

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikan suuntautumisvaihtoehto

NLABS12

2016

Enni Mäki

KEMIALLISEN PROSESSIN NÄYTTEENOTTO- OHJEISTUKSEN SUUNNITTELU JA TOTEUTUS

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka

2016 | Sivumäärä: 30

Hanna Hänninen, Leena Vuori

Enni Mäki

KEMIALLISEN PROSESSIN NÄYTTEENOTTO-OHJEISTUKSEN SUUNNITTELU JA TOTEUTUS

Opinnäytetyön toimeksiantaja on Crisolteq Oy, jonka pääkonttori sijaitsee Harjavallassa. Opinnäytetyön aiheena on toimintaohjeen luominen jatkuvatoimisen kemiallisen prosessin näytteenottoon. Toimintaohjeen tarkoitus on ohjeistaa henkilöstöä oikeaoppiseen näytteenottoon, näytteiden säilytykseen ja tulosten merkitsemiseen tietokantaohjelmaan.

Toimintaohje perustuu käytössä oleviin kansainvälisiin standardeihin ja näytteenotosta ja laadunvarmistuksesta kertovaan kirjallisuuteen. Toimintaohjeen luomisessa käytettiin hyväksi prosessikaaviota, joka luotiin tuotteen koko prosessin hahmottamiseksi. Toimintaohje on valmis käyttöön otettavaksi jatkuvatoimiseen prosessiin, mutta prosessin yksityiskohtien tarkentuessa, se tullaan päivittämään vastaamaan sen hetkistä tilannetta.

ASIASANAT:

Toimintaohje, laadunvalvonta, näytteenotto

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Laboratory Technology

2016 | Total number of pages: 30

Hanna Hänninen, Senior Lecturer; Leena Vuori, Development Engineer

Enni Mäki

DESIGN AND IMPLEMENTATION OF SAMPLING PLAN FOR CHEMICAL PROCESS

This Bachelor's thesis was commissioned by Crisolteq Ltd. and executed at their Harjavalta headquarters. The objective of the thesis was to design and implement a standard operational procedure (SOP) for the sampling of a continuous chemical process. The purpose of the standard operational procedure is to instruct personnel in good sampling practice, sample storage, and sample data reporting.

The standard operational procedure is based on international standards and literature regarding sampling and quality control. A process flow figure was constructed to better perceive the process and used in the creation of the SOP. The SOP is ready for use but as the details of the process as a whole become clearer, the SOP will be updated to correspond to the prevailing situation.

KEYWORDS:

standard operation procedure, quality control, sampling

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO	6
2 LAADUNVARMISTUS	8
2.1 Jäljitettävyys	8
3 NÄYTTEENOTTO	9
3.1 Näytteenottosuunnitelman sisältö ja toteutus	11
3.2 Mittausparametrien tunnistaminen, mittausalueet ja tarkkuus	11
3.3 Näytteenottoon liittyvä epävarmuus	12
3.4 Näyteköön valinta	14
3.5 Näytteenottovälineet	15
3.6 Tulosten varastointi ja tallennus	16
3.7 Näytteenotolle asetetut vaatimukset ISO 17025 -standardin mukaan	16
4 PROSESSIN KUVAUS	17
4.1 Prosessin seurannan tarkoitus ja vaatimukset	18
5 OPINNÄYTETYÖN TOTEUTUS	19
5.1 Näytteenottosuunnitelman laatiminen	19
5.2 Näytteenottosuunnitelman toteutus	19
5.3 Logistiikka ja tulosten merkitseminen	20
6 YHTEENVETO JA KEHITYSEHDOTUKSET	21
LÄHTEET	22

LIITTEET

Liite 1. Toimintaohje näytteenottoon

KAAVAT

Kaava 1. Kokonaisepävarmuus	12
Kaava 2. Laajennettu epävarmuus	13

Kaava 3. Arvion varianssin kaava	14
----------------------------------	----

KUVAT

Kuva 1. Syy-seurauskaavio näytteenottoon liittyvistä epävarmuustekijöistä	13
Kuva 2. Näytteenottoaikat merkittynä prosessikaavioon	17

TAULUKOT

Taulukko 1. Erilaiset näytemuodot ja niiden määritelmät	9
---	---

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aiheena on näytteenotto-ohjeistuksen suunnittelu ja toteutus kemialliseen jatkuvatoimiseen moniosaiseen prosessiin tilaajayritykselle Crisolteq Oy:lle. Opinnäytetyön valmis tuotos on toimintaohje näytteenottoon erityyppisille näytteille, niiden käsittelyyn näytteenottopaikalla ja säilytykseen sekä yksinkertaistettu prosessikaavio, johon on merkitty näytteenottopaikat. Opinnäytetyö on osa Crisolteq Oy:n laadunvarmistus- ja hallintajärjestelmää.

CrisolteQ Oy on metallien talteenottoon ja kierrätykseen erikoistunut yritys. Yritys on perustettu vuonna 2005, se työllistää noin kymmenen henkilöä ja liikeidean pohjalla on kiertotaloudellinen ajattelutapa. Yrityksen liikeideana on eristää raaka-aineita metalli- ja kemianteollisuuden sivuvirroista jatkokäyttöön ja jalostaa niistä arvokkaampia tuotteita. Yritys on yksityisessä omistuksessa ja sitä rahoittavat erilaiset säätiöt. Yrityksen tuotantotilat sijaitsevat Harjavallassa suurteollisuuspuiston alueella ja laadunvarmistus- ja laboratoriotilat ovat Raisiossa toimivassa Smart Chemistry Parkissa. Crisolteq Oy:llä on yhteistyötä Kokemäellä sijaitsevan Freyja Oy:n kanssa ja osa yrityksen tuotteen prosessoinnista tapahtuu Freyja Oy:n tuotantotiloissa. Jatkuvatoiminen tuotanto on suunniteltu alkamaan kesäkuussa 2016.¹

Smart Chemistry Park on kemian- ja cleantech-alojen yrityspuisto, joka toimii Turku Science Park Oy:n hallinnoimana Raisiossa. Smart Chemistry Park aloitti toimintansa Raisio Oyj:n tehdasalueen tyhjiksi jääneissä tiloissa alkuvuodesta 2015. Yrityspuiston tarkoitus on antaa yrityksille mahdollisuuksia liiketoiminnan kasvattamiseen ja kansainvälistymiseen. Tiloja käyttää tällä hetkellä kymmenen yritystä. Smart Chemistry Park on kiertotaloutta kehittävä innovaatioalusta, joka tekee yhteistyötä korkeakoulujen ja tutkimusyhteisöjen kanssa ja jonka toimintaa rahoittavat muun muassa Turun ja Raision kaupungit ja Tekes.² Esimerkkinä korkeakoulu yhteistyöstä on Smart Research – hanke, jossa on mukana Smart Chemistry Parkissa toimivia yrityksiä sekä Turun ammattikorkeakoulu, Turun yliopisto, Åbo Akademi ja Oulun yliopisto.

Toimintaohjeen suunnittelu ja toteutus olivat ajankohtainen aihe yrityksen aloittaessa tuotantoa. Toimintaohjeen tarkoituksena on myös ohjeistaa tuotantotyöntekijöitä oikeaoppisessa näytteenotossa. Toimintaohjeen luomisessa käytettiin hyväksi ISO-standardeja (International Organization for Standardization) ja tuotantotyöntekijöiden asiantuntemusta, jotta saatiin aikaiseksi käytännössä toimiva kokonaisuus. Toimintaohje otettiin

käyttöön tehdasympäristössä, jolloin sen toimivuus testattiin ja tarvittavat muutokset tehtiin saadun palautteen mukaisesti. Opinnäytetyön teoriaosuudessa on perehdytty laadunvarmistukseen ja laadunhallintajärjestelmiin ja niihin liittyviin standardeihin sekä selvitetty laadunvarmistuksen tärkeyttä teollisuudessa ja tuotannossa.

2 LAADUNVARMISTUS

Laatu määritellään teollisuudessa tuotteen kykynä täyttää yleiset vaatimukset ja asiakkaan erityistoiveet. Laatujärjestelmät ovat yleisesti käytetty apuväline tuotteiden laadunvarmistuksessa. Laatujärjestelmät perustuvat yleensä kansainvälisiin standardeihin ja vaatimukset, jotka tuotteiden tulee täyttää, tulevat asiakkailta ja lainsäädännöstä. Standardit sisältävät myös ohjeita vaadittavien suureiden mittaukseen ja niissä on määritelty mittausepävarmuuden vaatimukset kyseisille suureille.⁴

Esimerkiksi SFS-EN ISO 9001 on kansainvälinen standardi, joka sisältää ohjeet organisaation laadunhallintajärjestelmän rakentamista ja ylläpitämistä varten. Laadunhallintajärjestelmällä halutaan osoittaa, että yritys tai organisaatio tuottaa laadukkaita tuotteita tai palveluja.³

2.1 Jäljitettävyys

Mittaukset tulee dokumentoida laadukkaan mittauksen varmistamiseksi. Dokumentointi sisältää tuotteen valmistuksessa ja mittauksessa käytetyt menettelytavat, vastuuhenkilöt ja heidän pätevyytensä, sekä laitteiden kunnossapidon, kuten kalibroinnin ja vertailumittauksista saadut tiedot.⁴ Jäljitettävyys on kriittinen osa laadunvalvontaa asiakasreklaamaatio- ja kriisitilanteissa, esimerkiksi poikkeavien tuote-erien hylkäämisessä ja takaisinvedossa markkinoilta.

Mittaustuloksen tai raportoidun lopputuloksen jäljitettävyys riippuu näytteenottoon, näytteenkäsittelyyn, analysointitekniikkaan ja analysointiolosuhteisiin liittyvän tiedon sopivasta määrästä. Raportoitavan analysointituloksen tulee olla vertailukelpoinen samalla tekniikalla suoritettujen analyysitulosten kanssa ja lopputulosta raportoitaessa tulee esittää, miten siihen on päästy.⁴

3 NÄYTTEENOTTO

Näyte on otos materiaalisesta tai fysikaalisesta kokonaisuudesta, jonka ominaisuuksia tutkitaan. Näytteen tulee kattavasti kuvata kokonaisuutta, jota mitataan. Mittauksesta saatavan tuloksen oikeellisuus riippuu mittauksessa käytetyistä olosuhteista ja menetelytavoista sekä näytteenottotavasta. Termi näyte kuvastaa analysoitavaksi otettua otosta, joka edustaa tutkittavan materiaalin ominaisuuksia. Näytteenkäsittelyn aikana muodostuvat kokonaisuudet kuten yhdistetty näyte tai näyteliuos eivät enää edusta alkuperäistä näytettä ja niistä ei tule käyttää termiä näyte.⁴ Taulukko 1 sisältää erilaisia näytetyyppejä kuvaavat termit ja niiden määritelmät Eviran julkaisun mukaan.

Taulukko 1. Erilaiset näytemuodot ja niiden määritelmät⁵

Termi	Määritelmä
Näyte	Yksi tai useampi yksilö (tai tuotteen osa), joka on jollakin tavalla valittu suuremmasta joukosta tai ainemäärästä. Sen tarkoituksena on antaa edustavaa tietoa suuremmasta joukosta ja toimia perustana suurempaa joukkoa koskevalle päätöksenteolle.
Perusnäyte, osanäyte (incremental sample)	Tuotemäärä, joka on otettu yhdellä kertaa suuremmasta tuotemäärästä/yksittäinen osa ainetta, joka on otettu kerralla käyttämällä näytteenottovälinettä yhdellä kertaa ajallisesti tai paikallisesti rajatusta tavaraerän osasta. Perusnäytteet voidaan tutkia yksittäin tai tavallisimmin tutkimusta varten yhdistettyinä.
Kokoomanäyte (aggregate sample)	Eri näyteyksilöiden osista (perusnäytteistä) koostuva näyte, johon osat on otettu samassa suhteessa kuin tavaraerästä otetut näyteyksilöt ovat olleet suhteessa tavaraerään. Kaikkien tavaraerästä otettujen perusnäytteiden yhdistelmä.
Laboratorionäyte (laboratory sample)	Laboratorioon toimitettu (kokooma) näyte, johon tutkimukset kohdistetaan.

Analyysinäyte (test sample)	Näyte, joka on valmistettu laboratorionäytteestä tietyllä analyysimenetelmässä määritellyllä tavalla.
Vastanäyte (replicate sample)	Varsinaisen näytteen kanssa mahdollisimman samanlainen näyte, joka on otettu tavaraerästä samalla kertaa ja samalla tavoin kuin näyte, jota on käytetty toimenpiteisiin, ja jota toimija voi käyttää virallisen näytteen tulosten varmistamiseen
Seurantanäyte (enforcement sample)	Toimijan tuotteesta otettava virallinen seurantanäyte (jos aikaisempi tutkimustulos on osoittautunut määräystenvastaiseksi).
Seuranta (monitoring)	Toistuva havainnointi tai mittaaminen, joka tehdään tietyn alueen tai maan yksittäisiä elintarvikkeita edustavista näytteistä. Tarkoituksellinen informaation jatkuva kokoaminen tietyistä kohteesta tiettyyn erityistarkoitukseen tietyn aikajakson aikana.
Kartoitus (surveillance)	Elintarvikkeiden vaatimuksenmukaisuuden toteaminen tietynä yksittäisenä hetkenä ilman jatkuvaa analysointia. Tavoitteena ei siten ole aineiden pitoisuuksissa tapahtuvien muutosten havainnointi. Valvontatutkimukset ovat useimmiten luonteeltaan tähän kategoriaan kuuluvia.

Näyte voi olla missä tahansa olomuodossa ja siitä mitattavat suureet voivat olla hyvinkin erityyppisiä. Näytteen olomuodosta riippumatta mittauksessa saatuja lukuarvoja käsitellään aina samalla tavoin matemaattisesti eli lasketaan keskiarvo, keskihajonta ja mittauksen epävarmuutta kuvaava arvo. Näytteenotossa syntyvä epävarmuus voidaan laskea samalla tavalla kuin mittausepävarmuus.⁴

Näytteenoton tulee olla suunnitelmallista ja siihen kuuluu näytteenottosuunnitelman laatiminen ja suunnitelman konkreettinen toteutus. Näytteenottosuunnitelman tulee perustua tilastollisiin menetelmiin, jotta voidaan perustella näytteen olevan ominaisuuksiltaan samankaltainen kokonaisuuden kanssa vaaditulla luotettavuusvälillä. Tilastollisen käsit-

telyn seurauksena saadaan näytteelle minimikoko, minimilukumäärä ja ottotiheys ja minimoidaan otoksesta johtuva mittausvirhe, joka seuraa mitattavan ominaisuuden erosta otettujen näytteiden ja kokonaisuuden välillä.⁴

3.1 Näytteenottosuunnitelman sisältö ja toteutus

Näytteenottosuunnitelma sisältää näytteen tiedot: näytteenottaja, näytteenottoaika, näytteenottoajankohta, näytemäärä, mitä näytteestä mitataan ja millä tavalla. Näytteenottosuunnitelmaan kirjataan myös mittauksissa käytetyt menetelmät, niiden oikeellisuus ja täsmällisyys. Suunnitelma tulee toteuttaa niin, että saadut mittaustulokset antavat kokonaisuutta vastaavan kuvan mitattavasta materiaalista. Näytteenottosuunnitelmaa laadittaessa tulee tunnistaa mittausparametrit, tulosten mitta-alueet ja tarvittava tarkkuus. Jokaiselle otettavalle näytteelle tulee suunnitella näytteenottoaikataulu ja -menetelmä, valita näytekoko, suunnitella mittaustuloksien varastointi- ja tallennusmuoto sekä määrätä henkilöille roolit ja vastuut. Kun näytteenottosuunnitelma on valmis, se hyväksytään ja annetaan vastuhenkilöille toteutusta varten.⁶ Näytteenottosuunnitelmassa tulee olla selkeästi selvitettynä tavoitteet, jotka näytteenoton tulee täyttää. Tavoitteita voivat olla esimerkiksi pitoisuuden keskiarvon tai eri materiaalierissä olevien aineiden pitoisuuksien vaihtelun mittaaminen, tulosten tulkinta ja sen vaikutus mahdollisiin jatkotoimenpiteisiin.⁷

3.2 Mittausparametrien tunnistaminen, mitta-alueet ja tarkkuus

Mittausparametrit valitaan prosessin kriittisten kohtien mukaan ja niiden perusteella valitaan mitta-alueet ja tarkkuus. Prosessin laadunhallinnan tavoitteet määrittävät prosessista mitattavat vasteet ja mittaustarkkuuden. Mittauksille tulee määritellä vaihteluvälit, jotta voidaan erottaa poikkeamat normaalista tulosten jakaumasta. Inhimillisen virheen poistamiseksi poikkeavat tulokset mitataan uudelleen. Vaadittavan tarkkuuden määrittäminen vaikuttaa prosessin tarkkailussa käytettävien mittausvälineiden ja -laitteiden valintaan. Tarkkuus riippuu yrityksen laatuvaatimuksista ja laissa määritellyistä vaatimuksista.⁸ Laki määrää esimerkiksi terveydelle vaarallisten aineiden suurimmat hyväksytyt pitoisuudet kulutustuotteissa.

3.3 Näytteenottoon liittyvä epävarmuus

Näytteenottosuunnitelman suunnittelussa vaikuttavat mittausten täsmällisyys ja systemaattinen näytteenottovirhe. Huolellisesti laaditussa näytteenottosuunnitelmassa arvioitun mittaustuloksen oletetun arvon ja sen todellisen arvon erotus on riippuvainen satunnaisesta vaihtelusta. Satunnainen vaihtelu ilmoitetaan keskiarvon keskivirheenä, joka merkitsee mittauksen täsmällisyyttä. Tuloksen täsmällisyys riippuu menetelmän keskivirheestä; mitä pienempi keskivirhe, sitä täsmällisempi tulos. Oletetun arvon täsmällisyys riippuu prosessin toimintaa arvioivan henkilön vaihtuvuudesta, mittaustuloksesta, rinnakkaisnäytteiden lukumäärästä ja näytteenottomenetelmän tehokkuudesta. Näytteenotossa tulee erityisesti välttää systemaattista virhettä. Systemaattinen näytteenottovirhe syntyy, kun näytteet otetaan tai käsitellään eri tavalla kuin näytteet, joihin niiden tuloksia verrataan. Kyseisellä näytteenottotavalla tulokset menettävät vertailukelpoisuutensa.⁹

Näytteenottoon liittyvä epävarmuus voidaan laskea samalla tavalla kuin mittauseräpävarmuus. Näytteenoton epävarmuutta arvioitaessa käytetään validointi- tai laaduntarkkailusta saatuja mittaustuloksia. Näytteenotosta johtuvat epävarmuustekijät, jotka voivat vaikuttaa tulosten luotettavuuteen määritetään ja tekijät, joita ei voida poistaa arvioidaan matemaattisesti. Yksittäisen epävarmuustekijän arvio esitetään vertailutulosten suhteellisenä keskihajontana tai rinnakkaisnäytteiden tulosten suhteellisenä erona. Epävarmuuskomponentit yhdistetään kaavalla 1, jolloin saadaan näytteenottoon liittyvä kokonaisepävarmuus. Näytteenotosta johtuva laajennettu epävarmuus lasketaan kaavalla 2.

$$\frac{u_c(Y)}{Y} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2}$$

jossa

$u_c(Y)$ = kokonaisepävarmuus

$\frac{u(x_i)}{x_i}$ = suhteellinen epävarmuuskomponentti

Kaava 1. Kokonaisepävarmuus

$$U = k \cdot u_c,$$

jossa

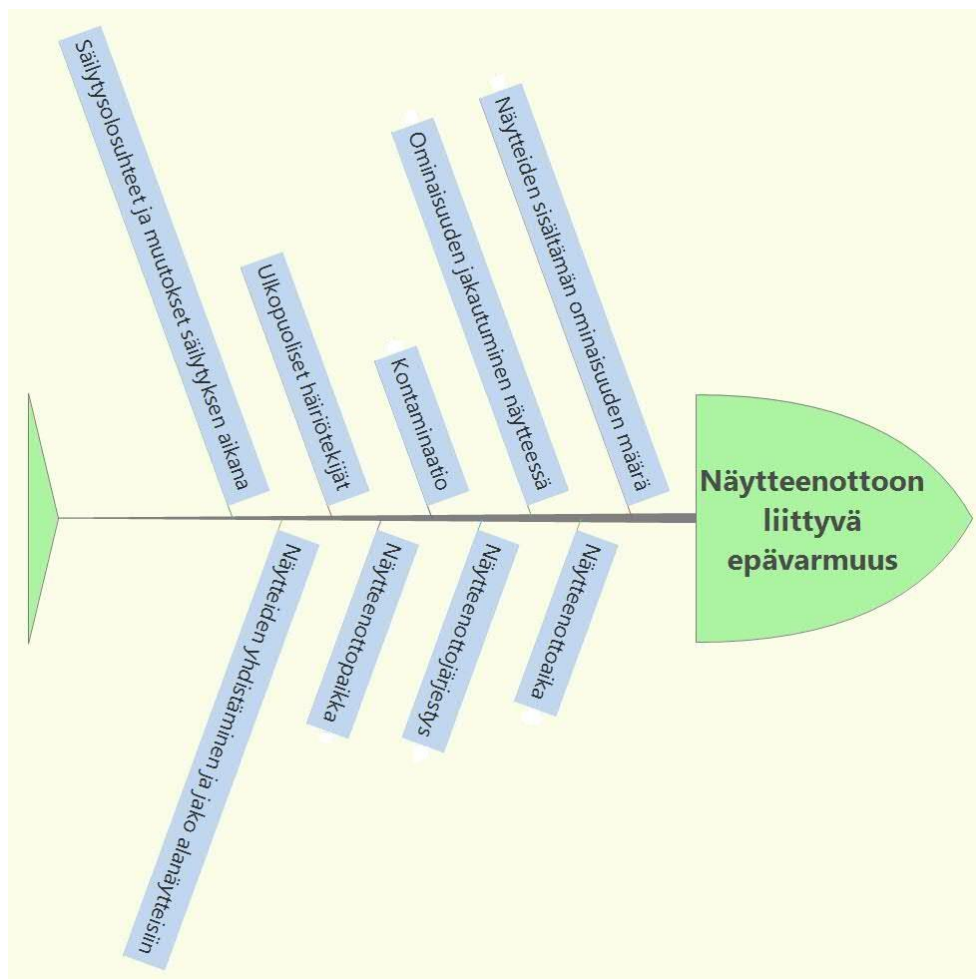
U = laajennettu epävarmuus

k = kattavuuskerroin, $k = 2$ merkitsee 95 %:n luottamusväliä

u_c = kokonaisepävarmuus

Kaava 2. Laajennettu epävarmuus

Epävarmuusarviota tulee tarkentaa laaduntarkkailusta saatujen tulosten avulla, sillä jatkuva laaduntarkkailu varmistaa epävarmuusarvion oikeellisuuden.¹⁰ Kuvassa 1 on esitetty Mittatekniikan keskuksen julkaisussa esitettyjä näytteenottoon liittyviä epävarmuustekijöitä syy-seurauskaavion muodossa.



Kuva 1. Syy-seurauskaavio näyttämöön liittyvistä epävarmuustekijöistä

Näytteenoton aiheuttama epävarmuus voidaan arvioida esimerkiksi tutkimalla näytteenottovälineen ja näytteenottotekniikan vaikutusta tulokseen. Näyte otetaan erilaisilla välineillä ja tekniikoilla sekä tutkitaan myös, vaikuttaako välineen huuhtelu näytteenotollisissa lopputulokseen. Myös muita näytteenoton tekijöitä voidaan tutkia, kuten näytteenottoajan ja -paikan vaikutusta tuloksiin.¹⁰

3.4 Näyteköön valinta

Näytekokoa valittaessa tulee ottaa huomioon, mitä prosessin muuttujia halutaan määrittää, näytteenoton kulut suhteutettuna mittaustuloksen hyötyyn, alkutiedot näytteestä, tutkittavan ominaisuuden jakautuminen prosessivirrassa, näytteenoton käytännöllisyys ja lopullisten tulosten täsmällisyys. Halutulle tulosten täsmällisyydelle ja arvioidulle näytekokolle tulee löytää yhdistävä yhtälö eli todennäköisyyslauseke. Todennäköisyyslauseketta käytetään näyteköön optimoimisessa niin, että tulosten täsmällisyys ei kärsi, mutta näytekokoa ja kustannuksia saadaan pienennettyä. Suuri näyte koko nostaa tulosten täsmällisyyttä ja laskee riskiä, että otettu näyte ei kuvaa kokonaisuutta. Näytteenotosta johtuvat kulut määräävät yleensä tuloksilta vaaditun täsmällisyyden ja näytekokoa valittaessa tulee määrittää, vaaditaanko tuloksilta suurta täsmällisyyttä, sillä se nostaa näytteenotosta johtuvia kuluja. Prosessista aiemmin saatuja tulosten keskiarvo- ja varianssiarvioita on kannattavaa käyttää näytteenotossa näyteköön optimoinnissa.¹¹

Näytteenoton tarkoituksena on saada arvio kokonaisuuden sisältämästä ominaisuudesta. Kaavassa 3 arvion sisältämä varianssi on suhteessa populaation sisäiseen vaihteluun jaettuna näytteen koolla. Kaavasta pystytään päättelemään, että populaation varianssin ollessa suuri, tulee näytemäärän olla suuri.¹¹

$$\hat{p} = \frac{\sigma^2}{n},$$

jossa

\hat{p} = arvion varianssi

σ^2 = populaation varianssi

n = näyte koko

Kaava 3. Arvion varianssin kaava

Näytteen sisältämistä komponenteista kattavan arvion saamiseksi tulee olla tarpeeksi havaintoja, mutta näytteen koon tulee olla käytännöllinen. Riskien määrittäminen valitulle näytekoolle on tärkeää. Tulee arvioida, onko suuri näyte koko kriittinen tulosten tarkkuutta ajatellen vai voidaanko näytekokoa pienentää ja hyväksyä tuloksien sisältämän virheen määrän mahdollinen kohoaminen.¹¹

3.5 Näytteenottovälineet

Näytteenottosuunnitelmassa tulee olla määritettynä näytteenottovälineet sekä niiden puhdistus- ja säilytysmenettelytavat. Näytteenottovälineiden tulee soveltua tehtävään, eikä niistä saa irrota mittaustuloksiin vaikuttavia aineita. Välineiden puhtaudesta tulee huolehtia näytteiden kontaminaation välttämiseksi. Välineiden materiaalien tulee olla tarpeeksi kestäviä, jotta ne eivät hajoa näytteenotossa. Näytteenottovälineiden puhdistusohjeistus tulee olla suunnitelmassa selvästi esitettyä ja puhdistus tulee suorittaa aina samalla tavalla. Jokaisella näytteenotto paikalla tulee olla omat välineet jokaiselle näytteelle, jotta vältetään ristikontaminaatiolta. Muovisia välineitä käytettäessä tulee ottaa huomioon, että osa muoveista kerää ioneja ja ne eivät sovellu orgaanisten näytteiden ottoon mahdollisen näytekontaminaation takia.⁷

Kattavan kokoomanäytteen saamiseksi kiinteistä materiaaleista tulee koko materiaalien olla käytettävissä. Materiaalierästä otetaan pieniä osanäytteitä, joista itse näyte kootaan. Näytteenotto voi tapahtua käsin tai automaattisesti. Heterogeeniset näytteet luovat näytteenottoon suuremman määrän virhettä kuin homogeeniset, sillä heterogeenisistä näytteistä on vaikeampi saada otettua kattavaa näytettä, vaikka käytettäisiin kokoomanäytetekniikkaa.⁷

Käsin tapahtuvassa näytteenotossa käytetään muun muassa kauhoja, lapiota ja kairoja. Suurien materiaalien näytteenotossa voidaan käyttää puoliautomaattisia näytteenottolaitteita, sillä manuaalinen näytteenotto on hidasta. Oikeanlaisen välineen valinnassa voi käyttää hyväksi kirjallisuutta ja omaa kokemusta näytteestä. Näytteenottovälineen valintaan vaikuttaa myös näytteen hiukkaskoko.⁷

3.6 Tulosten varastointi ja tallennus

Pienissä yrityksissä ja organisaatioissa tulosten varastointi ja tallennus koskevat yleensä pientä henkilöstömäärää, mutta suuremmissa yrityksissä tulee olla tulosten varastointi- ja tallennusjärjestelmä, jossa tulokset pysyvät tallessa eivätkä ole alltiilta sattumanvaraisille muutoksille tai katoamiselle.¹² Suurissa yrityksissä tulosten varastointi- ja tallennusjärjestelmä on tärkeässä roolissa, sillä tuloksia käsittelee suuri määrä henkilöstöä ja mahdollisuus tulosten muutoksille ja katoamiselle on korkeampi kuin pienessä yrityksessä. Pienissä yrityksissä tulosten tallennus ja saatavuus ovat myös tärkeitä asioita, esimerkiksi mikäli yrityksellä on monta toimipaikkaa, kuten Crisolteq Oy:llä.

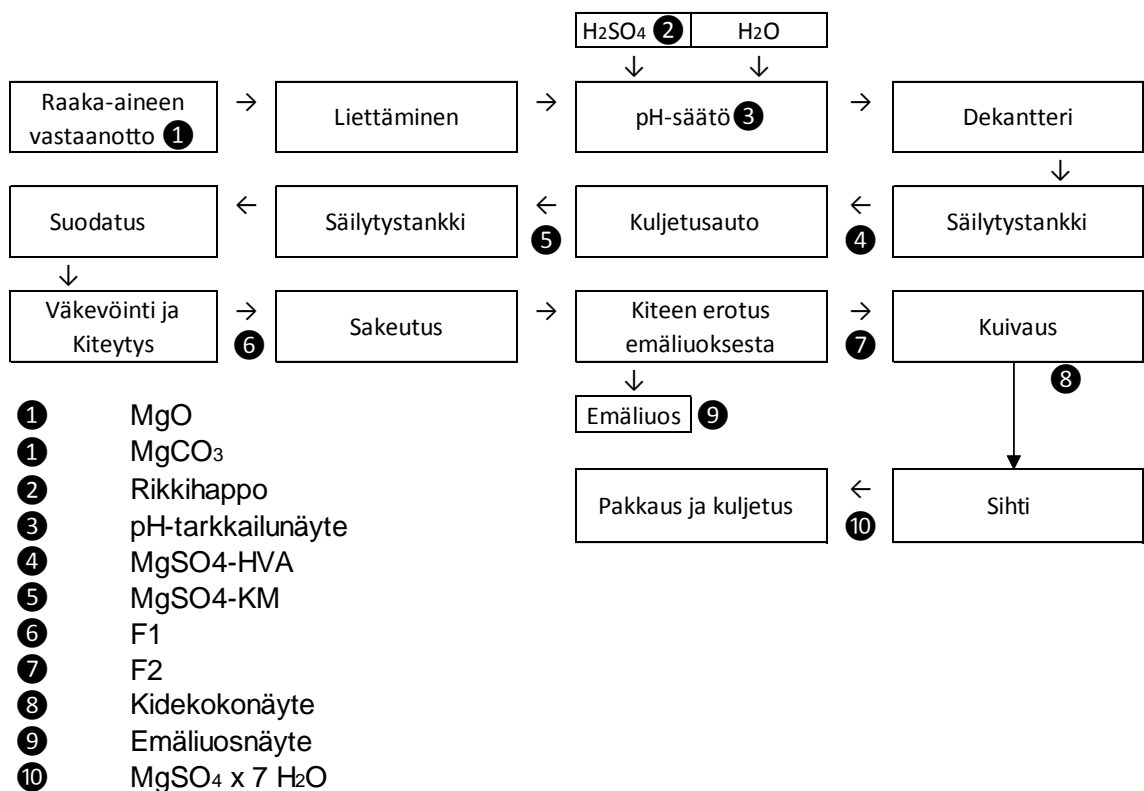
3.7 Näytteenotolle asetetut vaatimukset ISO 17025 -standardin mukaan

SFS-EN ISO/IEC 17025 -standardissa on esitetty vaatimukset laboratoriolle, joka tekee näytteenottoa aineiden, materiaalien tai tuotteiden testausta tai kalibrointia varten. Näytteenottoa varten tulee laatia näytteenottosuunnitelma ja menettelytavat näytteenotolle ja ohjeistus tulee olla saatavilla näytteenottopaikalla. Näytteenottosuunnitelma perustuu soveltuviin tilastollisiin menetelmiin tarpeen mukaisesti. Näytteenottomenettelyssä tulee olla selvitettyinä tekijät, joita tulee valvoa testaus- ja kalibrointitulosten oikeellisuuden varmistamiseksi.¹³

Asiakkaan vaatimukset, jotka eriävät yrityksen dokumentoidusta näytteenottomenettelystä, tulee kirjata ja liittää kaikkiin testaus- ja kalibrointituloksia sisältäviin asiakirjoihin jäljitettävyyden turvaamiseksi. Laboratoriolla tulee olla menettelyohjeistus testaukseen tai kalibrointiin liittyvien näytteenottotietojen ja toimintojen kirjaukseen. Yrityksen tietokantajärjestelmään tulee tallentaa tiedot käytetystä näytteenottomenettelystä, näytteenottoajasta, ympäristöolosuhteista, näytteenottopaikan määrittelystä sekä tilastollisista menetelmistä, joihin näytteenottomenettely perustuu.¹³

4 PROSESSIN KUVAUS

Yrityksen prosessissa valmistetaan kemiallisesti teollisuusjätteestä magnesiumsulfaatti heptahydraattia. Prosessi sisältää monia vaiheita, joista osa on kemiallisia ja osa mekaanisia. Raaka-aine lietetään ensin veteen, jolloin saadaan helposti käsiteltävä liuos, jota pystytään syöttämään prosessiin. Tuotteen muodostuminen tapahtuu pH-säädön yhteydessä, jonka jälkeen nestemäinen tuote dekantoidaan ja siirretään säilytystankkiin. Tuote kuljetetaan toiselle prosessointipaikalle kuljetusautolla, josta se siirretään perillä säilytystankkiin. Säilytystankista tuote pumpataan suodatukseen ja kiteytykseen. Kiteytyksen jälkeen tuote sakeutetaan, kide erotetaan emäliuoksesta ja tuote kuivataan. Lopuksi tuote etenee sihdin kautta pakkausvaiheeseen. Kuvassa 1 on esitetty näytteenottopaikat prosessikaavion muodossa ja prosessin näytteenottomenettely on kuvattu Liitteessä 1.



Kuva 2. Näytteenottopaikat merkittynä prosessikaavioon

4.1 Prosessin seurannan tarkoitus ja vaatimukset

Yrityksen tarve kattavalle näytteenotto-ohjeistukselle on prosessin toimivuuden ja tuotteen laadun varmistaminen. Prosessissa tapahtuvien virheiden ja ongelmatilanteiden selvittäminen ja virheellisen tuote-erän jäljitettävyys ovat prosessin laadunvarmistuksen tavoitteita. Prosessin seurannan tuloksien perusteella tehtävät muutokset kuuluvat prosessin hallintaan.¹⁴ Lopputuotteen ja välituotteiden laatuvaatimukset vaikuttavat näytteenoton vaatimuksiin. Lopputuotteen tiukat puhtausvaatimukset asettavat vaatimukset myös laadukkaalle näytteenotolle.

5 OPINNÄYTETYÖN TOTEUTUS

Opinnäytetyön tarkoitus oli laatia laadunvarmistuksessa käytettävä ohjeistus jatkuvatoimisen kemiallisen prosessin näytteenottoon, näytteiden säilytykseen ja kuljetukseen tehdasalueilta laboratorioon. Prosessi ei ollut opinnäytetyön aikana vielä jatkuvatoiminen, mutta ohjeistuksen tarve prosessin näytteidenottoon oli ajankohtainen. Näytteenotto-ohjeistus kuuluu yrityksen laatujärjestelmään ja sen tulee olla yksityiskohtainen ja pohjautua kirjallisuuteen ja kansainvälisiin standardeihin. Prosessi on esitetty yksinkertaistetussa muodossa kappaleessa 4 ja näytteenottoaikat on merkitty kuvaan 2.

5.1 Näytteenottosuunnitelman laatiminen

Näytteenotto-ohjeistuksen laatimisessa on käytetty ISO 17025-standardia ja laadunvarmistukseen ja näytteenottoon liittyvää kirjallisuutta. Näytteenotolle annetut vaatimukset tulee suunnitelmaa laatiessa täyttää eli otettavan näytteen tulee olla kattava, näytteenottovälineiden tulee soveltua tehtävään ja näytteenoton tulee olla yksinkertainen prosessi, johon uuden työntekijän perehdyttäminen ei vie huomattavasti aikaa. Näytteiden säilytys- ja kuljetuskäytäntöjen tulee olla myös ohjeistuksessa selvitettynä.

Ohjeistus on rakennettu Crisolteq Oy:n toimintaohjeen pohjaan ja näytteenoton teoria ja tekninen puoli pohjautuu erilaisiin julkaisuihin, jotka esittelevät näytteenottoa teoriassa ja käytännössä. Ohjeistuksen laatimisessa on käytetty prosessihenkilökunnan kokemuksiin perustuvaa tietoa ja yksinkertaistettua prosessikaaviota, jonka loin prosessiin perehtymisen jälkeen sekä laboratorion henkilökunnan antamia tietoja näytteille tehtävistä analyyseistä ja tulosten raportoinnista.

5.2 Näytteenottosuunnitelman toteutus

Näytteenottosuunnitelman ensimmäinen versio testattiin käytännössä ja testauksessa saatavien mittaustuloksien perusteella ohjeistusta selvennettiin ja parannettiin. Suunnitelmassa on annettu näytteenottoväliksi kahdeksan tuntia eli yksi työvuoro, jolloin näytteitä tulee ottaa yhdestä näytteenottoaika-alueesta vuorokauden aikana kolme. Prosessin ollessa toiminnassa näytteenottoa voidaan mahdollisesti supistaa, kun tunnetaan prosessin kriittiset kohdat paremmin.

Näytteenottopaikat valittiin prosessin kriittisten kohtien perusteella. Prosessiin perehtymisen aikana keskustelimme prosessihenkilökunnan kanssa ja saimme tietoa prosessin eri vaiheista, joissa prosessin kulusta täytyy olla tietoa, jotta jatko on kannattavaa. Näytteenottopaikoiksi valittiin prosessin kohdat, joista näytteet ovat helposti ja turvallisesti saatavilla. Prosessiin kuuluu myös tuotteen kuljetus prosessilaitosten välillä ja ohjeistuksessa tulee ottaa huomioon myös kuljetuksesta johtuvat mahdolliset epäpuhtaudet. Kuljetuksesta johtuvien epäpuhtauksien määriä tutkitaan ottamalla näytteet ennen tuotteen siirtämistä kuljetusautoon ja kuljetusautosta purettaessa.

Crisolteq Oy:n tuotteen puhtausvaatimukset määrittivät mittausparametrit prosessin eri kohdissa. Prosessin alussa mittausparametreja on vähemmän, sillä lopputuotteessa olevien epäpuhtauksien määrä on tärkeämpi tieto kuin keskeltä prosessia otetun näytteen sisältämä epäpuhtauksien määrä. Toimintaohjeessa esitetyt näytteiden mittausparametrit tulevat muuttumaan prosessin tullessa jatkuvatoimiseksi. Näyte koko valittiin analyysiin tarvittavan minimimäärän perusteella, mutta myös kuljetus tehdasalueilta Raision laboratorioon vaikutti näytekoon valintaan. Näytteiden kuljetus tapahtuu kerran päivässä ja yksittäisen näytteen määrän tulee olla tarpeeksi pieni, jotta usean näytteen ja rinnakkaisnäytteen kuljetus on mahdollinen.

Mahdollisia epävarmuustekijöitä prosessin näytteenotossa ovat raaka-aineen heterogeenisyys, mahdolliset ulkoiset kontaminaatiot näytteenoton aikana, näytteenottajan vaihtuvuus, näytteiden yhdistäminen, säilytysolosuhteiden muutokset ja kuljetusolosuhteet. Näytteenottovälineiksi suunniteltujen muovisten astioiden käyttöönottoa ja soveltuvuutta tullaan testaamaan käytännössä. Näytteenotto-ohjeistuksen lisäksi luotiin myös suomenkieliset lyhyet näytteenotto-ohjeet prosessihenkilökunnan pyynnöstä, jotka sisältävät tarkemmat tiedot näytteenottopaikoista tehdasympäristössä. Viimeistelty toimintaohje tallennettiin M-files-tietokantaohjelmaan, jossa se on saatavilla ja päivitettävissä tarpeen mukaan.

5.3 Logistiikka ja tulosten merkitseminen

Matkahuolto on vastuussa näytteiden kuljetuksesta tehdasalueilta Raisioon. Näytteiden nouto tehtailta tapahtuu kerran vuorokaudessa ja ne toimitetaan Raision laboratorioon aamulla kello yhdeksän jälkeen. Yrityksen sisäiseen M-files-tietokantaohjelmaan merkitään mittaustulokset, jotta ne ovat käytettävissä eri toimipisteiden välillä.

6 YHTEENVETO JA KEHITYSEHDOTUKSET

Opinnäytetyössä tutustuttiin laadunvarmistukseen ja laadunhallintajärjestelmiin sekä niihin liittyviin standardeihin ja näytteenottoon liittyvään teoretiseen tietoon. Työn aikana perehdyttiin opinnäytetyön tilanteen yrityksen tuotteen kemialliseen valmistusprosessiin, joka tapahtuu kahdessa eri laitoksessa Harjavallassa ja Kokemäellä. Prosessista laadittiin prosessikaavio, joka löytyy toimintaohjeesta ja opinnäytetyössä se on esitettyinä kappaleessa 4.

Standardeista ja muista lähteistä kerätyn teoretisen tiedon perusteella laadittiin näytteenottoon toimintaohje, joka on osa yrityksen laatuohjelmää. Toimintaohje on saatavilla yrityksen M-files-tietokantaohjelmassa mahdollisia tulevia muutoksia varten, sillä prosessi ei ole vielä jatkuvatoiminen. Toimintaohje on opinnäytetyön liitteenä (Liite 1) ja se sisältää kaikki tarvittavat osat toimimaan näytteenottoon. Toimintaohjetta tullaan päivittämään, kun yrityksen jatkuvatoiminen tuotteen valmistusprosessi käynnistyy.

Prosessista saatavien analyysituloksien avulla näytteenotto-ohjeistusta tullaan kehittämään. Prosessin tullessa jatkuvatoimiseksi saadaan mittaustuloksia, joiden avulla voidaan matemaattisesti määrittää näytteenotosta aiheutuva epävarmuus ja sen perusteella tehdä korjaavia toimenpiteitä. Tulosten perusteella voidaan myös määrittää sopiva näytteen koko suhteessa materiaalierään, josta näyte otetaan. Näytteenottovälineet ja menetelmät tulee myös testata käytännössä niiden soveltuvuuden varmistamiseksi.

LÄHTEET

- 1 Crisolteq Ltd. Powerpoint-esitys. (2016) Crisolteq: Processing industrial side-products.
- 2 Turku Science Park. (2016). Aloittavan yrityksen palvelut: Smart Chemistry Park. [online, viitattu 6.6.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.turkusciencepark.com/fi/palvelut/palvelut-aloittavalle-yritykselle/smart-chemistry-park/>
- 3 SFS-EN ISO 9001-sandardi. 5. painos. Laadunhallintajärjestelmän hyödyt.
- 4 Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S., Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. s. 56, 76–77, 78–80, 82. Espoo: MIKES, TEM
- 5 Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. Eviran ohje 17069/1: Kemialliset tutkimukset elintarvikkeiden vaatimustenmukaisuuden osoittamiseksi. Suomi (2015). S. 14 [online, viitattu 10.6.2016]. Saatavilla www-muodossa: https://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/lomakkeet_ja_ohjeet/elintarvikkeet/kemiallinen_vaatimustenmukaisuus/eviran_ohje_17069_1_fi.pdf
- 6 Engineering statistics handbook. (2013). Define Sampling Plan. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section3/ppc33.htm>
- 7 Crosby, Neil T., Patel, Indu. 1995. General principles of good sampling practice. S. 4-5, 28-29. Wiltshire: Redwood Books Ltd.
- 8 Engineering statistics handbook. (2013). Identifying Parameters, Ranges and Resolution. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section3/ppc331.htm>
- 9 Engineering statistics handbook. (2013). Choosing a Sampling Scheme. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section3/ppc332.htm>
- 10 FINAS. Opas Akkreditointivaatimusten soveltamiseksi. Suomi (2014). S. 69-71 [online, viitattu 20.10.2016]. saatavilla www-muodossa: https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/finas_opas_2_2014_Opas_akkreditointivaatimusten_soveltamiseksi.pdf

11 Engineering statistics handbook. (2013). Selecting Sample Sizes. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section3/ppc333.htm>

12 Engineering statistics handbook. (2013). Data Storage and Retrieval. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section3/ppc334.htm>

13 SFS-EN ISO/IEC 17025-standardi. 2. painos. Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys.

14 Engineering statistics handbook. (2013). What is Process Control?. [online, viitattu 16.7.2016]. saatavilla www-muodossa: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pmc/section1/pmc13.htm>

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 1 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

1.0 SUMMARY

This file includes instructions on sampling, storage, logistics and description of analyses conducted for every sample and how the analysis data should be reported.

2.0 SAFETY STATEMENT AND SAFETY EQUIPMENT REQUIRED

2.1 REAGENT HAZARDS

Sulfuric acid H₂SO₄: Danger. Causes severe skin burns and eye damage. May be corrosive to metals. Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. IF SWALLOWED: Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses if present and easy to do – continue rinsing. Immediately contact a poison center or a doctor / physician.

2.2 PROCESS HAZARDS

Sulfuric acid is highly corrosive and should be handled with care. Process liquids at high temperatures should also be handled with care.

2.3 PROTECTIVE WEAR

At the production site employees are required to wear protective clothing, helmets and footwear to guarantee work safety.

3.0 PROCEDURAL INSTRUCTIONS

Sampling is conducted according to Quality Management System and SOP instructions at production sites in Harjavalta and Kokemäki.

3.1 SAMPLING EQUIPMENT

Sampling equipment is required to be stored at the sampling site and used only to collect a designated sample. To avoid sample contamination, the sampling equipment is required to be clean before a new sample is collected. For sample collection a plastic scoop of 0.6 liters is selected and for the sample mixing a plastic bucket of 10 liters. The sample containers are of 0.2 liters maximum and are required to be suitable for transporting liquid and solid samples.

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 2 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

3.2 SAMPLING SCHEDULE

Samples are collected at the beginning of each eight-hour shift by designated process personnel. Samples are collected once per shift unless otherwise specified in the sampling procedure.

3.3 SAMPLE REGISTRATION

Create a sample card for the sample from the M-files main menu. Choose *raw material*, *intermediate product* or *product* to match your sample type. Choose the type of your sample from the *Class* drop down list (e.g. *MgSO4 heptahydrate*). Set a *date* and *shift* for the sample in the specified fields. The *Description* field is for additional information about the sample if needed. Click *Create*. Analysis data can be viewed in the *New Samples* view.

3.4 REPORTING ANALYSIS DATA

The analysis data is entered into the M-files database for data storage. To enter analysis data open the *New Samples* view and choose the sample in question from the list. Open the sample card by double clicking and enter analysis data in their respective fields. Click *Save*. The *New Samples* view isn't updated automatically. Update the view by pressing F5 key to view the entered results.

3.5 VIEWING ANALYSIS DATA

Analysis data is viewable in the *New Samples* view. Updating the view by pressing F5 key will show the most recent additions to the database. Columns *State* and *Analysis out of range* show the progression of the sample analyses. The *State* column has three options:
readiness: in work; all entered results are in range.
readiness: value out of range; some or all entered results are not in range.
readiness: done; all entered results are in range and all analyses are done on the sample.
Analysis out of range column shows analysis results that are not in range. Results can also be viewed by using the search function.

3.6 INSTRUCTIONS IN CASE OF AN ANOMALY

In case of a process anomaly or an analysis anomaly employees are required to contact their supervisor. Corrective actions are specified by the supervisor in charge of the operation in question.

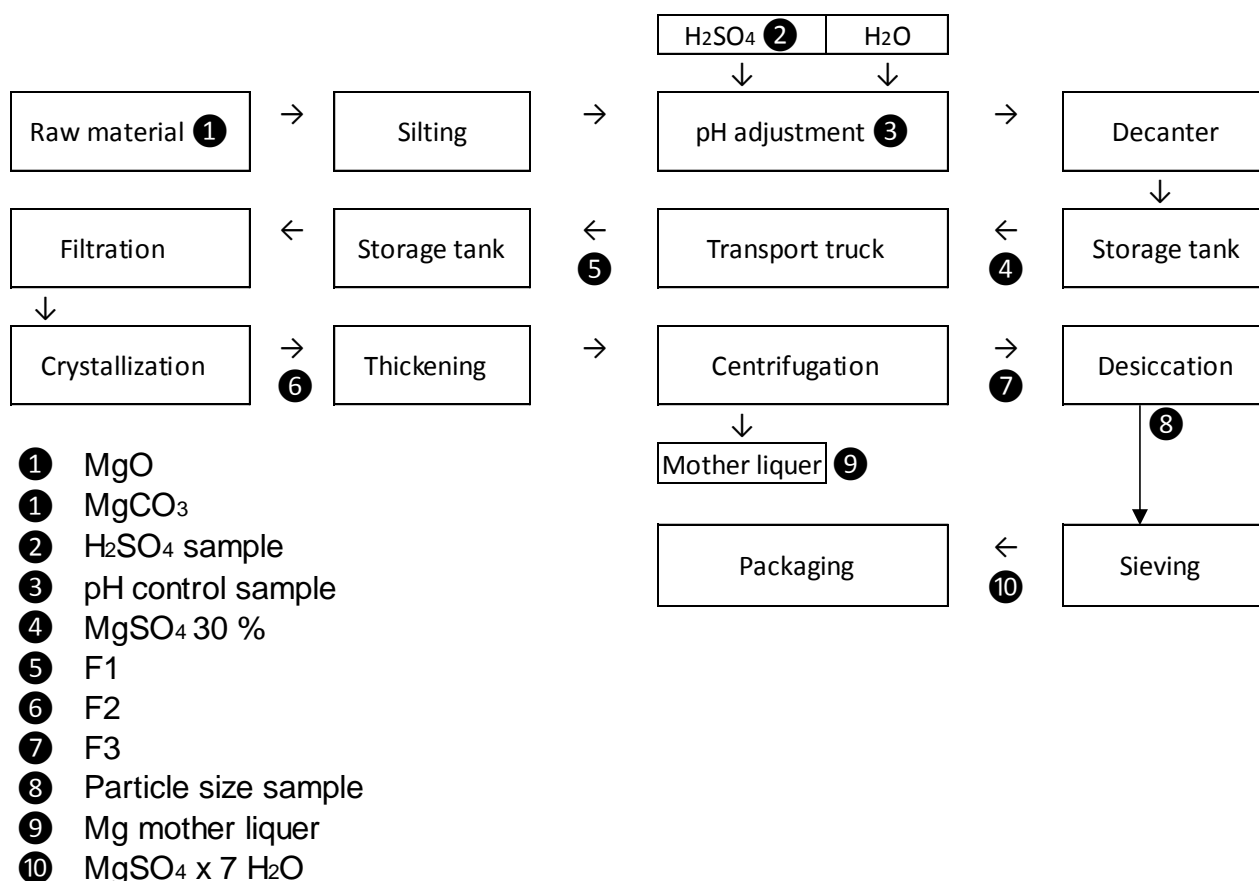
Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 3 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

4.0 SAMPLING PROCEDURE

Table 1 depicts all samples collected for analysis from Harjavalta and Kokemäki production sites and Picture 1 depicts sampling locations for these samples.

Table 1. Samples

Harjavalta (CrisolteQ)	Kokemäki (Freyja)
Magnesium oxide (MgO)	F1 (MgSO ₄)
Magnesium carbonate (MgCO ₃)	F2 (MgSO ₄)
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	F3 (MgSO ₄)
MgSO ₄ 30 % (MgSO ₄)	Mg mother liqueur (MgSO ₄)
pH adjustment sample (MgSO ₄)	Product (MgSO ₄ · 7 H ₂ O)



Picture 1. Sampling locations

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 4 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

4.1 *MgO, MgCO₃*

A composite sample is collected from the raw material magnesium oxide or magnesium carbonate by selecting 5 raw material sacks out of twenty and collecting 0.5-1 liters of the material out of each of the five sacks and collecting them on a bucket of 10 liters. The composite sample is mixed and 0.2 liters of the mixed sample is stored in a sample container designated with the sample code of a raw material sample and put in storage. Sampling is conducted whenever a new batch of the raw material is received at the production site.

4.2 *MgSO₄ 30 %*

At Harjavalta production site a sample of the liquid magnesium sulfate is collected before the liquid is transported to the Kokemäki production site. The sample is collected from the process line before the liquid is transferred to the storage tank. A sample of 3 liters is collected and mixed and a smaller amount of the sample is stored in a sample container. The amount of sample to be sent for analysis is 0.2 liters.

4.3 *F1*

At Kokemäki production site a sample of the liquid magnesium sulfate is collected as the liquid is transferred from the transport truck to the processing plant. The liquid is pumped into the process for five minutes before sampling. The sample is collected using the pump aeration tube during the transfer. 0.2 liters of the liquid is collected in a sample container. The sample is stored appropriately and sent for analysis.

4.4 *F2*

Sample F2 is collected from the process flow after crystallization. The sample is collected at the decker where a sample container is placed under the liquid flow and a sample of 0.2 liters is collected and stored for analysis.

4.5 *F3*

Sample F3 is collected from the trough at the end of the centrifuge. A sample of 0.2 liters is collected in a sample container and sent for analysis.

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 5 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

4.6 *Mg mother liqueur*

The mother liqueur sample is collected from the mother liqueur tank. The sample is collected from the valve of the tank. A sample of 0.2 liters is collected in a sample container and sent for analysis.

4.7 *MgSO₄ · 7 H₂O*

A sample is collected of the product MgSO₄ · 7 H₂O by collecting 0.2 liters of sample from every tenth sack of product. The sample is stored in a sample container designated with the sample code and put in storage for analysis.

4.8 *Extra samples*

Sulfuric acid HVA

A small sample of sulfuric acid can be collected for analysis. Density is measured on-site to ensure the concentration of the acid.

pH HVA

A sample of liquid magnesium sulfate can be collected for on-site pH analysis. The function of the sample is to monitor possible pH variation in the reactors.

Product MgSO₄ · 7 H₂O

A sample of the product can be collected at the end of the conveyer belt for particle size analysis (D50). The minimum amount for the sample is 1 kg.

5.0 SAMPLE STORAGE AND TRANSPORTATION

All samples are stored in sample containers designated with a sample code for each sample and kept in a stable environment. Transportation of the sample containers is done by Matkahuolto from Harjavalta and Kokemäki to Raisio once a day.

6.0 SAMPLE ANALYSIS

Tables 2 to 10 contain the required samples and the analyses to be conducted on each sample individually.

Table 2. Magnesium oxide (MgO)

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 6 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

Table 3. Magnesium carbonate (MgCO₃)

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Table 4. MgSO₄ 30 %

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻
Permanganate titration	Consumption of hydrogen peroxide

Table 5. F1

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Table 6. F2

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Table 7. F3

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Table 8. Mg mother liqueur

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻

Revised by:	CRISOLTEQ Ltd. Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Revised:
Approved by:		Page: 7 of 8
STANDARD OPERATIONAL PROCEDURE		
Originated by: E. Mäki	Document No.: 3.1-1	Date issued: May 5, 2016
Procedure: INSTRUCTIONS ON SAMPLING AND REPORTING DATA		

Table 9. Magnesium sulfate heptahydrate (MgSO₄ · 7 H₂O)

Methods	Analytes
MP-AES	Mg, Fe, Ni, Cr, Al, Mn, Ca, K, Pb, As
IC	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ , NO ₂
FT-IR	IR spectrum
KF-titration	Total water
Permanganate titration	Consumption of hydrogen peroxide
EDTA-titration	Mg
Gravimetric determination	SO ₄ ²⁻
Particle size (D50)	Particle size

7.0 RESPONSIBILITIES

The process personnel are responsible for sampling and sample registration at the production site.

The laboratory personnel are responsible for sample analysis and data storage in the M-files database.

Process and laboratory personnel are required to report to a supervisor in case of an anomaly in the process or analysis.

Supervisors are responsible for receiving and handling the anomaly reports accordingly.