

**Ferrosähköisten materiaalien analysointi
ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoilla**

Pekka Vuollo

Ferrosähköisten materiaalien analysointi ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoilla

Epäorgaanisen kemian
pro gradu -tutkielma
Pekka Vuollo
Oulun yliopisto
Kemian laitos
2005

ESIPUHE

Tämä työ on tehty Oulun yliopiston kemian laitoksella epäorgaanisen analytiikan osastolla vuosien 2004–2005 aikana. Työn ohjaajana toimi professori Paavo Perämäki ja tutkimus oli osa laajempaa, poikkitieteellistä *Advanced Devices Through Light Element Doping of Electroceramics* - eli ADLE-projektia. Projektiin kuului tutkijoita myös Oulun yliopiston Mikroelektroniikan laboratoriosta sekä Optoelektroniikan ja mittaustekniikan laboratoriosta. Haluankin kiittää kaikkia projektiin osallistuneita antamastanne avusta ja arvokkaista neuvoista sekä ennen kaikkea hienosta työskentelyilmapiiristä. Lisäksi haluan kiittää Oulun yliopiston Hivenainelaboration henkilökuntaa sekä assistentteja Matti Niemelää ja Harri Kolaa mittauslaitteiden käytössä ja tutkimusten suorittamisessa saamastani opastuksesta.

Mainittakoon vielä, että ADLE-projektimme sai Oulun yliopistolta laadukkaille tutkimushankkeille tarkoitettua rahoitusta. Kiitokset siis myös Oulun yliopistolle rahoituksen myötä saamastani taloudellisesta tuesta.

Oulussa, lokakuussa 2005

Pekka Vuollo

SISÄLLYSLUETTELO

Käytetyt lyhenteet ja symbolit	8
Johdanto	10
Taustatietoa ADLE-projektin tutkimusalueesta.....	10
Tämän tutkimuksen tarkoitus ja toteutus	11
Kirjallisuustutkielma	13
Luku 1. Perusasioita LA-ICP-MS-tekniikasta	14
1.1. Laitteiston tyypillinen rakenne ja toimintaperiaate	14
1.2. Käytettävät laserit ja massa-analysaattorit.....	15
1.2.1. Suosituimmat laserlaitteistot.....	15
1.2.2. Erilaiset massa-analysaattorit.....	16
1.3. LA-ICP-MS-tekniikan etuja	17
1.4. LA-ICP-MS-tekniikkaan liittyviä ongelmia	19
1.4.1. Spektraaliset häiriöt ja matriisihäiriöt	19
1.4.2. Laserablaatioon liittyvät erityisongelmat.....	20
1.4.3. Suurten hiukkasten aiheuttamat ongelmat sekä alkuaineiden fraktioituminen.....	21
Luku 2. Laitteiston vaikutus suorituskykyyn	24
2.1. Erilaisten lasersäteiden vertailua	24
2.1.1. Laserin aallonpituus	24
2.1.2. Laserpulssin kesto.....	26
2.1.3. Lasersäteen energiaprofiili.....	27
2.2. Aerosolinkuljetuslaitteiston merkitys	28
2.3. Kantajakaasun vaikutus ablaatioon ja kuljetustehokkuuteen.....	32
2.4. Käytettyjä erikoisratkaisuja	32
2.4.1. Lisäkeinoja suurista hiukkasista johtuvien ongelmien poistoon sekä signaalien stabilointiin	33
2.4.2. Jäähdytetyt laserkammiot	35
Luku 3. Laitteistosäätöjen optimointi	36
3.1. ICP-MS-yksikön säädöt	36

3.1.1.	<i>ICP-MS-säätöjen optimointi</i>	36
3.1.2.	<i>ICP-MS-säätöjen vaikutus suurista hiukkasista johtuviin ongelmiin</i>	38
3.1.3.	<i>Kylmä plasma laserablaation yhteydessä</i>	38
3.2.	<i>Lasersäädöt</i>	39
3.2.1.	<i>Laserin teho ja taajuus</i>	39
3.2.2.	<i>Lasersäteen koko, kohdistus ja pyyhkäisynopeus</i>	40
3.2.3.	<i>Lasersäätöjen vaikutus fraktioitumiseen</i>	41
Luku 4.	<i>Analyysitavan valinta</i>	43
4.1.	<i>Analyysin tarkoitus</i>	43
4.2.	<i>Ablaatiomenetelmät</i>	45
4.2.1.	<i>Pyyhkäisy ja yksittäiset pisteet</i>	45
4.2.2.	<i>Jatkuva laserointi ja yksittäiset laserpulssit</i>	47
4.3.	<i>Analysoitavien alueiden valinta näytteen pinnalta</i>	48
4.4.	<i>Esiablaatio</i>	49
Luku 5.	<i>Mittaustulosten kerääminen ja analysointi</i>	50
5.1.	<i>Signaalin rakenteen ja voimakkuuden tarkastelu</i>	50
5.2.	<i>Tietojenkeruuasetusten valinta</i>	52
5.2.1.	<i>Siirtymäaika ja siirtymistapa</i>	52
5.2.2.	<i>Viipymäaika piikissä</i>	52
5.2.3.	<i>Mittauskanavien määrä yhtä piikkiä kohti</i>	53
5.2.4.	<i>Yhteen mittaukseen kuluva aika</i>	53
5.3.	<i>Mittaustulosten analysointi</i>	54
Luku 6.	<i>LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointi</i>	56
6.1.	<i>Kalibroinnin periaate</i>	56
6.2.	<i>Sisäinen standardointi</i>	57
6.2.1.	<i>Sisäisen standardoinnin toteutus</i>	58
6.2.2.	<i>Sopivan sisäisen standardin valinta</i>	60
6.2.3.	<i>Kokonaissstandardointi sisäisen standardin korvikkeena</i>	61
6.2.4.	<i>Ablatoituneen aineksen määrän mittaaminen</i>	63
6.2.5.	<i>Kaasunkehityslaitte sisäistä standardointia varten</i>	65
6.3.	<i>Kalibrointi kiinteillä standardeilla</i>	65
6.3.1.	<i>Matriisiltaan näytteen kaltaiset standardit</i>	65

6.3.2. Matriisiltaan erilaiset standardit ja näytteet	68
6.4. Kalibrointi liuosten avulla	70
6.4.1. Kalibrointi liuoksia laseroimalla	71
6.4.2. Kalibrointi liuoksia sumuttamalla	72
6.5. Isotooppilaimennustekniikka	74
Luku 7. Kirjallisuustutkielman yhteenveto	77
Kokeellinen osa	79
Luku 8. Analysoidut näytteet ja käytetyt reagenssit	80
8.1. Tutkitut ferrosähköiset BST-materiaalit	80
8.2. Käytetyt reagenssit, hapot ja vesi	81
Luku 9. Näytteiden käsittely	82
9.1. Näytteiden jauhaminen	82
9.2. Näytteiden happohajotus avonaisissa astioissa	82
9.2.1. Hajottaminen suolahapolla ja vetyperoksidilla	82
9.2.2. Toimivan hajotusmenetelmän kehittäminen	83
9.2.3. Kontrolli- ja nollanäytteet	84
9.3. Hajottaminen sulatteiden avulla	85
9.4. Hajottaminen mikroaaltouunissa	85
9.4.1. Hajotus suolahapossa mikroaaltouunilla CEM MDS 81D	86
9.4.2. Hajotus kuningasvedessä mikroaaltouunilla CEM Mars5X	86
Luku 10. Näytteiden analysointi ICP-OES-tekniikalla	88
10.1. Käytetty mittauslaitteisto	88
10.2. Mittausmenetelmän kehittelyä	88
10.2.1. Emissioviivojen valinta	88
10.2.2. Käytetyt laitteistosäädöt	89
10.2.3. Tehon, sumutuspaineen ja sulatemateriaalin vaikutus eri emissioviivojen intensiteetteihin	90
10.2.4. Sisäisten standardien valinta	93
10.3. Mittausten suorittaminen ja saavutetut toteamisrajat	94
10.4. Analyysitulokset näytteille, jotka oli hajotettu joko hapoilla avonai- sissa astioissa tai sulatemenetelmällä	96

10.5. Mikroaaltouunihajotuksella saadut tulokset	100
Luku 11. Liuoksien analysointi ICP-MS-tekniikalla	103
11.1. Käytetty mittauslaitteisto	103
11.2. Mittausmenetelmän kehittäminen	103
11.2.1. Laitteiston säädöt	103
11.2.2. Sisäisen standardin valinta	104
11.3. Mittausten suorittaminen ja havaitut toteamisrajat	105
11.4. Analyysitulokset	106
Luku 12. LA-ICP-MS-tutkimukset	109
12.1. Käytetty laserlaitteisto	109
12.2. ICP-MS-säätöjen optimointi	109
12.3. Lasersäätöjen optimointi	110
12.3.1. Viiva-analyysi	110
12.3.2. Pisteanalyysi	112
12.3.3. Toteutettuja koesuunnitelmia	114
12.3.4. Yhteenvetoa optimoinnista	115
12.4. Viipymäajan valinta	116
12.5. Tutkimusta näytteiden heterogeenisyydestä ja sisäisestä standar-	
doinnista	116
12.5.1. Alkuaineiden jakautuminen ST4-tabletin eri alueisiin	116
12.5.2. Sisäistä standardointia ja kokonaisstandardointia	118
12.6. Näytteiden analysointi LA-ICP-MS-menetelmällä	119
12.6.1. Laitteiston kalibrointi	119
12.6.2. N3-tabletin analysointi	120
12.6.3. Näytteissä olevien sulkeumien tutkiminen	121
12.7. Pohdintaa tutkimusten suorittamisesta LA-ICP-MS:lla	123
Luku 13. Kokeellisen osan yhteenveto	125
Kirjallisuusviitteet	128
Liitteet	

KÄYTETYT LYHENTEET JA SYMBOLIT

σ Keskihajonta

ADLE Uudentyyppisten komponenttien valmistus seostamalla sähkökerameita kevyillä alkuaineilla
Advanced Devices through Light Element Doping of Electroceramics

BCR Referenssimateriaaleja jakeleva organisaatio (Bryssel ,Belgia)
Community Bureau of Reference

BST Bariumstrontiumtitanaatti

ICP Induktiivisesti kytketty plasma
Inductively Coupled Plasma

ID Isotooppilaimennos
Isotope Dilution

ISVG Kaasunkehitysyksikkö sisäistä standardointia varten
Internal Standard Vapour Generator

LA Laserablaatio
Laser Ablation

LTCC Matalassa lämpötilassa yhteensintrautuva keraaminen materiaali
Low Temperature Co-fired Ceramic

MS Massaspektrometri
Mass Spectrometer

MTM Massavirtausmittari
Mass Transport Measurement Unit

NIST Kansallinen standardi- ja teknologiainstituutti (Washington, USA)
National Institute of Standards and Technology

OES Optinen emissiospektrometri
Optical Emission Spectrometer

PEG Polyetyleeniglykoli
Polyethyleneglycol

PTFE Polytetrafluorietyleni
Polytetrafluoroethylene

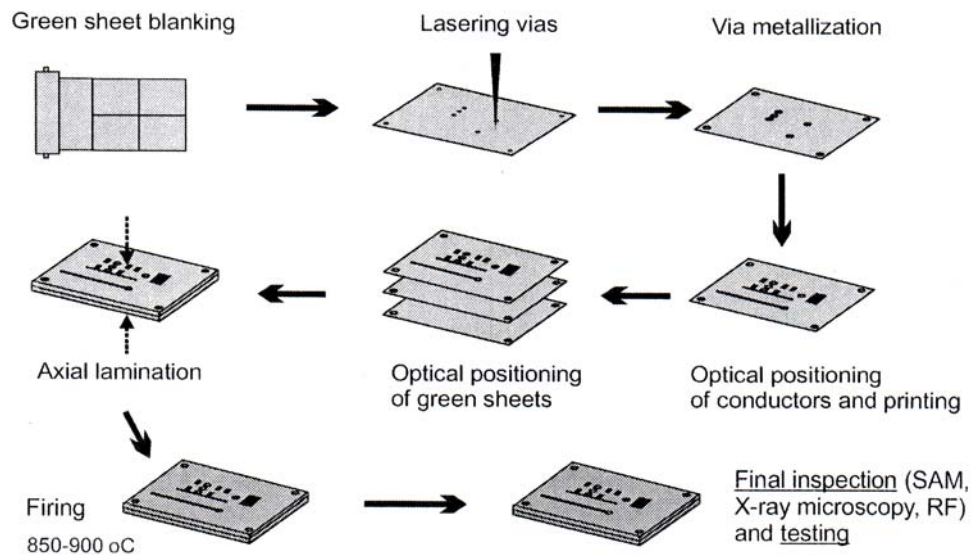
PVA Polyvinyylialkoholi
Polyvinylealcohol

<i>RSD</i>	Suhteellinen keskihajonta Relative Standard Deviation
<i>SBR</i>	Signaali-taustasuhde Signal to Background Ratio
<i>SEM</i>	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi Scanning Electron Microscope
<i>SF</i>	Sektorikenttä Sector Field
<i>SRM</i>	Standardireferenssimateriaali Standard Reference Material
<i>TDS</i>	Kiintoainemäärä Total Dissolved Solids
<i>TOF</i>	Lentoaika Time of Flight
<i>UV</i>	Ultravioletti Ultraviolet
<i>VIS</i>	Näkyvä Visible
<i>v:v</i>	Tilavuuksien suhde Volume : Volume
<i>wt %</i>	Painoprosentti Weight Percent
<i>XRF</i>	Röntgenfluoresenssi X-Ray Fluoresence

JOHDANTO

Taustatietoa ADLE-projektin tutkimusalueesta

LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) on elektronisten komponenttien valmistustekniikka, joka perustuu nimensä mukaisesti matalassa lämpötilassa yhteensintrautuihin keraamisiin materiaaleihin. Sen avulla saadaan tuotettua suhteellisen halvalla ja tehokkaasti monikerroksisia komponentteja, joita voidaan käyttää muun muassa mikroaaltosovelluksissa, autojen sähköisissä järjestelmissä sekä kuluttajaelektronikassa.^[1]



Kuva 1. Vuokaavio LTCC-prosessista.^[1]

Kuvassa 1 on esitetty Oulun yliopiston Mikroelektroniikan laboratoriossa käytettävä LTCC-prosessi. Ensiksi erilaisista sähkökeraamisista raakamateriaaleista tuotetaan nauhavalettuja teippejä, joista leikataan halutun kokoisia levyjä (green sheet). Levyihin tehdään läpiviennit, esimerkiksi laserilla, ja ne täytetään johtavalla pastalla, yleensä hopealla. Lisäksi levyille painetaan tarvittavat johdinkuviot. Seuraavaksi levyt kohdistetaan toisiinsa nähden ja ladotaan yhdeksi monikerroksiseksi komponentiksi, joka laminoidaan. Laminointi tehdään sopivassa paineessa, noin 70–90 °C lämpötilassa. Tällöin erilliset kerrokset kiinnittyvät toisiinsa. Lopuksi saatu laminaatti sintrataan 850–900 °C lämmössä, jolloin siitä haihtuvat kaikki valmistusvaiheissa käytetyt orgaaniset lisäaineet. Samalla komponentin jokainen kerros saa lopullisen tiheydensä.^[1]

Muutamat sähkökeraamiset materiaalit ovat ongelmallisia LTCC-menetelmän kannalta, sillä ne sintrautuvat vasta yli 900 C^o:ssa. Jos näitä materiaaleja halutaan sintrata yhteen muiden sähkökeraamisten materiaalien kanssa, joudutaan siis käyttämään suurempia sintrauslämpötiloja. Hopeaelektrodit eivät kuitenkaan kestä korkeampia lämpötiloja, joten ne joudutaan korvaamaan huonommin sähköä johtavilla ja kalliimmilla platinaelektrodeilla tai varsin heikkolaatuisilla refraktorimetallielektrodeilla.^[1] Korkean sintrauslämpötilan vaativia materiaaleja ovat muun muassa ferrosähköinen bariumstrontiumtitanaatti eli BST, varistorimateriaaleina käytettävät sinkkiyhdisteet, sekä ZnFeNi-ferriitit. Esimerkiksi puhtaan BST:n sintrautumislämpötila on 1350–1500 C^o.^[2] Sähkökeraamisten materiaalien sintrauslämpötiloja saadaan tehokkaasti laskettua seostamalla niihin kevyitä alkuaineita kuten litiumia, booria, fluoria ja kaliumia. Kevyillä alkuaineilla voidaan parantaa myös materiaalien sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia.^[3]

Tämän tutkimuksen tarkoitus ja toteutus

Tämä tutkimus oli osa ADLE (Advanced Devices through Light Element Doping of Electroceramics)-projektia, jonka tarkoituksena on uudentyyppisten komponenttien kehittäminen LTCC-sovelluksia varten seostamalla sähkökeraamisia materiaaleja kevyillä alkuaineilla. Tutkimuksessa analysoitiin ferrosähköisiä BST-materiaalien koostumusta induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS) ja induktiivisesti kytketyllä optisella emissiospektrometrillä (ICP-OES). Erityisesti oltiin kiinnostuneita kevyillä alkuaineilla seostettujen BST-materiaalien boori- ja litiumpitoisuuksista. Booria ja litiumia haihtui materiaaleista sintrauksen aikana, koska käytetyt sintrauslämpötilat olivat varsin korkeita. Jotta BST-komponenttien sähköisiä ominaisuuksia voitaisiin kontrolloida tarkasti, tulisi käytettyjen seosalkuaineiden todelliset pitoisuudet olla kuitenkin tiedossa.^[2]

Yksi osa tutkimusta oli BST-materiaalien analysoiminen liuosteitse. Tätä varten tutkittiin materiaalien liuottamista happojen avulla. Happohajotusta tehtiin sekä avonaisissa astioissa että mikroaaltouunissa. Lisäksi kokeiltiin materiaalien liuotusta valmistamalla niistä sulatteita. Liuotetut näytteet analysoitiin sitten ICP-OES-tekniikalla. Samalla tutkittiin, kuinka boorin ja litiumin analysointi liuotetuista näytteistä onnistuu ICP-MS-tekniikalla.

Keraamisten materiaalien liuottaminen on todettu valitettavan työlääksi. Olisi siis parempi, että niiden koostumus saataisiin selville ilman liuottamista, suoraan kiinteistä näytteistä. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) ja röntgenfluoresenssilla (XRF) tutkittujen, kiinteiden näytteiden analytiikka onnistuu kyllä raskaiden alkuaineiden osalta, mutta juuri seostukseen käytettävien keveiden alkuaineiden määrittämiseen niiden herkkyys ei riitä. Tässä tutkimuksessa suuri mielenkiinto kohdistui täten LA-ICP-MS-tekniikkaan, jossa näytteensyöttöön käytetään liuosten sumuttamisen sijaan laserablaatiota. Laserablaatiolla tarkoitetaan materiaalin irrottamista näytteen pinnasta intensiivisen lasersäteen avulla. LA-ICP-MS-tekniikalla kiinteistä näytteistä pystytään mittaamaan myös keveimpiä alkuaineita.^[4] Se on nopea analyysitekniikka ja sillä kyetään mittaamaan hyvin pieniä, jopa ng/g-tasolla olevia pitoisuuksia.^[4] Tekniikka onkin saavuttanut suuren suosion viimeisten 15 vuoden aikana ja siitä on tullut ehkäpä tärkein kiinteiden näytteiden suoraan analytiikkaan soveltuva menetelmä.^[5]

LA-ICP-MS-tekniikan käyttömahdollisuuksia pyrittiin tässä tutkimuksessa selvittämään mahdollisimman kattavasti. Pääasiallisena tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jolla olisi saatu luotettavasti selville boorin ja litiumin keskimääräiset pitoisuudet BST-näytteissä. Lisäksi laserablaatiota päätettiin kokeilla myös näytteissä olevien inkluusioiden eli sulkeumien analysointiin.

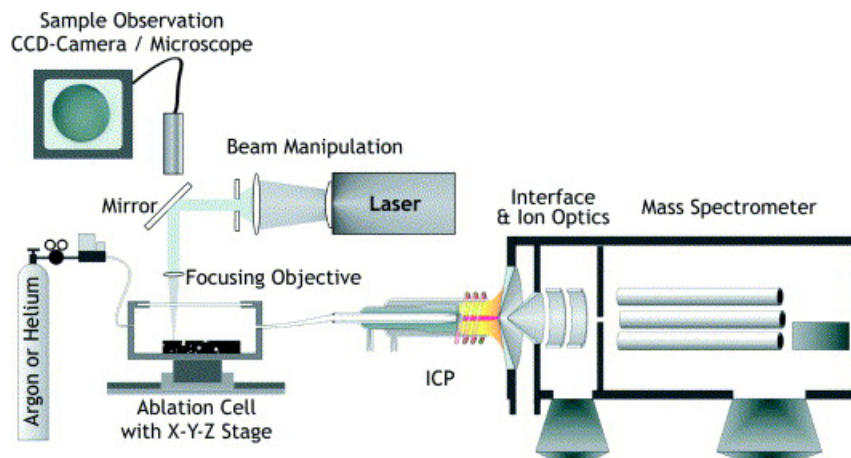
Tämän tutkielman kokeellisessa osuudessa tarkastellaan saaduista tutkimustuloksista olennaisimpia ja mielenkiintoisimpia. Ennen kokeellista osaa esitetään kuitenkin kirjallisuustutkielma, jossa on paneuduttu juuri LA-ICP-MS-tekniikkaan. Kirjallisuustutkielmassa ei keskitytä lasersäteisiin liittyvään fysiikkaan eikä myöskään käytettävien laitteistojen yksityiskohtaisen rakenteen ja toiminnan esittelyyn. Tarkasteltavana ovat sen sijaan viimeisten kymmenen vuoden aikana kehitetyt menetelmät, joiden avulla LA-ICP-MS-laitteistojen suorituskykyä on saatu parannettua. Tutkielman kirjallisuusosassa perehdytäänkin muun muassa lasersäätöjen optimointiin ja laitteiston kalibrointiin.

KIRJALLISUUSTUTKIELMA

LUKU 1. PERUSASIOITA LA-ICP-MS-TEKNIKASTA

1.1. Laitteiston tyypillinen rakenne ja toimintaperiaate

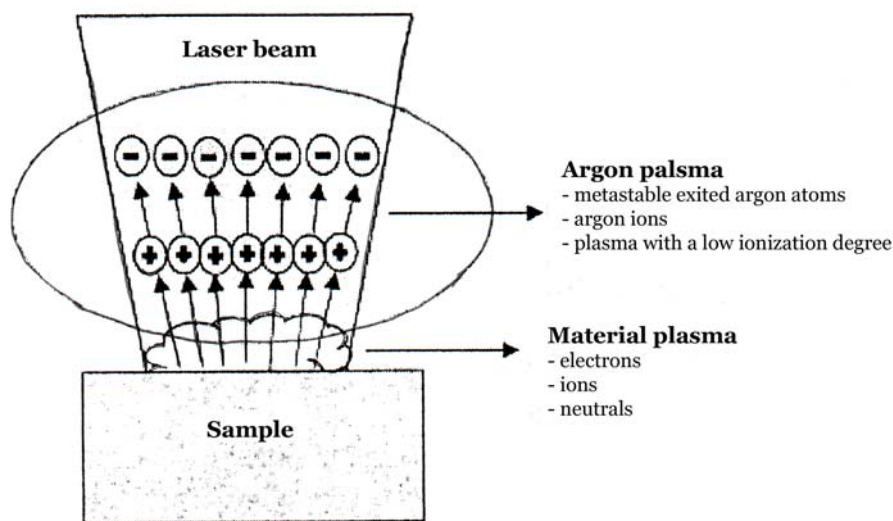
Tyypillisen LA-ICP-MS-laitteiston kokoonpano on esitetty kuvassa 1.1. Analysoitava näyte laitetaan laserkammioon, jossa sitä voidaan liikuttaa kaikissa kolmessa suunnassa (x-y-z). Tavallisesti liikuttaminen on mahdollista jopa muutaman mikrometrin tarkkuudella. Koska laitteistoon on liitetty myös kamera, onnistuu analysoitavaksi kelpaavien alueiden valinta tarkasti.^[6]



Kuva 1.1. Tyypillisen LA-ICP-MS-laitteiston rakenne.^[7]

Laserin tuottama säde saadaan kohdistettua optisten linssien avulla näytteeseen, jonka pinta tällöin kuumenee, sulaa, kiehuu ja lopulta höyrystyy. Tapahtuu siis kuvassa 1.2 esitetty laserablaatio. Ablaatiossa näytteen pintaan muodostuu materiaaliplasma, joka koostuu näytteestä irronneista elektroneista ja ioneista sekä varauksettomista hiukkasista. Laserin ja näytteen väliin muodostuu lisäksi heikko, laserkammioon suihkutettavan kantajakaasun ionisoitumisesta johtuva plasma, jolla ei juuri ole merkitystä laitteiston suorituskyvyn kannalta. Kantajakaasun plasmalla on nimittäin liian vähän energiaa, jotta se voisi vaikuttaa näytteen ablaatioon. Kaasu on yleensä argon, helium tai niiden seos.^[4]

Näytteestä irronnut aines kulkeutuu kantajakaasun mukana laserkammiosta kuljetusletkua pitkin ICP-MS-yksikköön. ICP:n soihtuun muodostetussa, noin 6000 – 10000-



Kuva 1.2. Lasersäteen vuorovaikutus kiinteän näytteen kanssa.^[4]

asteisessa plasmassa näytteestä peräisin oleva aines sitten höyrystyy, atomisoituu ja viimein ionisoituu. Seuraavaksi ionit ohjataan plasmasta alipaineistettuun massaspektrometriin. Ionioptiikan avulla ionisuihku ohjataan mahdollisimman tarkasti massa-analysaattoriin, joka erottelee ionit m/z - eli massa-varaussuhteen perusteella. Massa-analysaattorilta tietyn m/z -suhteen omaavat ionit päätyvät lopulta detektorille, joka mittaa niiden aiheuttaman signaalin. Signaalin koko on verrannollinen detektorille päätyvien ionien lukumäärään.^[8-9]

1.2. Käytettävät laserit ja massa-analysaattorit

Erilaisten laserien ja massa-analysaattorien tarkkojen toimintaperiaatteiden selvittäminen ei ole tämän tutkielman tarkoitus. Seuraavana esitellään kuitenkin tärkeimmät käytössä olevat laitevaihtoehdot.

1.2.1. Suosituimmat laserlaitteistot

Yleisin LA-ICP-MS-laitteistoissa käytettävä lasertyyppi on suhteellisen helppokäyttöinen ja halpa Nd:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)-kiteisiin perustuva laser. Sen tuottaman säteen aallonpituus on alun pitäen 1064 nm. Näin pitkä aallonpituus on todettu kuitenkin huonoksi, joten nykyisissä laitteistoissa sitä lyhennetään. Tällöin kaksi aallonpituudella 1064 nm olevaa ftonia yhdistetään yhdeksi ftoniksi, jonka aallonpituus on 532 nm. Vastaavalla tavalla, fotoneja edelleen yhdistelemällä, saadaan tuotettua myös aallon-

pituudet 266 nm ja 213 nm. Viimeksi mainitut ovat ylivoimaisesti käytetyimpiä ja kehitys onkin kulkenut koko ajan kohti yhä lyhyempiä aallonpituuksia.^[7,10]

Toiseksi suosituksi lasertyypiksi ovat nousseet excimer-laserit, jotka ovat varsin kalliita ja suuria. Niissä lasersäteen tuotto pohjautuu kaksiatomisten kaasumolekyylien elektronisiirtymiin, joten syntyvän lasersäteen aallonpituutta saadaan kätevästi vaihdettua laseryksikön kaasua vaihtamalla. Käytetyin kaasua on ArF, jolla saadaan aallonpituus 193 nm. Fluorikaasua (F_2) käyttämällä saataisiin aallonpituus, joka olisi vain 153 nm. Fluori ei kuitenkaan ole saanut suosiota, koska sen käyttö on vaikeaa. Fluorikaasu on nimittäin terveydelle haitallista. Excimer-lasereihin joudutaan tekemään säännöllisesti kaasulisäyksiä, joten kaasujen käsittelyltä ei voi välttyä. Jos lisäystä ei tehdä, excimer-laserin teho vähitellen laskee.^[10-11]

1.2.2. Erilaiset massa-analysaattorit

LA-ICP-MS-laitteistoissa massa-analysaattorina käytetään yleensä kohtalaisen edullisia kvadrupolialalyaattoreita.^[9] Kvadrupolilaitteiden resoluutio on varsin huono, joten kahta, spektrissä lähellä toisiaan olevaa massapiikkiä niillä ei välttämättä saada erilleen. Tämän vuoksi jotkut käyttävät selvästi kalliimpia kaksoiskenttä- eli SF-massa-analyaattoreita, joiden resoluutio on jopa 1000-kertainen kvadrupolilaitteisiin verrattuna.^[12-13] Esimerkiksi Becker *et al.*^[13] saivat SF-laitteella erotettua $^{31}P^+$ -ionin massapiikin häiritsevien $^{15}N^{16}O^+$ - ja $^{14}N^{16}O^1H^+$ -molekyyli-ionien massapiikeistä. Kvadrupolilaitteilla $^{31}P^+$ -ionin analysointi ei sen sijaan onnistunut. SF-laitteet ovat lisäksi herkempiä kuin kvadrupolilaitteet, joten pienten pitoisuuksien mittaaminen onnistuu niillä paremmin.^[12]

Kvadrupoli- ja kaksoiskenttälaitteilla on yhteisiä ongelmia. Erilaiset massa-varaus-suhteen omaavat ionit mitataan niissä sekventiaalisesti. Eri ioneja ei siis analysoida niissä täsmälleen samanaikaisesti plasmassa ionisoituneesta näyteaineksesta, joten esimerkiksi laserin ja plasman tehossa tapahtuvat nopeat muutokset häiritsevät tarkkoja mittauksia.^[13] Koska laserablaatiolla tuotettavien signaalien hajonta on luontaisesti paljon suurempaa kuin liuosten sumutuksella tuotettavien, on erityisesti monialkuaine-analyysien ja alkuaineiden tarkkojen isotooppisuhdemääritysten tekeminen näillä hitailla spektrometreilla vaikeaa. Jos esimerkiksi analysoidaan 40 isotooppia koko massaspektrin alueelta, pysytään ne kvadrupolilaitteilla mittaamaan vain 2–50 kertaa sekunnissa. SF-laitteella sama onnistuu vieläkin huonommin, 1–5 kertaa sekunnissa.^[9]

Todettakoon, että kvadrupolilaitteilla ainakin lyijyn isotooppisuhteiden määrittäminen on silti onnistunut luotettavasti.^[6]

Kallis, mutta varteenotettava vaihtoehto edellä mainituille massa-analysaattoreille on ionien lentoaikaan perustuva TOF-massa-analysaattori. Sen on todettu hyväksi varsinkin laserablaatiota käytettäessä. TOF-laitteissa mitattavat, eri massa-varaussuhteen omaavat ionit, ovat peräisin plasmassa samanaikaisesti ionisoituneesta aineksestä. Kyseessä on siis simultaanilaitteisto. TOF-laitteilla saadaan tarkkoja analyysituloksia ja 40 isotoopin mittaaminenkin onnistuu niillä jopa 20 000 kertaa sekunnissa. TOF-ICP-MS-laitteilla pystytään siis hyvin seuraamaan laserin tuottamaa nopeasti vaihtelevaa signaalia.^[9,14-15]

Tämän tutkielman tarkasteluissa oletetaan aina, että käytössä on kvadrupolimassaspektrometri. Poikkeustapauksista mainitaan kyllä erikseen.

1.3. LA-ICP-MS-tekniikan etuja

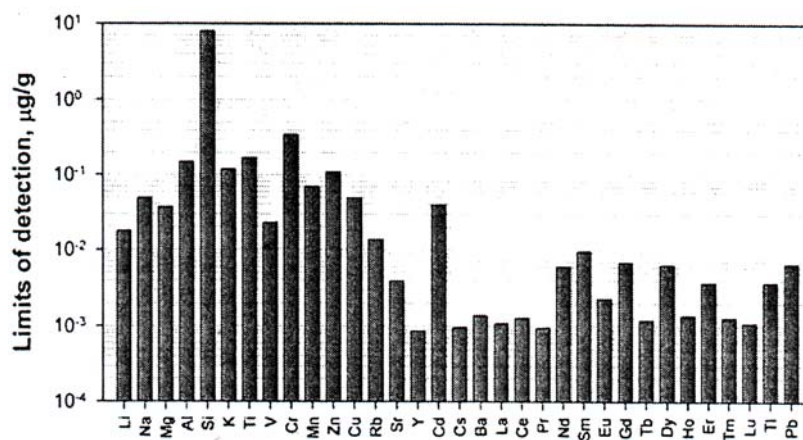
Laserablaatiolla on useita tunnustettuja etuja liuosten sumuttamiseen verrattuna. Lisäksi sillä on omat etunsa myös verrattuna muihin kiinteiden näytteiden analyysintekniikoihin. Seuraavassa eduista tärkeimpiä:

- Näytteenkäsittelyä ei juuri vaadita, kun näyte analysoidaan laserilla. Tällöin kuluu vähemmän aikaa ja reagensseja, joten menetelmä on varsin nopea ja halpa.^[5] Samalla riski näytteiden kontaminoitumiseen ja helposti haihtuvien yhdisteiden häviämiseen pienenee.^[8,16]
- Koska näytteitä ei tarvitse liuottaa, ei jouduta myöskään käsittelemään terveydelle vaarallisia reagensseja kuten fluorivetyhappoa.^[8]
- Analyysiin kuuluu vähän vaiheita, joten virhemahdollisuuksien määrä on pieni. Esimerkiksi punnitus- ja pipetointivirheitä tapahtuu vähän.^[8]
- Vaarallisten yhdisteiden analytiikka on turvallisempaa kuin liuoksia käsiteltäessä. On esimerkiksi paljon helpompaa määrittää radioaktiivisia isotooppeja ydinjätteistä, kun liuotusta ei tarvita.^[17-18]
- Voidaan analysoida monen muotoisia kiinteitä näytteitä, vaikkakin analysoitavan pinnan pitäisi olla mahdollisimman tasainen. Näytteen on silti toki oltava niin pieni, että se mahtuu käytössä olevaan laserkammioon.^[19]

- Lasernäytteenottoa käytettäessä voidaan analysoida kaikenlaisia näytteitä, tarvittaessa jopa nesteitä.^[20] Näytteiden ei siis esimerkiksi tarvitse olla sähköä johtavia, kuten kipinäherätteistä näytteenottoa käytettäessä.^[21]
- On mahdollista analysoida erittäin pieniä näyttemääriä, jolloin analysoitava näyte ei vahingoitu.^[9] Herkimpien näytteiden kuten arvokorujen tutkimuksessa laserinkin aiheuttamia vaurioita pidetään tosin liian suurina.^[22]
- Näytteiden tarkka mikrorakenneanalyysi on mahdollista, koska laser voidaan kohdistaa näytteessä haluttuun paikkaan. Täten pysytään tutkimaan esimerkiksi näytteissä olevia sulkeumia ja alkuainekasaumia. Laserin avulla voidaan tutkia jopa näytteiden syvyysprofiileita.^[8,23]
- ICP:hen ei kulkeudu näytteenoton aikana ollenkaan liuotinta, joten ICP:n plasma pysyy kuivana. Tällöin oksideista ja hydrideistä johtuvat häiriöt ovat selvästi vähäisempiä kuin märkää plasmaa käytettäessä. Samalla taustasignaalit pienenevät.^[8]
- Laserablaatio on yksi harvoista tekniikoista, joissa näytteen analysointi voidaan tehdä ilmakehän paineessa.^[5]

Mainittakoon vielä tärkeimmät edut, jotka liittyvät yleisesti ICP-MS-analytiikkaan:

- Tekniikalla on mahdollista mitata tehokkaasti jopa 80 % jaksollisen järjestelmän alkuaineista. Myös keveiden alkuaineiden kuten litiumin ja boorin analytiikka on mahdollista.^[9] Laserablaatiota käytettäessä on tosin ilmennyt vaikeuksia muun muassa kadmiumin, berylliumin ja alumiinin määrittämisessä.^[24]
- Voidaan mitata luotettavasti niin pieniä kuin suuria pitoisuuksia, sillä laitteen vaste riippuu lineaarisesti analyytin pitoisuudesta laajalla pitoisuusalueella. Tavallisilla ICP-MS-laitteistoilla lineaarinen määrittämisalue on noin yhdeksän kertaluokkaa.^[9]
- Saavutettavat toteamisrajat ovat pieniä. Laserablaatiota käytettäessä ne ovat joillekin alkuaineille parhaimmillaan jopa ppt-tasolla, mikä tarkoittaa pitoisuutta pg/g. Tavallisesti joudutaan kuitenkin tyytymään ppb-tasolla oleviin toteamisrajoihin.^[4] Kuvassa 1.3 on esitetty esimerkki toteamisrajoista, kun CaF_2 -näytteitä on tutkittu tavanomaisilla lasersäädöillä ja laserlaitteistolla.^[23]



Kuva 1.3. Tyypilliset toteamisrajat, kun on analysoitu epäpuhtauksia tablettiksi puristetusta CaF_2 -jauheesta. Laserin aallonpituus on 193 nm, taajuus 10 Hz, säteen halkaisija 120 µm. Kantajakaasuna on helium.^[23]

1.4. LA-ICP-MS-tekniikkaan liittyviä ongelmia

1.4.1. Spektraaliset häiriöt ja matriisihäiriöt

ICP-MS-menetelmällä saatavissa massaspektreissä voi esiintyä erilaisia spektraalisia peittämiä. Tällöin analyytin määrittämistä häiritsee jostakin molekyylisestä tai toisesta alkuaineesta peräisin oleva massapiikki, joka on liian lähellä analyytin massapiikkiä tai jopa sen päällä. Laserablaatiota käytettäessä häiritsevä alkuaine voi olla peräisin näytteestä itsestään, laitteiston rakenteista (esimerkiksi Ni ja Cu) tai jopa käytetyissä kaasuissa (esimerkiksi Ar^+). Tyypillisiä häiritseviä molekyyli-ioneja taas ovat kaasusta johtuen esimerkiksi Ar_2^+ -dimeeri sekä erilaiset oksidit, joita voi aiheuttaa laitteistoon päässyt ilma. Oksidit voivat toki olla peräisin myös analysoitavasta näytteestä. Myös hiilestä johtuvat karbidihäiriöt ovat yleisiä, jos analysoidaan hiilipitoisia näytteitä.^[25]

Laserablaatiota käytettäessä spektraaliset häiriöt ovat kuitenkin vähäisempiä kuin liuoksia sumutettaessa. Liuoksia käytettäessä ongelmana ovat vielä reagensseissa olevat alkuaineet sekä liuotukseen käytetyistä hapoista johtuen esimerkiksi erilaiset kloridit. Ennen kaikkea ongelmana ovat tällöin oksidit ja hydridit, joita liuottimesta johtuen syntyy runsaasti.^[25]

Ongelmat voidaan helpoiten välttää valitsemalla analyyteille häiriöttömiä massapiikkejä. Tarvittaessa tuloksia voidaan myös korjata matemaattisesti, jolloin tuloksista vähennetään pois häiritsevien ionien vaikutus.^[25] Suosittu keino molekyyleistä johtuvien häiriöiden poistoon ovat lisäksi reaktio- ja törmäyskennot, joiden läpi ICP:stä tuleva ionisäde voidaan ohjata. Ionien ja molekyyliden kemiallisista ominaisuuksista

riippuen kennossa tapahtuu tällöin erilaisia reaktioita: varauksen siirtymistä, molekyylien muodostumista ja hajoamista reaktioiden seurauksena; sekä törmäysten aiheuttamaa molekyylien hajoamista.^[26]

Reaktio- ja törmäyskaasut valitaan siten, että ne poistaisivat ionisäteestä mahdollisimman tehokkaasti häiritsevät ionit ennen niiden päätymistä detektorille. Määritettäviä analyyttejä kennokaasut taas eivät saa poistaa.^[26] LA-ICP-MS-analyysien yhteydessä on vähennetty ainakin argondimeerin aiheuttamaa häiriötä metaanilla^[18] ja ammoniakilla^[27]. Kennokaasuina on onnistuneesti käytetty myös heliumia^[28], vetyä^[28] sekä vedyn ja neonin seosta^[26].

Monien spektraalisten häiriöiden lisäksi kaikkia ICP-MS-menetelmiä häiritsevät erilaiset matriisihäiriöt. Tällöin analyyttien herkkyys eli signaalin suuruuden riippuvuus pitoisuudesta muuttuu analysoitavan näytteen koostumuksen muuttuessa. Tätä ongelmaa voidaan välttää käyttämällä kalibrointiin näytteiden kaltaisia standardeja sekä hyödyntämällä sisäistä standardointia. Näihin asioihin palataan tarkemmin luvussa 6.

1.4.2. Laserablaatioon liittyvät erityisongelmat

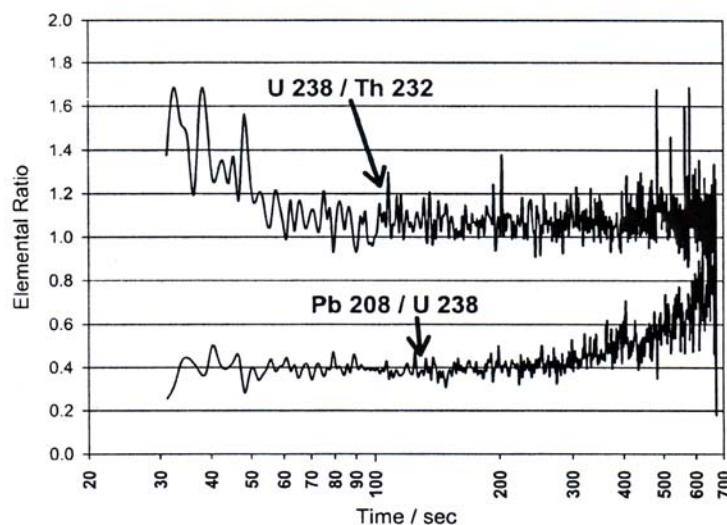
Laserablaation ongelmat liittyvät pitkälti laitteiston kalibrointiin sekä tulosten toistettavuuteen. Lasersäteen näytteestä irrottaman materiaalin määrä riippuu suuresti näytetyypistä^[28-29] ja lisäksi sopivia, näytteiden kaltaisia kalibroitistandardeja on harvoin saatavilla^[8]. Laserablaatiolla saatavat signaalit taas ovat varsin epästabiileja, mikä heikentää juuri menetelmän toistettavuutta ja tarkkuutta.^[19] Lisäksi laitteistosäätöjen optimoiminen on koettu laseria käytettäessä selvästi vaikeammaksi kuin liuoksia sumutettaessa.^[8] Ehkäpä kaikkein suurimpana laserablaation ongelmana on kuitenkin pidetty alkuaineiden fraktioitumista, sekä ablaation aikana irtoavien suurten hiukkasten aiheuttamia häiriöitä.^[25] Niihin paneudutaan kohta tarkemmin.

Monet ovat edelleen jopa sitä mieltä, ettei LA-ICP-MS-tekniikasta edes ole kiinteiden näytteiden tarkkaan analytiikkaan. On todettu, että kyseessä on korkeintaan keino näytteiden alkuainekoostumuksen semikvantitatiiviseen määrittämiseen.^[16] Menetelmän käyttökelpoisuus on kuitenkin parantunut kiistatta huomasti, kun on alettu ymmärtää muun muassa laserin aallonpituuden, laserpulssien keston ja energian sekä kantajakaasun merkitystä laitteiden suorituskykyyn. Ongelmallinen alkuaineiden fraktioituminen on saatu vähenemään ja viimeaikoina menetelmällä saatujen tulosten tarkkuus ja toistettavuuskin ovat parantuneet.^[30] Nykyään menetelmällä saatavien tulosten suhteellinen keskihajonta on yleensä 5-25 %.^[31-32]

1.4.3. Suurten hiukkasten aiheuttamat ongelmat sekä alkuaineiden fraktioiminen

Suurten hiukkasten plasmassa aiheuttamia ongelmia pidettiin melko vähäisinä, kun LA-ICP-MS-tekniikkaa alettiin kehittää, koska liuossumutusta käytettäessä suurten hiukkasten ei ollut havaittu aiheuttavan vakavia häiriöitä.^[33-34] Pian kuitenkin huomattiin, että laserablaatio tuottaa myös hyvin suuria hiukkasia, joiden höyrystyminen ja ionisoituminen ICP:n plasmassa voi jäädä epätäydelliseksi. Suuret hiukkaset aiheuttavat tällöin mittauksissa merkittäviä ongelmia^[8,25], koska niiden vuoksi alkuaineille saatavien signaalien suhteelliset intensiteetit vaihtelevat, vaikka ablatoituneen aineksen alkuaineakoostumuksessa ei tapahtuisikaan muutoksia.^[9,35] Suurista hiukkasista johtuvat häiriöt näkyvät selvästi kuvassa 1.4 esitetystä tutkimuksesta. Suuria hiukkasia muodostuu erityisesti laseroinnin alkuvaiheessa, eikä torium höyrysty niistä kuumassa plasmassa yhtä helposti kuin uraani ja lyijy.^[11]

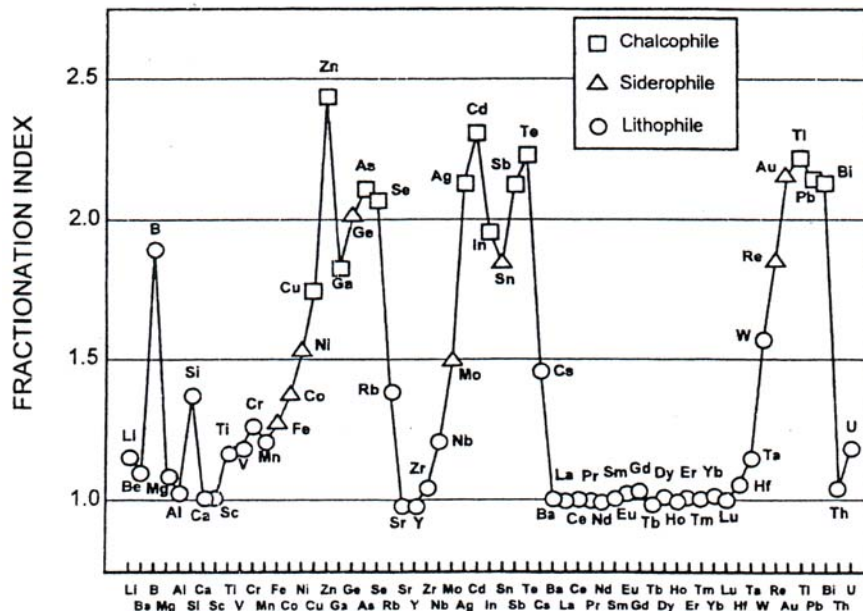
Suuret hiukkaset voivat aiheuttaa ongelmia myös siirrettäessä aerosolipilveä laserkammiosta plasmaan. Kyseiset ongelmat ovat kuitenkin pieniä verrattuna vaikeuksiin, joita suuret hiukkaset aiheuttavat plasmassa. Pahimpia häiriöitä aerosolin siirtymisen aikana aiheuttavat helposti haihtuvat alkuaineet, joita nykykäsityksen mukaan voi siirtyä aerosolinkuljetuslaitteistossa suurista aerosolihiukkasista ympäröivään kaasufaasiin. Tällöin helpoimmin haihtuville alkuaineille saatavien signaalien intensiteetit kasvavat verrattuna muille alkuaineille saatavien signaalien intensiteetteihin.^[36]



Kuva 1.4. Laserablaation aikana on ilmennyt erilaisia ongelmia. Ensimmäiset noin 20 s U/Th-suhde on koholla, mikä johtuu suurten hiukkasten epätäydellisestä ionisoitumisesta ICP:ssä. Noin 300 s kuluttua Pb/U-suhde vääristyy, koska kraatterin syvyys kasvaa halkaisijaan nähden liian suureksi.^[11]

Myös alkuaineiden fraktioituminen huonontaa selvästi LA-ICP-MS-menetelmällä saatavien tulosten tarkkuutta ja toistettavuutta, joten sen minimoimiseksi on tehty paljon tutkimusta. Fraktioitumisessa on kyse siitä, että alkuainekoostumus näytteestä laserablaatiolla irrotetussa aineksessa ei ole sama kuin tutkittavassa näytemateriaalissa.^[30] Fraktioitumiseen on syynä se, että eri alkuaineiden, ja saman alkuaineen eri isotooppienkin ablatoituminen ja toisaalta myös kondensoituminen takaisin näytteen pintaan on erilaista.^[36] Nämä erot alkavat näkyä erityisen selvästi näytteen pinnalle laseroitavien kraattereiden syvetessä, kuten kuvasta 1.4 nähdään. Lyijysignaalin suhteellinen intensiteetti kasvaa mittaussajan pidentyessä, koska se helposti haihtuvana alkuaineena pääsee uraania ja toriumia tehokkaammin pois mittauksen aikana syvenevistä kraattereista.^[11]

Joissakin tutkimuksissa alkuaineiden on havaittu fraktioituvan näytetypistä riippumatta aina hyvin samalla tavalla. Tällöin fraktioituminen ei riippuisi analysoitavan materiaalin matriisistä.^[37] Toisissa tutkimuksissa alkuaineiden fraktioitumisen on sitä vastoin todettu riippuvan suuresti analysoitavan näytteen tyypistä.^[34] Fraktioituminen on siis monimutkainen prosessi, eikä sitä myöskään voida selittää millään alkuaineiden tai näytteiden yksittäisellä kemiallisella tai fysikaalisella ominaisu-



Kuva 1.5. Alkuaineiden fraktioituminen ja jaottelu Goldschmidtin järjestelmällä. Fraktioitumisindeksit on saatu seuraavasti: Silikaattilasina on laseroitu 4 minuuttia ja kunkin alkuaineen signaalit on normalisoitu kalsiumsignaalin suhteen. Indeksit on sitten laskettu jakamalla viimeisten 2 minuutin normalisoitu signaali ensimmäisten 2 minuutin normalisoidulla signaalilla. Jos Fraktioitumista kalsiumin suhteen ei ole tapahtunut, jos indeksi on 1. Tutkimuksessa on ollut käytössä 266 nm:n aallonpituus.^[38]

della.^[37] Fraktioitumimisen on kuitenkin todettu noudattavan melko tarkasti alkuaineiden jaottelua Goldschmidtin luokkiin: kalkofiileihin, siderofiileihin ja litofiileihin.^[38] Tämä jaottelu on esitetty kuvassa 1.5. Kunkin alkuaineen fraktioitumista kuvaava indeksi on laskettu vertaamalla sen signaalia kalsiumin signaaliin.

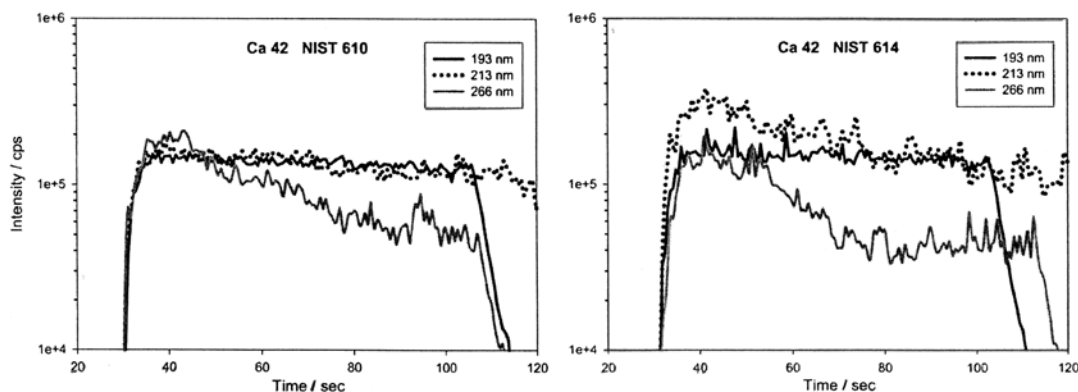
LUKU 2. LAITTEISTON VAIKUTUS SUORITUSKYKYYN

Tässä luvussa tarkastellaan muun muassa erilaisten laserien, aerosolinkuljetuslaitteistojen ja kantajakaasujen vaikutusta LA-ICP-MS-laitteiston suorituskykyyn. Luvun lopussa on lisäksi esitelty muutamia laitteistoon liittyviä erikoisratkaisuja.

2.1. Erilaisten lasersäteiden vertailua

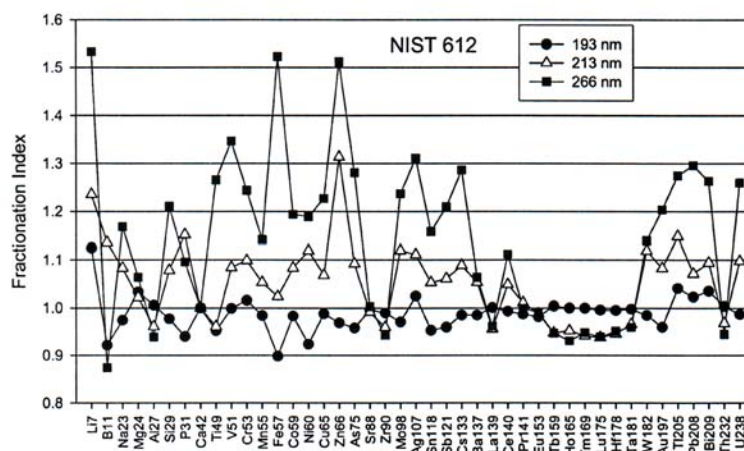
2.1.1. Laserin aallonpituus

Laserin aallonpituudella on suuri vaikutus LA-ICP-MS-laitteistolla saatavien signaalien laatuun ja luotettavuuteen. Tämä käy hyvin ilmi kuvasta 2.1. Analysoitaessa täysin läpinäkymättömiä näytteitä kuten NIST 610-standardia, 213 nm:n aallonpituus antaa yhtä hyviä tuloksia kuin 193 nm. Jos taas analysoidaan läpikuultavia kappaleita kuten NIST 614-standardia, 213 nm:llä ja 266 nm:llä saavutetaan likimain sama suorituskyky. Selitys tähän on se, että eri aallonpituudet tunkeutuvat näytteisiin eri tavalla. 266 nm:n aallonpituus tunkeutuu kaikkiin näytteisiin syvälle, jolloin energia leviää suureen tilavuuteen ja näytteestä irtoaa suuria partikkeleja. Lyhyt, 193 nm:n aallonpituus taas ei tunkeudu mihinkään näytteeseen syvälle, jolloin signaalit pysyvät vakaina ja irtoavien hiukkasten koko pienenä. 213 nm on sitten eräänlainen välimuoto, joka tunkeutuu syvälle läpikuultaviin kappaleisiin mutta ei läpinäkymättömiin.^[11]



Kuva 2.1. ⁴²Ca-signaalit, kun on laseroitu NIST 610- ja NIST 614-standardeja kolmella eri aallonpituudella.^[39]

193 nm:n aallonpituutta käytettäessä halkaisijaltaan yli 150 nm olevat hiukkaset puuttuvat näytteestä irtoavasta aerosolista kokonaan. Sitä käyttäen saadaan siten stabiilimpaa signaalia kuin 213 nm:lla ja 266 nm:lla. Samalla fraktioitumisesta johtuvat ongelmat vähenevät, koska pienet partikkelit ionisoituvat tehokkaimmin ICP:ssä. Samasta syystä 193 nm:n aallonpituutta käytettäessä saavutetaan näytteestä irronneeseen massa suhteutettuna suurimmat herkkyydet.^[11,40] Kuvassa 2.2 on vielä esitetty alkuaineiden fraktioitumista kuvaavat fraktioitumisindeksit, kun NIST 612-lasistandardia on laseroitu kolmella aallonpituudella.



Kuva 2.2. 43 alkuaineen fraktioitumisindeksit, kun on analysoitu NIST 612-lasistandardia kolmella eri aallonpituudella. Mittausta on tehty 60 s ja kunkin alkuaineen signaali on sitten normalisoitu ^{42}Ca -signaalin suhteen. Indeksit on laskettu jakamalla viimeisten 30 sekunnin normalisoitu signaali ensimmäisten 30 sekunnin normalisoidulla signaalilla. Indeksien ollessa 1 ei ole tapahtunut fraktioitumista kalsiumin suhteen.^[39]

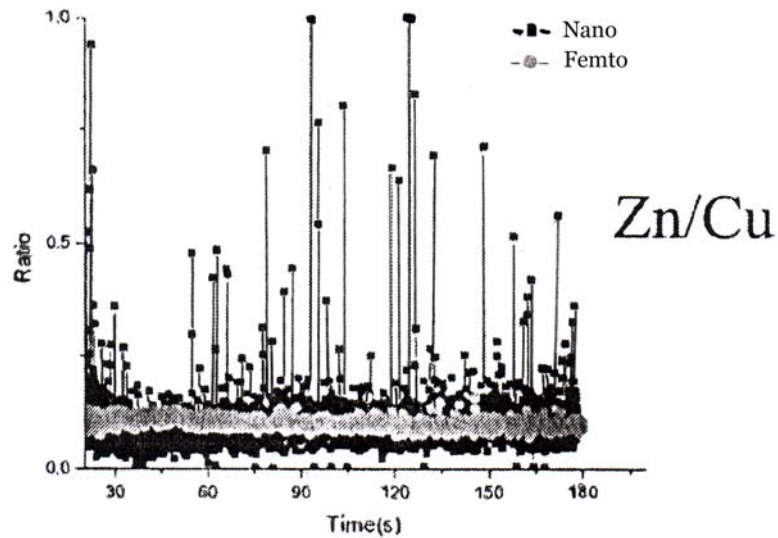
Yleinen havainto on siis, että laserin suorituskyky on sitä parempi, mitä pienempiä ovat sen tuottamat hiukkaset. Hiukkaskoko taas pienenee aallonpituuden lyhentyessä: $1064 \text{ nm} > 532 \text{ nm} > 266 \text{ nm} > 213 \text{ nm} > 193 \text{ nm} > 157 \text{ nm}$.^[5,9] Lyhyitä 193 nm:n ja 157 nm:n aallonpituuksia käytettäessä signaalit myös riippuvat vähemmän tutkittavan näytteen tyypistä.^[11] Lisäksi lyhyet aallonpituudet saadaan kohdistettua tarkemmin, pieniksi pisteiksi näytteen pinnalle, joten ne sopivat paremmin mikroanalytiikkaan.^[21] Lyhyet aallonpituudet eivät myöskään vioita näytteitä niin pahasti kuin pitkät aallonpituudet. On nimittäin huomattu, että jos läpikuultavia kappaleita laseroidaan 266 nm:n aallonpituudella, voi näytteisiin tulla halkeamia.^[41] Mainittakoon kuitenkin, että pehmeitä materiaaleja analysoitaessa pitkät aallonpituudet voivat olla jopa lyhyitä käyttökelpoisempia.^[25]

2.1.2. Laserpulssin kesto

Aivan ensimmäiset käytetyt laserlaitteistot olivat niin sanottuja vapaasti eteneviä free-running-lasereita, jotka tuottivat heikkoja, jopa useita mikrosekunteja kestäviä laserpulssseja. Hyvin pian kuitenkin huomattiin, että lyhyemmät, niin sanotut Q-kytketyt pulssit ovat analyysien onnistumisen kannalta parempia. Q-kytkemisessä pitkä laserpulssi kerätään ensin talteen optisten peilien avulla ja laukaistaan sitten nopeasti näytteen pintaan lyhyenä, intensiivisenä pulssina.^[10,21] Nykyiset Q-kytketyt Nd:YAG-laserit tuottavat laserpulssseja, joiden kesto on 4–10 nanosekuntia. Excimer-lasereilla saatavat pulssit kestävät puolestaan 10–20 ns.^[11] Viime vuosina kiinnostus on lisääntynyt vieläkin lyhyempiä, piko- ja femtosekunnin mittaisia laserpulssseja kohtaan. Näin lyhyitä laserpulssseja saadaan tuotettua Ti:safiiri-lasereilla, jotka toimivat 260 nm:n aallonpituudella.^[5]

Lyhyemmillä laserpulssseilla saavutetaan paremmat ablaatiotehokkuudet eli näytteestä saadaan irti suurempi määrä ainesta kuin pitkällä pulsseilla. Lyhyitä pulssseja käytettäessä myös näytteestä irtoavien hiukkasten koko pienenee.^[5,42-43] Ablatiotehokkuuden paranemisen ja aerosolipartikkelien pienenemisen myötä herkkyydet paranevat, toteamisrajat laskevat ja signaalien hajonta vähenee.^[43] Toisaalta lyhyet pulssit läpäisevät helpommin näytteen pinnalle indusoituvan plasman kuin pitkät pulssit. Tällöin tämä plasma pysyy kylmempänä. Kylmempi plasma taas leviää kraatterista nopeammin laserkammioon, mikä puolestaan parantaa herkkyyttä ja vähentää fraktioitumisesta johtuvia vaikeuksia entisestään.^[44] Kuvassa 2.3 näkyy selvästi, kuinka lyhyet pulssit vähentävät LA-ICP-MS-laitteistolla saatavien signaalien häiriöitä ja fraktioitumista.

Lyhyempien pulssien on myös todettu ablatoivan näytteestä paremmin koko sen alueen, johon laserpulssi osuu. Alueen ulkopuolelle lyhyillä pulsseilla ei taas ole merkittävää vaikutusta. Tämäkin ehkäisee fraktioitumista, sillä samalla vähenee helposti höyrystyvien alkuaineiden kulkeutuminen aerosoliin kraatteria ympäröiviltä alueilta. Lisäksi kraatterien reunojen ikävä sulaminen vähenee.^[5,42,45] Pidemmällä, nanosekunteja kestäväillä pulsseilla varsinaista ablaatiota edeltää aina jossain määrin lämpenemisestä johtuva näytteen sulaminen, kiehuminen ja höyrystyminen. Lyhyemmillä pulsseilla näytteen lämpenemisellä ei sen sijaan ole niin suurta roolia, vaan ablaatio tapahtuu lähes täydellisesti alkuaineiden välisten sidosten katkeamisen kautta. Tämä johtuu siitä, että lyhyemmät laserpulssit ovat 100–10000 kertaa intensii-



Kuva 2.3. Laserpulssin keston vaikutus LA-ICP-MS-laitteistolla saatavaan signaaliin, kun on mitattu Zn/Cu-suhdetta ajan funktiona. Lyhyemmistä, femtosekunnin pituisista laserpulseista on ollut selvää etua, koska sitä käyttäen fraktioituminen ja signaaleissa tapahtuvat häiriöt vähenevät.^[44]

visempiä kuin perinteiset pidemmät pulssit.^[43] Lyhyitä pulsseja käytettäessä näytteestä irtoava aerosoli ei siten koostu niinkään erikokoisista hiukkasista, vaan aines on jo suurilta osin valmiiksi ioneina.^[46]

Lyhyiden laserpulssien suurimpana etuna pidetään kuitenkin sitä, että lasersäteen vaikutus näyttepintaan ei niitä käytettäessä riipu niin ratkaisevasti analysoitavasta näytetypistä kuin perinteisiä nanosekunnin pulsseja käytettäessä.^[43] Tähän on syynä juuri se, että lyhyillä pulsseilla ablaatio tapahtuu sidoksien katkeamisten kautta eikä niinkään näytteen kuumenemisen kautta. Näytteiden väliset erot ovat nimittäin suuria juuri sen suhteen, kuinka tehokkaasti laserin energia niitä lämmittää.^[46] Odotetusti lyhyiden laserpulssien edut vain korostuvat, jos analysoidaan vaikeita, erityisen kovia ja läpinäkyviä näytteitä.^[4]

2.1.3. Lasersäteen energiaprofiili

Lasersäteen energiaprofiili voi olla joko tasainen eli niin sanottu ”flat-top” tai se voi olla muodoltaan Gaussin käyrä, jolloin energia on keskittynyt säteen keskustaahan. Tasainen lasersäteiden energiaprofiili on ratkaisusta parempi ja käytetympi, koska tällöin fraktioituminen on pienempää ja syntyvien kraattereiden reunat tasaisempia.^[18,29]

Excimer-laserit tuottavat energiaprofiililtaan juuri tasaisia lasersäteitä; Nd:YAG-lasereilla profiili on sen sijaan ainakin aluksi Gaussin käyrä. Nd:YAG-lasereilla saatavia

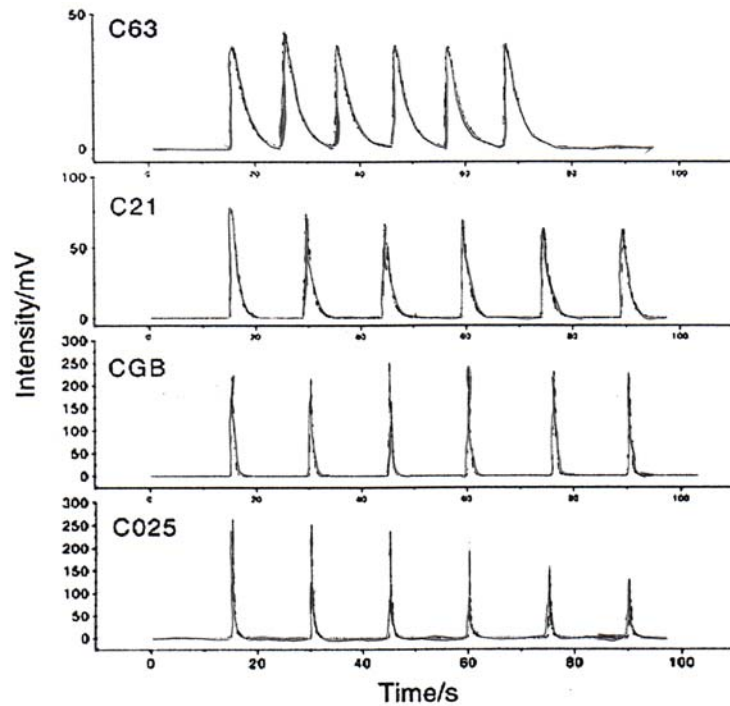
säteitä voidaan kuitenkin homogenisoida, jolloin nekin saadaan käytännössä tasaisiksi.^[47] Homogenisointitapa on laitteissa varsin yksinkertainen, sillä tuotettu lasersäde vain ohjataan levyyn poratun, alkuperäistä sädettä pienemmän reiän läpi. Tällöin säteen uloimmat eli heikosti energiset osat suodattuvat pois, mutta samalla menetetään valitettavasti osa laserenergiasta. Näissä laitteissa näytteelle osuvan lasersäteen kokoa-kin säädetään itse asiassa samalla mekanismilla, erisuuruisten levyille porattujen reikien avulla.^[47]

Niissä laitteissa taas, joissa homogenisointia ei ole ja joissa säteen profiili on siten Gaussin käyrä, lasersäteen halkaisijaa säädetään linssien avulla. Tällöin säteen koko energia saadaan kyllä hyödynnetty, mutta tasainen energiaprofiili olisi kuitenkin laitteiston suorituskyykyyn kannalta tärkeämpi asia.^[47] Lam *et al.*^[32] esimerkiksi käyttivät 266 nm:n Nd:YAG-laseria, jonka säteen profiili oli Gaussin käyrä. He laseroivat näytettä 50 pulssilla ja tutkivat sitten muodostunutta kraatteria. Vaikka lasersäteen halkaisijaksi oli valittu 100 µm, syntyi näytteen pintaan itse asiassa kaksi sisäkkäistä kraatteria. Syvän keskustakraatterin halkaisija oli 75 µm ja matalamman ulkokraatterin peräti 300–500 µm.

2.2. Aerosolinkuljetuslaitteiston merkitys

Kuljetuslaitteiston muodostavat laserkammio, jossa suoritetaan näytteen laserointi, sekä kuljetusputki, jota pitkin näyteaerosoli siirtyy kammioista ICP:hen. Kuljetuslaitteistojen rakennetta on haluttu parantaa, sillä nykyään saavutettava kuljetustehokkuus on melko heikko. Vain noin 5-10 % laserin näytteestä irrottamasta aineksesta nimittäin päätyy detektorille asti, mikä huonontaa laitteistoilla saavutettavia herkkyyksiä ja toteamisrajoja. Lisäksi on havaittu, että alkuaineita voi siirtyä kuljetuslaitteistoon jääneiden liikkumattomien hiukkasten sekä laitteistossa kohti plasmaa liikkuvien hiukkasten välillä.^[9]

Laserkammion koon ja muodon sekä ICP:n ja laserin välisen kuljetusletkun pituuden ja paksuuden vaikutusta LA-ICP-MS-laitteiston suorituskyykyyn ovat tutkineet ennen kaikkea Bleiner ja Günther.^[14] Kuvassa 2.4 on näytetty esimerkkinä heidän tutkimuksensa siitä, miten laserkammion koko vaikuttaa yksittäisten laserpulssien tuottamaan signaaliin, kun kaikki muut signaaleihin vaikuttavat säädöt pidetään vakiona. Kammion C63 tilavuus on kaupallisille laitteistoille tyypillinen 60 cm³, kam-



Kuva 2.4. Na-signaalin riippuminen laserkammion tilavuudesta, kun muut signaaliin vaikuttavat tekijät on pidetty muuttumattomina. Kammion tilavuudet ovat ylhäältä alkaen 60; 21; 1,48 ja 0,25 cm³. Signaalin vaimeneminen pienintä kammiota käytettäessä on johtunut laserin energian vaihteluista.^[14]

mion C21 21 cm³, kammion CGB 1,48 cm³ ja kammion CO25 tilavuus puolestaan vain 0,25 cm³. Kaikissa kokeissa on tutkittu samaa jauhetta.

Kammion koko vaikuttaa paljon saatavien piikkien korkeuteen ja leveyteen. Pienten laserkammion tuottama signaali on intensiivisempää, eikä se kestä yhtä kauan kuin suurten kammion tuottama signaali. Signaalien kohonnut intensiteetti tarkoittaa käytännössä sitä, että pieniä laserkammiota käytettäessä toteamisrajat ovat alhaisemmat kuin suurilla kammiolla käytettäessä. Suurissa kammioiden näyteaerosoli leviää suurempaan tilavuuteen ja siksi menee kauemman aikaa, ennen kuin kaikki irrotettu näyte päättyy plasmaan saakka. Suuria kammiota käytettäessä peräkkäisten mittausten välinen aika tulee olla siis pidempi, jotta laitteisto ehtisi välillä puhdistua. Jos näytteestä tutkitaan alkuainekoostumusta mikrorakennetasolla, käytetään yksittäisten pulssien asemesta jatkuvaa laserointia ja käytössä on suuri laserkammio, voi signaalien venyminen jopa pilata analyysin. Signaalien venyessä näytteen eri kohdista irronneet aerosolihiukkaset voivat nimittäin sekoittua keskenään ennen päätymistään plasmaan, eikä näytteen mikrorakenteesta täten saada luotettavaa kuvaa.^[14] On myös hyvä muistaa, että suurilla kammiolla käytettäessä laitteiston sisään päässeeseen ilmaan poishuuh-

tominen kestää kauan. Laserkammioonhan menee ilmaa aina, kun näytteitä vaihdetaan.^[21]

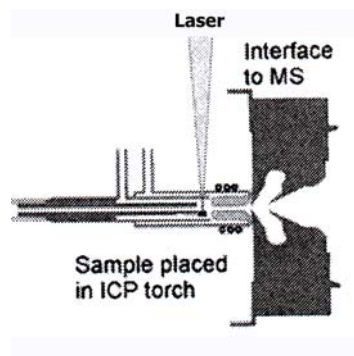
Kuvassa 2.4 esitettyjen piikkien pinta-aloista saa puolestaan tietoa näyteaerosolin kuljetustehokkuudesta. Suuria kammioita käytettäessä piikkien pinta-alat ovat suurimmat, joten suuret kammiot näyttäisivät parantavan kuljetustehokkuutta. Bleiner ja Günther^[14] totesivat kuitenkin, että jos saatavaan signaaliin vaikuttavat tekijät optimoidaan erikseen kullekin laserkammioille, ei kuljetustehokkuudessa ole juurikaan eroa eri kammioiden välillä. Pienimmillä kammioilla tehokkuus on vain hieman huonompi, johtuen näyteaerosolin ja kammion seinämien välisistä reaktioista. Kuljetustehokkuutta ei siis saada juurikaan parannettua muuttamalla laserkammion kokoa.

Tutkimuksessaan Bleiner ja Günther havaitsivat myös, että laserkammion muodolla sekä laserin ja plasman välisen kuljetusletkun pituudella ja halkaisijalla on vielä vähemmän vaikutusta kuljetustehokkuuteen kuin kammion koolla. Letkullakin on silti vaikutusta saatavan signaalin muotoon. Sen pidentämisen 1,5 m:stä 7 m:iin ja halkaisijan kasvattamisen samanaikaisesti 4 mm:stä 7 mm:iin huomattiin nimittäin venyttävän yksittäisten laserpulssien tuottamat signaalit viisinkertaisiksi ajan suhteen. Tällöin, kuten suuria laserkammioitakin käytettäessä, laitteiston soveltuvuus mikroanalytiikkaan huononee.^[14] Kaasuvirtaus kuljetusputken sisällä on sitä nopeampi, mitä kapeampi putki on. Toisaalta liian kapeita putkia käytettäessä näytehiukkasten törmäily putken seinämiin lisääntyy, jolloin plasmaan pääsevien hiukkasten määrä vähenee. Putkea valittaessa kannattaa siis päätyä kompromissiin. Joka tapauksessa putki kontaminoituu analyysin aikana, joten se tulisi vaihtaa tarvittaessa jopa päivittäin tai vähintään puhdistaa säännöllisesti typpihapolla.^[21]

Laserkammion ja kuljetusletkun kokoon ei viime vuosien tutkimuksissa ole juurikaan puututtu. Toisinaan on käytetty mahdollisimman lyhyttä kuljetusletkua, jotta laitteiston herkkyys on saatu mahdollisimman suureksi.^[20] Laserkammiota ei sen sijaan pystytty käytännössä pienentämään, koska näytteitä ei haluta pilkkoa enää pienemmiksi palasiksi. Onkin ehdotettu, että luovuttaisiin osittain nykyisistä kammioista, joihin näytteet laitetaan sisälle. Tilalle voitaisiin kehittää kammioita, joissa ei olisi lainkaan pohjaa ja jotka laitettaisiin näytteen analysoitavan pinnan päälle. Tällöin siis näyte itse toimisi kammion pohjana, eikä näytteen tarvitsisi mahtua kammion sisälle. Ongelmana on kuitenkin se, että näytepintojen pitäisi olla tällöin erittäin tasaisia. Muutoin kammion ja näytteen väliset saumat vuotaisivat, ja saatavat herkkyydet siten romahtaisivat.^[14]

Materiaalin kuljetustehokkuutta laserkammiosta detektorille ei siis juuri saada parannettua varsinaista kuljetuslaitteistoa kehittämällä, vaan kehitys tulee tapahtua ICP-MS-yksiköissä. Ionilähdettä, näytteenottokartioita ja ionioptiikkaa tulee parantaa, jotta yhä suurempi osa plasmassa ionisoituvasta aineksesta päätyisi detektorille asti.^[9]

Mainittakoon lopuksi Tannerin ja Güntherin^[48] kokeilema menetelmä, jota käyttäen päästiin eroon laserkammiosta ja kuljetusputkesta johtuvista ongelmista. Menetelmässä analysoitavat näytteet työnnettiin vuorotellen suoraan ICP-yksikköön soihdun sisään, joten laserkammiota ja kuljetusputkea ei tarvittu lainkaan (kuva 2.5). Laseroitava näytepinta oli soihdussa 90 asteen kulmassa kaasuvirtauksiin nähden ja lasersäde kohdistettiin näytteeseen kvartsista valmistetun soihdun seinämässä olevan aukon läpi. ICP-OES-mittausten yhteydessä lasersäde voidaan kohdistaa näytteeseen myös plasman läpi. ICP-MS-laitteistoja käytettäessä tämä ei kuitenkaan ollut mahdollista, sillä niissä mittaukset tehdään aksiaalisella plasmalla. Asettamalla laseroitava näytepinta kohtisuoraan kaasuvirtauksia vasten saatiin sitä paitsi minimoitua häiriöt, joita soihtuun työnnettyt näytekappaleet aiheuttivat kaasuvirtauksissa, sekä maksimoitua ablaation irrottaman aineksen pääsy plasmaan. Tanner ja Günther^[48] havaitsivat, että laseroimalla näytteitä soihdun sisässä saavutetaan jopa 100-kertaa pienemmät toteamisraajat kuin perinteisiä laserkammion ja kuljetusputken yhdistelmiä käytettäessä. Todettakoon kuitenkin, että vain suuria lämpötiloja kestävät näytteet voidaan työntää soihdun sisään, koska lämpötila on näytepaikassa noin 500 °C.



Kuva 2.5. Laitteisto, jossa tutkittava näyte työnnetään soihdun sisään. Laser kohdistetaan näytteeseen kvartsista valmistetun soihdun seinämässä olevan aukon läpi.^[48]

2.3. Kantajakaasun vaikutus ablaatioon ja kuljetustehokkuuteen

Pelkästään argoniakin käytetään edelleen kantajakaasuna^[27], mutta nykyään suositaan enemmän argonin ja heliumin seosta. On käytetty esimerkiksi He-Ar-seosta suhteessa 1/0,7.^[40] Helium parantaa aerosolin kuljetustehokkuutta sekä herkkyyksiä. Pelkästään heliumia käytettäessä saavutetaan jopa 3-5-kertaiset herkkyydet puhtaaseen argoniin verrattuna.^[34] Tyypillistä on myös laittaa laserkammion läpi virtaamaan vain helium ja sekoittaa argon siihen vasta kammion jälkeen. Kun päästetään pelkästään helium laserkammioon, ablatoituvan materiaalin kondensoituminen takaisin näytteen pintaan ja siten myös näytteiden sotkeutuminen vähenevät.^[25,49]

Laseroitavan näytteen pinnalle ei muodostu heliumia käytettäessä niin suurta ja kirkasta plasmapurkausta kuin argonia käytettäessä. Heliumia käytettäessä lasersäteen koko energia välittyy paremmin näytteeseen asti^[50] ja syntyy pienempiä aerosolipartikkeleita kuin argonia käytettäessä^[34]. Halkaisijaltaan alle 100 nm:n kokoisia hiukkasia voi olla jopa 700-kertainen määrä heliumia käytettäessä.^[50] Nakata *et al.*^[51] tutkivat tarkemminkin kantajakaasujen vaikutusta ja havaitsivat, että heliumia käytettäessä pienet näytehiukkaset alkavat ablaation jälkeen koaguloitumaan hiukkasryppäiksi lyhyemmän ajan kuluttua ja nopeammalla vauhdilla kuin argonkaasussa. Heliumia käytettäessä kantajakaasun virtausnopeuden pitääkin siten olla suuri, jotta aerosolihiukkaset eivät ehtisi koaguloitua ennen niiden johtamista ICP:hen.

Nakata *et al.*^[51] kokeilivat kantajakaasuina poikkeuksellisesti myös tyyppiä ja neonia mutta ne osoittautuivat ominaisuuksiltaan heliumin ja argonin välimuodoiksi. Toisaalta Ar-N₂- ja Ar-H₂O-seoksien käyttäminen kantajakaasuna, esimerkiksi suhteessa 50/1, parantaa herkkyyttä ja ennen kaikkea vähentää selvästi signaalien hajontaa.^[6,52] Tähän on todennäköisesti syynä se, että molekyylikaasun lisääminen nostaa ICP:n plasman lämpötilaa, jolloin suurien hiukkasten höyrystyminen paranee.^[48] Molekyylikaasut kuitenkin lisäävät spektraalisia häiriöitä, joten ne eivät ole saavuttaneet suosiota.^[52]

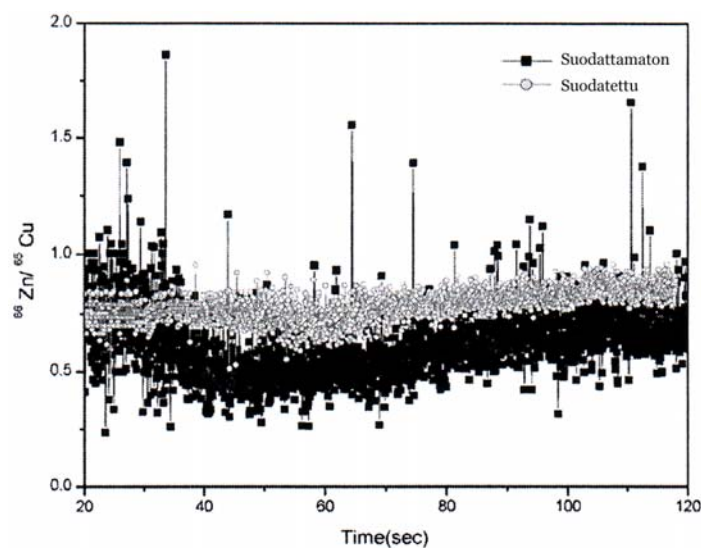
2.4. Käytettyjä erikoisratkaisuja

Tämän luvun lopuksi käsitellään vielä joitakin LA-ICP-MS-analyysien yhteydessä käytettyjä mielenkiintoisia erikoisratkaisuja, joilla laitteiston suorituskykyä on onnistuttu parantamaan. Laitteiston kalibrointiin liittyviin sovelluksiin palataan tarkemmin luvussa 6.

2.4.1. Lisäkeinoja suurista hiukkasista johtuvien ongelmien poistoon sekä signaalien stabilointiin

Uusi, kiinnostusta herättänyt keino, jolla LA-ICP-MS-laitteistojen suorituskykyä on saatu parannettua, on suurten partikkelien suodattaminen pois laserilla irrotetusta aerosolipilvestä heti laserkammion jälkeen. Suodattamiseen on käytetty sekä kaskaditörmäytintä^[30] että lasivillasuodatinta^[34]. Kaskaditörmäytinissä hiukkaset jaotellaan niiden halkaisijan mukaisesti esimerkiksi 8:lle eri väylälle. Tällöin voidaan tarkasti päättää, millä väylillä olevat hiukkaskoot päästetään ICP:lle asti. Suodatettavaksi voidaan valita esimerkiksi hiukkaset, joiden halkaisija on yli 0,2 µm.^[30] Lasivillasuodatin on huomattavasti yksinkertaisempi, mutta epätarkempi suodatusmenetelmä kuin kaskaditörmäytin. Sen avulla ei pystytä tarkasti valitsemaan suodatettavia hiukkaskokoja. Hiukkaset, joiden halkaisija on yli 0,5 µm kasaantuvat tehokkaasti villan kuituihin, mutta villasuodatin suodattaa jonkin verran myös pienempiä hiukkasia.^[34]

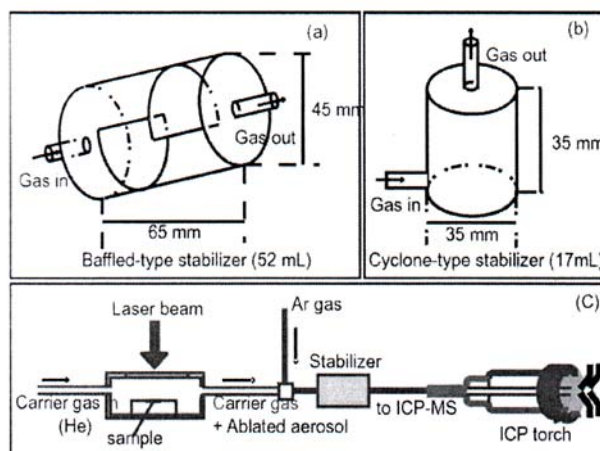
Suodattaminen huonontaa herkkyyttä, mutta parantaa tulosten toistettavuutta. Saatavan signaalin keskihajonta voi tipahtaa suodatuksen avulla jopa viidennekseen alkuperäisestä. Samalla, kuten kuvasta 2.6 näkyy, päästään eroon signaalipiikeistä, jotka johtuvat suurten hiukkasten plasmassa aiheuttamista häiriöistä.^[30,34]



Kuva 2.6. LA-ICP-MS-laitteistolla mitattu $^{66}\text{Zn}/^{65}\text{Cu}$ -suhde esitettynä ajan funktiona, kun on tutkittu suodatuksen vaikutusta signaaliin. Suodatuksessa on poistettu hiukkaset, joiden halkaisija on ollut yli 100 nm.^[30]

Suodatuksella on yksi vakava haittapuoli. Suurten partikkelien suodattamisen on havaittu vääristävän tuloksia, sillä erikokoisten hiukkasten kemiallisessa koostumuksessa voi olla kymmenien prosenttien alkuainekohtaisia eroja. Suurten hiukkasten syntyminen pitäisi siis estää jo laserointivaiheessa.^[30]

LA-ICP-MS-menetelmällä saatavien signaalien suurta hajontaa on pyritty vähentämään myös muunlaisilla signaalin häiriöitä vähentävillä laitteilla. Ne asetetaan mittauslaitteistoon laserkammion ja ICP:n väliin. Parhaiten toimivat laitteistot on esitetty kuvassa 2.7.^[53] Häiriöitä vaimentavat laitteet vähentävät suurten, häiriöitä aiheuttavien aerosolihiukkasten pääsyä ICP:hen, joten ne toimivat siis tavallaan samoin kuin varsinaiset suodattimet. Laitteiden häiriöitä vähentävälle vaikutukselle on lisäksi muitakin syitä. Niiden on ehdotettu homogenisoivan käytettyjä He-Ar-kaasuseoksia, vähentävän laserin laitteistoon indusoimaa shokkiaaltoa sekä tasoittavan näyteaerosolin pulssimaista virtausta kuljetusputkessa.^[53] Viimeksi mainitun toimintamekanismin perusteella laitteet toimisivat siis kuten sumutuskammio liuosnäytteitä käytettäessä.



Kuva 2.7. Kaksi erilaista signaalien häiriöitä vähentävää laitteistokomponenttia: a) esteisiin perustuva ja b) pyörteisiin perustuva. c) Komponentin liittäminen LA-ICP-MS-laitteistoon.^[53]

Fraktioitumisesta johtuvia ongelmia pystytään joskus vähentämään tehostamalla laserablaatiota kemiallisin keinoin. Jos esimerkiksi geologisesta zirkoniuksilikaatista määritetään lyijyn ja uraanin isotooppisuhdetta, saadaan fraktioitumisen vuoksi vääristyneitä tuloksia. Lyijy nimittäin haihtuu syveneivistä kraattereista helpommin kuin uraani. Hirata^[54] onnistui poistamaan tämän ongelman tehostamalla uraanin haihtumista kemiallisesti. Hän suihkutti laserkammioon fluoripitoista freonikaasua, jolloin näytteestä kraatterin pohjalle irronneet heikosti haihtuvat USi_x -yhdisteet muodostivat haihtuvampaa UF_6 :a.

2.4.2. Jäähdytetyt laserkammiot

Jos näyte sisältää runsaasti kosteutta, ei luotettava analyysi tavallista laserkammiota käyttäen onnistu. Tällöin mittaustulokset vaihtelevat suuresti analyysin aikana, koska vettä höyrystyy nopeasti laserin lämmittäessä näytettä. Myös näytettä kammiossa huuhtova kantajakaasu lisää veden haihtumista. Laserkammioita onkin alettu jäähdyttää analysoinnin aikana.^[55]

On kehitetty kammioita, joissa jäähdytysaine virtaa kammion seinien sisällä olevissa putkissa. Näin kammion lämpötila saadaan laskemaan jopa -100 °C lämpötilaan. Jäähdytettyä kammiota on käytetty muun muassa maksa- ja aivokudosten analytiikassa. Tällöin analyysitulosten suhteellinen keksihajonta on saatu laskemaan useista kymmenistä prosenteista noin 5 %:iin.^[55] Jäähdytetyt laserkammiot ovat luonnollisesti välttämättömiä myös analysoitaessa jäänäyhteitä.^[56]

LUKU 3. LAITTEISTOSÄÄTÖJEN OPTIMOINTI

Sopivien laitteistosäätöjen valintaan vaikuttaa suuresti esimerkiksi se, ollaanko analysoimassa näytteiden keskimääräistä koostumusta vai mikrorakennetta. Tähän ja moniin muihin analyysin toteutuksen kannalta olennaisiin asioihin syvennyttään seuraavassa luvussa. Paneudutaan ensin varsinaisten säätöjen optimointiin.

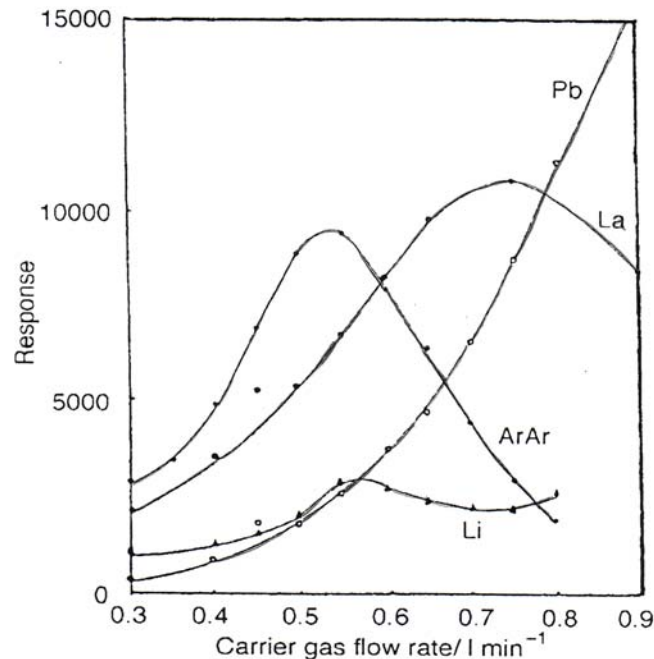
Laitteistosäätöjä optimoimalla pyritään saavuttamaan mahdollisimman hyvä herkkyys, alhainen mittausten välinen hajonta (<10 %) sekä hyvä ja helposti analysoitava signaalin muoto. Signaalien hajonta pitää olla pientä eikä niissä saa näkyä ryömintää laserointia tehtäessä.^[8] Myös fraktioitumista yritetään vähentää tehokkaalla optimoinnilla.^[57] Tavallisesti optimoidaan nimenomaan herkkyyttä^[27], mutta toisinaan on tarkasteltu myös muita vasteita, kuten signaalin ja taustan suhdetta^[58], sekä signaalin suhteellista keskihajontaa eli RSD-lukemaa^[15,18].

3.1. ICP-MS-yksikön säädöt

3.1.1. ICP-MS-säätöjen optimointi

Aivan kuten käytettäessä liuossumutusta, myös käytettäessä laseria näytteensyöttöön ICP-MS-yksikön säädöillä on suuri vaikutus havaittavan signaalin laatuun. Säädöt vaikuttavat suoraan saatavaan herkkyyteen ja signaalin hajontaan, taustasignaaliin, sekä muodostuvien oksidien ja kahdesti varautuneiden ionien (esimerkiksi Ba^{2+}) määriin. Käyttäjä voi yleensä säätää muun muassa plasman tehoa, kantaja-, apu- ja jäähdytyskaasujen virtausnopeuksia, lukuisia spektrometrin linssijännitteitä sekä soihdun paikkaa eli sitä kohtaa plasmassa, josta ionit johdetaan spektrometrin sisään.^[7] Tärkeimmät optimoitavat säädöt ovat kantajakaasun virtausnopeus, plasmaan syötettävä teho sekä soihdun paikka.^[27] Kuvassa 3.1 on esitettynä esimerkkitapaus tilanteesta, jossa neljän eri ionin herkkyyttä on tutkittu kantajakaasun virtausnopeuden funktiona. Kuten nähdään, sopivat säädöt riippuvat paljon määritettävästä alkuaineesta. Monialkuaineanalyysissä joudutaan tietysti turvautumaan kompromissiolosuhteisiin.

Yleensä tutkimuksissa ei ole kovinkaan tarkasti raportoitu ICP-MS-säätöjen optimointia. Optimoinnin suoritus on kuitenkin ollut pääpiirteissään aina samantyyppi-



Kuva 3.1. Neljälle eri ionille LA-ICP-MS-laitteistolla basalttistandardista mitatut vasteet (pulssia/s) kantajakaasun virtausnopeuden funktiona.^[59]

nen. ICP-MS-säädöt on optimoitu ennen lasersäätöjä kaupallisten NIST-lasistandardien^[60] avulla. Optimoitavana vasteena on ollut analyytin herkkyys^[27]. Jos analyyttejä on ollut useita, on optimoitu esimerkiksi standardeista löytyvän ¹¹⁵In-isotoopin signaalia.

Optimointi olisi hyvä suorittaa tutkittavana olevien näytteiden avulla, kuten on tehty esimerkiksi piilevyjä analysoitaessa^[58]. Yleensä tutkittavat näytteet ovat kuitenkin kovin heterogeenisiä. Siten niistä saatavan signaalin hajonta on suurta ja ICP-MS-säätöjen optimointi vaikeaa.^[58] Vain laserin säädöt onkin tapana optimoida analysoitavien näytteiden avulla. On siis ajateltu, että näytteen tyyppi ei vaikuta ICP-MS-säätöihin niin paljon kuin lasersäätöihin.^[15,28,55,61]

ICP-MS-säätöjen optimointiin on käytetty jopa liuoksia.^[28] Kang *et al.*^[62] puolestaan sovelsivat optimointiin eräänlaista yhdistelmätekniikkaa. Optimointi suoritettiin tällöin ensin liuoksen avulla, jolloin saatiin karkea arvio optimiolosuhteista. Lopullinen ICP-MS-parametrien säätö tapahtui sitten yhdessä laserparametrien asettamisen kanssa lasistandardia käyttäen.

Liuosten käyttöä ICP-MS-säätöjen optimoinnissa ei pidetä kuitenkaan järkevänä, koska laseria käytettäessä plasma on kuiva toisin kuin liuossumutusta käytettäessä. Vaikka näyteaerosoli kuivatettaisiin sumuttamisen jälkeen ennen johtamista plasmaan,

tulisi optimointia liuossumutusta käyttäen välttää. Liuoksesta peräisin olevat aerosolihiukkaset ovat kuivauksen jälkeen pieniä ja tasalaatuisia. Laserablaatio sen sijaan tuottaa plasmassa vaihtelevan kokoisia ja myös suuria aerosolihiukkasia. Liuoksesta saatavat hiukkaset atomisoituvat ja ionisoituvat plasmassa hyvin kapealla alueella, kun taas laserilla tuotetuilta hiukkasilta samaan vaaditaan suurempi osa plasmasta.^[7]

3.1.2. ICP-MS-säätöjen vaikutus suurista hiukkasista johtuviin ongelmiin

ICP-MS-säädöillä voidaan vaikuttaa tarvittaessa myös suurista hiukkasista johtuviin ongelmiin. Jos ICP:ssä kartion ja soihdun välimatkaa kasvatetaan, näyte ehtii olla kauemman aikaa plasmassa ja siten ionisoitua täydellisemmin. Tämä voi vähentää sekä suurista aerosolihiukkasista johtuvia häiriöitä että matriisihäiriöitä.^[57] Ongelmia on pyritty vähentämään myös säätämällä plasman keskustan lämpötilaa tehon ja kaasuvirtausten avulla.^[9]

Jos suurista hiukkasista johtuvia ongelmia minimoidaan ICP-MS-säätöjen avulla, menetetään kuitenkin jopa puolet laitteen optimiherkkyydestä.^[9] Tämän lisäksi on havaittu, ettei ongelmia yleensä saada ICP-MS-säätöjä muuttamalla vähenemään merkittävästi. Suurista hiukkasista aiheutuvat vaikeudet pitääkin pystyä estämään jo ennen näyteaerosolin pääsyä plasmassa.^[7]

3.1.3. Kylmä plasma laserablaation yhteydessä

Plasma saadaan kylmemmäksi nostamalla kantajakaasun virtausnopeutta ja pienentämällä plasman tehoa. Tällöin oksideja muodostuu plasmassa enemmän ja myös matriisihäiriöt lisääntyvät. Kylmästä plasmasta voi olla kuitenkin jopa hyötyä häiriöiden poistossa, joten sitä käytetään usein liuosnäytteitä analysoitaessa. Laserablaatiota käytettäessä kylmää plasmaa ei sen sijaan ole juuri kokeiltu, sillä se on omiaan pahentamaan suurista hiukkasista johtuvia vaikeuksia. Kylmässä plasmassa suuret aerosolihiukkaset nimittäin höyrystyvät entistään huonommin.^[27]

Vanhaecke *et al.*^[27] kokeilivat kylmää plasmaa analysoidessaan LA-ICP-MS:lla lyijynapeista ¹⁰³Rh-isotooppia. Tavanomaisia plasman olosuhteita käytettäessä ²⁰⁶Pb²⁺ -ioni aiheuttaa analyysissä pahoja häiriöitä. Täten Vanhaecke *et al.*^[27] oletivat kylmän plasman vähentävän häiritsevän kahdenarvoisen lyijyionin muodostumista, koska Lyijyn toinen ionisoitumisenergia, (15,03 eV) on korkeampi kuin rhodiumin ensimmäinen ionisoitumisenergia (7,46 eV). Häiriö vähenikin odotetusti, mutta myös rhodiu-

min signaali laski. Tämä johtui rhodiumin verrattain korkeasta ensimmäisestä ionisoitumisenergiasta.

3.2. Lasersäädöt

Lasersäätöjen optimointi on varsin työlästä, koska se on tehtävä erikseen kullekin näytetyypille ja koska laitteiston suorituskykyyn vaikuttavia lasersäätöjä on useita. Tavallisesti käyttäjä pystyy optimoimaan lasersäteen halkaisijaa, laserpulssien energiaa ja taajuutta sekä lasersäteen kohdistusta näytteen pinnalle. Jos näytteeseen päätetään polttaa yksittäisten kraattereiden asemesta viivoja tai rastereita, pitää lisäksi optimoida nopeus, jolla laser liikkuu näytteen pinnalla. Valitut säädöt määräävät, kuinka paljon laser kuumentaa analysoitavaa näytettä, kuinka syvälle laser tunkeutuu näytteeseen ja ennen kaikkea kuinka paljon ainesta näytteestä irtoaa.^[21,63] Hyvä lähtökohta kaikkien lasersäätöjen optimointiin on se, ettei säätöjen äärimmäisiä asetuksia kannata taval- lisesti käyttää. Parempia analyysituloksia saavutetaan keskimääräisillä asetuksilla.^[21]

Yleensä lasersäädöt optimoidaan yksi kerrallaan^[15,55,61-62] ja harvoin onkin tutkittu eri laitemuuttujien yhdysvaikutusten merkitystä laitteiston suorituskykyyn. Kolmen faktorin koesuunnitelmia on kuitenkin tehty muutamia. Tällöin on tutkittu varianssiana- lyysillä, esiintyykö muuttujien välisiä yhdysvaikutuksia. Yhdysvaikutuksien olemassa- oloa ei kuitenkaan ole pysytty osoittamaan; jos niitä on ollut, niin laserilla saatavien signaalien suuri hajonta on peittänyt ne alleen.^[6]

3.2.1. Laserin teho ja taajuus

Jotta analyyteille saataisiin mahdollisimman suuri herkkyys, tulee laserille käyttää suurta tehoa ja taajuutta.^[27,64] Toisinaan valitaan jopa maksimiteho ja -taajuus^[28], mutta tavallisesti maksimisäätöjä ei kuitenkaan tarvita. Energialla ja taajuudella on nimittäin yleensä kynnysarvot, joiden ylittäminen ei enää merkittävästi paranna herkkyyttä.^[29,37]

Äärimäisten tehojen ja taajuuksien välttämiseen on muitakin hyviä syitä. Suuria tehoja ja taajuuksia käytettäessä on aina olemassa katastrofaalisen ablaation riski. Erityisesti, jos näyte on löyhärakenteista, voi liian tehokas laserointi aiheuttaa näytteen hallitsematonta ja epäsäännöllistä ablaatiota.^[61,65] Suurimpia tehoja tai taajuuksia käytettäessä ongelmana on myös laserkammion ja linjaston kontaminoituminen.^[63]

Liian tehokkaat laserointiolosuhteet voivat aiheuttaa myös sen, että plasmaan pääsee liikaa materiaalia. Tällöin ionisoituminen ja siten analyysin suorittaminen häiriintyvät. Yleensä tämä ei kuitenkaan ole ongelma, koska näytteen kuljetustehokkuus laser-

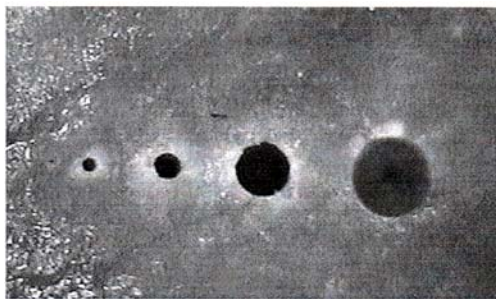
kammista plasmaan on tunnetusti huono. Vaikeuksia on ilmennyt lähinnä kosteita näytteitä tutkittaessa.^[55]

Pahoja ongelmia ilmenee myös silloin, kun käytetään liian pieniä lasertehoja. Tehoa on aina oltava tarpeeksi, jotta laser pystyisi ylipäättään irrottamaan ainesta analysoitavasta näytteestä. Suuria pitoisuuksia analysoitaessa herkkyyttä ei siis kannata vähentää tehoa laskemalla vaan mieluummin pienentämällä taajuutta. Alhaisia tehoja käytettäessä on havaittu, että eri alkuaineiden ablaatiotehokkuudet vaihtelevat selvästi, jolloin fraktioituminen on voimakasta.^[34] Suuria pitoisuuksia analysoitaessa laser kannattaisikin ehkä liittää ICP-OES-laitteistoon, koska tällöin voidaan käyttää tehokkaampia laserointiolosuhteita kuin ICP-MS-laitteiston yhteydessä.^[32]

Mainittakoon vielä, että pieniä lasertaajuuksia voidaan käyttää paitsi suuria pitoisuuksia määritettäessä niin myös ohuiden näytteiden analytiikassa. Lisäksi taajuuden pienentäminen usein vähentää saatavien signaalien hajontaa ja fraktioitumista.^[21]

3.2.2. Lasersäteen koko, kohdistus ja pyyhkäisynopeus

Lähtökohtana on se, että suurilla lasersäteen halkaisijoilla saavutetaan hyvät herkkyydet, sekä pienemmät hajonnat ja toteamisrajat kuin halkaisijaltaan pieniä lasersäteitä käytettäessä.^[27,66] Yleensä myös lasersäteen koolle havaitaan silti samanlainen kynnysarvo kuin teholle ja taajuudelle, joten herkkyyttä ei voida loputtomiin parantaa lasersäteen halkaisijaa kasvattamalla.^[29] Lasersäteen koon optimoiminen on erityisen tärkeää, sillä säteen koolla on suurempi merkitys laitteistolla saataviin herkkyyksiin ja signaalien hajontaan kuin käytettävällä teholla.^[28] Käytettiinpä minkä kokoisia lasersäteitä tahansa, niin näytteen pinnalle syntyvien kraattereiden tulisi aina kuitenkin olla symmetrisiä ja reunoiltaan tasaisia ympyräkraattereita. Hyviä kraattereita on esitetty kuvassa 3.2.



Kuva 3.2. Sian maksaa laseroitu aallonpituudella 266 nm. Kraattereiden koot ovat suurimmasta alkaen 250, 200, 100, 50 ja 25 μm . Pienin kraatteri näkyy jo heikosti. Taajuus on ollut 10 Hz, teho 100 % ja lasersäde on kohdistettu näytteen pinnalle.^[55]

Tavallisesti lasersäde kohdistetaan näytteen pinnalle^[28,55], mutta muitakin vaihtoehtoja on kokeiltu. Säteen kohdistaminen pinnan ylä- tai alapuolelle parantaa usein signaalien intensiteettejä. Säde voidaan kohdistaa esimerkiksi $150\text{ }\mu\text{m}$ ^[6] tai jopa 2 mm ^[32] pinnan yläpuolelle, tai peräti 5 mm ^[45] pinnan alapuolelle. Fokusoimalla siirtämällä saadaan muutettua näytteen pinnalle osuvan säteen halkaisijaa. Näin saadaan siis epäsuorasti käyttöön erityisen pieniä ja suuria lasersäteitä, joita käytettävä laitteisto ei muuten pystyisi tuottamaan.^[28]

Jos yksittäisten kraattereiden asemesta analysoidaan viivoja tai rastereita, on myös pyyhkäisy nopeudella suuri vaikutus saataviin tuloksiin. Pyyhkäisy nopeudeksi on valittu muun muassa $20\text{ }\mu\text{m/s}$ ^[62], $50\text{ }\mu\text{m/s}$ ^[19] tai jopa $100\text{ }\mu\text{m/s}$ ^[28]. Pienimmillään pyyhkäisyjä on taas tehty nopeudella $3,6\text{ }\mu\text{m/s}$ ^[6], jolloin tilanne ei juuri enää poikkea yksittäisten kraattereiden analysoinnista. Jos käytetään suuria pyyhkäisy nopeuksia, ehditään luonnollisesti analysoida suurempi ja siten edustavampi alue näytteestä. Suuret nopeudet aiheuttavat kuitenkin sen, että eri analyytit eivät tule analysoiduksi samasta kohdasta näytettä.^[28]

3.2.3. Lasersäätöjen vaikutus fraktioitumiseen

Kuten jo aiemmin todettiin, liian alhaisen lasertehon käyttäminen aiheuttaa fraktioitumista.^[34] Myös muiden lasersäätöjen valinnalla on merkittävä vaikutus. Fraktioitumisesta ei kuitenkaan päästä tehokkaasti eroon muuttamalla yhtä ainoaa lasersäätöä kerrallaan, vaan avuksi tarvitaan monimutkaisia optimointimenetelmiä. Fraktioitumista onkin siis helpompi vähentää muilla keinoilla, eli käytännössä kehittämällä parempia laserlaitteistoja.^[9] Seuraavana käsitellään muutamia lasersäätöihin liittyviä keinoja ja sääntöjä, joita noudattaen analyysin onnistumista voidaan yleensä parantaa.

Yksittäisiä pisteitä laseroitaessa ongelmana on laserin kohdistuksen muuttuminen kraatterin syvetessä, mikä aiheuttaa fraktioitumista ja herkkyuden pienenemistä.^[20] Joillakin laitteilla on mahdollista aktiivinen, laseroinnin aikana tapahtuva kohdistus, jolloin tällaiset ongelmat vähenevät. Muutamilla laitteilla kohdistuksen muuttumista voidaan kompensoida nostamalla laserin energiaa tasaisesti kraatterin syvetessä. Useimmilla laitteilla kohdistuksen muuttumista on kuitenkin vaikea korjata laseroinnin aikana, joten helpointa on vain välttää syvien kraattereiden tekemistä.^[67]

Kraatterin syvetessä myös näyteaerosolin poistuminen kraatterista vaikeutuu.^[55] Yleisenä sääntönä on, että kraatterin syvyyden ja halkaisijan suhde saa olla korkeintaan

3:1. Jos suhde on 6:1, niin fraktioituminen voi mahdollisesti olla voimakasta.^[47] Jos käytetään halkaisijaltaan pieniä lasersäteitä, tulisi valitun taajuuden olla pieni. Tällöin lasersäde ei ehdi tunkeutua liian syvälle näytteeseen. Pienimmillään laserin taajuudeksi on siksi valittu vain 1–2 Hz.^[9,34]

Suuria taajuuksia käytettäessä ongelmana on toisinaan myös laserin energian jakautuminen näytteessä suurempaan näytetilavuuteen. Kuten edellisessä luvussa todettiin, tällöin jää vähemmän energiaa alkuaineiden välisten sidosten katkaisemiseen, mikä osaltaan lisää fraktioitumista. Kun energia leviää näytteessä suurempaan tilavuuteen, kasvaa irtoavien aerosolipartikkelien koko.^[9]

Fraktioituminen ei yleensä aiheuta suuria ongelmia, kun laseroidaan yksittäisten kraattereiden asemesta viivoja tai rastereita. Tällöin voidaankin käyttää suuria, 10–20 Hz lasertaajuuksia. Pienillä laserin pyyhkäisy nopeuksilla tosin yksittäinen paikka näytteessä saa suuremman laserannoksen ja pinnalle syntyvä jälki syvenee nopeasti. Tällöin pitäisi käyttää pienempiä taajuuksia, aivan kuten yksittäisiä kraattereita analysoitaessa.^[19,25,28,31]

LUKU 4. ANALYYSITAVAN VALINTA

Ennen analyysin suorittamista on päätettävä tutkitaanko näytteen pinnalta yksittäisiä pisteitä vai pyyhkäistäänkö pintaan viivoja tai rastereita. On myös päätettävä käytetäänkö analyyseissä jatkuvaa laserointia vai yksittäisiä laserpulsseja, sekä harkittava analysoitavan näytepinnan esiablaatiota. Tehtäviin valintoihin vaikuttaa paljon analyysin tarkoitus.

4.1. Analyysin tarkoitus

Analyysin tarkoituksena voi olla joko näytteen mikrorakenteen tutkiminen tai näytteen keskimääräisen koostumuksen selvittäminen, jolloin kyseessä on bulk-analyysi. Analyyseissä näytteistä voidaan tällöin määrittää joko alkuaineiden pitoisuuksia tai haluttaessa myös isotooppisuhteita. Bulk- ja mikroanalyysien pääasialliset erot selviävät hyvin taulukosta 4.1.

Taulukko 4.1. Bulk- ja mikroanalytiikan vertailua, kun käytössä on LA-ICP-MS-laitteisto.^[21]

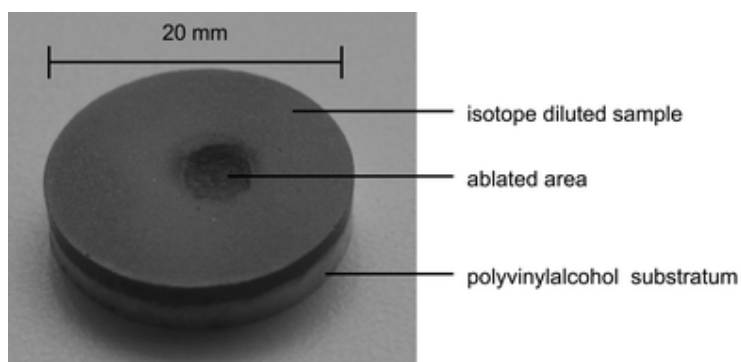
	<i>Bulk-analytiikka</i>	<i>Mikroanalytiikka</i>
Laserpulssin energia	10–100 mJ	Muutama mJ
Tyypillinen säteen halkaisija	0,1–1 mm	5–100 µm
Ablatoituvan näytteen tilavuus ^a	0,0008–0,8 mm ³	100–800 000 µm ³
Ablatoituva massa ^b	2,5 µg – 2 mg	0,25 ng – 2 µg
Tyypillinen toteamisraja	ppm–ppb–ppt	ppm–10 ppb

^aAblatoituvan näytteen tilavuutta laskettaessa kraatterin syvyys on oletettu samaksi kuin sen halkaisija.

^bAblatoituvaa massaa arvioitaessa näytteen tiheydeksi on oletettu 2,5 g/cm³.

Keskimääräistä koostumusta analysoitaessa pyritään välttämään näytteen heterogeenisyydestä johtuvia ongelmia, joten tällöin suositaan halkaisijaltaan suuria lasersäteitä. Alkuaineiden keskimääräisten pitoisuuksien määrittämiseen on käytetty säteitä, joiden halkaisija on ollut jopa 4 mm.^[12] Kuvassa 4.1 on esitetty näytetabletti, jonka pintaa tällä suurella lasersäteellä on tutkittu. Crowe *et al.*^[6] puolestaan kompensoivat laserin tuottamaa epästabiilia signaalia ja näytteen epähomogeenisuutta käyttämällä mittauksissaan halkaisijaltaan peräti 5 mm leveää lasersädettä. He tarvitsivat erikoisratkaisua analysoidessaan näytteistä lyijyn isotooppisuhteita.

Tavanomaisten laserlaitteiden säteillä ei kuitenkaan päästä yli 1 mm halkaisijoihin, sillä laitteistoilla ei kyetä tuottamaan tarpeeksi energiaa suuria säteitä varten. Suuret säteet tuotetaan siis varta vasten bulk-analyyseihin kehitetyillä kipinälasereilla. Niillä tuotettujen pulssien energia on jopa 100-kertainen verrattuna perinteisten lasereiden pulsseihin ja suuret säteet saadaan aikaiseksi kohdistamalla laser 15 mm näytepinnan taakse. Kipinälasereillakaan tuotetut säteet eivät varsinaisesti ole aivan 4-5 mm leveitä. Niissä lasersäde laitetaan todellisuudessa nopeaan ympyräliikkeeseen moottoroidulla linssillä, jolloin haluttu jättikraatteri saadaan muodostettua.^[12]



Kuva 4.1. LA-ICP-MS-menetelmällä analysoitu näyte, jossa analysoitava aines on sidottu kantaja-aineen pintaan. Käytetyn laserin säde on ollut peräti 4mm.^[12]

LA-ICP-MS-tekniikkaa käytetään paljon näytteiden mikroanalytiikkaan. Viime aikoina on tutkittu muun muassa timanttien epäpuhtauksia^[25,29], polymeerien heterogeenisyyttä mikrorakennetasolla^[68], alkuainesulkeumia keraamisissa materiaaleissa 10 μm tarkkuudella^[19], kudoksia^[55] sekä koralleja^[39]. Myös kiinteiden näytteiden sisällä olevien nestemäisten sulkeumien koostumusta on analysoitu pääalkuaineista hivenalkuaineisiin.^[19,26]

Mikroanalytiikassa käytettävien lasersäteiden halkaisijat ovat pieniä, jotta pintoja saataisiin tutkittua riittävän hyvällä tarkkuudella. Kuten taulukosta 4.1 nähdään, näytteestä irtoavan aineksen määrä on tämän vuoksi pieni ja analyyttien toteamisrajat korkeita. Mikroanalyyseissä onkin jouduttu tekemään kompromisseja, muun muassa analysoitaessa pienimpiä pitoisuuksia koralleista. Jotta hivenaineiden toteamisrajat on saatu riittävän alhaisiksi, on jouduttu käyttämään 100–145 μm leveitä lasersäteitä. Tällöin rakenteen tutkimusten paikallinen tarkkuus on tietysti laskenut.^[15,39]

4.2. Ablaatiomenetelmät

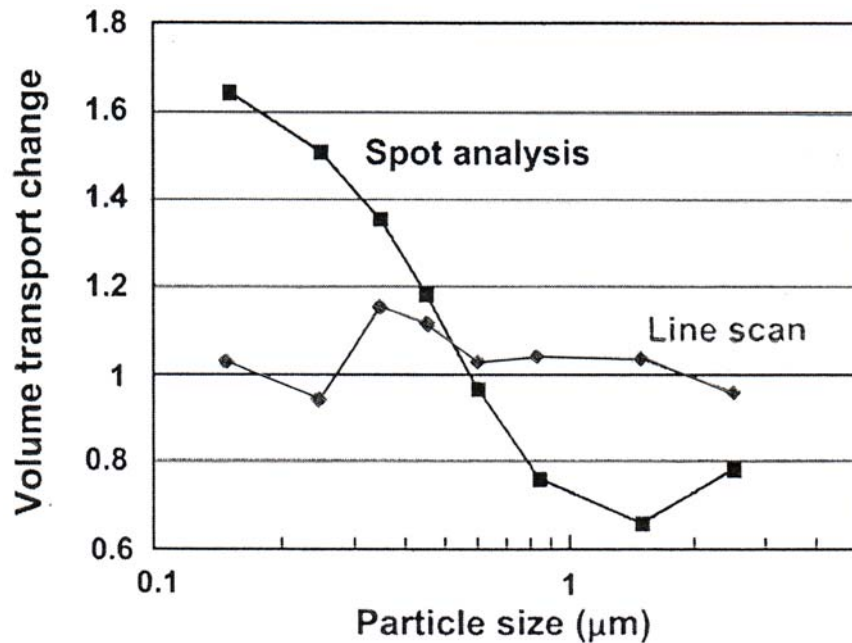
4.2.1. Pyyhkäisy ja yksittäiset pisteet

Tyypillisillä laserlaitteistoilla voidaan näytteen pintaan polttaa joko yksittäisiä kraattereita tai pyyhkäistä pinnoille viivoja ja rastereita. Yksittäisten kraattereiden tekeminen on tuottanut hyviä tuloksia esimerkiksi määrittäessä platinaryhmän metalleja malmeista valmistetuista PbO-sulatteista.^[27] Ainakin geologisista materiaaleista valmistettujen sulatteiden analyysit taas ovat onnistuneet hyvin, käytettiinpä sitten yksittäisiä pisteitä tai pyyhkäisyjä.^[69]

Rastereilla ja viivoilla saadaan usein parempia analyysituloksia kuin yksittäisillä pisteillä, kunhan pyyhkäisynopeus on tarpeeksi suuri. Pyyhkäisyä käytettäessä analysoidaan suurempi pinta-ala näytteestä, jolloin näytteen heterogeenisyyden vaikutus tuloksiin pienenee. Lisäksi yksittäisten pisteiden analysointi aiheuttaa enemmän fraktioitumista.^[25,28,58] Jos yksittäisten kraattereiden laserointi on voimakasta, esimerkiksi laseroitaessa suurella teholla ja taajuudella yhtä näytepistettä yli kaksi minuuttia, fraktioitumisen on havaittu olevan jopa monin verroin voimakkaampaa kuin pyyhkäisyä tehtäessä. Tämä johtuu pääasiassa juuri kraattereiden liiallisesta syvenemisestä.^[25,34]

Jos yksittäisiä kraattereita poltettaessa käytetään pieniä lasertaajuuksia, ei syntyvien aerosolihiukkasten koko ole merkittävästi suurempi kuin pyyhkäisyillä tuotettavien hiukkasten. Yksittäisiä pisteitä analysoidessa erikokoisten aerosolihiukkasten suhteelliset määrät kuitenkin vaihtelevat ablaation aikana paljon enemmän kuin pyyhkäisyä käytettäessä, kuten kuvasta 4.2 nähdään. Viivoja laseroitaessa erikokoisten hiukkasten määrät eivät juuri muutu analysoinnin aikana. Yksittäisiä pisteitä laseroitaessa taas pienten hiukkasten määrä syntyvässä aerosolissa lisääntyy ja suurten hiukkasten määrä laskee mittausten edistyessä.^[34]

Jos analysoidaan läpikuultavia näytteitä, kuten kvartsilasia yli 193 nm:n aallonpituuksilla, on fraktioituminen suuri ongelma, kuten luvussa 2 nähtiin. Tällöin pisteitä käytettäessä voidaan itse asiassa jopa saavuttaa selvästi paremmat tulokset kuin viivoja ja rastereita pyyhkäisemällä. Kalibrintisuorien korrelaatiokertoimet voivat nimittäin jäädä pyyhkäisyä käytettäessä vaatimattomiksi ja herkkyydet huonoiksi. Tämä johtuu siitä, että pitkät aallonpituudet tunkeutuvat syvälle näytteeseen, jolloin myös niiden energia leviää näytteessä laajalle alueelle. Vaaditaan siis pitkä laserointiaika yhtä paik-



Kuva 4.2. Erikokoisten hiukkasten jakauman muuttuminen laserablaation aikana, kun on mitattu ensimmäisten 250 ja vastaavasti toisten 250 laserpulssin tuottamien erikokoisten hiukkasten kokonaistilavuudet. Jälkimmäisten 250 pulssin tuottamat tilavuudet on sitten jaettu ensimmäisten tuottamilla tilavuuksilla. Muutos on 1, jos kyseisen hiukkaskoon määrä aerosolissa ei ole muuttunut.^[34]

kaa kohden, jotta ainesta edes irtoaisi kunnolla. Pyyhkäisyä tehtäessä ablatoituvan materiaalin määrä jääkin siten pieneksi, jos pyyhkäisy nopeus on suuri.^[4]

Käsitellään vielä sitä, millaisia mahdollisuuksia eri ablaatiotavat tarjoavat mikrorakenneanalyysien tekoon. Jos tutkitaan heterogeenisten näytteiden mikrorakennetta, on yksittäisten pisteiden analysoiminen tavallisesti parempi vaihtoehto kuin pyyhkäisy-analyysit. Pyyhkäisyanalyysiä tehtäessä spektrometri ei yleensä ehdi mitata eri analyyttien signaaleja riittävän samanaikaisesti, jolloin menetetään arvokasta tietoa näytteen koostumuksesta. Jos pyyhkäisyanalyysiä kuitenkin käytetään, tulisi laserin siirtymisnopeuden olla pieni, vain korkeintaan 20 μm/s. Lisäksi mitattavana tulisi olla mahdollisimman vähän alkuaineita/isotooppeja.^[39] Näitä rajoituksia ei tietenkään ole, jos käytössä on TOF-massaspektrometri.^[55] Viivojen pyyhkäisyä käytetään mikroanalytiikassa yleisesti, koska menetelmällä saatavia tuloksia voidaan käsitellä helposti erilaisilla kartoitusohjelmilla. Näytteestä saadaan siten laadittua tarkkoja pintakarttoja.^[19,55,62]

Yksittäisten pisteiden käyttöä mikroanalytiikassa vaikeuttaa usein laitteiston kameran epätarkkuus, koska pisteanalyysiä tehtäessä laseroitavan alueen valinta pitäisi pystyä tekemään hyvin tarkasti. Lisäksi on muistettava, että pisteanalyysissä lasersäde tunkeu-

tuu syvemmälle näytteeseen kuin pyyhkäisyanalyysissä. Tämä voi vääristää tuloksia. Tällöinhän niissä alkavat näkyä fraktioitumisen lisäksi myös näytteen koostumuksen syvyyssuuntaiset vaihtelut.^[39]

Jos tiedetään tarkasti, kuinka syvälle laserpulssi tunkeutuu näytteeseen, voidaan toki laseroida yksittäisiä pisteitä ja mallintaa analyyteille saatavat signaalit käytettyjen laserpulssien funktiona. Näin näytteille saadaan laadittua syvyysprofiili. Syvyysprofiloinnin luotettava tekeminen on kuitenkin vaikeaa. Kuten edellisessä luvussa todettiin, kraatterin syvetessä laserin kohdistus heikkenee ja alkuaineiden fraktioituminen lisääntyy.^[15,49] Silti syvyysprofilointeja on onnistuneesti tehty ainakin lasinsirpaleille.^[8] Hammaskiilleanalyysissä päädyttiin lopulta halkaisemaan näyte ja analysimaan halkaisupinta sitten tavalliseen tapaan viivoja pyyhkäisemällä.^[62]

4.2.2. Jatkuva laserointi ja yksittäiset laserpulssit

Lähes kaikissa lasermittauksissa käytetään jatkuvaa laserointia. Tällöin taajuuden avulla säädetään, montako pulssia näytteeseen osuu yhdessä sekunnissa. Jatkuvan laseroinnin aikana signaalien hajonta on paljon pienempi ja tulosten toistettavuus parempi kuin yksittäisiä laserpulsseja käytettäessä.^[58]

Yksittäisen laserpulssin käyttö soveltuisi teoriassa hyvin näytteissä olevien sulkeumien ja näytteiden syvyysprofiilien tekemiseen. Valitettavasti ablatoituvan aineen määrä on kuitenkin tällöin hyvin pieni, joten menetelmällä saavutettavat herkkyudet ovat huonoja ja siten toteamisrajat korkeita. Saatavien tulosten luotettavuus on myös erittäin heikko ja fraktioituminen aiheuttaa pahoja ongelmia. Lisäksi yksittäisillä pulsseilla saatavat signaalit ovat lyhyitä, joten tutkittavien isotooppien määrä ei saa olla suuri, jos käytössä on kvadrupolimassaspektrometri. TOF-MS-laitteiston etuna on mahdollisuus määrittää kaikki isotoopit samanaikaisesti, jolloin analyyttien määrä ei ole rajoitettu. TOF-MS:a käytettäessä saatavat herkkyudet voivat kuitenkin olla vielä huonompia kuin kvadrupolilaitteilla.^[70]

Yksittäiset laserpulssit ovat siis ongelmallisia LA-ICP-MS-analytiikan kannalta ongelmallisia, joten niitä hyödynnettäessä on näytekohtaisesti etsittävä paras analyysiratkaisu. Joskus ratkaisua ei ole löydetty, vaan tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat olleet jopa 60 %.^[32] Myös syvyysprofiileita tehtäessä yksittäisten pulssien käyttö on osoittautunut liian hitaaksi ja häiriöalttiiksi.^[15] Joskus yksittäiset pulssit ovat kuitenkin osoittautuneet käyttökelpoisiksi, sillä ainakin 1–4 erillistä pulssia käyttäen on saavutettu luotettavia mittaustuloksia.^[63] Liu *et al.*^[15] puolestaan päätyivät mielenkiin-

toiseen tulokseen mitatessaan Pb/U-suhdetta NIST 610-lasistandardista yksittäisten pulssien avulla. He huomasivat, että analyysitulokset ovat kaikkein luotettavimpia, kun ne lasketaan ensimmäisellä ja toisella laserpulssilla saatujen yksittäisten mittaustulosten keskiarvona.

4.3. Analysoitavien alueiden valinta näytteen pinnalta

Näytteeseen kohdistettu lasersäde irrottaa vain pienen määrän ainetta. Jotta LA-ICP-MS-menetelmällä saatavat tulokset siten edustaisivat koko analysoitavaa materiaalia, pitää mittauksia tehdä näytteen pinnalta useasta eri kohdasta. Mitä heterogeenisempaa näyte on ja mitä suurempaa tarkkuutta analyysiltä vaaditaan, sitä useammasta kohdasta pitää myös näytettä tutkia.^[16] Toisinaan joudutaankin myöntämään, ettei joidenkin alkuaineiden mittaaminen näytteistä edes onnistu ainakaan perinteisiä lasersäteitä käyttäen. Alkuaineet ovat tällöin liian heterogeenisesti jakautuneina ja luotettavien mittausten tekeminen vaatisi siten kohtuuttomia analyysiaikoja.^[22]

Jotta analyysiajat eivät kasvaisi liian pitkiksi, viivoja ja rastereita käytettäessä ei tulisikaan valita analysoitavaksi liian suuria pinta-aloja. Pisteittäisiä analyysijä tehtäessä tulisi vastaavasti välttää liian suuria kraatterimääriä.^[58] Hoffmann *et al.*^[16] totesivat, että pisteittäisiä analyysijä käytettäessä tarvittavien kraattereiden määrä voi nousta pahimmillaan jopa satoihin, jos näyte on kovin heterogeeninen. He totesivat perinteisille LA-ICP-MS-laitteistoille liian haastaviksi materiaaleiksi muun muassa kaupallisen sedimenttireferenssin BCR 320 sekä maaperänäytteet, jotka oli jauhettu ja puristettu tableteiksi. Havainnollisuuden vuoksi voidaan mainita, että näytteestä analysoidaan tavallisesti 3-5 eri pistettä tai viivaa.^[8,27,52,66] Jopa 30 toiston kokeita on tehty^[18] ja joskus taas on tyydytty analysoimaan vain ainoastaan yksi kraatteri^[55].

Laseroitavat paikat tulisi valita näytteen pinnalta satunnaisesti^[29] ja niiden tulisi olla riittävän etäällä toisistaan, sillä kraatteria tehtäessä myös ympäröivän näytteen koostumus voi muuttua. Lisäksi kraatterin ympärille kondensoituu ablaation aikana aina jonkin veran materiaalia.^[6] Toisinaan analysoitavien kohtien väliin on jätetty vähintään 150 μm ^[6] ja toisinaan taas on ollut tapana asettaa etäisyys vähintään kaksinkertaiseksi lasersäteen halkaisijaan verrattuna^[20]. Käytettäessä pieniä, halkaisijaltaan 10 μm leveitä lasersäteitä, on viivojen väliksi jätetty tosin vain 10 μm , koska tällöin näyte ei vioitu yhtä paljon kuin suurempia lasersäteitä käytettäessä.^[62]

Näytteen kokonaiskoostumusta määritettäessä mittauspaikat valitaan perinteisesti silmämääräisesti siten, että analysoitaisiin mahdollisimman tasalaatuista materiaalia. Tällöin siis vältetään näkyvät halkeamat ja sulkeumat.^[6] Mikroanalyysiä tehtäessä juuri näytteessä näkyviä poikkeamia pyritään kuitenkin analysoimaan.^[8]

4.4. Esiablaatio

Esiablaatiossa näytteen pinnalta tutkittavaksi valittuja paikkoja laseroidaan etukäteen ennen varsinaista analyysiä. Esiablaatio vähentää signaalien hajontaa, koska se poistaa tehokkaasti näytteiden käsittelystä ja valmistuksesta aiheutunutta pintakontaminaatiota.^[12,39] Esiablaatiota käytetään varsinkin silloin, kun näytteen pinnalle aiotaan pyyhkäistä viivoja tai rastereita. Sitä on kuitenkin käytetty myös yksittäisiä pisteitä laseroitaessa.^[22] Yleensä esiablaatiossa käsitellään juuri se alue, jota aiotaan myös analysoida. Joskus esiablaatioon on kuitenkin valittu suurempi lasersäde kuin varsinaiseen analyysiin. Tällä on pyritty siihen, että kraatterien syvyyden ja halkaisijan suhde ei kasvaisi esiablaation vuoksi.^[25]

Jos analysoitavalle alueelle on tehty esiablaatio, saadaan analyyteille tavallisesti suuremmat herkkyydet kuin ilman esiablaatiota. Tähän on ilmeisesti syynä se, että esiablaation aikana näytteen pinnan rakenne muuttuu; laserin vaikutuksesta pinta ensin sulaa ja sen jälkeen jäähtyy.^[15] Tästä johtuen esiablaatiota ei aina voida käyttää, koska helposti haihtuvia alkuaineita voi karata sen aikana. Esimerkiksi kadmium- ja lyijyhäviöistä on raportoitu.^[28,67]

Vaihtoehtona esiablaatiolle on näytepintojen fysikaalinen ja kemiallinen puhdistaminen ennen analysointia, mutta se vie yleensä liian paljon aikaa ja voi myös vahingoittaa näytettä. Tyypillisessä puhdistusprosessissa näytteiden pintaa hiotaan ensin hiekkapaperilla, pestään sitten ultrapuhtaalla vedellä, puhdistetaan 30 min hapolla ultraäänihauteessa, huuhdellaan vielä kerran vedellä ja annetaan lopuksi kuivua yön yli.^[8,25] Toisinaan näytteiden pintaa on myös kiillotettu suihkuttamalla niitä voimakkaasti sopivalla ultrapuhtaalla jauheella. Esimerkiksi piikarbidi- ja alumiinijauheita on käytetty.^[6]

Epätasaisia näytteitä analysoidessa signaali vaihtelee suuresti, joten ne tulisi tasoittaa ennen LA-ICP-MS-analysointia. Tähän pinnan hiominen on oikeastaan ainoa ratkaisu, sillä esiablaatiossa pinnan epätasaisuudet eivät juuri tasoitu.^[28]

LUKU 5. MITTAUSTULOSTEN KERÄÄMINEN JA ANALYSOINTI

Luvussa 3 esitettyjen laitteistosäätöjen, kuten plasmaan syötettävän tehon ja lasersäteen halkaisijan, optimointi ei vielä riitä. Ennen laitteiston kalibrointia ja varsinaisten mittausten suorittamista, pitää myös mittaustulosten keräämiseen liittyvät laiteasetukset asettaa sopiviksi. Valita täytyy spektrometrin siirtymäaika mitattavan piikin vaihtuessa, viipymäaika ja mittauskanavien lukumäärä piikissä, tutkittavien alkuaineiden/isotooppien lukumäärä, pyyhkäisy aika, sekä pyyhkäisyjen ja toistomittausten lukumäärä. Jos asetukset eivät ole kohdallaan, laitteiston antamat mittaustulokset eivät välttämättä edusta analysoitavaa näytettä ja samalla voidaan myös menettää arvokasta tietoa näytteen hienorakenteesta. Tässä luvussa tarkastellaan pääasiassa juuri mittaustietojen keräämiseen liittyviä asioita. Lisäksi luvun lopussa käsitellään hyvin lyhyesti LA-ICP-MS-laitteistolla saatavien mittaustulosten käsittelyyn liittyviä erityispiirteitä.

5.1. Signaalin rakenteen ja voimakkuuden tarkastelu

LA-ICP-MS-laitteisto tuottaa huomattavasti monimutkaisemman, ajan suhteen vaihtelevamman signaalin, kuin liuosten sumutukseen perustuva ICP-MS. Signaalin käyttäytymistä ajan funktiona tulisi siksi aina tarkkailla ennen analyysin aloittamista. Tällöin saadaan käsitys signaalin stabiilisuudesta ja analysoitavan näytteen homogeenisuudesta. Samalla voidaan optimoida luvussa 3 tarkasteluja laitteistoparametreja. Tällöin nähdään myös se, kuinka suuri viive laserin käynnistämisen ja tietojen keruun aloittamisen välille tulee asettaa. Laserin näytteestä irrottamalla aerosolilla menee nimittäin aina jonkin aikaa siirtymiseen laserkammiosta ICP-MS-yksikköön ja myös saatavan signaalin stabiloitumiseen kuluu aikaa.^[23]

Jos laseroidaan yksittäisiä kraattereita eikä pinnan esilaserointia ole tehty, viive toimii myös mahdollisen pintakontaminaation poistajana.^[39] Yksittäisiä kraattereita analysoitaessa näytteestä irtoavan materiaalin määrä pulssia kohti on lisäksi kaikkein suurin heti laseroinnin alussa, joten signaalin alkuosa kannattaa jättää huomiotta.^[29] Mainittakoon myös, että suuria, määritystä haittaavia hiukkasia syntyy juuri ensimmäisen

mäisten 20 s aikana laserin käynnistämisestä.^[47] Tämä näkyi hyvin aiemmin esitetyssä kuvassa 1.4. Tavallisesti mittaustietojen keruu aloitetaan 10–20 s^[25,31] kuluttua laserin käynnistämisestä. Tarvittaessa on tosin jouduttu käyttämään 30 s^[29] ja jopa 50 s^[68] viiveitä.

Kun tarkastellaan signaalien voimakkuuksia, jotka saadaan analyysipitoisuuksiltaan väkevimmistä määritettävästä näytteestä saatavien, voidaan tehdä päätelmiä laitteiston detektorista. ICP-MS-laitteistoa käytettäessä detektori voi kyllästyä, eli sen kapasiteetti voi ylittyä, jos signaalit ovat liian suuria.^[28] Tällöin on mitattava analysoitavien alkuaineiden harvinaisempia isotooppeja tai vaihtoehtoisesti heikennettävä laserointi-olosuhteita.^[32] Jos käytettävällä detektorilla on mahdollista yhtä aikaa sekä pulssien digitaalinen laskenta että suurempien signaalien analoginen mittaaminen, pystytään laitteistolla mittaamaan yleensä myös voimakkaita signaaleja. Tällöin näytteestä onkin yleensä mahdollista määrittää samanaikaisesti niin pääalkuaineita kuin hiven-alkuaineita, ja digitaalisen ja analogisen mittaustavan yhtäaikainen käyttö on suositeltavaa.^[26,40,71] Detektorien lineaarisuusalue on ICP-MS-laitteistoissa ainakin kuusi kertaluokkaa^[10,29,40], joten suurien ja pienien pitoisuuksien samanaikainen määrittäminen ei ole sinänsä ongelma.

Laseroinnin lopettamisen jälkeen signaalien voimakkuus heikkenee nopeasti. Laitteiston puhdistumiseen tarvittavasta ajasta saadaan siten jonkinlainen ennakkokäsitys tarkkailemalla sitä, kuinka pian signaalit laskevat taustan tasolle. Aiemmin analysoiduista näytteistä johtuvia muistiefektejä ei LA-ICP-MS-laitteistoissa onneksi juuri ilmene, koska aerosolinkuljetustehokkuus laserkammiosta ICP:hen on huono^[58,66]. Pieniä muistiefektejä on toki havaittu muun muassa kadmiumia määritettäessä, mutta tällöinkin parin minuutin tauko näytteiden välillä riitti jo hyvin laitteiston puhdistumiseen.^[28]

Mainittakoon vielä, että laitteiston puhtaalle kantajakaasulle antamaa signaalia tulisi myös tarkkailla, vieläpä säännöllisesti koko analyysin ajan. Jos tässä instrumentaalisessa taustasignaali tapahtuu muutoksia, pitää se vähentää näytteille mitatuista signaaleista, sillä taustan muuttuminen aiheuttaa tuloksiin epätarkkuutta. Taustaa mitattaessa laser tulisi kytkeä päälle ainakin vanhempia laitteistoja käytettäessä, koska laserin on todettu häiritsevän massaspektrometrin detektoreja.^[23]

5.2. Tietojenkeruuasetusten valinta

Varsinaista mittaustietojen keruuta ohjataan massaspektrometrissä useilla laitteistosäädöillä, joista käytetään nimitystä ”acquisition”-parametrit. Ne eivät ole toisistaan riippumattomia ja eri valmistajien laitteissa käyttäjät pääsevät vaikuttamaan eri asetuksiin.^[21] Sopivista asetuksista onkin hyvin vaikea saada selkeää kuvaa, kun valmistajat käyttävät niille eri nimityksiä.

5.2.1. Siirtymäaika ja siirtymistapa

Siirtymistavaksi massaspekttrin mittauskohdasta toiseen voidaan yleensä valita joko nopea siirtyminen hyppimällä piikistä toiseen tai vaihtoehtoisesti koko spektrin pyyhkäiseminen. Laserablaatiosignaali vaihtelee nopeasti ajan funktiona, joten mittaukset tulisi siksi suorittaa aina hyppimällä nopeasti piikistä toiseen. Tällöin valitut isotoopit tulevat mitatuksi aina mahdollisimman samanaikaisesti.^[23]

Kvadrupolin siirtymäaika on puolestaan se aika, joka laitteella kuluu siirtymiseen piikistä toiseen. Yleensä käyttäjät eivät voi vaikuttaa tähän aikaan, vaan sillä on laitteistokohtainen arvo, joka riippuu tavallisesti jonkin verran siirtymän suuruudesta.^[23] Vanhemmissa laitteissa siirtymiseen kuluu keskimäärin jopa 3 ms^[71] mutta uudemmissa laitteissa tyypillisesti vain 0,8 ms^[6]. Mitä vähemmän aikaa kvadrupolilla menee siirtymisiin, sitä tehokkaampaa on nopeasti vaihtelevan signaalin mittaaminen.^[23]

5.2.2. Viipymäaika piikissä

Viipymäajaksi kutsutaan sitä aikaa, jonka kvadrupoli viipyy mittaamassa kunkin isotoopin signaalia. Periaatteessa olisi hyvä, jos viipymäaika kussakin isotoopissa olisi mahdollisimman lyhyt. Tällöin isotoopit tulisivat mitatuksi mahdollisimman samanaikaisesti. Lyhyiden viipymäaikojen käyttö tarkoittaa kuitenkin sitä, että suurin osa mittaukseen käytettävästä ajasta menee siirtymiseen isotoopista toiseen. Siis signaalin-keräystehokkuus on erittäin huono. Käytännössä on tehtävä kompromissi ja valittava viipymäaika vähintään kuusinkertaiseksi kvadrupolin siirtymäaikaan verrattuna, vaikka eri isotooppien välinen mittausaika tällöin tietysti kasvaa. Jos esimerkiksi siirtymäaika on 1,5 ms, niin viipymäajaksi asetetaan noin 10 ms. Silloin vain 15 % mittausajasta hukataan siirtymisiin ja 85 % ajasta todella kerätään signaalia.^[23]

Liukuksia käytettäessä viipymäajat voivat olla pitkiäkin, mutta laseria käytettäessä 10–50 ms on suositeltava aika. Tällöin laitteisto ehtii mitata valittuja isotooppeja riittävän kauan jäämättä kuitenkaan pahasti jälkeen signaalin nopeista muutoksista.

Toisaalta pidempien viipymäaikojen ei ole edes todettu merkittävästi parantavan signaalinkeräystehokkuutta. Jos pidempiä viipymäaikoja halutaan kuitenkin käyttää, tulisi ottaa huomioon saatavan verkkovirran taajuus, jonka on huomattu häiritsevän mittauksia. 50 Hz taajuusalueilla (esimerkiksi Suomessa) sopivia viipymäaikoja ovat 10 ms, 20 ms ja 40 ms. 60 Hz alueella vastaavat arvot olisivat 8,3 ms, 16,6 ms ja 50 ms.^[23] Tutkimuksissa käytettyjä viipymäaikoja ovat yleensä olleet 10 ms^[1,40,71], 8,3ms^[8] ja 50 ms^[19,28]. Suurta, 200 ms viipymääkin on kuitenkin kokeiltu onnistuneesti.^[32] Mainittakoon vielä, että useimmissa laitteistoissa eri isotoopeille voidaan tarvittaessa käyttää eripituisia viipymäaikoja.^[23]

5.2.3. Mittauskanavien määrä yhtä piikkiä kohti

ICP-MS-laitteistoa käytettäessä voidaan valita, halutaanko kukin massaspektrin piikki mitata vain yhdellä kanavalla eli keskeltä piikkiä vai halutaanko mittaukseen käyttää kolmea tai jopa useampaa mittauskanavaa. Laserablaatiota käytettäessä mittauksiin on tavallisesti valittu yksi mittauskanava analysoitavaa piikkiä kohden.^[32,71] Määritettäessä harvinaisia maametalreja geologisista näytteistä on luotettavia mittauksia saatu kuitenkin myös käyttäen kolmea kanavaa.^[61]

Lasernäytteensyöttöä käytettäessä tulisi mittaus suorittaa vain piikin keskeltä eli yhdellä kanavalla. Tähän on monta syytä. Mittauksen herkkyys on tällöin suurimmillaan, koska signaali on piikin keskellä kaikkein voimakkain. Useampaa kanavaa käytettäessä saatu signaali on piikin eri kohtien keskiarvo, mikä huonontaa toteamisrajoja ja tulosten toistettavuutta. On myös huomattu, että useampaa mittauskanavaa käytettäessä laitteen ryömintä aiheuttaa tuloksiin suuremman virheen kuin vain yhtä kanavaa käytettäessä. Erityisesti laitteiston massakalibroinnissa tapahtuvien muutoksien on havaittu aiheuttavan virheitä analyysituloksiin, jos käytössä on ollut piikkiä kohden useita mittauskohtia. Useampaa mittauskanavaa käytettäessä myös mitattavan massa-piikin vieressä olevat naapuripiikit häiritsevät mittauksia. Tärkein syy yhden mittauskanavan valintaan LA-ICP-MS-menetelmää käytettäessä on kuitenkin jälleen se, että tällöin kaikki määritettävät isotoopit tulevat mitatuksi mahdollisimman nopeasti.^[21,23]

5.2.4. Yhteen mittaukseen kuluva aika

Jos kaikkien mitattavien alkuaineiden viipymäajat asetetaan samansuuruisiksi ja kunkin alkuaineen signaali mitataan vain yhdellä kanavalla, voidaan yhteen mittaukseen kuluva aika t_{mittaus} laskea kaavasta

$$t_{\text{mittaus}} = n_{\text{pyyhkäisy}} \times n_{\text{isotooppi}} (t_{\text{viipymä}} + t_{\text{siirtymä}}). \quad (5.1)$$

Kaavassa $n_{\text{isotooppi}}$ on mitattavien isotooppien lukumäärä, $t_{\text{viipymä}}$ on viipymäaika isotoopin kohdalla, $t_{\text{siirtymä}}$ on kvadrupolin siirtymäaika ja $n_{\text{pyyhkäisy}}$ on pyyhkäisyjen lukumäärä. Pyyhkäisyjen lukumäärä ilmoittaa, kuinka monta kertaa mitattavat piikit käydään yhden mittauksen aikana läpi. Ilman pyyhkäisyjen lukumäärää kyseinen kaava kertoisi siten yhden pyyhkäisyn vaatiman ajan. Jos mitattavien analyyttien määrää lisätään, pitenee myös mittauksiin kuluva aika.^[23]

Tavallisesti pyyhkäisyjen lukumäärä valitaan melko suureksi ja viipymäajat lyhyiksi. Näin spektrometri pystyy rekisteröimään signaalin nopeita muutoksia, mutta käyttäjän sijaan saa nähtäville usean pyyhkäisyn keskiarvona lasketun tasoitetun mittaus-tuloksen. Toistomittauksia käyttäjä tekee sitten tarpeelliseksi katsomansa määrän. Jos taas yhtä mittausta kohti tehdään vain yksi pyyhkäisy, saadaan signaalin hienorakenne paremmin näkyviin mittaustuloksissa.^[23] Tällöin toistomittauksia joudutaan kuitenkin tekemään erittäin paljon ja mittaustiedoston koko tietokoneella voi kasvaa suhteettoman suureksi.^[21]

Havainnollisuuden vuoksi mainittakoon, että esimerkiksi yksittäisiä kraattereita analysoitaessa kutakin kraatteria laseroidaan tyypillisesti 15–120 s^[27,32]. Tähän aikaan sisältyy laserin käynnistämisen ja tietojen keruun aloittamisen välinen viive sekä tarpeellinen määrä toistomittauksia, esimerkiksi 10 kappaletta.^[28]

5.3. Mittaustulosten analysointi

Pääpiirteissään mittaustulosten analysointi tapahtuu LA-ICP-MS-laitteistolla saaduille tuloksille samaan tapaan kuin kaikilla muillakin analyttisen kemian menetel-millä tuotetuille tuloksille. Siispä tämän kirjallisuustutkielman puitteissa varsinaiseen tulosten käsittelyyn ei sen enempää puututa. Tyypilliseen tapaan LA-ICP-MS tutkimuksissa on laskettu varsinaisten analyysitulosten eli analyyttien pitoisuuksien ja isotooppisuhteiden lisäksi muun muassa tuloksiin liittyvää keskihajontaa, suhteellista keskihajontaa sekä toteamisrajoja. LA-ICP-MS-laitteistolla saatavan signaalin epäta-saisuus aiheuttaa kuitenkin muutamia mainitsemisen arvoisia erikoispiirteitä myös mittaustulosten analysointiin.

Mitä heterogeenisempaa analysoitava näyte on, sitä vaihtelevampaa on mittauksissa saatava signaali. Varsinkin, jos näytteessä on muusta aineksesta poikkeavia sulkeumia ja alkuainekasaumia, voi mittaustuloksissa esiintyä selvästi keskimääräisestä poikkeavia arvoja. Yleisesti analysointiin käytetään silti edelleen keskiarvoja^[28] ja jos joukossa näkyy yksittäisiä poikkeavia mittaustuloksia, ne poistetaan^[23]. Vaikka keskiarvon laskeminen onkin perusteltua, on LA-ICP-MS-tekniikassa alettu käyttää yhä useammin mediaania keskiarvon sijasta.^[27,29] Tällöin poikkeavien mittaustulosten vaikutus lopullisiin analyysituloksiin pienenee selvästi.^[72]

Toinen erikoispiirre liittyy toteamisrajojen määrittämiseen. Myös LA-ICP-MS-mentelmää käytettäessä toteamisrajana pidetään yleisesti arvoa 3σ . Tässä σ on analyyttille mitatun pitoisuuden keskihajonta blank- eli nollanäytteessä. Nollanäyte muistuttaa analysoitavia näytteitä mutta siinä ei ole lainkaan määritettävää alkuainetta.^[60] Laser-ablaatiota käytettäessä kiinteää nollanäytettä ei kuitenkaan ole usein saatavilla, joten sen asemesta joudutaan turvautumaan pelkän kantajakaasun eli käytännössä taustan analysointiin.^[28,66]

Toteamisrajojen määrittästä vaikeuttaa LA-ICP-MS-tekniikassa myös se, että näytteet ja käytettävät kalibrointistandardit ovat usein hyvin erilaisia koostumukseltaan. Tällöin laserin näytteistä ja standardeista irrottaman aineksen määrä voi vaihdella suuresti, joten myös analyyteille saavutettavat todelliset herkkyys riippuvat paljon laseroitavana olevasta kappaleesta. Herkkyys muuttuessa muuttuvat myös analyyttien todelliset toteamisrajat: mitä vähemmän ainesta näytteestä ablatoituu, sitä huonompi on analyyttien todellinen herkkyys ja sitä korkeampia ovat todelliset toteamisrajat. LA-ICP-MS-laitteistoa käytettäessä mitattavien pitoisuuksien tulisi siten olla selvästi toteamisrajoja suurempia.^[21]

LUKU 6. LA-ICP-MS-LAITTEISTON KALIBROINTI

6.1. Kalibroinnin periaate

Tämän tutkielman kirjallisuusosa päätetään tarkastelemalla vielä LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointia. Kun LA-ICP-MS-menetelmää alettiin kehittää, juuri kalibrointivaikkeitä pidettiin sen suurimpana ongelmana. Kvantitatiivisen, luotettavan kalibroinnin edellytyksenä on, että määritettävistä näytteistä mitattuja signaaleja pitää pystyä vertaamaan koostumukseltaan tunnetuista standardimateriaaleista mitattuihin signaaleihin. Liuossumutusta käytettäessä kalibrointi ei sinänsä ole ollut suuri ongelma. Kalibrointiliuokset, joista löytyy halutut määrät kaikkia määritettäviä alkuaineita, voidaan valmistaa nopeasti. Kun analysoidaan suoraan kiinteitä näytteitä, ei sopivia kalibrointistandardeja useinkaan ole saatavilla.^[21]

LA-ICP-MS menetelmässä käytettäville kalibrointistandardeille on esitetty tiukat vaatimukset, jotta niiden avulla voitaisiin saavuttaa luotettavia tuloksia. Ensiksikin kalibrointistandardien tulee vastata matriisiltaan analysoitavia näytteitä niin kemiallisesti kuin fysikaalisesti. Toiseksi niissä täytyy olla tarkasti tiedossa olevat pitoisuudet kaikkia analysoitavia alkuaineita. Lisäksi standardien tulee olla homogeenisiä. Erityisesti mikroanalyysiä tehtäessä kalibrointistandardeilta vaaditaan paljon, sillä tällöin niiden täytyy olla homogeenisiä jopa muutamien mikrometrien kokoluokassa.^[65]

Koska ideaalisia kalibrointistandardeja ei ole useinkaan saatavilla, on LA-ICP-MS-analyysijä varten kehitetty useita vaihtoehtoisia kalibrointimenetelmiä. Perinteisesti menetelmät jaetaan kalibrointiin kiinteiden standardien avulla sekä kalibrointiin standardiliuosten avulla. Lisäksi käytetään jonkin verran isotooppilaimennokseen perustuvaa kalibrointia.^[12] Menetelmien yksityiskohtiin palataan tarkemmin myöhemmin tässä luvussa.

Ongelmistaan huolimatta kalibrointi tehdään LA-ICP-MS-menetelmää käytettäessä pohjimmiltaan samalla tavalla kuin muissakin yleisissä analyysimenetelmissä. Ennen näytteiden tutkimista mitataan yksi tai useampi kalibrointistandardi. Standardeista mitataan signaalit kaikille tutkittaville isotoopeille ja saatujen signaalien avulla laaditaan analyyttikohtaiset kalibrointikuvaajat. Kuvaajista selviää kunkin analyytin

herkkyys eli se, miten laitteistolla saadun signaalin intensiteetti riippuu pitoisuudesta. Eri isotooppien herkkyys voi muuttua mittausten aikana, eli laite voi niin sanotusti ryömiä. Tämän vuoksi kalibrointi tulisi varsinkin pitkien mittaussarjojen aikana tarkistaa säännöllisin väliajoin kontrollinäytteillä ja kalibrointia voidaan myös päivittää esimerkiksi kahdeksan näytteen välein.^[8,23,29]

Kalibrintistandardien puutteesta johtuen LA-ICP-MS-menetelmää käytettäessä joudutaan yleensä tyytymään vain yhteen standardiin, mutta esimerkiksi seitsemällä standardilla tehtyjä tutkimuksiakin on tehty.^[27] Periaatteessa analyysituloksia voidaan pitää korkeintaan suuntaa-antavina eli semikvantitatiivisina, jos kalibrointi on tehty ainoastaan yhdellä standardilla.^[73] Myös yhdellä standardilla tehty kalibrointi voi silti olla luotettava. Standardin tulee tällöin olla koostumukseltaan erittäin homogeeninen ja siitä tulee tehdä useita rinnakkaismäärityksiä. Lisäksi kalibroinnin luotettavuus pitää tällöin tarkistaa jollakin referenssimateriaalilla.^[8,55]

Ennen kuin paneudutaan tarkemmin ulkoisiin standardeihin perustuvien kalibrointi-menetelmien ominaispiirteisiin, käsitellään sisäistä standardointia. LA-ICP-MS-menetelmällä saadaan harvoin luotettavia tuloksia, jollei sisäistä standardointia käytetä ainakin jossakin muodossa.^[10]

6.2. Sisäinen standardointi

Jokainen laserpulssi ei välttämättä irrota yhtä paljon ainetta, vaikka laseroitaisiin koko ajan samaa homogeenista näytettä. Myös näytteestä irtoavien hiukkasten koko voi vaihdella pulssista toiseen, jolloin aineksen kulkeutumistehokkuus laserkammiosta ICP:hen vaihtelee.^[5,9,55] Irtoavan aineksen määrässä tapahtuvaan vaihteluun ovat tällöin syynä lähinnä laserin tehossa tapahtuvat pienet muutokset sekä näytteen pinnan epätasaisuus, jonka vuoksi laserin polttopisteen etäisyys näytteestä vaihtelee analyysin aikana.^[16]

Käytännössä näytteet ja kalibrintistandardit ovat harvoin samanlaisia, eivätkä ne myöskään ole täysin homogeenisia. Tällöin laserin kyky ablatoida materiaalia eli ablaatiotehokkuus vaihtelee vielä suuresti sekä eri näytteiden että saman näytteen eri paikkojen välillä.^[16,19] Pahimmillaan laserpulssin irrottaman aineksen määrässä voi olla eri näytteiden välillä jopa satojen prosenttien eroja.^[55] Myös alkuaineiden fraktioi-tuminen voi tapahtua eritavalla eri näytteitä tutkittaessa.^[11]

Mitatut isotooppi-intensiteetit on siis jollakin tavalla suhteutettava kulloinkin höyrystyneen aineen määrään, jotta saadut tulokset olisivat luotettavia.^[5,9] Intensiteeteistä pitäisi saada myös korjattua pois fraktioitumisen, sekä laitteiston suorituskyvyssä analyysin aikana tapahtuneiden muutosten vaikutus.^[23] Varsinkin, jos näytteestä tehdään bulk- eli kokonaisanalyysiä, pääsee ICP:hen laseroinnin aikana paljon näyteainesta. Tällöin mitattavia isotooppeja voivat häiritä myös pääalkuaineista johtuvat matriisiefektit.^[7]

Kyseisiä, analyysejä häiritseviä ongelmia ei oikeastaan voida mitenkään poistaa. Sen sijaan niiden vaikutusta analyysituloksiin voidaan merkittävästi vähentää, kun käytetään ulkoisten kalibrointistandardien lisäksi sisäistä standardointia. Seuraavassa esitellään eri keinoja sisäiseen standardointiin.

6.2.1. Sisäisen standardoinnin toteutus

Yleensä sisäisenä standardina käytetään jotakin alkuainetta, jonka pitoisuus sekä näytteissä että kalibrointistandardeissa on tiedossa. Tällöin periaatteessa oletetaan, että sisäisen standardin signaalissa tapahtuvat suhteelliset muutokset tapahtuvat analyysin aikana samalla tavalla myös määritettävien analyyttien signaaleissa.^[31]

Jos analyysi tehdään jauhetuista näytteistä tai sulatteista, sisäinen standardi voidaan lisätä näytteisiin ja standardeihin kätevästi näytteenkäsittelyn aikana. Tällöin käytetään sisäisenä standardina jotain sellaista alkuainetta, jota näytteissä ei ole ainakaan merkittäviä pitoisuuksia. Sisäisinä standardeina käytettyjä alkuaineita ovat muun muassa Rh^[61], Co^[81], Ba^[71], Na^[71] ja Yb^[20]. Sen sijaan liuosnäytteitä tutkittaessa sisäisenä standardina paljon käytetty indium ei ole kiinteiden näytteiden analytiikassa aina kelvannut sisäiseksi standardiksi. Jos indiumia lisätään näytteisiin, tapahtuu ablaatio usein epävakaaasti. Ilmeisesti tämä johtuu siitä, että indium on hankala saada leviämään kiinteisiin näytteisiin tarpeeksi homogeenisesti.^[60]

Sulatteita analysoitaessa sisäisenä standardina käytetään toisinaan myös sulatereagenssin sisältämiä alkuaineita. Günther *et al.*^[66] valitsivat sisäiseksi standardiksi litiumin analysoidessaan geologisista materiaaleista valmistettuja Li₂B₄O₇-sulatteita. Tällöin litiumin määrä täytyi tosin mitata jokaisesta analysoitavasta näytteestä erikseen riippumattomalla menetelmällä, mikä vähensi standardointitavan tehokkuutta. Litiumin pitoisuus valmiissa sulatteissa ei selvinnyt punnitun sulatereagenssin määrästä, koska litiumia haihtui jonkin verran uunissa sulatusprosessin aikana. Günther analysoi tutkimuksessaan myös käsittelemättömiä näytteitä käyttämällä kalibrointiin sulate-

standardeja. Myös tällöin litium toimi hyvin sisäisenä standardina, vaikka näytteissä sen pitoisuus oli vain 500 µg/g ja kalibroitistandardeissa peräti 68 000 µg/g. Sisäistä standardia ei siis välttämättä tarvitse olla näytteissä ja kalibroitistandardeissa yhtä paljon; riittää, että pitoisuudet tiedetään tarkasti.

Jos analysoidaan murskaamattomia näytteitä, ei sisäistä standardia voida lisätä näytteisiin. Tällöin standardina pyritään käyttämään jotain näytteissä jo luontaisesti olevaa alkuainetta, jonka pitoisuus on tiedossa ja jonka määrä pysyy vakiona. Jos sisäisen standardin pitoisuutta ei saada selville suoraan näytteen stoikiometrisesta kaavasta, pitää se silloin määrittää jollain riippumattomalla menetelmällä. Tähän on käytetty esimerkiksi röntgenfluoresenssia (XRF).^[66]

Yleensä ongelmana on kuitenkin se, että saatavana ei ole yhtään luontaista sisäistä standardia, vaan varsinkin kaikkien hivenalkuaineiden pitoisuudet vaihtelevat murskaamattomissa näytteissä liian paljon. Toisinaan materiaalien pääalkuaineiden eli matriisi-alkuaineiden pitoisuudet pysyvät likimain muuttumattomina, joten niitä voidaan hyödyntää standardoinnissa.^[8] Käytettyjä pääalkuaineiden isotooppeja ovat muun muassa ²⁹Si^[8], ⁴³Ca^[60], ²⁵Mg^[25] ja ²⁷Al^[25] sekä varsinkin orgaanisten yhdisteiden analytiikassa ¹³C^[54-55]. Matriisi-alkuaineiden molekyyli-ioneja ei sen sijaan ole juurikaan käytetty sisäisenä standardina LA-ICP-MS-tekniikassa. Jäänäytteitä laseroitaessa on kuitenkin huomattu, että ¹⁷OH sopii tarkoitukseen mainiosti.^[56]

Jos sisäiseen standardointiin käytetään suoraan materiaalin pääalkuaineita, tulisi valita isotooppi, jonka suhteellinen runsaus on alle 0,1 % kyseisestä alkuaineesta. Monilla laitteistoilla signaalit tulevat muutoin niin suuriksi, ettei mittaaminen enää onnistu. Jos joudutaan mittaamaan yleisempää isotooppia, joudutaan heikentämään laserointiolosuhteita. Tämä on huono vaihtoehto, sillä olosuhteiden heikentäminen nostaa määritettävien analyyttien toteamisrajoja.^[25,74] Laserablaatio-olosuhteiden heikentämiselle on myös vaihtoehto. Falk *et al.*^[74] ehdottivat, että myös matriisi-alkuaineen massapiikin reunaa voidaan käyttää sisäisenä standardina, kunhan käytettävä laitteisto toimii vakaasti. Esimerkiksi kuparinäytteitä analysoitaessa he mittasivat sisäisenä standardina ⁶³Cu-isotoopin massapiikin reunaa massa-varaussuhteella 62,5.

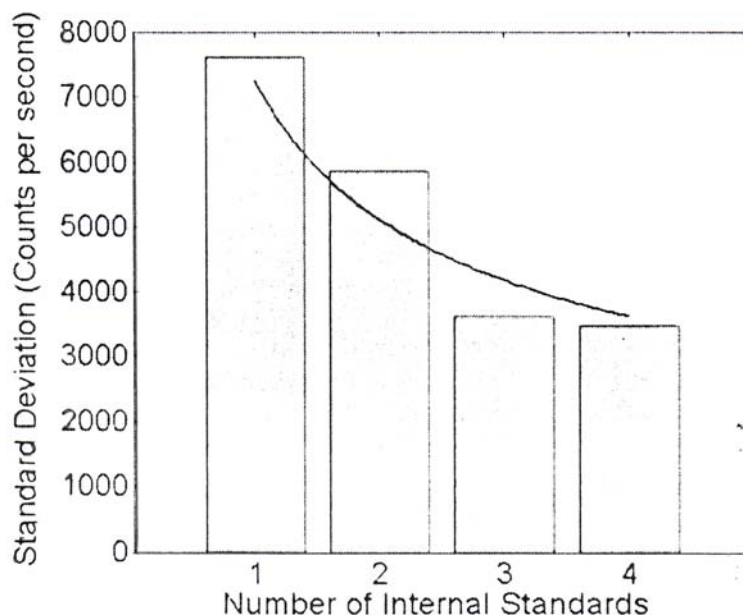
Mainittakoon, että Guillong ja Günther^[22] analysoivat epäpuhtauksien määrää Al₂O₃-pohjaisissa arvokivissä käyttäen sisäiseen standardointiin ²⁷Al-isotooppia. Kyseessä on alumiinin ainoa pysyvä isotooppi eli sen osuus on 100 %. Standardointi toimi silti hyvin, koska heidän käyttämänsä spektrometrin lineaarisuusalue oli riittävän suuri.^[22]

6.2.2. Sopivan sisäisen standardin valinta

Sopivan isotoopin käyttö sisäisenä standardina voi vähentää tulosten keskihajonnan puoleen tai jopa kolmasosaan alkuperäiseen verrattuna.^[16] Parhaimmillaan menetelmä korjaa tehokkaasti kaikkia LA-ICP-MS-mittauksissa esiintyviä häiriöitä, ennen kaikkea höyrystyvän aineksen määrässä analyysin aikana tapahtuvaa muutosta.^[71] Valitettavasti mikä tahansa alkuaine, isotooppi tai molekyyli-ioni ei kuitenkaan kelpaa sisäiseksi standardiksi, vaan sen tulisi vastata kemiallisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan mahdollisimman tarkasti määritettävää analyyyttiä.^[12] Kun mitatun analyytin tuloksia korjataan sisäisen standardin avulla, aiheuttaa analyytin ja sisäisen standardin massojen välinen ero virhettä korjaukseen. Matriisiefektit ja signaalien ryömiminen riippuvat nimittäin alkuaineen massasta.^[23,31] Toisaalta myös alkuaineiden erilainen fraktioituminen aiheuttaa ongelmia.^[64] Korjatuissa tuloksissa on siten aina pieniä, sisäisen standardin valinnasta riippuvia eroja.^[31]

Sisäisen standardin ja analyytin massojen välisestä erosta johtuvia ongelmia pyritään välttämään valitsemalla sisäinen standardi alkuainejärjestelmän keskimääräiseltä massa-alueelta.^[21] Tällöin ei esimerkiksi yritetä korjata uraanin tuloksia käyttämällä sisäisenä standardina litiumia. Vielä parempi vaihtoehto on valita kaksi sisäistä standardia, toinen analyyyttiä kevyempi ja toinen raskaampi. Analyytin signaalille korjaus tehdään sitten näiden kahden standardin interpolaationa, jolloin huomioidaan paremmin analyytin ja standardien massojen väliset erot.^[31] Jos taas tapahtuu fraktioitumista, sisäinen standardi tulee valita niin, että sen fraktioitumistrendi on samanlainen kuin analyytin.^[64] Sopivan sisäisen standardin valintaa helpottaa aiemmin kuvassa 1.5 esitetty alkuaineiden jaottelu fraktioitumisindeksien mukaan.

Todettakoon vielä, että jos määritettäviä isotooppeja on paljon, on sisäinen standardointi tavallistakin haasteellisempaa. Jos tulosten korjaukseen käytetään vain yhtä sisäistä standardia, voivat joidenkin analyyttien tulokset korjaantua mutta toisten puolestaan jopa huonontua.^[12] Monialkuaineanalyyseissä tulisikin siksi käyttää aina samanaikaisesti useampaa, eritavalla fraktioituvaa sisäistä standardia.^[31,57,75-76] Kuvassa 6.1 nähdään tutkimus, jossa kuparimittauksen keskihajonta on parantunut kääntäen verrannollisena sisäisten standardien määrän neliöjuureen. Keskihajonta on siis laskenut kahdella sisäisellä standardilla 30 %, kolmella 42 % ja neljällä 50 % yhteen sisäiseen standardiin verrattuna.^[31] Yleensä LA-ICP-MS-analyyseissä on kuitenkin ongelmana löytää edes yksi sopiva sisäinen standardi!



Kuva 6.1. Kupari (^{65}Cu) on mitattu kaupallisesta NIST 610-standardista LA-ICP-MS-tekniikalla. Pylväsdiagrammissa on esitetty 75 mittauksen signaaleista laskettu keskihajonta käytettyjen sisäisten standardien funktiona. Käyrästä nähdään, että keskihajonta on kääntäen verrannollinen sisäisten standardien lukumäärän neliöjuureen. Useampaa sisäistä standardia käytettäessä on laskettu ensin kullakin standardilla korjatut kuparisignaalit ja sitten laskettu lopputuloksiksi korjattujen signaalien keskiarvot.^[31]

6.2.3. Kokonaisstandardointi sisäisen standardin korvikkeena

Kuten tuli jo selväksi, sisäiseksi standardiksi sopivan alkuaineen löytäminen voi olla hankalaa. Erityisesti mikroanalytiikassa se on suorastaan mahdotonta, kun tutkitaan näytteiden sisältämiä sulkeumia. Tällöin mikrorakennetta ei saa tuhota, joten standardin pitäisi löytyä sulkeumista luonnostaan. Sulkeumien alkuainekoostumus on kuitenkin poikkeava muuhun näytteeseen nähden myös pääalkuaineiden osalta, joten sisäiseen standardointiin on pitänyt kehittää muita keinoja.^[26] Viimeaikoina on yleistynyt kaikkiin alkuaineisiin perustuva kokonaisstandardointi.^[19,40]

Kokonaisstandardoinnissa suoritetaan ensin kalibrointi yhden tunnetun standardimateriaalin avulla. Standardin tulee sisältää vähintään kaikki ne alkuaineet, joita on näytteissäkin. Standardista mitataan signaalit kaikille sen sisältämillä mitattavissa oleville alkuaineille, huomioidaan taustan signaali ja piirretään alkuainekohtaiset kalibrointisuorat. Esimerkiksi hapen määrittäminen näytteistä ei kuitenkaan LA-ICP-MS-menetelmällä onnistu.^[19]

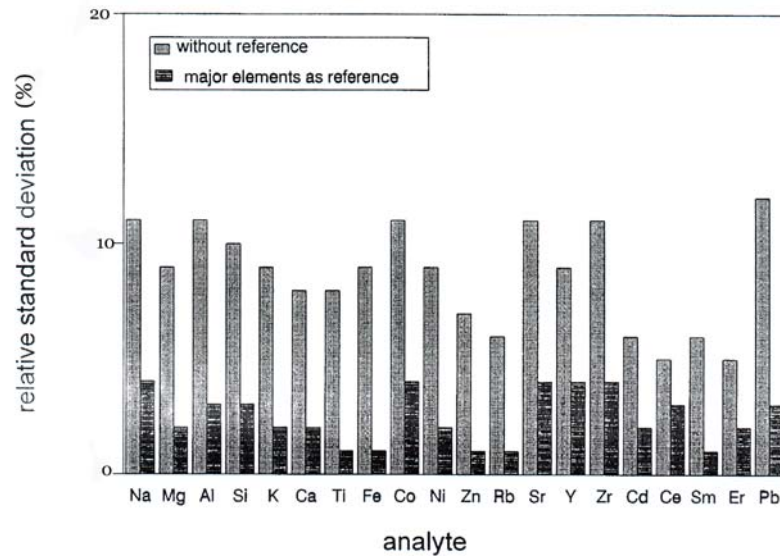
Seuraavaksi analysoidaan tuntemattomat näytteet. Niistäkin mitataan signaalit kaikille mitattavissa oleville alkuaineille. Signaaleja vastaavat pitoisuudet selvitetään

kalibrointisuorien avulla. Jos kyseinen näyte on esimerkiksi metalliseos, on kaikille näytteen alkuaineille saatu näin jo selville arvio pitoisuudesta. Tällöin nämä pitoisuudet lasketaan enää yhteen ja saatua kokonaispitoisuutta käytetään sisäisen standardi-alkuaineen korvikkeena.^[19] Esimerkiksi, jos näytteen kokonaispitoisuudeksi on saatu 0,7 g (alkuaineita)/g (näytettä), niin oletettavasti näytettä on irronnut laseroinnin aikana vain 70 % kalibrointistandardista irronneen aineksen määrästä. Yksittäisille analyyteille saatuihin pitoisuuksiin tulee siis käyttää kerrointa 1/0,7.

Jos taas näyte on esimerkiksi keraaminen, ovat mitatut komponentit näytteessä oksideina ja mittaamatta jäänyt happi on otettava vielä huomioon ennen kokonaispitoisuuden laskemista. Tätä varten oletetaan, että kaikki alkuaineet ovat näytteessä yleisimmällä hapetusluvullaan ja sitten lasketaan alkuaineille mitattuja pitoisuuksia vastaavat oksidipitoisuudet. Esimerkiksi, jos keraamin titaanipitoisuudeksi on kalibrointisuoran perusteella saatu 300 mg/g, niin silloin näytteessä on itse asiassa 500 mg/g titaanidioksidia. Oksidipitoisuuksien summaa käytetään sitten kokonaispitoisuutena ja sisäisen standardin korvikkeena.^[19]

Tämä näytteen kaikkiin alkuaineisiin perustuva sisäinen standardointi huomioi tehokkaasti muutokset ablatoituvan näytteen määrässä. Lisäksi menetelmä vähentää signaalien ryöminnan vaikutusta tuloksiin. Matriisihäiriöiden ja fraktioitumisen aiheuttamien ongelmien korjaamiseen se ei kuitenkaan sovellu hyvin. Näytteissä oleva tuntematon määrä kosteutta, hiilidioksidia tai klooria häiritsee kokonaisstandardoinnin käyttöä. Samoin pääalkuaine, jonka pitoisuutta ei saada mitattua, tai edes jollakin tavalla laskettua, voi estää menetelmän käytön standardointiin.^[40]

Jos kokonaisstandardoinnin käyttöä halutaan nopeuttaa, voidaan kokonaispitoisuuden laskemiseen käyttää kaikkien näytteessä esiintyvien alkuaineiden asemesta toki pelkkiä pääalkuaineitakin. Tulosten hajonta pienenee kyllä selvästi silloinkin, kuten kuvasta 6.2 nähdään.^[16] Rodushkin *et al.*^[76] puolestaan kehittivät varsin vaikeaselkoisen standardointimenetelmän, joka pohjimmiltaan perustui silti kokonaisstandardointiin. Heidän menetelmässään standardointiin ei käytetty kaikkia näytteessä esiintyviä alkuaineita eikä edes kaikkia pääalkuaineita. Standardointi tapahtui tietyn alkuaineryhmän avulla, jolloin oletettiin, että kyseisten alkuaineiden kokonaispitoisuus näytteissä pysyi likimain vakiona. Sopivan alkuaineryhmän muodostivat esimerkiksi geologisissa näytteissä harvinaiset maametallit.



Kuva 6.2. Jauhetuista mangaaninäytteistä LA-ICP-MS-tekniikalla määritettyjen tulosten hajonta. Tulosten toistettavuus paranee, kun ne korjataan pääalkuaineisiin perustuvalla kokonaisstandardoinnilla.^[16]

Mainittakoon vielä, että kokonaisstandardointia on kätevää hyödyntää, jos käytössä on TOF-ICP-MS-laitteisto. Tällöinhän saadaan rekisteröityä koko massaspektri täsmälleen samanaikaisesti tuotetusta näyteaerosolista.^[55]

6.2.4. Ablatoituneen aineksen määrän mittaaminen

Tutkimusten perusteella on huomattu, että ainakin tehokkaita, lyhyen aallonpituuden lasereita käytettäessä alkuaineiden fraktioituminen on vähäistä. Toisinaan on täten oletettu, että erot alkuaineiden ominaisuuksissa ovat merkityksettömiä verrattuna näytteistä irtoavan aineksen määrässä tapahtuviin muutoksiin.^[31] Tällöin varsinaiselle näytteiden koostumusta hyödyntävälle sisäiselle standardoinnille on pystytty kehittämään vaihtoehtoja, jotka perustuvat pelkästään näytteestä irronneen materiaalmäärän mittaamiseen. Yksikään seuraavana esiteltävistä vaihtoehtotekniikoista ei liene levinnyt yleisempään käyttöön, koska ne jättivät huomiotta fraktioitumisen lisäksi myös matriisihäiriöt ja signaalin ryömimisen. Tämän vuoksi niillä ei saavuteta yhtä luotettavia tuloksia kuin perinteistä sisäistä standardointia käytettäessä.^[77]

Periaatteessa kaikkein yksikertaisin tapa näytteestä irronneen aerosolin määrän selvittämiseen on syntyneiden kraattereiden koon mittaaminen. Kraattereiden dimensioita on tutkittu laseroinnin jälkeen ainakin interferometrimikroskoopilla.^[78] Mittausten lukumäärän kasvaessa tästä standardointimenetelmästä tulee varsin työläs.

Yhdessä sisäisen standardoinnin vaihtoehdossa laseryksikkö kytketään ensin kiinni pienihuokoiseen suodattimeen, johon laserilla höyrystetyn aineen annetaan kerääntyä tietyn aikaa. Tämän jälkeen laseryksikkö kiinnitetään takaisin ICP:hen ja suoritetaan tavalliseen tapaan näytteen analyysi muuttamatta mitään laserasetuksia suodattimen poiston jälkeen. Suodattimeen kiinnittyneen aineen massa voidaan määrittää esimerkiksi punnitsemalla suodatin tarkasti sekä ennen että jälkeen suodatuksen. Saatuja punnitustuloksia käytetään sitten lopulta sisäisen standardin korvikkeena.^[79] On huomattava, että tässä menetelmässä suodatettava aines ja varsinainen analysoitava aines ovat peräisin eri aikana ja jopa näytteen eri paikoissa tapahtuneista laseroinneista. Tämä aiheuttaa standardointiin epätarkkuutta. Laserin tehossa tapahtuvat muutokset jäävät huomiotta kuten myös pienet erot näytteen koostumuksessa. Lisäksi menetelmän heikkoutena on se, että jokaiselle näytteelle ja periaatteessa eri kohdille samankin näytteen sisällä on tehtävä oma suodatuksensa. Laseria joudutaan siis koko ajan kytkemään vuoroin ICP:hen ja suodattimeen.

Toisen tyyppisissä menetelmissä laserin irrottaman aineen määrä mitataan valon sirontaan perustuen. Tällöin kytketään massanvirtausmittari eli MTM (Mass Transport Measurement Unit) ICP:n ja laseryksikön väliin mahdollisimman lähelle ICP:tä. Tällöin varmistetaan, että mittauksissa havaittu aines todella päätyy plasmaan asti. MTM koostuu monokromaattisen valon lähteestä sekä tämän valon havaitsemiseen soveltuvasta detektorista. Detektori voi olla esimerkiksi UV/VIS-spektrometri. Valon lähde kohdistetaan kuljetusputkessa etenevään, laserin näytteestä irrottamaan aerosoliin. Tällöin monokromaattisesta valosta siroaa sitä suurempi osa, mitä enemmän tätä irronnutta ainesta on matkalla plasmaan. Detektorilla havaitaan käytetystä mittaus-tavasta riippuen joko aerosoliin kohdistetun valon intensiteetin lasku tai sironneen valon intensiteetin nousu. Joka tapauksessa mitattu valon intensiteetti on verrannollinen MTM-laitteiston läpi kulkeneen aineksen määrään ja saatuja intensiteettilukemia voidaan siis käyttää analyysitulosten korjaamiseen.^[63]

Toisessa vastaavan tyyppisessä menetelmässä valon sironnan mittaaminen tehdään jo laserkammiossa eikä erillistä valon lähdettä tarvita. Tällöin detektorina on kohtisuoraan lasersädettä vasten kohdistettu valomonistinputki, ja lasersäde toimii itse valon lähteenä. Mitä enemmän aerosolia laser näytteestä irrottaa, sitä suurempi osa säteen valosta siroaa ja sitä suuremman signaalin valomonistinputki rekisteröi.^[77] Heikkoutena MTM- ja suodatintekniikkoihin verrattuna tässä menetelmässä on se, että siinä ei mitata laserin irrottamasta aineksesta sitä osaa, joka todella on menossa plasmaan.

Yksi hyvinkin eksoottinen vaihtoehto sisäiselle standardoinnille on puolestaan laseroinnin aikana laserkammiossa syntyvien ääniaaltojen hyödyntäminen. On nimittäin havaittu, että ablaation aikana syntyvän äänen amplitudi on verrannollinen näytteen pinnasta irrottaman aineen määrään. Tällöin kytketään mikrofoni laserkammioon lähelle analysoitavan näytteen pintaa, jotta amplitudin mittaaminen onnistuisi mahdollisimman tarkasti ja jotta ulkopuolisista äänistä ei tulisi häiriöitä.^[73] Tämän tekniikka ei varsinaisesti mittaa plasmaan menevän näytteen määrää.

6.2.5. Kaasunkehityslaitte sisäistä standardointia varten

Lopuksi esitellään vielä täysin edellisistä menetelmistä poikkeava keino sisäiseen standardointiin, jossa sisäistä standardia tuotetaan kaasufaasiin erillisellä kaasunkehityslaitteella (ISVG, Internal Standard Vapour Generator). ISVG-laitteita kytketään joko laserkammioon tai laserkammion ja plasman välille. Sillä tuotetaan koko analyysin ajan näytteensyöttöön tasaisesti yhden tai useamman sisäiseksi standardiksi valitun alkuaineen kaasua. Kaasu saadaan aikaiseksi esimerkiksi kuumentamalla metallikapaleita lähelle niiden sulamispistettä. Ainakin molybdeeni ja renium ovat osoittautuneet sopiviksi standardialkuaineiksi.^[80] Tällä menetelmällä voidaan toki vähentää analyysivirheitä, jotka johtuvat laserin ja plasman välisen kuljetustehokkuuden ja ICP-MS-laitteiston suorituskyvyn muutoksista. Tärkeämpien, laserlaitteiston suorituskyvyn ja laserin irrottaman aineksen määrän muutoksista johtuvien analyysivirheiden korjaaminen ei sen sijaan onnistu. Mielenkiintoinen kokeilu voisikin olla ISVG-laitteen ja esimerkiksi massavirtausmittarin samanaikainen yhdistäminen LA-ICP-MS-laitteistoon. Tällöin standardoinnissa voitaisiin ehkä päästä lähemmäs perinteisten sisäisten standardien tasoa. Fraktioitumista kyseinen yhdistelmä ei tosin ottaisi huomioon.

6.3. Kalibrointi kiinteillä standardeilla

6.3.1. Matriisiltaan näytteen kaltaiset standardit

Kemiallisiltaan ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan näytteiden kaltaisten kalibrointi-standardien käyttö on suotavaa, koska näytteet ja standardit käyttäytyvät silloin samalla tavalla koko LA-ICP-MS-analyysin ajan laseroinnista aina ionien mittaamiseen saakka.^[12,16] Tällöin matriisiperäiset häiriöt ja alkuaineiden mahdollinen fraktioituminen tapahtuvat näytteissä ja standardeissa samalla tavalla.^[35,64] Näytteiden kaltaisten

standardien käyttö on suosituin^[79,81] ja joidenkin mielestä jopa ainoa hyväksyttävä tapa LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointiin^[16].

Muutamia kaupallisia kalibrointistandardeja on saatavilla esimerkiksi lasien, keraamisten materiaalien sekä orgaanisten ja geologisten näytteiden analysointiin. Yleensä kaupalliset standardit ovat kuitenkin kalliita eivätkä ne useinkaan vastaa tarpeeksi hyvin analysoitavia näytteitä. Monet laboratoriot ovat siksi ryhtyneet valmistamaan itse omat kalibrointistandardinsa sekoittamalla ensin keskenään määritettävien alkuaineiden yhdisteitä joko jauheena tai liuoksena sekä sopivaa, puhdasta, näytteiden matriisia hyvin vastaavaa yhdistettä. Tarvittaessa sekaan on laitettu myös sidosaineita. Tämän jälkeen he ovat puristaneet jauheet tableteiksi ja mahdollisesti sintranneet ne vielä uunissa.^[28,60-61,82]

Jos analyysissä ei olla kiinnostuneita näytteiden mikrorakenteesta vaan ainoastaan alkuaineiden kokonaismääristä, voidaan myös näytteet jauhaa ja puristaa tableteiksi. Tällöin näytteet ja standardit saadaan vastaamaan mahdollisimman hyvin toisiaan. Lisäksi jauhamisen yhteydessä voidaan helposti lisätä sekä standardeihin että näytteisiin sopivia sisäisiä standardeja. Musil *et al.*^[83] esimerkiksi tutkivat tällä tavalla pelloilta otettuja maaperänäytteitä. He jauhoivat ja kuivasivat näytteet ensin huolellisesti, ja lisäsivät sidosaineiksi hopea- ja alumiinijauheita sekä sisäiseksi standardiksi germaniumia. Sitten he sekoittivat jauheet ja lopuksi puristivat ne tableteiksi. Kalibrointistandardit he valmistivat samalla tavalla puhtaasta maaperäaineksesta lisäämällä siihen sidosaineiden ja sisäisen standardin ohella myös tarvittavat määrät analysoitavia alkuaineita.

Sintratut tabletit voivat olla hyvä vaihtoehto pelkästään jauheista puristamalla valmistetuille kalibrointistandardeille. Yleensä valmistusvaiheessa joudutaan kyllä tällöinkin käyttämään sidosaineita, joita ei analysoitavista, luonnollisessa tilassa olevista näytteistä löydy. Nämä sidosaineet voivat aiheuttaa analyysivirheitä. Sintratut tabletit eivät kuitenkaan ole yhtä löyhärakenteisia kuin pelkästään puristamalla valmistetut tabletit. Niitä laseroitaessa ei siten tapahdu katastrofaalista ablaatiota, mikä joskus on jauheesta puristettujen sintraamattomien standardien ongelma. Sintraus voidaan suorittaa joko perinteisesti uuniin laitettavissa tablettimuoteissa tai grafiittielektrodeilla. Elektrodeja käytettäessä näytteen läpi johdetaan voimakas sähkövirta, jolloin näyte nopeasti sulaa kuumetessaan massaksi. Kun massa heti jäähdytetään, saadaan tuotteena lasimainen, suhteellisen homogeeninen kalibrointistandardi.^[65]

Vaikka jauheet tavallisesti puristetaankin sopiviksi tableteiksi, ei siihen aina ole tarvetta. Esimerkiksi Lee *et al.*^[29] analysoivat geologisia näytteitä ja valitsivat rhodiumin sisäiseksi standardiksi. Kalibrointistandardeja valmistaessaan he sekoittivat SiO₂-jauhetta ja määritettävien analyyttien liuoksia keskenään ja kuivasivat seoksen. Kiinteät kiviläyhteet he puolestaan jauhoivat ja sekoittivat niihin rhodiumliuosta. Saadut jauheet he sitten analysoivat laserilla puristamatta niitä lainkaan tableteiksi.

Kiinnostusta on herättänyt myös sulatetablettien suora analysoiminen laserin avulla. Tällöin voidaan tehdä sulatteet analysoitavien näytteiden lisäksi myös laitteiston kalibrointia varten. Kalibrointisulatesarjan valmistuksessa käytetään analysoitavien alkuaineiden yhdisteitä, mutta näytteiden varsinaista matriisia ei tarvitse välttämättä jäljitellä. Valmistettuja kalibrointistandardeja voidaan pitää periaatteessa analysoitavien näytteiden kaltaisina, koska sulatteissa on hallitsevana matriisina joka tapauksessa sulatemateriaali. Myös tämä menetelmä mahdollistaa sisäisen standardin lisäämisen näytteisiin ja kalibrointistandardeihin. Lisäksi sisäisenä standardina voidaan käyttää sulatemateriaalin alkuaineita, kuten jo aiemmin todettiin. Myös sulatteiden valmistuksessa menetetään tietoa näytteiden hienorakenteesta.^[57,66,69]

Yhteinen piirre näytteiden kaltaisten kalibrointistandardien valmistukselle on se, että prosessissa kuluu valitettavan paljon aikaa ja usein näytteiden matriisi on liian monimutkainen jäljiteltäväksi. Lisäksi itse valmistetut standardit ovat harvoin homogeenisia, joten näytteiden mikrorakenteen tarkka, alle 50 µm:n mittakaavassa tapahtuva tutkiminen ei yleensä niiden avulla onnistu.^[12,69,81,84] Jauheista valmistettujen kalibrointistandardien käyttö mikrorakennetutkimuksissa on vaikeaa myös siksi, että niiden raekoko on tavallisesti suuri. Tällöin signaalien hajonta kasvaa, jos käytetään halkaisijaltaan pieniä lasersäteitä. Sintraus- ja sulatusvaiheissa standardeista voi lisäksi hävitä helposti höyrystyviä yhdisteitä tai niihin voi syntyä erillisiä faaseja. On myös havaittu kalibrointistandardien ja kuumentamiseen käytettyjen laitemateriaalien välisiä reaktioita. Ongelmia kalibrointistandardien valmistuksessa voi joskus aiheuttaa sekin, että alkuaineet ovat näytteissä erilaisina yhdisteinä kuin standardien valmistukseen käytettävissä reagensseissa.^[65]

Monesti standardien valmistus ei silti ole niin työlästä kuin näytteiden liuottaminen.^[10] Yleensä kiinteiden kalibrointistandardien valmistuksessa ei esiinny myöskään kontaminaatio-ongelmia, joskin kuulamylyistä irtoava volframi on poikkeus.^[85] Näytteitä vastaavien kalibrointistandardien valmistaminen voi olla jopa helppoa, jos näytteiden matriisi on vaivatta jäljiteltävissä. Erityisesti metallinäytteiden analytiikkaan

standardeja valmistetaankin paljon. Määritettäviä epäpuhtauksia sekoitetaan tällöin puhtaaseen sulaan metallimatriisiin ja tämän homogeenisen seoksen annetaan jäähtyä. Näin valmistettavat standardit vastaavat lähes täydellisesti analysoitavia metallinäytteitä ja ovat myös niin homogeenisiä, että niitä voidaan käyttää näytteiden tarkkaan mikrorakenneanalytiikkaan.^[27]

Korostettakoon vielä lopuksi, että vaikka kalibrointistandardit vastaisivatkin analysoitavia näytteitä, tulisi sisäistä standardointia kuitenkin käyttää. Sisäistä standardointia tarvitaan edelleen korjaamaan sekä mittausten aikana tapahtuvaa signaalin ryömintää että laserin irrottaman aineksen määrässä tapahtuvia muutoksia. Esimerkiksi laserin tehossa tapahtuvia vaihteluita ei saada huomioitua ilman sisäistä standardia.^[12,16] Voidaan kuitenkin mainita, että ilman minkäänlaista sisäistä standardointia on onnistuttu mittamaan kadmiumia riisin jyvissä^[28] ja booria piilevyistä^[58].

6.3.2. Matriisiltaan erilaiset standardit ja näytteet

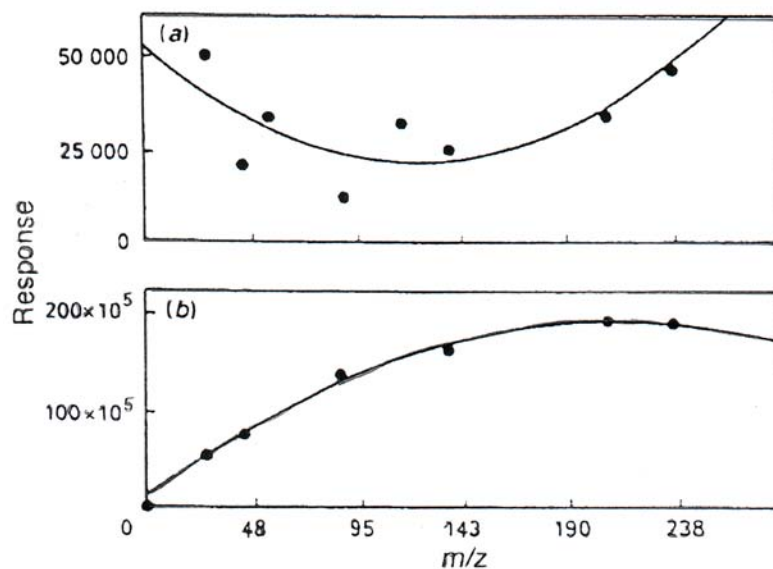
Vaikka kalibrointistandardit eivät olisikaan analysoitavien näytteiden kaltaisia, niillä voidaan saavuttaa kvantitatiivisia ja luotettavia analyysituloksia. Tällöin sisäisen standardoinnin tulee kuitenkin onnistua erityisen hyvin. Samoja laserasetuksia käytettäessä ero näytteistä ja kalibrointistandardeista ablatoituvan aineksen määrässä voi olla nimittäin suuri. Koska näytteet ja standardit ovat matriisiltaan erilaisia, on myös sisäisen standardin pitoisuuksissa yleensä eroa. Siten sisäisen standardin määrä näytteissä tulee selvittää etukäteen jollain vertailumenetelmällä, jotta sitä voitaisiin käyttää apuna mittauksissa. Toinen vaihtoehto on laskea sisäisen standardin määrä näytteiden ja standardien stoikiometrisen koostumuksen perusteella.^[8,31,66,75-76]

Jos näytteiden kaltaisia kalibrointistandardeja ei ole saatavissa, käytetään niiden asemesta yleensä varmennettuja lasistandardeja. Suosittuja ovat NIST SRM 610-, 612-, 614- ja 616-standardit. NIST-standardeja on käytetty niin käsittelemättömien, luonnollisessa tilassa olevien näytteiden^[8,25,39] kuin sulatteidenkin^[66] analysointiin. Hyviä analyysituloksia on saatu esimerkiksi lasinsirpaleille^[8] ja mineraaleista valmistetuille sulatteille^[66].

Toisinaan saadut tulokset ovat olleet kuitenkin huonoja, eikä tämä kalibrointitekniikka olekaan saanut tutkijapiireissä täyttä hyväksyntää.^[40] Esimerkiksi Craig *et al.*^[60] käyttivät kalibrointiin useita NIST-standardeja analysoidessaan epäpuhtauksia CaCO₃-pohjaisista geologisista referenssimateriaaleista. He huomasivat ⁴³Ca-isotoopin toimivan sisäisenä standardina mainiosti ja saivat määritettäville alkuaineille myös

lineaariset kalibrointikuvaajat. Silti määritetyissä hivenainepitoisuuksissa oli suuria virheitä. Syynä määritysten epätarkkuuteen saattoi olla karbonaattipitoisia näytteitä laseroitaessa muodostuva hiilidioksidi, joka laajeni räjähdysmäisesti kraatterista kanta-jakaasuun aiheuttaen fraktioitumista.^[39] Perusideana onkin, että jos ero kalibrointiin käytettävien kiinteiden standardien ja analysoitavien näytteiden välillä on suuri, niin suuria ovat todennäköisesti myös kalibrointiin liittyvät ongelmat.^[21]

LA-ICP-MS-laitteiston kalibroinnissa on myös turvauduttu sellaisiin standardeihin, jotka eivät ole sisältäneet edes kaikkia näytteistä määritettäviä alkuaineita. Tällöin saatuja tuloksia on voitu pitää parhaimmillaankin vain suuntaa-antavina eli semikvanti-tatiivisina. Menetelmässä standardista on mitattu herkkyudet niille alkuaineille, joita siinä on ollut. Mitatut herkkyudet on sitten piirretty massa-varaussuhteen funktiona, kuten on tehty kuvassa 6.3, ja herkkyudet muille mitattaville isotoopeille on puolestaan arvioitu piirretyn käyrän perusteella.



Kuva 6.3. Vaste m/z -arvon funktiona, kun LA-ICP-MS-menetelmällä on analysoitu CaCO_3 -standardia. Li-, Mg-, Mn-, In-, Ba-, Pb- ja U-pitoisuudet standardissa ovat olleet $100 \mu\text{g/g}$ ja Sr-pitoisuus $430 \mu\text{g/g}$. ^{43}Ca -isotooppia on käytetty sisäisenä standardina. Yllä korjaamaton vaste ja alla Saha-tekijöillä korjattu vaste. Vasteena ovat mitattujen isotooppien pitoisuuksien suhteen normalisoidut intensiteetit.^[45]

Kuvaajaa laadittaessa signaalien intensiteetit on normeerattu mitattujen isotooppien konsentraatioiden suhteen. Kuten alemmasta käyrästä nähdään, kuvaajan luotettavuus paranee selvästi, jos sen laatimisessa käytetään apuna Saha-kertoimia. Saha-kertoimien avulla pystytään huomioimaan se, että ionisoitumisasteet plasmassa ovat alkuainekoh-

taisia, mikä johtuu alkuaineiden erilaisista fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Kertoimet riippuvat muun muassa alkuaineiden ionisoitumispotentiaaleista sekä käytetyn mittauslaitteiston asetuksista. Tämän vuoksi niiden selvittäminen on koettu työlääksi.^[45]

Rege *et al.*^[25] puolestaan käyttivät kalibrointiin hieman omaperäisempää yhdistelmätekniikkaa. He määrittivät timanteista 41 alkuaineen pitoisuudet käyttämällä apuna kahta erilaista kalibrintimateriaalia. Ensin osa alkuaineista, esimerkiksi magnesium, määritettiin käyttämällä kalibrointiin öljystandardeja. ¹³C-isotooppi valittiin tällöin sisäiseksi standardiksi. Tämän jälkeen ne alkuaineet, joita öljyssä ei ollut, mitattiin käyttämällä kalibrointiin perinteistä NIST 612-lasistandardia. Tällöin sisäisenä standardina toimi juuri aiemmin näytteistä määritetty magnesium. Kumpikaan käytetyistä kalibrintitavoista ei siis vastannut matriisiltaan analysoituja timanttinäytteitä, mutta silti mittaukset onnistuivat hyvin. Ensin suoritettu öljyillä kalibroiminen edustaa itse asiassa LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointia liuosten avulla, jota käsitellään tarkemmin seuraavana.

6.4. Kalibrointi liuosten avulla

Koska luotettava kalibrointi on ilmeinen ongelma LA-ICP-MS-tekniikassa, on apuna alettu käyttää ultraäänisumuttimia sekä perinteisiä sumuttimen ja sumutuskammion yhdistelmiä. Toinen keino liuosten hyödyntämiseen kalibroinnissa on niiden suora laserointi. Liuokset ja kiinteät näytteet ovat kovin erilaisia, joten liuoksia sumuttamalla tai laseroimalla saavutettavat herkkyydet voivat poiketa suuresti kiinteitä näytteitä tutkittaessa saatavista herkkyyksistä. Kalibroitaessa LA-ICP-MS-laitteistoa liuoksilla tulisikin siksi käyttää aina apuna sisäistä standardointia.^[12]

Koska nesteiden ja kiinteiden aineiden käyttäytyminen näytteensyötössä on kovin erilaista, ei tutkijapiireissä ole vielä hyväksytty laajasti liuoksilla tehtävää kalibrointia.^[40] Erityisen ongelmallisena on pidetty sitä, että kiinteistä näytteistä peräisin olevat aerosolihiukkaset ovat suurempia kuin nesteitä sumuttamalla tai laseroimalla tuotetut. Arvostelijoiden mielestä liuoksilla kalibrointi voikin toimia kunnolla vasta sitten, kun kiinteistä näytteistä ablatoituvien aerosolihiukkasten koko saadaan pienemmäksi ja siten ionisoitumistehokkuus nykyistä paremmaksi. Myös fraktioitumisesta pitäisi päästä täysin eroon, sillä liuoksia sumutettaessa fraktioituminen ei ole ongelma.^[11] Kuten luvussa 2 aiemmin todettiin, uudet, lyhyellä 193 nm:n aallon-

pituudella toimivat laserit pienentävät kiinteistä näytteistä irtoavien hiukkasten kokoa selvästi. Siten ainakin lyhyemmän aallonpituuden käyttö todennäköisesti parantaa liuoskalibroinnin onnistumismahdollisuuksia.^[24]

Ennen kuin paneudutaan tarkemmin liuoskalibrointimenetelmien yksityiskohtiin, käydään läpi menetelmiin liittyvät kiistattomat edut. Toisin kuin kiinteissä kalibrointi-standardeissa alkuaineet ovat kalibrointiliuoksissa aina homogeenisesti jakautuneina. Ne soveltuvat siten erinomaisesti käytettäväksi näytteiden hienorakennetutkimuksissa. Kalibrointia tehtäessä liuoksista saadaan täten myös edustava vaste ilman, että joudutaan tekemään useita mittauksia standardin eri paikoista. Kalibrointiliuoksia on myös helppo valmistaa ja ne ovat halpoja. Lisäksi liuoksia ei tarvitse käyttää yhtä säästeliäästi kuin kiinteitä standardeja, joiden pinnat tuhoutuvat laseroitaessa.^[81] Liuoksia käytettäessä kalibrointikuvaajat voidaan sitä paitsi laatia useamman standardin avulla, eikä tarvitse tyytyä yhdellä standardilla tuotettuihin kuvaajiin.^[84] Kuten jo edellisessä osiossa todettiin, kalibrointiliuosten ei tarvitse myöskään olla välttämättä vesipohjaisia, vaan myös öljyjä käyttämällä on saatu tarkkoja tuloksia.^[25]

6.4.1. Kalibrointi liuoksia laseroimalla

LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointi voidaan toteuttaa laseroimalla suoraan helposti valmistettavia kalibrointiliuoksia. Tällöin kalibrointiprosessi on periaatteessa samanlainen kuin käytettäessä kiinteitä kalibrointistandardeja. Kalibrointiliukset asetetaan pienissä avonaisissa astioissa laserkammioon mitattavaksi ja saatujen tulosten perusteella laaditaan kullekin alkuaineelle kalibrointikuvaaja. Tämän jälkeen analysoidaan kiinteät näytteet ja lasketaan analyyttien pitoisuudet seuraavan yhtälön avulla:

$$(c_A)_{\text{Näyte}} = (c_{SI})_{\text{Näyte}} \times \frac{[I_A / I_{SI}]_{\text{Näyte}} \times (c_A)_{\text{Liuos}}}{[I_A / I_{SI}]_{\text{Liuos}} \times (c_{SI})_{\text{Liuos}}} . \quad (6.1)$$

Yhtälössä c_A on analyytin pitoisuus, c_{SI} sisäisen standardin pitoisuus, I_A analyytille mitatun vasteen intensiteetti ja vastaavasti I_{SI} sisäiselle standardille mitatun vasteen intensiteetti.^[10,20]

Menetelmä voi antaa samoja laitteistosäätöjä käytettäessä kiinteille näytteille jopa sata kertaa heikommat analyyttikohtaiset herkkyydet kuin nestemäisille kalibrointiliuoksille. Tätä eroa voidaan kompensoida esimerkiksi kohdistamalla kiinteisiin näytteisiin suurempi lasersäde kuin kalibrointiliuoksiin.^[20] Toisaalta Boué-Bigne *et al.*^[81] osoittivat, että alhaisia laserenergioita käytettäessä joillekin kiinteille näytteille voidaan saada jopa suuremmat analyyttikohtaiset herkkyydet kuin kalibrointiliuoksille. He

osoittivat myös, että analyyteille kalibrointiliuoksista saatavia herkkyyskykyä kyetään tarvittaessa säätämään lisäämällä liuoksiin sopivaa, käytettyä laseraallonpituutta absorboivaa kromoforia. Esimerkiksi 266 nm:n aallonpituutta voidaan absorboida 2-tiobarbituurihapon avulla. Mitä enemmän happoa laitetaan, sitä tehokkaammin liuos absorboi säteilyä ja sitä suuremmaksi kasvaa ablatoituvan liuoksen määrä.

Laseroitaessa suoraan kalibrointiliuoksia on vaarana tapahtua nesteen haihtumista ja roiskumista, mikä voi johtaa ei-toivottuun fraktioitumiseen sekä koko laseryksikön kontaminoitumiseen. Tämä voidaan välttää peittämällä liuokset ohuella muovikalvolla. Tällöin lasersäde puhkaisee kalvoon pienen reiän ennen osumistaan nesteeseen, eikä nestettä juurikaan pääse roiskumaan eikä haihtumaan.^[20] Roiskumista on lisäksi pystytty estämään käyttämällä liuoksia laseroitaessa pienempiä laserenergioita kuin kiinteitä näytteitä tutkittaessa.^[25]

Kalibrointiliuosten suora ablaatio tuottaa hyvin käytettynä vain vähän vettä plasmaan, joten käytännössä plasma pysyy tällöin kuivana. Vedestä johtuvia häiriöitä ja oksidin muodostumista tapahtuukin likimain yhtä vähän kuin kiinteitä näytteitä analysoidessa. Todettakoon vielä, että tämä kalibrointimenetelmä soveltuu hyvin myös koostumukseltaan haasteellisten ja pienten nestemäärien analysointiin. Esimerkiksi kiinteissä näytteissä olevien nestemäisten sulkeumien analysointi onnistuu mainiosti, kunhan sisäisen standardin pitoisuus sulkeumassa tiedetään.^[20]

6.4.2. Kalibrointi liuoksia sumuttamalla

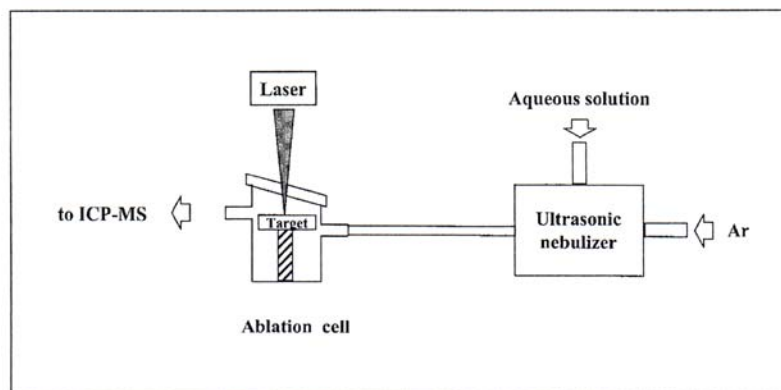
LA-ICP-MS-laitteiston näytteensyöttöön voidaan laseryksikön rinnalle liittää vielä perinteinen liuossumutusyksikkö. Tällöin kalibrointi suoritetaan sumutettavan liuos-sarjan avulla ja näytteet puolestaan analysoidaan laserin avulla. Analyyttien pitoisuudet saadaan tätäkin kalibrointikeinoa käytettäessä laskettua edellä esitetyn yhtälön 6.1 avulla.^[20,84,86]

Käytettäessä kalibrointiin liuosten sumuttamista, tulisi käyttää sisäistä standardointia. Pickhardt *et al.*^[84] ovat poikkeuksellisesti suorittaneet menetelmällä onnistuneita mittauksia myös näytteille, joissa ei ollut sopivaa pitoisuudeltaan vakiona pysyvää sisäistä standardia. Koska sisäistä standardia ei käytetty, he tutkivat analyysin aikana yhden näytteiden kaltaisen referenssimateriaalin, joka sisälsi tunnetut määrät kaikkia analysoitavia alkuaineita. Referenssimateriaaleista liuosten avulla mittaamia pitoisuuksia (C_{RM}) he sitten vertasivat varmennettuihin pitoisuuksiin (C_{RC}) ja laskivat kullekin analyytille kertoimen

$$K = \frac{c_{RC}}{c_{RM}} \quad (6.2)$$

Kertoimia he sitten käyttivät sisäisen standardin korvikkeena koko analyysin ajan. Kertoimia voidaan periaatteessa käyttää. Ne eivät kuitenkaan korjaa sisäisen standardin tapaan esimerkiksi laitteiston suorituskyyvyssä mittausten aikana tapahtuvia nopeita muutoksia ja näytteistä irtoavan aineksen määrässä tapahtuvaa vaihtelua.

Liuosten sumuttamiseen perustuvan kalibrointimenetelmän tarkkuus paranee selvästi, jos plasmaan menevä aines on koko ajan matriisiltaan samankaltainen sekä kiinteitä näytteitä että kalibrointiliuoksia analysoitaessa. Tämän vuoksi näytteitä laseroitaessa sumutetaan plasmaan samanaikaisesti nollaliuosta. Nollaliuoksena käytetään yleensä laimeaa happoliuosta. Kalibrointiliuoksia mitattaessa taas samaan aikaan laseroidaan kiinteää nollanäytettä eli näytettä, jossa määritettäviä alkuaineita ei ole lainkaan läsnä mutta joka muutoin muistuttaa analysoitavia näytteitä. Kuten aiemmin on todettu, kiinteitä nollanäytteitä ei valitettavasti ole useinkaan saatavilla. Niiden asemesta joudutaan silloin käyttämään pelkkää kaasuvirtausta.^[84]

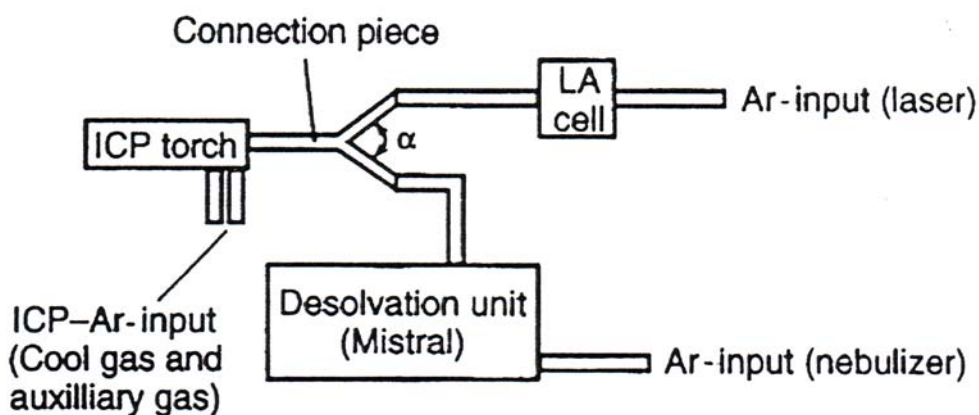


Kuva 6.4. LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointi liuosten avulla. Liuokset sumutetaan laserkammioon, jolloin näytteensyöttöön tarvitaan vain yksi kaasuvirtaus.^[84]

LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointiin liuoksia sumuttamalla on kehitetty muutamia erilaisia laitteistokokoonpanoja. Perinteisesti liuossumutusyksikkö kytetään Y-liittimellä laseryksikön ja plasman yhdistävään letkuun, jolloin sumuttimen ja laserin läpi kulkevat erilliset kaasuvirtaukset.^[87] Erillisten kaasuvirtausten optimoiminen sekä sumuttimen ja laserin samanaikainen käyttäminen on kuitenkin koettu ongelmalliseksi, joten vaihtoehdoksi on kehitetty yhteen kaasuvirtaukseen perustuva menetelmä. Kaavio-

piirros tästä laitteistosta on esitetty kuvassa 6.4. Siinä sumutettu liuosnäyte kulkee kaasun mukana laserkammion läpi ennen päätymistään plasmaan.^[84]

Yksi LA-ICP-MS-menetelmän suurista eduista on kuiva plasma ja sen myötä vähäinen häiritsevien oksidien muodostuminen sekä alhaiset taustasignaalit. Tämä etu menetetään, jos laitteiston kalibroinnissa käytetään liuosten sumuttamista.^[20,86] Sumuttimen yhteyteen tulee liittää desolvataatioyksikkö.^[79,86] Kuvassa 6.5 on vielä esitetty laitteisto, jossa sumuttimelle ja laseryksikölle on omat kaasuvirtauksensa ja jossa sumutettu aerosoli kuivataan ennen sen johtamista plasmaan.



Kuva 6.5. LA-ICP-MS-laitteisto, joka kalibroidaan kuivatun aerosolin avulla. Sumutin ja desolvataatioyksikkö on asetettu ICP:n ja laserkammion väliin, joten näytteensyöttöön tarvitaan kaksi erillistä kaasuvirtausta.^[79]

6.5. Isotooppilaimennustekniikka

Isotooppilaimennustekniikka (ID, Isotope Dilution) on poikkeava kalibrintikeino, sillä sitä käytettäessä varsinaisia ulkoisia kalibrintistandardeja ei tarvita lainkaan. LA-ICP-MS-tekniikassa isotooppilaimennosta ei ole juuri käytetty, vaikka sen avulla voidaankin suhteellisen luotettavasti ja yksinkertaisesti määrittää näytteistä hivenainepitoisuuksia.

Isotooppilaimennosta käytettäessä esimerkiksi yksi gramma näytettä jauhetaan ensin huolellisesti. Tämän jälkeen jauheeseen lisätään tarkka määrä liuosta, jossa kunkin määritettävän alkuaineen yhtä isotooppia on ylimäärin. Liuos ja näytejauhe sekoitetaan homogeeniseksi massaksi, seos kuivataan ja siitä puristetaan analyysiä varten sopivia tabletteja. Tablettien valmistamiseen voi valitettavasti kulua näin jopa useita tunteja.^[12]

Analyysissä kullekin alkuaineelle mitataan tabletista sekä rikastetun että yhden rikastamattoman isotoopin signaalin intensiteetti. Alkuaineen pitoisuus näytteissä saadaan sitten selville seuraavan yhtälön avulla:

$$c_{Sa} = c_{Sp} \times \frac{m_{Sp}}{m_{Sa}} \times \frac{M_{Sa}}{M_{Sp}} \times \frac{a_{Sp}^1 - R \times a_{Sp}^2}{R \times a_{Sa}^2 - a_{Sa}^1} . \quad (6.3)$$

Yhtälössä c_{Sa} on alkuaineen pitoisuus näytteessä ($\mu\text{g/g}$), c_{Sp} vastaava pitoisuus lisätyssä liuoksessa ($\mu\text{g/g}$), m_{Sp} lisätyn liuoksen massa (g), m_{Sa} näytteen massa (g), M_{Sa} alkuaineen moolimassa näytteessä (g/mol) ja M_{Sp} alkuaineen moolimassa lisätyssä liuoksessa (g/mol). a_{Sp}^1 ja a_{Sp}^2 ovat isotooppien 1 ja 2 osuudet liuoksessa (%), a_{Sa}^1 ja a_{Sa}^2 taas vastaavasti isotooppien 1 ja 2 luontaiset osuudet näytteessä (%). R on valmistetusta tabletista mitattu isotooppien 1 ja 2 signaalien suhde.^[88]

Analyytin pitoisuuden selvittämiseksi tarvitsee siis mitata ainoastaan isotooppien signaalien suhde R ja ulkoisia kalibrointistandardeja ei tarvita. Lisäksi voidaan olettaa, että saman alkuaineen kaksi eri isotooppia reagoivat samalla tavalla analyysin aikana tapahtuviin häiriöihin kuten fraktioitumiseen, signaalien ryömintään ja laserin irrottaman materiaalmäärän vaihteluun. Näillä muutoksilla ei siis ole vaikutusta isotooppisuhteeseen R , eikä erityiseen sisäiseen standardointiinkaan ole siis syytä. Analysoitava alkuaine toimii LA-ICP-IDMS-menetelmässä itse itselleen ideaalisena sisäisenä standardina, joskin myös saman alkuaineen kahden eri isotoopin massoissa on pieni ero.^[8,12]

Isotooppilaimennus on soveltunut hyvin muun muassa raskasmetallien ympäristö-analytiikkaan^[89], mutta menetelmään liittyy myös ongelmia. Rikastettava isotooppi ei tabletteja valmistettaessa välttämättä leviä näytejauheen sekaan tarpeeksi homogeenisesti ja valmistusprosessissa voi karata helposti haihtuvia yhdisteitä.^[12] Ongelmia voi aiheutua jälleen myös siitä, että alkuaineet saattavat olla lisättävässä liuoksessa erilaisina yhdisteinä kuin varsinaisessa näytteessä.^[90]

LA-ICP-IDMS-menetelmää käytettäessä näytteistä on mahdollista tehdä vain koostumuksen kokonaisanalyysi eli bulk-analyysi. Tieto näytteen mikrorakenteesta menetetään jauhamisen myötä. Kehitteillä on tosin menetelmä, jossa rikastettava isotooppi absorboidaan nanopartikkelien pintaan ja imeytetään niiden avulla näytteeseen. Tällöin näytettä ei tarvitsisi enää jauhaa ja näytteen mikrorakenne säästyisi. Lisäksi myös

isotooppilaimennettujen tablettien valmistukseen kuluva aika lyhenisi. Rikastettujen isotooppien korkea hinta tulee kuitenkin estämään tämän tekniikan leviämisen laajempaan rutiinikäyttöön.^[12]

LUKU 7. KIRJALLISUUSTUTKIELMAN YHTeen- VETO

LA-ICPMS-tekniikasta on tullut viimeisten 15 vuoden aikana ehkäpä tärkein kiinteiden näytteiden suoraan analytiikkaan soveltuva menetelmä. Sillä ovat muun muassa seuraavat merkittävät edut: analyysien tekeminen on nopeaa eikä reagensseja ja happoja kulu paljon; analyyseihin kuuluu vähän vaiheita, jolloin virhemahdollisuuksia on vähän; laserilla on mahdollista analysoida erittäin pieniä näytemääriä, jolloin näyte ei vahingoitu; sillä on mahdollista myös näytteiden mikrorakenneanalytiikka.

LA-ICP-MS-mittauksissa ilmenee kuitenkin myös ongelmia, sillä ICP-MS-mittauksissa esiintyy spektraalisia häiriöitä ja matriisihäiriöitä. Laserablaatioon liittyviä erityisongelmia ovat puolestaan saatavien signaalien epästabiilisuus, alkuaineiden fraktioituminen laseroinnin aikana sekä se, että laserpulssien näytteestä irrottaman aineksen määrä riippuu suuresti näytetyypistä. Laserablaatiota käytettäessä vaikeuksia aiheuttavat lisäksi näytteestä ablatoituvat suuret hiukkaset, sopivien kalibroitistandardien puuttuminen sekä usein myös analysoitavien näytteiden heterogeenisyys. Toisinaan tutkittavat alkuaineet ovat jakautuneet näytteisiin jopa niin epätasaisesti, että luotettavien LA-ICP-MS-mittauksien tekeminen on ollut käytännössä mahdotonta.

LA-ICP-MS-mittauksia on saatu luotettavammiksi kehittämällä yhä parempia laserlaitteistoja. Kehitys on kulkenut kohti lyhyempiä aallonpituuksia ja lyhyempiä, intensiivisempiä laserpulsseja. Ablatoituvien hiukkasten koko on saatu näin pienene-
mään ja näytemateriaalista johtuvat häiriöt vähenemään. Lisäksi laserlaitteistojen suorituskykyä on saatu parannettua, kun on alettu ymmärtää esimerkiksi aerosolin-
kuljetuslaitteiston ja kantajakaasun vaikutusta saataviin mittaustuloksiin. Samalla
laitteistoihin on voitu kehittää erilaisia hyödyllisiä lisäkomponentteja, kuten suodat-
timia.

Yksi LA-ICP-MS-tekniikkaan liittyvistä haasteista on työläs laitteistoasetusten optimoiminen. Optimoinnilla yritetään saavuttaa mahdollisimman hyvät herkkyudet ja stabiilit signaalit, sekä vähentää fraktioitumista. ICP-MS-yksikön säädöt, esimerkiksi plasmaan syötettävä teho, optimoidaan tavallisesti kaupallisten standardimateriaalien avulla. Laseryksikön säädöt optimoidaan sen sijaan yleensä analysoitavilla näytteillä, koska optimaaliset lasersäädöt riippuvat näytemateriaalin tyypistä. Tärkeimmät opti-

moitavat lasersäädöt ovat laserin teho ja taajuus sekä lasersäteen halkaisija. Yleisenä ohjeena on lasersäätöjä optimoitaessa se, että kaikkein äärimmäisimpiä laserasetuksia pitäisi välttää, jotta laitteisto toimisi vakaasti. Mainittakoon lisäksi, että käyttäjä joutuu valitsemaan sopivat arvot myös useille mittaustulosten keräämiseen liittyville laiteasetuksille kuten kussakin massapiikissä tapahtuvan mittauksen viipymäajalle. Arvot tulee valita kyseisille asetuksille siten, että laitteisto ehtii seurata laserablaation tuottamaa nopeasti vaihtelevaa signaalia.

Käytettäviin laserasetuksiin vaikuttavat suuresti tehtävän mittauksen tarkoitus ja toteutustapa. Jos esimerkiksi tehdään bulk-analytiikkaa, käytetään halkaisijaltaan suuria lasersäteitä. Jos sitä vastoin tehdään mikroanalytiikkaa, valitaan käytettäväksi halkaisijaltaan pienempiä lasersäteitä. Pieniä laserin taajuuksia käytetään puolestaan laseroitaessa näytteen pinnalle yksittäisiä kraattereita, suuria taajuuksia vastaavasti pyyhkäistessä näytteen pinnalle viivoja ja rasterikuvioita. Yleensä mittauksissa käytetään yksittäisten laserpulssien sijaan jatkuvaa laserointia.

Laitteiston luotettava kalibrointi on LA-ICP-MS-tekniikkaa käytettäessä usein erittäin haasteellista, koska matriisiltaan näytteen kaltaisia kaupallisia standardimateriaaleja ei ole yleensä saatavilla. Kalibrointimateriaaleja onkin alettu valmistaa itse tai kalibrointiin on päätetty käyttää vaihtoehtoisia tekniikoita. Suosituin vaihtoehtomenetelmä on kalibrointi standardeilla, jotka eivät ole matriisiltaan näytteen kaltaisia. Suosiotaan ovat kuitenkin lisänneet myös erilaiset liuoskalibrointiin perustuvat menetelmät.

Laserin kyky ablatoida materiaalia eli ablaatiotehokkuus vaihtelee suuresti sekä eri näytteen että saman näytteen eri paikkojen välillä. LA-ICP-MS-mittauksissa tulisikin siksi soveltaa aina sisäistä standardointia, käytettiinpä ulkoiseen kalibrointiin millaisia standardeja tahansa. Toisin kuin liuoksia analysoitaessa, kiinteisiin näytteisiin ei voida kuitenkaan lisätä sisäisiä standardeja, jollei näytteitä murskata ennen niiden analysointia. Tämän vuoksi sisäiset standardit onkin yritetty toisinaan korvata näytteen kaikkien alkuaineiden määrittämiseen perustuvalla kokonaisstandardoinnilla tai erilaisilla, ablaoituneen ainesmäärän mittaamiseen perustuvilla standardointitekniikoilla.

KOKEELLINEN OSA

LUKU 8. ANALYSOIDUT NÄYTTEET JA KÄYTE- TYT REAGENSsit

8.1. Tutkitut ferrosähköiset BST-materiaalit

Analysoitavat bariumstrontiumtitanaatti- eli BST-jauheet toimitti Mikroelektroniikan laboratoriolle englantilainen Filtronic Comtek. Jauheet on esitetty taulukossa 8.1. N3-jauheeseen oli lisätty sintrauslämpötilaa laskeviksi aineiksi boorioksidia, jonka sulamispiste on 450 °C, sekä litiumkarbonaattia, joka sulaa 723 °C:ssa.^[91] N3-jauheesta pystyttiin tämän vuoksi sintraamaan kiinteitä tabletteja 950 °C:ssa, mutta N1 ja N2 vaativat sintrautuakseen lämpöä 1400 °C. Tässä tutkimuksessa näitä kolmea materiaalia analysoitiin sintraamattomina jauheina, sintrattuina tabletteina sekä sintrattuina, mutta tabletiksi puristamattomina jauheina. Sintrattuja tabletteja valmistettaessa jauheisiin oli sekoitettu sidosaineiksi polyetyleeniglykolia (PEG) ja polyvinyylialkoholia (PVA). Sekoitusta helpottamaan oli käytetty vettä. Tabletit olivat pyöreitä, niiden korkeus oli noin 2 mm ja halkaisija 21 mm.

Analysoitavana oli myös viisi muuta sintrattua BST-tablettia, joita tarvittiin erityisesti LA-ICP-MS-tutkimuksissa standardinäytteinä. Tabletit oli valmistettu N2-materiaalin pohjalta sekoittamalla siihen halutut määrät litiumkarbonaattia ja boorioksidia. Standardinäytteiden lyhenteet ja lisättyjen seosaineiden massaprosentit on esitetty taulukossa 8.2. Myös näiden tablettien valmistuksessa oli käytetty sidosaineita sekä vettä. Tabletit ST2 – ST5 oli sintrattu 950 °C:ssa ja tabletti ST1 puolestaan 1400 °C:ssa. ST5-tabletissa seosaineiden määrä oli niin suuri, että se oli jäänyt sintrauksesta huolimatta hauraaksi.

Kaikkia näytteitä säilytettiin koko ajan muovipurkeissa, koska lasiastiat olisivat aiheuttaneet boorikontaminaatiota.^[92] Samasta syystä myös kaikki muut tässä tutkimuksessa tarvittavat välineet kuten mittapullot olivat muovisia. Näytteiden happohajotuksissa

Taulukko 8.1. Analysoidut bariumstrontiumtitanaattijauheet ja niistä käytetyt lyhenteet.

<i>Lyhenne</i>	<i>Koostumus</i>
N1	Ba _{0,7} Sr _{0,3} TiO ₃
N2	Ba _{0,55} Sr _{0,45} TiO ₃
N3	0,99 Ba _{0,55} Sr _{0,45} TiO ₃ + 0,01 TiO ₂ + seosaineiksi 2,912 wt% Li ₂ CO ₃ ja 1,088 wt% B ₂ O ₃

Taulukko 8.2. $\text{Ba}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{TiO}_3$ -jauheesta seostamalla valmistetut standardimateriaalit.

Lyhenne	Li_2CO_3 (wt%)	B_2O_3 (wt%)
ST1	0	0
ST2	1,0	0,5
ST3	3,0	1,0
ST4	5,0	2,0
ST4	8,0	4,0

käytetyt astiat oli kuitenkin valmistettu polytetrafluorietyleenistä (PTFE) eli teflonista ja näytteiden jauhamiseen tarkoitettut välineet agaatista (99,91 % SiO_2 ^[93]).

8.2. Käytetyt reagenssit, hapot ja vesi

Tutkimuksessa käytetyt hapot ja reagenssit olivat HCl (30 %), HF (48 %), HNO_3 (65 %), H_2O_2 (30 %), HClO_4 (60 %), Na_2CO_3 ja Na_2O_2 . Vetyfluoridi oli suprapuhdasta laatua ja neljä viimeksi mainittua taas analyysipuhdasta laatua. Typpihappoa ja suolahappoa oli käytössä sekä suprapuhtaana että analyysipuhtaana. Suprapuhtaita happoja käytettiin näytteiden hajotukseen sekä ICP-MS-mittauksissa tarvittujen liuoksien valmistukseen. ICP-OES-analyysien yhteydessä sekä astioiden pesussa tyydyttiin happojen analyysipuhtaisiin laatuihin. Eri alkuaineiden kantaliuokset, joita tutkimuksessa käytettiin, olivat pitoisuudeltaan 1000 mg/l eli 1 g/l ja ne olivat peräisin Oulun yliopiston kemian laitoksen Hivenainelaboratoriosta. Tutkimuksissa tarvittu berylliumin kantaliuos valmistettiin kuitenkin itse $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -suolasta (erityispuhdasta laatua, puhtaus 99 %) ja sen pitoisuus oli 100 mg/l. Analyysipuhtaiden happojen valmistaja oli J. T. Baker (Deventer, Hollanti). Kaikkien muiden reagenssien, happojen ja standardiliuosten valmistaja oli Merck (Darmstadt, Saksa).

Tutkimuksissa käytetty tislattu vesi tuotettiin Fisons Fi-streem-tislauslaitteistolla. Puhtaampi, ultrapuhdas vesi puolestaan valmistettiin puhdistamalla tislattua vettä Millipore Gradient-vedenpuhdistuslaitteella. Saadun ultrapuhtaan veden sähkönvastustuskyky eli resistiivisyys oli 18,2 M Ω cm. Pääasiassa tutkimuksessa käytettiin ultrapuhdasta vettä, mutta ICP-OES-mittauksiin kelpasivat myös tislattuun veteen tehdyt liuokset.

Kaikki tutkimuksessa käytetyt välineet puhdistettiin huolellisesti. Pesuun käytettiin ensin tislattua vettä ja lopuksi vielä ultrapuhdasta vettä. Muovi- ja teflonasioiden puhdistukseen käytettiin tislattua ja ultrapuhtaan veden lisäksi myös happoja. Astioiden annettiin käytön jälkeen liota ensin vähintään vuorokausi laimeassa kuningasvedessä (2 % v:v) ja sitten vielä noin vuorokausi laimeassa typpihapossa (2 % v:v). Lopuksi ne huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä.

LUKU 9. NÄYTTEIDEN KÄSITTELY

9.1. Näytteiden jauhaminen

Sintratut näytetabletit ja sintratut, mutta tabletiksi puristamattomat jauheet murskattiin ja jauhettiin huolellisesti, ennen kuin niitä alettiin liuottaa. Murskaamiseen käytettiin ensin agaattihuhmaretta ja jauhaminen viimeisteltiin kuulamylyssä (Retsch). Kuulamylyn hajotusastia ja kuulat oli tehty agaatista, eivätkä ne kontaminoineet tutkittavia BST-materiaaleja. Hajotusten välillä agaattivälineet pestiin ja kuivattiin, jotta vältettiin näytteiden välinen ristikontaminaatio.

Sintrattujen, tabletiksi puristamattomien jauheiden jauhaminen oli erittäin nopeaa. Tablettien jauhamiseen kului sen sijaan enemmän aikaa, vähintään puoli tuntia tablettia kohden. Ne olivat sintrautuneet selvästi jauheita kovemmiksi, mikä johtui puristamisen lisäksi myös niiden sintrauksessa apuna käytetyistä orgaanisista sidosaineista.

9.2. Näytteiden happohajotus avonaisissa astioissa

Erilaisten keraamisten materiaalien hajottamiseen on yleisesti käytetty suolahappoa, typpihappoa, vetyfluoridia, perkloorihappoa ja rikkihappoa sekä erilaisia happojen yhdistelmiä.^[94-96] Esimerkiksi Eiser ja Beck^[97] totesivat kokeissaan, että sintrattu BaTiO_3 liukenee helposti väkevään suolahappoon, varsinkin jos hapettimeksi lisätään pari pisaraa vetyperoksidia. Hajotus kesti näin vain noin 10 minuuttia.

9.2.1. Hajottaminen suolahapolla ja vetyperoksidilla

BST-materiaalit sisälsivät eniten bariumtitanaattia, joten happohajotus koetettiin tehdä ensin Eiserin ja Beckin menetelmää jäljitellen. Tätä varten teflondekantereihin punnittiin analyysivaa'alla tarkasti noin 170 mg näytejauhetta. Seuraavaksi niihin lisättiin 10 ml väkevää suprapuhdasta suolahappoa ja seosta kuumennettiin hiekkahauteella noin 200 °C:ssa. Seokseen lisättiin vielä 2–3 pisaraa vetyperoksidia.

Yksikään näytteistä ei kuitenkaan liennut vielä tässä vaiheessa, eivät edes sintraamattomat jauheet. Tämän vuoksi seoksien annettiin kiehua hiekkahauteella lähes kuiviin ja saadut jäännökset laimennettiin ultrapuhtaalla vedellä. Tällä tavalla sintraamattomat jauheet saatiin liukenemaan, mutta sintrattuihin näytteisiin menetelmä ei tehonnut. Liuenneet jauheet laimennettiin ultrapuhtaalla vedellä 100 ml tilavuuteen muovisissa

mittapulloissa. Mainittakoon myös, että ennen laimentamista liuokset kestävästi 2 ml:lla suprapuhdasta typpihappoa.

N3-jauheessa oli mukana titaanidioksidia, jonka ei suolahappoon liukenemattomana yhdisteenä pitänyt hajota tällä happohajotustekniikalla.^[91] Pieni, hädin tuskin silmillä havaittava sakka jäikin liukenematta. Titaanille saataviin analyysituloksiin tällä ei ollut vaikutusta, sillä näytteen sisältämästä titaanista vain noin 3 % oli lisätyssä titaanidioksidissa. Pääosin titaani oli siis BaTiO₃- ja SrTiO₃-kiteissä.

9.2.2. Toimivan hajotusmenetelmän kehittäminen

Rikkihappoa ei kannattanut käyttää BST-materiaalien liuottamiseen, koska tällöin olisi syntynyt niukkaliukoinen bariumsulfaattisakka.^[91] Hajotukseen kokeiltiin siis seoksia, joissa oli vaihtelevat määrät suolahappoa, vetyperoksidia, typpihappoa, vetyfluoridia sekä perkloorihappoa. Happoja jouduttiin hajotusten aikana lisäämään useita kertoja, koska hiekkahauteella kuumennettaessa ne haihtuivat avonaisista hajotusastioista. Lisäksi hajotukseen käytettävät ajat olivat pitkiä. HCl + H₂O₂-yhdistelmän lisäksi kokeiltiin seuraavia seoksia: HNO₃ + H₂O₂, HNO₃ + HCl + H₂O₂, HNO₃ + HCl, HNO₃ + HCl + HF + H₂O₂, HNO₃ + HClO₄ + HF ja HNO₃ + HCl + HClO₄. Kullakin seoksella hajotuksen annettiin edistyä vähintään 5 tuntia, ennen kuin hajotusastian pohjalle jäänyttä sakkaa yritettiin liuottaa ultrapuhtaaseen veteen. Muutamissa käytetyissä happoseoksissa näytejauhetta seisotettiin yön yli ja hajotusprosessia jatkettiin seuraavana päivänä.

Tehtyjen kokeiden perusteella ainoa hajotuksessa toimiva happo- ja reagenssiyhdistelmä oli HNO₃ + HCl + HF + H₂O₂, jota Hivenainelaboratoriossa oli kokeiltu onnistuneesti aiemminkin BST-materiaalien hajotukseen. Hivenainelaboratorion kokeista poiketen analysoitujen sintrattujen näytteiden hajotukseen tarvittiin tällä kertaa selvästi enemmän aikaa ja reagensseja. Onnistuneen, kaikkiin BST-näytteisiin tehonneen hajotusmenetelmän suoritus on esitetty taulukossa 9.1. Happoja kului yhteensä kymmeniä millilitroja ja aikaakin meni noin 6 tuntia. Hajottaminen oli varsin hidasta, koska teflondekantereja oli käytössä vain 8 kappaletta.

Erilaisia happoyhdistelmiä kokeiltaessa kävi ilmi, että pitkä hajotusaika edisti hajoamisprosessia selvästi. Muutkin kokeilluista reagenssikombinaatioista olisivat siis voineet tehotta BST-materiaaleihin, jos hajotusaika olisi ollut riittävän pitkä. Nähtiin myös selvästi, että vetyfluoridi tehosti näytteiden hajoamista. Ilman sitä sintratut materi-

Taulukko 9.1. Toimiva BST-materiaalien hajotusmenetelmä.

1. Teflondekantereihin punnittiin tarkasti analyysivaa'alla noin 100 mg näytettä.
2. Lisättiin 4 ml typpi- ja 3,5 ml suolahappoa sekä 1,5 ml vetyfluoridia ja pari pisaraa vetyperoksidia.
3. Seokset haihdutettiin hiekkahauteella noin 200 °C:ssa lähes kuiviin.
4. Lisättiin toinen samanlainen erä reagensseja ja haihdutettiin seokset taas lähes kuiviin.
5. Lisättiin 6 ml suolahappoa ja 2 ml typpihappoa sekä haihdutettiin seokset lähes kuiviin. Sama toistettiin.
6. Lisättiin vielä 5 ml suolahappoa ja 5 ml vettä sekä haihdutettiin seokset kuiviin. Tämäkin vaihe toistettiin.
7. Lopuksi saadut jäännökset liuotettiin ultrapuhtaaseen veteen. Liuoksiin laitettiin 2 ml typpihappoa kestäväintä varten ja ne laimennettiin 100 ml:ksi.

aalit eivät lienneet ainakaan tässä tutkimuksessa kokeiltujen hajotusaikojen puitteissa.

BST-materiaaleissa olevan SrTiO_3 :n liuottamiseen on ennenkin käytetty apuna vetyfluoridia^[98], joten sen hajotusta tehostava vaikutus oli odotettu. Sintrattuja SrTiO_3 -näytteitä on kuitenkin onnistuttu hajottamaan myös pelkän väkevän suolahapon avulla, aivan kuten BaTiO_3 -näytteitä.^[99]

Vetyfluoridi on erittäin vaarallista ja se myös syövyttää lasia. Koska tässä tutkimuksessa käytetyissä analyysilaitteistoissa oli lasisia osia, jouduttiin liuokset HF-lisäysten jälkeen haihduttamaan useampaan kertaan lähes kuiviin. Näin voitiin varmistua siitä, ettei analysoitavissa liuoksissa ollut HF-jäämiä.^[92] Mainittakoon myös, että vetyfluoridin on havaittu joskus aiheuttavan ongelmia booria määritettäessä, koska tällöin voi muodostua helposti haihtuvaa booritrifluoridia. BF_3 pääsee höyrystymään avonaisista hajotusastioista.^[100] Boorin mahdollista haihtumista pystyttiin tutkimaan, kun verrattiin ilman vetyfluoridia, sekä vetyfluoridia käyttäen hajotetuille sintraamattomille N3-jauheille mitattuja booripitoisuuksia toisiinsa.

9.2.3. Kontrolli- ja nollanäytteet

Hajotusten yhteydessä tehtiin myös niin sanottuja blank- eli nollanäytteitä. Tällöin tyhjiä teflondekantereja käsiteltiin aivan kuten varsinaisiakin näytteitä. Nollanäytteiden avulla voitiin tutkia mahdollisia kontaminaatio-ongelmia ja niitä voitiin myös hyödyntää toteamisrajoja määritettäessä. Teflondekantereissa hajotettiin myös kontrollinäytteitä, joissa oli tarkasti tunnetut määrät määritettäviä alkuaineita: booria, litiumia, bariumia, strontiumia ja titaania. Kontrollinäyte valmistettiin pipetoimalla yhteen tyhjään dekanteriin kyseisten alkuaineiden kantaliuoksia ja käsittelemällä liuosta aivan kuten varsinaisia näytteitä. Kontrollinäytteiden avulla pystyttiin tarkkailemaan analyytin mahdollista haihtumista hajotusprosessin aikana.

9.3. Hajottaminen sulatteiden avulla

Sintrattuja BaTiO_3 -materiaaleja on hajotettu onnistuneesti ainakin Na_2CO_3 -pohjaisina sulatteina, sekä $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -sulatteina.^[101] Jopa TiO_2 on saatu liukenemaan, kun siitä on tehty $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$ -yhdistelmäsulatteita.^[102] Tässä tutkimuksessa $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -sulatteita ei voitu käyttää, koska analysoitavina alkuaineina olivat muun muassa boori ja litium. Sen sijaan päätettiin valmistaa $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$ -sulatteita soveltamalla Hivenaine-laboratoriossa kehitettyä menetelmää.

Sulatteita valmistettaessa nikkeliupokkaisiin punnittiin analyysivaa'alla tarkasti noin 50 mg näytettä, 500 mg Na_2CO_3 :a ja 500 mg Na_2O_2 :a. Jauheet sekoitettiin keskenään ja päälle punnittiin vielä 500 mg Na_2O_2 :a. Samalla tavalla, mutta ilman varsinaista näytejauhetta, valmistettiin myös nollanäytteitä. Upokkaat laitettiin kylmään uuniin (Naber), joka kuumennettiin 700 °C:een. Sulatuksen kestänyt noin 30 minuuttia upokkaat nostettiin eksikaattoriin jäähtymään.

Syntyneet tasaisen valkeat sulatteet irrotettiin upokkaista 1:20 (v:v) HCl-liuoksen avulla samalla, kun upokkaita kuumennettiin varovasti lämpölevyllä. Käytetty laimea happoliuos liuotti nikkeliä ja irrotti sulatteet upokkaista; sen sijaan sulatteet eivät lienneet tällöin vielä kokonaan. Liuottamista varten sulatteet huuhdottiin upokkaista huolellisesti teflondekantereihin, joihin lisättiin myös 15 ml väkevää suolahappoa. Seuraavaksi dekantterejä kuumennettiin hiekkahauteella 200 °C:ssa, jolloin myös sulatteet liukenivat. Lopuksi liuokset haihdutettiin lähes kuiviin, kestävästi 2 ml:lla typpihappoa ja laimennettiin mittapulloissa 100 ml:ksi. Liuokset olivat vaalean vihreitä, mikä johtui niihin liuenneesta upokasmateriaalista.

Sulatteiden valmistaminen oli suhteellisen nopeaa ja helppoa. Valitettavasti niiden valmistukseen ja käsittelyyn liittyi myös ongelmia ja riskejä. Sulatereagensseja jouduttiin käyttämään suuria määriä, joten näytteitä piti laimentaa, ennen kuin niitä voitiin analysoida. Lisäksi oli olemassa riski, että alkuaineita olisi haihtunut uunin kuumuudessa.^[95] Erityisesti booria ja litiumia olisi voinut hävitä näytteistä sulatuksen aikana.

9.4. Hajottaminen mikroaaltouunissa

Larrea *et al.*^[95] ovat tutkineet paljon keraamisten materiaalien hajottamista mikroaaltouunilla. He ovat etsineet sopivat hajotusmenetelmät kymmenille erilaisille keraameille käyttämällä erilaisia happoja ja mikroaaltouunin säätöjä. Esimerkiksi BaTiO_3 :n

hajotukseen todettiin riittäväksi pelkkä väkevä suolahappo. Happoa käytettiin 5 ml ja hajotettavan materiaalin määrä oli 100 mg. Larrean työryhmän hajotuksessaan käyttämä uuniohjelma oli seuraava: Ensin 15 minuuttia teholla 180 W, sitten 10 minuuttia teholla 300 W ja lopuksi 10 minuuttia teholla 180 W. Hajotuksen kokonaiskesto oli siis 35 minuuttia.

Mikroaaltouunihajotuksella on useita etuja avonaisissa astioissa tapahtuvaan hajotukseen verrattuna. Mikroaaltouunia käytettäessä hajotusajat lyhenevät, koska voidaan käyttää korkeita lämpötiloja ja paineita. Lisäksi happoja ja reagensseja ei tarvitse lisätä hajotuksen aikana ja riski näytteiden kontaminoitumiseen pienenee. Koska hajotus tapahtuu suljetuissa astioissa, estyy myös helposti haihtuvien komponenttien häviäminen näytteistä.^[95]

9.4.1. Hajotus suolahapossa mikroaaltouunilla CEM MDS 81D

BST-näytteiden hajottamista kokeiltiin ensin käyttäen edellä kuvattua menetelmää. Mikroaaltouuni oli melko vanha, CEM MDS 81D, jossa hajotusta kontrolloitiin laitteen tehon ja hajotusajan avulla. Käytettiin teflonisia hajotusastioita (Teflon PFA Advanced Composite Vessel, CEM). Näytteitä punnittiin astioihin noin 100 mg ja niihin laitettiin 5 ml suprapuhdasta suolahappoa. Hajoamisreaktion annettiin edistyä suljetuissa astioissa huoneen lämpötilassa tunnin ajan ennen kuin astiat (12 kpl) laitettiin mikroaaltouuniin. Hajotusohjelma oli sama kuin Larrean työryhmällä.^[95]

Käytetty hajotusohjelma ei tehonnut analysoitaviin näytteisiin, ei edes sintraamattomiin BST-jauheisiin. Kaikkiin näytteisiin päätettiin lisätä hapettimeksi pari pisaraa vetyperoksidia ja hajotusohjelmaa kokeiltiin uudelleen. Tällä kertaa käytettiin kuitenkin tehokkaampia hajotusolosuhteita. Vaiheiden tehot olivat 300, 450 ja 300 W. Näytteet eivät kuitenkaan lienneet tälläkään hajotusmenetelmällä.

9.4.2. Hajotus kuningasvedessä mikroaaltouunilla CEM Mars5X

Koska kuningasveden, vetyfluoridin ja vetyperoksidin seoksen oli todettu hajottavan BST-näytteitä avonaisissa astioissa, päätettiin samantyyppistä hajotusta kokeilla myös mikroaaltouunissa. Tällä kertaa ei kuitenkaan käytetty vetyfluoridia, koska mikroaaltouunihajotuksen jälkeen se olisi jouduttu haihduttamaan pois liuoksista avonaisissa astioissa. Täten mikroaaltouunihajotusta ei olisi kannattanut edes tehdä. Mikroaaltouunina käytettiin uutta ja tehokasta CEM Mars5X-laitteistoa, jossa hajotusolosuhteita

Taulukko 9.2. Menetelmä, jolla BST-näytteitä yritettiin hajottaa CEM Mars5X-mikroaaltouunilla.

1. Näytteitä punnittiin astioihin 100 mg.
2. Astioihin (12 kpl) lisättiin 6 ml suolahappoa ja 2 ml typpihappoa. Reaktion annettiin edistyä huoneen lämpötilassa tunnin ajan.
3. Astioihin laitettiin pari pisaraa vetyperoksidia.
4. Suoritettiin hajotusohjelma mikroaaltouunissa.
 - Lämpötila nostettiin 10 minuutissa 180 °C:een.
 - Jatkettiin hajotusta 180 °C:ssa 9,5 minuuttia. Paine nousi noin 15 bar:iin.
 - Annettiin näytteiden jäähtyä 20 minuuttia.
5. Näytteet eivät lienneet, joten hajotusprosessi toistettiin. Tällä kertaa lämpötila nostettiin 200 °C:een ja paine astioissa nousi noin 18,5 bar:iin (Näytteet eivät lienneet vielääkään.)

kontrolloitiin suoraan lämpötilan avulla. Käytetty hajotusohjelma on esitetty taulukossa 9.2 ja se on laadittu 12 hajotusastialle (CEM, XP1500plus).

Näytteiden hajotus epäonnistui jälleen, vaikka käytettiin suuria hajotuslämpötiloja ja vahvoja happoseoksia. Suuri osa näytejauheesta liukeni, mutta samalla käytettyjen hajotusastioiden pinnoille muodostui tahmeaa, valkeaa sakkaa, jonka irrottaminen osoitautui varsin työlääksi. Saadut happoliuokset päätettiin analysoida ICP-OES-tekniikalla, vaikka hajotusprosessi ei onnistunutkaan täydellisesti. Mittausten avulla saatiin parempi käsitys siitä, mitä BST-materiaaleille oli mikroaaltouunissa tapahtunut. Analysointia varten saaduista happoliuoksista suodatettiin pois hiukkaset, joiden halkaisija oli yli 0,45 µm. Suodattamiseen käytettiin GHP Acrodisc-suodattimia.

LUKU 10. NÄYTTEIDEN ANALYSOINTI ICP-OES-TEKNIKALLA

10.1. Käytetty mittauslaitteisto

Tutkimuksessa käytettiin Philips Pye Unicam 7000 ICP-OES-laitteistoa, johon oli kytketty erillinen Gilson 221-näytteen syöttäjä. Plasma oli radiaalinen ja tehoa siihen syötettiin radiotaajuusgeneraattorilla, jossa oli vapaasti värähtelevä 40,68 MHz oskillaattori. Käytössä oli Scottin sumutuskammio ja sumuttimena verkkosumutin, jossa liuos hajoaa aerosoliksi kulkiessaan platinaverkon läpi. Spektrometrissä oli Echelle-hila ja aallonpituuksien mittaaminen tapahtui sekventiaalisesti eli yksi aallonpituus kerrallaan. Plasma- ja kantajakaasuna käytettiin argonia, joka oli laatua 4,6 (puhtaus 99,996 %).

10.2. Mittausmenetelmän kehittelyä

10.2.1. Emissioviivojen valinta

Mitattavaksi valitut emissioviivat ja niiden taustankorjaukseen käytetyt aallonpituudet on esitetty taulukossa 10.1. Emissioviivat olivat laitteiston valmistajan suosittelemia ja niitä käyttäen analyyteille saavutettiin parhaat herkkyydet. Sisäisenä standardina kokeillulle alumiinille olisi ollut tarjolla herkempikin emissioviiva, 309,311 nm. Sitä ei kuitenkaan käytetty, koska aallonpituudella 309,284 nm oli toinen, mittauksia häiritsevä alumiinin emissioviiva. Kyseinen emissioviiva oli siis kaksoisviiva.^[103]

Taulukko 10.1. ICP-OES-mittauksissa käytetyt emissioviivat, niiden aallonpituudet sekä taustankorjaukseen käytetyt aallonpituudet.

<i>Emissioviiva^a</i>	<i>Aallonpituus (nm)</i>	<i>Taustankorjauksen aallonpituudet (nm)</i>
Ba II ^a	455,403	455,363 & 455 451
Sr II	407,771	407,738 & 407,811
Ti II	334,941	334,923 & 334,971
Li I ^b	670,784	670,707 & 670,861
B I	249,773	249,751 & 249,802
Cd II	214,438	214,421 & 214,468
Be II	313,042	313,014 & 313,075
Ca II	393,366	393,335 & 393,404
Al I	308,215	308,193 & 308,259

^a II = Ioniviiva

^b I = Atomiviiva

Valittujen aallonpituuksien soveltuvuutta mittauksiin tutkittiin pyyhkäisemällä kaikkien emissioviivojen ympäristöä vuoron perään liuoksilla, joissa oli vain yhtä tutkitavista alkuaineista. Kunkin alkuaineen liuoksella tutkittiin siis tällöin kaikki mittauksissa käytetyt aallonpituudet. Skannattavien liuoksien pitoisuus oli 10 mg/l ja ne valmistettiin laimentamalla kantaliuoksista. Skannausten ja taulukoitujen tietojen^[103] perusteella nähtiin, ettei spektraalisia peittämiä ollut. Yhdenkään valitun emissioviivan kohdalle ei siis sattunut toisesta alkuaineesta peräisin olevaa emissioviivaa. Sen sijaan nähtiin, että valittu titaatin emissioviiva oli kaksoisviiva. Tämä ei kuitenkaan aiheuttanut mittauksissa ongelmia, koska kyseisten emissioviivojen aallonpituuksien ero oli suhteellisen suuri.

Kaikille viivoille käytettiin myös kahden pisteen taustankorjausta. Taustankorjauksen avulla mittaustuloksista saatiin poistettua mahdollisten, taustasignaalin voimakkuudessa tapahtuvien muutosten vaikutus. Taustaa tutkittiin myös erillisillä kokeilla, eikä merkittävää taustasignaalin kohoamista havaittu. Poikkeuksena oli kuitenkin boorin emissioviiva, jonka taustasignaali nousi noin 40 %, kun tutkittiin näytteistä valmistettuja sulateliuoksia.

10.2.2. Käytetyt laitteistosäädöt

Mitattavana oli sekä atomiviivoja että ioniviivoja, minkä vuoksi laitteistosäätöjen valinnassa jouduttiin päätyään kompromissiin. Tärkeintä oli löytää sellaiset laitteistosäädöt, joilla onnistui kaikkien analyttien määrittäminen. Varsinkin boorille ja litiumille tuli saavuttaa kohtuullisen hyvät herkkyudet ja alhaiset toteamisrajat, koska niitä oli näytteissä vähiten.

Optimoitavaksi vasteeksi valittiin signaalien nettointensiteetit eli signaalit, joiden bruttoarvoista oli vähennetty taustasignaalin intensiteetti taustankorjauksen avulla. Nettointensiteettejä optimoimalla saavutettiin lopulta hyvät herkkyudet, alhaiset signaalien hajonnat sekä laitteiston toiminnan kannalta vakaat laiteasetukset. Nettointensiteettejä optimoimalla löydettiin parhaat laitteistoasetukset kuitenkin vain näytteiden pääalkuaineiden, eli bariumin, strontiumin ja titaatin mittaamiseen, sillä niistä saatujen signaalien intensiteetit olivat selvästi taustasignaaleita suurempia. Booria ja litiumia oli näytteissä vähemmän, joten tausta häiritsi enemmän niiden kuin pääalkuaineiden mittaamista. Täten boorille ja litiumille olisi ehkä kannattanut käyttää optimoitavana vasteena signaalin ja taustan suhdetta eli SBR-arvoa. Myös boorin ja litiumin

Taulukko 10.2. ICP-OES-mittauksiin valitut laiteasetukset.

Plasman teho	1,0 kW
Jäähdytyskaasuvirtaus	12 l/min
Sumutuspaine	40 psi (276 kPa)
Apukaasuvirtaus	0 l/min
Näytteensyöttönopeus	99 (noin 1,0 ml/min)

määrittäminen hajotetuista BST-näytteistä onnistui kuitenkin hyvin, vaikka optimointiin käytettiin tällä kertaa signaalien nettointensiteettejä.

Tällä kertaa päätettiin käyttää monialkuaineanalyyysien yhteydessä hyväksi koettuja laitteistosäätöjä, jotka on esitetty taulukossa 10.2. Näytteensyöttönopeus asetettiin maksimille ja jäähdytyskaasuvirtaukselle annettiin käytetystä tehosta riippuva minimiarvo (l/min): teho (kW) kerrottiin kymmenellä ja siihen lisättiin kaksi. Plasman teho ja sumutuspaine sen sijaan optimoitiin seuraavassa osiossa tarkemmin esitetyllä tavalla.

Mittauksissa sekä emissioviivoja että taustaa integroitiin yhden sekunnin ajan ja kussakin mittauksessa tehtiin kolme rinnakkaismäärittystä. Tuloksena käytettiin määrittysten keskiarvoa. Kutakin analysoitavaa liuosta syötettiin aina 60 s, ennen kuin mittaustuloksia alettiin kerätä. Mittaamisen jälkeen laitteistoa puhdistettiin vähintään 20 sekuntia 2 %:lla (v:v) typpihapolla ennen seuraavan liuoksen analysointia. Puhdistusaika valittiin pitkäksi, koska boorin signaaleissa näkyi muuten muistiefektejä. Muistiefekteihin oli syynä se, että boorilla on taipumus tarttua kiinni mittaustulosten pintoihin.^[92] Kunkin mittauksen alussa suoritettiin lisäksi mittaustulosten optimointi. Optimointiin valittiin laitteiston valmistajan suosittelemista emissioviivoista Li I (670,784 nm), koska litium oli myös yksi tutkimuksessa analysoiduista alkuaineista. Optimointi tehtiin liuoksella, jossa litiumia oli 100 mg/l ja joka oli valmistettu laimentamalla kantaliuosta.

10.2.3. Tehon, sumutuspaineen ja sulatemateriaalin vaikutus eri emissioviivojen intensiteetteihin

Plasman tehon, sumutuspaineen ja sulatemateriaalin vaikutusta emissioviivojen intensiteetteihin tutkittiin täydellisellä 2-tasoisella faktorikokeella, johon liitettiin kolme keskipistetoistoa. Koesuunnitelma laadittiin Modde 3.0-ohjelmalla ja kutakin alkuainetta koeliuoksissa oli 10 mg/l. Muuttujien tasot ja kullekin alkuaineelle saadut normeeratut nettointensiteetit on esitetty taulukossa 10.3. Normeeraus tehtiin ensimmäisenä suoritettuna, kokeen numero 8 suhteen. Koesarjassa mittaukset tehtiin satunnaisessa järjestyksessä, ja aina, kun säätöjä oli muutettu, laitteiston annettiin stabiloitua

Taulukko 10.3. 2-tasoinen faktorikoe ja kullekin alkuaineelle mitatut normeeratut nettointensiteetit. Normeeraus on tehty ensimmäisenä suoritettuna, kokeen numero 8 suhteen.

Koe	Teho kW	Paine psi	Matriisi ^a ml/100ml	Litium	Boori	Barium	Strontium	Titaani
1	0,9	35	0	0,68	1,02	0,93	0,97	1,16
2	1,1	35	0	0,62	1,01	0,82	0,87	1,11
3	0,9	45	0	1,74	0,93	1,11	1,07	0,92
4	1,1	45	0	1,19	1,00	1,07	1,05	1,06
5	0,9	35	10	0,68	1,02	0,91	0,92	1,12
6	1,1	35	10	0,61	0,99	0,79	0,81	1,02
7	0,9	45	10	1,34	0,94	1,04	1,00	0,91
8	1,1	45	10	1	1	1	1	1
9	1	40	5	0,93	1,22	1,14	1,21	1,32
10	1	40	5	0,88	1,20	1,11	1,16	1,25
11	1	40	5	0,90	1,15	1,12	1,17	1,25

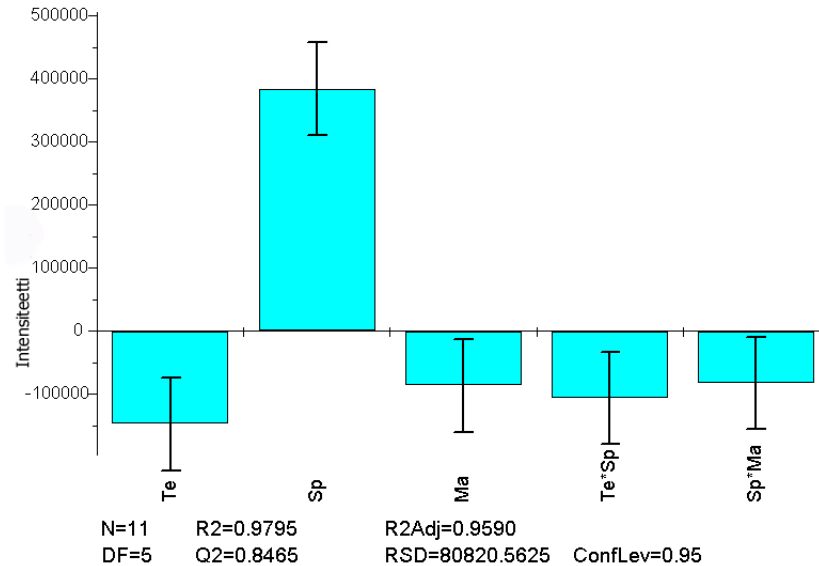
^aMatriisilla tarkoitetaan Na₂CO₃/Na₂O₂-sulatteesta valmistettua nollanäytettä, jonka natriumpitoisuus oli noin 8g/l. Esimerkiksi 10 ml/100ml merkitsee siis sitä, että natriumin määrä analysoitavassa liuoksessa oli 0,8 g/l.

useita minuutteja ennen seuraavan kokeen suorittamista. Tehoa säädettäessä jäähdytyskaasuvirtaustakin jouduttiin muuttamaan.

Boori, barium, strontium ja titaani käyttäytyivät kokeessa melko samalla tavalla. Kullakin niistä intensiteetti oli parempi teholla 0,9 kW kuin teholla 1,1 kW, jos muiden muuttujien tasot pidettiin muuttumattomina. Vastaavasti korkeampaa sumutuspainetta, 45 psi, käytettäessä herkkyydet saatiin paremmiksi kuin sumutuspaineella 35 psi. Optimaaliset säädöt löytyivät kuitenkin keskipistetoistojen lähettyviltä, jolloin teho oli 1,0 kW ja paine 40 psi. Natriummatriisin lisääntyminen näytteissä vaikutti kokeen perusteella heikentävän B-, Ba-, Sr- ja Ti-signaaleja jonkin verran.

Litiumin käyttäytyminen poikkesi tulosten perusteella muista alkuaineista ja litiumpitoisuuden määrittämiseen soveltuvia, tarkkoja optimisäätöjä ei saatu selville tehtyjen kokeiden perusteella. Koetuloksista nähtiin kuitenkin, että optimiolosuhteissa teho olisi ollut pieni ja sumutuspaine suuri. Natriummatriisi vaimensi myös litiumsignaalia. Litiumille mitattuja tuloksia analysoitiin vielä Modde 3.0-ohjelmalla. Tutkittujen muuttujien vaikutus litiumsignaalin intensiteettiin on esitetty kuvassa 10.1. Signaalin intensiteettiin vaikuttivat 95 % luottamustasolla myös muuttujien yhdysvaikutukset.

Kullekin analyysille olisi voitu etsiä tarkemmin optimaalisia tehon ja sumutuspaineen arvoja vastepintatutkimusten avulla. Tässä tutkimuksessa siihen ei kuitenkaan ollut tarvetta. Litiumin suhteen päätettiin tehdä kompromissi ja suorittaa kaikki mittaukset teholla 1,0 kW ja sumutuspaineella 40 psi. Käytetyn ICP-OES-laitteiston suorituskyky vaihteli sitä paitsi tutkimuksiin käytetyn vuoden aikana, joten optimiasetuksissakin



Kuva 10.1. Tehon (Te), sumutuspaineen (Sp) ja natriummatriisin (Ma), sekä niiden yhdysvaikutusten merkitys litiumsignaalin intensiteettiin tehtäessä mittauksia ICP-OES-laitteistolla. Esitetyt kertoimet on skaalattu ja ne perustuvat taulukossa 10.3 esitettyihin mittaustuloksiin. Kuva on laadittu Modde 3.0-ohjelmistolla.

tapautui varmasti pieniä muutoksia. Selvimmin tämä tuli ilmi liitteessä 1 esitetyssä tutkimuksessa, jossa analyyteille pyrittiin löytämään sopivat sisäiset standardit. Tehon nostaminen ja sumutuspaineen laskeminen näyttivät tällöin jopa parantavan bariumin, strontiumin ja titaatin intensiteettejä, toisin kuin edellä esitettyä faktorikoetta tehtäessä. Mainittakoon kuitenkin, että liitteen 1 mittauksissa alkuaineiden herkkyydet olivat poikkeuksellisen pieniä, sillä laitteistossa oli tällöin sähkövika.

Tarkastellaan tämän osion lopuksi tarkemmin natriummatriisin vaikutusta eri alkuaineiden signaaleihin. Verrataan toisiinsa taulukossa 10.3 esitettyjä vasteita tapauksissa, joissa matriisia ei ollut lisätty, ja joissa sitä oli ollut 10 ml. Barium-, strontium- ja titaani signaalit olivat matriisin vuoksi vaimenneet 2–8 % laitteiston säädöistä riippumatta, ja boorin signaalissa ei ollut käytännössä tapahtunut muutoksia. Litiumsignaali vaimeni 1–2 % käytettäessä alhaisia sumutuspaineita, mutta suuria sumutuspaineita käytettäessä peräti 20 %. Tämä takia mittauksiin ei siis kannattanut valita suurta sumutuspainetta.

Natriumin vaikutusta selvitettiin esitetyn koesuunnitelman lisäksi myös toisessa tutkimuksessa, jossa paine oli koko ajan 40 psi ja teho 1,0 kW. Matriisia laitettiin tällöin koeliuokseen vain 5 ml/100ml eli liuoksen natriumpitoisuus oli noin 0,4 g/l. Tällöin natrium ei enää havaittavasti vaikuttanut analyyttien signaaleihin; litiumsignaali vaimeni vielä kuitenkin pari prosenttiyksikköä.

Natriumin ja muiden plasmassa helposti ionisoituvien alkuaineiden aiheuttamista matriisihäiriöistä on raportoitu kirjallisuudessa runsaasti. Alkuaineiden signaalien on todettu vaimenevan, jos plasmaan päätyvä natriumkuorma on 1–10 g/l, aivan kuten havaittiin tässäkin tutkimuksessa. Matriisihäiriöiden ehkäisyyn on pidetty hyvänä keinona robustimpien eli vakaampien laitteistosäätöjen käyttöä. Tällöin käytettäväksi valitaan suuri plasman teho, jotta alkuaineiden virittämiseen ja ionisoimiseen olisi tarjolla riittävästi energiaa, sekä alhainen sumutuspaine, aivan kuten nytkin tehtiin. Sumutuspaineen pienentäminen vähentää plasman matriisikuormaa sekä pidentää alkuaineiden viipymäaika plasmassa.^[104-105]

10.2.4. Sisäisten standardien valinta

ICP-OES-määrittelyksissä päätettiin käyttää myös sisäistä standardointia. Sen avulla on onnistuttu korjaamaan häiriöitä, joita aiheuttavat muun muassa laiteparametrien muutoksista johtuva signaalien ryömintä sekä erot analysoitavien liuosten happokonsentraatiossa ja matriisissa.^[106]

Liitteessä 1 on esitelty jo aiemmin mainittu tutkimus sisäisistä standardeista, missä standardointiin kokeiltiin taulukossa 10.1 ilmoitettuja emissioviivoja. Ioniviivat käyttäytyivät hyvin samalla tavalla. Atomiviivoista B I käyttäytyi kuten Al I, mutta litiumin emissioviivan käyttäytyminen oli jälleen ongelmallista. Litiumsignaalin käyttäytyminen oli poikkeavaa siinäkin tapauksessa, että tarkasteltiin vain kolmea, samoilla säädöillä toteutettua koetta. Tämä havainto ei ollut yllätys, sillä sopivien sisäisten standardien löytäminen on vaikeaa, kun analysoidaan atomiviivoja.^[105] Sisäisen standardoinnin vaikutus analyttisignaalien hajontaan on esitetty taulukossa 10.4.

Ioniviivoille sisäiseen standardointiin parhaiten sopivaa Ca II -viivaa ei päätetty käyttää mittauksissa, koska käytetyistä sulatemateriaaleista löydettiin liuoksia skannamalla kalsiumepäpuhtauksia. Standardointiin valittiin sen sijaan Be II-viiva, koska sen

Taulukko 10.4. Sisäisen standardoinnin vaikutus analyttien nettointensiteettien suhteelliseen keskihajontaan (RSD%). Taulukko on laadittu liitteessä 1 esitettyjen kokeiden perusteella. Alkuaineita oli koeliuoksessa poikkeuksia lukuun ottamatta 10 mg/l.

<i>Sis. standardi</i>	<i>Li I</i>	<i>B I</i>	<i>Ba II</i>	<i>Sr II</i>	<i>Ti II</i>
Ei käytössä	38,0	10,8	13,2	16,5	26,2
Al I ^a	36,2	5,0	-	-	-
Be II ^b	-	-	8,0	6,7	8,5
Ca II	-	-	6,2	3,7	7,6
Cd II	-	-	8,8	7,0	8,6

^aPitoisuus oli 20 mg/l.

^bPitoisuus oli 5 mg/l.

herkkyys oli selvästi Cd II-viivaa parempi. B I viivan mittauksissa sisäisenä standardina päätettiin käyttää Al I-viivaa, mutta litiumille saatuja tuloksia ei yritetty korjata sisäisillä standardeilla.

Jotta sisäinen standardi pystyisi korjaamaan analyytin signaalin oikein, ei riitä, että analyytin ja standardin signaalien muutokset ovat samansuuntaisia. Muutosten on lisäksi oltava suhteellisesti samansuuruisia, koska muuten tapahtuu tilanteesta riippuen joko analyytisignaalin yli tai -alikorjausta. Liitteen 2 ylemmässä kuvassa on esitettynä Ba II-signaali sekä korjaamattomana, että Be II-viivalla korjattuna. On tapahtunut ylikorjausta. Tämän vuoksi standardoinnissa olisi periaatteessa tullut käyttää apuna erillistä kerrointa, joka liitteen alemman kuvan perusteella olisi ollut 0,6412. Siis bariumsignaalin tapahtuneet suhteelliset muutokset olivat kokeessa olleet keskimäärin vain noin 64 % berylliumsignaalin suhteellisista muutoksista. Korjaukseen käytettävä kaava olisi ollut tällöin

$$c_{Ba} = 0,6412 \times \frac{c_{Be}^{Mit}}{c_{Be}} \times c_{Ba}^{Mit}, \quad (10.1)$$

missä c_{Ba} on bariumin pitoisuus näytteessä ja c_{Ba}^{Mit} mitattu pitoisuus ilman sisäistä standardointia. c_{Be}^{Mit} on berylliumille mitattu pitoisuus ja c_{Be} sen tiedossa oleva pitoisuus. Apukerrointa 0,6412 käyttämällä Ba II-signaalin hajonnaksi olisi saatu vain 4,7 %.

Varsinaisissa mittauksissa ei kuitenkaan käytetty missään vaiheessa erillisiä sisäisen standardoinnin apukertoimia, sillä sisäisen standardoinnin oletettiin toimivan ilman niitä riittävän hyvin. Apukertoimet olisi pitänyt sitä paitsi määrittää uudelleen jokaisen mittauksen aikana, koska niiden arvot todennäköisesti riippuvat muun muassa mittausolosuhteista sekä mitattavien alkuaineiden konsentraatioista. Lisäksi todettakoon, että signaalien hajonta ei varsinaisten mittausten aikana ollut yhtä suurta kuin tässä sisäisen standardoinnin tutkimuksessa, jossa laitteiston säätöjä tarkoituksella muuteltiin paljon.

10.3. Mittausten suorittaminen ja saavutetut toteamisrajat

Avonaisissa astioissa hapoilla hajotetuista ja mikroaaltouunissa käsitellyistä näytteistä määritettiin boori ja litium suoraan näytteitä laimentamatta. Barium, strontium ja

titaani puolestaan analysoitiin 20-kertaisista laimennoksista. Kalibrointiin käytettiin neljää standardia, joissa analyyttien pitoisuudet olivat 0, 5, 10 ja 25 mg/l. Avonaisissa astioissa hajotettuja näytteitä analysoitaessa kalibrointiin kokeiltiin onnistuneesti myös menetelmää, jossa käytössä oli vain kaksi standardia, pitoisuuksiltaan 0 ja 25 mg/l. Tällöin kalibroinnin onnistuminen tarkistettiin standardilla, jossa alkuaineiden pitoisuudet olivat 10 mg/l. Kaikkiin laimennoksiin ja kalibrointistandardeihin lisättiin 2 % (v:v) typpihappoa, joten ne siis vastasivat happokonsentraatioiltaan laimentamattomia näytteitä. Kalibrointistandardit, joita käytettiin määrittäessä booria ja litiumia mikroaaltouunissa hajotetuista näytteistä, olivat poikkeus. Niihin jouduttiin typpihapon lisäksi lisäämään vielä 6 % (v:v) suolahappoa, jotta ne olisivat vastanneet happokonsentraatioiltaan näyteliuoksia.

Liutetuissa sulatteissa natriumia oli noin 8 g/l, joten niiden suora analysointi laimentamatta ei onnistunut. Plasmassa havaittiin natriumkuormasta johtuva kirkkaan oranssi emissio ja signaaleiden hajonta oli suurta, jos laitteistoon syötettiin laimentamattomia sulateliuoksia. Kaikki alkuaineet päätettiinkin tämän vuoksi määrittää sulateliuoksien 20-kertaisista laimennoksista. Kuten aiemmin kohdassa 10.2.3 todettiin, pahoja matriisihäiriöitä ei havaittu, kun liuosten natriumpitoisuus oli vain 0,4 g/l. Sulateliuoksia analysoitaessa kalibrointistandardeja oli käytössä neljä. Niissä barium-, strontium- ja titaanipitoisuudet olivat 0, 5, 10 ja 15 mg/l; boori- ja litiumpitoisuudet puolestaan 0; 0,1; 0,5 ja 1 mg/l. Lisäksi kaikkiin kalibrointistandardeihin lisättiin suhteessa 1:20 sulatemateriaalista valmistettua nollanäytettä, jotta ne saatiin vastaamaan matriisiltaan mahdollisimman tarkasti analysoituja näytteitä. Myös sulatelaimennoksiin ja standardeihin lisättiin 2 % (v:v) typpihappoa.

Voidaan vielä mainita, että laimennokset tehtiin näytteistä suoraan näyteputkiin. Tässä tutkielmassa raportoitavat tulokset on saatu mittauksilla, joissa käytettiin sisäistä standardointia. Mitattuihin liuoksiin lisättiin tällöin sisäisiksi standardeiksi 5 mg/l berylliumia ja 10 mg/l alumiinia. Tutkimuksissa mittauksia tehtiin kuitenkin myös ilman sisäistä standardointia, eikä saaduissa tuloksissa ollut käytännössä eroa, sovellettiinpa sisäistä standardointia, tai ei. Ongelmia olisi voinut esiintyä, jos kalibrointistandardeja ei olisi tehty matriisiltaan ja happokonsentraatioiltaan näytteiden kaltaisiksi. Silloin sisäisten standardien käyttö olisi ollut välttämätöntä. Tehdyissä mittauksissa sisäisiä standardeja ei tarvittu välttämättä edes korjaamaan signaaleissa mahdollisesti esiintyvää ryömintää. Käytössä oli aina kalibroinnin päivitys, joka suoritettiin 6-8 näytteen välein. Kalibrointisuorien kulmakertoimet ja leikkauspisteet muuttuivat päivi-

Taulukko 10.5. ICP-OES-laitteistolla käytetyille analyysimenetelmille saavutetut toteamisrajat ($\mu\text{g/g}$). Rajat on laskettu vastaamaan analyyttien pitoisuuksia BST-näytteissä ja ne on määritetty kriteerillä 3σ .^a

Hajotusmenetelmä	Ba	Sr	Ti	Li	B
Happohajotus ^b	2	6	5	6	50
Sulate ^c	680	830	420	530	1700

^as tarkoittaa tässä nollanäytteen pitoisuudelle mitatun viiden rinnakkaismäärittelyn standardipoikkeamaa.

^bAvonaisissa astioissa hapoilla hajotettavan näytteen määrä on noin 100 mg.

^cSulateina hajotettavan näytteen määrä on noin 50 mg ja liuokset laimennetaan 500-kertaisesti ennen mittauksia.

tysten välillä korkeintaan 2 %, joten laitteisto toimi mittausten aikana vakaasti. ICP-OES-laitteiston kalibrointi onnistui aina moitteettomasti ja saatujen kalibroitaisuurien korrelaatiokertoimet olivat vähintään 0,9999.

Taulukossa 10.5 on esitetty toteamisrajat, jotka ICP-OES-laitteistolla tyypillisesti saavutettiin käytetyillä analyysimenetelmillä. Kun laitteiston toiminnassa oli häiriöitä, analyyteille saadut herkkyydet olivat pienempiä ja toteamisrajat suurempia. Tällöin ei kuitenkaan tehty varsinaisia mittauksia. Analysoitaessa sulateliuoksia piti ottaa huomioon näytteiden laimentaminen suhteessa 1:20, joten toteamisrajat olivat silloin melko korkeita. Lisäksi hajotettu näytemäärä oli sulatteissa vain noin 50 mg. Toteamisrajoista olisi saatu luotettavampi kuva, jos ne olisi määritetty kriteerillä 3σ , missä σ on nollanäytteen pitoisuudelle mitattu keskihajonta. Tehdyssä tutkimuksessa rinnakkaismäärittelyksiä tehtiin kuitenkin liian vähän, jotta keskihajonta olisi saatu selvitettyä luotettavasti. Rinnakkaismäärittelyksiä olisi pitänyt tehdä vähintään 10 kappaletta.

10.4. Analyysitulokset näytteille, jotka oli hajotettu sekä hapoilla avonaisissa astioissa että sulatemenetelmällä

Analyyttien määrät liuotetuissa näytteissä määritettiin ICP-OES-laitteistolla. Saatujen tulosten perusteella laskettiin näytteissä olleet alkuainepitoisuudet, jotka on esitetty taulukossa 10.6. Taulukossa näkyvät myös pitoisuudet, jotka sintraamattomille BST-jauheille saatiin röntgenfluoresenssilla (XRF), sekä pitoisuudet, jotka saatiin laskettua materiaalien valmistustietojen perusteella. XRF-menetelmää käytettäessä näytteitä ei tarvinnut liuottaa, mutta valitettavasti menetelmällä ei pystytty mittaamaan litium- ja booripitoisuuksia. XRF-tulokset saatiin Rautaruukki Oyj:n analyysilaboratoriosta Raahesta. Lisäksi liitteessä 3 on esitettyä muutamia analyyttikohtaisia suhteellisia keskihajontoja (RSD%), jotka on saatu mittaamalla materiaalista kolme rinnakkaista näytettä.

Taulukko 10.6. Alkuaineiden pitoisuudet BST-näytteissä (mg/g). Pitoisuudet on selvitetty materiaalien valmistustietojen perusteella, sekä mittaamalla hajotetut näytteet ICP-OES-menetelmällä. Lisäksi sintraamattomat jauheet on mitattu XRF:lla.

Näyte	Menetelmä	Näytteistä tutkitut alkuaineet				
		Ba	Sr	Ti	Li	B
N1, Jauhe	Punnittu määrä ^a	440	120	219	-	-
	XRF	430	120	220	< TR ^b	< TR
	ICP-OES, Happon ^c	451	124	220	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate ^d	432	129	209	< TR	< TR
N2, Jauhe	Punnittu määrä	358	187	227	-	-
	XRF	350	190	230	< TR	< TR
	ICP-OES, Happon	362	184	231	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	355	177	227	< TR	< TR
N3, Jauhe	Punnittu määrä	343	179	219	5,5	3,4 ^e
	XRF	340	180	220	< TR	< TR
	ICP-OES, Happon	328 ± 7 ^f	173 ± 4	209 ± 4	5,4 ± 0,2	2,5 ± 0,2
	ICP-OES, Sulate	326 ± 16	164 ± 8	210 ± 9	5,7 ± 0,3	2,6 ± 0,2
N1, Sintrattu tabletti	ICP-OES, Happon	432	120	221	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	427	123	212	< TR	< TR
N2, Sintrattu tabletti	ICP-OES, Happon	351	186	227	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	343	180	241	< TR	< TR
N3, Sintrattu. tabletti	ICP-OES, Happon	345 ± 10	175 ± 5	215 ± 14	5,1 ± 0,2	2,3 ± 0,3
	ICP-OES, Sulate	340 ± 9	179 ± 16	225 ± 9	5,4 ± 0,2	2,3 ± 0,2
N1, Sintrattu jauhe	ICP-OES, Happon	429	119	210	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	416	132	211	< TR	< TR
N2, Sintrattu jauhe	ICP-OES, Happon	357	174	221	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	340	171	228	< TR	< TR
N3, Sintrattu jauhe	ICP-OES, Happon	341 ± 15	172 ± 8	222 ± 7	5,1 ± 0,2	2,3 ± 0,2
	ICP-OES, Sulate	332	173	236	5,2	2,4
ST1	Punnittu määrä	358	187	227	-	-
	ICP-OES, Happon	353	184	225	< TR	< TR
	ICP-OES, Sulate	339	193	218	< TR	< TR
ST2	Punnittu määrä	353	184	224	1,9	1,6
	ICP-OES, Happon	342	186	219	1,0	1,1
	ICP-OES, Sulate	339	187	225	1,1	< TR (1,2)

^aPunnitut määrät on laskettu taulukoiden 8.1 ja 8.2 perusteella.

^bTR = toteamisraja

^cHappon- ja reagenssiseos: HCl+HNO₃+HF+H₂O₂

^dNaCO₃/Na₂O₂

^ePitoisuus on jauheen valmistajan ilmoittama, mutta arvo on todennäköisesti virheellinen.

^fHajontana on ilmoitettu kolmelle hajotetulle näytteelle määritetyn pitoisuuden keskihajonta.

Näyte	Menetelmä	Näytteistä tutkitut alkuaineet				
		Ba	Sr	Ti	Li	B
ST3	Punnittu määrä ^a	344	180	218	5,6	3,1
	ICP-OES, Haplo ^b	330	183	222	4,2	2,5
	ICP-OES, Sulate ^c	337	167	229	3,9	2,7
ST4	Punnittu määrä	333	173	211	9,4	6,2
	ICP-OES, Haplo	327 ± 7 ^d	169 ± 3	209 ± 9	7,0 ± 0,2	4,6 ± 0,1
	ICP-OES, Sulate	325	177	224	6,8	4,8
ST5	Punnittu määrä	315	164	200	15,0	12,4
	ICP-OES, Haplo	316	174	213	12,9	10,2
	ICP-OES, Sulate	323	173	190	12,7	11,1

^aPunnitut määrät on laskettu taulukon 8.2 perusteella.

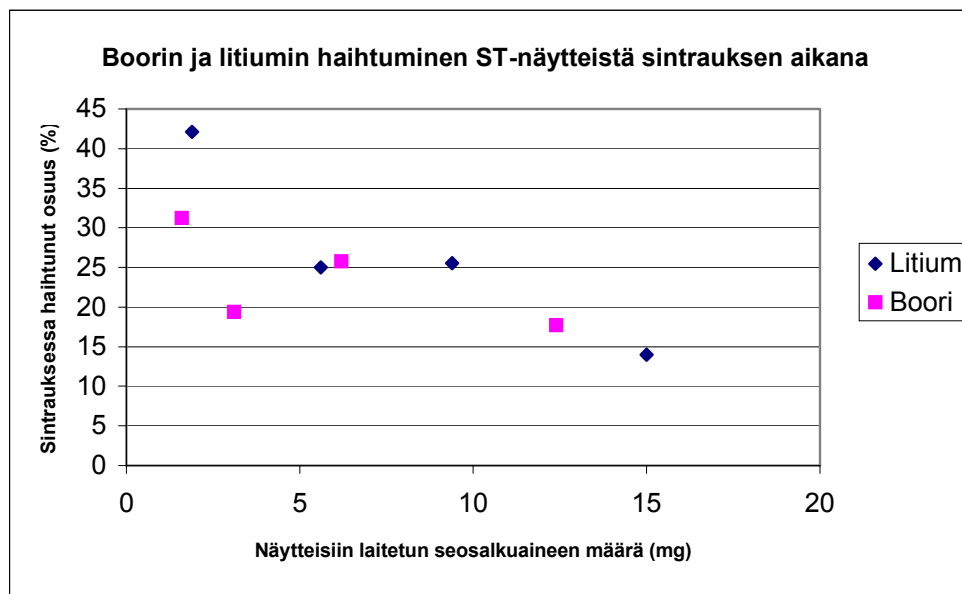
^bHaplo- ja reagenssiseos: $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$

^c $\text{NaCO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$

^dHajontana on ilmoitettu kolmelle hajotetulle näytteelle määrätyn pitoisuuden keskihajonta.

Boorin ja litiumin määrät näytteissä laskivat sintrauksen aikana, mutta pääosin ne olivat kuitenkin jääneet sintrattuun materiaaliin. Kuvasta 10.2 nähdään, että sintrauksessa tableteista ST2 - ST5 haihtuneiden seosaineiden määrää olisi ollut mahdotonta ennustaa sen perusteella, paljonko aineita oli punnittu näytteisiin valmistusvaiheessa. Boorin ja litiumin haihtumistrendit kuitenkin muistuttivat toisiaan: mitä enemmän niitä oli näytteeseen punnittu, sitä pienempi osuus niistä oli sintrauksessa haihtunut. N3-näytteistä molempien analyyttien haihtuminen oli sen sijaan vähäisempää kuin ST-näytteistä. Sintrausolosuhteissa on saattanut olla jotakin eroa. Poikkeava haihtumistrendi saattaa johtua myös N3-näytteisiin lisätystä titaanidioksidista, joka on muuttanut materiaalin kiderakennetta.

Molemmilla käytetyillä näytteenkäsittelytekniikoilla saatiin sintraamattomalle N3-jauheelle eri booripitoisuus, kuin mitä valmistaja oli ilmoittanut. Pitoisuudeksi olisi pitänyt saada noin 3,4 mg/g. Pitoisuudeksi saatiin kuitenkin molemmilla tekniikoilla vain noin 2,5–2,6 mg/g. Lisäksi samaan tulokseen päädyttiin, käytettiinpä happohajotuksessa vetyfluoridia, tai ei. Systemaattista virhettä analyysissä ei siis todennäköisesti tapahtunut, vaan valmistajan ilmoittama pitoisuus on luultavasti ollut virheellinen. Systemaattinen virhe olisi toki voinut tapahtua myös ICP-OES-mittausten yhteydessä jonkin matriisihäiriön seurauksena. Tämä on kuitenkin hyvin epätodennäköistä, sillä hapoilla hajotettua N3-näytettä analysoitiin myös lisäysmenetelmällä ja tulokseksi saatiin silloinkin noin 2,4 mg/g. Lisäksi yksi hajotetuista näyte-eristä lähetettiin tutkittavaksi Oulussa sijaitsevan Suomen Ympäristöpalvelun laboratorioon. Siellä mittaukseen käytettiin uudehkoa ICP-OES-laitteistoa (Thermo Electron IRIS Intrepid II XDL Duo),



Kuva 10.2. Sintrauksen aikana haihtuvan seosalkuaineen osuus riippuu siitä, kuinka paljon kyseistä alkuainetta on punnittu näytteisiin valmistusvaiheessa. Kuvaaja perustuu avonaisissa astioissa happohajotetuista ST2-ST5-näytteistä ICP-OES-menetelmällä mitattuihin tuloksiin, jotka on esitetty taulukossa 10.6.

jossa boori analysoitiin aksiaalisella plasmalla. Siellä määritetty pitoisuus, 2,7 mg/g, oli lähellä muita näytteelle saatuja tuloksia. Todettakoon vielä, että happohajotuksella käsiteltyjen kontrollinäytteiden analysoinnissa ei huomattu ongelmia. Kaikkien analyytien pitoisuudet olivat aina vähintään 5 prosenttiyksikön sisällä odotetusta arvosta. Yleensä ero havaitun ja odotetun pitoisuuden välillä oli kuitenkin alle 2 %.

Toisin kuin B- ja Li-pitoisuudet, Ba-, Sr, ja Ti-pitoisuudet eivät näyttäneet muuttuneen sintrauksen aikana. Niiden määrät sekä tableteissa että sintratuissa jauheissa olivat analyysitulosten perusteella lähellä punnittuja määriä. Periaatteessa niiden suhteellisten osuuksien olisi pitänyt kasvaa B- ja Li-pitoisuuksien pienentyessä. Mahdollinen pitoisuuksien kasvu on ollut kuitenkin niin vähäistä, että se ei käy ilmi mittaustuloksista. Myös titaatin hapetusluku on mahdollisesti muuttunut sintrauksen aikana arvosta +4 arvoon +3. Tällöin näytteiden happipitoisuus on voinut kasvaa, jolloin muiden alkuaineiden suhteelliset pitoisuudet ovat puolestaan laskeneet.

Analyyteille saatujen tulosten suhteellinen hajonta oli yllättävänkin pientä, vain 1,5 – 11,1 %. Koska näytteissä kuitenkin oli paljon bariumia, strontiumia ja titaania, näyttivät pitoisuuksien absoluuttiset hajonnat suurilta. Esimerkiksi N3-tabletin titaanipitoisuuden hajonnaksi saatiin 14 mg/g, mikä oli yli kaksi kertaa enemmän kuin näytteen boori- ja litiumpitoisuudet yhteensä. Silti pitoisuuden prosentuaalinen hajonta oli vain 6,5 %.

Taulukko 10.7. Parittainen 2-suuntainen kahden riippuvan otoksen t-testi keskiarvoille, kun vertailtavana on kaksi eri näytteenhajotustekniikkaa. Muuttujana 1 ovat avonaisissa astioissa hapoilla hajotetuista BST-näytteistä mitatut pitoisuudet, muuttujana 2 vastaavasti sulatteina hajotettujen näytteiden pitoisuudet.^a

	Näytteistä tutkitut alkuaineet				
	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>	<i>Li</i>	<i>B</i>
Havaintojen lukumäärä	14	14	14	7	6
Havaittu testiarvo T	3,08	-0,07	-0,50	-0,15	-1,87
Kriittinen arvo t	2,16	2,16	2,16	2,45	2,57
P($T \leq t$)	0,009	0,95	0,62	0,12	0,88

^a Pitoisuudet on esitetty taulukossa 10.6.

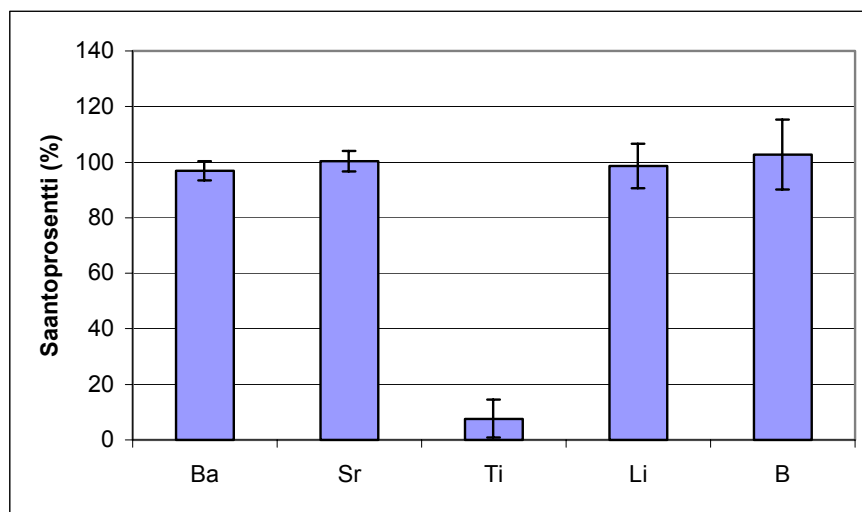
Avonaisissa astioissa tapahtuvalla happohajotuksella sekä sulatteisiin perustuvalla tekniikalla saatuja mittaustuloksia verrattiin tilastollisesti toisiinsa. Vertailu tehtiin Microsoft Excel-työkalulaskentaohjelmistolla ja sen tulokset on esitetty taulukossa 10.7. Vertailua varten mittaustulosten hajonnat oletettiin normaalijakautuneiksi ja koska mitatut pitoisuudet saattoivat olla yhtä hyvin joko suurempia tai pienempiä kuin oikeat pitoisuudet, käytettiin 2-suuntaista testiä.^[107] Bariumpitoisuuksista lasketun testiarvon T itseisarvo (3,08) on suurempi kuin testin kriittinen arvo (2,16). Muilla mitatuilla alkuaineilla testiarvon itseisarvo on sen sijaan kriittistä arvoa pienempi. Barium olikin tämän vuoksi ainoa mitatuista alkuaineista, jonka eri hajotusmenetelmillä saaduissa tuloksissa oli eroa 95 % varmuudella. Lähes jokaisen BST-näytteen bariumpitoisuus saatiin happohajotuksen perusteella suuremmaksi kuin sulatemenetelmällä. Sulatteita valmistettaessa oli vaarana, että booria ja litiumia olisi haihtunut näytteistä 700-asteisessa uunissa. Tilastollisen vertailun perusteella haihtumista ei todennäköisesti ollut tapahtunut.

10.5. Mikroaaltouunihajotuksella saadut tulokset

Mikroaaltouunissa käsitellyt näytteet eivät lienneet täydellisesti, kuten edellisessä luvussa todettiin. Suodatetut liuokset tutkittiin silti ICP-OES-tekniikalla. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 10.8. Kuvasta 10.3 nähdään, että mikroaaltouunimenetelmällä bariumille, strontiumille, litiumille ja boorille saadut pitoisuudet olivat varsin lähellä avonaisissa astioissa happohajotuksella saatuja pitoisuuksia. Titaani ei sen sijaan ollut liennut mikroaaltouunissa käytännössä lainkaan, joten hajotusastioiden pinnoille

Taulukko 10.8. Alkuaineille BST-näytteissä (mg/g) havaitut pitoisuudet, kun on mitattu mikroaaltouunilla hajotettuja näytteitä ICP-OES-menetelmällä.

Näyte	Näytteistä tutkitut alkuaineet				
	Ba	Sr	Ti	Li	B
ST1	337	182	7	< TR ^a	< TR
ST2	336	181	19	0,9	0,9
ST3	335	183	7	3,7	2,5
ST4	336	183	43	7,5	4,4
ST5	311	173	12	12,6	10,6
N1, Sintrattu tabletti	399	117	13	< TR	< TR
N2, Sintrattu tabletti	338	184	12	< TR	< TR
N3, Sintrattu tabletti	327	179	9	5,6	2,8
N3, Sintrattu jauhe	327	179	10	5,0	2,4
N3,Jauhe	303	166	42	5,4	2,8

^aTR = toteamisraja**Kuva 10.3.** Alkuaineiden keskimääräinen saantoprosentti, kun verrataan mikroaaltouunihajotuksella saatua pitoisuutta (taulukko 10.8) avonaisissa astioissa tehdyllä happohajotuksella saatuihin pitoisuuksiin (taulukko 10.6). Virhepalkit kuvaavat alkuaineille eri näytteistä saatujen saantoprosenttien keskihajontaa. Tutkittavana on ollut 10 erilaista BST-näytettä, joista 7 sisälsi litiumia ja booria.

tarttunut valkoinen pigmentti oli todennäköisesti ollut titaanidioksidia. Tätä osattiinkin epäillä sakan ulkonäön vuoksi. Larrea *et al.*^[95] olivat tutkimuksissaan sitä paitsi havainneet, että titaani liukenee bariumtitanaatista selvästi bariumia hitaammin.

Titaani tarttui teflonastioiden reunoihin tiukasti, joten astioiden puhdistaminen oli työlästä. Siksi mikroaaltouunihajotusta ei ole mielekästä käyttää, vaikka näytteen titaanipitoisuudesta ei oltaisikaan kiinnostuneita. Hajotusajan pidentäminenäkään ei toisaalta kannata, sillä käytetty hajotusprosessi kestää kokonaisuudessaan pari tuntia. Titaanin saostumista olisi todennäköisesti estänyt liuosten sekoittaminen hajotusprosessin aikana. Myös vetyfluoridin käyttö olisi ehkä auttanut, mutta kuten luvussa 9 todettiin, se olisi jouduttu erikseen haihuttamaan pois liuoksista avonaisissa astioissa, ennen kuin liuoksia olisi mitattu ICP-OES-menetelmällä.

LUKU 11. LIUOKSIEN ANALYSOINTI ICP-MS-TEKNIKALLA

11.1. Käytetty mittauslaitteisto

Tutkimuksessa käytettiin Thermo Elemental X7 ICP-MS-laitteistoa, johon oli kytketty Cetac ASX-500-näytteenäyttävä. Massa-analysaattorina oli sekventiaalinen kvadrupolianalysaattori ja sumutin oli puolestaan mallia ”concentric”. Siinä liuosnäyte hajotetaan aerosoliksi nopeasti virtaavan sumutuskaasun aiheuttamalla alipaineella. Sumutuskasuna käytettiin argonia, joka oli laatua 4,6 (puhtaus 99,996 %).

11.2. Mittausmenetelmän kehittäminen

11.2.1. Laitteiston säädöt

ICP-MS-laitteiston suorituskyky tuli optimoida päivittäin ennen mittausten aloittamista. Tähän käytettiin viritysluosta, jossa oli eri alkuaineita 10 µg/l. Optimoinnilla pyrittiin saavuttamaan mahdollisimman hyvä signaalien herkkyys ja stabiilisuus. Samalla plasmassa muodostuvien oksidien ja kahdesti varautuneiden ionien määrä yritettiin pitää vähäisenä. Laitteistoa käytettiin tutkimuksissa ainoastaan boorin ja litiumin analysointiin, joten optimoinnissa seurattiin erityisesti ⁷Li-signaalia.

Laitteiston optimaaliset asetukset vaihtelivat hieman mittauspäivien välillä, mutta ne olivat kuitenkin aina lähellä taulukossa 11.1 esitettyjä arvoja. Tärkeimmät päivittäin optimoitavat laitteistosäädöt olivat sumutuskasun virtausnopeus (l/min), kvadrupolijännite eli ”pole bias” (V), näytteenottosyvyys (mm) sekä radiotaajuusgeneraattorin teho (W).

Taulukko 11.1. Tyypilliset ICP-MS-laitteiston säädöt.

<i>Major</i>		<i>Minor</i>	
Extraction	-523	Lens 2	-43,8
Lens 1	0,3	Lens 3	-200
Focus	24,8	Forward Power	1250 – 1350
D1	-28,2	Horizontal	47
Pole bias	3,5 – 4,0	Vertical	603
Hexapole bias	-3,5	D2	-140
Nebulizer	1,00 – 1,05	DA	-28
Sampling depth	50 – 60	Cool	14
		Auxiliary	0,95

Kaikissa tehdyissä tutkimuksissa massapiikkejä mitattiin vain niiden keskikohdalta eli yhdellä kanavalla. Viipymääjat piikeissä olivat 10 ms ja kussakin mittauksessa pyyhkäisyjen lukumäärä oli 100. Siirtymäaikaa piikistä toiseen ei voitu käytetyssä laitteessa säätää, vaan se oli noin 1 ms. Kutakin analysoitavaa liuosta syötettiin aina 20 s ennen kuin mittaustuloksia alettiin kerätä. Laitteistoa puhdistettiin aina 40 sekuntia 2 %:lla (v:v) typpihapolla jokaisen analysoidun liuoksen jälkeen. Näin välttyttiin boorin muistiefekteiltä.

11.2.2. Sisäisen standardin valinta

Yleisin ICP-MS-mittauksissa käytetty sisäinen standardi on indium. Boori ja litium ovat kuitenkin selvästi sitä kevyempiä alkuaineita, joten niitä määritettäessä sisäiseksi standardiksi suositellaan berylliumia.^[92] Boorille sisäiseksi standardiksi on todettu käyvän myös kloori.^[108] Nyt standardointiin päätettiin kokeilla ^9Be - ja ^{27}Al -isotooppeja, jotka ovat massaltaan suhteellisen lähellä määritettäviä ^{11}B - ja ^7Li -isotooppeja. In^{115} -isotoopin havaittiin sen sijaan käyttäytyvän erillä tavalla kuin boori- ja litiumisotoppien. Esimerkiksi, jos tehoa laskettiin arvosta 1250 W, ^{11}B - ja ^7Li -signaalit kasvoivat, mutta ^{115}In -signaali heikkeni.

Liitteessä 4 on esitetty 50 mittauksen koesarja sisäisestä standardoinnista. Sarjan aikana laitteiston säätöjä ei muutettu, vaan signaalien vaihtelut johtuivat esimerkiksi ryöminästä. Boorin ja litiumin runsaammat isotoopit, ^{11}B ja ^7Li , käyttäytyivät kuten ^9Be -isotooppi. Sen sijaan Al^{27} :a ei kannattanut käyttää sisäisenä standardina mitattaessa ^{11}B - ja ^7Li -isotooppeja. Myös harvinaisempia, ^{10}B - ja ^6Li -isotooppeja tutkittiin koesarjojen aikana ja ne käyttäytyivät odotetusti kuten ^{11}B - ja ^7Li -isotoopitkin. ^{10}B -isotoopin osuus on luonnossa 19 % ja ^6Li -isotoopin 9,5 % kyseisistä alkuaineista. Taulukossa 11.2 on esitetty sisäisen standardoinnin vaikutus signaalien hajontaan. Interpolaatio ^9Be - ja ^{27}Al -isotoopeille mitattujen signaalien suhteen laski booritulosten keskihajontaa vähemmän kuin pelkän Be^9 -isotoopin käyttö sisäisenä standardina.

Taulukko 11.2. Sisäisen standardoinnin vaikutus analyttisignaalien suhteelliseen keskihajontaan (RSD%). Taulukko on laadittu liitteessä 4 esitetyn kokeen perusteella ja kaikkien alkuaineiden pitoisuudet olivat 10 µg/l.

Sis. standardi	^6Li	^7Li	^{10}B	^{11}B
Ei käytössä	1,8	1,6	3,4	3,3
^9Be	0,9	0,7	1,4	1,4
^{27}Al	2,1	2,1	3,1	3,1
Interpolaatio ^a	-	-	1,5	1,5

^aInterpolaatio tehty ^9Be - ja ^{27}Al -isotoopeille mitattujen signaalien suhteen.

Edellisessä luvussa esiteltiin tarkemmin apukertoimien käyttöä sisäisessä standardoinnissa. Menetelmällä saatiin estettyä tulosten yli- ja alikorjautuminen. ICP-MS-menetelmän yhteydessä olisi myös tullut käyttää apukertoimia, kun berylliumsignaalilla korjattiin boori- ja litiumsignaalit. Sopiva apukerroin olisi booria määritettäessä ollut noin 1,4 ja litiumia määritettäessä noin 0,7. Siis ilman kertoimia beryllium alikorjasi boorin ja ylikorjasi litiumin, kuten liitteen 4 toiselta sivulta nähdään. Sinänsä tulos oli yllättävä. Alkuaineista keveimmän, eli litiumin, hajonnan olisi odottanut olevan suurinta ja raskaimman, eli boorin, taas pienintä. Apukertoimia käytettäessä litiumsignaalien hajonta olisi ollut vain noin 0,4 % ja boorisignaalien noin 0,9 %. Sisäinen standardointi toimi kuitenkin riittävän hyvin myös ilman apukertoimia, joten niitä ei käytetty hajotettuja näytteitä analysoitaessa.

11.3. Mittausten suorittaminen ja havaitut toteamisrajat

Boori ja litium ovat helppoja alkuaineita analysoitavaksi, koska niillä ei esiinny pahoja spektraalisia häiriöitä. ^{11}B -isotoopin määrittäminen runsaasti hiiltä sisältävistä näytteistä on kuitenkin koettu vaikeaksi. Tällöin ^{11}B -massapiikki ei erotu suuren ^{12}C -massapiikin viereltä.^[92] BST-näytteissä ei ollut hiiltä merkittäviä pitoisuuksia, joten hajotettujen näytteiden boori- ja litiumpitoisuudet päätettiin määrittää runsaimpien, ^7Li - ja ^{11}B -isotooppien avulla.

Mittauksia tehtiin vain sulatemenetelmällä hajotetuista näytteistä. Näyteliuosten litium- ja booripitoisuudet olivat liian korkeita mitattavaksi ICP-MS-menetelmällä, joten niistä tehtiin 500-kertaiset laimennokset mittapulloissa. Valmistetuissa kalibrintistandardeissa analytyttien pitoisuudet olivat 0, 5, 10 ja 20 µg/l. Kaikkiin liuoksiin sisäiseksi standardiksi lisätty Be-pitoisuus oli 10 µg/l. Liuoksia valmistettaessa Li-, B- ja Be-kantaliuoksista jouduttiin tekemään välilaimennokset, joissa pitoisuus oli 1000 µg/l. Kalibrintistandardeihin lisättiin suhteessa 1:500 N2-tabletin sulateliuosta. Näin ne saatiin vastaamaan matriisiltaan mahdollisimman tarkasti analysoitavia näytteitä. Lisäksi kaikkiin liuoksiin laitettiin 2 % (v:v) suprapuhdasta typpihappoa. Niin kalibrintistandardit kuin tutkittavat näyteliuoksetkin mitattiin kolmeen kertaan ja lopullisena mittaustuloksena käytettiin määritysten keskiarvoa. Saatujen kalibrintisuorien korrelaatio oli parempi kuin 0,999.

Sulatteesta peräisin olevan natriumin määrä oli analysoiduissa liuoksissa vain noin 16 mg/l, mikä johtui liuosten runsaasta laimentamisesta. Barium-, strontium-, sekä

titaanipitoisuudet olivat alle 1 mg/l. N₂-näytteen lisääminen kalibroitistandardeihin olikin käytännössä turhaa. Matriisin vaikutusta testattiin kalibroimalla laitteisto kuusi kertaa vuoron perään matriisittomilla standardeilla ja matriisia sisältäneillä standardeilla. ⁷Li-signaalin keskimääräiseksi herkkyydeksi saatiin sekä ilman matriisia että matriisin kanssa noin 54 000 ICPS 1 µg⁻¹. ¹¹B-signaalille herkkyydeksi saatiin vastaavasti molemmissa tapauksissa noin 16 000 ICPS 1 µg⁻¹. Matriisilla ei siis ollut pieninä pitoisuuksina havaittavaa vaikutusta analyyttien herkkyyksiin. Samassa kokeessa todettiin myös, että matriisilla ei ollut vaikutusta analyyttien taustasignaaleihinkaan. Vaikeuksia olisi kuitenkin voinut tulla, jos matriisin määrä näytteissä olisi ollut suurempi. Esimerkiksi NaCl:n on todettu heikentävän analyyttisignaaleja ICP-MS-mittauksissa, jos sen pitoisuus on ollut useita grammoja litrassa.^[109]

Toteamisrajojen määrittämistä varten laite kalibroitiin matriisia sisältäneillä standardeilla ja laimennettu N₂-näyte analysoitiin viisi kertaa. Toteamisrajat määriteltiin kaavalla 3s, missä s oli mittaustulosten standardipoikkeama. Boorille toteamisrajaksi saatiin näin noin 140 ng/l ja litiumille 7,5 ng/l. Kun huomioitiin varsinaisten näyteliuosten tilavuus (0,1 l), hajotettu näytemäärä (noin 50 mg) ja laimennoskerroin (500), saatiin todelliseksi toteamisrajaksi boorille 620 µg/g ja litiumille 24 µg/g. Todelliset toteamisrajat olisi saatu alhaisemmiksi, jos näytteissä olisi ollut pienemmät pitoisuudet analyyttejä, koska näytteitä olisi tällöin laimennettu vähemmän. Laimennoskerroimen pienentyessä matriisin häiritsevä vaikutus olisi kuitenkin lisääntynyt, mikä olisi todennäköisesti nostanut toteamisrajoja. Laimennoskerroimen olisi täytynyt olla analyyttien pitoisuudesta riippumatta yli 10, sillä käytetyllä ICP-MS-laitteistolla analysoitujen liuosten kiintoainemäärä (TDS) ei saanut olla yli 2 g/l.

11.4. Analyysitulokset

Analyysitulokset on esitetty taulukossa 11.3. Sulatemenetelmällä hajotetuista näytteistä saatiin analysoitua pienimmätkin boori- ja litiumpitoisuudet ilman, että toteamisrajat olisivat tuottaneet ongelmia. Kaikki tulokset olivat hyvin lähellä ICP-OES-laitteistolla saatuja tuloksia, kuten kuvista 11.1 ja 11.2 nähdään.

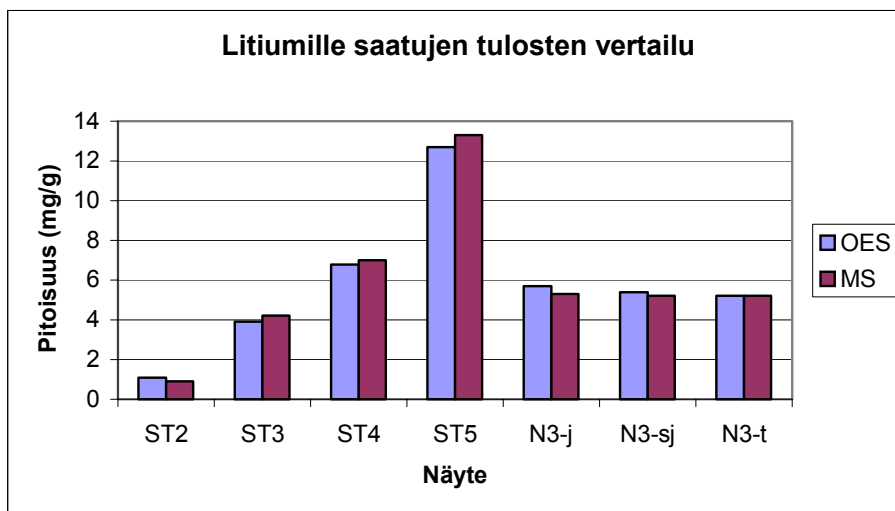
Todettakoon lopuksi, että ICP-MS-laitteistolla tehtyjä liuosmittauksia häiritsivät kontaminaatio-ongelmat. Mittaukset keskeytyivät, koska ⁷Li-signaalin tausta nousi kutakuinkin arvosta 1500 arvoon 400 000 ICPS. ¹¹B-signaalin tausta nousi myös, mutta paljon vähemmän; suunnilleen arvosta 13 000 arvoon 30 000 ICPS. Laitteistolla saavu-

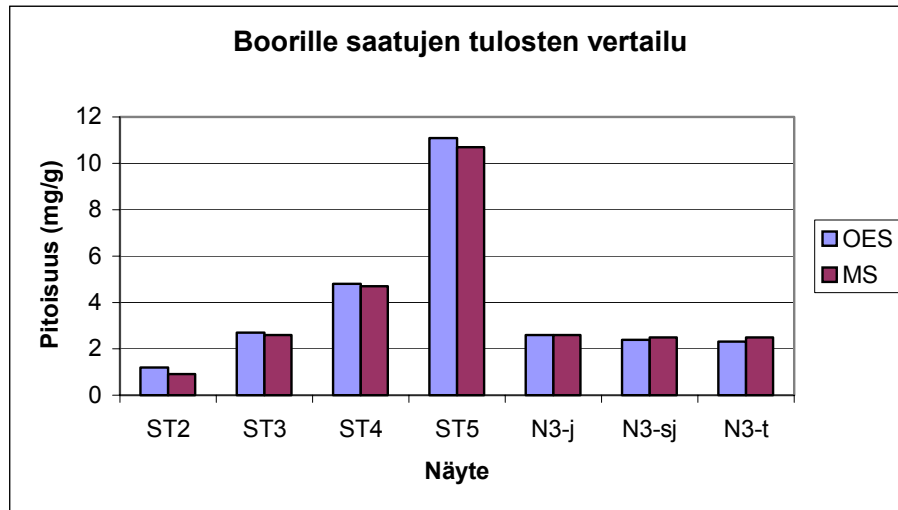
Taulukko 11.3. Alkuaineiden pitoisuudet sulatemenetelmällä hajotetuissa BST-näytteissä, kun mittaukset on tehty ICP-MS-menetelmällä (mg/g).

Näyte	Mitatut alkuaineet	
	B	Li
ST1	< TR ^a	< TR
ST2	0,9	0,9
ST3	2,6	4,2
ST4	4,7	7,0
ST5	10,7	13,3
N3 (jauhe)	2,6	5,3
N3 (sint. jauhe)	2,5	5,2
N3t (tabletti)	2,5	5,2

^aTR = toteamisraja

tettaviin herkkyysiin verrattuna taustan nousu vastasi boorilla likimain pitoisuutta 1 µg/l ja litiumilla peräti pitoisuutta 7 µg/l. Lisäksi litiumin signaalissa tapahtui merkittävää absoluuttista hajontaa. Syynä taustojen nousuun oli se, että laitteistolla analysoitiin liuotettuja Li₂B₄O₇-sulatteita. Sulatemateriaali sotki laitteiston, eikä taustasignaaleja saatu enää laskemaan. Litiumpohjaisten sulatteiden analysoinnin on raportoitu aiheuttavan vakavia kontaminaatio-ongelmia, sillä litium tarttuu helposti laitteiston komponentteihin.^[110]

**Kuva 11.1.** ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmillä saatujen litiumpitoisuuksien vertailua, kun on analysoitu sulatemenetelmällä hajotettuja näytteitä. j = jauhe, sj = sintrattu jauhe ja t = tabletti.



Kuva 11.2. ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmillä saatujen booripitoisuuksien vertailua, kun on analysoitu sulatemenetelmällä hajotettuja näytteitä. j = jauhe, sj = sintrattu jauhe ja t = tabletti.

LUKU 12. LA-ICP-MS-TUTKIMUKSET

12.1. Käytetty laserlaitteisto

Tutkimuksessa käytettiin edellisessä luvussa esiteltyä kvadrupoli-ICP-MS-laitteistoa. Näytteensyöttimenä oli kuitenkin New Wave UP-213-laserlaite, jossa oli Q-kytketty Nd:YAG-laseryksikkö. Sen tuottaman lasersäteen aallonpituus oli 213 nm, ja laserpulssin kesto 3–5 ns. Laserkammion koko oli vain muutamia kuutiosenttimetrejä ja sitä pystyttiin haluttaessa liikuttamaan x-, y- ja z-tasoissa yhden mikrometrin tarkkuudella. Aerosolinkuljetusputki oli mallia Tygon R-3603. Sen pituus oli 1,5 m ja sisähalkaisija 1,27 mm. Laitteistoon oli lisäksi kytketty kamera, jonka avulla analysoitavien alueiden valinta näytteiden pinnoilta onnistui helposti. Kantajakaasuna käytettiin argonia, joka oli laatua 4,6 (puhtaus 99,996 %).

12.2. ICP-MS-säätöjen optimointi

Mittaukset aloitettiin päivittäin optimoimalla ICP-MS-yksikön säädöt NIST 612-lasistandardin avulla. Optimoinnilla yritettiin saavuttaa hyvä signaalien herkkyys ja stabiilisuus, sekä minimoida muodostuvien oksidien ja kahdesti varautuneiden ionien määrä. Optimoinnissa seurattiin erityisesti ^7Li -signaalia ja sen intensiteetiksi saatiin 50 000–80 000 ICPS. Litiumsignaalin hajonta oli 2,5–6 %. ICP-MS-säätöjä optimoitaessa laserasetukset laitettiin laitteiston käyttöohjeiden mukaisesti maksimille: tehoksi 100 %, taajuudeksi 20 Hz ja lasersäteen halkaisijaksi 160 μm . Lisäksi käytettiin jatkuvaa laserpulssitusta ja viivojen pyyhkäisyä. Laserin liikuttamisnopeus oli viivalla 40 $\mu\text{m/s}$. Laitteiston optimaaliset asetukset vaihtelivat mittauspäivien välillä, mutta ne olivat kuitenkin aina lähellä taulukon 12.1 arvoja. Vertaamalla asetuksia taulukon 11.1 arvoihin nähdään, että osa niistä erosi selvästi liuosanalytiikkaan tarkoitetuista arvoista. ICP-MS-säätöjä ei siis kannattanut optimoida liuosten avulla.

Erityisen tärkeä säätöarvo on sumutuskaasun virtausnopeus, koska sillä kyetään vaikuttamaan tehokkaasti signaalien herkkyyteen ja hajontaan. Litiumsignaali oli herkimmillään virtausnopeuden ollessa noin 1,25 l/min. Näin suuri virtausnopeus meni kuitenkin käytetyn laitteiston varoalueelle, joten päätettiin käyttää virtausnopeuksia

Taulukko 12.1. Tyypilliset ICP-MS-yksikön säädöt käytettäessä näytteensyöttöön laserablaatiota.

<i>Major</i>		<i>Minor</i>	
Extraction	-730	Lens 2	-45,8
Lens 1	0,3	Lens 3	-200
Focus	19,0	Forward Power	1100-1200
D1	-30,9	Horizontal	70
Pole bias	-2,5 – -3,5	Vertical	556
Hexapole bias	-2,5	D2	-140
Nebulizer	1,05 – 1,10	DA	-44,2
Sampling depth	40 – 50	Cool	12
		Auxiliary	1,00

1,05–1,10 l/min. Kyseisellä tasolla litiumsignaalille saatiin riittävän hyvä herkkyys ja stabiilisuus. Lisäksi BST-näytteiden analysointi osoitti, että boorianalytiikkaan sopiva virtausnopeus oli noin 1,10 l/min.

ICP-MS-säädöt oli tarkoitus optimoida kokonaisuudessaan varsinaisilla BST-näyte-tableteilla. Niiden avulla päätettiin kuitenkin vain tarkistaa NIST 612-standardilla saadut säädöt, koska BST-tableteista saatiin selvästi epästabiilimpaa signaalia kuin NIST 612-standardista. Tämä johtui näytetablettien heterogeenisyydestä. BST-näytteitä päätettiin täten käyttää vasta laserasetusten optimointiin. Siihen ei kannattanut käyttää NIST 612-standardia, joka on koostumukseltaan erilainen kuin analysoitavat näytteet.

12.3. Lasersäätöjen optimointi

Lasersäädöt optimoitiin ST4-standardin avulla. Analyysitapana päätettiin käyttää sekä viivoja että yksittäisiä pisteitä, ja lasersäädöt optimoitiin kummallekin tavalle erikseen. Molemmissa tavoissa päätettiin käyttää jatkuvaa laserpulssitusta, ja ennen mittausten aloittamista laserin annettiin lämmetä 10 s. Optimoinnilla pyrittiin saavuttamaan mahdollisimman stabiilit signaalit ja riittävän hyvät herkkyydet. Kokeet tehtiin satunnaisessa järjestyksessä ja niiden välillä laitteistoa huuhdottiin argonilla 20 s. Analysoitavat pisteet ja viivat asetettiin vähintään 200 µm:n päähän toisistaan.

12.3.1. Viiva-analyysi

Viiva-analyysiä tehtäessä signaalin annettiin stabiloitua 40 s ennen kuin mittausdataa alettiin kerätä. Kussakin viivassa suoritettiin kymmenen erillistä mittausta, joista jokaiseen kuului 100 pyyhkäisyä. Massapiikit mitattiin vain yhdellä kanavalla ja viipymäajoiksi asetettiin 50 ms. Viipymäajat voitiin valita pitkiä, koska mitattavia isotooppeja oli vähän. Viivat pyrittiin tekemään näytteen pinnalle sellaisiin kohtiin, joissa ei näkynyt säröjä tai selviä poikkeamia. Poikkeamia oli kuitenkin näytteen pinnalla paljon, joten tämä oli käytännössä mahdotonta. Mittaustuloksina päätettiin käyttää siksi 10

mittauksen mediaania ja hajontoja laskettaessa jätettiin huomiotta selvästi muista määrittelyksistä eroavat mittaustulokset. Poikkeavia mittauksia ei kuitenkaan ollut kuin korkeintaan kaksi kymmenestä.

Optimointi aloitettiin laserin tehosta. Muiden lasersäätöjen alkuarvot olivat seuraavat: taajuus 20 Hz, säteen halkaisija 120 μm , kohdistus näytteen pintaan ja liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$. Optimointikokeissa saadut signaalien bruttointensiteetit on esitetty optimointikuvaajina liitteessä 5. Kuvissa on esitetty vain ^6Li - ja ^{10}B -isotooppien signaalien käyttäytyminen säätöjen funktiona. Runsaampiin, ^7Li - ja ^{11}B -isotooppeihin, säädöt vaikuttivat vastaavalla tavalla. Kokeiden perusteella tehoksi päätettiin valita 80 %, koska 100 %:n teho ei parantanut signaaleita enää merkittävästi. Laserin äärimmäiset säädöt eivät sitä paitsi ole suositeltavia, kuten jo kirjallisuudessa todettiin. 40 % teho ei riittänyt kunnolla edes irrottamaan ainesta tutkittavasta materiaalista. Laitteen antamien tietojen perusteella 80 %:n teho tarkoitti noin 1,15 mJ:n energiapulsseja ja energiavuota 10,20 J/cm². Laserin tehon jälkeen optimoitiin muut lasersäädöt järjestyksessä: taajuus, lasersäteen halkaisija, laserin kohdistus ja lasersäteen liikuttamisnopeus.

Taajuudeksi valittiin 10 Hz, koska sitä käyttäen saatiin suhteellisen hyvät herkkyudet sekä alhaiset hajonnat. 15 Hz olisi myös ollut hyvä valinta käytettäväksi taajuudeksi. Suurimpia taajuuksia päätettiin sen sijaan välttää, koska myöhemmin näytteistä jouduttiin mittaamaan myös barium-, strontium- ja titaanisignaaleja. Näiden alkuaineiden määrät olivat näytteissä satoja milligrammoja grammassa, joten niiden tuottamat signaalit olivat suuria. 20 Hz taajuudella signaalit olisivat voineet rasittaa detektoria liiaksi.

Lasersäteen halkaisijaksi valittiin 120 μm , koska sitä käyttäen saatiin riittävän hyvät herkkyudet ja alhaiset hajonnat. Pienempiä säteitä käytettäessä näytteen heterogeenisyys olisi ollut entistäkin suurempi ongelma. Tehdyssä tutkimuksessa signaalien hajonnat olivat halkaisijaltaan pieniä säteitä käytettäessä jopa odottamattoman suuria, mikä saattoi johtua analysoidun näytetabletin heterogeenisyydestä. Kuten 20 Hz taajuutta, myös 160 μm sädettä päätettiin välttää, jotta Ba-, Sr- ja Ti-signaalit olisivat pysyneet kohtuullisina.

Lasersäteen kohdistus pidettiin näytteen pinnalla. Jos laser olisi kohdistettu esimerkiksi 1 mm analysoitavan pinnan alapuolelle, olisi signaaleiden intensiteetti saatu helposti laskemaan, ilman että niiden hajonta olisi merkittävästi kasvanut. Kohdistuksen muuttaminen oli kuitenkin varsin hidasta, joten signaalien voimakkuuteen oli helpompi vaikuttaa laserpulsituksen taajuudella ja lasersäteen halkaisijalla.

Viimeisenä tutkittiin laserin liikuttamisnopeuden vaikutusta signaaleihin. Viiva-analyysillä pyrittiin ottamaan pisteanalyysiä paremmin huomioon näytteen heterogeenisyys, joten liikuttamisnopeus valittiin suureksi. Lopulta päädyttiin nopeuteen 40 $\mu\text{m/s}$, sillä nopeudella 70 $\mu\text{m/s}$ pyyhkäistävä viiva tuli epäkäytännöllisen pitkäksi. Näytteestä oli tällöin vaikeaa enää löytää tutkittavaksi sopivia, tasalaatuiselta näyttäviä alueita. Kun nopeus oli vain 10 $\mu\text{m/s}$, yksittäinen paikka näytteen pinnalla sai suuren laserannoksen ja signaalit olivat intensiivisiä. Menetelmä alkoi hitaita nopeuksia käytettäessä muistuttaa yksittäisten pisteiden analysointia.

Kaikille laseroiduille viivoille tehtiin esiablaatio. Esiablaatiossa laserin tehoksi asetettiin 80 %, taajuudeksi 10 Hz ja liikuttamisnopeudeksi 70 $\mu\text{m/s}$. Säteen halkaisija oli aina sama kuin varsinaisessa analyysissä. Esiablaation vaikutusta saataviin signaaleihin tutkittiin myös erillisellä kokeella. Näytteen pinnalle asetettu viiva laseroitiin tällöin kahteen kertaan ja myös esiablaatiolla tuotettu signaali analysoitiin. Molemmissa pyyhkäisyissä käytettiin edellä esiteltyjä optimoituja säätöjä. Lasersäteen liikuttamisnopeus oli siis myös esiablaation, eli ensimmäisen pyyhkäisyn aikana 40 $\mu\text{m/s}$. Kokeen tulokset ovat näkyvissä liitteen 6 kuvaajissa. Esiablaatio paransi selvästi saatavien signaalien intensiteettiä ja vähensi myös niiden hajontaa. Esiablaatiovaiheessa litiumsignaalien hajonta oli noin 20 % ja boorisignaalien 13 %; toisella pyyhkäisyllä hajonnat olivat litiumille noin 12 % ja boorille 10 %. Signaalien muodoissa ei ollut sen sijaan suuria pyyhkäisyjen välisiä eroja. Signaalien hajonta johtui siis pääasiassa näytteen heterogeenisyydestä.

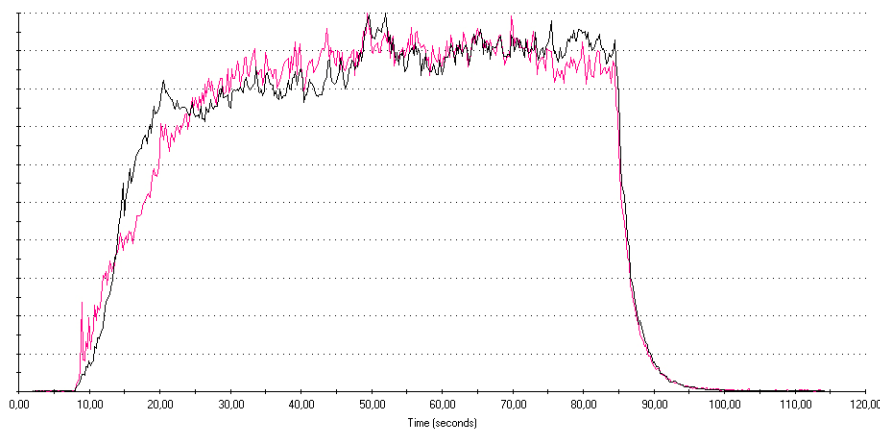
12.3.2. Pisteanalyysi

Yksittäisiä näytepisteitä analysoitaessa signaalin annettiin stabiloitua 30 s ennen mittausten aloittamista. Erillistä esiablaatiota ei tarvittu, sillä näytteen pinta puhdistui stabiloitumisen aikana. Jotta kraatterit eivät olisi syvenneet liikaa, mittauksia tehtiin kussakin pisteessä viisi ja pyyhkäisyjen määräksi valittiin kussakin mittauksessa 50. Kuten viiva-analyysissä, massapiikit mitattiin vain yhdellä kanavalla ja viipymäajalla 50 ms. Analysoitavat pisteet oli helppo valita näytteen tasalaatuisilta alueilta, joten selvästi poikkeavia mittaustuloksia ei esiintynyt. Lopullisina mittaustuloksina käytettiin täten viiden mittauksen keskiarvoa, eikä mittaustulosten mediaania.

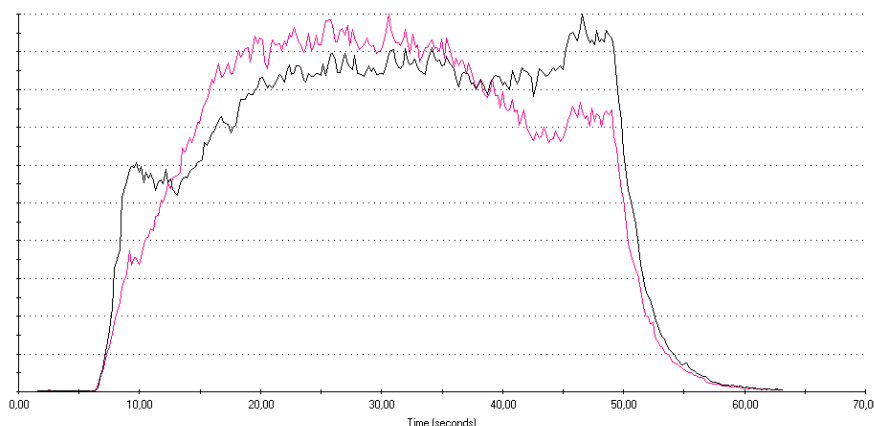
Pisteanalyysin optimoinnissa päädyttiin pitkälti samanlaisiin tuloksiin kuin viiva-analyysiä optimoitaessa, joten optimointia ei tarkastella yksityiskohtaisesti. Tehoksi valittiin 80 %, lasersäteen halkaisijaksi 120 μm ja kohdistus tehtiin näytteen pinnalle.

Taajuudeksi pisteanalyysijä tehtäessä valittiin kuitenkin 3 Hz. Signaalien intensiteetti on esitetty taajuuden funktiona liitteen 5 viimeisessä kuvaajassa. Signaalien hajonta kasvoi taajuuden noustessa, mikä oli odotettua. Kraatterit nimittäin syvenivät suuria taajuuksia käytettäessä nopeasti, jolloin saattoi tapahtua myös alkuaineiden fraktioitumista.

Erot eri taajuuksilla tuotettujen signaalien käyttökelpoisuudessa tulevat hyvin esiin kuvista 12.1 ja 12.2. Luotettavien analyysien tekeminen olisi ollut mahdotonta taajuutta 10 Hz käytettäessä. 3 Hz:n taajuudellakaan signaalit eivät vastanneet sitä, mitä odotettiin. Tavallisesti LA-ICP-MS-signaalien on havaittu nousevan voimakkaasti laserin käynnistämisen jälkeen. Sitten signaalit tyypillisesti laskevat ja stabiloituvat, jolloin niitä voidaan mitata. Näin ei tapahtunut, kun laseroitiin BST-tabletteja 3 Hz:n taajuudella. Signaalit nousivat lakikorkeuteensa noin 15–25 sekunnissa ja stabiloituivat, jolloin mittaukset voitiin aloittaa. Selvä signaalin laskuvaihe jäi siis puuttumaan. Todettakoon vielä, että viiva-analyyseissä saadut signaalit olivat profiililtaan samanlaisia kuin kuvan 12.1 signaali. Viiva-analyysissä signaalien hajonta oli kuitenkin näytteen heterogeenisyyden vuoksi suurempaa.



Kuva 12.1. ^6Li (vaalea)- ja ^{10}B -signaalit (tumma), kun taajuus oli 3 Hz, teho 80 %, lasersäteen halkaisija 120 μm ja kohdistus tehtiin näytteen pinnalle. Tutkittavana oli standardi ST4.



Kuva 12.2. ^6Li (vaalea)- ja ^{10}B -signaalit (tumma), kun taajuus oli 10 Hz, teho 80 %, lasersäteen halkaisija 120 μm ja kohdistus tehtiin näytteen pinnalle. Tutkittavana oli standardi ST4.

12.3.3. Toteutettuja koesuunnitelmia

Lasersäätöjen vaikutusta saataviin signaaleihin tutkittiin myös koesuunnitelmien ja Modde 3.0-ohjelman avulla. Sekä viiva- että pisteanalyysille toteutettiin täydelliset 2-tasoiset koesuunnitelmat, joihin liitettiin kolme keskipistetoistoa. Molemmissa koesarjoissa muuttujina olivat laserpulssien taajuus sekä lasersäteen halkaisija. Viiva-analyysissä kolmas muuttuja oli lasersäteen liikuttamisnopeus, pisteanalyysissä laserin teho. Käytetyt muuttujien ylä- ja alatasot on esitetty liitteessä 7. Samalla on esitetty myös kuvaajat, joista selviää 95 %:n luottamustasolla muuttujien ja niiden yhdysvaikutusten merkitys ^{10}B -signaalin intensiteettiin ja hajontaan. ^{11}B -, ^6Li - ja ^7Li -signaaleille tulokset olivat pääosin vastaavanlaisia.

Käsitellään ensin viiva-analyysi. Aivan kuten yhtä muuttujaa kerrallaan säädettyäessä halkaisijan ja taajuuden kasvattaminen nosti signaalien intensiteettiä. Liikuttamisnopeudella ei sen sijaan havaittu olevan merkitystä käytetyllä vaihteluvälillä, 10–40 $\mu\text{m/s}$. Halkaisijan ja taajuuden yhdysvaikutuksen havaittiin parantavan intensiteettiä. Keskipistetoistoille mitattujen tulosten hajonta oli kuitenkin niin suurta, että eri muuttujien mahdollista vaikutusta signaaleiden hajontaan ei kyetty havaitsemaan.

Pisteanalyysiä tehtäessä havaittiin, kuten yhtä muuttujaa kerrallaan säädettyäessä, että lasersäteen halkaisijan kasvattaminen parantaa intensiteettiä. Tehon vaikutus boorisignaalien intensiteettiin ei sitä vastoin varmistunut tehdyn kokeen perusteella ja taajuuden vaikutus osoittautui merkityksettömän pieneksi. Todettakoon kuitenkin, että litiumsignaaleihin myös teholla ja taajuudella oli merkittävä vaikutus. Myös yhtä muuttujaa kerrallaan säädettyäessä oli aiemmin huomattu, että taajuus vaikutti enemmän litium-

Taulukko 12.2. Valitut lasersäädöt eri analyysimenetelmiä käytettäessä.

	<i>Viiva-analyysi</i>	<i>Pisteanalyysi</i>
Teho (%)	80	80
Taajuus (Hz)	10	3
Säteen halkaisija (µm)	120	120
Kohdistus	pintaan	pintaan
Liikuttamisnopeus (µm/s)	40	-

kuin boorisignaalien intensiteetteihin (liite 5). Taajuuden nostamisen nähtiin myös toteutetuissa koesuunnitelmissa lisäävän sekä litium- että boorisignaalien hajontaa.

12.3.4. Yhteenvetoa optimoinnista

Analyyseissä käytetyt lasersäädöt on koottu taulukkoon 12.2. Kun laseroitiin ST4-standardia kyseisillä säädöillä, saatiin viiva-analyysiä tehtäessä ^6Li - ja ^7Li -signaalien intensiteeteiksi noin 50 000 ja 700 000 ICPS, ja ^{10}B - ja ^{11}B -signaalien intensiteeteiksi noin 20 000 ja 100 000 ICPS. ST4 standardissa booria oli 4,6 mg/g ja litiumpitoisuus 7,0 mg/g. Litiumsignaalien suhteelliset hajonnat olivat 10–14 % ja boorisignaalien 8–12 %. Pisteanalyysissä optimoidut säädöt antoivat ^6Li - ja ^7Li -signaalien intensiteeteiksi noin 40 000 ja 550 000 ICPS sekä hajonnoiksi 2–9 %. ^{10}B - ja ^{11}B -signaalien intensiteetit olivat vastaavasti noin 15 000 ja 60 000 ICPS, ja hajonnat vain 1–5 %.

Signaalien taustat olivat koko ajan erittäin pieniä: ^{10}B - ja ^{11}B -signaaleilla noin 100 ja 250 ICPS, ^6Li - ja ^7Li -signaaleilla 250 ja 3800 ICPS. Litiumtaustan intensiteetit olivatkin laserablaatiota käytettäessä alle sadasosa liuoksia mitattaessa havaituista taustaintensiteeteistä. Laitteistoon tarttuneesta litiumista ei siis ollut haittaa LA-ICP-MS-mittauksissa. Taustoja mitattaessa laserin tehoksi valittiin 0 %.



Kuva 12.3. Kraattereita ja pyyhkäisty viiva ST4-tabletin pinnalla. Kraattereita tehtäessä lasersäteen halkaisijat olivat 160, 120, 80 ja 40 µm. Viiva tehtiin halkaisijalla 160 µm. Teho oli 80 %, taajuus pisteitä tehtäessä 3 Hz ja viivoja tehtäessä 10 Hz, sekä lasersäteen liikuttamisnopeus viivalla 40 µm/s.

Todettakoon vielä, että käytetyn lasersäteen profiilissa oli jotakin vikaa tutkimusten ajan. Syntyvät kraatterit eivät olleet tasaisen pyöreitä, vaan muistuttivat kolmiota, kuten kuvasta 12.3 nähdään. Lisäksi kraattereiden viereen muodostui pieni sivukraatteri, joka erottui myös pyyhkäistyn viivan vierellä. 40 μm :n sädettä käytettäessä syntyi ainoastaan sivukraatteri, joten halkaisijaltaan pienimpiä säteitä ei kannattanut käyttää. Kuva on otettu 100-kertaisena suurennoksena Mikroelektroniikan ja materiaalfysiikan laboratorion Euromet-valomikroskoopilla.

12.4. Viipymääajan valinta

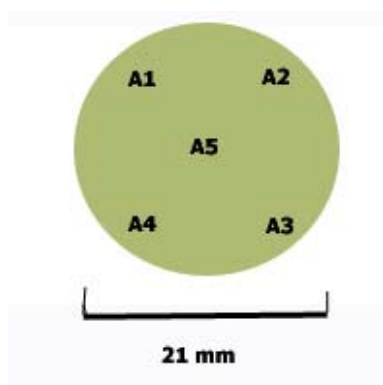
Edellä esitellyissä tutkimuksissa viipymääajaksi valittiin 50 ms. Viipymääajan vaikutusta signaalien intensiteettiin ja hajontaan tutkittiin myös tarkemmin. Kokeiltuja arvoja olivat 10, 20, 40 sekä 50 ms, ja tutkimuksia tehtiin sekä viiva- että pisteanalyysillä. Pyyhkäisyjen määrä valittiin viipymääajan mukaan, jotta mittauksiin kulunut aika olisi ollut aina sama. Jos pyyhkäisyjen määrä olisi pidetty vakiona, näytteen heterogeenisyys olisi huonontanut erityisesti pitkillä viipymääajoilla saatujen tulosten hajontaa.

Viipymääajalla ei ollut vaikutusta saataviin intensiteetteihin. Ensimmäisten kokeiden perusteella näytti siltä, että signaalien hajonta olisi ollut pienempi pitkiä viipymääikoja käytettäessä. Tämä havainto ei kuitenkaan vahvistunut jatkotutkimuksissa, vaan mahdolliset erot peittyivät näytteestä johtuneeseen hajontaan. Mitattavia isotooppeja oli tehdyissä tutkimuksissa niin vähän, että pienimpiä viipymääikoja ei ollut pakko käyttää. Varsinaisiin tutkimuksiin päätettiin lopulta valita viipymääajaksi 40 ms, koska sitä on suositeltu käytettäväksi verkkovirran taajuuden ollessa 50 Hz.^[23]

12.5. Tutkimusta näytteiden heterogeenisyydestä ja sisäisestä standardoinnista

12.5.1. Alkuaineiden jakautuminen ST4-tabletin eri alueisiin

Tutkittavien näytteiden heterogeenisyys, varsinkin litiumin suhteen, huomattiin optimointikokeissa. Alkuaineiden jakautumisesta haluttiin kuitenkin saada tarkempi käsitys, joten ST4-tabletille tehtiin 25 pisteen tutkimus. Tutkitut pisteet valittiin viideltä eri alueelta, joiden sijainti tabletin pinnalla on esitetty kuvassa 12.4. Näytteen pinnalta erottuneita poikkeamia pyrittiin edelleen välttämään pisteitä valittaessa. Kustakin alueesta tutkittiin viisi eri pistettä ja kaikki tutkimuksen 25 pistettä mitattiin satunnaisessa järjestyksessä.



Kuva 12.4. Analysoitujen viiden alueen sijainti tabletin ST4 pinnalla. Kustakin alueesta tutkittiin viisi eri pistettä ja kaikki 25 koepistettä mitattiin satunnaisessa järjestyksessä.

Litiumin ja boorin lisäksi kokeessa päätettiin tutkia myös titaania, strontiumia ja bariumia. Niille valittiin analysoitaviksi harvinaiset ja mahdollisimman häiriöttömät isotoopit: ^{49}Ti (5,51 %), ^{84}Sr (0,56 %) ja ^{132}Ba (0,097 %). Käytetyn laitteiston ohjelmiston mukaan kyseisten isotooppien kohdalle voisi sattua pahoja häiriöitä, jos näytteet sisältäisivät huomattavia määriä esimerkiksi rikkiä ($^{17}\text{OH}+^{32}\text{S}$), kryptonaa (^{84}Kr) tai indiumia ($^{17}\text{OH}+^{115}\text{In}$). Tässä tutkimuksessa häiriöistä ei ollut vaaraa, sillä näytteissä ei ollut häiritseviä alkuaineita kuin korkeintaan vähäisinä epäpuhtauksina. Lisäksi käytetty argonkaasukin oli skannausten perusteella erittäin puhdasta. Kaasusta johtuvat taustasignaalit olivat näytteistä mitattuihin vasteisiin verrattuna hyvin pieniä: ^{49}Ti :lla ja ^{84}Sr :lla 1000 ICPS ja ^{132}Ba :lla 21 000 ICPS. Korkeampi bariumtausta johtui mahdollisesti argonkaasussa olleesta ^{132}Xe -epäpuhtaudesta.

Liitteen 8 ensimmäisissä kuvaajissa on esitetty analysoitujen isotooppisignaalien keskimääräiset intensiteetit alueittain. Alueiden väliset erot ^{49}Ti -, ^{84}Sr - ja ^{139}Ba -signaaleissa olivat hyvin samankaltaisia. Kullakin niistä intensiteettien hajonta alueiden välillä oli vain noin 3 %, mikä oli sama luokkaa kuin hajonta alueiden sisällä. Eri alueista mitattujen ^6Li - ja ^{10}B -signaaleiden intensiteeteissä oli sen sijaan selviä eroja ja varsinkin ^6Li -signaali vaihteli paljon. Tämä tuki aiempia havaintoja siitä, että litium olisi jakautunut epätasaisesti näytetablettiin. Myös muiden analytyttien signaaleissa olisi pitänyt näkyä häiriöitä, jos ^6Li -signaalin suuri hajonta olisi johtunut ablatoituvan ainesmäärän muutoksista tai laitteiston epästabiilisuudesta. BST-näytteiden litiumpitoisuuden luotettava analysoiminen oli siis erittäin vaikeaa LA-ICP-MS-tekniikalla, koska näytteet olivat heterogeenisiä.

12.5.2. Sisäistä standardointia ja kokonaisstandardointia

Kuten kirjallisuusosassa todettiin, LA-ICP-MS-mittauksissa pitäisi aina käyttää jonkinlaista sisäistä standardointia. BST-näytteissä ei kuitenkaan ollut alkuainetta, jonka pitoisuus olisi ollut sama kaikissa näytteissä. Jopa Ti-, Sr- ja Ba-pitoisuudet vaihtelivat näytteittäin. Boori ja litium erosivat lisäksi massaltaan selvästi kyseisistä alkuaineista. 25 kokeen sarjalla päätettiin silti testata, vähentävätkö sisäisinä standardeina käytetyt matriisin pääalkuaineet mitattujen ^6Li - ja ^{10}B -signaalien hajontaa.

^{49}Ti -isotooppia on käytetty sisäisenä standardina liitteen 8 kolmannessa kuvassa. ^{49}Ti -signaalin hajonta oli tehdyssä tutkimuksessa pientä, joten sen käyttö sisäisenä standardina ei vaikututtanut paljoa saataviin ^6Li - ja ^{10}B -signaaleihin. Vastaavasti myöskään ^{84}Sr - tai ^{139}Ba -isotooppien käyttö sisäisenä standardina ei parantanut tuloksia. Taulukossa 12.3 on esitetty ^6Li - ja ^{10}B -signaaleissa havaittu alueiden välinen hajonta, kun sisäistä standardointia ei käytetty, ja kun sitä käytettiin. Lisäksi on ilmoitettu seuraavana esitettävän kokonaisstandardoinnin vaikutus hajontaan.

Tutkielman kirjallisuusosassa (osio 6.2.3) esiteltiin vaihtoehdoksi sisäiselle standardoinnille kokonaisstandardointi. Sitä päätettiinkin kokeilla tehtyyn mittaussarjaan, koska jonkinlaista sisäistä standardointia on käytettävä viimeistään laitteistoa kalibroitaessa. Standarditableteista ablatoituvan materiaalin määrässä tapahtuu todennäköisesti vaihtelua ja lisäksi myös laserlaitteiston tehossa tapahtui jatkuvaa heilahtelua. Laitteen ilmoittaman energiavuon hajonta oli päivittäisten mittausten aikana noin 5 %.

Ensimmäisenä mitatun pisteen avulla laadittiin kalibrintisuorat kaikille viidelle pääalkuaineelle, eli litiumille, boorille, titaanille, strontiumille ja bariumille. Epäpuhtaudet jätettiin siis huomiotta. Suorissa esitettiin signaalien intensiteetit avonaisessa astiassa hapoilla hajotetulle ST4-näytteelle mitattujen pitoisuuksien funktiona. Suoran ja y-akselin leikkauspisteenä käytettiin aina taustasignaalin intensiteettiä. Suorien avulla määritettiin, kussakin mittauksessa erikseen, saatuja intensiteettejä vastaavat alkuainepi-

Taulukko 12.3. Standardin ST4 ^6Li - ja ^{10}B -signaaleissa havaitut alueiden väliset hajonnat (RSD%), kun sisäistä standardointia ei käytetty, kun sitä käytettiin, tai kun sovellettiin kokonaisstandardointia.

Analyytti	Ei käytössä	Sisäinen standardi			Kokonaisstand.
		$^{49}\text{Ti}^a$	$^{84}\text{Sr}^a$	$^{139}\text{Ba}^a$	
$^6\text{Li}^b$	16,4	17,2	18,0	17,7	17,0
$^{10}\text{B}^c$	5,9	5,3	5,9	5,6	5,2

^aPääalkuaineiden pitoisuudet olivat seuraavat: Ti 209 mg/g, Sr 169 mg/g ja Ba 327 mg/g.

^bNäytteen litiumpitoisuus oli 7,0 mg/g.

^cNäytteen booripitoisuus oli 4,6 mg/g.

toisuudet, jotka muutettiin sitten oksidipitoisuuksiksi (Li_2O , B_2O_3 , TiO_2 , SrO ja BaO). Lopuksi laskettiin oksidien summa ja sillä jaettiin ensimmäisessä mittauksessa saatu oksidisumma. Saatuja kertoimia käytettiin tulosten korjaamiseen sisäisen standardoinnin asemesta.

25 kokeessa saadut kertoimet on esitetty liitteen 8 toisella sivulla. Samalla on esitetty myös kokonaissandardoinnin vaikutus ^6Li - ja ^{10}B -signaaleihin. Kokonaissandardointiaan ei vaikuttanut tuloksiin merkittävästi, sillä korjauskertoimien arvoon vaikuttivat pääasiassa mitatuista alkuaineista runsaimmat, eli Ti, Sr ja Ba. Kyseiset alkuaineet olivat jakautuneet tabletteihin varsin homogeenisesti.

Sisäistä standardointia tutkittiin lisäksi muilla kokeilla, joihin ei tässä tutkielmassa puututa. Ne vahvistivat esitetyn tutkimuksen tuloksia. Kokeissa standardointia yritettiin myös näytteissä ja argonissa epäpuhtautena olleella ^{13}C -isotoopilla, mutta sen avulla tulosten hajontaa ei saatu pienenemään.

12.6. Näytteiden analysointi LA-ICP-MS-menetelmällä

12.6.1. Laitteiston kalibrointi

ST-näytteiden avulla laadittiin kalibrointisuorat sekä viiva- että pisteanalyysiä käyttäen. Pisteanalyysissä tutkittiin kustakin standardista viisi pistettä ja suoria piirrettäessä käytettiin pisteille mitattujen signaalien intensiteettien keskiarvoja. Viiva-analyysissä vastaavasti tutkittiin viisi viivaa ja suoria laadittaessa käytettiin mitattujen signaalien mediaaneja. Kalibrointisuoria laadittaessa standardien pitoisuuksina käytettiin avonaisissa astioissa hapoilla hajotetuista näytteistä määritettyjä pitoisuuksia. Analysoitavat paikat valittiin näytetablettien eri osista ja selviä poikkeamia pyrittiin jälleen välttämään. Tablettia ST5 ei käytetty analyysissä lainkaan, koska se oli jäänyt sintrausvaiheessa varsin hauraaksi. Laserkammiota huuhdottiin argonkaasulla vähintään pari minuuttia ennen mittausten aloittamista aina, kun uusi näyte laitettiin laserkammioon. Tällä tavalla näytteenäytötyksiköstä saatiin poistettua sinne päässyt ilma. Ensimmäisten laserointien tuottamissa signaaleissa havaitaan häiriöitä, jos linjastoa ei ole huuhdottu ennen mittausten aloittamista.

Viiva-analyysissä saadut kalibrointikuvaajat yhtälöineen ja korrelaatiokertoimineen on esitetty liitteessä 9 ja pisteanalyysissä saadut vastaavasti liitteessä 10. Esitettynä ovat sekä ilman kokonaissandardointia, että sen kanssa tuotetut kuvaajat. Kokonaissandardoinnissa käytetyt kertoimet olivat viiva-analyysiä tehtäessä väliltä 0,96–1,50 ja piste-

analyysissä väliltä 1,11–1,24. Kertoimet määritettiin kullekin näytetabletille standardin ST4 avulla.

^6Li -signaalin kalibrointi onnistui varsin hyvin, erityisesti viiva-analyysiä tehtäessä. Kalibroitaisuoran tekeminen ^{10}B -signaalille epäonnistui sen sijaan viiva-analyysissä pahasti, sillä ST2-standardille saatiin kohtuuttoman voimakkaita ^{10}B -signaaleja. Piste-analyysissä ^{10}B -signaalin kalibrointi onnistui kuitenkin kohtuullisen hyvin. Sekä piste-että viiva-analyysillä tuotetuissa ^{10}B -signaalin kalibroitikuvaajissa näkyi S-käyrän muoto, vaikka pisteitä laseroitaessa se ei erottunutkaan yhtä selvästi kuin viivoja pyyhkäistäessä. Kokonaisstandardoinnista näytti olevan hyötyä erityisesti pisteitä laseroitaessa. Sitä on kuitenkin syytä käyttää kaikissa mittauksissa, sillä ablatoituvan materiaalin määrässä tapahtui standardointiin käytettyjen kertoimien perusteella muutoksia.

ST2-näytteen booripitoisuutta tutkittiin tarkemmin, koska siitä mitattiin kalibroinnin aikana odottamattoman suuria ^{10}B -signaaleita. Lisäkokeet varmistivat, että boori oli jakautunut käytettyyn ST2-tabletiin epätasaisesti. ST2-tabletista mitattiin lisäksi koko ajan intensiivisempiä ^{10}B -signaaleja kuin ST3-tabletista, vaikka ST3-standardin booripitoisuus oli suurempi. Ilmeisesti boori oli siis kasautunut ST2-tabletissa pintakerrokseen.

12.6.2. N3-tabletin analysointi

N3-tabletti analysoitiin aivan kuten ST-tabletit ja kalibroitaisuorien avulla määritettiin näytteessä olleet boori- ja litiumpitoisuudet. ^{10}B -signaalille viiva-analyysissä saadusta kalibroitaisuorasta jätettiin kuitenkin huomiotta standardit ST2 ja ST3 eli käytettiin kahden pisteen kalibrointia. Määrittelyssä käytettiin myös kokonaisstandardointia. Kertoimiksi saatiin viiva-analyysissä 1,23 ja pisteanalyysissä 1,21.

Booripitoisuudeksi saatiin viivoja käyttäen $3,8 \pm 0,2$ mg/g ja pisteitä käyttäen $2,8 \pm 0,4$ mg/g. Liuosanalyyseillä saatu pitoisuus oli $2,5 \pm 0,2$ mg/g, joten ero tuloksissa ei ollut suuri. Litiumpitoisuudeksi oli liuosanalyyseissä saatu $5,4 \pm 0,2$ mg/g. Laserablaation perusteella litiumin määrä olisi ollut näytteessä selvästi suurempi. Pitoisuudeksi saatiin viiva-analyysillä $9,2 \pm 0,6$ mg/g ja pisteanalyysillä $7,9 \pm 1,4$ mg/g. Kokeiden perusteella ei selvinnyt, oliko N3-näytteessä litium konsentroitunut pintakerrokseen.

12.6.3. Näytteissä olevien sulkeumien tutkiminen

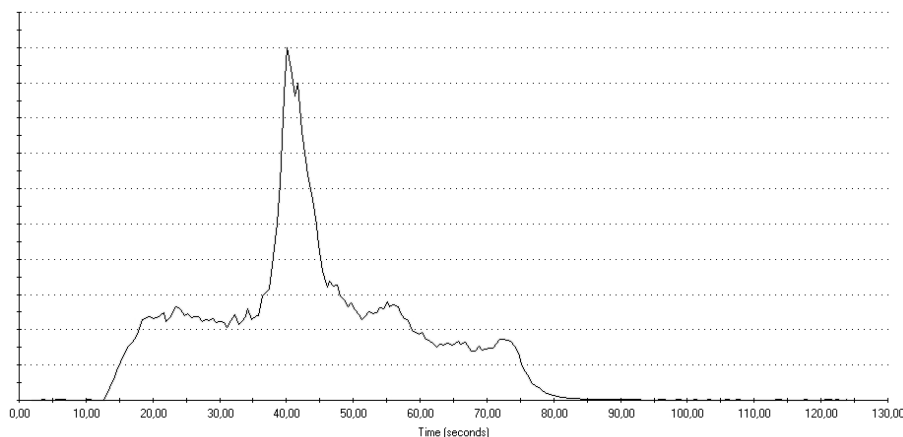
BST-näytetableteissa näkyi poikkeavia kohtia ja säröjä, toisissa enemmän toisissa vähemmän. ST4-standardista niitä päätettiin myös tutkia. Tutkimukset tehtiin piste-analyysillä, ja boori- ja litiumpitoisuudet määritettiin kalibrointisuorien avulla. Kuhunkin poikkeamaan ja säröön laseroitiin vain yksi piste.

Näytteen pinnassa olleita heikkoja tummentumia analysoitiin kaksi kappaletta. Mitattujen pitoisuuksien perusteella ne eivät poikenneet merkittävästi muusta näyte-aineksesta varsinkaan, kun otettiin huomioon näytteiden heterogeenisyys ja kalibrointiin liittyvä epävarmuus. Tummentumien litiumpitoisuudeksi saatiin noin 8,1 mg/g ja booripitoisuudeksi 4,6 mg/g; kalibroinnissa ST4-standardin litiumpitoisuudelle oli käytetty arvoa 7 mg/g ja booripitoisuudelle arvoa 4,6 mg/g. Standardin pinnasta analysoitiin samalla myös yksi pieni särö. Sen ympärillä olleen litiumin määräksi saatiin 9,6 mg/g ja boorin määräksi 4,5 mg/g.

Mielenkiintoisimmat tulokset saatiin analysoitaessa näytteen pinnassa näkynyttä lasimaista sulkeumaa, joka on esitetty kuvassa 12.5. Optimoinnin ja kalibroinnin aikana oli pyritty välttämään juuri kyseisen kaltaisia poikkeamia, sillä niiden oli huomattu sisältävän erittäin paljon litiumia. Kun erään vastaavankaltaisen sulkeuman yli pyyhkäistiin viiva, saatiin kuvassa 12.6 esitetty ^6Li -signaali. Boorin, titaanin, strontiumin ja bariumin signaaleissa havaittiin sulkeuman kohdalla vain pientä kohoamista.



Kuva 12.5. Valomikroskoopilla otettu kuva näytteen ST4 pinnalla olevasta sulkeumasta. Sulkeuman halkaisija oli noin 300 μm .



Kuva 12.6. Havaittu ^6Li -signaali, kun pyyhkäistiin viiva ST4-standardin erään sulkeuman päältä. Käytetty teho oli 80 %, taajuus 10 Hz, lasersäteen koko 120 μm ja lasersäteen liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$. Lasersäde oli kohdistettu näytteen pinnalle.

Kuvassa 12.5 esitetyn sulkeuman booripitoisuudeksi saatiin 2,7 mg/g, mikä oli vain puolet muun aineksen sisältämästä boorin määrästä. Litiumpitoisuus oli sitä vastoin erittäin suuri, 92,3 mg/g. Sulkeumassa oli siis litiumia yli kymmenen kertaa enemmän kuin muussa aineksessa. Saatuun tulokseen on suhtauduttava tosin varauksella, sillä mitattu pitoisuus oli selvästi kalibrointialueen ulkopuolella. Arvokasta semikvantitatiivista tietoa sulkeumasta kuitenkin saatiin.

Tutkittaessa litiumkasaumaa kokonaisstandardoinnin kerroin oli 1,1; tummentumia ja säröä mitattaessa vain noin 0,6. Pieni kerroin (< 1) tarkoittaa käytännössä sitä, että materiaali oli kyseisissä poikkeamissa pehmeämpää ja helpommin ablatoituvaa kuin muualla standardissa. Vaihtoehtoinen selitys on se, että materiaali ei ollut pehmeämpää, vaan tutkimuksen aikana oli tapahtunut esimerkiksi laitteistosäätöjen ryömintää. Kokonaisstandardointia tuli joka tapauksessa käyttää, sillä sen avulla tuloksia saatiin korjattua tehokkaasti.

Todettakoon vielä, että 5 μm :n mittakaavassa myös näytteiden barium-, strontium- ja titaani- pitoisuuksissa oli suuria eroja. Tämä havaittiin tutkittaessa ST4-tablettia Elektronioptiikan laitoksen JSM 6400-pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla (SEM). SEM-mittauksia varten näyte piti päällystää ohuella johtavalla hiilipinnoitteella. Liitteessä 11 on esimerkkinä kuva ja tulostaulukko tutkimuksesta, jossa analysoitiin yhtä tabletin pinnalla näkynyttä pientä tummaa täplää. Täplä osoittautui bariumkasaumaksi, jossa bariumpitoisuus oli erityisen korkea kaikkein tummimmissa kohdissa.

12.7. Pohdintaa tutkimusten suorittamisesta LA-ICP-MS:lla

Yhden kalibrointikokeilun perusteella ei voida tehdä merkittäviä johtopäätöksiä LA-ICP-MS-menetelmän soveltuvuudesta BST-näytteiden analysointiin. Kyseessä on kuitenkin haasteellinen analyysimenetelmä. Ainakin osa näytteistä oli selvästi heterogeenisiä boorin ja litiumin suhteen, joten niiden luotettava analysoiminen olisi vaatinut paljon aikaa. Kustakin tabletista olisi pitänyt analysoida jopa kymmeniä pisteitä tai viivoja, jotta mitattujen signaalien keskiarvo/mediaani olisi edustanut koko tasalaatuiselta näyttävää näytepintaa. Pinnoilla olleet näkyvät poikkeamat olisi pitänyt myös tutkia erikseen. Hoffmannin^[16] esittämien kriteerien perusteella BST-näytteitä ei siis olisi kannattanutkaan analysoida laserablaatiolla. Luotettavien bulk-analyysien tekeminen olisi ollut sitä paitsi käytännössä mahdotonta, jos sintrauksen aikana todella tapahtui analyyttien konsentroituista tablettien pintakerroksiin. Boorin konsentroituista näytti tapahtuneen ainakin ST2-tabletissa.

LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointia varten olisi pitänyt olla edes yksi kelvollinen ja luotettava kalibrointistandardi, sillä tabletit ST2-ST4 eivät täyttäneet standardeille asetettavia vaatimuksia (osio 6.1). Vaatimus standardien homogeenisyydestä jäi täyttymättä. Käytetyt standardit olivat kuitenkin kemiallisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan tarkasti tuntemattomien BST-näytteiden kaltaisia ja myös niiden analyyttipitoisuudet olivat tiedossa liuostetse tehtyjen mittausten perusteella.

Jos kalibrointiin olisi käytetty booria ja litiumia sisältävää NIST-lasistandardia, standardi ja näytteet eivät olisi enää olleet matriisiltaan samankaltaisia. NIST-standardien käyttö kalibrointiin olisi ollut siksi erittäin vaikeaa, koska BST-näytteissä ei ollut sopivaa sisäistä standardia. Myös kokonaisstandardoinnin soveltaminen on ongelmallista, jos analysoitavien kappaleiden matriiseissa on suuria eroja.

LA-ICP-MS-tekniikan käyttökelpoisuutta ei voitu valitettavasti tutkia enempää, koska ICP-MS-laitteiston detektorin rikkoutuminen keskeytti mittaukset. ST2-tabletti olisi voitu halkaista ja tutkia näytteen koostumusta syvyysprofiilin suhteen. Tällöin olisi nähty, oliko tabletin pintakerroksissa todella ylimäärin booria. Lisäksi olisi voitu tutkia rinnan esimerkiksi kahta ST4-standardia, sillä joitakin eroja olisi voinut ilmetä, vaikka tabletit oli sintrattu samanaikaisesti.

Alkuaineiden mahdollisesta fraktioitumisesta olisi tuskin saatu kovin luotettavaa käsitystä jatkotutkimuksissakaan. Ainakin tehdyissä kokeissa signaalit näyttivät vaihtelevan paljon näytteiden heterogeenisyydestä johtuen, joten selviä fraktioitumistrendejä

ei havaittu. Laseroitaessa yksittäisiä pisteitä suurilla taajuuksilla näkyi signaaleissa kuitenkin häiriöitä, jotka todennäköisesti johtuivat juuri fraktioitumisesta (kuva 12.2).

Tulevissa mittauksissa kalibroinnissa olisi alettu käyttämään runsaampia, ^7Li - ja ^{11}B -isotooppeja, koska niiden herkkyudet eivät olleet liian suuria käytetylle detektorille. Suurempien herkkyyksien myötä toteamisrajat olisivat melko varmasti laskeneet. Harvinaisempia, ^6Li - ja ^{10}B -isotooppeja käyttäen boorin toteamisrajoiksi saatiin viiva-analyysissä noin 190 $\mu\text{g/g}$ ja pisteanalyysissä noin 160 $\mu\text{g/g}$. Litiumille toteamisrajoiksi saatiin vastaavasti viiva-analyysissä noin 79 $\mu\text{g/g}$ ja pisteanalyysissä 95 $\mu\text{g/g}$. Toteamisrajat määritettiin kaavalla $3s$, jossa s oli tällä kertaa analyyteille standardista ST1 mitatun viiden pitoisuuden standardipoikkeama. Kalibrointisuorina toteamisrajoja määritettäessä käytettiin liitteiden 9 ja 10 suoria, joissa oli sovellettu kokonaisstandardointia. Boorin viiva-analyysissä jouduttiin kuitenkin jälleen käyttämään kahden pisteen kalibroinnilla tuotettua suoraa. Taulukossa 4.1 ilmoitettuihin arvoihin verrattuna tässä tutkimuksessa saadut toteamisrajat olivat varsin korkeita.

LUKU 13. KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO

Monien sähkökeraamisten materiaalien sintrauslämpötilat ovat niin korkeita, ettei niitä voida käyttää suoraan LTCC-menetelmällä rakennettavissa elektronisissa komponenteissa. Materiaalien sintrauslämpötiloja on siksi alettu laskea seostamalla niihin keveitä alkuaineita, kuten litiumia ja booria. On havaittu, että käytettyjä seosalkuaineita haihtuu sintrauksen aikana. Niitä jää kuitenkin merkittäviä määriä myös lopputuotteisiin ja ne vaikuttavat komponenttien sähköisiin ominaisuuksiin. Lopputuotteisiin jääneet seosalkuainepitoisuudet pitää siis pystyä selvittämään luotettavasti.

Tässä tutkimuksessa keskityttiin boorilla ja litiumilla seostettujen bariumstrontium-titanaatti- eli BST-materiaalien analysointiin. Materiaalien alkuainepitoisuuksia määritettiin sekä liuosteitse ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoilla, että suoraan sintratuista tableteista LA-ICP-MS-tekniikalla. Liuosmäärittäystä varten näytteitä hajotettiin avonaisissa astioissa happohajotuksella, sekä valmistamalla näytteistä sulatteita. Lisäksi kokeiltiin happohajotusta korkeassa paineessa ja lämpötilassa mikroaaltouunin avulla.

Avonaisissa astioissa näytteiden hajottamiseen kokeiltiin lukuisia happoyhdistelmiä. Toimivan, kaikkiin BST-näytteisiin tehoavan happo- ja reagenssiyhdistelmän muodostivat vain suolahappo, typpihappo, vetyfluoridi ja vetyperoksidi. Vetyperoksidi helpotti näytteiden hapettumista, mutta sitä ilmankin hajotus olisi todennäköisesti toiminut. Vetyfluoridi todettiin sen sijaan hajotuksen kannalta tärkeäksi, sillä ilman sitä näytteitä ei saatu liukenemaan. Vetyfluoridi on valitettavan vaarallinen yhdiste, joten sitä käsiteltäessä piti olla erityisen huolellinen. Lisäksi vetyfluoridia käytettäessä olisi booria voinut haihtua näytteistä booritrifluoridina. Haihtumista ei kuitenkaan havaittu. Hajotukset avonaisissa astioissa kestivät useita tunteja ja reagensseja kului myös runsaasti.

Näytteiden hajottaminen nikkeliupokkaissa $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}_2$ -sulatteina onnistui hyvin. Menetelmällä saadut tulokset eivät poikenneet merkittävästi avonaisissa astioissa happohajotuksella saaduista tuloksista. Näytteiden bariumpitoisuudelle kuitenkin saatiin sulatemenetelmää käytettäessä toistuvasti pienempiä arvoja. Mikroaaltouunissa BST-näytteiden hajotus ei onnistunut sen sijaan kunnolla. Kaikista näytteistä jäi teflonisiin hajotusastioihin kiinni valkeaa, tahmeaa sakkaa, jonka irrottaminen oli varsin työlästä. Sakka sisälsi titaania, sillä mikroaaltouunilla hajotetuista näytteistä mitatut titaani-

pitoisuudet olivat vain muutamia prosentteja pitoisuuksista, jotka oli saatu avonaisissa astioissa happohajotuksella käsitellyille näytteille. Näytteiden muille pääalkuaineille saadut pitoisuudet olivat 97–102 % avonaisissa astioissa happohajotuksella saaduista pitoisuuksista.

Liutettujen näytteiden tutkimista varten kehitettiin toimivat ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoihin perustuvat analyysimenetelmät. Molempiin mittauksiin etsittiin esimerkiksi sopivat laitteistosäädöt. Samalla tutkittiin sulateperäisen natriumin mittauksissa aiheuttamia häiriöitä sekä sisäistä standardointia. ICP-OES-tekniikkaa käytettäessä sisäisiksi standardeiksi valittiin ioniviivojen mittaukseen Be II-emissioviiva ja boorin atomiviivan mittaukseen Al I-emissioviiva. Litiumin atomiviivaa tutkittaessa sisäistä standardointia ei käytetty. ICP-MS-tutkimuksissa analysoitiin ainoastaan näytteiden boori- ja litiumpitoisuuksia, joten sisäiseksi standardiksi sopi hyvin beryllium. ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoilla saadut tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan.

Liusteitse saatujen tulosten perusteella boorin ja litiumin määrät seostetuissa BST-näytteissä olivat laskeneet sintrauksen aikana, joskin boori ja litium olivat pääosin jääneet haihtumatta. Haihtuneiden seosaineiden määrää oli mahdotonta ennustaa tarkasti pelkästään sen perusteella, paljonko niitä oli punnittu näytteisiin valmistusvaiheessa. Boorin ja litiumin haihtumistrendit muistuttivat selvästi toisiaan: mitä enemmän niitä oli näytteeseen punnittu, sitä pienempi suhteellinen osuus niistä oli sintrauksessa haihtunut.

BST-näytteiden analysointi liusteitse oli odotetun työlästä, joten tarvittiin yksinkertaisempi, suoraan liuottamattomista näytteistä tapahtuva mittaussuomenetelmä. Tässä tutkimuksessa olikin yhtenä tavoitteena kehittää luotettava, LA-ICP-MS-tekniikkaan pohjautuva menetelmä, jolla boori- ja litiumpitoisuudet olisi saatu nopeasti selvitettyä. Tutkimuksessa kokeiltiin viiva-analyysiä ja pisteanalyysiä. Viiva-analyysissä näytteiden pintaan pyyhkäistiin laserilla viivoja ja pisteanalyysissä näytteen pinnalta analysoitiin yksittäisiä pisteitä. Molemmille menetelmille etsittiin sopivat laitteistosäädöt.

Tässä työssä tehtyjen tutkimusten perusteella LA-ICP-MS-tekniikka ei soveltunut kovinkaan hyvin BST-näytteiden analysointiin. Näytteet olivat seosalkuaineiden suhteen heterogeenisiä ja niissä oli suuria sulkeumia, jotka sisälsivät paljon litiumia. Osassa näytteistä boori ja litium olivat mahdollisesti konsentroituneet näytetablettien pintakerrokseen. LA-ICP-MS-tekniikkaa käytettäessä myös sisäinen standardointi oli ongelma, koska näytteissä ei ollut alkuainetta, jonka pitoisuus olisi ollut sama kaikissa näytteissä. Kaikkiin matriisin pääalkuaineisiin perustuva kokonaisstandardointi vaikutti kuitenkin lupaavalta sisäisen standardoinnin korvikkeelta.

LA-ICP-MS menetelmä ei tässä työssä tehtyjen tutkimusten perusteella soveltunut näytteiden keskimääräisten analyyttipitoisuuksien selvittämiseen eli bulk-analyysiin. Se vaikutti kuitenkin lupaavalta menetelmältä näytteiden hienorakenteen tutkimiseen. Esimerkiksi sulkeumien analysointi ei onnistuisi liuosteitse mitenkään, mutta laser-ablaatiolla se on mahdollista. Laitteiston kalibroinnin pitäisi kuitenkin onnistua erittäin hyvin, jotta luotettavat hienorakennetutkimukset olisivat mahdollisia. Pitäisi olla saatavilla vähintään yksi BST-tabletti, jossa analyytit olisivat homogeenisesti jakautuneina. Kalibrointitablettiin kohdistuu sitä suuremmat vaatimukset, mitä tarkempaa rakennetutkimusta ollaan tekemässä. Tässä tutkimuksessa analysoidut BST-näytteet eivät heterogeenisyytensä vuoksi soveltuisi kalibrointistandardeiksi.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- [1] T. Hu, *BST-based Low Temperature Co-fired Ceramic (LTCC) Modules for Tunable Components*, Oulun yliopisto, Oulu, **2004**, 1-24.
- [2] T. Hu, H. Jantunen, A. Delevin, S. Leppävuori, S. Gevorgian, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 87, 578.
- [3] A. El-Kheshen, M. F. Zawrah, *Ceram. Inter.* **2003**, 29, 251.
- [4] J. S. Becker, D. Tenzler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 637.
- [5] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, J. Gonzalez, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1084.
- [6] S. A. Crowe, B. J. Fryer, I. M. Samson, J. E. Gagnon, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1331.
- [7] M. Broadhead, R. Broadhead, J. W. Hager, *Atomic Spectro.* **1990**, 46, 1819.
- [8] T. Trejos, S. Montero, J. R. Almirall, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 376, 1255.
- [9] H. B. Hattendorf, C. Latkoczy, D. Günther, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 341.
- [10] S. F. Durrant, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1385.
- [11] M. Guillong, I. Horn, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1224.
- [12] K. G. Heumann, M. Tibi, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1076.
- [13] J. Sabine Becker, S. F. Boulyga, J. Susanne Becker, C. Pickhardt, E. Damoc, M. Przybylski, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 985.
- [14] D. Bleiner, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 449.
- [15] A. Plotnikov, C. Vogt, V. Hoffmann, C. Täschner, K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1290.
- [16] E. Hoffmann, C. Lüdke, H. Scholze, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 394.
- [17] M. Gastel, J. S. Becker, G. Küppers, H.-J. Dietze, *Spectrochim. Acta, Part B* **1997**, 52, 2051.
- [18] T. W.-M. Fan, E. Pruszkowski, S. Shuttleworth, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1621.
- [19] M. Oishi, K. Fukuta, *Agilent On-Line, ICP-MS Journal* **2004**, 10, 1.

- [20] D. Günther, R. Frischknecht, H.-J. Müschenborn, C. A. Heinrich, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 390.
- [21] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, 54, 381.
- [22] M. Guillon, D. Günther, *Spectrochim. Acta, Part B* **2001**, 56, 1219.
- [23] H. P. Longerich, S. E. Jackson, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 899.
- [24] H. R. Kuhn, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1158.
- [25] S. Rege, S. Jackson, W. L. Griffin, R. M. Davies, N. J. Pearson, S. Y. O'Reilly, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 601.
- [26] D. Günther, B. Hattendorf, A. Audétat, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1085.
- [27] F. Vanhaecke, M. Resano, E. Garcia-Ruiz, L. Balcaen, K. R. Koch, K. McIntosh, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 632.
- [28] K. Baba, E. Watanabe, H. Fun, M. Ishizaki, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1485.
- [29] M. Resano, F. Vanhaecke, D. Hutsebaut, K. De Corte, L. Moens, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1238.
- [30] C. Y. Liu, X. L. Mao, J. González, R. E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 200.
- [31] F. De Ridder, R. Pintelon, J. Schoukens, J. Navez, L. André, F. Dehairs, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1461.
- [32] R. Lam, E. D. Salin, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 938.
- [33] T. Hirata, Y. Hayano, T. Ohno, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1283.
- [34] S. E. Jackson, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 205.
- [35] M. Guillon, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 881.
- [36] P.M. Outridge, W. Doherty, D. C. Grégoire, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 2093.
- [37] D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, 54, 381.

- [38] B. J. Fryer, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Can. Mun. J.* **1995**, 33, 303. Viitattu: D. Günther, S. E. Jackson, H. P. Longerich, *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, 54, 381.
- [39] N. C. Munksgaard, Y. Antwertinger, D. L. Parry, *Envirom. Chem.* **2004**, 1, 188.
- [40] L. Halicz, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1539.
- [41] J. Koch, I. Feldmann, B. Hattendorf, D. Günther, U. Engel, N. Jakubowski, M. Bolshov, K. Niemax, R. Hergenröder, *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, 57, 1057.
- [42] R. E. Russo, X. L. Mao, S. S. Mao, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1072.
- [43] C. Liu, X. L. Mao, S. S. Mao, X. Zeng, R. Greif, R. E. Russo, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 379.
- [44] F. Poitrasson, X. L. Mao, S. S. Mao, R. Freydier, R. E. Russo, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6184.
- [45] N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, R. Fuge, *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 595.
- [46] R. E. Russo, X. Mao, S. S. Mao, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 70.
- [47] A. J. G. Mank, P. R. D. Mason, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1143.
- [48] M. Tanner, D. Günther, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 987. [Sekä siinä ilmoitetut viitteet].
- [49] J. Woodhead, S. Swearer, J. Hergt, R. Maas, *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 22.
- [50] I. Horn, D. Günther, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 207, 144. Viitattu: H. B. Hattendorf, C. Latkoczy, D. Günther, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 341.
- [51] Y. Nakata, J. Muramoto, T. Okada, M. Maeda, *J. Appl. Physics.* **2002**, 91, 1640.
- [52] S. F. Durrant, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 768.
- [53] A. Tunheng, T. Hirata, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 932.
- [54] T. Hirata, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 228.
- [55] J. Feldmann, A. Kindness, P. Ek, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 813.
- [56] H. Reinhardt, M. Kriews, H. Miller, C. Luedke, E. Hoffmann, J. Skole, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 1265. [Vain tiivistelmä.]
- [57] Z. Yu, M. D. Norman, P. Robinson, *Geostand. Newsletter* **2003**, 27, 67. [Vain tiivistelmä.]
- [58] F. Li, M. K. Balazs, R. Pong, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1139.

- [59] N. Imai, *Anal. Chim. Acta* **1990**, 235, 381. Viitattu: S. F. Durrant, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1385.
- [60] C.-A. Craig, K. E. Jarvis, L.J. Clarke, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1001.
- [61] S. H. Lee, B. M. Son, *Anal. Sci.* **2001**, 17, 239.
- [62] D. Kang, D. Amarasiriwardena, A. H. Goodman, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 1608.
- [63] R. J. Watling, *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 927.
- [64] S. F. Boulyga, K. G. Heumann, *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, 19, 1501.
- [65] M. Ødegård, J. Mansfeld, S. H. Dundas, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 819.
- [66] D. Günther, A. v. Quad, R. Wirz, H. Cousin, V. J. Dietrich, *Microchim. Acta* **2001**, 136, 101.
- [67] T. Hirata, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1337.
- [68] L. Kempenaers, N. H. Bings, T. E. Jeffries, B. Vekemans, K. Janssens, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1006.
- [69] M. D. Norman, P. Robinson, D. Clark, *Can. Mun. J.* **2003**, 41, 293. [Vain tiivistelmä.]
- [70] H. Liu, X. Mao, R. E. Russo, *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16, 1115.
- [71] M. Odgard, S. H. Dundas, B. Flem, A. Grimstvedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 362, 477.
- [72] M. A. Belarra, M. Resano, J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 547.
- [73] H.-m. Pang, D. R. Wiederin, R. S. Houk, E. S. Yeung, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 390.
- [74] H. F. Falk, B. Hattendorf, K. Krenzel-Rothensee, N. Wiebernait, S. L. Dannen, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 362, 468.
- [75] I. Rodushkin, M.D. Axelsson, D. Malinovsky, D.C. Baxter, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1223.
- [76] I. Rodushkin, M.D. Axelsson, D. Malinovsky, D.C. Baxter, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1231.
- [77] S. Baker, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Appl. Spectrom.* **1998**, 52, 154.

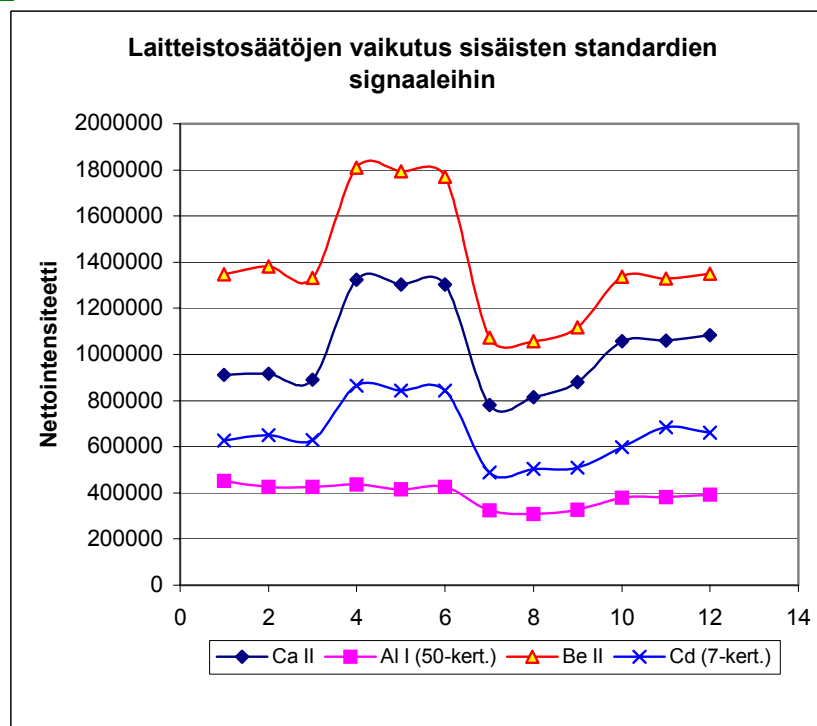
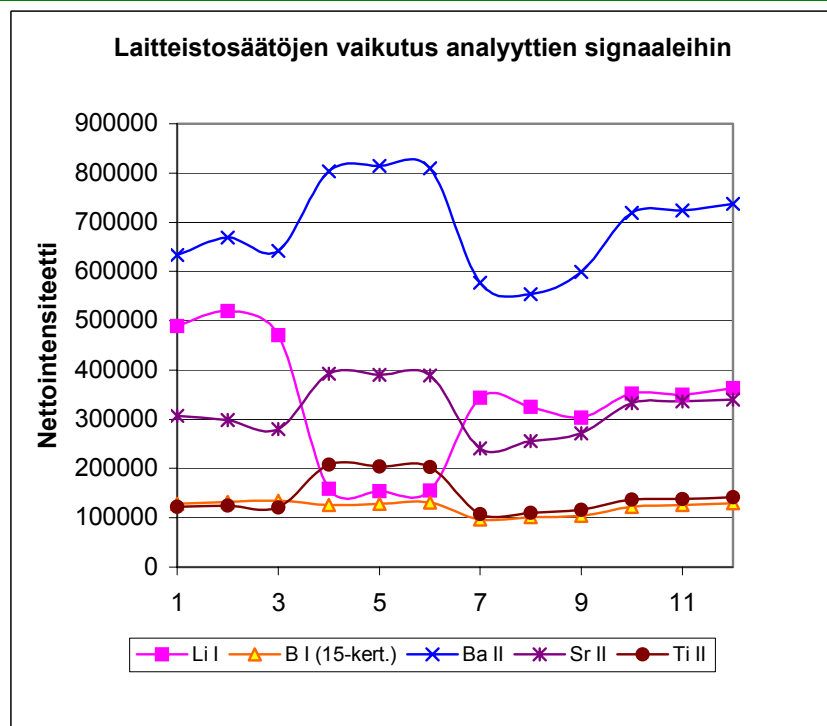
- [78] O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, R. E. Russo, *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, 54, 1351.
- [79] J. J. Leach, L. A. Allen, D. D. Aeschliman, R. S. Houk, , *Anal. Chem.* **1999**, 71, 440.
- [80] W. Doherty, P.M. Outridge, D. C. Grégoire, *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 1123.
- [81] F. Boué-Bigne, B. J. Masters, J. S. Crighton, B. L. Sharp, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1665.
- [82] E. Shibuya, J. Sarkis, J. Enzweiler, A. P. Jorge, A. M. Figueiredo, *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 941.
- [83] P. Musil, V. Otruba, V. Kanický, J.-M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, 55, 1747.
- [84] C. Pickhardt, J. S. Becker, H.-J. Dietze, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 173.
- [85] S. F. Durrant, *Analyst* **1992**, 117, 1585.
- [86] D. Günther, H. Cousin, B. Magyar, I. Leopold, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 165.
- [87] E. Cromwell, P. Arrowsmith, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 131.
- [88] K. G. Heumann, Isotope Dilution Mass Spectrometry, in *Inorg. Mass Spectrom.* Wiley, New York, **1988**, 301. Viitattu: K. G. Heumann, M. Tibi, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1076.
- [89] H. Scholze, E. Hoffmann, C. Lüdke, A. Platalla, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 355, 892.
- [90] L. Rottmann, K. G. Heumann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 350, 221.
- [91] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer, *CRC: Handbook of Chemistry and Physics*, 64. painos, CRC Press Inc., Florida, **1983**.
- [92] R. N. Sah, P. H. Brown, *Microchem. J.* **1997**, 56, 285. [Sekä siinä ilmoitetut viitteet].
- [93] Laval Lab Inc. [Verkkosite]. [Viitattu 22.8.2005]. Saatavissa: http://www.lavallab.com/laboratory-mill/agate_mortar.htm
- [94] J. A. C. Broekaert, T. Graule, H. Jenett, G. Tölg, P. Tschöpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1989**, 332, 825.

- [95] M. T. Larrea, I. Gómez-Pinilla, J. C. Fariñas, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1323.
- [96] A. Tsolakidou, J. B. I Garrigós, V. Kilikoglou, *Anal. Chimic. Acta* **2002**, 474, 177.
- [97] W. Eiser, H. P. Beck, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 417.
- [98] S. Kozuka, Y. Yokote, K. Abe, M. Hayashi, H. Matsunaga, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1995**, 351, 801. Viitattu: M. T. Larrea, I. Gómez-Pinilla, J. C. Fariñas, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1332.
- [99] J. Dolezal, J. Lenz, Z. Sulcek, *Anal. Chimic. Acta* **1969**, 47, 517. Viitattu: M. T. Larrea, I. Gómez-Pinilla, J. C. Fariñas, *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1332.
- [100] B. A. Zarcinas, *Analyst* **1987**, 112, 1107.
- [101] J. C. Fariñas, M. F. Barba, *Microchimic. Acta* **1989**, 3, 299.
- [102] A. M. Ruiz, A. Cornet, J. R. Morante, *Sensors and Actuators B* **2004**, 100, 256.
- [103] W. F. Meggers, C. H. Corliss, B. F. Schribner, *Tables of Spectral-Line Intensities*, 2. painos, U. S. Department of Commerce, Washington, **1975**, 33-59.
- [104] J. L. Todoli, L. Gras, V. Hernandis, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 142. [Sekä siinä ilmoitetut viitteet].
- [105] M. Stepan, P. Musil, E. Poussel, J. M. Mermet, *Spectrochim. Acta, Part B* **2001**, 56, 443.
- [106] M. Grotti, E. Magi, R. Leardi, *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 274.
- [107] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman, *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [108] I. E. Vasilyeva, E. V. Shabanova, Y. V. Sokolnikova, O. A. Proydakova, V. I. Lozhkin, *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1519.
- [109] H. Falk, R. Geerling, B. Hattendorf, K. Krenzel-Rothensee, K. P. Schmidt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 352.
- [110] S. Beres, L. Dionne, K. Neubauer, *Geological Analyses with the ELAN DRC II*, PerkinElmer SCIEX. [Verkkojulkaisu.] [Viitattu 6.9.2005]. Saatavissa: http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/DRC_Geological_Analyses_APP.pdf

Liite 1. Tutkimusta sisäisestä standardoinnista ICP-OES:llä

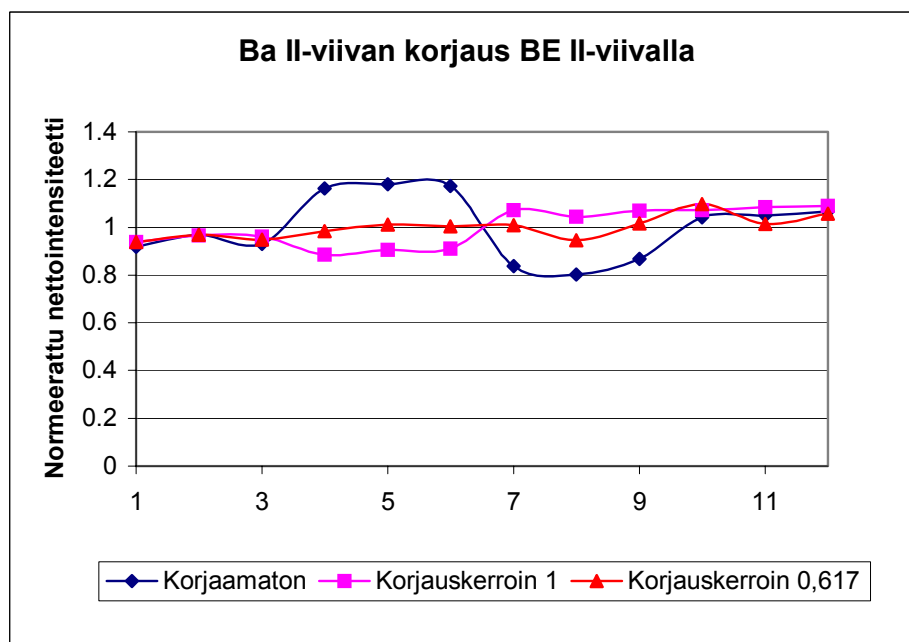
Mittauksissa käytetyt laitteistosäädöt. Kokeet tehtiin satunnaisessa järjestyksessä.

Koenumero	Teho kW	Jäähdytyskaasu l/min	Sumutusaine psi
1, 2, 3	1,0	12,0	40
4, 5, 6	1,2	14,0	35
7, 8, 9	0,9	11,0	35
10, 11, 12	1,1	13,0	40

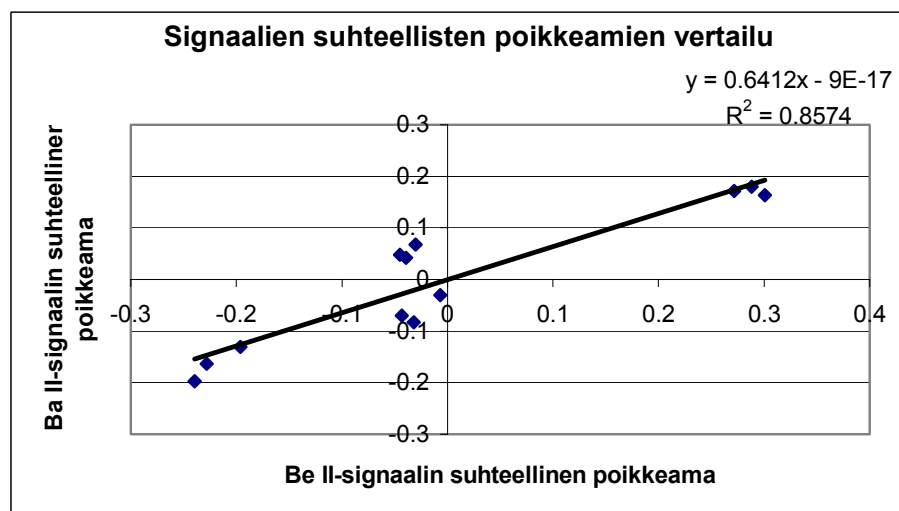


Analysoidussa lioksessa oli berylliumia 5mg/l ja alumiinia 20 mg/l. Muiden määritettyjen alkuaineiden pitoisuudet olivat 10 mg/l.

Liite 2. Ba II-signaalin ylikorjautuminen ICP-OES-mittauksissa



Tarkat koeolosuhteet on esitetty liitteessä 1. Intensiteetit on normeerattu keskimääräisen nettointensiteetin suhteen.



Poikkeamalla tarkoitetaan signaalin intensiteetin suhteellista eroa keskimääräiseen intensiteettiin verrattuna.

Liite 3. Kolmelle rinnakkaishajotetulle BST-näytteelle määritetyn pitoisuuden suhteellinen keskihajonta (RSD%)

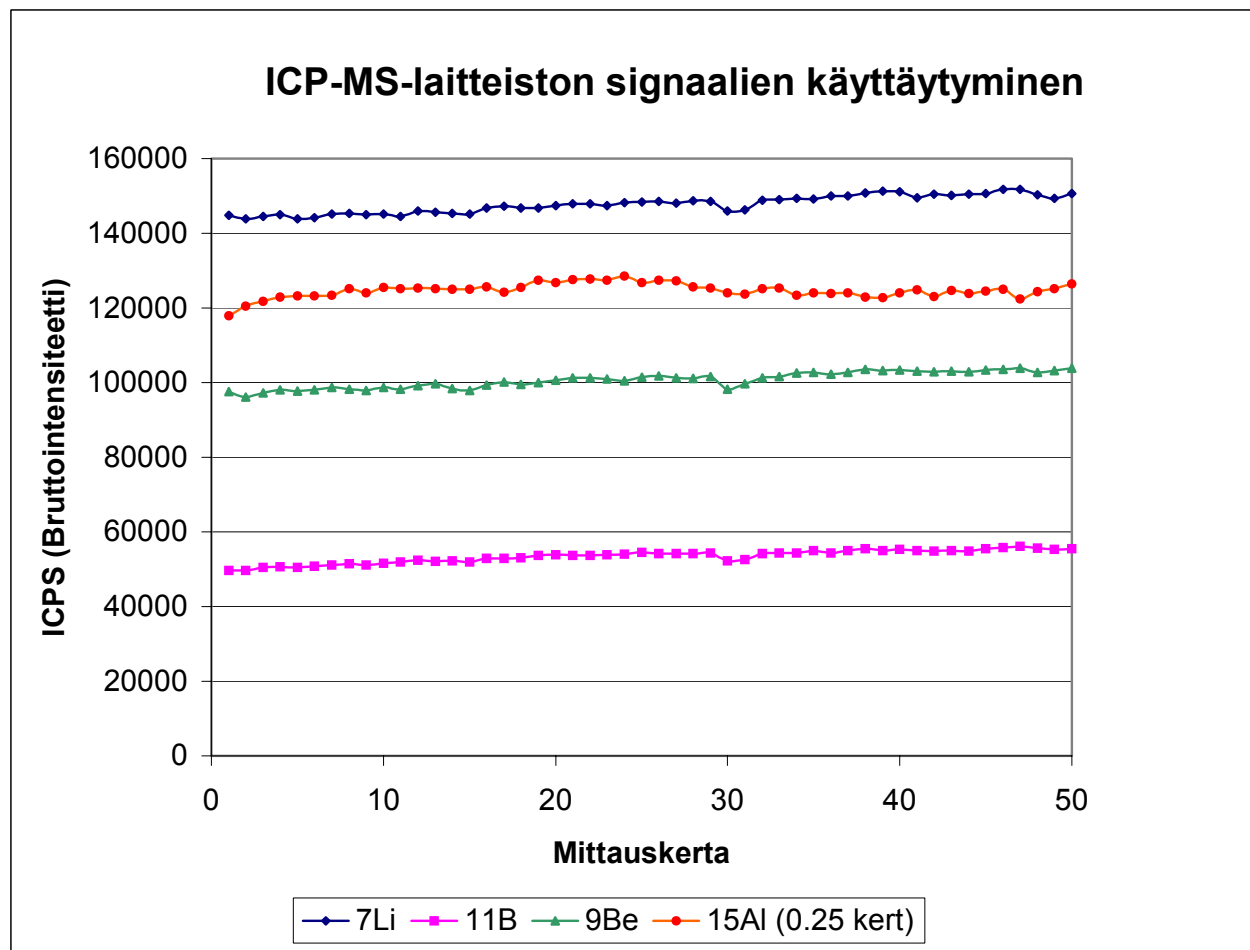
Näyte	Menetelmä	Näytteistä mitatut alkuaineet				
		Ba	Sr	Ti	Li	B
N3, Jauhe	ICP-OES ^a , Happo ^b	2,0	2,2	1,9	3,9	6,9
	ICP-OES, Sulate ^c	4,8	4,6	4,2	4,4	8,1
N3, Sintrattu tabletti	ICP-OES, Happo	2,9	2,9	6,5	3,9	11,1
	ICP-OES, Sulate	2,5	8,8	4,0	3,8	8,9
N3, Sintrattu jauhe	ICP-OES, Happo	4,3	4,9	3,2	3,9	7,5
ST4	ICP-OES, Happo	2,2	1,5	4,3	2,5	2,5

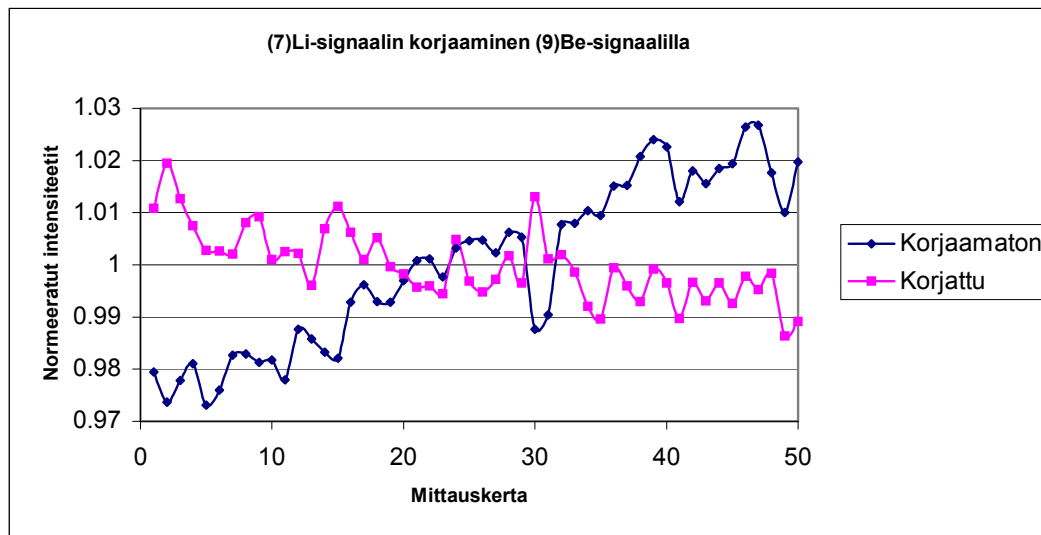
^aMittaukset tehtiin ICP-OES-laitteistolla.

^bHappo- ja reagenssiseos: $HCl+HNO_3+HF+H_2O_2$

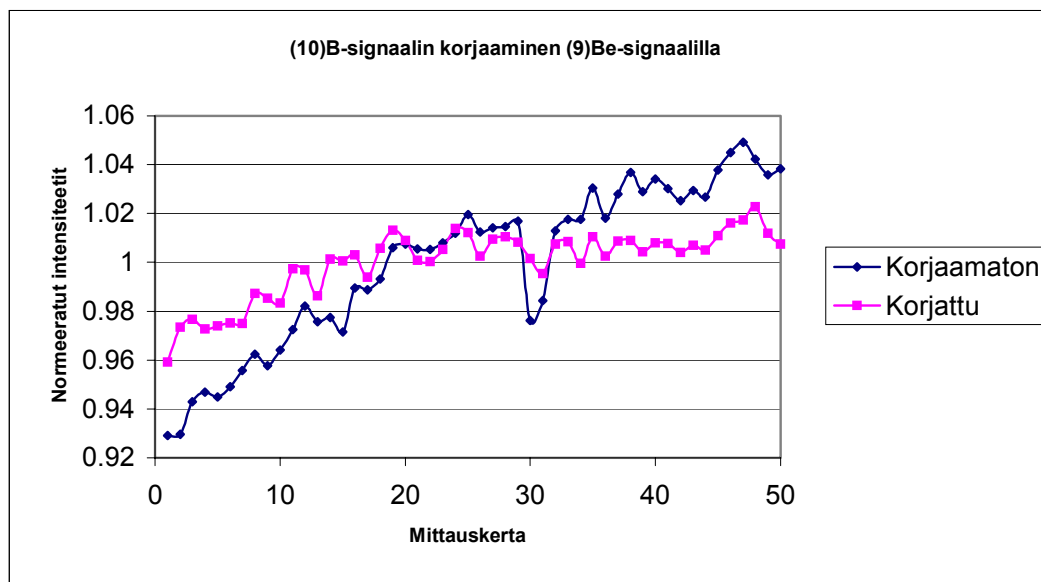
^c $NaCO_3/Na_2O_2$

Liite 4. Tutkimusta sisäisestä standardoinnista ICP-MS-tekniikalla

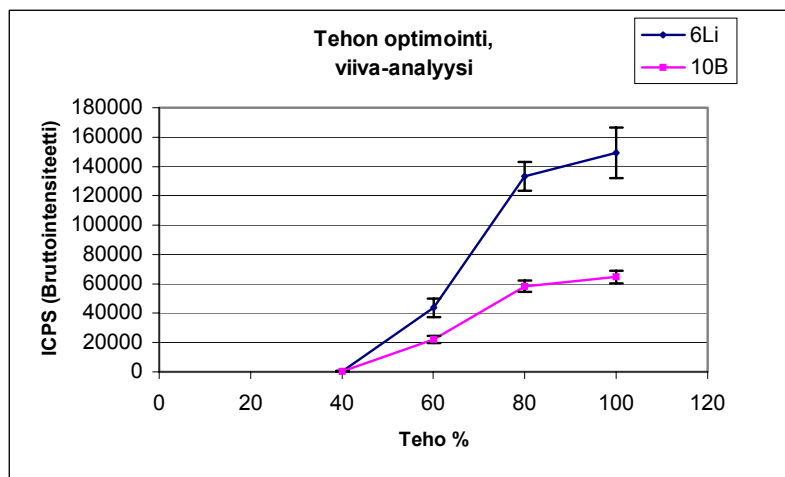




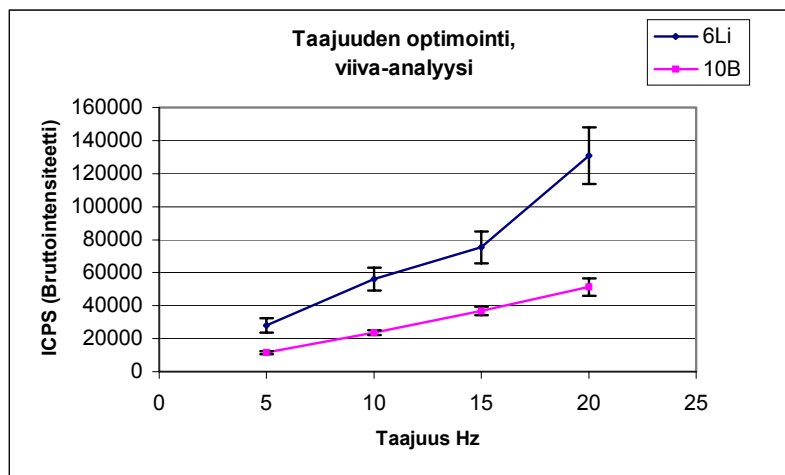
Intensiteetit on normeerattu keskimääräisen intensiteetin suhteen.



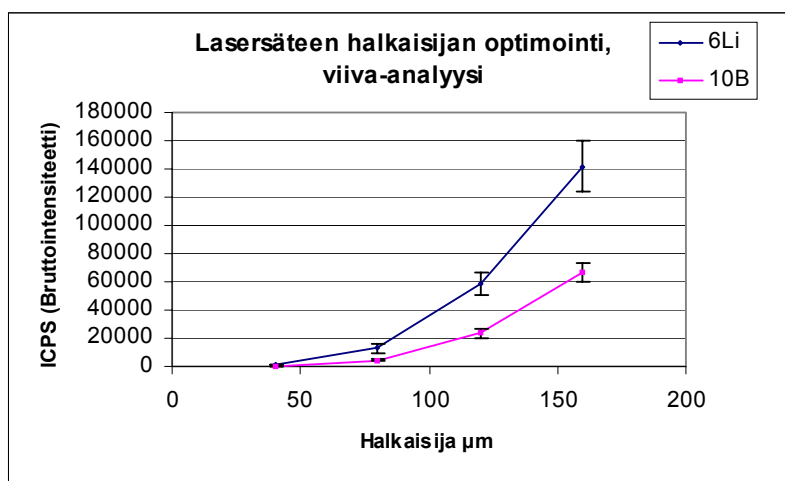
Intensiteetit on normeerattu keskimääräisen intensiteetin suhteen.

Liite 5. Lasersäätöjen optimointikuvaajia tutkittaessa standardia ST4

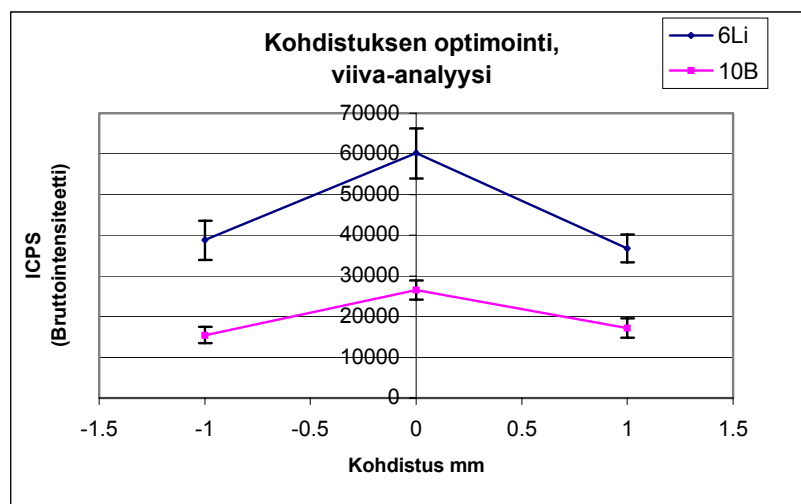
Taajuus 20 Hz, halkaisija 120 μm , kohdistus pintaan ja liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$.



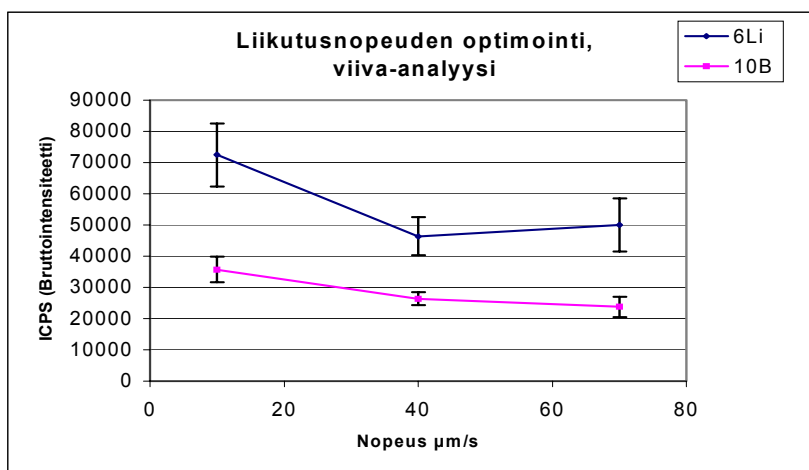
Teho 80 % , halkaisija 120 μm , kohdistus pintaan ja liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$.



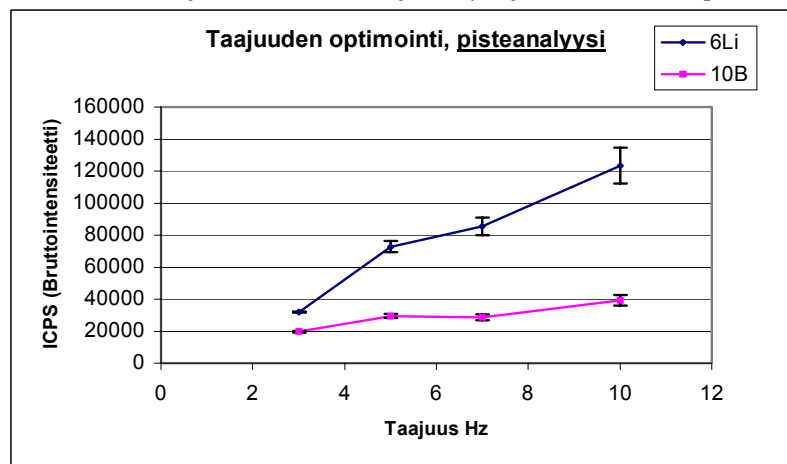
Teho 80 % , taajuus 10 Hz, kohdistus pintaan ja liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$.



Teho 80 % , taajuus 10 Hz, halkaisija 120 μm ja liikuttamisnopeus 40 $\mu\text{m/s}$.
(-) tarkoittaa kohdistusta pinnan alapuolelle ja (+) yläpuolelle.



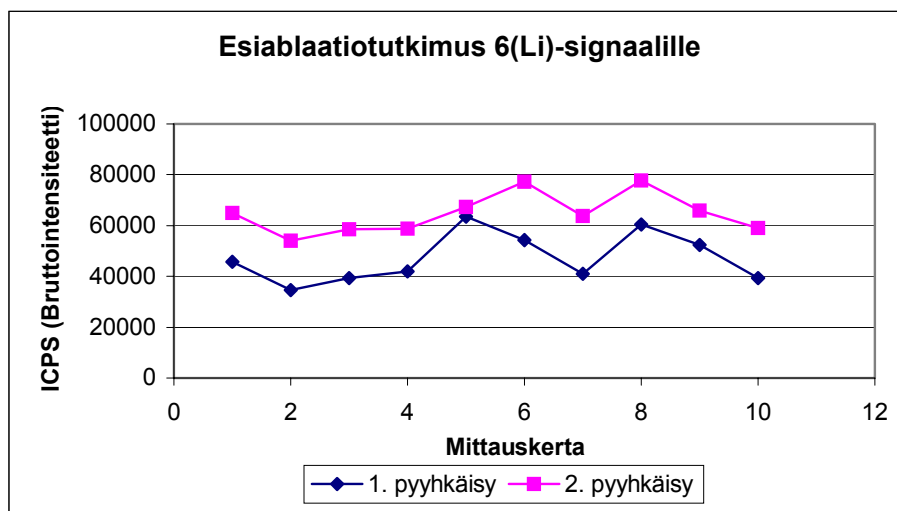
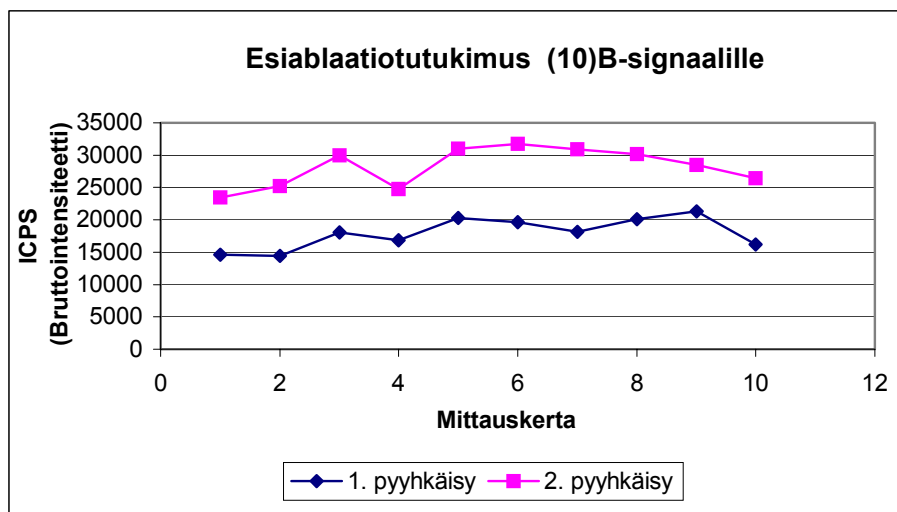
Teho 80 % , taajuus 10 Hz, halkaisija 120 μm ja kohdistaminen pintaan.



Teho 80 % , halkaisija 120 μm ja kohdistus pintaan.

Liite 6. Tutkimusta esiablaatiosta standardilla ST4

1. pyyhkäisy tarkoittaa esiablaatiovaihetta ja 2. pyyhkäisy varsinaista analyysiä. Teho oli 80 %, taajuus 10 Hz, halkaisija 120 µm, kohdistus näytteen pinnassa ja laserin liikuttamisnopeus 40 µm/s.

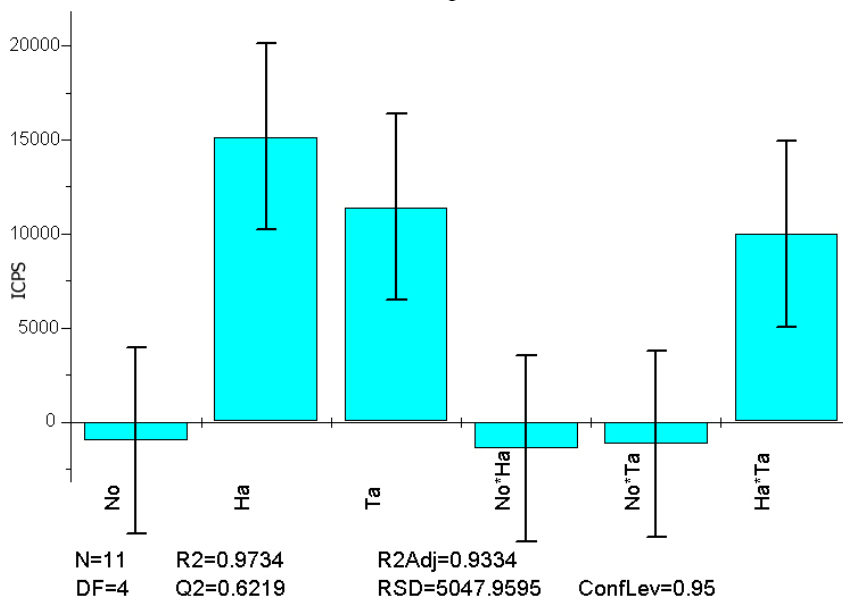


Liite 7. Tutkimusta lasersäätöjen vaikutuksesta signaaleihin, kun tehtiin LA-ICP-MS-mittauksia standardilla ST4

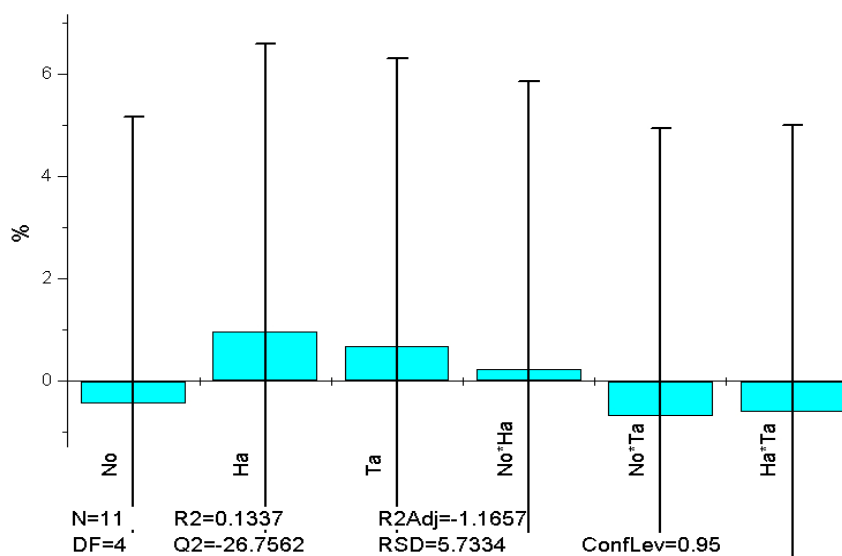
(Esitettyjen kuvien kertoimet on skaalattu ja kuvat on tehty Modde 3.0-ohjelmistolla.)

<i>Viiva-analyysi</i>	<i>Alataso</i>	<i>Ylätaso</i>
Nopeus ^a , No(μm/s)	10	40
Halkaisija, Ha (μm)	80	160
Taajuus, Ta (Hz)	5	15

^aLasersäteen liikuttamisnopeus viivalla

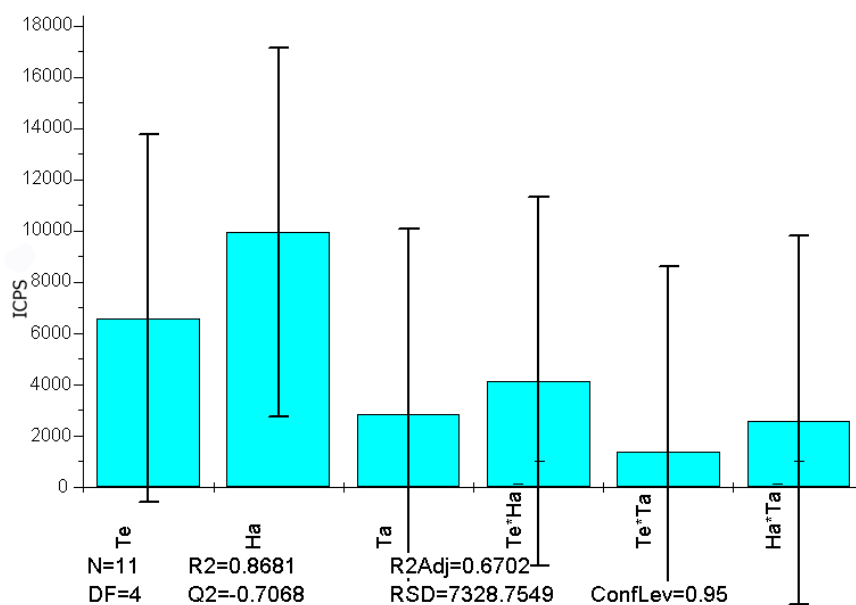


Faktoreiden vaikutus ¹⁰B-signaalin intensiteettiin (ICPS) tehtäessä viiva-analyysiä.

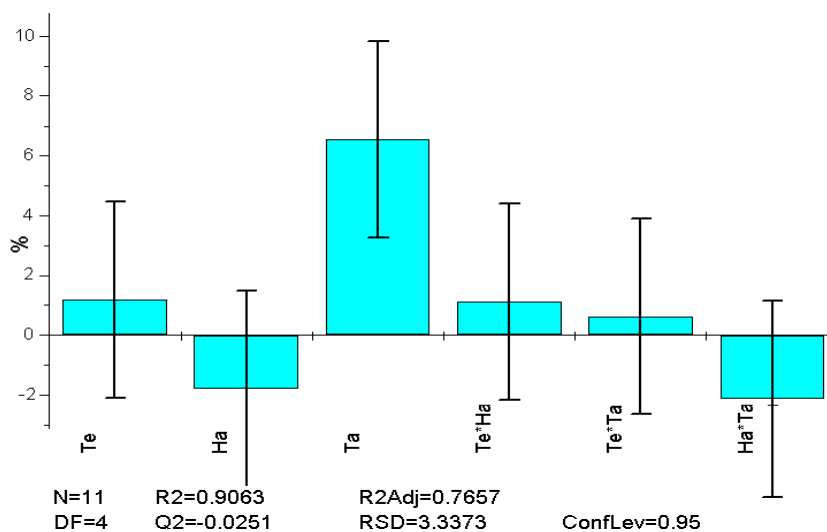


Faktoreiden vaikutus ¹⁰B-signaalin hajontaan (RSD%) tehtäessä viiva-analyysiä.

<i>Pisteanalyysi</i>	<i>Alataso</i>	<i>Ylätaso</i>
Teho, Te (%)	60	100
Halkaisija, Ha (µm)	80	160
Taajuus, Ta (Hz)	5	15



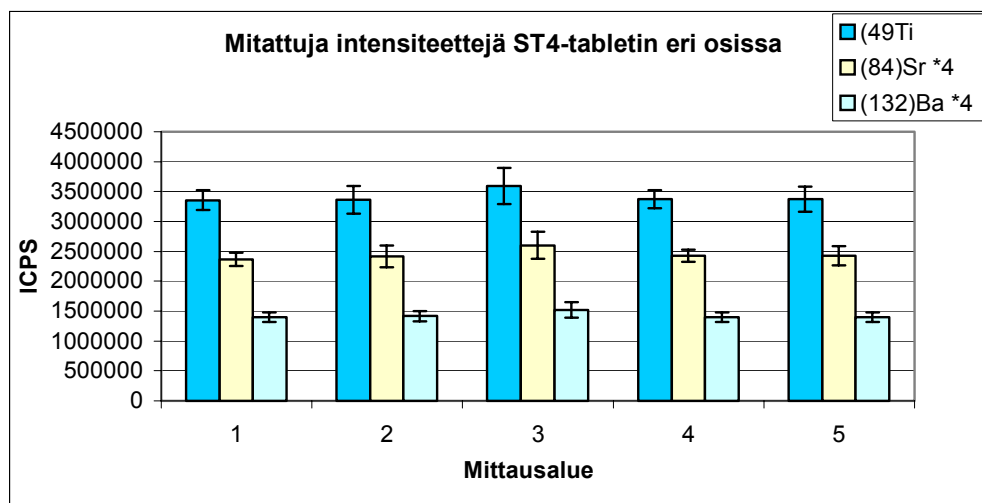
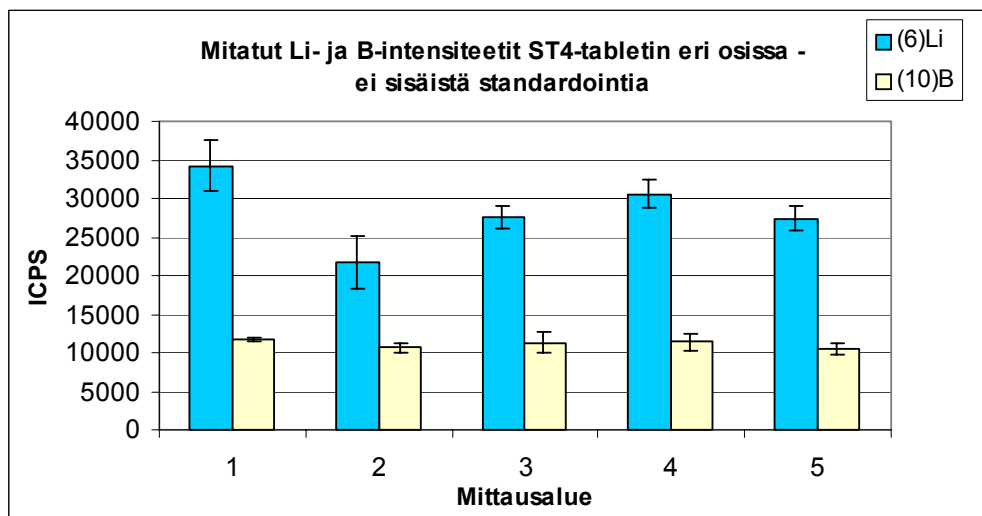
Faktoreiden vaikutus ^{10}B -signaalin intensiteettiin (ICPS) tehtäessä pisteanalyysiä.

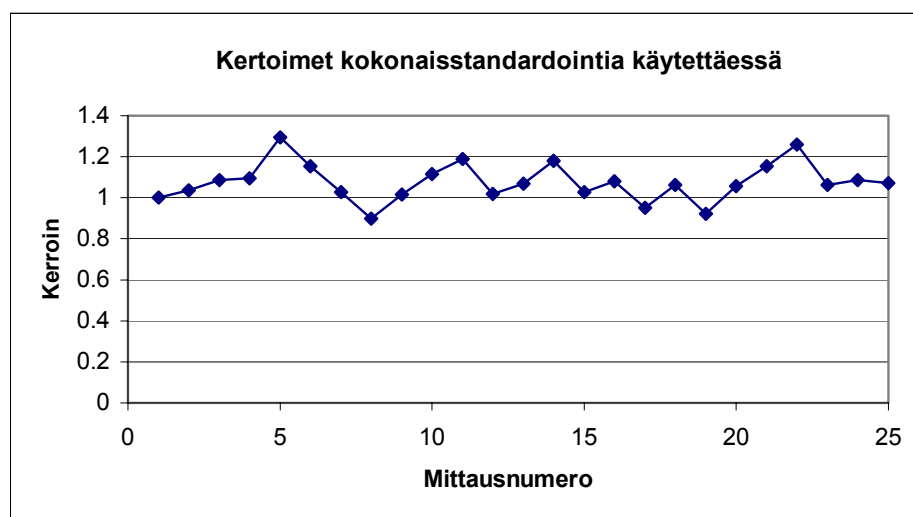
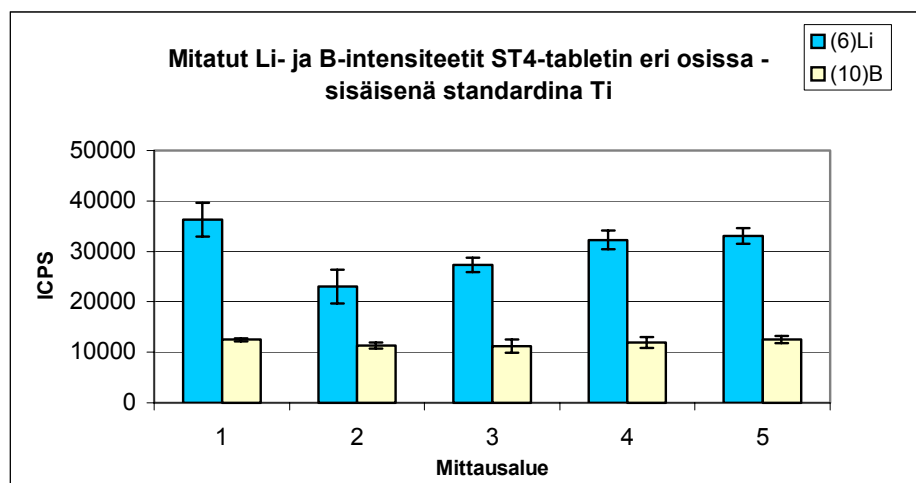


Faktoreiden vaikutus ^{10}B -signaalin hajontaan (RSD%) tehtäessä pisteanalyysiä.

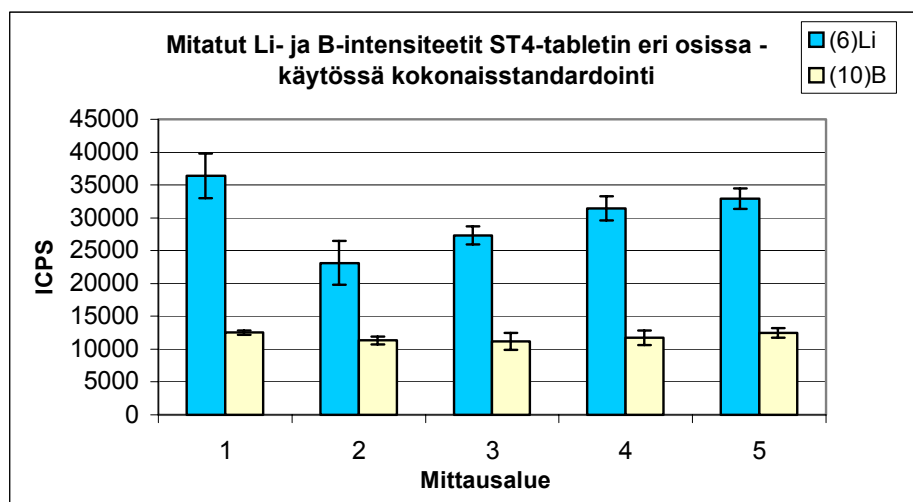
Liite 8. Sisäistä standardointia LA-ICP-MS-tutkimuksissa

Alueet 1-5 on esitetty tarkemmin kuvassa 12.4. Tutkimus tehtiin tabletilla ST4 ja jokaiseen alueeseen laseroitiin 5 pistettä satunnaisessa järjestyksessä. Laserin teho oli 80 %, taajuus 3 Hz ja lasersäteen halkaisija 120 µm. Kohdistus tehtiin näytteen pinnalle. Kuvissa ilmoitetut vasteet ovat bruttointensiteettejä ja hajonnat kuvaavat viiden alueesta mitatun tuloksen keskihajontaa.



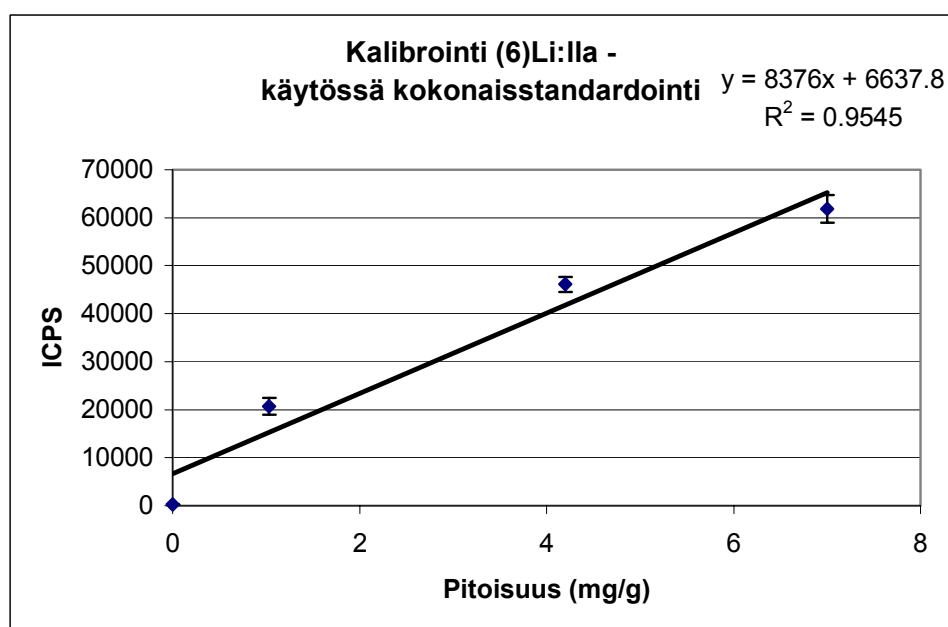
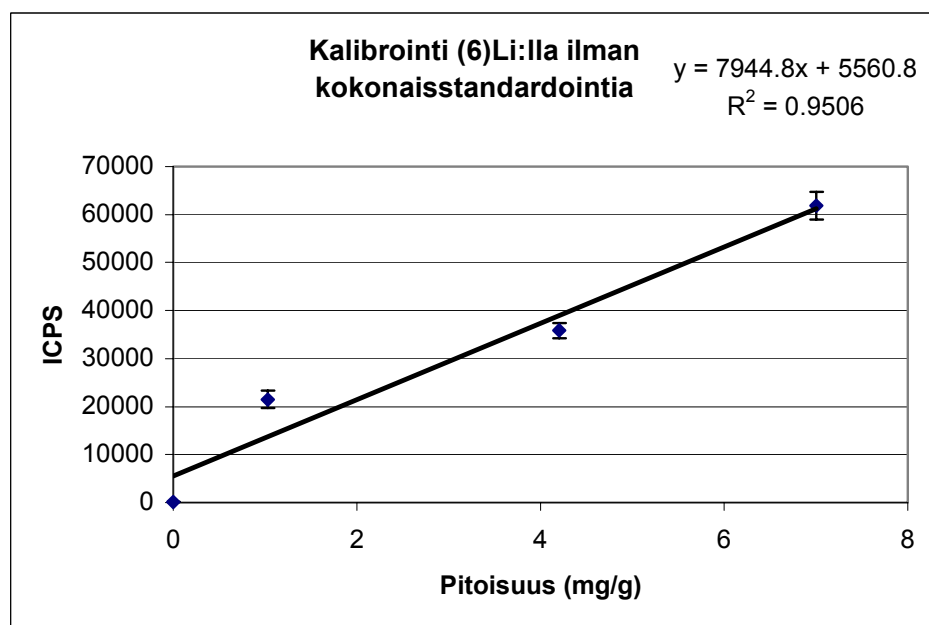


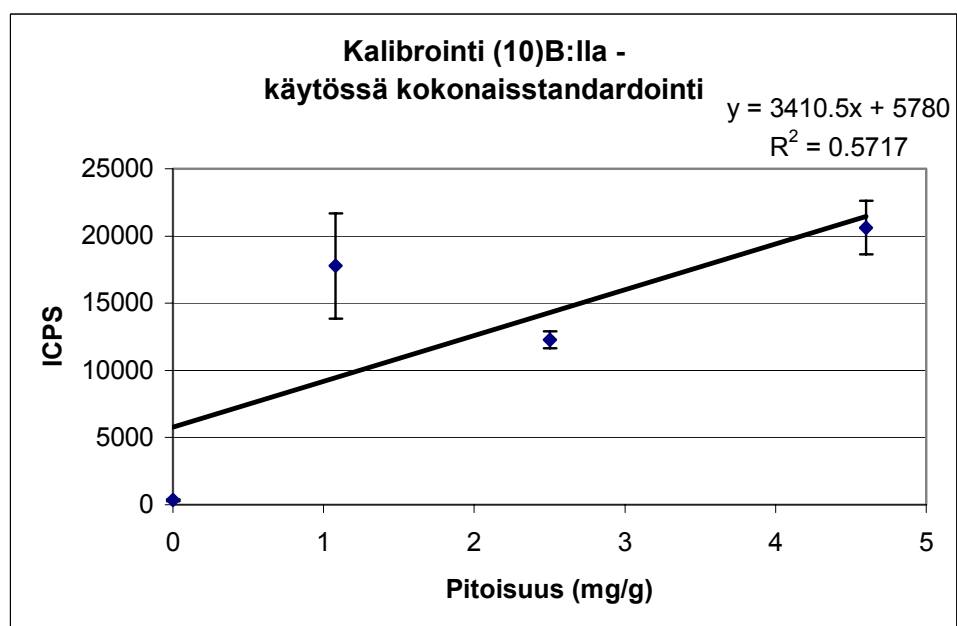
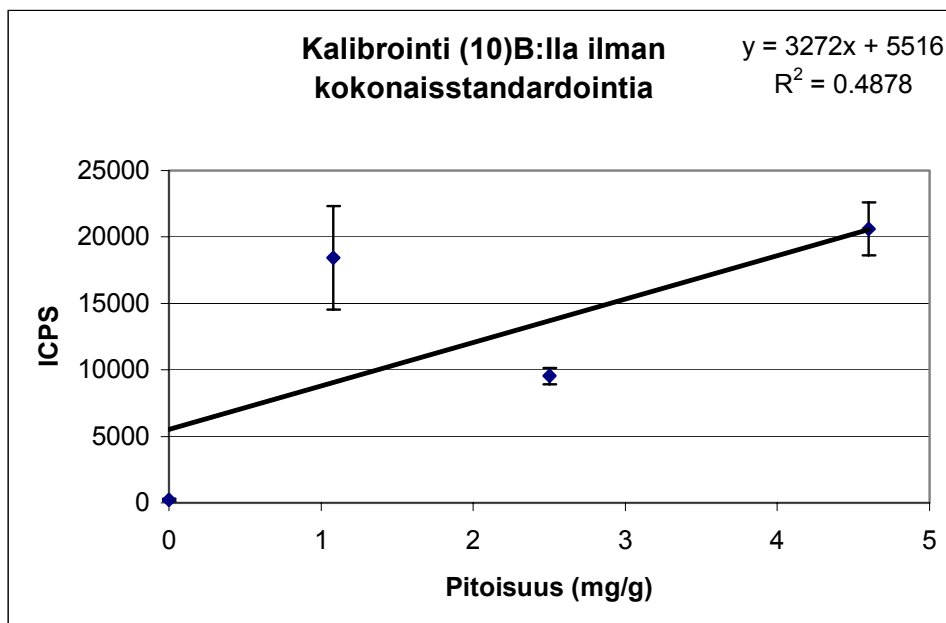
Kertoimet, joita kokonaisstandardointimenetelmässä käytettiin sisäisen standardin asemesta, saatiin kullakin mittauksella laskemalla kokonaisoksidiluku ja jakamalla tämä luku sitten ensimmäisen mittauksen kokonaisoksidiluvulla.



Liite 9. LA-ICP-MS-tekniikalla laaditut kalibrointisuorat käytettäessä viiva-analyysiä

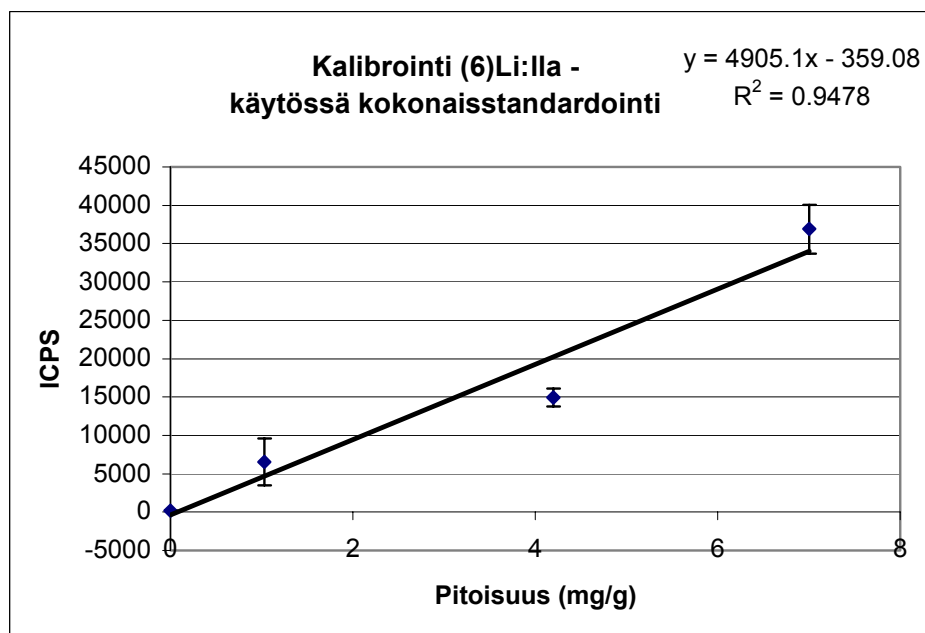
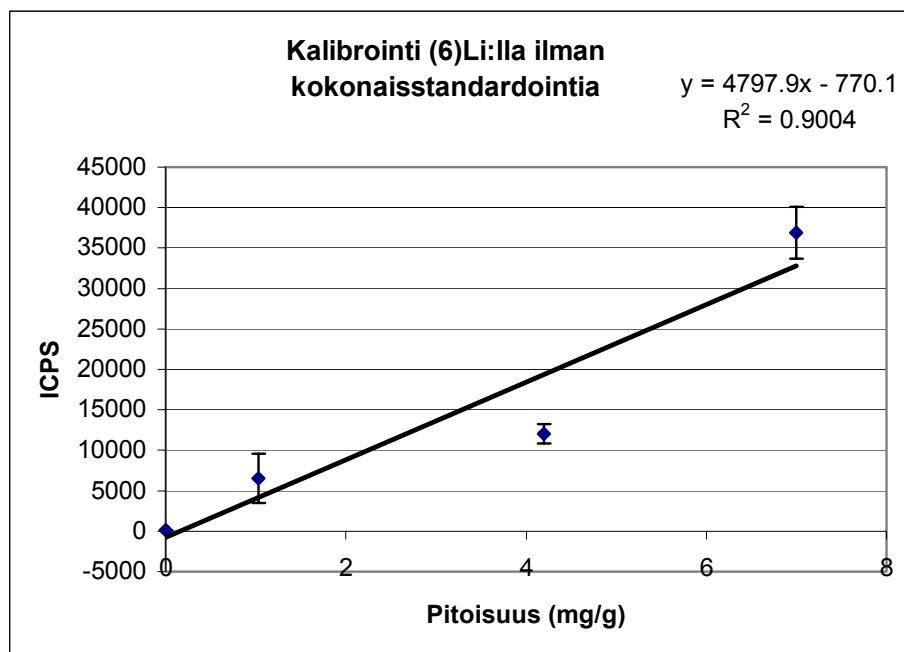
Laserin teho oli 80 %, taajuus 10 Hz ja lasersäteen halkaisija 120 µm. Lasersäde oli kohdistettu näytteen pinnalle ja sen liikuttamisnopeus viivalla oli 40 µm/s. Lisäksi käytettiin esiablaatiota. Ilmoitetut vasteet ovat bruttointensiteettejä. Näytteiden pitoisuudet on saatu hajottamalla näytteitä avonaisissa astioissa hapoilla (HCl+HNO₃+HF+H₂O₂) ja analysoimalla saadut liuokset ICP-OES-menetelmällä (taulukko 10.6).

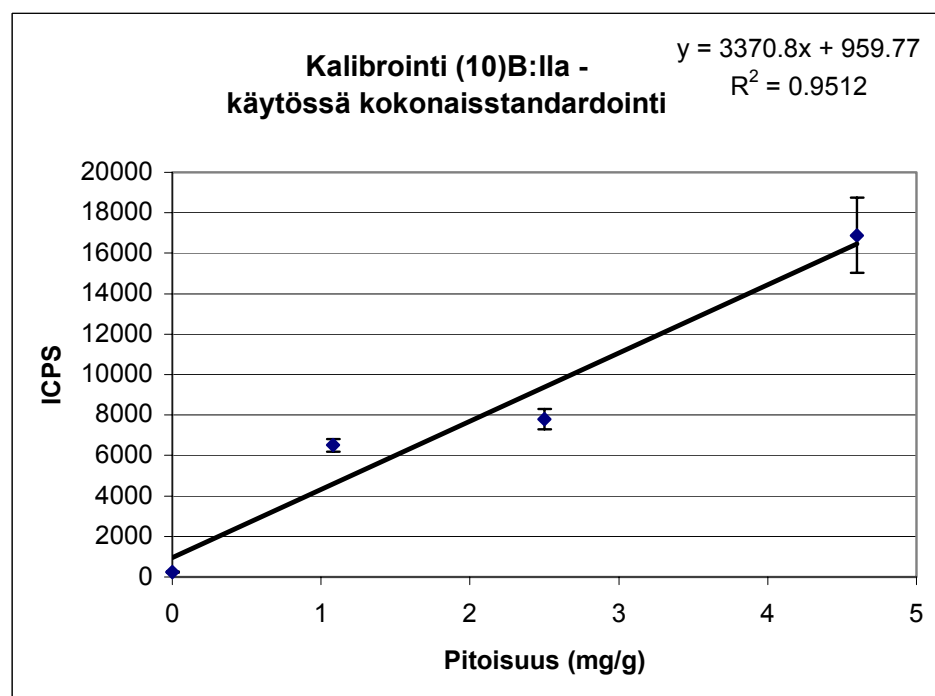
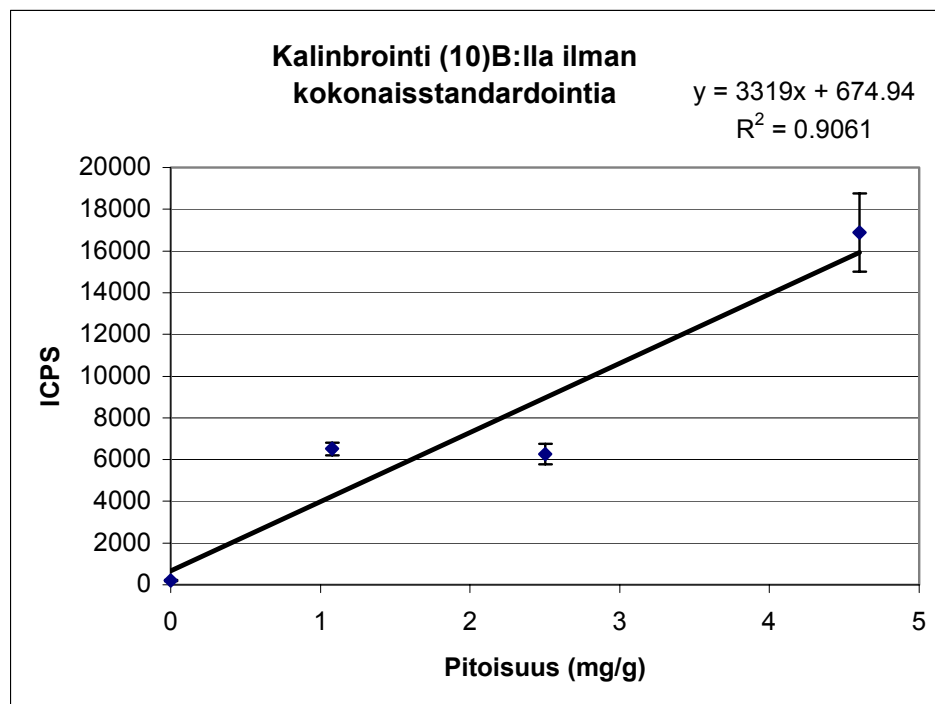




Liite 10. LA-ICP-MS-tekniikalla laaditut kalibrointisuorat käytettäessä pisteanalyysiä

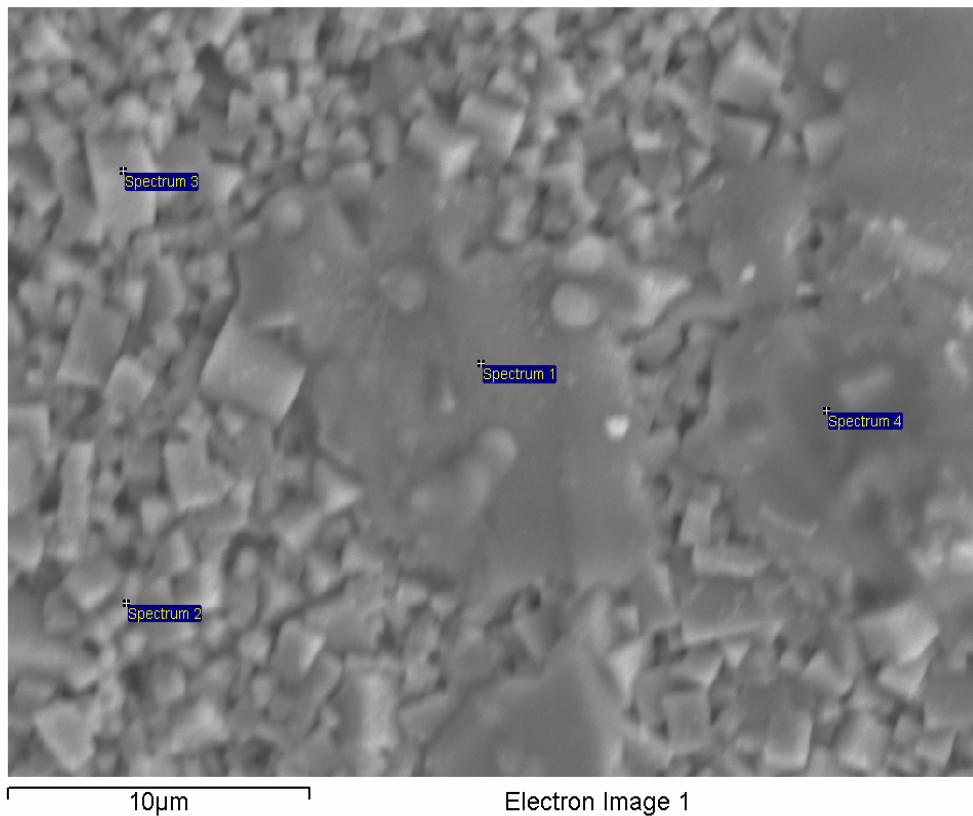
Laserin teho oli 80 %, taajuus 3 Hz ja lasersäteen halkaisija 120 µm. Lasersäde oli kohdistettu näytteen pinnalle. Ilmoitetut vasteet ovat bruttointensiteettejä. Näytteiden pitoisuudet on saatu hajottamalla näytteitä avonaisissa astioissa hapoilla ($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$) ja analysoimalla saadut liuokset ICP-OES-menetelmällä (katso taulukko 10.6).





Liite 11. SEM-tutkimus yhdestä ST4-standardin tummasta laikusta

(Huomaa, että laitteella ei voitu analysoida näytteistä litiumin ja boorin määriä.)



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	O	Ti	Sr	Ba	Total
Spectrum 1	Yes	24.21	2.50	3.24	70.05	100.00
Spectrum 2	Yes	12.38	26.91	11.21	49.50	100.00
Spectrum 3	Yes	32.47	19.74	12.91	34.87	100.00
Spectrum 4	Yes	29.60	7.94	3.55	58.91	100.00
Mean		24.66	14.27	7.73	53.33	100.00
Std. deviation		8.88	11.08	5.06	14.90	
Max.		32.47	26.91	12.91	70.05	
Min.		12.38	2.50	3.24	34.87	

All results in weight%