyseisellä menetelmällä uutettuja näytteitä, joten esitiedot näytteiden pitoisuuksista on saatu analysoimalla näytteitä toisilla ICP-OES-laitteilla. Esitietoja varten kerättiin noin 300 näytteen tulokset ja niistä laskettiin keskiarvot, mediaani sekä minimi- ja maksimiarvo. Näytteistä halutaan analysoida 32 alkuainetta ja niiden keskiarvoiset pitoisuudet on esitetty taulukossa 7. Menetelmä halutaan ottaa käyttöön uudella duolaitteella, jotta päästäisiin mahdollisesti pienempiin määritysrajoihin ja tarkempiin analyysihin

Taulukko 7. Näytteiden esitiedot liuos- ja näytepitoisuuksina

Alkuaine	Liuospitoisuus				Näytepitoisuus			
	Keskiarvo, mg/kg	Min, mg/kg	Max, mg/kg	Median, mg/kg	Keskiarvo, mg/kg	Min, mg/kg	Max, mg/kg	Median, mg/kg
Ag	0.04	0.01	0.29	0.01	17	4	143	5
Al	45	0.4	106	44	22305	208	53200	21900
As	4.3	0.08	45.8	0.34	2183	40	22900	174
B	0.03	0.01	0.14	0.02	13	5	69	12
Ba	0.08	0.01	0.32	0.08	41	6	160	38
Be	0.001	0.000	0.004	0.001	0	0.2	2.2	0.4
Bi	0.04	0.04	0.08	0.04	21	20	40	20
Ca	112	4	328	114	55846	2110	164000	56850
Cd	0.012	0.002	0.412	0.004	6	1	206	2
Co	0.08	0.01	0.30	0.08	40	3	150	41
Cr	0.22	0.01	2.74	0.11	112	5	1370	53
Cu	0.22	0.01	6.16	0.19	110	4	3080	92.5
Fe	165	26	492	164	82499	12900	246000	82100
K	3.78	0.20	20.60	3.58	1889	101	10300	1790
La	0.015	0.002	0.092	0.012	7	1	46	6
Li	0.030	0.002	0.122	0.026	15	1	61	13
Mg	55.476	1.624	187.000	53.400	27738	812	93500	26700
Mn	55	2	187	53	1739	229	11300	1600
Mo	3.48	0.46	22.60	3.20	11	5	40	8.5
Na	0.02	0.01	0.08	0.02	303	81	5730	279.5
Ni	0.61	0.16	11.46	0.56	105	7	818	68
P	0.21	0.01	1.64	0.14	804	51	3590	688
Pb	1.61	0.10	7.18	1.38	466	40	7360	57.5
S	25	0.15	272.	7.5	12609	77	136000	3755
Sb	0.16	0.08	0.80	0.11	80	40	399	56
Sc	0.026	0.001	0.066	0.024	13	0.5	33	12
Te	0.053	0.040	0.140	0.040	27	20	70	20
Th	0.03	0.02	0.05	0.03	14	10	26	14
Ti	1.94	0.01	24.00	0.18	969	3	12000	92
V	0.27	0.01	0.88	0.24	137	4	440	120
Y	0.017	0.002	0.048	0.016	8	0.9	24	7.8
Zn	0.30	0.02	30.60	0.19	151	10	15300	95

13.1 Aallonpituuksien valinta

Käyttöön otettava laitteisto on ollut käytössä aikaisemmin Eurofins Labtiumilla, joten arkistoista löytyi kyseisellä laitteella käytössä ollut mittaussuunnitelma. Mittausmenetelmän käytöstä on kuitenkin kulunut jo aikaa, joten se ei ole enää suoraan käyttöön otettavissa. Tästä saatiin pohjatietoja uuden menetelmän kehitykseen.

Mitattaviksi aallonpituuksiksi valittiin alkuperäisessä menetelmässä olleet aallonpituudet. Näiden lisäksi valittiin vaihtoehtoiset aallonpituudet tutkimalla kirjallisuutta sekä laitteen omaa viivakirjastoa.^{9e, 42} Mitattaviksi aallonpituuksiksi valittiin taulukossa 8 olevat aallonpituudet. Taulukkoon on merkitty mittaussuunnat A tai R merkinnällä. Jotta käytössä olisi parhaimmat mahdolliset aallonpituudet mitattaville alkuaineille, valitaan alussa jokaiselle alkuaineelle useampi aallonpituus ensimmäisiin mittauksiin. Kaikille alkuaineille ei kuitenkaan löytynyt useampaa analysoitavaa aallonpituutta, joten berylliumilla, kalsiumilla ja litiumilla on vain yksi mitattava aallonpituus.

Taulukko 8. Mitattavat alkuaineet ja niiden aallonpituudet

Alkuaine	Aikaisempi aallonpituus	Vaihtoehtoinen aallonpituus	Alkuaine	Aikaisempi aallonpituus	Vaihtoehtoinen aallonpituus
Ag	328,068 A	338,289 A	Mg	279,079 A	285,213 R
Al	396,152 R	237,312 R	Mn	257,610 R	259,373 R
As	189,042 A	193,759 A	Mo	202,030 A	281,615 R
B	208,959 A	249,678 A	Na	589,592 R	330,237 R
Ba	455,403 A	233,527 A	Ni	231,604 A	221,647 A
Be	313,042 R		P	178,284 A / 185,943 A	213,618 A
Bi	223,061 A	190,061 A	Pb	220,353 A	216,999 A
Ca	315,887 R		S	182,034 A	180,731 A
Cd	214,438 A / 228,802 A	226,502 A	Sb	206,833 A	217,581 A
Co	228,616 A	238,892 A	Sc	361,384 A	363,075 R
Cr	267,716 A	205,552 A	Te	214,281 A	238,578 A
Cu	324,754 A / R	327,396 R	Th	401,913 A	283,730 A
Fe	373,487 R	259,940 R	Ti	334,941 R	337,280 R
K	766,490 R	769,896 R	V	292,402 A	309,311 A
La	333,749 A	379,478 A	Y	377,433 A	371,030 R
Li	670,784 R		Zn	213,856 A / 481,053 A	206,200 A

Ennen analyysien aloittamista iTeva-ohjelmistoon annettiin tiedot kalibroinneista. Kalibrointi-liuoksina käytetään samoja liuoksia kuin muilla laitteilla. Rutiinianalytiikassa virheen mahdollisuus kasvaa, jos laboratoriossa on käytössä monenlaisia samantyyppisiä liuoksia. Samasta syystä laitteiston varusteet pidetään samanlaisina kuin muilla analysaattoreilla. Tämä puolestaan helpottaa rutiininomaisten huoltotoimenpiteiden tekemistä, kun kaikki varaosat ovat samanlaisia.

Kalibrointi tehdään kahdella pisteellä, nollaliuoksella sekä yhdellä pitoisuudella. Kalibrointi tehdään jokaisen mittaussarjan alussa ja se tarkastetaan laadunvarmistusliuoksella, ennen analyysin aloittamista sekä 12 näytteen välein. Kalibroinnissa käytettävät liuokset sekä kalibrointitarkastusliuokset pitoisuuksineen on esitetty taulukossa 9. Liuokset laimennetaan 1000 ml mittapulloon KING1-liuoksella.

Taulukko 9. Kalibroinnissa ja laadunvarmistuksessa käytetyt liuokset pitoisuuksineen

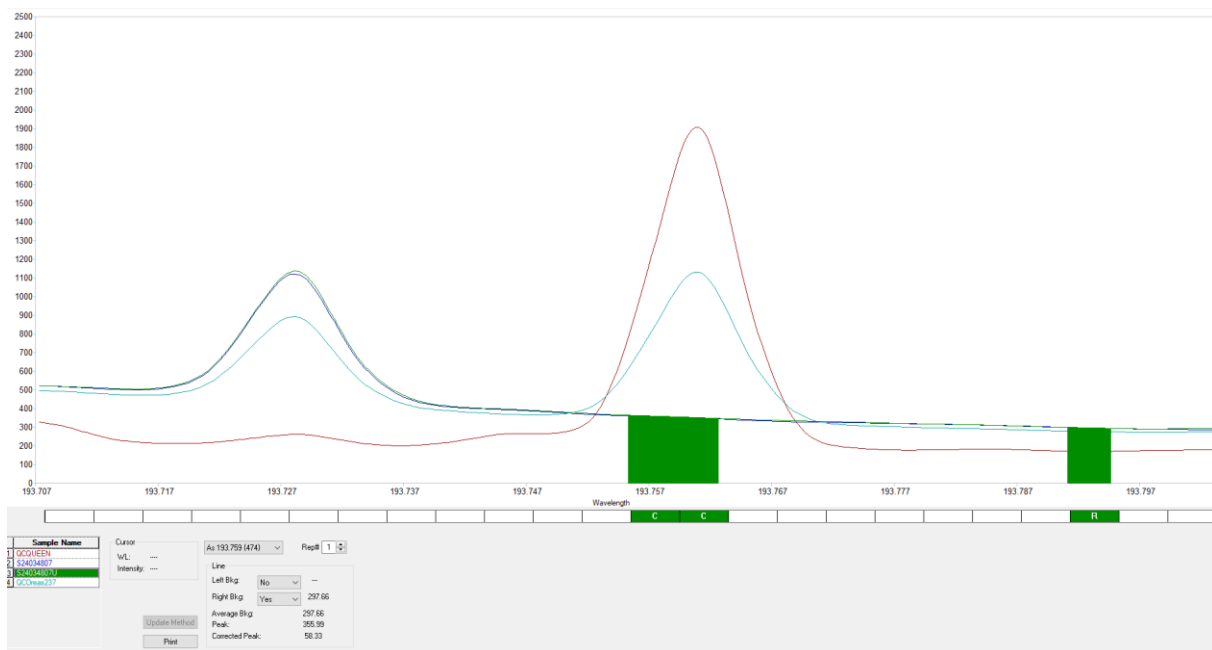
Liuos	Laimennos	Pitoisuus, mg/kg	Alkuaine
KING2	100 ml GEO2	1	Ag, Be, Cd
		10	Co, Cu, Mn, Pb, Zn
		100	Ca
KING3	100 ml GEO3B	10	Ba, Li, Ni,
		50	Al, Mg, Na
		100	Fe
KING4	100 ml GEO7A	10	B, Cr, Mo, Sb, Ti
		20	As, P, S
KING5	100 ml GEO5	10	La, Sc, Th, V, Y
		100	K
BiTe	10 ml Bi-liuosta, 10 ml Te-liuosta	10	Bi, Te
QUEEN	40 ml QC9, 40 ml QC- 27C	0,2	Ag, Be, Cd
		2	As, B, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn,
		10	Al, Ca, Fe, Mg, Na,
		20	K

iTeva-ohjelmistoon kirjattiin ylös kalibroitiparametrit, kalibrointiin käytettävät liuokset sekä pitoisuudet. Ennen varsinaisia mittauksia iTeva-ohjelmistolla, kohdistettiin mitattavien aallonpituuksien mittauskohdat AutoPeak-toiminnolla. iTeva-ohjelmisto tunnistaa aallonpituudelle optimaaliset mittauspaikat automaattisesti, kun plasmalle syötetään alkuainetta sisältävää liuosta. Tämän jälkeen voidaan aloittaa mittauksen tekeminen.

Ensimmäisessä mittauksessa näytteinä oli sertifioituja referenssinäytteitä sekä asiakkaan näytteitä. Tunnettujen näytteiden avulla tarkasteltiin analysaattorin mittaamia pitoisuuksia ja asiakkaan näytteistä tarkasteltiin näytematriisin vaikutusta taustankorjauspaikkoihin.

13.2 Taustankorjauspaikkojen määrittäminen

Ensimmäisten mittauksen perusteella tarkasteltiin jokaisen alkuaineen piikkejä sekä taustankorjauspaikkoja. Jokaisesta näytteestä avattiin mittauspektrit. Spektrit avattiin päällekkäin ja määriteltiin taustankorjauspaikat mitattava aallonpituus kerrallaan. Kuvassa 9 on arseenin mittauspaikka aallonpituudella 193,759. Mitattujen näytteiden spektrien kuvaajat avattiin päällekkäin ja siitä arvioitiin mihin taustankorjauspaikat on hyvä laittaa. Kuvasta huomataan, että vasemmalla puolella on häiritsevä piikki vieressä, joten taustankorjauspaikka asetetaan vain oikealle puolelle paikkaan, jossa kaikissa spektreissä olisi mahdollisimman tasainen kohta.



Kuva 9. Arseenin taustankorjauspaikan arviointia.

Taustankorjauspaikka tulisi olla mahdollisesti mittauskohdan molemmilla puolilla. Aallonpituusviivasta ja sen mahdollisista häiriöistä riippuen tämä ei kuitenkaan ole mahdollista vaan joudutaan ottamaan käyttöön vain yksi taustankorjauspaikka. Taustankorjauspaikoilla ei kuitenkaan saada poistettua kaikkia mahdollisia häiriöitä. Muut spektraaliset häiriöt yritetään poistaa interelementtikorjauksilla.

13.3 Interelementtikertoimien määrittäminen

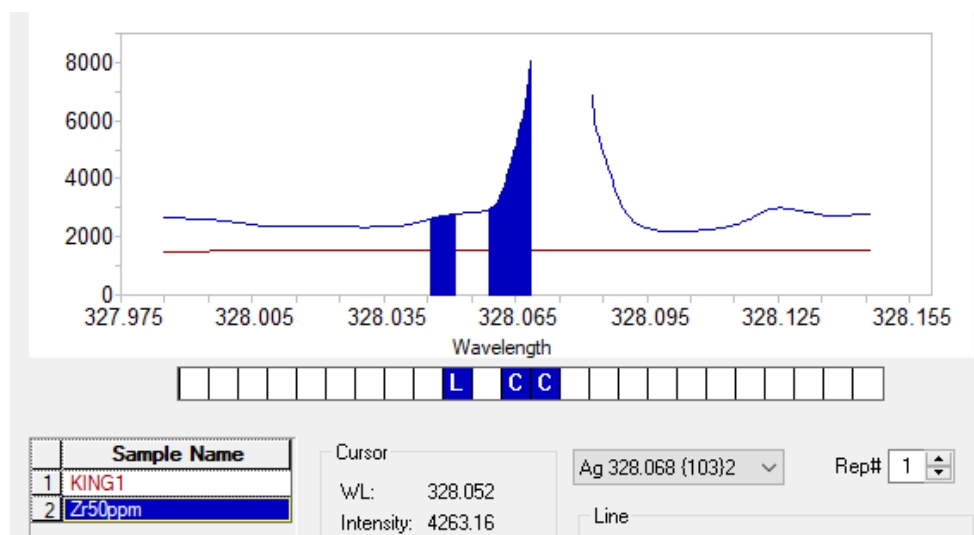
Jos pelkillä taustankorjauspaikoilla ei saada mitatuista tuloksista tyydyttäviä, tarkastetaan interelementtihäiriöt. Onko viivan lähellä jonkin alkuaineen aallonpituus, joka häiritsee mittausta. Pelkässä spektrien tarkastelussa ei saada selville onko taustalla häiritsevää alkuainetta, sillä ICP-OES mittauksessa valitaan integrointiin tähtitaivasmittauksesta pikselialue, josta alkuainetta mitataan. Kun laite piirtää spektrin, se katsoo mittausaluetta sivusta ja piirtää kuvaajan pikseleiden valon määrästä. Valon määrä voi kuitenkin häiriintyä, jos mittausalueen ulkopuolelta tulee valoa mittausalueelle. Tämä häiriö saadaan selville tähtitaivasmittauksista. Interelementtikorjaukset saadaan laskettua, kun tiedetään häiritsevä alkuaine. Mitataan häiritsevän alkuaineen yksielementtiliuosta ja katsotaan paljonko häiritsevää signaalia saadaan muille aallonpituuksille. Tästä signaali- ja näyteliuospitoisuudesta saadaan laskettua korjauskerroin alkuaineille.

Häiritsevän alkuaineen pitoisuus täytyy olla huomattavasti suurempi kuin normaalisti näytepitoisuuksissa, jotta kertoimet saadaan laskettua luotettavasti. Aikaisemmasta menetelmästä tarkastettiin mitä häiritseviä alkuaineita on ollut ja sen perusteella tilattiin ykselementti liuoksia. Häiritsevät alkuaineet ja interelementtikertoimien laskemiseen käytetyt liuospitoisuudet löytyvät taulukosta 10.

Taulukko 10. Interelementtikertoimien laskemiseen käytetyt liuospitoisuudet

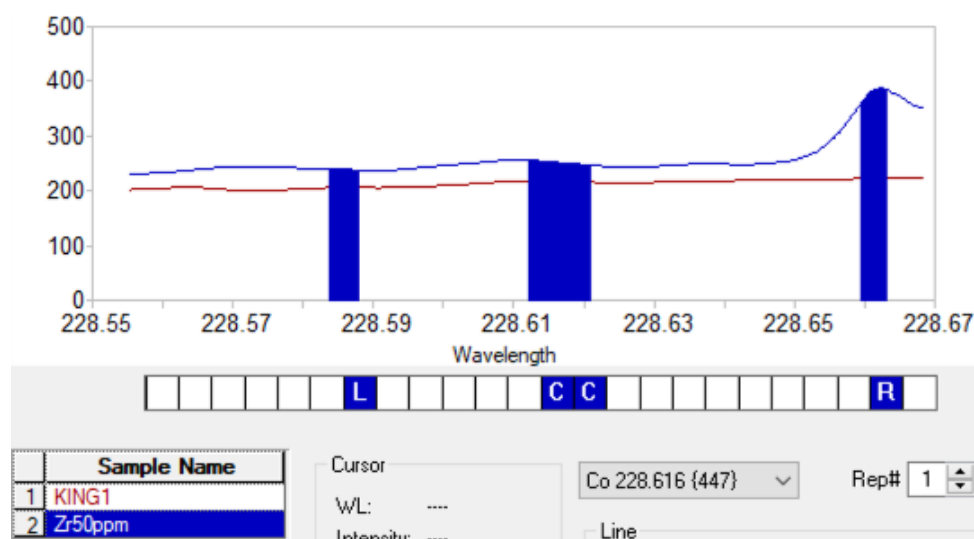
Alkuaine	Liuospitoisuus
As, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Sc, Ti, V, Y, Zn, Zr	50 mg/kg
Al, Ca, Fe, Mg	500 mg/kg

IEC-kertoimien tarpeellisuutta tarkasteltiin spektrikuvaajista ja kertoimen suuruusi laskettiin ajetuista liuksista. Häiriintyneen alkuaineen pitoisuus jaettiin häiritsevän alkuaineen pitoisuudella. Kuvassa 10 on hopean aallonpituudella 328,068 mitattu spektri. Siitä havaittiin zirkoniumin aiheuttama häiriö hopean mittauskohdassa. Tästä saatiin laskettua hopealle IEC-kerroin. Zirkoniumin pitoisuus oli 44.41 mg/kg ja se antoi hopealle tulokseksi 0.0961 mg/kg. Näistä arvoista laskettiin IEC-kerroin, jonka arvoksi tuli 0.002164.



Kuva 10. Zirkoniumin häiriö hopean mittausalueella.

Spektraalinen häiriö voi olla myös taustakorjauspaikan kohdalla. Kuvassa 11 havaitaan, että zirkonium häiritsee koboltin mittausta sen taustakorjauspaikan kohdalla. Sen vuoksi koboltille saadaan vääriä negatiivisia arvoja. Koboltin mittaasetuksiin merkitään negatiivinen zirkoniumin interelementtikerroin -0.00379.



Kuva 11. Zirkoniumin aiheuttama häiriö koboltin taustankorjauspaikalla.

Lasketut kertoimet kirjattiin iTeva-ohjelmistoon ja tehtiin tarkastusmittaukset sertifioituilla referenssinäytteillä. Yhteenveto IEC-kertoimista on liitteessä 2. Taustankorjauspaikkojen sekä IEC-kertoimien lisäysten jälkeen tehtiin muutamilla sertifioituilla näytteillä tarkastusmittaus. Näiden tulosten perusteella käytöstä poistettiin selvästi huonoja aallonpituusviivoja mittauksesta. Tässä vaiheessa poistetut aallonpituudet ovat taulukossa 11.

Taulukko 11. Ennen validointia mittauksesta poistetut aallonpituusviivat

Alkuaine	Mittauksesta poistettu aallonpituus	Alkuaine	Mittauksesta poistettu aallonpituus
Ag	338,289	Mo	281,615
As	193,759	Na	330,237
Ba	455,403	Pb	216,999
Co	238,892	Sc	363,075
Cr	267,716	Th	283,730
La	379,478		

Huonoja aallonpituuksia poistettiin muutamasta eri syystä, testausmittausten perusteella. Hopean tulokset olivat toisella aallonpituudella kymmenkertaiset sertifioituun arvoon verrattuna. Bariumin koboltin ja natriumin aallonpituudet antoivat vain negatiivisia arvoja, vaikka näitä alkuaineita oli tarkastusmittauksessa käytetyissä näytteissä. Muiden aallonpituusviivojen tuloksissa oli huomattavaa poikkeamaa matalissa pitoisuuksissa. Pienet pitoisuudet olivat huomattavasti suuremmat kuin sertifioitu pitoisuus vaikka suuremmat pitoisuudet olivat hyvin keskiarvossa. Tällaisten ongelmien taustalla voi olla esimerkiksi häiriöt, joita ei ole voitu tunnistaa tässä tutkielmassa käytetyillä menetelmillä. Koska muiden aallonpituusviivojen tulokset olivat oikean suuntaisia, voitiin aloittaa mittausten tekeminen validointia varten. Validointia varten ICP-OES-laitteella analysoitiin rutiiniduplikaattinäytteitä, reagenssinollanäytteitä sekä sertifioituja referenssinäytteitä.

14 Validointi

Validointi toteutetaan validointisuunnitelman mukaisesti. Määritysrajalle sekä mittausepävarmuudelle on asetettu numeraaliset tavoitteet. Muille validoitaville parametreille ei ole numeraalisia tavoitteita, mutta ne tarkastetaan tässä yhteydessä.

14.1 Lineaarisuus

Lineaarisuuden tarkistamista varten ei ollut kaikista alkuainesta ykselementtiliuoksia vaan lineaarisuus tarkistettiin käyttämällä kahta laaduntarkistusliuosta. Vismuttia ja telluuria ei ole näissä kahdessa laaduntarkistusliuoksessa, joten niille tehtiin omat lineaarisuudentarkistusliuokset ykselementtiliuoksista. Kaliumille, magnesiumille, raudalle sekä alumiinille oli vahvemmat liuospitoisuudeltaan 10000 mg/kg olevat ykselementtiliuokset, joten niille tehtiin omat liuokset. Muiden aallonpituuksien lineaarisuudet tarkastettiin laadunvalvontaliuosten QC-9 sekä QC-27C avulla. Laadunvalvontaliuoksista laimennettiin taulukon 12 mukaisesti.

Taulukko 12. Lineaarisuuden tarkistukseen valmistetut liuokset QC-9 ja QC-27C-liuoksista

QC-9 / QC-27C, ml	KING1, ml	Pitoisuudet (mg/kg)
0,5 ml	25 ml	0,1 / 1 / 5 / 10
1 ml	25 ml	0,2 / 2 / 10 / 20
0,5 ml	9,5 ml	0,25 / 2,5 / 12,5 / 25
1 ml	9 ml	0,5 / 5 / 25 / 50
1 ml	4 ml	1 / 10 / 50 / 100
2 ml	3,0 ml	2 / 20 / 100 / 200
2,5 ml	2,5 ml	2,5 / 25 / 122 / 250

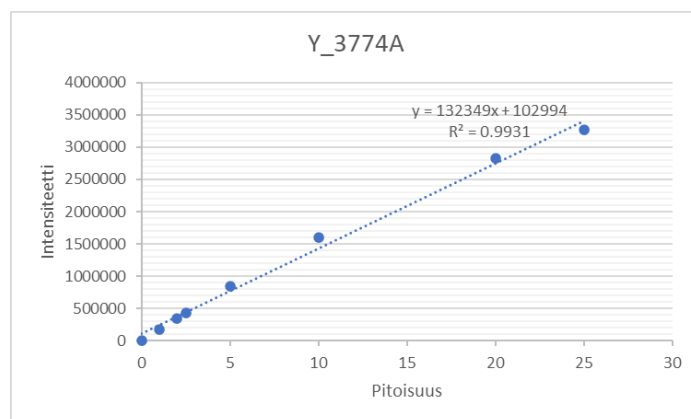
Ykselementtiliuoksista, joiden pitoisuus oli 10000 mg/kg valmistettiin välilaimennos, jonka pitoisuus oli 1000 mg/kg. Vismutin ja telluurin ykselementtiliuoksen pitoisuus oli 1000 mg/kg, tästä liuksesta valmistettiin pitoisuudeltaan 10 mg/kg välilaimennos. Välilaimennoksista tehtiin jatkolaimennoksia. Viimeinen matalin lineaarisuuden tarkistusliuos tehtiin jatkolaimentamalla 100 mg/kg sekä 0,5 mg/kg liuoksia. Ykselementtiliuoksista tehtiin taulukon 13 mukaiset laimennossarjat.

Taulukko 13. Yksielementtiliuoksista valmistetut lineaarisuuden tarkastusliuokset

Välilaimennos	KING1, ml	Pitoisuus, Ca, Mg, Al Fe (mg/kg)	Lisätietoja	Pitoisuus, Bi, Te (mg/kg)	Lisätietoja
2,5 ml	2,5	500		5	
1,0 ml	4,0	250		2	
1,0 ml	9,0	100	jatkolaimennos	1	
0,5 ml	9,5	50		0,5	jatkolaimennos

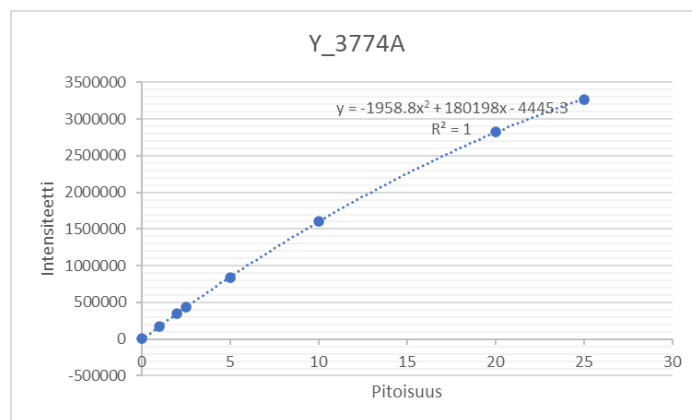
Jatkolaimennos	KING1, ml	Pitoisuus, Ca, Mg, Al Fe (mg/kg)	Lisätietoja	Pitoisuus, Bi, Te (mg/kg)	Lisätietoja
1 ml	9 ml	10		0,05	Määrittämissä tarkist-

Liuokset mitattiin laitteistolla matalimmasta näytteestä vahvimpaan liuokseen ja liuostyyppien välillä mitattiin laimennokseen käytettyä KING1-liuosta kontaminaation välttämiseksi. Tulosten perusteella piirrettiin kuvaajat lineaarisuuksille. Lineaarisuuskuvaajien piirtämisessä täytyi huomioida mahdollinen kaartuvuus. Esimerkiksi yttriumin kuvaajassa huomaa kaartumista ja lineaarisuusyhtälön korrelaatiokerroin ei ole lähellä arvoa yksi, tämä on esitetty kuvassa 12.



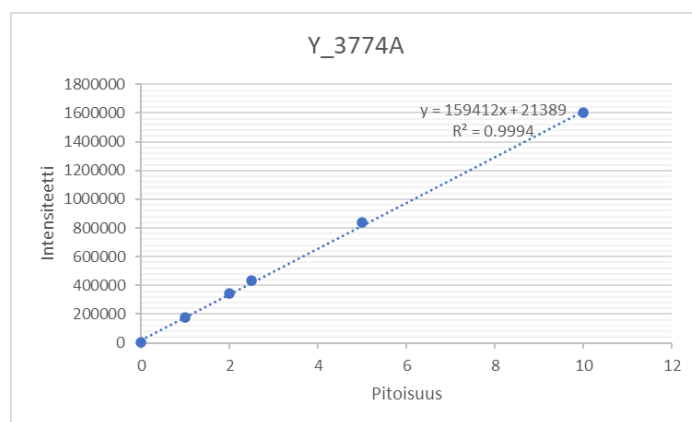
Kuva 12. Yttriumin lineaarisuudentarkistus kaikilla pisteillä.

Kuvassa 13 yttriumin lineaarisuuskuvaajaa on asetettu suoranyhtälön sijaan polynominen yhtälön, niin huomataan että korrelaatiokertoimeksi saadaan arvo yksi.



Kuva 13. Yttriumin kalibrintisuora polynomisella yhtälöllä.

Lineaarista suoranyhtälöä voidaan kuitenkin käyttää tiettyyn pitoisuuteen saakka. Lineaarinen alue on esitetty kuvassa 14. Muiden alkuaineiden sekä niiden aallonpituuksien lineaarisuuskuvaajat ovat liitteessä 3.



Kuva 14. Yttriumin lineaarisuuskuvaaja.

Kuvaajien perusteella aallonpituuden ovat lineaarisia taulukossa 14 esitettyihin pitoisuuksiin asti. Lineaarisuudet on mitattu liuospitoisuuksista, joten menetelmälle yleisen laimennuskertoimen 500 kanssa saatavat näytepitoisuudet on myös laskettu taulukkaan.

Taulukko 14. Tarkistetut lineaarisuuden ylärajat liuospitoisuuksina sekä näytepitoisuuksina

Aallonpituus	Liuospit. mg/kg	Näytepit. (LK500), mg/kg	Aallonpituus	Liuospit. mg/kg	Näytepit. (LK500), mg/kg	Aallonpituus	Liuospit. mg/kg	Näytepit. (LK500), mg/kg
Ag 3280A	2	1000	Cu 3273	25	12500	Pb 2203A	10	5000
Al 2373	1000	500000	Fe 2599	1000	500000	S 1807	20	10000
Al 3961R	1000	500000	Fe 3734R	1000	500000	S 1820A	20	10000
As 1890A	10	5000	K 7664R	250	125000	Sb 2068A	20	10000
B 2089A	10	5000	K 7698	250	125000	Sb 2175	20	10000
B 2496	20	10000	La 3337A	25	12500	Sc 3613A	10	5000
Ba 2335	10	5000	Li 6707R	25	12500	Te 2142A	10	5000
Be 3130R	2.5	1250	Mg 2790A	1000	500000	Te 2385	10	5000
Bi 1902	10	5000	Mg 2852	500	250000	Th 2837	10	5000
Bi 2230A	10	5000	Mn 2576R	25	12500	Ti 3349R	20	10000
Ca 3158R	1000	500000	Mn 2593	25	12500	Ti 3372	20	10000
Cd 2144A	1	500	Mo 2020A	10	5000	V 2924A	25	12500
Cd 2265	1	500	Na 5895R	125	62500	V 3093	10	5000
Cd 2288A	1	500	Ni 2216	10	5000	Y 3710	25	12500
Co 2286A	10	5000	Ni 2316A	10	5000	Y 3774A	10	5000
Cr 2055	10	5000	P 1782A	20	10000	Zn 2062	10	5000
Cu 3247A	10	5000	P 1859A	20	10000	Zn 2138A	10	5000
Cu 3247R	25	12500	P 2136	20	10000			

Osalle aallonpituusviivoista lineaarisuus voisi olla korkeampi, sillä liuoksia ei ollut saatavilla vahvempia lineaarisuuden tarkistamista varten. Alkuaineen mittausalue voi kuitenkin olla lineaarisuuden ylärajaa korkeammalla. Esitietojen perusteella arseenin, lyijyn, rikin, titaanin ja sinkin maksimiarvot menevät yli lineaarisuus alueen. Näytteiden keskiarvo ja mediaani pitoisuudet pysyvät kuitenkin lineaarisuusalueen sisäpuolella.

Lyijylle ja rikille korkein sertifioitu referenssimateriaali menee lineaarisuusalueen yli ja tulosten perusteella se on vielä mittausalueella. Analysoidut tulokset ovat hyvin keskiarvossa. Joten lineaarisuusalueen voidaan päätellä olevan korkeampi kuin tutkielman aikana määritetty lineaarisuus. Jos analysoidut tulokset menevät yli lineaarisuusalueen, tuloksen oikeellisuutta voidaan tarkastaa tekemällä erilainen laimennos. Jos tulokset eivät poikkea toisistaan voidaan lineaarisuus alue todeta jatkuvan pidemmälle kuin testattu alue. Selvästi poikkeavissa tuloksissa on suuremmalla laimennoksella mitattu pitoisuus oikeellisempi, sillä sen mittauspiste on todennetun lineaarisuusalueen sisällä.

Lineaarisuuden tutkimista voisi jatkaa hankkimalla vahvempia ykselementtiliuoksia ja tarkistaa niiden avulla lineaarisuus korkeammilta pitoisuuksilta. Tässä tutkimuksessa kuitenkin

tyydytään saatuihin tuloksiin, sillä tuntemattomat näytteet pysyvät pääsääntöisesti tarkastettujen lineaarisuusalueiden sisäpuolella. Lineaarisuuden ylitykset tarkastetaan tekemällä laimennoksia.

14.2 Herkkyys

Herkkyys määritetään kalibrointisuoran kulmakertoimen a avulla suoranyhtälöstä, joka on esitetty kaavassa 14.

$$y = ax + b$$

KAAVA 14

Mitä suurempi kulmakerroin on, sitä herkempi on mittauksessa oleva aallonpituus. Mitattavien aallonpituuksien lineaarisuuksien tarkistuksesta saadut kulmakertoimet on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Lineaarisuuskuvaajien kulmakertoimet

Aallonpituus	Kulmakerroin	Aallonpituus	Kulmakerroin	Aallonpituus	Kulmakerroin
Ag 3280A	37109	Cu 3273	2245.4	Pb 2203A	2968.9
Al 2373	136.56	Fe 2599	4004.5	S 1807	657.97
Al 3961R	1323.6	Fe 3734R	155.17	S 1820A	247.36
As 1890A	539.23	K 7664R	938.42	Sb 2068A	1207.9
B 2089A	3237.4	K 7698	368.93	Sb 2175	1602.2
B 2496	11991	La 3337A	36656	Sc 3613A	376093
Ba 2335	35955	Li 6707R	17576	Te 2142A	762.1
Be 3130R	204265	Mg 2790A	4228.2	Te 2385	286.57
Bi 1902	456.34	Mg 2852	5859.4	Th 2837	8182.8
Bi 2230A	1206.6	Mn 2576R	26496	Ti 3349R	18874
Ca 3158R	2723.8	Mn 2593	19625	Ti 3372	9603
Cd 2144A	28378	Mo 2020A	8805.9	V 2924A	23928
Cd 2265	34138	Na 5895R	3191.3	V 3093	85996
Cd 2288A	18978	Ni 2216	9863.1	Y 3710	34014
Co 2286A	8781.1	Ni 2316A	5110.2	Y 3774A	159412
Cr 2055	15585	P 1782A	417.07	Zn 2062	10555
Cu 3247A	54111	P 1859A	186.26	Zn 2138A	23660
Cu 3247R	4772.6	P 2136	936.1		

Herkimpiä mittausaallonpituuksia ovat Sc 3613A, Be 3130R sekä Y 3774A, näiden aallonpituuksien kulmakertoimet ovat yli 100 000. Näillä herkillä aallonpituuksilla saadaan mitattua pieniä pitoisuuksia luotettavasti, sillä pieni muutos detektorilla vaikuttaa näytteen pitoisuuteen. Näitä alkuaineita on myös asiakkaan näytteissä vähän. Epäherkempiä aallonpituuksia ovat Al 2373, Fe 3734R sekä P 1859. Epäherkempiä alkuaineita on paljon myös asiakkaan näytteissä, joten aallonpituuden epäherkkyys ei tuota ongelmia näytteiden analysoinnissa.

14.3 Määrittämissrajat ja niiden tarkistus

Määrittämissrajan laskentaa varten duolaitteistolla analysoitiin kemiallisen uuton mukana olleita reagenssinollanäytteitä. Näytteiden tuloksille laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Taulukossa 16 on laskettu toteamis- ja määrittämissrajat, kaavojen 3 ja 4 mukaisesti.

Taulukko 16. Laskennalliset toteamis- ja määrittämissrajat, (mg/kg)

Alkuaine	Ag	Al	Al	As	B	B	Ba	Be	Bi	Bi	Ca	Cd	Cd	Cd
Aallonpit.	3280A	2373	3961R	1890A	2089A	2496	2335	3130R	1902	2230A	3158R	2288A	2265	2144A
N	51	28	24	51	18	23	42	51	44	51	33	44	44	44
KA	-0.05	44.48	50.29	-0.08	21.68	21.42	13.95	0.01	-1.07	0.37	21.62	0.01	-0.01	-0.06
SD	0.13	10.52	8.99	1.64	5.09	3.40	2.56	0.02	2.34	0.64	10.76	0.11	0.07	0.09
LOD	0	76	77	5	37	32	22	0.1	6	2	54	0.3	0.2	0.2
LOQ	1	108	104	10	52	42	29	0.1	13	4	86	0.7	0.4	0.5

Alkuaine	Co	Cr	Cu	Cu	Cu	Fe	Fe	K	K	La	Li	Mg	Mg	Mn
Aallonpit.	2286A	2055	3273	3247A	3247R	2599	3734A	7664R	7698	3337A	6707R	2790A	2852	2576R
N	44	44	31	33	31	48	49	39	20	49	50	33	33	45
KA	0.09	0.14	1.70	1.12	0.92	57.31	35.19	41.91	24.46	0.04	0.11	4.26	7.73	0.64
SD	0.25	0.15	2.03	1.41	1.40	40.57	33.21	15.61	41.60	0.14	0.53	3.37	6.60	0.50
LOD	1	1	8	5	5	179	135	89	149	0	2	14	28	2
LOQ	2	1	14	10	9	301	234	136	274	1	3	24	47	4

Alkuaine	Mn	Mo	Na	Ni	Ni	P	P	P	Pb	S	S	Sb	Sb	Sc
Aallonpit.	2593	2020A	5895R	2316A	2216	2136	1782A	1859A	2203A	1807	1820A	2068A	2175	3613A
N	45	44	44	42	42	44	44	44	52	25	25	52	52	51
KA	0.65	-0.02	121.80	0.29	0.37	1.25	0.62	1.21	0.73	8.50	9.02	0.00	0.45	0.02
SD	0.51	0.15	15.24	0.48	0.49	1.43	2.36	4.20	1.28	7.17	6.94	1.07	1.10	0.07
LOD	2	0	168	2	2	6	8	14	5	30	30	3	4	0.2
LOQ	4	1	213	3	3	10	15	26	8	51	51	6	7	0.4

Alkuaine	Te	Te	Th	Ti	Ti	V	V	Y	Y	Zn	Zn
Aallonpit.	2142A	2385	2837	3349R	3372	2924A	3093	3710	3774A	2138A	2062
N	52	50	52	45	45	46	41	40	40	26	26
KA	-0.07	-6.26	0.01	0.89	0.93	0.06	0.11	-0.04	0.01	4.03	3.84
SD	1.10	7.34	0.35	0.70	0.69	0.14	0.17	0.10	0.03	2.84	2.67
LOD	3	16	1	3	3	0	1	0.3	0.1	13	12
LOQ	7	38	2	5	5	1	1	0.6	0.2	21	20

Laskennalliset määritysrajat tarkastettiin lineaarisuusmittausten mukana olleilla laimeimmalla liuoksella. Liuospitoisuudet jäivät kuitenkin liian korkeiksi, joten matalinta lineaarisuuden tarkastusliuosta jouduttiin laimentamaan lisää, jotta saatiin tarpeeksi matalia pitoisuuksia. Lineaarisuuden tarkistuksessa matalin pitoisuus liuos valmistettiin erikseen QC-9 ja QC-27C liuoksista pipetoimalla 0,5 ml QC-liuosta 25 millilitran mittapulloon. Mittapullo täytettiin merkkiin KING1-liuoksella. Näistä kahdesta liuoksesta tehtiin jatkolaimennoksia määritysrajan tarkastusta varten taulukon 17 mukaisesti. Vismutin ja telluurin määritysrajat tarkastettiin lineaarisuuden määrittämisen yhteydessä valmistetusta matalimmasta liuoksesta.

Taulukko 17. Määritysrajan tarkastukseen valmistetut liuokset

	Laimennettu QC9, ml	Laimennettu QC- 27C, ml	KING1, ml	Huomiot
1	1,0	-	9,0	
2	-	1,0	9,0	
3	0,5	-	9,5	
4	-	0,5	9,5	
5	1,0	1,0	48	jatkolaimennos

	Jatkolaimennos QC9 ja QC-27C, ml	KING1, ml	
6	1,0	9,0	
7	0,5	9,5	

Mittaukseen valmistettiin jokaista liuosta kolme rinnakkaista näytettä. Tulokset hyväksyttiin oletettujen pitoisuuksien perusteella. Laimennossarjasta huomasi, jos tulokset eivät vastanneet oletettua pitoisuutta vaan olivat selkeästi matalammat. Kun alkuaineen pitoisuus menee liian matalaksi ICP-OES-laitteen detektori ei pysty erottamaan alkuaineen pientä pitoisuutta taustakohinasta. Liitteessä 4 on laskettu mittausten keskiarvot ja tavoitepitoisuudet määritysrajan tarkastukseen valmistetuille näytteille. Taulukkoon 18 on koottu matalimmat hyväksyttävät tulokset yhteenvetoja alkuaineittain.

Taulukko 18. Määrittysrajojen tarkistus, (mg/kg)

Alkuaine	Ag	Al	Al	As	B	B	Ba	Be	Bi	Bi	Ca	Cd	Cd	Cd
Aallonpit.	3280A	2373	3961R	1890A	2089A	2496	2335	3130R	1902	2230A	3158R	2288A	2265	2144A
Pitoisuus	0.0002	0.1000	0.1000	0.0010	0.2000	0.2000	0.0010	0.0001	0.0500	0.0500	0.1000	0.0020	0.0020	0.0020
Mitattu tulos	0.0003	0.1054	0.1130	0.0019	0.1813	0.1270	0.0011	0.0001	0.0486	0.0548	0.1052	0.0018	0.0019	0.0019
Näytepitoisuutena	0.1	50	50	0.5	100	100	0.5	0.05	25	25	50	1	1	1

Alkuaine	Co	Cr	Cu	Cu	Cu	Fe	Fe	K	K	La	Li	Mg	Mg	Mn
Aallonpit.	2286A	2055	3273	3247A	3247R	2599	3734A	7664R	7698	3337A	6707R	2790A	2852	2576R
Pitoisuus	0.0010	0.0010	0.0200	0.0200	0.0200	0.1000	0.1000	0.2000	1.0000	0.0010	0.0200	0.0100	0.0100	0.0010
Mitattu tulos	0.0012	0.0014	0.0160	0.0209	0.0223	0.1020	0.1240	0.2594	0.7128	0.0008	0.0187	0.0098	0.0108	0.0011
Näytepitoisuutena	0.5	0.5	10	10	10	50	50	100	500	0.5	10	5	5	0.5

Alkuaine	Mn	Mo	Na	Ni	Ni	P	P	P	Pb	S	S	Sb	Sb	Sc
Aallonpit.	2593	2020A	5895R	2316A	2216	2136	1782A	1859A	2203A	1807	1820A	2068A	2175	3613A
Pitoisuus	0.0010	0.0010	0.1000	0.0010	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0020	0.1000	0.1000	0.0200	0.0200	0.0010
Mitattu tulos	0.0007	0.0010	0.1235	0.0011	0.0225	0.0189	0.0199	0.0208	0.0020	0.0989	0.0981	0.0181	0.0234	0.0009
Näytepitoisuutena	0.5	0.5	50	0.5	10	10	10	10	1	50	50	10	10	0.5

Alkuaine	Te	Te	Th	Ti	Ti	V	V	Y	Y	Zn	Zn
Aallonpit.	2142A	2385	2837	3349R	3372	2924A	3093	3710	3774A	2138A	2062
Pitoisuus	0.0500	0.5000	0.0020	0.0200	0.0200	0.0020	0.0020	0.0010	0.0010	0.0200	0.0200
Mitattu tulos	0.0547	0.4465	0.0022	0.0181	0.0213	0.0022	0.0021	0.0006	0.0011	0.0237	0.0200
Näytepitoisuutena	25	250	1	10	10	1	1	0.5	0.5	10	10

Alkuaineita, joiden laskennallinen määrittysraja nousi huomattavasti validointisuunnitelmassa asetetun tavoitteen yläpuolelle, saatiin tarkastusmittauksessa huomattavasti pienempiä pitoisuuksia määritettyä. Näitä alkuaineita ovat alumiini, barium, kalsium, kalium, natrium sekä sinkki. Laskennallisessa määrittysrajassa käytetään reagenssinollista saatuja tuloksia, mutta tarkastuksessa käytettiin puhtaita liuoksia. Laskennallisesti saadut korkeat määrittysrajat voivat johtua kontaminaatiosta uuttojen aikana. Uutossa tapahtunut kontaminaatio voi johtua käytetyistä annostelijoista tai pipeteistä. Käytettävät laitteet täytyy puhdistaa ja sen jälkeen laskea määrittysrajat uudelleen. Tämä kontaminaation vaikutus selvitetään myöhemmän verifioinnin yhteydessä.

14.4 Selektiivisyys

Spesifisyyden määrittäminen on vaikeaa ja täydelliseen spesifisyyteen harvoin päästään. Tässä tilanteessa on tyydyttävä tietyn tason selektiivisyyteen. Selektiivisyyden määrittämiseen analysoitiin kolme satunnaisesti valittua tuntematonta asiakkaan näytettä sekä kolme sertifioitua referenssinäytettä. Näistä näytteistä tehtiin laimennokset kolmella erilaisella tavalla, 1:5, 1:10 sekä 1:20 laimennoksia.

Saaduista tuloksista laskettiin RPD% kaavan 5 mukaisesti. Menetelmä on selektiivinen, jos RPD%-arvon itseisarvo on $<10\%$.⁵ Lasketut arvot ovat molemmista laimennoksista alkuaine kohtaisesti liitteessä 5. Liitteessä olevat tulokset ovat näytepitoisuuksia, liuospitoisuuksien ker-toimiseen on käytetty laimennuskertoimia 500, 1000 sekä 2000. Osasta alkuainesta ei saatu laskettua RPD%-arvoa, sillä tulokset olivat alle määrittämissä. Näitä aallonpituuksia oli kolme, boorin molemmat aallonpituudet sekä torium. Suurin osa aallonpituuksista on tämän testin pe-rusteella selektiivisiä. 24 aallonpituutta näyttää kaikille näytteille RPD%-arvoksi hyväksyttävää ja yhdellätoista aallonpituudella on vain yksi poikkeama. 7 aallonpituutta on selektiivisyy-den osalta huonoja, mutta niillä on vaihtoehtoinen mittausaallonpituus. Ainoastaan kaliumilla, litiumilla sekä sinkillä ei ole vaihtoehtoisia mittausaallonpituutta. Taulukossa 19 on esitetty aallonpituuksittain selektiivisyys mittauksen tulokset. Tulokset on jaoteltu seuraavasti:

0-1 poikkeamaa	hyvä
2-3 poikkeamaa	kohtalainen
4 tai enemmän	huono

Taulukko 19. Yhteenveto selektiivisyyksistä

Aallonpituus	Selektiivisyys tulos	Aallonpituus	Selektiivisyys tulos	Aallonpituus	Selektiivisyys tulos
Ag 3280A	hyvä	Cu 3273	huono	Pb 2203A	hyvä
Al 2373	hyvä	Fe 2599	hyvä	S 1807	kohtalainen
Al 3961R	hyvä	Fe 3734R	hyvä	S 1820A	hyvä
As 1890A	hyvä	K 7664R	huono	Sb 2068A	hyvä
B 2089A	ei tulosta	K 7698	huono	Sb 2175	hyvä
B 2496	ei tulosta	La 3337A	hyvä	Sc 3613A	hyvä
Ba 2335	hyvä	Li 6707R	huono	Te 2142A	hyvä
Be 3130R	hyvä	Mg 2790A	hyvä	Te 2385	huono
Bi 1902	hyvä	Mg 2852	hyvä	Th 2837	ei tulosta
Bi 2230A	kohtalainen	Mn 2576R	hyvä	Ti 3349R	hyvä
Ca 3158R	hyvä	Mn 2593	hyvä	Ti 3372	hyvä
Cd 2144A	hyvä	Mo 2020A	hyvä	V 2924A	hyvä
Cd 2265	hyvä	Na 5895R	hyvä	V 3093	hyvä
Cd 2288A	hyvä	Ni 2216	hyvä	Y 3710	kohtalainen
Co 2286A	hyvä	Ni 2316A	hyvä	Y 3774A	hyvä
Cr 2055	hyvä	P 1782A	hyvä	Zn 2062	huono
Cu 3247A	kohtalainen	P 1859A	hyvä	Zn 2138A	huono
Cu 3247R	kohtalainen	P 2136	kohtalainen		

Tulosten perusteella toimenpiteitä vaativat kaliumin, litiumin sekä sinkin aallonpituudet. Tuloksia tarkemmin tarkastellessa huomataan, että kyseessä on pieniä pitoisuuksia ja näiden laimennokset menevät osittain liuospitoisuudeltaan määrittämissä rajan alapuolelle.

Selektiivisyyden määrittämisessä täytyisi käyttää näytteistä sellaisia laimennoksia, että matalin laimennos olisi vähintään 5 kertaa suurempi kuin määrittämissä raja.⁵ Tämän tutkielman selektiivisyyden testaamisessa haluttiin tarkastaa näytematriisin vaikutus selektiivisyyteen ja sen vuoksi valittiin satunnaisesti kolme asiakkaan näytettä sekä kolme sertifioitua referenssimateriaalinäytettä. Esimerkiksi litiumin osalta kaikki näytteet olivat matalia. Suurin osa näytteistä oli pitoisuudeltaan 12–14 mg/kg. Tämä tarkoittaa normaalissa laimennoksessa liuospitoisuutta 0,024–0,028 mg/kg. Matalammissa laimennoksissa 1:10 liuospitoisuus on 0,012–0,014 mg/kg ja 1:20 laimennoksessa 0,006–0,007 mg/kg. Litiumin määrittämissä raja on uudessa laskennassa 3 mg/kg eli liuospitoisuutena 0,006 mg/kg. Mikään näistä laimennoksista ei siis ollut tarpeeksi väkevä. Tämän perusteella kuparin, kaliumin, litiumin spesifisyyksistä tulisi hyvät tai vähintään kohtalaiset.

Sinkin spesifisyydessä tilanne on toinen sillä suurimmat RPD% tulevat suurilla näytepitoisuuksilla. Näytepitoisuus on yli 25000 mg/kg ja se on reilusti yli lineaarisuusalueen, joka on tarkastettu aikaisemmin tässä tutkielmassa. Sen vuoksi tulokset eivät ole luotettavia. Jos nämä lineaarisuuden yli menevät tulokset poistetaan laskennasta, saadaan selektiivisyys Zn 2062-viivalla hyväksi ja Zn 3138 viivalla kohtalaiseksi.

Tulokset ovat siis lopulta hyväksyttäviä tämän validoinnin yhteydessä. Myöhemmän verifioinnin yhteydessä selektiivisyyden voisi tarkastaa näytteillä, joissa olisi laskennan kannalta hyödyllisemmät näytepitoisuudet.

14.5 MUKit-ohjelma mittausepävarmuusparametrien laskennassa

Mittausepävarmuuden laskemiseen MUKit-ohjelmistolla tarvitaan paljon mittaustuloksia eri pitoisuus alueilla olevista sertifioiduista referenssinäytteistä sekä rutiinianalytiikassa mukana olevista rinnakkaisnäytteistä. Samalla kemiallisella esikäsitelyllä liuotetaan päivittäin näytteitä, joten niistä saatiin kerättyä analysoitavia näytteitä. Validointia varten mittauksia tehtiin kesä-heinäkuun ajan. Analysoidut tulokset jaoteltiin alkuaineittain sekä pitoisuusalueittain, jotta tulokset on helppo siirtää MUKit-ohjelmistoon.

Mittausepävarmuuden MUKit-ohjelmisto laskee satunnaisvirheen duplikaattien toistettavuuksista sekä kontrollinäytteiden uusittavuuksista. Systemaattinen virhe lasketaan sertifioitujen referenssimateriaalien mittausten oikeellisuuksista sekä referenssimateriaalin epävarmuudesta. Satunnais- ja systemaattisenvirheen perusteella MUKit-ohjelmisto laskee mittausepävarmuuden. Liitteenä 6 on esimerkkiraportti arseenin mittausepävarmuudesta, jonka ohjelmisto on laskenut, sille syötetyistä tuloksista. Kaikkia raportteja ei ole liitetty tähän tutkimukseen sillä niiden määrä on huomattavan suuri. Kaikki oleelliset tiedot on kuitenkin kerätty taulukoihin kyseisten parametrien kohdalle.

Mittausepävarmuus tuloksia käsitellessä huomattiin, että antimonin 217,581 sekä telluurin 238,578 aallonpituuksien tulokset ovat huomattavasti poikkeavat, joten niiden mittausepävarmuuksia ei laskettu. Näin ollen ne poistettiin mittausohjelmasta.

14.5.1 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuutta arvioidaan peräkkäin analysoitujen rinnakkaisnäytteiden tulosten perusteella. Taulukkoon 20 on koottu toistettavuudet alkuaineiden aallonpituusviivojen sekä pitoisuusalueiden mukaisesti.

Taulukko 20. Yhteenvedo toistettavuuksista

Alkuaine	Pitoisuusalue	Toistettavuus, sr (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Toistettavuus, sr (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Toistettavuus, sr (%)
Ag 3280A	0.5-10	7.18	Fe 3734R	300-200000	0.81	P 1859A	50-400	1.61
	10-200	0.85	K 7664R	150-2000	3.12		400-3000	0.95
Al 2373	100-10000	1.16		K 7698	2000-5000	0.84	Pb 2203A	10-100
	10000-55000	0.75	150-2000		6.13	100-23000		-
Al 3961R	100-10000	0.84	La 3337A	2000-5000	1.16	S 1807	60-10000	2.18
	10000-55000	0.69		1-35	2.36		10000-120000	0.71
As 1890A	10-100	4.97	Li 6707R	1-35	7.77	S 1820A	60-10000	2.22
	100-15000	1.83	Mg 2790A	50-20000	0.55		10000-120000	0.7
B 2089A	20-70	4.09		Mg 2852	20000-70000	0.67	Sb 2068A	10-100
B 2496	20-70	1.86	50-20000		0.59	100-1700		1.05
Ba 2335	1-120	2.13	Mn 2576R	20000-70000	0.92	Sc 3613A	0.5-30	0.95
Be 3130R	0.2-10	7		4-1000	0.93	Te 2142A	20-400	-
	Bi 2230A	15-200	2.57	1000-7000	0.71	Th 2837	10-20	-
Ca 3158R		100-20000	1.38	Mn 2593	4-1000	1.1	Ti 3349R	5-500
	20000-120000	0.76	1000-7000		0.87	500-10000		0.94
Cd 2288A	1-300	3.05	Mo 2020A	1-50	4.75	Ti 3372	5-500	2.67
Cd 2144A	1-300	2.16	Na 5895R	200-500	1.8		500-10000	0.96
				500-8500	-	V 2924A	1-100	0.81
Cd 2265	1-300	3.33	Ni 2216	7-100	0.96		100-500	0.77
Co 2286A	3-100	1.49		100-32000	0.85	V 3093	1-100	3.33
Cr 2055	1-500	1.27	Ni 2316A	7-100	1.8		100-500	0.84
Cu 3247R	10-100	2.23		100-32000	0.92	Y 3710	0.5-30	1.77
	100-10000	0.9	P 1782A	50-400	0.94	Y 3774A	0.5-30	0.94
Cu 3273	10-100	3.08		400-3000	0.89	Zn 2062	20-100	2.63
	100-10000	1.03	P 2136	50-400	0.98		100-1000	1.31
Cu 3247A	10-100	1.62		400-3000	0.73	Zn 2138A	20-100	2.92
	100-10000	0.91			100-1000		1.03	
Fe 2599	300-200000	0.78						

Toistettavuus kertoo peräkkäisten mittausten paikkansapitävyyksistä eli niiden välisestä hajonnasta. Mitä pienempi arvo on, sen toistettavampi menetelmä on.^{5,38} Validoinnissa on käytetty uutossa rinnakkaisina tehtyjä näytteitä, joten tämä parametri kertoo myös uutomenetelmän toistettavuudesta. Korkeimmat toistettavuusarvot (>6) ovat hopealla, kaliumilla (K7698) ja litiumilla. Lisäksi arseenilla, boorilla ja molybdeenillä on suhteellisen korkea toistettavuusarvo

(>4). Nämä arvot ovat kuitenkin matalalla pitoisuusalueella, joten tulokset ovat ymmärrettäviä. Pienissä pitoisuuksissa pienikin tulosero on prosentuaalisesti suuri. Muilla alkuaineilla toistettavuustulokset ovat suhteellisen pieniä. Natriumille, lyijylle, telluurille sekä toriumille ei ollut kertynyt mittauksia rinnakkaisnäytteistä, joten niiden toistettavuutta ei voitu määrittää.

Uusittavuus lasketaan toistuvien kontrollinäytteiden perusteella. Kontrollinäytteinä käytettiin referenssimateriaaleja, joiden mittauksia oli tehty validoinnin aikana. Uusittavuuksien tulokset ovat yhteenvedona taulukossa 21.

Taulukko 21. Yhteenvedo uusittavuuksista

Alkuaine	Pitoisuusalue	Uusittavuus, sRw (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Uusittavuus, sRw (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Uusittavuus, sRw (%)
Ag 3280A	0.5-10	11.35	Fe 3734R	300-200000	1.6	P 1859A	50-400	8.36
	10-200	4.37	K 7664R	150-2000	8.19		400-3000	4.55
Al 2373	100-10000	3.78		2000-5000	8.08	Pb 2203A	10-100	4.07
	10000-55000	2.44	K 7698	150-2000	61.39		100-23000	2.63
Al 3961R	100-10000	3.55		2000-5000	7.62	S 1807	60-10000	4.24
	10000-55000	2.29	La 3337A	1-35	1.94		10000-120000	3.55
As 1890A	10-100	10.58	Li 6707R	1-35	2.98	S 1820A	60-10000	4.09
	100-15000	5.89	Mg 2790A	50-20000	4.66		10000-120000	4.66
B 2089A	20-70	14.52		20000-70000	5.71	Sb 2068A	10-100	9.42
B 2496	20-70	9.48	Mg 2852	50-20000	5.36		100-1700	5.68
Ba 2335	1-120	8.57		20000-70000	5.11	Sc 3613A	0.5-30	3.54
Be 3130R	0.2-10	6.55	Mn 2576R	4-1000	5.87	Te 2142A	20-400	13.19
Bi 2230A	15-200	6.1		1000-7000	2.61	Th 2837	10-20	8.07
Ca 3158R	100-20000	5.09	Mn 2593	4-1000	4.04	Ti 3349R	5-500	8.5
	20000-120000	2.95		1000-7000	2.49		500-10000	5.88
Cd 2288A	1-300	11.25	Mo 2020A	1-50	2.18	Ti 3372	5-500	7.65
Cd 2144A	1-300	6.52	Na 5895R	200-500	6.35		500-10000	6.46
Cd 2265	1-300	41.02		500-8500	4.37	V 2924A	1-100	3.71
Co 2286A	3-100	15.77	Ni 2216	7-100	4.05		100-500	1.72
Cr 2055	1-500	1.22		100-32000	1.66	V 3093	1-100	6.82
Cu 3247R	10-100	5.59	Ni 2316A	7-100	5.79		100-500	8.65
	100-10000	3.34		100-32000	1.88	Y 3710	0.5-30	6.26
Cu 3273	10-100	14	P 1782A	50-400	3.81	Y 3774A	0.5-30	1.78
	100-10000	3.14		400-3000	2.04	Zn 2062	20-100	22.25
Cu 3247A	10-100	4.8	P 2136	50-400	4.15		100-1000	3.38
	100-10000	2.88		400-3000	2.64	Zn 2138A	20-100	20.95
Fe 2599	300-200000	2					100-1000	2.17

Uusittavuuden laskentaan käytettiin sertifioituja referenssinäytteitä, jotka on uutettu ja analysoitu eri päivinä. Joten uusittavuus parametri kertoo saman näytemateriaalin erillisten uuttojen ja mittausten tuloksien yhtäpitävyyksistä.^{5,37,38} Mitä pienempiä arvot ovat sen uusittavampi menetelmä on.

Korkeimmat uusittavuus arvot (>20) ovat kadmiumilla, kaliumilla ja sinkillä. Nämä arvot ovat matalilla pitoisuusalueilla, joten pienet vaihtelut ovat prosentuaalisesti suuria tällä välillä. Uusittavuuden arvot ovat yleisestikin korkeampia kuin toistettavuuden arvot, sillä siihen vaikuttaa useampi muuttuva parametri: uuttosarja, tekijä, mittauksen kalibrointi sekä laboratorion lämpötila. Mittauksia tehtiin vain satunnaisina päivinä, joten niiden välillä saattoi olla useita päiviä. Tässä välissä myös laboratorion lämpötila muuttui kesän lämmittäessä huoneilmaa. Tämä vaikuttaa osaltaan tulosten poikkeavuuteen toisistaan.

Uusittavuuden laskennassa käytettyjen kontrollinäytteiden aineistoa oli suhteellisen vähän. Vaikka tulosten keskiarvot olisivat sertifikaatin mukaisissa rajoissa voi yksittäiset mittaustulokset heitellä näiden sertifikaatin raja-arvojen sisällä ja näin kasvattaa laskennassa käytettyä keskihajonta prosenttia.

Tulokset voidaan tarkastaa uudelleen verifiointin yhteydessä myöhemmin. Silloin aineistoa on enemmän käytettävissä ja saadaan keskihajontaprosenttia pienennettyä. Sitä kautta uusittavuusarvot voivat parantua.

14.5.2 Satunnaisvirhe

Ohjelmisto laskee automaattisesti laboratorion satunnaisvirheen toistettavuuden sekä uusittavuuden perusteella. Natriumille, lyijylle, telluurille sekä toriumille ei ollut kertynyt mittauksia rinnakkaisnäytteistä, joten niiden satunnaisvirhettä arvioitiin pelkästään kontrollinäytteiden perusteella. Satunnaisvirheen yhteenveto on taulukossa 22. Satunnaisvirhe on suuri, jos toistettavuus- tai uusittavuusarvo on suuri.

Taulukko 22. Yhteenveto satunnaisvirheestä

Alkuaine	Pitoisuusalue	Satunnaisvirhe, u(Rw) (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Satunnaisvirhe, u(Rw) (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Satunnaisvirhe, u(Rw) (%)
Ag 3280A	0.5-10	13.43	Fe 3734R	300-200000	1.79	P 1859A	50-400	8.51
	10-200	4.45	K 7664R	150-2000	8.76		400-3000	4.65
Al 2373	100-10000	3.96			2000-5000	8.13	Pb 2203A	10-100
	10000-55000	2.55	K 7698	150-2000	61.69	100-23000		2.63
Al 3961R	100-10000	3.65			2000-5000	7.71	S 1807	60-10000
	10000-55000	2.39	La 3337A	1-35	3.06	10000-120000		3.62
As 1890A	10-100	11.69	Li 6707R	1-35	8.32	S 1820A	60-10000	4.66
	100-15000	6.17	Mg 2790A	50-20000	4.69		10000-120000	4.71
B 2089A	20-70	15.09			20000-70000	5.75	Sb 2068A	10-100
B 2496	20-70	9.66	Mg 2852	50-20000	5.39	100-1700		5.78
Ba 2335	1-120	8.83			20000-70000	5.19	Sc 3613A	0.5-30
Be 3130R	0.2-10	9.58	Mn 2576R	4-1000	5.94	Te 2142A	20-400	13.19
Bi 2230A	15-200	6.62			1000-7000	2.71	Th 2837	10-20
Ca 3158R	100-20000	5.27	Mn 2593	4-1000	4.18	Ti 3349R	5-500	8.79
	20000-120000	3.05			1000-7000		2.64	500-10000
Cd 2288A	1-300	11.65	Mo 2020A	1-50	5.23	Ti 3372	5-500	8.1
Cd 2144A	1-300	6.86	Na 5895R	200-500	6.6		500-10000	6.53
Cd 2265	1-300	41.16			500-8500	4.37	V 2924A	1-100
Co 2286A	3-100	15.84	Ni 2216	7-100	4.16	100-500		1.89
Cr 2055	1-500	1.77			100-32000	1.87	V 3093	1-100
Cu 3247R	10-100	6.02	Ni 2316A	7-100	6.06	100-500		8.7
	100-10000	3.46			100-32000	2.09	Y 3710	0.5-30
Cu 3273	10-100	14.34	P 1782A	50-400	3.93	Y 3774A	0.5-30	2.01
	100-10000	3.31			400-3000	2.23	Zn 2062	20-100
Cu 3247A	10-100	5.07	P 2136	50-400	4.27	100-1000		3.63
	100-10000	3.02			400-3000	2.74	Zn 2138A	20-100
Fe 2599	300-200000	2.15				100-1000		2.4

14.5.3 Oikeellisuus

Laboratorion oikeellisuus ja sitä kautta systemaattinen virhe lasketaan sertifioidusta referenssi-näytteestä. Telluurin oikeellisuuden laskennassa jouduttiin muuttamaan toimintatapaa, sillä validoinnin yhteydessä ei ollut saatavilla sertifioitua referenssimateriaalia, jonka sertifioitu telluuri-pitoisuus olisi ylittänyt määritysrajan. Oikeellisuutta arvioitiin poikkeuksellisesti saantokoikeilla, tekemällä keinotekoinen telluurin lisäys näyte- ja referenssimateriaalmatriiseihin. Yhteenvedo oikeellisuuslaskennasta on taulukossa 23.

Taulukko 23. Yhteenvedo oikeellisuuksista

Alkuaine	Pitoisuusalue	Oikeellisuus, bias/RMSbias (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Oikeellisuus, bias/RMSbias (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Oikeellisuus, bias/RMSbias (%)
Ag 3280A	0.5-10	10.84	Fe 3734R	300-200000	2.24	P 1859A	50-400	4.68
	10-200	2.52	K 7664R	150-2000	8.72		400-3000	2.78
Al 2373	100-10000	0.46		2000-5000	2.02	Pb 2203A	10-100	10.27
	10000-55000	7.93	K 7698	150-2000	6.64		100-23000	1.34
Al 3961R	100-10000	0.39		2000-5000	1.36	S 1807	60-10000	4.78
	10000-55000	6.55	La 3337A	1-35	9.55		10000-120000	1.69
As 1890A	10-100	11.07	Li 6707R	1-35	3.15	S 1820A	60-10000	5.69
	100-15000	1.52	Mg 2790A	50-20000	0.14		10000-120000	0.91
B 2089A	20-70	91.45		20000-70000	5.29	Sb 2068A	10-100	6.96
B 2496	20-70	42.33	Mg 2852	50-20000	5.46		100-1700	8.89
Ba 2335	1-120	24.75		20000-70000	6.58	Sc 3613A	0.5-30	19.11
Be 3130R	0.2-10	5.05	Mn 2576R	4-1000	2.6	Te 2142A	20-400	1.82
Bi 2230A	15-200	7.9		1000-7000	3.52	Th 2837	10-20	4.83
	Ca 3158R	100-20000	1.98	Mn 2593	4-1000	3.7	Ti 3349R	5-500
20000-120000		3.27	1000-7000		3.66	500-10000		3.56
Cd 2288A	1-300	1.96	Mo 2020A	1-50	6.42	Ti 3372	5-500	12.52
Cd 2144A	1-300	5.89	Na 5895R	200-500	21.91		500-10000	6.28
Cd 2265	1-300	1.63		500-8500	2.64	V 2924A	1-100	7.23
Co 2286A	3-100	1.11	Ni 2216	7-100	5.7		100-500	10.71
Cr 2055	1-500	4.46		100-32000	6.29	V 3093	1-100	22.95
Cu 3247R	10-100	0.95	Ni 2316A	7-100	3.51		100-500	1.95
	100-10000	0.95		100-32000	4.27	Y 3710	0.5-30	2.92
Cu 3273	10-100	-8	P 1782A	50-400	2.68	Y 3774A	0.5-30	24.1
	100-10000	2.42		400-3000	5.57	Zn 2062	20-100	12.03
Cu 3247A	10-100	5.39	P 2136	50-400	25.64		100-1000	5.62
	100-10000	1.57		400-3000	3.63	Zn 2138A	20-100	23.35
Fe 2599	300-200000	3.3					100-1000	13.23

Matalissa pitoisuusalueissa oikeellisuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin korkeissa pitoisuusalueissa. Mitä suurempi oikeellisuus arvo on, sitä enemmän analysoitutulokset poikkeavat oikeasta sertifioidusta arvosta.^{5,37,38} Suurimmat oikeellisuus arvot ovat B 2089, B 2496, Ba 2335, Na 5895, P 2136, V 3093 sekä Zn 2138 aallonpituuksilla. Fosforilla, vanadiinilla sekä sinkillä on vaihtoehtoinen mittausaallonpituus, jolla saatiin parempia tuloksia, joten niiden osalta ei

tarvitse tehdä toimenpiteitä. Boorin oikeellisuutta voi nostaa mahdollinen kontaminaatio boro-silikaattisista uuttoaatioista.

Bariumin oikeellisuusarvoa voi nostaa toisena sertifioituna referenssimateriaalina käytetty oreas 85 materiaali. Mitatut pitoisuudet ovat korkeammat kuin sertifioitu pitoisuus. Jos sen poistaisi laskennasta tulisi oikeellisuus arvoksi 8.12. Referenssimateriaali päädyttiin kuitenkin pitämään mukana laskennassa, jotta saataisiin todenmukaisemmat validointi tulokset.

Natriumilla suuri oikeellisuus arvo johtuu mittauksista saaduista matalista pitoisuuksista. Ne olivat pienempiä kuin sertifioidut arvot. Natriumin mittaasetuksia tarkastellessa huomaa, että sillä on paljon IEC-kertoimia. Nämä IEC-kertoimet olisi hyvä tarkistaa uudelleen, mahdollisesti siellä on joku kerroin liian suuri, joka pienentää natriumin mittaustulosta.

14.5.4 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe lasketaan sertifioidun referenssimateriaalin epävarmuuden sekä analysoidun tuloksen perusteella. Yhteenvedo systemaattisesta virheestä on taulukossa 24.

Taulukko 24. Yhteenvedo systemaattisesta virheestä

Alkuaine	Pitoisuusalue	Systemaattinen virhe, u(bias) (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Systemaattinen virhe, u(bias) (%)	Alkuaine	Pitoisuusalue	Systemaattinen virhe, u(bias) (%)
Ag 3280A	0.5-10	12.29	Fe 3734R	300-200000	3.05	P 1859A	50-400	5.38
	10-200	3.31	K 7664R	150-2000	10.75		400-3000	3.55
Al 2373	100-10000	3.81		2000-5000	2.65	Pb 2203A	10-100	10.65
	10000-55000	8.92	K 7698	150-2000	9.58		100-23000	2.38
Al 3961R	100-10000	3.79		2000-5000	2.2	S 1807	60-10000	5.56
	10000-55000	7.71	La 3337A	1-35	11.49		10000-120000	3.17
As 1890A	10-100	11.26	Li 6707R	1-35	5.88	S 1820A	60-10000	6.36
	100-15000	2.75	Mg 2790A	50-20000	3.27		10000-120000	2.83
B 2089A	20-70	92.72		20000-70000	5.87	Sb 2068A	10-100	9.4
B 2496	20-70	46.3	Mg 2852	50-20000	6.38		100-1700	11.57
Ba 2335	1-120	25.97		20000-70000	7.06	Sc 3613A	0.5-30	19.7
Be 3130R	0.2-10	8.77	Mn 2576R	4-1000	3.57	Te 2142A	20-400	2.06
Bi 2230A	15-200	8.19		1000-7000	4.04	Th 2837	10-20	6.04
Ca 3158R	100-20000	3.29	Mn 2593	4-1000	4.45	Ti 3349R	5-500	17.16
	20000-120000	4.52		1000-7000	4.17		500-10000	6.85
Cd 2288A	1-300	3.4	Mo 2020A	1-50	7.21	Ti 3372	5-500	16.31
Cd 2144A	1-300	6.51	Na 5895R	200-500	23.69		500-10000	8.59
Cd 2265	1-300	3.22		500-8500	6.53	V 2924A	1-100	8.74
Co 2286A	3-100	3.16	Ni 2216	7-100	7.33		100-500	11.39
Cr 2055	1-500	6.5		100-32000	6.58	V 3093	1-100	23.47
Cu 3247R	10-100	1.72	Ni 2316A	7-100	5.8		100-500	4.33
	100-10000	2.12		100-32000	4.69	Y 3710	0.5-30	7.62
Cu 3273	10-100	8.57	P 1782A	50-400	3.77	Y 3774A	0.5-30	25.11
	100-10000	3.07		400-3000	5.99	Zn 2062	20-100	12.49
Cu 3247A	10-100	5.54	P 2136	50-400	25.78		100-1000	6.15
	100-10000	2.46		400-3000	4.25	Zn 2138A	20-100	23.59
Fe 2599	300-200000	3.9					100-1000	13.46

Systemaattista virhettä on eniten boorilla, bariumilla, natriumilla fosforilla, vanadiinilla sekä yttriumilla. Nämä poikkeamat on selitetty jo oikeellisuusarvojen tulkinnassa.

14.5.5 Laajennettu mittausepävarmuus

Satunnaisvirheen sekä systemaattisen virheen perusteella Mukit-ohjelmisto laskee laajennetut mittausepävarmuudet ja ne on koostettu alkuaineittain taulukkoon 25.

Taulukko 25. Laajennetut mittausepävarmuudet

Alkuaine	Pitoisuusalue	Laajennettu mittausepävarmuus, %	Alkuaine	Pitoisuusalue	Laajennettu mittausepävarmuus, %	Alkuaine	Pitoisuusalue	Laajennettu mittausepävarmuus, %
Ag 3280A	0.5-10	37	Fe 3734R	300-200000	8	P 1859A	50-400	21
	10-200	12	K 7664R	150-2000	28		400-3000	12
Al 2373	100-10000	11		2000-5000	18	Pb 2203A	10-100	24
	10000-55000	19	K 7698	150-2000	125		100-23000	8
Al 3961R	100-10000	11		2000-5000	17	S 1807	60-10000	15
	10000-55000	17	La 3337A	1-35	10000-120000		10	
As 1890A	10-100	33	Li 6707R	1-35	21	S 1820A	60-10000	16
	100-15000	14	Mg 2790A	50-20000	12		10000-120000	11
B 2089A	20-70	188	20000-70000	17	Sb 2068A	10-100	28	
B 2496	20-70	95	Mg 2852	50-20000		17	100-1700	26
Ba 2335	1-120	55	20000-70000	18	Sc 3613A	0.5-30	41	
Be 3130R	0.2-10	26	Mn 2576R	4-1000	14	Te 2142A	20-400	27
Bi 2230A	15-200	22		1000-7000	10	Th 2837	10-20	21
Ca 3158R	100-20000	13	Mn 2593	4-1000	13	Ti 3349R	5-500	39
	20000-120000	11		1000-7000	10		500-10000	19
Cd 2288A	1-300	25	Mo 2020A	1-50	18	Ti 3372	5-500	37
Cd 2144A	1-300	19	Na 5895R	200-500	50		500-10000	22
Cd 2265	1-300	83		500-8500	16	V 2924A	1-100	20
Co 2286A	3-100	33	Ni 2216	7-100	17		100-500	24
Cr 2055	1-500	14		100-32000	14	V 3093	1-100	50
Cu 3247R	10-100	13	Ni 2316A	7-100	17		100-500	20
	100-10000	9		100-32000	11	Y 3710	0.5-30	21
Cu 3273	10-100	34	P 1782A	50-400	11	Y 3774A	0.5-30	51
	100-10000	10		400-3000	13	Zn 2062	20-100	52
Cu 3247A	10-100	16	P 2136	50-400	53		100-1000	15
	100-10000	8		400-3000	11	Zn 2138A	20-100	64
Fe 2599	300-200000	9					100-1000	28

Laajennettuun mittausepävarmuuteen vaikuttaa huomattavasti, jos systemaattinen- tai satunnaisvirhe parametri on korkea.

Alkuaineet, joiden mittausepävarmuudet olivat huomattavasti korkeammat kuin validointisuunnitelmassa olivat B, Ba, Be, Co, K, La, Mg, Mo, Na, S, Sc, Ti, Y sekä Zn. Aikaisemmassa validoinnissa kontrollinäytteenä on käytetty liuosnäytettä ja tässä validoinnissa käytettiin sertifioidua referenssinäytettä, joka oli uutettu kuningasvedellä. Tämän takia kontrollinäytteen uusittavuus arvot ovat tässä tutkielmassa suuremmat, sillä ne sisältävät uuttomenetelmän epävarmuuden. Suuremmat uusittavuusarvot vaikuttavat satunnaisvirheeseen sekä mittausepävarmuuteen. Tämän perusteella voidaan olettaa, että aikaisemmassa validoinnissa uusittavuusarvot eivät kerro koko uuttomenetelmän uusittavuudesta.

14.6 Validoinnin johtopäätökset

Validoinnin perusteella mittausmenetelmään valitaan raportoitavaksi taulukon 26 aallonpituusviivat. Taulukkoon on myös koottu asiakkaille ilmoitettavat määrittärajat (DL) sekä laajennetut mittausepävarmuudet (2*MU).

Taulukko 26. Raportoitavat alkuaineet määrittärajoiheen sekä mittausepävarmuuksineen

Ikuaine	Mit. suunta	Pitoisuusalue	DL	2*MU
Ag 328.068	Aks	0.5-10	1	37
		10-200		12
Al 396.152	Rad	100-10000	100	11
		10000-55000		17
As 189.042	Aks	10-100	10	33
		100-15000		14
B 249.678	Aks	20-70	50	95
Ba 233.527	Aks	1-120	30	55
Be 313.042	Rad	0.2-10	0.2	26
Bi 223.061	Aks	15-200	20	22
Ca 315.887	Rad	100-20000	100	13
		20000-120000		11
Cd 214.438	Aks	1-300	1	19
Co 228.616	Aks	3-100	3	33
Cr 205.552	Aks	1-500	1	14
Cu 324.754	Rad	10-100	10	13
		100-10000		9
Fe 373.487	Rad	300-200000	300	8
K 766.490	Rad	150-2000	150	28
		2000-5000		18
La 333,749	Aks	1-35	1	24
Li 670.784	Rad	1-35	3	21
Mg 279.079	Aks	50-20000	50	12
		20000-70000		17

Alkuaine	Mit. suunta	Pitoisuusalue	DL	2*MU
Mn 257.610	Rad	4-1000	4	14
		1000-7000		10
Mo 202.030	Aks	1-50	4	18
Na 589.592	Rad	200-500	200	50
		500-8500		16
Ni 231.604	Aks	7-100	7	17
		100-32000		11
P 178.284	Aks	50-400	50	11
		400-3000		13
Pb 220.353	Aks	10-100	10	24
		100-23000		8
S 180.731	Aks	60-10000	50	15
		10000-120000		10
Sb 206.833	Aks	10-100	10	28
		100-1700		26
Sc 361.384	Aks	0.5-30	0.5	41
Te 214.281	Aks	20-400	20	27
Th 283.730	Aks	10-20	10	21
Ti 337.280	Rad	5-500	5	37
		500-10000		22
V 292.402	Aks	1-100	1	20
		100-500		24
Y 371.030	Rad	0.5-30	0.5	21
Zn 206.200	Aks	20-100	20	52
		100-1000		15

Validointisuunnitelmassa (liite 1) on kirjoitettu tulokset tavoitteiden kanssa rinnakkain. Osaltaan poikkeavat tulokset selittyvät suppealla aineistolla. Edellisessä validoinnissa on käytetty useamman kuukauden, jopa vuoden ajan kerrytettyä aineistoa. Tämän tutkielman yhteydessä suoritettua validoinnissa oli huomattavasti vähemmän laskennassa käytettäviä tuloksia.

Määrittärajat saavuttivat asiakaslähtöiset tavoitteet. Määrittärajat kuitenkin nousivat reilusti Al, Ca, K sekä Na aallonpituus viivoilla. Määrittärajan tarkastuksessa näille alkuaineille saatiin

havainnoitua pienempiä pitoisuuksia, joten nämä korkeammat määritysrajat voivat johtua satunnaisista kontaminaatioista, joiden merkitys pienenee, kun laskentaa saadaan enemmän aineistoa. Aikaisemmin laskettuja määritysrajoja ei ole tarkastettu mittaamalla tunnettuja matalia liuoksia, joten niiden realistisuuta voidaan perustellusti kyseenalaistaa.

Edellisessä validoinnissa oli käytetty toistonäytteenä liuosnäytettä eikä uutettua näytettä, jolloin tässä tutkielmassa laskettu uusittavuus kuvaa paremmin koko menetelmän uusittavuutta. Siten se vaikuttaa myös mittausepävarmuuksiin. Boorin korkea mittausepävarmuus voi selitettyä näyteliuotuksessa tapahtuvalla kontaminaatiolla, sillä näytteet uutetaan borosilikaattiputkissa.

Validoinnitulokset täytyy verifioida myöhemmin, jotta saadaan enemmän aineistoa kerrytettyä ja samalla saadaan huomioitua pidemmän aikavälin vaihtelut. Sertifioituja referenssimateriaaleja oli käytettävissä melkein kaikille alkuaineille, mutta telluurille täytyisi etsiä korkeapitoisempi referenssimateriaali. Tässä tutkielmassa tehdyn validoinnin perusteella, voidaan hakea kuningasvesiuuttomenetelmälle laajempaa akkreditointia seuraavassa FINAS-määräaika-auditoinnissa.

15 Yhteenveto

Malminetsinnässä sekä kaivosanalytiikassa on tärkeää saada tietää kiven kemiallinen koostumus. Erilaisilla uuttotekniikoilla saadaan eri asioita tietoon kivistä. Kuningasvesiuutto on nopea ja kustannustehokas menetelmä saada selville mistä alkuaineista kivi koostuu.

Tarkempaa monimetallianalyysia varten laboratorioon asennettiin uusi ICP-OES-laitteisto. Aikaisemmin käytössä on ollut vain radiaalisesti mittausta tekeviä laitteita, mutta uusi laitteisto tekee mittauksia myös aksiaalisesti. Uuden mittausmenetelmän kehityksen aikana tutustuttiin syvällisesti ICP-OES-laitetekniikkaan. Jouduttiin pohtimaan alkuaineiden emissioviivojen merkitystä sekä muita mittauksen onnistumiseen vaikuttavia tekijöitä. Menetelmäkehitystä voidaan vielä jatkaa, muutamille alkuaineille, jotta saataisiin parempia mittausepävarmuuksia. Lisäksi vismutille ja telluurille ei ole varsinaista laaduntarkastusliuosta käytössä.

Validoinnissa päästiin pääsääntöisesti asetettuihin tavoitteisiin ja saatiin toteutettua asiakaslähettöiset toiveet matalimmista määräysrajoista. Määritysrajoja saatiin laskettua osalle alkuaineista aksiaalisen mittaustekniikan avulla. Validoinnin perusteella laitteisto on soveltuva kuningasvesiuuttoliuosten mittaamiseen. Validoinnin tulokset tulee kuitenkin verifioida myöhemmin, kun laitteistolle on kertynyt mittaussaineistoa enemmän rutiinianalytiikan aikana.

Kun ICP-OES-laitteisto otetaan päivittäiseen käyttöön, täytyy laboratoriossa työskenteleviä laborantteja perehdyttää sen käyttöön. Heille on karttunut vahva ammattitaito aikaisempien radiaalilaitteistojen kanssa, joten uuden laitteiston haltuun ottaminen ei tuota heille suurta haastetta.

16 Kirjallisuusluettelo

1. Rupert Resources Oy., *Malminetsinnän vaiheet*, Youtube video, 7:32, 12.10.2023, <https://www.youtube.com/watch?v=O0VS8AmQggw>
2. Eurofins Environment Testing Finland, *Yleisperehdytys osa 1*, www.eurofins.vuolearning.fi, (3.5.2024)
3. Junttila, S. Suullinen tiedonanto, 3.5.2024
4. Liikamaa, T., *Ajankohtaiskatsaus: malminetsintä ja kaivosteollisuus 2023*, Ryhmäpäällikkö Terho Liikamaa, kaivosasiat 22.3.2024
5. Eurofins Environment Testing Finland, *Osa A: Eurofins Environment Testing Toimintakäsikirja*, Versio 4.2, 3.4.2024.
6. Akkreditointi, FINAS/Finnish Accreditation Service, <https://www.finas.fi/akkreditointi/Sivut/default.aspx>, (13.5.2024)
7. Eurofins Environment Testing Finland, *Toimintaohje 5 Validointi, Kemialliset menetelmät*, Versio 1.6, 29.4.2024.
8. Boss, C. B. ja Fredeen, K. J., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3. painos, PerkinElmer Corporation, 2004. A) ss. 1-1 - 1-6, B) ss. 2-1 - 2-12, C) ss. 3-1 – 3-36
9. Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 2. painos, Wiley, Weinheim, Saksa, 2021. a) ss. 2-8, b) ss. 9-59, c) ss. 67-98, d) ss. 99–167, e) ss. 204-218.
10. Köymäri H. *ICP-koulutus*, 2012.
11. Kalenius, E. Massaspektrometrian perusteet KEMS534, luentomateriaali, kevät 2021.
12. Gaudino, S.; Galas, C.; Belli, M.; Barbizzi, S.; de Zorzi, P.; Jacimovic, R.; Jeran, Z.; Pati, A.; Sansone, U., The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results, *Accred Qual Assur*, **2007**, *12*:84–93
13. Balaram, V., Subramanyam, K.S.V., Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance, *Advances in Sample Preparation*, **2022**, *1*, 100010.
14. Theory of sample preparation using acid digestion, pressure digestion and microwave digestion (microwave decomposition), Berghof products + instruments GmbH, <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=599a886096b7e484ae551c69&assetKey=AS%3A529691406155776%401503299680407>, (30.5.2024).
15. Gill, R., *Modern analytical geochemistry an introduction to quantitative chemical analysis techniques for earth, environmental and materials scientists*, 2. painos, USA, **2014**, ss. 30-35.

16. Van Loon, J.C., Barefoot, R.R., *Analytical methods for geochemical exploration*, Academic press inc., San Diego, California, 1988, ss. 134–135..
17. Als-global, Aqua regia or four acid digestion, **2022**, technical note.
18. Volborth, A., *Elemental analysis in geochemistry a. major elements*, Elsevier, **1969**, ss. 21–30.
19. Koljonen, T., *Suomen geokemian atlas, osa 2: moreeni*, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 1992, ss. 14-27.
20. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytical Chimica Acta*. **2002**, 462 (1), 59–72.
21. Chen, M., Ma, L.Q., Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils, *Soil science society of American journal*, **2001**, 65, march–april.
22. Niskavaara, H., A comprehensive scheme of analysis for soils, sediments, humus and plant samples using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Geological survey of Finland, *Special paper 20*, **1995**, 167-175
23. Eurofins Labtium, *1.2. 306/308 Nelihappoliuotus*. versio 1.3, (30.5.2024).
24. Glossary, Oreas, <https://www.oreas.com/glossary-2/> (30.5.2024).
25. Hall, G. E.M., *Analytical methods in exploration geochemistry*, 2007, diaesitys, Geological survey of Canada.
26. iCAP pro, Hosmed Oy, <https://hosmed.fi/tuotteet/icap-pro/> (6.5.2024)
27. SDX hpld, Online sample preparation, Teledynelabs, <https://www.teledynelabs.com/products/sample-prep-injection/sample-prep/sdx-hpld> (6.5.2024)
28. Elemental Scientific, *PrepFAST the next step in automation*, esite. (6.5.2024)
29. ICP-artikkeli Hou, X.; Amais, R. S.; Jones, B. T. ja Donati, G. L., Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, **2021**, ss. 1–29.
30. Hosmed Oy, *iCAP käyttöohje*, 2014, issue 9.4 v3, 30.5.2024
31. Eurofins Labtium, *510P/511P/516P kuningasvesiliukoisten alkuaineiden ICP-OES-mittaus*, Versio 1.2, viitattu 30.5.2024.
32. Hämäläinen, L., Häiriöt ja niiden eliminointi, AEL, Laboratorio-, prosessi- ja ympäristötekniikka, Y0932.
33. Carré M.; Lebas K.; Marichy M.; Mermet M.; Poussel E.; Mermet J. M., Influence of the sample introduction system on acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **1994**, Vol. 50:4 ss. 271-283
34. Köymäri, H. sähköpostikirjeenvaihto, 18.4.2024

35. Unique Charge Injection Device (CID) Detector Provides Superior Performance for Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP
36. Hosmed Oy, ICP-käyttäjöpäivä-materiaali, 18.4.2018
37. Hägg, M., *VTT validoinnin suunnitteluopas*, Espoo, 2016
38. Ehder T., *MIKES Kemian metrologian opas*, J6/2005, Helsinki, 2005
39. Mittausepävarmuusohjelmisto (MUkit), Suomen ympäristökeskus, https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrintipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma (31.5.2024)
40. Ollikainen K., sähköpostikirjeenvaihto, 15.3.2024
41. iCAP 6000 series ICP-OES Spectrometer installation procedure, Thermo Scientific, 2012, v 7.3.
42. Larkins, P.; Payling, R., *Optical emission lines of the elements*, Wiley, Englanti, 2000

17 Liitteet

Liite 1	Validointisuunnitelma
Liite 2	IEC-kertoimet
Liite 3	Lineaarisuuskuvaajat
Liite 4	Määrittäysrajan tarkastus tulokset
Liite 5	Spesifisyys laskenta
Liite 6	MUkit-raportti, esimerkki

Menetelmä (Koodi/ nimi)	511P, monimetalli
	Kuningasvesiuutto geologisille näytteille ICP-OES DUO-laitteistolla
Menetelmän validointi pvm ja tekijä	26.7.2024, Tiina Kylmä
Matriisi	Geologinen
Validoinnin tavoiteaikataulu	kesä-heinäkuu 2024

Menetelmä / Matriisivalidoinnin dokumentti			
Validointiparametri	Tavoite	Toteutus	Aineisto ja aikajakso, johon tulos perustuu
Lineaarisuus	Ei ole tavoitetta, mutta tarkistetaan validoinnin yhteydessä.	Lineaarisuus tarkistetaan mittaamalla eri vahvuisia standardiliuoksia ja piirretään tulosten perusteella kalibrintisuorat. Koska kaikille alkuaineille ei ole yksi elementti liuoksia tehdään liuokset laaduntarkistusliuoksista	
Spesifisyys	"	Spesifisyys tarkistetaan mittaamalla näytteitä eri laimennoksilla.	
Herkkyys	"	Herkkyys saadaan lineaarisuusmittausten kalibrintisuurien kulmakertoimista ja laitteen kalibroinnin kulmakertoimista	
Toistettavuus	"	Toistettavuus saadaan mittausepävarmuuslaskelmista	
Uusittavuus	"	Uusittavuus saadaan mittausepävarmuuslaskelmista	
Oikeellisuus	"	Oikeellisuus saadaan mittausepävarmuuslaskelmista	

Määrittysraja lasketaan käyttämällä reagenssinolla näytteitä. Laskennallisesti saadut rajat tarkastetaan laimentamalla liuosstandardi näytteitä, niin että niiden liuospitoisuus on lähellä saatua määrittysrajaa. Tavoitteena on saada vähintään yhtä hyvät määrittysrajat kuin radiaali-ICP-laitteistolla. Muutamasta asiakkaalle tärkeästä alkuaineesta on toivottu parempaa määrittysrajaa.

Validointiparametri	Alkuaine	Tavoite	Tulos	Lisätietoja	Aineisto ja aikajakso, johon tulos perustuu
Määrittysraja	Ag	4	1	toivottu pienempää	reagenssinolla, QCSOKEA
	Al	20	100		"
	As	40	10		"
	B	5	50		"
	Ba	1	30		"
	Be	0.2	0.2		"
	Bi	20	20		"
	Ca	50	100		"
	Cd	1	1	toivottu pienempää	"
	Co	3	3		"
	Cr	5	1		"
	Cu	4	10		"
	Fe	300	300		"
	K	100	150		"
	La	1	1		"
	Li	1	3		"
	Mg	50	50		"
	Mn	4	4		"
	Mo	5	4	toivottu pienempää	"
	Na	50	200		"
	Ni	7	7		"
	P	50	50		"
	Pb	40	10	toivottu pienempää	"
	S	60	50		"
	Sb	40	10	toivottu pienempää	"
	Sc	0.5	0.5		"
	Te	20	20		"
	Th	10	10		"
	Ti	2	5		"
	V	1	1		"
Y	0.5	0.5		"	
Zn	10	20		"	

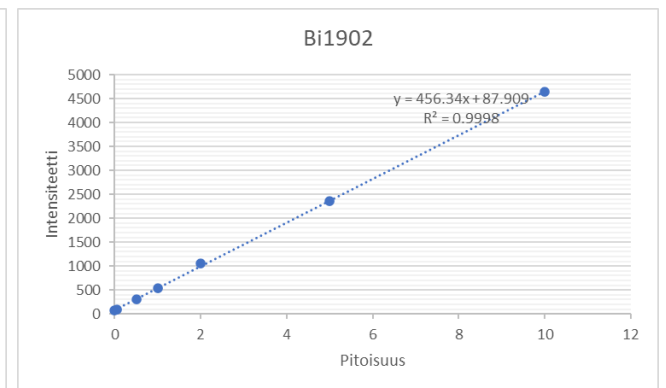
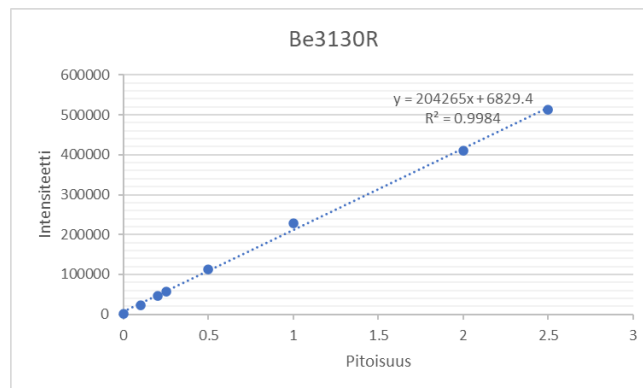
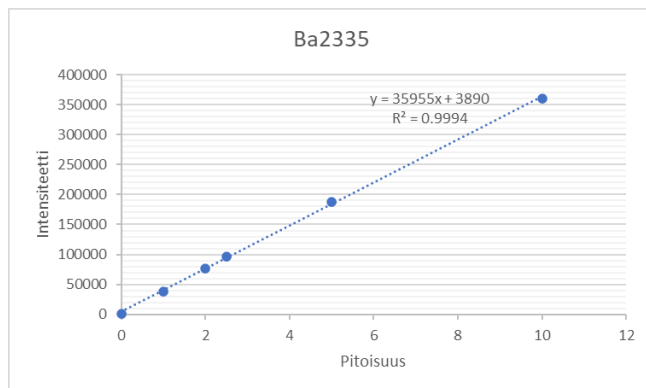
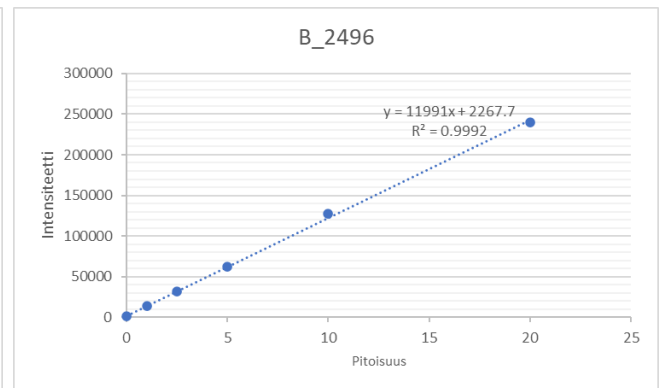
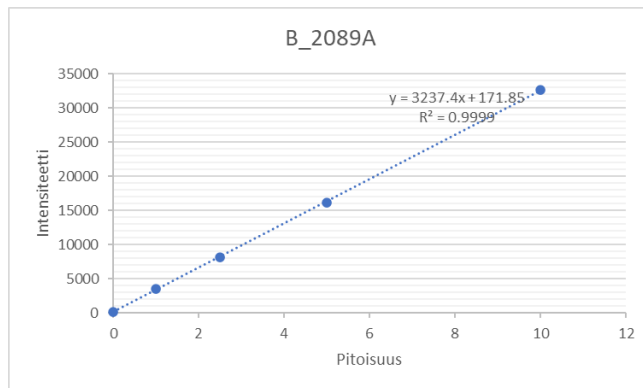
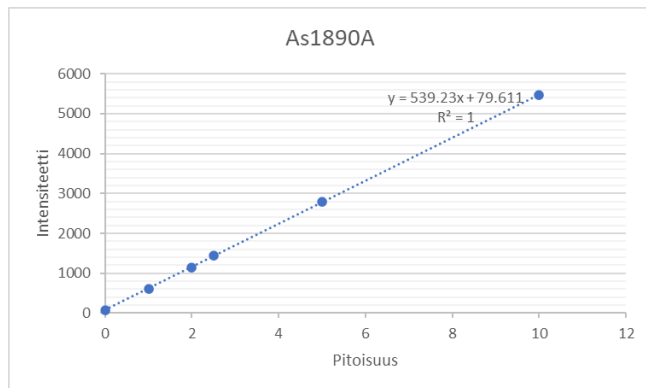
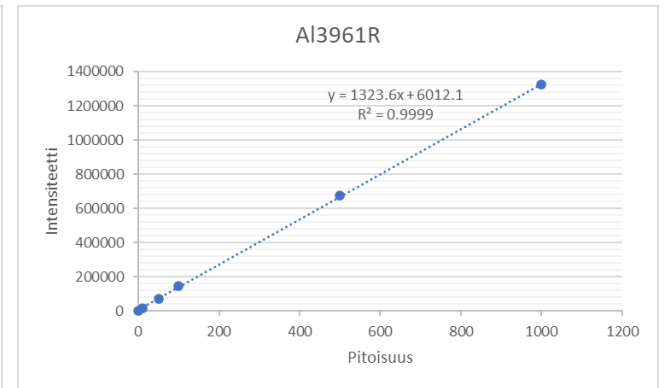
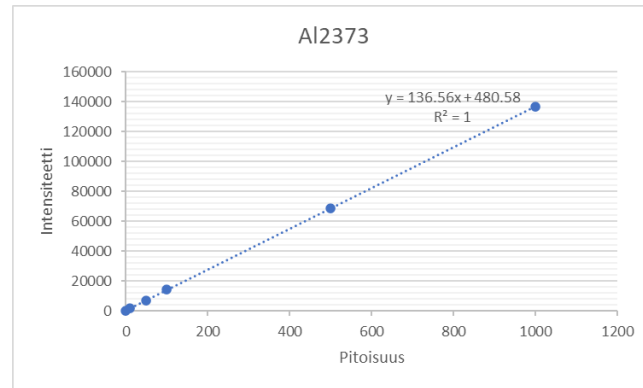
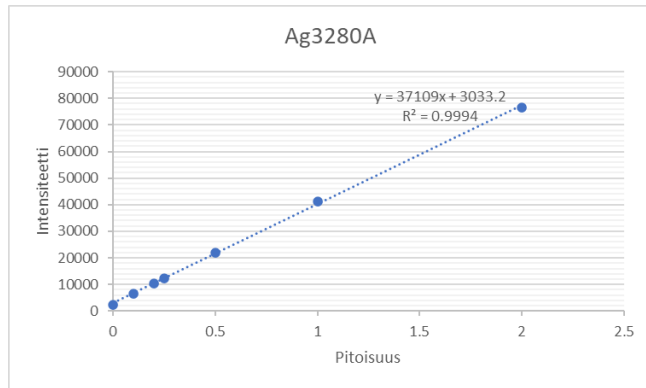
Mittausepävarmuuden laskentaan käytetään rutiiniduplikaatti näytteitä sekä sertifioituja referenssinäytteitä. Osalle alkuaineista on jaettu pitoisuusalueittain mittausepävarmuudet.						
Validoinnin ajanjakso			Kesä-Heinäkuu 2024			
Validointiparametri	Alkuaine	pitoisuusalue	Tavoite	validoitu pitoisuusalue	Tulos	Aineisto , johon tulos perustuu
Mittausepävarmuus	Ag		29	0.5-10	37	GBM911-14, Oreas 85
				10-200	12	Oreas 995, Oreas 627, Oreas629
	Al	DL-10000	10	100-10000	11	Oreas 995, Oreas 627
		10000-200000	7	10000-55000	17	Oreas 237, Oreas 85
	As	DL-2000	30	10-100	33	Oreas 233b, Oreas 153b
		2000-30000	11	100-15000	14	Oreas 995, Oreas 237, Oreas 627
	B		38	20-70	95	Oreas 552, Oreas 233b
	Ba		27	1-120	55	Oreas 627, Oreas 237, Oreas 85
	Be		9	0.2-10	26	Oreas 237, Oreas 627
	Bi		20	15-200	22	Oreas 995, Oreas 627, Oreas629
	Ca	DL-20000	7	100-20000	13	Oreas 237, Oreas 627
		20000-100000	7	20000-120000	11	Oreas 85, Oreas 552
	Cd		24	1-300	19	Oreas 995, Oreas 627, Oreas629
	Co		19	3-100	33	Oreas 627, Oreas629, Oreas 85
	Cr	DL-100	27	1-500	14	Oreas 237, Oreas 627, Oreas 85
		100-1000	6			
	Cu	DL-150	10	10-100	13	Oreas 237
		150-10000	8	100-10000	9	GBM911-14, Oreas 85, GBM311-12
	Fe		7	300-200000	8	GBM911-14, Oreas 237, Oreas 627
	K		8	150-2000	28	Oreas 995, Oreas 552
				2000-5000	18	Oreas 627, Oreas 237
	La		15	1-35	24	Oreas 237, Oreas 85
	Li		18	1-35	21	Oreas 237, Oreas 627
	Mg		7	50-20000	12	Oreas 995, Oreas 627
				20000-70000	17	Oreas 85, Oreas 552
	Mn		13	4-1000	14	Oreas 995, Oreas 237
				1000-7000	10	Oreas 627, Oreas 629
	Mo		37	1-50	18	Oreas 627, Oreas 552
	Na	DL-500	38	200-500	50	Oreas 992, Oreas 629
		500-2000	19	500-8500	16	Oreas 85, Oreas 237
	Ni	DL-100	22	7-100	17	Oreas 237, Oreas 552
		100-2000		100-32000	11	GBM911-14, Oreas 85
	P		9	50-400	11	Oreas 85, Oreas 627
				400-3000	13	Oreas 237, Oreas 992
Pb		27	10-100	24	Oreas 992, Oreas 233b	
			100-23000	8	Oreas 627, Oreas629	
S	DL-1000	28	60-10000	15	Oreas 237, Oreas 233b	
	1000-	10	10000-120000	10	Oreas 85, Oreas 627	
Sb		26	10-100	28	Oreas 995, Oreas 629	
			100-1700	26	Oreas 627, Oreas 237	
Sc		10	0.5-30	41	Oreas 237, Oreas 153b, Oreas 629	
Te		20	20-400	27	Oreas 995, liuosstandardi	
Th		36	5-500	37	Oreas 237, Oreas 992	
Ti	DL-500	23	5-500	37	Oreas 995, Oreas 627	
	500-10000	9	500-10000	22	Oreas 85, Oreas 237	
V		29	1-100	20	Oreas 237, Oreas 629	
			100-500	24	Oreas 153b, Oreas 233b	
Y		10	0.5-30	21	Oreas 237, Oreas 992, Oreas 627, Oreas 85	
Zn	DL-100	11	20-100	52	Oreas 237, Oreas 552	
	100-1500	8	100-1000	15	Oreas 233b, Oreas 153b	

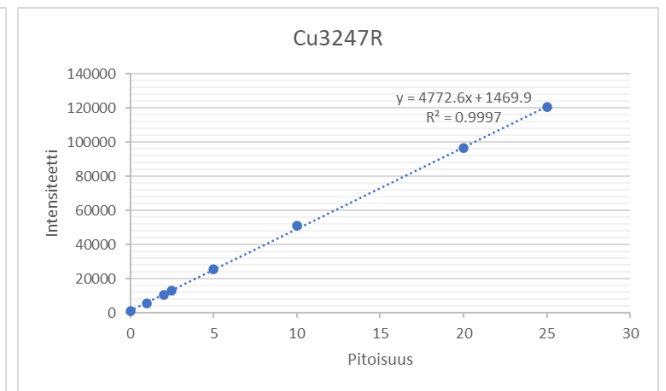
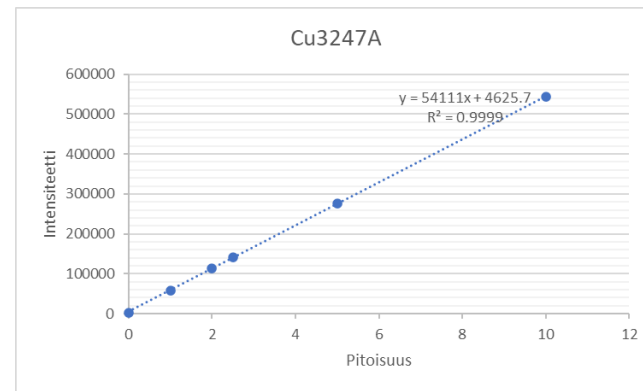
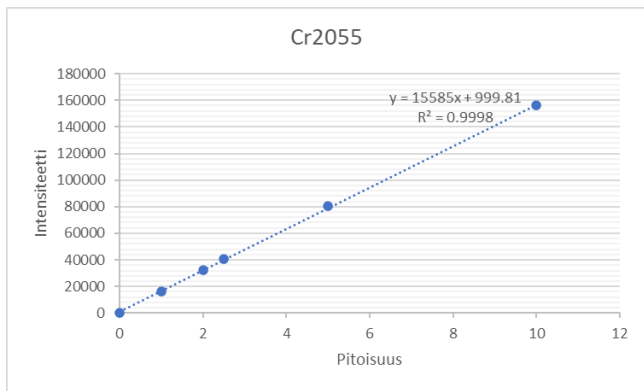
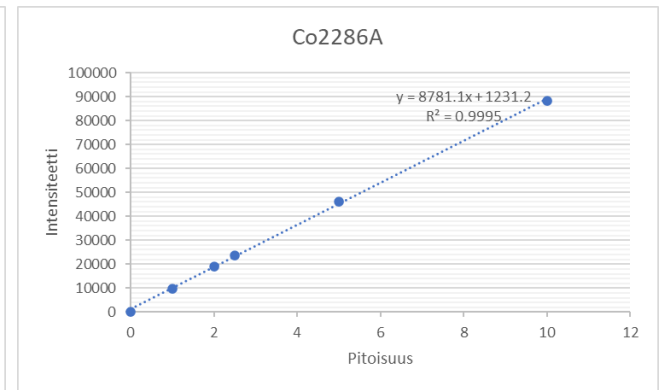
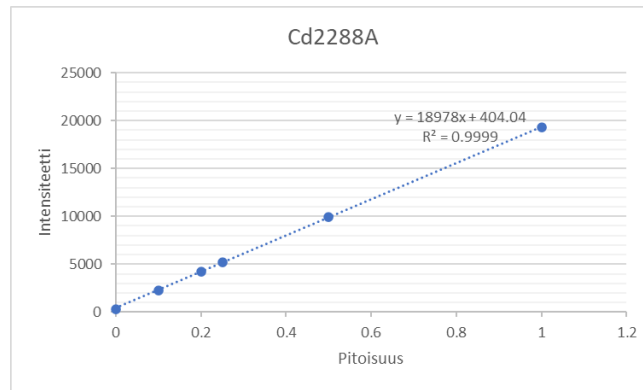
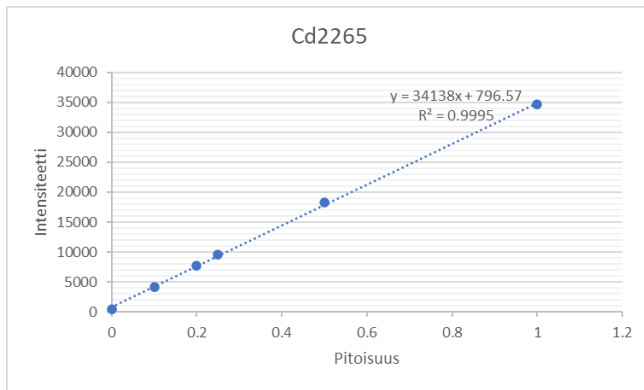
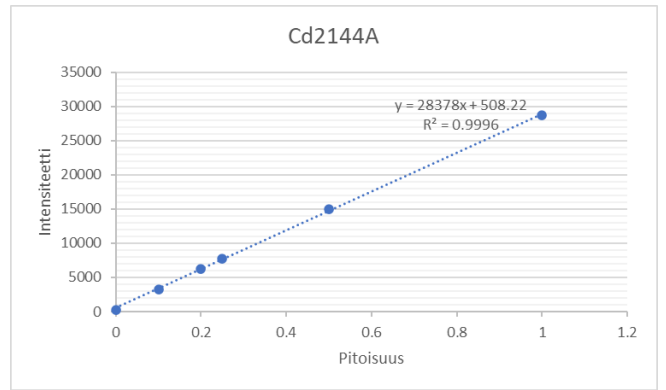
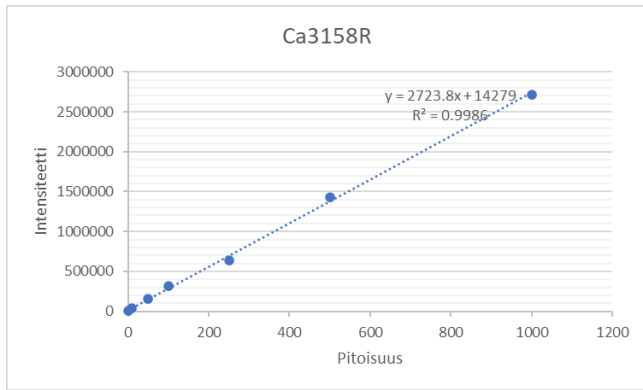
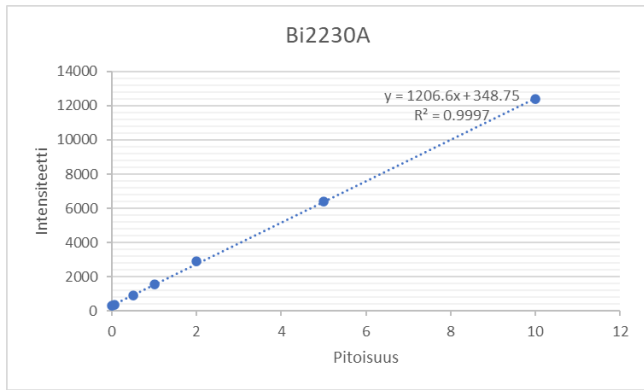
Tähän taulukko määrittäysrajoista

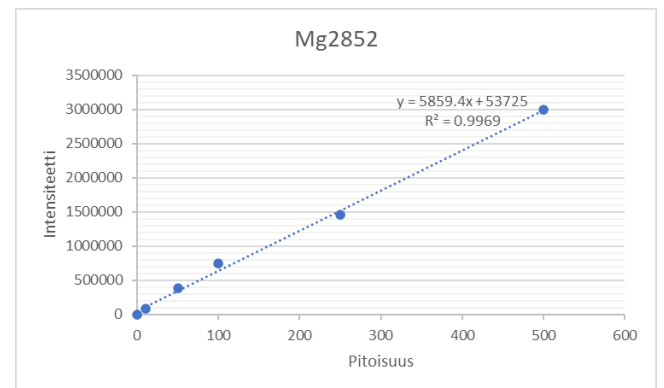
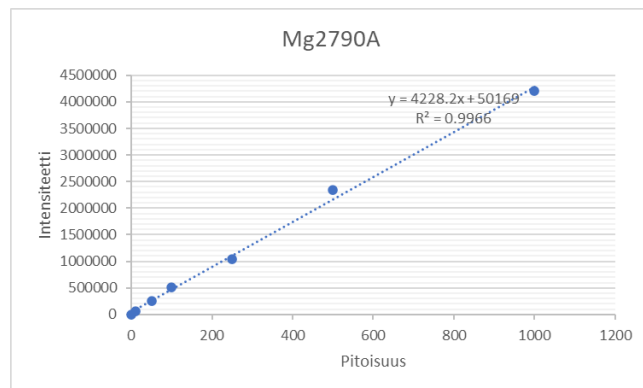
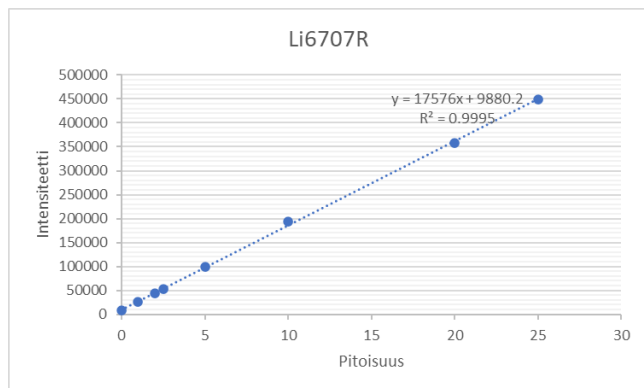
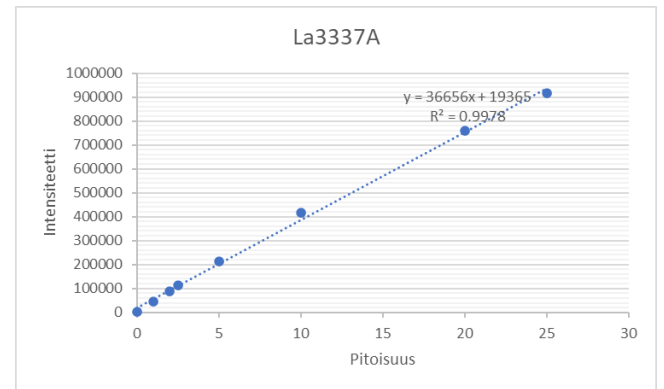
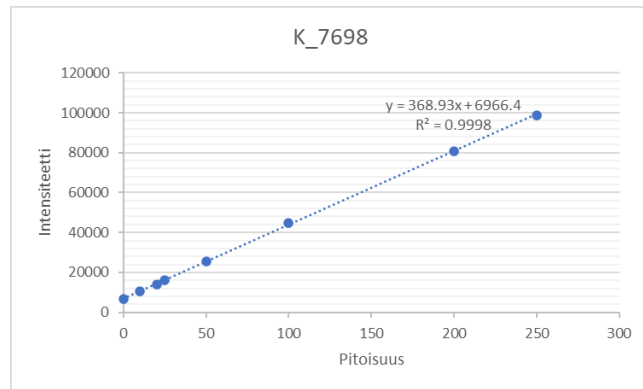
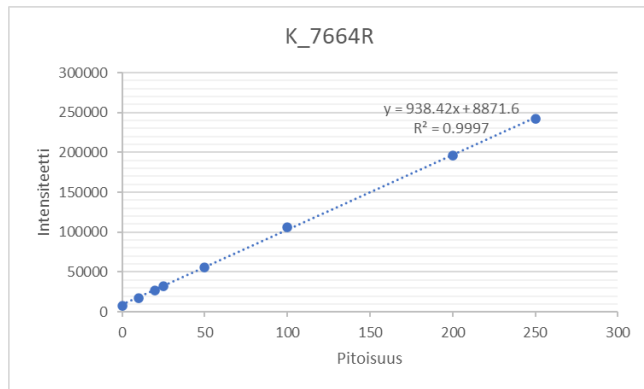
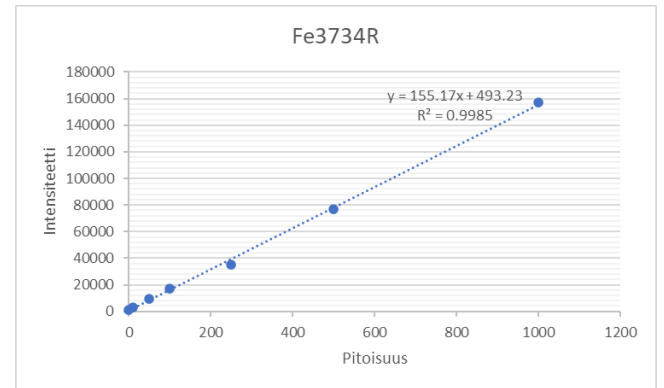
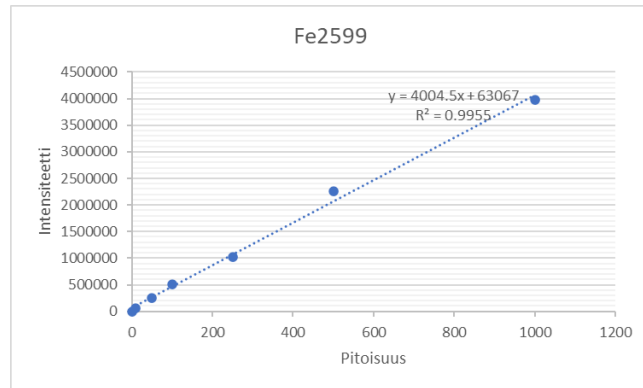
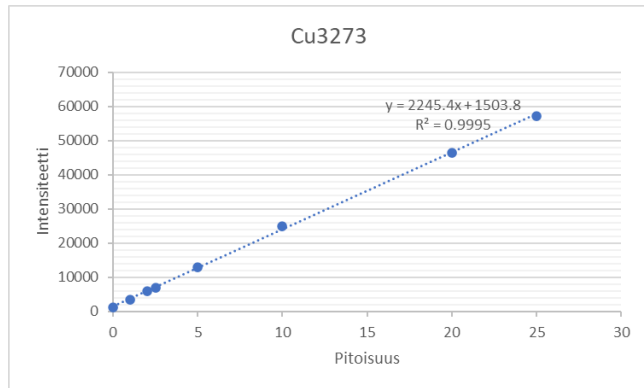
Element, Wavelength and Order	Use?	# IECs	IEC	k1	k2	Calc-in-fit?
Ag 328.068 {103}2	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Zr	0.002164	0.000000	No
			Ti	-0.000140	0.000000	No
Al 237.312 {142}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Co	-0.010000	0.000000	No
			Zr	-0.005000	0.000000	No
Al 396.152 { 85}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Mo	0.005986	0.000000	No
			Zr	0.014730	0.000000	No
As 189.042 {478}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Mo	0.001490	0.000000	No
			La	0.050660	0.000000	No
As 193.759 {474}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	V	0.000240	0.000000	No
			Cr	0.000270	0.000000	No
			Mo	0.000440	0.000000	No
B 208.959 {461}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Mo	0.027250	0.000000	No
			Fe	0.000030	0.000000	No
B 249.678 {135}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Co	0.003120	0.000000	No
			Mo	0.000450	0.000000	No
Ba 233.527 {445}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Sc	0.000020	0.000000	No
			Ni	-0.000030	0.000000	No
			V	0.000220	0.000000	No
			Mo	-0.000600	0.000000	No
Ba 455.403 { 74}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Be 313.042 {108}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	V	0.000100	0.000000	No
Bi 190.241 {477}	<input checked="" type="checkbox"/>	5	Si	-0.000488	0.000000	No
			Sc	0.000257	0.000000	No
			As	0.000710	0.000000	No
			Fe	0.000200	0.000000	No
			Mo	0.000640	0.000000	No
Bi 223.061 {451}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Ti	-0.020910	0.000000	No
			Fe	0.000050	0.000000	No
			Ni	-0.000360	0.000000	No
			Cr	0.001290	0.000000	No
Ca 315.887 {107}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	V	-0.003020	0.000000	No
			As	0.000230	0.000000	No
			Co	0.000860	0.000000	No
			Mo	-0.008620	0.000000	No
Cd 214.438 {457}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Fe	0.000020	0.000000	No
Cd 226.502 {449}	<input checked="" type="checkbox"/>	5	Ti	0.000080	0.000000	No
			Cr	0.000160	0.000000	No
			Fe	0.000110	0.000000	No
			Co	0.000010	0.000000	No
			La	-0.000170	0.000000	No
Cd 228.802 {447}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	As	0.009786	0.000000	No
			Ti	-0.000120	0.000000	No
			La	-0.000250	0.000000	No
Co 228.616 {447}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Ti	0.002130	0.000000	No
			Zr	-0.000150	0.000000	No
Co 238.892 {141}	<input checked="" type="checkbox"/>	5	Ti	-0.000220	0.000000	No
			V	0.000300	0.000000	No
			Fe	0.000420	0.000000	No
			Zr	-0.003790	0.000000	No
			La	0.000340	0.000000	No
Cr 205.552 {464}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Ni	0.000050	0.000000	No
Cr 267.716 {126}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Mo	0.000200	0.000000	No
			V	0.000070	0.000000	No
Cu 324.754 {104}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Ti	-0.000410	0.000000	No
			Zr	0.000020	0.000000	No
			Mo	0.000300	0.000000	No
Cu 324.754 {104}2	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Ti	-0.000410	0.000000	No
			Mo	0.000300	0.000000	No
Cu 324.754 {104}3	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Cu 327.396 {103}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Sc	0.000668	0.000000	No
			Ca	0.000050	0.000000	No

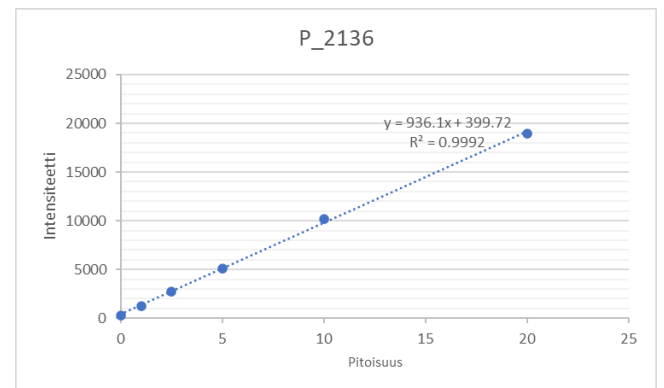
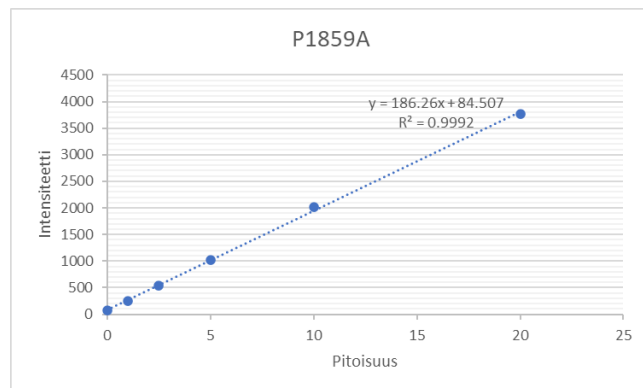
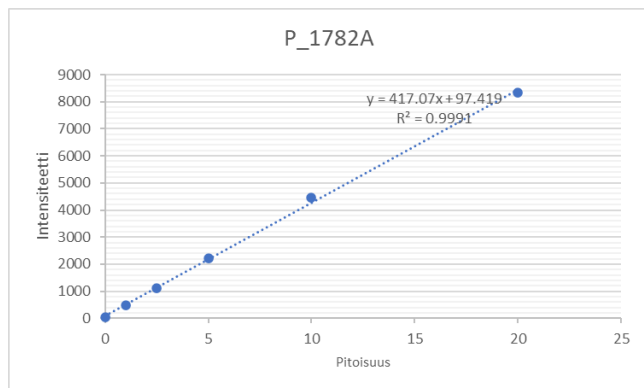
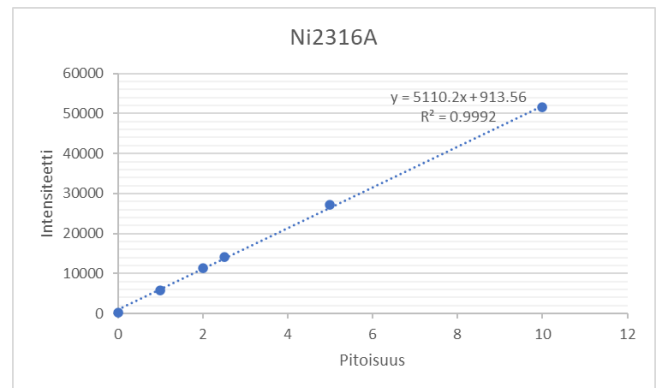
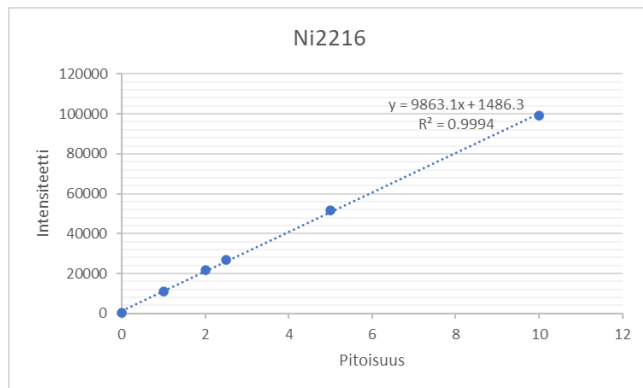
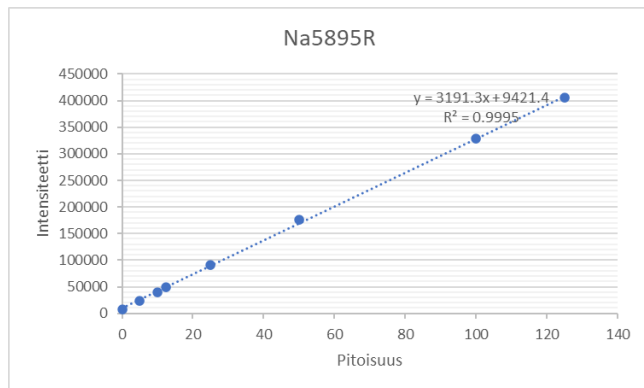
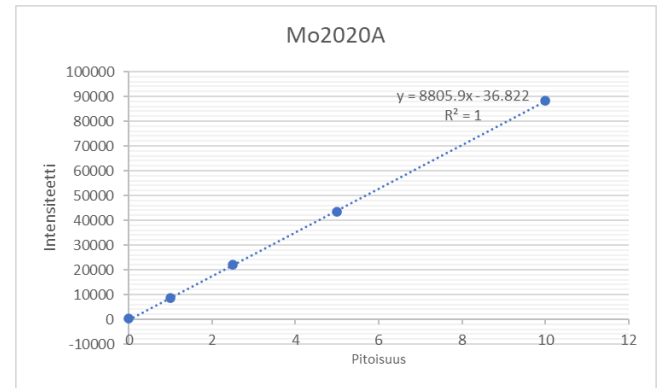
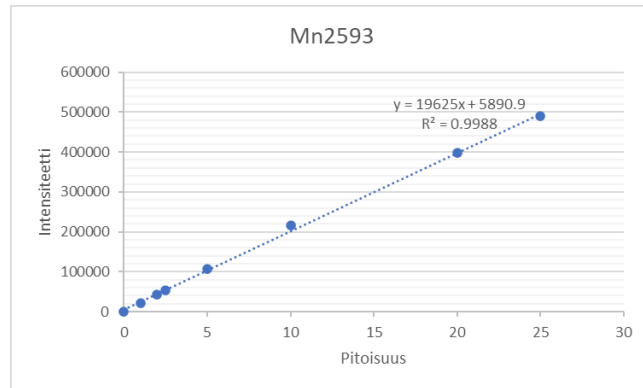
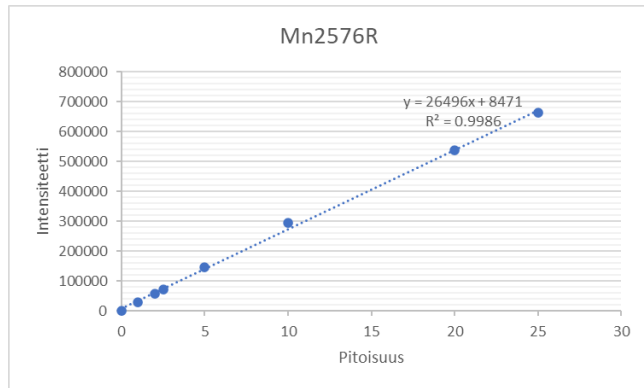
Element, Wavelength and Order	Use?	# IECs	IEC	k1	k2	Calc-in-ftr?
Fe 259.940 { 130}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Si	0.000700	0.000000	No
			Ti	-0.000270	0.000000	No
			Cr	0.000070	0.000000	No
			Mn	-0.000540	0.000000	No
Fe 373.487 { 90}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Fe 373.487 { 90}2	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
K 766.490 { 44}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
K 769.896 { 44}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
La 333.749 { 101}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Ti	-0.000580	0.000000	No
			Mn	0.000110	0.000000	No
			Zr	-0.000190	0.000000	No
La 379.478 { 89}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Sc	-0.000430	0.000000	No
			V	0.000840	0.000000	No
			Fe	0.000080	0.000000	No
			Mo	-0.000230	0.000000	No
Li 670.784 { 50}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Ca	0.000030	0.000000	No
			Ti	0.000040	0.000000	No
			La	-0.000740	0.000000	No
Mg 279.079 { 121}2	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Si	0.000233	0.000000	No
			Zr	-0.002220	0.000000	No
Mg 285.213 { 118}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Si	0.000244	0.000000	No
			Mo	0.000210	0.000000	No
			Zr	0.000340	0.000000	No
Mn 257.610 { 131}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Mn 259.373 { 130}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Fe	0.001300	0.000000	No
			Mo	0.005170	0.000000	No
Mo 202.030 { 467}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Mo 281.615 { 120}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Al	0.001130	0.000000	No
Na 330.237 { 102}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Na 589.592 { 57}	<input checked="" type="checkbox"/>	8	Sc	0.005770	0.000000	No
			Cu	0.002000	0.000000	No
			Zn	0.002080	0.000000	No
			As	0.003300	0.000000	No
			Mg	0.001750	0.000000	No
			Al	0.000350	0.000000	No
			Fe	0.001350	0.000000	No
			Mo	0.024170	0.000000	No
Ni 221.647 { 452}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Si	0.000590	0.000000	No
			Cu	-0.000046	0.000000	No
Ni 231.604 { 445}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Fe	0.000200	0.000000	No
			Co	0.000550	0.000000	No
P 178.284 { 489}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Si	0.005000	0.000000	No
P 185.943 { 481}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Fe	-0.000260	0.000000	No
			Co	-0.003500	0.000000	No
			Si	0.004600	0.000000	No
P 185.943 { 481}2	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
P 213.618 { 458}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Si	0.004440	0.000000	No
			Cu	0.003900	0.000000	No
			Ti	-0.005330	0.000000	No
Pb 216.999 { 455}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Ni	0.010000	0.000000	No
			Cu	-0.003400	0.000000	No
			As	0.000550	0.000000	No
			Co	-0.003500	0.000000	No
Pb 220.353 { 453}	<input checked="" type="checkbox"/>	5	Al	0.000290	0.000000	No
			Fe	0.000090	0.000000	No
			Cu	0.000110	0.000000	No
			Zn	0.000500	0.000000	No
			As	0.000290	0.000000	No
Rb 780.023 { 43}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
S 180.731 { 487}	<input checked="" type="checkbox"/>	7	Si	0.004370	0.000000	No
			Ni	0.000330	0.000000	No

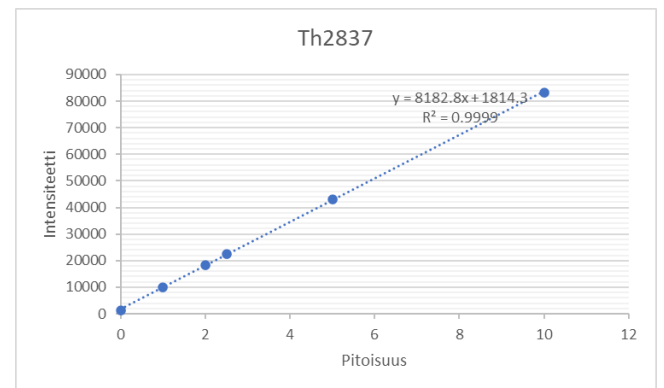
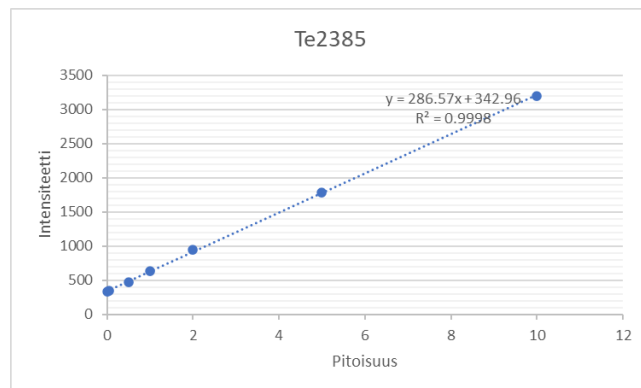
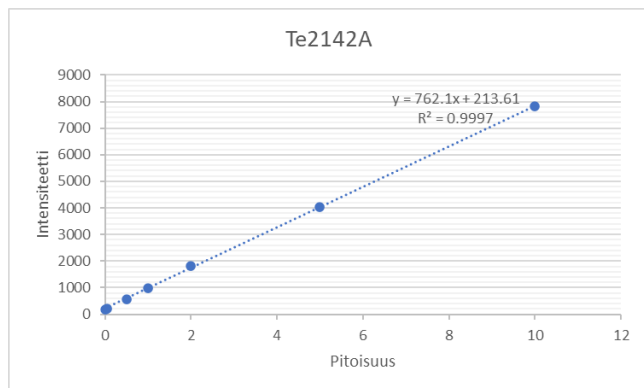
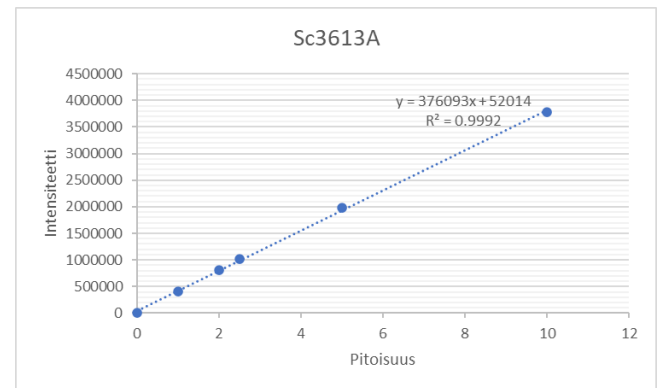
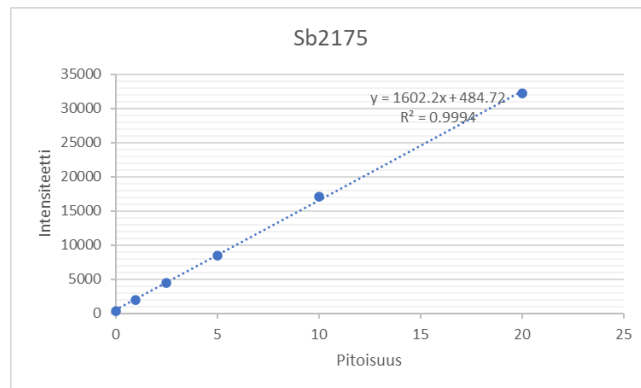
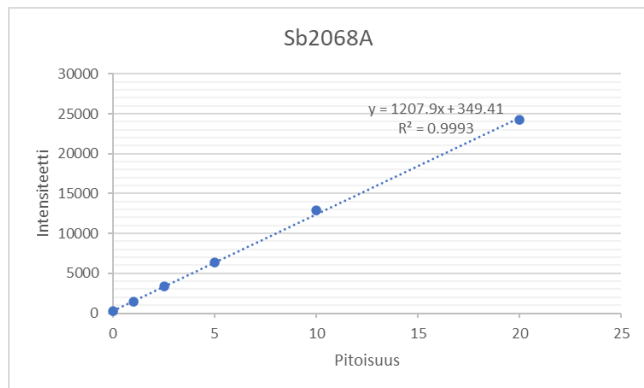
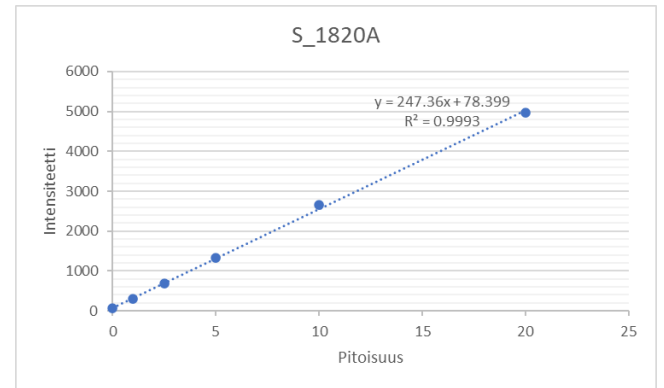
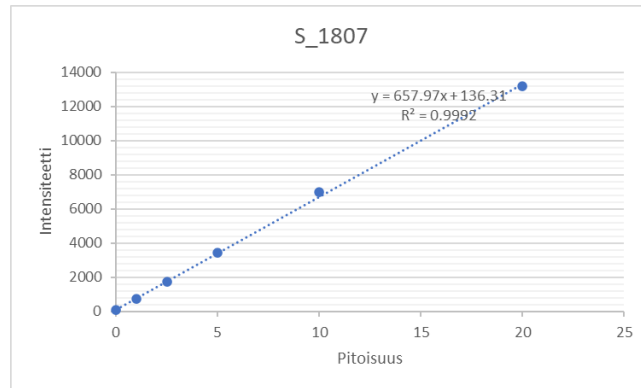
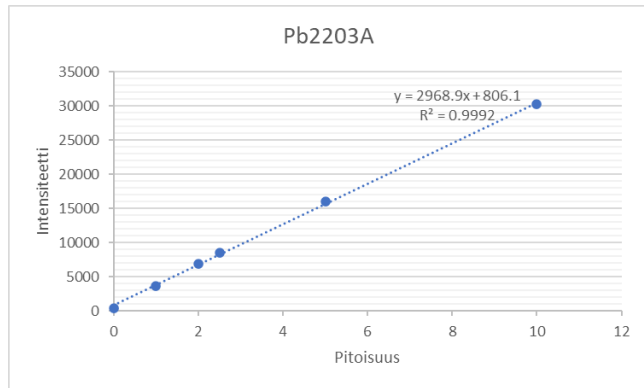
Element, Wavelength and Order	Use?	# IECs	IEC	k1	k2	Calc-in-fft?
			Ca	0.011550	0.000000	No
			Mn	0.002590	0.000000	No
			Fe	0.000400	0.000000	No
			Mo	0.000530	0.000000	No
			La	0.001000	0.000000	No
S 182.034 {485}	<input checked="" type="checkbox"/>	5	Mo	0.002840	0.000000	No
			Mn	0.003810	0.000000	No
			Cr	-0.000250	0.000000	No
			Si	0.004010	0.000000	No
			As	0.000135	0.000000	No
Sb 206.833 {463}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Cr	0.008000	0.000000	No
			Ti	-0.000470	0.000000	No
Sb 217.581 {455}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	V	0.002490	0.000000	No
			Mo	-0.000530	0.000000	No
Sc 361.384 {93}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Zr	0.000340	0.000000	No
Sc 363.075 {93}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Si 251.611 {134}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Mo	0.010540	0.000000	No
Sr 421.552 {80}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Te 214.281 {457}	<input checked="" type="checkbox"/>	6	Ti	0.001910	0.000000	No
			V	0.004190	0.000000	No
			Fe	0.000090	0.000000	No
			La	0.014210	0.000000	No
			Sc	-0.001800	0.000000	No
			Zn	0.000600	0.000000	No
Te 238.578 {141}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Th 283.730 {119}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Ni	0.000130	0.000000	No
			Fe	0.000800	0.000000	No
			Zr	0.005870	0.000000	No
Th 401.913 {84}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	V	0.001110	0.000000	No
			La	0.000220	0.000000	No
			Ca	0.000480	0.000000	No
			Sc	-0.001040	0.000000	No
Ti 334.941 {101}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Cr	0.000330	0.000000	No
Ti 337.280 {100}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
V 292.402 {115}	<input checked="" type="checkbox"/>	4	Ti	0.000430	0.000000	No
			Fe	0.000010	0.000000	No
			Mo	-0.001670	0.000000	No
			Sc	-0.000010	0.000000	No
V 309.311 {109}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	Al	0.000420	0.000000	No
			Mg	0.002840	0.000000	No
Y 371.030 {91}	<input checked="" type="checkbox"/>	2	V	-0.000190	0.000000	No
			Zr	0.000060	0.000000	No
Y 377.433 {89}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Fe	-0.000010	0.000000	No
Yb 328.937 {102}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	V	0.003030	0.000000	No
Zn 206.200 {463}	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Cr	-0.000100	0.000000	No
Zn 213.856 {458}	<input checked="" type="checkbox"/>	3	Fe	0.000130	0.000000	No
			Ni	0.007700	0.000000	No
			Cu	0.000940	0.000000	No
Zn 481.053 {70}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				
Zr 343.823 {98}	<input checked="" type="checkbox"/>	None				

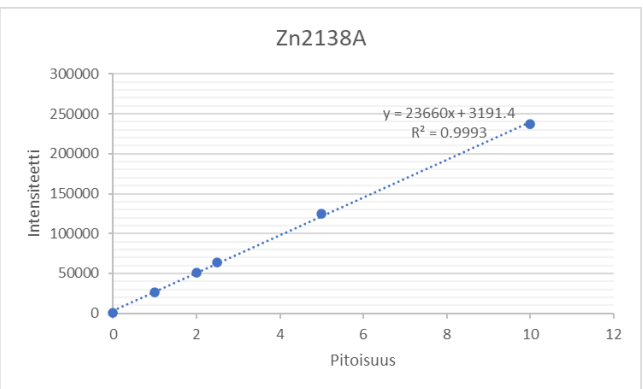
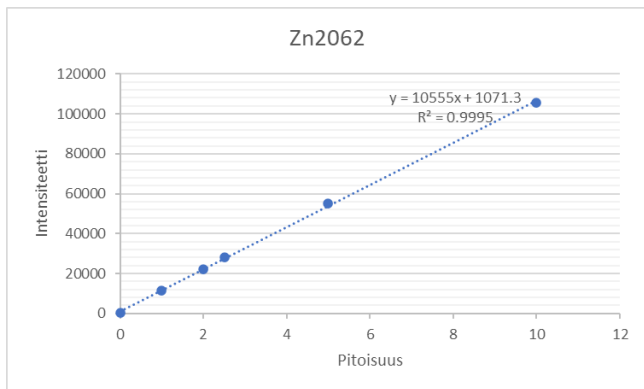
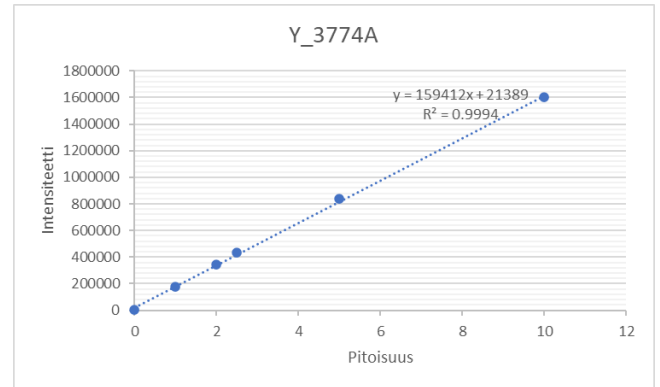
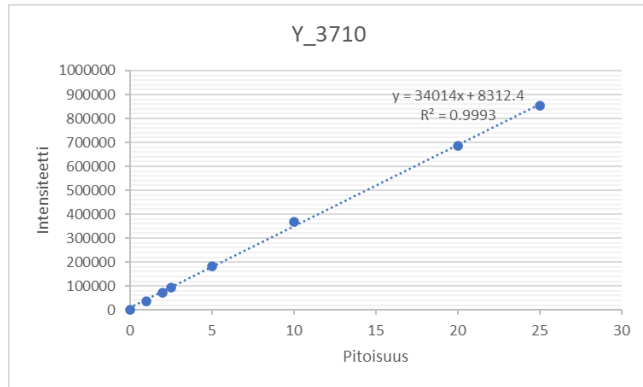
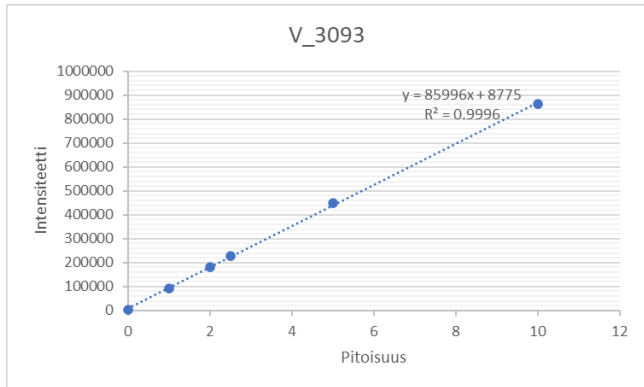
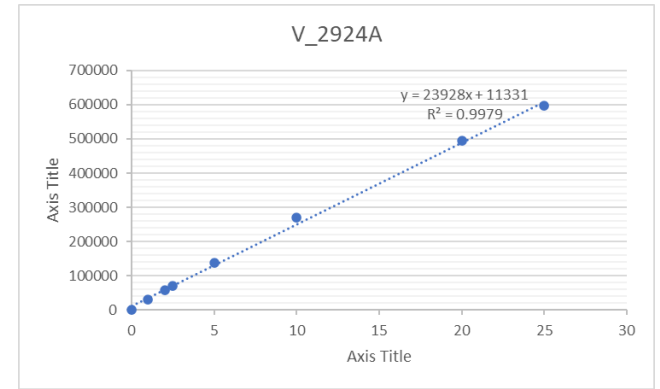
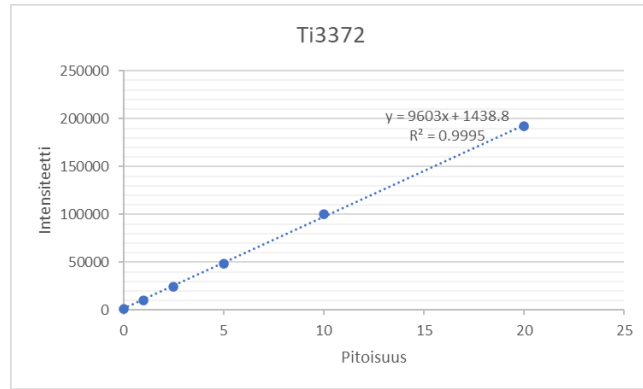
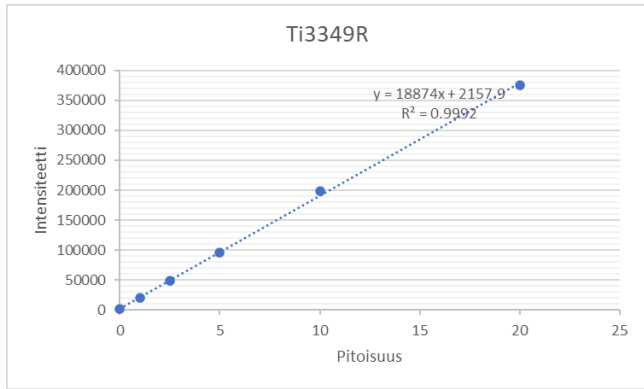












Alkuaine		Ag	Al	Al	As	B	B	Ba	Be	Ca	Cd	Cd	Cd	Co	Cr	Cu	Cu	Cu
Aallonpituus		3280A	2373	3961R	1890A	2089A	2496	2335	3130R	3158R	2288A	2265	2144A	2286A	2055	3247A	3273	3247R
	Vanhat DL	4	20	20	40	5	5	1	0.2	50	1	1	1	3	5	4	4	4
	Uudet DL	1	108	104	10	52	42	13	4.2	86	0.7	0.4	0.5	2	1	14	10	9
liuospit.	Vanhat DL	0.008	0.04	0.04	0.08	0.01	0.01	0.002	0.0004	0.1	0.002	0.002	0.002	0.006	0.01	0.008	0.008	0.008
	Uudet DL	0.0015	0.2152	0.2085	0.0196	0.1044	0.0836	0.0259	0.0084	0.1724	0.0013	0.0008	0.0010	0.0031	0.0021	0.0278	0.0191	0.0187
Näyte 2	tavoite	0.01	0.5	0.5	0.1			0.1	0.01	0.5	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	mitattu	0.0090	0.5358	0.5197	0.1025			0.1023	0.0101	0.5019	0.0100	0.0103	0.0099	0.1081	0.0939	0.1011	0.1020	0.1026
Näyte 4	tavoite	0.0050	0.2500	0.2500	0.05			0.05	0.0050	0.2500	0.0050	0.0050	0.0050	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	mitattu	0.0044	0.2690	0.2609	0.0536			0.0517	0.0051	0.2559	0.0050	0.0052	0.0050	0.0547	0.0477	0.0512	0.0501	0.0523
Näyte 1	tavoite					0.1000	0.1000											
	mitattu					0.0374	0.0007											
Näyte 3	tavoite					0.0500	0.0500											
	mitattu					-0.0707	-0.1034											
Näyte 5	tavoite	0.0020	0.1000	0.1000	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0020	0.1000	0.0020	0.0020	0.0020	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
	mitattu	0.0065	0.1054	0.1130	0.0219	-0.1364	-0.1698	0.0208	0.0020	0.1052	0.0018	0.0019	0.0019	0.0215	0.0189	0.0209	0.0160	0.0223
Näyte 6	tavoite	0.0002	0.0100	0.0100	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0002	0.0100	0.0002	0.0002	0.0002	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
	mitattu	0.0003	-0.0027	0.0154	0.0035	-0.1791	-0.2120	0.0022	0.0002	0.0143	0.0002	0.0001	0.0002	0.0024	0.0025	0.0034	-0.0005	0.0045
Näyte 7	tavoite	0.0001	0.0050	0.0050	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0001	0.0050	0.0001	0.0001	0.0001	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
	mitattu	0.0003	-0.0148	0.0062	0.0019	-0.1810	-0.2136	0.0011	0.0001	0.0091	0.0000	0.0000	0.0001	0.0012	0.0014	0.0068	0.0038	0.0087

Alkuaine	Fe	Fe	K	K	La	Li	Mg	Mg	Mn	Mn	Mo	Na	Ni	Ni	P	P	Pb	
Aallonpituus	2599	3734R	7664R	7698	3337A	6707R	2790A	2852	2576R	2593	2020A	5895R	2216	2316A	1782A	2136	2203A	
Vanhat DL	300	300	100	100	1	1	50	50	4	4	5	50	7	7	50	50	40	
Uudet DL	301	234	136	274	1	3	24	47	4	4	1	213	3	3	10	15	26	
liuospit.	Vanhat DL	0.6	0.6	0.2	0.2	0.002	0.002	0.1	0.1	0.008	0.008	0.01	0.1	0.014	0.014	0.1	0.1	0.08
	Uudet DL	0.6015	0.4688	0.2712	0.5481	0.0017	0.0066	0.0490	0.0947	0.0073	0.0075	0.0017	0.4265	0.0064	0.0066	0.0197	0.0295	0.0528
Näyte 2	tavoite	0.5	0.5	1	1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1		0.5	0.1	0.1			0.1
	mitattu	0.5175	0.5591	1.0363	0.7128	0.1109	0.1032	0.4513	0.5230	0.0973	0.0987		0.5084	0.1106	0.1077			0.1018
Näyte 4	tavoite	0.2500	0.2500	0.5000	0.5000	0.05	0.05	0.2500	0.2500	0.05	0.05		0.2500	0.05	0.05			0.05
	mitattu	0.2617	0.2670	0.5768	0.2097	0.0554	0.0520	0.2301	0.2628	0.0492	0.0497		0.2637	0.0563	0.0547			0.0513
Näyte 1	tavoite											0.1000			0.1000	0.1000		
	mitattu											0.1081			0.1058	0.0888		
Näyte 3	tavoite											0.0500			0.0500	0.0500		
	mitattu											0.0543			0.0574	0.0461		
Näyte 5	tavoite	0.1000	0.1000	0.2000	0.2000	0.0200	0.0200	0.1000	0.1000	0.0200	0.0200	0.0200	0.1000	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
	mitattu	0.1020	0.1240	0.2594	-0.1053	0.0214	0.0187	0.0916	0.1017	0.0191	0.0190	0.0211	0.1235	0.0225	0.0219	0.0199	0.0189	0.0202
Näyte 6	tavoite	0.0100	0.0100	0.0200	0.0200	0.0020	0.0020	0.0100	0.0100	0.0020	0.0020	0.0020	0.0100	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
	mitattu	0.0127	0.0086	0.1030	-0.2176	0.0017	0.0003	0.0098	0.0108	0.0021	0.0018	0.0021	0.0205	0.0030	0.0024	0.0028	0.0032	0.0020
Näyte 7	tavoite	0.0050	0.0050	0.0100	0.0100	0.0010	0.0010	0.0050	0.0050	0.0010	0.0010	0.0010	0.0050	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
	mitattu	0.0141	0.0287	0.1139	-0.2578	0.0008	-0.0007	0.0054	0.0059	0.0011	0.0007	0.0010	0.0146	0.0017	0.0011	0.0017	0.0011	0.0006

Alkuaine		Pb	S	S	Sb	Sb	Sc	Th	Ti	Ti	V	V	Y	Y	Zn	Zn
Aallonpituus		1859A	1807	1820A	2068A	2175	3613A	2837	3349R	3372	2924A	3093	3710	3774A	2062	2138A
	Vanhat DL	40	60	60	40	40	0.5	10	2	2	1	1	0.5	0.5	10	10
	Uudet DL	8	51	51	6	7	0.4	2	5	5	1	1	0.6	0.2	21	20
liuospit.	Vanhat DL	0.08	0.12	0.12	0.08	0.08	0.001	0.02	0.004	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001	0.02	0.02
	Uudet DL	0.0168	0.1030	0.1013	0.0129	0.0141	0.0009	0.0043	0.0102	0.0102	0.0018	0.0022	0.0012	0.0004	0.0421	0.0397
Näyte 2	tavoite						0.1	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	mitattu						0.0975	0.1016			0.1028	0.0954	0.0959	0.1044	0.0952	0.1106
Näyte 4	tavoite						0.05	0.05			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	mitattu						0.0483	0.0515			0.0518	0.0482	0.0485	0.0527	0.0483	0.0566
Näyte 1	tavoite	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000	0.1000			0.1000	0.1000						
	mitattu	0.1031	0.0989	0.0981	0.0998	0.1118			0.0967	0.1077						
Näyte 3	tavoite	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500			0.0500	0.0500						
	mitattu	0.0540	0.0547	0.0580	0.0483	0.0564			0.0486	0.0549						
Näyte 5	tavoite	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
	mitattu	0.0208	0.0294	0.0288	0.0181	0.0234	0.0190	0.0210	0.0181	0.0213	0.0203	0.0189	0.0182	0.0207	0.0200	0.0237
Näyte 6	tavoite	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
	mitattu	0.0024	0.0173	0.0183	0.0004	0.0039	0.0019	0.0022	0.0013	0.0031	0.0022	0.0021	0.0014	0.0021	0.0029	0.0040
Näyte 7	tavoite	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
	mitattu	0.0053	0.0276	0.0245	-0.0015	0.0013	0.0009	0.0014	0.0002	0.0016	0.0013	0.0012	0.0006	0.0011	0.0019	0.0029

		Ag	Al	Al	As	B	B	Ba	Be	Bi	Bi	Ca	Cd	Cd	Cd	Co	Cr	Cu	Cu	Cv	Fe
		3280A	2373	3961R	1890A	2089A	2496	2335	3130R	1902	2230A	3158R	2288A	2265	2144A	2286A	2055	3247A	3273	3247R	3734R
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
N1	Normaali laimennos 1:5	<DL	26217	25876	464	<DL	<DL	102	1.2	<DL	22	2165	<DL	<DL	<DL	12	91	81	111	116	35385
N2		61	7581	7561	318	<DL	<DL	55	0.4	36	48	6516	270	258	251	7	14	4642	4797	4781	66633
N3		37	1530	1875	1255	<DL	<DL	18	<DL	65	98	3263	15	19	32	326	9	200928	211598	200928	279278
N4		<DL	24831	24682	49	<DL	<DL	50	0.7	<DL	38	71209	<DL	<DL	<DL	41	27	65	58	68	92674
N5		<DL	34852	34657	<DL	<DL	<DL	17	<DL	<DL	101	24535	<DL	<DL	<DL	31	137	89	63	91	74642
N6		<DL	18113	18033	54	<DL	<DL	53	0.6	<DL	<DL	65245	<DL	<DL	<DL	39	130	101	99	104	85341

N1	Normaali laimennos 1:10	<DL	26054	25617	472	<DL	<DL	104	1.1	<DL	22	2157	<DL	<DL	<DL	12	93	93	126	133	35176
N2		61	7543	7488	317	<DL	<DL	55	0.4	35	47	6461	271	262	255	7	15	4730	4766	4716	65872
N3		38	1548	1904	1281	<DL	<DL	19	<DL	62	86	3330	15	19	33	343	9	208247	220206	208247	281856
N4		<DL	24877	24539	50	<DL	<DL	52	0.6	<DL	38	72490	<DL	<DL	<DL	43	28	59	47	63	92900
N5		<DL	34479	34008	<DL	<DL	<DL	17	<DL	<DL	93	24479	<DL	<DL	<DL	34	140	88	61	87	73620
N6		<DL	18326	18102	58	<DL	<DL	55	0.6	<DL	<DL	66738	<DL	<DL	<DL	41	135	103	95	106	85821

N1	Normaali laimennos 1:20	<DL	26034	25607	470	<DL	<DL	106	1.0	<DL	17	2164	<DL	<DL	<DL	12	94	33	24	36	35024
N2		61	7436	7436	325	<DL	<DL	56	0.4	36	47	6473	273	268	261	8	15	4755	4690	4710	65477
N3		38	1521	1895	1309	<DL	<DL	20	<DL	67	82	3344	16	20	35	356	9	211753	221856	211753	278557
N4		<DL	24242	24016	53	<DL	<DL	53	0.6	<DL	38	72357	<DL	<DL	<DL	44	29	62	41	62	90799
N5		<DL	34744	34151	<DL	<DL	<DL	18	<DL	<DL	96	24703	<DL	<DL	<DL	35	145	89	64	89	74397
N6		<DL	17832	17855	58	<DL	<DL	57	0.6	<DL	<DL	66802	<DL	<DL	<DL	43	139	106	90	110	84606

		Ag	Al	Al	As	B	B	Ba	Be	Bi	Bi	Ca	Cd	Cd	Cd	Co	Cr	Cu	Cu	Cu	Fe	
		3280A	2373	3961R	1890A	2089A	2496	2335	3130R	1902	2230A	3158R	2288A	2265	2144A	2286A	2055	3247A	3273	3247R	3734R	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
N1	Spesifisyys, RPD% 1:10 laimennos		1	1	-2			-2	4.3		2	0				-2	-2	-14	-13	-15	1	
N2		0	1	1	0			-1	0.0	4	2	1	0	-2	-2	-3	-1	-2	1	1	1	
N3		-3	-1	-2	-2			-2			5	12	-2	-5	-4	-4	-5	-1	-4	-4	-4	-1
N4			0	1	-2			-4	7.7			0	-2				-6	-5	9	19	8	0
N5			1	2				-3				8	0				-8	-2	2	3	3	1
N6			-1	0	-7			-3	0.0				-2				-4	-3	-1	5	-2	-1

N1	Spesifisyys, RPD% 1:20 laimennos		1	1	-1			-4	13.0		23	0				-5	-4	60	79	69	1	
N2		0	2	2	-2			-3	0.0	0	3	1	-1	-4	-4	-9	-8	-2	2	1	2	
N3		-4	1	-1	-4			-8		-4	16	-2	-7	-7	-10	-9	-2	-5	-5	-5	0	
N4			2	3	-8			-6	7.7			0	-2				-9	-8	5	29	9	2
N5			0	1				-6				5	-1				-13	-5	0	-1	2	0
N6			2	1	-7			-7	0.0				-2				-9	-7	-5	10	-5	1

		Fe	K	K	La	Li	Mg	Mg	Mn	Mn	Mo	Na	Ni	Ni	P	P	Pb	P	S	S	Sb	Sb
		2599	7698	7664R	3337A	6707R	2852	2790A	2593	2576R	2020A	5895R	2316A	2216	2136	1782A	2203A	1859A	1820A	1807	2175	2068A
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
N1	Normaali laimennos 1:5	33702	9442	9381	33	32	13495	11751	220	218	<DL	716	54	59	487	568	<DL	483	1056	1053	338	320
N2		62272	2907	2968	20	4	2422	2059	6450	6420	29	228	<DL	<DL	413	365	22069	308	104158	98479	140	126
N3		237680	<DL	334	<DL	<DL	2774	2234	183	165	53	<DL	<DL	<DL	1252	<DL	2399	<DL	238196	206082	26	34
N4		84887	3065	3207	10	14	25625	22054	1464	1461	<DL	232	23	33	868	1014	<DL	866	3164	3359	<DL	<DL
N5		68712	<DL	252	5	13	25169	22285	1018	1011	<DL	270	78	87	700	797	<DL	681	1071	1113	<DL	<DL
N6		78571	1276	1471	6	12	29536	25725	1902	1890	<DL	192	104	116	756	900	<DL	768	5223	5416	<DL	<DL

N1	Normaali laimennos 1:10	34302	9199	9401	34	29	13536	11929	218	219	<DL	723	56	61	491	563	<DL	499	1072	1065	344	324
N2		63641	2753	3024	20	3	2399	2106	6506	6525	28	201	<DL	<DL	475	370	22454	309	104970	102637	141	127
N3		257010	<DL	375	<DL	<DL	2827	2391	183	174	55	<DL	<DL	<DL	1084	<DL	2536	<DL	257526	238763	22	36
N4		87490	2943	3267	10	14	26352	22490	1480	1469	<DL	232	23	35	890	1027	<DL	893	3184	3411	<DL	<DL
N5		69959	<DL	310	5	12	25613	22781	1021	1002	<DL	276	81	91	711	810	<DL	694	1080	1132	<DL	<DL
N6		80832	1131	1501	6	11	30458	26365	1925	1917	<DL	209	108	121	774	900	<DL	764	5261	5457	<DL	<DL

N1	Normaali laimennos 1:20	34312	9016	9411	34	30	13344	11764	223	219	<DL	731	57	62	495	565	<DL	502	1079	1081	347	323
N2		64260	2400	2980	19	<DL	2377	2174	6499	6487	28	190	<DL	<DL	559	366	22819	310	107343	106085	147	129
N3		264742	<DL	385	<DL	<DL	2812	2520	183	174	56	<DL	<DL	<DL	1144	<DL	2670	<DL	268041	259175	24	36
N4		88381	2621	3166	9	11	25697	22684	1482	1443	<DL	211	24	37	894	1034	<DL	902	3234	3502	<DL	<DL
N5		72434	<DL	337	4	14	25890	22965	1028	1015	<DL	284	84	94	732	820	<DL	718	1116	1181	<DL	<DL
N6		82367	913	1577	6	10	30021	27207	1930	1890	<DL	208	113	128	803	933	<DL	835	5403	5642	<DL	<DL

		Fe	K	K	La	Li	Mg	Mg	Mn	Mn	Mo	Na	Ni	Ni	P	P	Pb	P	S	S	Sb	Sb
		2599	7698	7664R	3337A	6707R	2852	2790A	2593	2576R	2020A	5895R	2316A	2216	2136	1782A	2203A	1859A	1820A	1807	2175	2068A
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
N1	Spesifisyys, RPD% 1:10 laimennos	-2	3	0	-2	9	0	-2	1	0		-1	-3	-3	-1	1		-3	-2	-1	-2	-1
N2		-2	5	-2	0	25	1	-2	-1	-2	3	12			-15	-1	-2	0	-1	-4	-1	-1
N3		-8		-12			-2	-7	0	-6	-3				13		-6		-8	-16	14	-6
N4		-3	4	-2	-1	-1	-3	-2	-1	-1		0	-4	-6	-3	-1		-3	-1	-2		
N5		-2		-23	2	11	-2	-2	0	1		-2	-4	-4	-2	-2		-2	-1	-2		
N6		-3	11	-2	4	7	-3	-2	-1	-1		-9	-4	-4	-2	0		0	-1	-1		

N1	Spesifisyys, RPD% 1:20 laimennos	-2	5	0	-2	6	1	0	-1	-1		-2	-4	-5	-1	1		-4	-2	-3	-3	-1
N2		-3	17	0	3		2	-6	-1	-1	6	17			-35	0	-3	-1	-3	-8	-6	-2
N3		-11		-15			-1	-13	0	-6	-4				9		-11		-13	-26	6	-7
N4		-4	14	1	5	18	0	-3	-1	1		9	-7	-10	-3	-2		-4	-2	-4		
N5		-5		-34	13	-6	-3	-3	-1	0		-5	-8	-8	-4	-3		-5	-4	-6		
N6		-5	28	-7	7	14	-2	-6	-1	0		-9	-8	-10	-6	-4		-9	-3	-4		

		Sc	Te	Te	Th	Ti	Ti	V	V	Y	Y	Zn	Zn
		3613A	2385	2142A	2837	3372	3349R	3093	2924A	3774A	3710	2138A	2062
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
N1	Normaali laimennos 1:5	5.4	40	<DL	<DL	1587	1477	48	67	10.1	8.7	88	78
N2		1.4	66	<DL	<DL	340	313	5	9	7.3	5.7	27718	54970
N3		3.5	127	38	<DL	64	61	3	9	4.4	<DL	10423	10572
N4		20.9	108	<DL	<DL	2700	2530	323	363	8.4	6.6	85	74
N5		8.5	63	<DL	<DL	6764	6309	199	236	10.3	8.5	97	85
N6		15.6	97	<DL	<DL	745	688	184	220	9.0	7.1	75	66

N1	Normaali laimennos 1:10	5.5	56	<DL	<DL	1574	1443	50	68	10.1	8.4	90	81
N2		1.4	77	<DL	<DL	336	308	5	9	7.4	5.5	48276	73580
N3		3.4	294	37	<DL	65	62	3	9	4.7	-0.3	11918	11268
N4		21.2	130	<DL	<DL	2710	2517	326	371	8.5	6.1	85	76
N5		8.8	104	<DL	<DL	6680	6249	201	243	10.5	8.6	97	86
N6		16.1	131	<DL	<DL	760	698	186	227	9.3	7.2	76	68

N1	Normaali laimennos 1:20	5.3	36	<DL	<DL	1572	1445	50	68	10.2	8.3	96	86
N2		1.4	111	<DL	<DL	334	304	6	10	7.5	5.3	71805	86349
N3		3.5	435	32	<DL	66	61	3	9	4.9	<DL	12866	11833
N4		21.1	160	<DL	<DL	2654	2443	328	372	8.6	5.1	95	86
N5		8.6	85	<DL	<DL	6689	6235	202	245	10.6	8.0	103	93
N6		16.4	145	-1	<DL	745	688	192	231	9.6	6.4	80	72

		Sc	Te	Te	Th	Ti	Ti	V	V	Y	Y	Zn	Zn
		3613A	2385	2142A	2837	3372	3349R	3093	2924A	3774A	3710	2138A	2062
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%

N1	Spesifisyys, RPD% 1:10 laimennos	-1.9	-40			1	2	-2	-2	0.5	2.9	-2	-4
N2		-3.7	-16			1	2	-3	-7	-1.4	4.4	-74	-34
N3		1.5	-131	3		-3	-2	2	-2	-8.2		-14	-7
N4		-1.7	-21			0	0	-1	-2	-1.8	7.0	0	-2
N5		-3.0	-64			1	1	-1	-3	-2.0	-0.6	0	-1
N6		-3.1	-34			-2	-1	-1	-3	-3.6	-1.5	-2	-4

N1	Spesifisyys, RPD% 1:20 laimennos	1.9	11			1	2	-3	-1	-0.5	4.1	-9	-10
N2		-3.7	-68			2	3	-10	-8	-2.8	8.0	-159	-57
N3		-1.5	-242	14		-4	1	-2	-9	-12.9		-23	-12
N4		-1.2	-49			2	3	-1	-3	-3.1	22.5	-11	-15
N5		-0.6	-33			1	1	-1	-4	-3.0	6.6	-7	-10
N6		-5.1	-49			0	0	-4	-5	-7.1	10.4	-8	-10

Eurofins Labtium Oy
26.7.2024

Summary of the method's measurement uncertainties

Method information

Method name 511P
 Measurand As
 Sample Type (Matrix) Geological samples
 Sample preparation Aqua regia digestion

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (mg/kg)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
10-100	Control sample and routine sample replicates	11,69 %	Certified reference material / Control Sample	11,26 %	16,23 %	33 %
100-15000	Control sample and routine sample replicates	6,17 %	Certified reference material / Control Sample	2,75 %	6,75 %	14 %

Step	Action	511P	26.7.2024																														
1	Specify Measurand	Measurand: As Concentration range: 10-100 mg/kg Sample Type (Matrix): Geological samples Sample preparation: Aqua regia digestion																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples Sample Type (Matrix): Oreas233b Number of control samples: 9 Average concentration: 65,56667 mg/kg Standard deviation, S_{Rw} : 10,58 %</p> <p>B: Routine replicate samples U-samples Number of routine replicate series: 40 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 10,5-91,5 mg/kg Pooled standard deviation, S_r : 4,97 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} : 11,69 \%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, $N : 2$</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>59 mg/kg</td> <td>80 mg/kg</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>2,12 %</td> <td>1,94 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>65,56667 mg/kg</td> <td>88,81518 mg/kg</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>10,58 %</td> <td>7,52 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>9</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>11,13 %</td> <td>11,02 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Oreas233b</td> <td>Oreas153b</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} : 2,03 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 11,07 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 11,26 \%$		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref i}$	59 mg/kg	80 mg/kg	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,12 %	1,94 %	Measured concentration, c_i	65,56667 mg/kg	88,81518 mg/kg	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	10,58 %	7,52 %	Number of Measurements, n_i	9	9	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	11,13 %	11,02 %	Period of measurements			Sample Type (Matrix)	Oreas233b	Oreas153b	Additional information		
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref i}$	59 mg/kg	80 mg/kg																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,12 %	1,94 %																															
Measured concentration, c_i	65,56667 mg/kg	88,81518 mg/kg																															
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	10,58 %	7,52 %																															
Number of Measurements, n_i	9	9																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	11,13 %	11,02 %																															
Period of measurements																																	
Sample Type (Matrix)	Oreas233b	Oreas153b																															
Additional information																																	
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 11,69 \%$ $u(bias) = 11,26 \%$																															
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 16,23 \%$																															
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 33 \%$																															

Step	Action	511P	26.7.2024																														
1	Specify Measurand	Measurand: As Concentration range: 100-15000 mg/kg Sample Type (Matrix): Geological samples Sample preparation: Aqua regia digestion																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples Sample Type (Matrix): Oreas995 Number of control samples: 17 Average concentration: 1255,47474 mg/kg Standard deviation, S_{Rw}: 5,89 %</p> <p>B: Routine replicate samples U-samples Number of routine replicate series: 57 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 110-14270,4161 mg/kg Pooled standard deviation, S_r: 1,83 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} : 6,17 \%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material</p> <p>Different certified reference materials count, $N : 2$</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>458 mg/kg</td> <td>299 mg/kg</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>2,40 %</td> <td>2,17 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>452,58514 mg/kg</td> <td>304,38987 mg/kg</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>3,93 %</td> <td>6,13 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>34</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1,18 %</td> <td>1,80 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td>Oreas237</td> <td>Oreas627</td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} : 2,29 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 1,52 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 2,75 \%$		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref i}$	458 mg/kg	299 mg/kg	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,40 %	2,17 %	Measured concentration, c_i	452,58514 mg/kg	304,38987 mg/kg	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	3,93 %	6,13 %	Number of Measurements, n_i	34	16	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,18 %	1,80 %	Period of measurements			Sample Type (Matrix)	Oreas237	Oreas627	Additional information		
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref i}$	458 mg/kg	299 mg/kg																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,40 %	2,17 %																															
Measured concentration, c_i	452,58514 mg/kg	304,38987 mg/kg																															
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	3,93 %	6,13 %																															
Number of Measurements, n_i	34	16																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,18 %	1,80 %																															
Period of measurements																																	
Sample Type (Matrix)	Oreas237	Oreas627																															
Additional information																																	
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 6,17 \%$ $u(bias) = 2,75 \%$																															
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 6,75 \%$																															
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 14 \%$																															