

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaaliteknikan koulutusohjelma

2021

Aki Kaapeli

COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY -LAITTEISTON KÄYTTÖÖNOTTO

Aki Kaapeli

COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY -LAITTEISTON KÄYTTÖÖNOTTO

Työn tarkoituksena oli ottaa käyttöön ionikromatografialaitteisto Porissa sijaitsevassa Metso Outotec Research Centerin analyttisessä laboratoriossa korvaamaan vanha menetelmä kiintoainenäytteiden kloridi- ja fluoridianalyseissä.

Tutkimuskeskuksen vanha menetelmä oli työläs, hidas ja herkkä kontaminaatioille. Menetelmä sisälsi näytteenkäsittelynä pyrohydrolyyttisen polton, josta kloridi määritettiin titraamalla ja fluoridi ioniselektiivisellä elektrodilla. Thermo Fisher Scientificin ja Mitsubishi Chemical Analytechin yhdessä toteuttama combustion ion chromatography (CIC) -laitteiston tarkoituksena on olla helppo ja nopea menetelmä kyseisten halidien määrittämiseksi kiintoainenäytteistä. Laitteisto sisältää automaattisen näytteenäyttäjän, uunin, kaasun keräyslaitteiston sekä ionikromatografian. Teoriassa näytteenkäsittely vastaa suurelta osin olemassa olevaa pyrohydrolyysimenetelmää, mittaustavan muuttuessa ionikromatografiaan.

Laitteiston käyttöönotto toteutettiin tarkastelemalla aluksi ionikromatografian kalibrointia ja toimintaa vesistandardein, jonka jälkeen laitteiston näytteenkäsittelyn toimivuutta samoilla vesipohjaisilla standardeilla ja kiinteällä referenssimateriaalilla. Lisäksi toteutettiin kahdelle yleisimmille esiintyville näytematriiseille standardinlisäyskoe, jolla pystyttiin tarkastelemaan matriisivaikutusta ja näytetyyppien mahdollisia käytännön ongelmia, kuten laitteiston likaantumista.

Tulosten perusteella laitteiston suorituskyky oli hyvällä tasolla ja riitti analyysissä vaadittavaan tarkkuuteen. Lisäskokeiden saannot olivat fluoridilla 93–100 % ja kloridilla 95–103 % tyyppillisellä mitta-alueella. Ennen laitteiston käyttöönottoa rutiinianalytiikkaan on kuitenkin tutkittava laitteiston suorituskykyä myös harvinaisemmin esiintyville näytematriiseille, suoritettava vertailevaa tutkimusta vanhalla menetelmällä ja mahdollisuuksien mukaan tutkia laitteiston suorituskykyä erillisten sertifioidujen referenssimateriaalien avulla.

ASIASANAT:

polttoionikromatografia, pyrohydrolyysi, kloridi, fluoridi

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2021 | 47 pages, 10 pages in appendices

Aki Kaapeli

COMMISSIONING OF COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY SYSTEM

The purpose of this thesis was to commission a new ion chromatography system for the analytical laboratory of Metso Outotec Research Center located in Pori to replace the old method used for analysing chloride and fluoride concentrations in solid samples.

The old method was slow, work-intensive and prone to contamination. It consisted of pyrohydrolysis, after which chloride was determined by titration and fluoride with an ion-selective electrode. The combustion ion chromatography (CIC) system by Thermo Fischer Scientific and Mitsubishi Chemical Analytech is supposed to be an easy and fast method for the determination of the halides in question. The system consists of an autosampler, a furnace, a gas absorption unit, and an ion chromatography system. In theory, sample preparation by pyrohydrolysis is extremely similar to the method used previously, while the measurement is replaced by ion chromatography.

First, the system was evaluated by testing the ion chromatography unit using water-based standard solutions, after which the sample preparation system was tested with similar water-based standards and a solid certified reference material. A standard addition test was conducted with two common sample types to evaluate the effect of these matrices on the measurement, as well as possible practical problems, such as accumulation of dirt in the setup.

According to the results, the performance of the system was on a good level, and the accuracy was above the set requirements for the analysis. For the typical measurement range, recoveries for fluoride ranged from 93 to 100% and for chloride from 95 to 103%. Before the system is introduced to routine analyses, however, the performance needs to be evaluated for rarer matrices, comparative testing needs to be performed with the old method, and a test series with certified reference materials should be conducted.

KEYWORDS:

combustion ion chromatography, pyrohydrolysis, chloride, fluoride

SISÄLTÖ

1 JOHDANTO	7
2 TUTKITTAVAT ANALYYTIT	9
3 KORVATTAVA MENETELMÄ	10
3.1 Pyrohydrolyysi	10
3.2 Kloridianalyysi	11
3.3 Fluoridianalyysi	11
3.4 Menetelmän korvaamisen syyt	12
4 CIC-MENETELMÄN TOIMINTAPERIAATE	14
4.1 Pyrohydrolyysi	14
4.2 Ionikromatografia	15
5 LAITTEISTON KOKOONPANO	17
5.1 Näytteenkäsittely	17
5.2 Mittaus	19
5.3 Parametrien teoria	22
6 TOIMINNAN TARKASTELUN PARAMETRIT	24
6.1 Havaitsemis- ja määrittämissrajat	24
6.2 Mittausalue ja lineaarisuus	25
6.3 Tarkkuus	25
6.4 Toistettavuus ja uusittavuus	26
6.5 Selektiivisyys	27
7 TYÖN SUORITUS	28
7.1 Ajoparametrit	29
7.2 Kalibrointi	31
7.3 Suoritettavat mittaukset	34
8 TULOKSET JA POHDINTA	36
8.1 Kalibroinnin ja IC:n toimintakyvyn tarkastus	36
8.2 Uunin testaus vesiliuoksilla	37
8.3 Havainnointi- ja määrittämissrajan tutkiminen	38

8.4 Alustava kiintoainetestaus	39
8.5 Lisäyskokeet	41
9 JOHTOPÄÄTÖKSET	44
LÄHDELUETTELO	45

LIITTEET

Liite 1. Kalibroinnin residuaalit, minimi- ja maksimit
Liite 2. Lisäyskokeiden mittausdata
Liite 3. Regressiosuorat, matriisivapaat ja lisäyskokeet

KAAVAT

Kaava 1. Kalsiumfluoridin pyrohydrolyysi volframtrioksidin kanssa (Outotec).	11
Kaava 2. Natriumkloridin pyrohydrolyysi volframtrioksidin kanssa (Outotec).	11
Kaava 3. Kloridin saostuminen hopeanitraattitrauksessa (Outotec).	11
Kaava 4. Fluoridin aktiivisuus liuoksessa (Thermo Scientific 2016a).	12
Kaava 5. Pyrohydrolyysin yleinen reaktioyhtälö (Dressler ym. 2002).	14
Kaava 6. Suppressorin toiminta (Smith & Chang 1983).	16
Kaava 7. Veden hapetus (Verma 2013).	19
Kaava 8. Veden pelkistys (Verma 2013).	19
Kaava 9. Havainnointirajan laskenta (Ehder (toim.) 2005).	25
Kaava 10. Määrittämissuoran laskenta (Ehder (toim.) 2005).	25
Kaava 11. Keskiarvon laskentakaava.	26
Kaava 12. Keskihajonnan laskentakaava.	26
Kaava 13. Variaatiokertoimen laskentakaava.	26
Kaava 14. 2. asteen yhtälö.	Liite 1, 1
Kaava 15. Residuaalien laskenta.	Liite 1, 1
Kaava 16. Derivaatan nollakohtien laskentakaava.	Liite 1, 2
Kaava 17. Lisäyskokeen pohjatason analyyttien massa.	Liite 2, 1
Kaava 18. Lisäyskokeen teoreettinen pitoisuus lisäyksen jälkeen.	Liite 2, 1
Kaava 19. Saantoprosentti.	Liite 2, 1
Kaava 20. Kulmakertoimien suhteellinen ero.	Liite 3, 2

KUVAT

Kuva 1. Aiempi pyrohydrolyysilaitteisto (Outotec).	10
Kuva 2. Ionikromatografian toiminta (Thermo Scientific 2016b).	15
Kuva 3. CIC-laitteisto.	17
Kuva 4. Polttosyklän prosessikaavio (Thermo Fisher Scientific).	18

Kuva 5. Eluentin valmistus (Verma 2013).	20
Kuva 6. Trap-kolonnin toimintaperiaate (Thermo Scientific 2012, 6).	21
Kuva 7. Rikkiä sisältävän näytteen kromatogrammi.	30
Kuva 8. Fluoridin ja kloridin kalibrointikuvaajat.	32

KUVIOT

Kuvio 1. Fluoridin residuaalikuvaaja.	33
Kuvio 2. Kloridin residuaalikuvaaja.	33
Kuvio 3. Vesistandardien fluoridin regressiosuora.	Liite 3, 1
Kuvio 4. Vesistandardien kloridin regressiosuora.	Liite 3, 1
Kuvio 5. Sulfidisen fluoridin regressiosuora.	Liite 3, 2
Kuvio 6. Sulfidisen kloridin regressiosuora.	Liite 3, 2
Kuvio 7. Oksidisen fluoridin regressiosuora.	Liite 3, 3
Kuvio 8. Oksidisen kloridin regressiosuora.	Liite 3, 3

TAULUKOT

Taulukko 1. Kalibrointien tarkastukset.	36
Taulukko 2. Uunin testaus vesiliuoksilla.	37
Taulukko 3. Havainnointi- ja määritysrajojen mittaustulokset.	38
Taulukko 4. Sertifioidun referenssimateriaalin mittaustulokset.	40
Taulukko 5. Lisäyskokeiden pohjatasot.	41
Taulukko 6. Lisäyskokeiden mittaustulokset.	42
Taulukko 7. Selektiivisyyden arviointi.	43
Taulukko 8. Fluoridin residuaalien mittaustulokset.	Liite 1, 1
Taulukko 9. Kloridin residuaalien mittaustulokset.	Liite 1, 1
Taulukko 10. Lisäystulokset, sulfidinen fluoridi.	Liite 2, 2
Taulukko 11. Lisäystulokset, sulfidinen kloridi.	Liite 2, 3
Taulukko 12. Lisäystulokset, oksidinen fluoridi.	Liite 2, 4
Taulukko 13. Lisäystulokset, oksidinen kloridi.	Liite 2, 5

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön combustion ion chromatography (CIC) -laitteisto Metso Outotecin Porin tutkimuskeskuksen analyyttiseen laboratorioon korvaamaan vanha menetelmä kloridien ja fluoridien määrittämiseksi kiintoainenäyttestä. Kyseisten halidien määrittäminen on tärkeä osa erilaisten näytetyyppien analysointia, sillä halogeenien reaktiivisuuden vuoksi niiden pitoisuudet prosesseissa ovat tärkeä tieto esimerkiksi prosessilaitteistojen materiaalivalintojen kannalta.

Kyseisiin määrittämiin aikaisemmin käytetty menetelmä oli työläs, aikaa vievä ja kontaminaatoriski varsinkin kloridien määrittämisessä oli korkea, sillä analyyttisen märkämekemian laboratoriossa käsitellään runsaasti suolahappoa muiden töiden suorittamisessa. Työ oli monivaiheinen, sisältäen näytteenkäsittelynä pyrohydrolyysin ja mittaustapana titrauksen kloridille sekä ISE-mittauksen fluoridille. Myös näytteen siirtäminen useiden astioiden välillä lisäsi huomattavasti kontaminaatoriskiä varsinkin pienten pitoisuuksien määrittämisessä. Näytetyypit laboratoriossa vaihtuvat jatkuvasti riippuen kulloinkin meillä olevista kokeista, jolloin mahdollisesti mittausta häiritsevät yhdisteet eivät myöskään ole etukäteen tiedossa. Kummatkin mittaukset olivat suhteellisen herkkiä häiriöille, jotka ionikromatografiassa voitaisiin mahdollisesti välttää.

Uudessa CIC-menetelmässä kiintoainenäyte saatetaan mitattavaan muotoon teoriassa samalla pyrohydrolyysimenetelmällä, mutta automatisoidusti. Titrauksen ja elektrodimittauksen sijaan poltosta saatu liuos mitataan ionikromatografisesti. Laitteiston suurimpana etuna on sen helppous: yksittäisen näytteen työmääräksi jää ainoastaan näytteen punnitseminen, ajoparametrien asettaminen ja tulosten käsittely tietokoneella, sekä näytelaivan puhdistaminen mahdollista uusintakäyttöä varten. Laitteiston automatiikka suorittaa itsenäisesti näytteenkäsittelyn ja mittauksen. Laitteiston käyttöönotto päivittäiseen analytiikkaan mahdollistaisi täten paremman toistettavuuden, pienentäisi kontaminaatoriskiä ja inhimillisiä virhelähteitä sekä vapauttaisi huomattavan määrän työtunteja analyyttisessä laboratoriossa muiden työtehtävien suorittamiseen.

Yritys Metso Outotec perustettiin vuonna 2020, kun Metso ja Outotec yhdistyivät 1. heinäkuuta. Metso Outotecin koko liiketoiminta voidaan tiivistää kahdella sanalla: malmeista metalleiksi. Aiemmin Metson liiketoiminta pohjautui arvoketjun alkupäähän, eli kiviaineksen ja mineraalien käsittelyyn. Pääasiallisesti Metso toimitti laitteistoa kaivoksille ja louhoksille, kuten murskaimia, seuloja, myllyjä ja kuljettimia. Outotecin keskeinen liiketoiminta perustui arvoketjun seuraaviin vaiheisiin, eli teknologiaratkaisuihin muun muassa malmien jalostukseen, vesien käsittelyyn ja rikkihapon tuotantoon. Yhdistymisen jälkeen yrityksen valikoima kattaa käytännössä koko tuotantoketjun, ja voikin tarjota kokonaisvaltaisia laitosratkaisuja. Laitteistojen ja teknologian lisäksi yritys tarjoaa laitoksien elinkaari palveluita, koulutus-, varaosa-, kunnossapito- ja huoltopalveluja. Yrityksen yksi pää tavoitteista on olla alansa edelläkävijä kestävässä kehityksessä ja kiertotaloudessa. (Metso Outotec 2021a.)

Metso Outotec Research Center, jossa opinnäytetyö tehtiin, kuului aiemmin Outotecin tutkimus- ja kehityksikköön. Tutkimuskeskuksessa toteutetaan asiakasprojekteja, joiden laajuus voi alkaa kirjallisuusselvityksestä, mallinnuksesta ja simulaatioista, päättyen bench scale -testauksesta koetehdasluokan pilot-testaukseen. Projekteissa voidaan tutkia esimerkiksi prosessien sopivuutta eri malmityypeille, parametrien optimointia, kierrätys- tai kaatopaikkakelpoisuutta ja laitteistomateriaalien soveltuvuutta. (Metso Outotec 2021b.)

Metso Outotec työllistää yli 15 000 henkilöä yli 50 maassa, ja vuonna 2020 yrityksen liikevaihto fuusio huomioon ottaen oli 3,90 mrd. €. Voittoa yritys tuotti 448 milj. € 11,5 %:n kattella. (Metso Outotec 2021c.)

2 TUTKITTAVAT ANALYYTIT

Kloori (Cl) sekä fluori (F) alkuaineina ovat halogeeneihin kuuluvia epämetalleja, jotka puhtaana muodostavat kaksiatomisen molekyylin (Cl_2 ja F_2) ja esiintyvät keltavihreinä kaasuina NTP-olosuhteissa. Kyseiset alkuaineet ovat kuitenkin erittäin reaktiivisia muiden halogeenien tapaan, johtuen niiden seitsemän ulkoelektronin rakenteesta ja täten suuresta elektronegatiivisuudesta. Tämän vuoksi kyseisiä halogeeneja ei löydy puhtaina molekyyleinä luonnosta, vaan pääosin erilaisina halideina eli halogeenien ioniyhdisteinä, kloridi- sekä fluoridisuoloina. (Downs & Adams 1973; O'Donnell 1973.)

Maankuoresta kloridia on arviolta 0,031 % ja fluoridia 0,065 %. Kloridin yleisin maankuoren esiintymismuoto on mineraaleissa, joissa se on korvannut hydroksyyli ryhmän, kuten sarvivälkkeessä ja erilaisissa savimateriaaleissa. Maapallolla yleisesti suurin kloridipitoisuus löytyy kuitenkin merivedestä, josta se on noin 1,9 % enimmäkseen natriumkloridina. Myös fluoridi toimii usein hydroksyyli ryhmän korvaajana erityyppisissä mineraaleissa. Teollisuuden kannalta tärkeimpiä fluoridimineraaleja ovat fluoriitti, kryoliitti sekä apatiitti. (Downs & Adams 1973; O'Donnell 1973.)

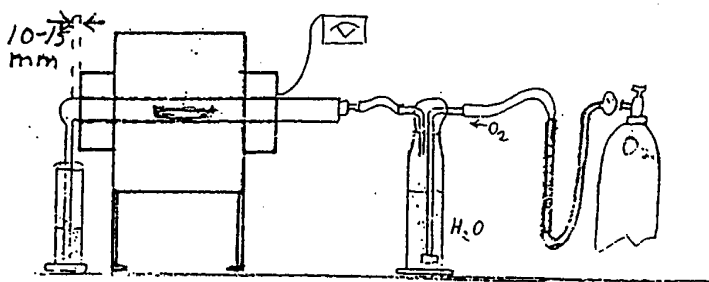
Metso Outotecilla halideja määritetään näytteistä useista eri syistä, meneillään olevien projektien tarpeiden mukaisesti. Arvoketjun alkupäässä esimerkiksi kairanäytteiden analyysissä halidipitoisuudet voivat antaa tarpeellista lisäinformaatiota mahdollisista malmi-esiintymisistä (Evans ym. 1981). Projektien alussa näytteiden karakterisoinnissa ja mineralogisessa tutkimuksessa tarvitaan näytteen koko profiili prosessitietien suunnittelua ja mallinnusta varten. Käytännön kokeissa kloridi- ja fluoridipitoisuudet projektista riippuen voivat kiinnostaa esimerkiksi lisättävän reagenssin käyttäytymisenä, prosessin epäpuhtautena tai tuotteena. Yksi suurimpia vaikutuksia erityisesti kloridilla on prosessiteollisuudessa yleensä materiaalien valintaan. Reaktiivisuutensa vuoksi halidit tyypillisesti aiheuttavat korroosiota, jota oikeilla materiaalivalinnoilla voidaan minimoida ja täten laitteistojen elinikää tai huoltoväliä pidentää. (Daniel & Rapp 1976.)

3 KORVATTAVA MENETELMÄ

Aikaisemmin laboratoriossa käytössä ollut menetelmä voidaan periaatteessa jakaa kahteen osioon, näytteenkäsittelyyn ja mittaukseen. Kiintoainenäyte saatetaan mitattavaan liuosmuotoon pyrohydrolyysireaktiolla, jolloin mittaustapana kloridille voidaan käyttää titrausta ja fluoridille ioniselektiivistä elektroodia. Luvussa käsitellään kyseinen menetelmä lyhyesti, jotta vertailu uuteen menetelmään ja menetelmän vaihtamisen syyt olisivat helpommin tarkasteltavissa.

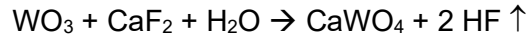
3.1 Pyrohydrolyysi

Aikaisempi näytteenkäsittely perustuu näytteen polttamiseen kosteassa happivirrassa, jolloin halidit vapautuvat kaasuna absorptioliuokseen. Menetelmä tunnetaan nimellä pyrohydrolyysi, eli korkean lämpötilan hydrolyysi. Liuos jatkokäsitellään mittaustavan vaatimusten mukaisesti. Näyte sekoitetaan ylimäärään volframitrioksidia (WO_3) reaktion nopeuttamiseksi, jonka jälkeen näyte asetetaan kvartsilasiputkeen uuniin materiaalista riippuen $1000\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilaan. Putken alkupää kytketään kosteaan happivirtaan ja toinen pää asetetaan keräysastiaan. Absorptioliuoksena toimii emäksinen vesi. Näytteen annetaan reagoida uunissa $15\text{--}30$ minuutin ajan. Laitteiston kokoonpano on esitetty kuvassa 1. (Outotec.)

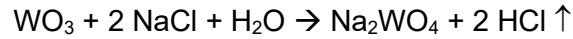


Kuva 1. Aiempi pyrohydrolyysilaitteisto (Outotec).

Koska näytteiden koostumus vaihtelee meneillään olevien kokeiden materiaalin mukaan, ei niiden sisältämistä kloridi- ja fluoridiyhdisteistä ole varmaa tietoa. Esimerkkinä kaavojen 1 ja 2 reaktioyhtälöissä käytetään kahta yleisesti esiintyvää yhdistettä, kalsiumfluoridia (CaF_2) ja natriumkloridia (NaCl).



Kaava 1. Kalsiumfluoridin pyrohydrolyysi volframitrioksidin kanssa (Outotec).

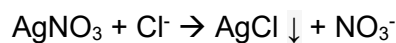


Kaava 2. Natriumkloridin pyrohydrolyysi volframitrioksidin kanssa (Outotec).

Kaasuna vapautuvat analyytit absorboituvat keräysliuokseen, joka voidaan jatkokäsittellä mittausta varten vaadittavilla tavoilla.

3.2 Kloridianalyysi

Kloridin määrittäminen liuoksesta perustuu potentiometriseen titraukseen. Poltosta saatu näyte titrataan tunnetun normaalisella hopeanitraattiliuoksella lievästi happamassa liuoksessa, jolloin kloridi saostuu hopean kanssa muodostaen hopeakloridia kaavan 3 mukaisesti:



Kaava 3. Kloridin saostuminen hopeanitraattititrauksessa (Outotec).

Titrauksen päätepiste määritetään $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ ja referenssielektrodin potentiaalierosta. Koska liuoksessa ei saa olla muita hopeaa pelkistäviä yhdisteitä, on se käsiteltävä ennen titrausta vetyperoksidilla, esimerkiksi epätäydellisesti palaneiden rikkiyhdisteiden hapettamiseksi sulfaatiksi. Ylimäärä vetyperoksidia poistetaan keittämällä liuosta. Näyte titrataan automaattititraattorilla ekvivalenttipisteeseen, jolloin kulumasta voidaan laskea alkuperäisen näytteen sisältämä kloridipitoisuus. (Outotec.)

3.3 Fluoridianalyysi

Fluoridin määrittämisessä käytetään fluoridille ioniselektiivistä elektrodia. Elektrodin toiminta perustuu fluoridiin reagoivaan sensoriin, kuten usein käytettyyn lantanifluoridikiinteeseen (LaF_3). Kun elektrodi upotetaan fluoridipitoiseen liuokseen, muodostuu sensoriin potentiaaliero. Potentiaalinen suuruus riippuu fluoridikonsentraatiosta. Potentiaalista

saadaan Nernstin yhtälöllä kaavan 4 mukaisesti määritettyä vapaan fluoridin aktiivisuus liuoksessa: (Thermo Scientific 2016a.)

$$E = E_0 + S * \log (A)$$

Kaava 4. Fluoridin aktiivisuus liuoksessa (Thermo Scientific 2016a).

jossa E on mitattu elektrodin potentiaali, E_0 on referenssipotentiaali, S on elektrodin kulmakerroin ja A on fluoridi-ionin aktiivisuus liuoksessa.

Aktiivisuudesta voidaan edelleen määrittää liuoksen vapaa fluoridipitoisuus, joka voidaan laskea alkuperäisen kiintoainenäytteen sisältämäksi pitoisuudeksi. Ennen mitausta liuokseen on kuitenkin lisättävä TISAB-puskuriliuosta elektrodille sopivan ionivahvuuden ja pH:n varmistamiseksi. (Outotec.)

3.4 Menetelmän korvaamisen syyt

Ehdottomasti suurin syy siirtyä uuteen menetelmään on vanhan menetelmän hitaus. Yksi näyte rinnakkaismäärityksineen vie työaikaa pelkästään näytteenkäsittelyn osalta useita tunteja. Jos näytteen mittauksessa tulee jokin ongelma, kestää uuden näytteen valmistaminen alusta mittaustilanteeseen useamman tunnin. Putkiuunia ei ole automatisoitu, joten näyte kerrallaan uuni on jäädytettävä, uusi näyte asetettava paikalleen, ja jälleen lämmitettävä uuni haluttuun, yli 1000 °C:n lämpötilaan. Työvaihe on kaiken kaikkiaan hyvin aikaa vievä.

Myös toistettavuuden parantaminen on yksi työn lähtökohta. Toisinaan rinnakkaismääritysten hajonta on liian suuri tuloksen oikeellisuuden varmistamiseksi, jolloin on suoritettava lisämittauksia kyseisestä näytteestä. Kaasuvirtaus ja veden syöttö eivät ole täysin vakioita, ja laitteiston täydellistä tiiviyyttä on vaikea varmistaa. Laboratoriotilassa käsitellään runsaasti suolahappoa, joka todennäköisesti on yksi mahdollinen virhelähde kloridin määrityksessä, vaikka työlle on pyritty pitämään omia, typpihappopestyjä lasiastioita sekä HCl-vapaata vetokaappia. Fluoridin osalta kontaminaatoriski on huomattavasti pienempi, fluorivetyhappoa käsitellään omassa kaapissaan ja teflonastioissa jo ominaisuuksiensa vuoksi. Kuitenkin esimerkiksi näytteistä johtuvien ristikontaminaatioiden mahdollisuuksia ei voi täysin poissulkea.

Yhteisiä ongelmatekijöitä kummassakin mittauksessa ovat elektrodien vaatimat olosuhteet. Kummatkin elektrodityypit toimivat parhaiten tietyllä pH-alueella ja tietyllä ionivahvuudella, joita koitetaan säätää parhaiden mahdollisten mittaolosuhteiden toteuttamiseksi, mikä ei kuitenkaan aina ole täysin ongelmaton. Fluoridin tapauksessa elektrodi ei voi tunnistaa mahdollisesti muodostuvia fluoridin kompleksiyhdisteitä, jolloin mitattava tulos jää virheelliseksi. Kloridin mittauksessa esimerkiksi näytteiden suuret rikkipitoisuudet aiheuttavat ongelman, mikäli koko pitoisuutta ei saada hapetettua käsittelyssä sulfaatiksi. Liuokseen jääneet muiden hapetusasteiden rikkiyhdisteet pelkistävät hopeaioneja, jolloin titraustulos on virheellinen. Sama ongelma voi syntyä myös poltosta syntyvien muiden mahdollisesti pelkistävien yhdisteiden päätyemisestä liuokseen. Ongelmien tunnistaminen etukäteen on haastavaa, sillä poltettavan näytteen koostumuksesta ei tyypillisesti ole tarkkaa ennakkotietoa.

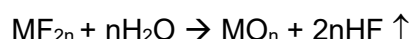
4 CIC-MENETELMÄN TOIMINTAPERIAATE

Uuden menetelmän toiminnan voi myös jakaa samoihin osioihin kuten edelläkin, näytteenkäsittelyyn ja mittaukseen. Laitteiston näytteenkäsittelyn peruseriaate on sama pyrohydrolyysireaktio kuin vanhassa menetelmässä. Kun analyytit on saatu liuosmuotoon, voidaan ne mitata ionikromatografilla samanaikaisesti. Keskeiset muutokset vanhaan menetelmään ovat toiminnan automatisointi ja eri mittaustapa. Kumpikin muutos tähtää tehokkaampaan ajankäyttöön ja tulosten laadun parantamiseen ylimääräisten manuaalisten työvaiheiden pois jättämisellä.

4.1 Pyrohydrolyysi

Näytteenkäsittelyn reaktio on täsmälleen sama kuin aikaisemmin käytetyssä menetelmässä. Eli näyte hehkutetaan kosteassa kaasuvirrassa, korkeassa lämpötilassa, jotta halidit saadaan veden avulla hajotettua hapoiksi ja kerättyä kaasuna absorptioluokseen. Menetelmä on siitä mielenkiintoinen, ettei sille löydy laajaa perustason tutkimustietoa, vaan se perustuu pitkälti Warfin ym. (1954) tutkimukseen, johon useimmissa uudemmissa julkaisuissakin viitataan. Kyseisessä tutkimuksessa keskityttiin aluksi fluoridiyhdisteiden analysointiin pyrohydrolyysillä Manhattan Projectin tarpeisiin. Tutkimusprojekti laajennettiin myöhemmin myös muiden halidien analysointiin.

Halogeenien vapautuminen kiintoaineesta perustuu kaavassa 5 esitettyyn yhtälöön, jossa esimerkkinä on käytetty fluorin metallisuolaa:



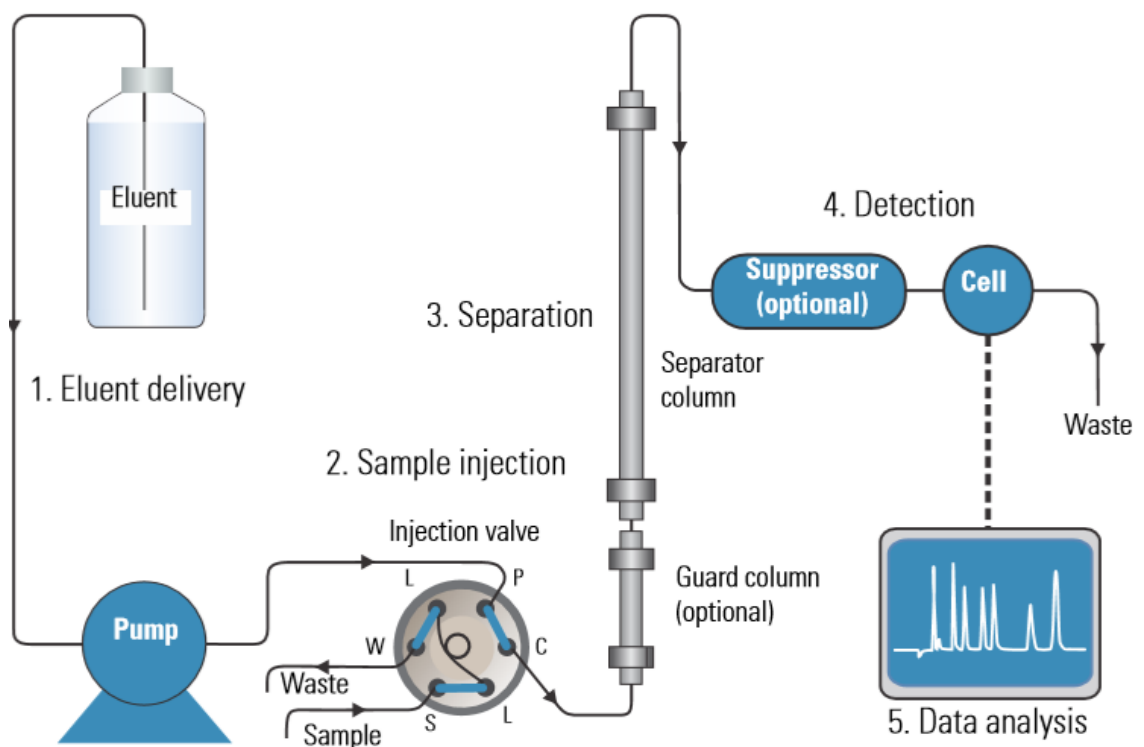
Kaava 5. Pyrohydrolyysin yleinen reaktioyhtälö (Dressler ym. 2002).

Reaktiot vaativat vähintään 900 °C:n lämpötilan alkaakseen, yleensä lämpötilana on 1000–1100 °C reaktionopeuden lisäämiseksi. Reaktorina käytetään tyypillisesti putkiuunia, johon näyte asetetaan esimerkiksi keraamiseen laivaan ja kytketään alkupäähän kantajakaasu, tyypillisesti argon, happi tai näiden seos, sekä veden syöttö. Toiseen päähän asetetaan keräysastia absorptioluoksineen. Näytematriisista riippuen reaktionopeudet saattavat vaihdella huomattavasti. Jotta analyysi saataisiin suoritettua siedettävässä

ajassa useimmilla näytematriiseilla, käytetään erinäisiä kiihdytinaineita reaktion nopeuttamiseksi. Tyypillisesti tutkimuksissa esiintyneitä materiaaleja ovat U_3O_8 , V_2O_5 , WO_3 ja SiO_2 . Halidit vapautuvat näytteestä happomuodossaan ja päätyvät keräysliuokseen. Useimmiten keräysliuos on laimea emäsluos, kuten ionikromatografian eluenttia vastaava liuos. Lisäksi keräysliuokseen päätyy muun muassa näytteestä vapautunut rikki oksideina. Näin saatu liuos on teoriassa matriisivapaa, ja se voidaan mitata halutulla menetelmällä, tässä tapauksessa ionikromatografisesti. (Mishra & Jeyakumar 2018.)

4.2 Ionikromatografia

Laitteiston mittausosuus perustuu ioninvaihtokromatografiaan, joka voidaan lukea nestekromatografian alalajiksi. Yksinkertaisesti ionikromatografiaan tarvitaan eluentti, johon nestemäinen näyte voidaan injektoida ja pumppu, joka pumppaa liikkuvan nestefaasin kiinteään stationaarifaasiin, eli kolonniin pakatun kiintoainefaasin läpi, jossa näyte erottuu. Erottunut näyte pumpataan edelleen detektoriin, jossa erottuneet komponentit tunnustetaan järjestyksessä esimerkiksi johtokyvyn, aallonpituuden tai jännitteen muutoksena detektointitavasta riippuen. (Paajanen 2013.) Kuvassa 2 on esitetty ionikromatografian virtauskaavio.

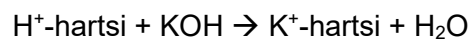


Kuva 2. Ionikromatografian toiminta (Thermo Scientific 2016b).

Näytteen erotus kolonnissa perustuu varauksettomaan, yleensä polymeeripohjaiseen hartsiin kiinnitettyjen funktionaalisten ryhmien vuorovaikutuksesta tutkittujen ionien kanssa. Anioninvaihdossa hartsiin sidottujen ryhmien varaus on positiivinen, jolloin analysoitavat anionit muodostavat heikon ionisidoksen kiinteään aineen pintaan. Sidoksen vahvuudesta riippuen, johon vaikuttaa esimerkiksi varauksen ja ionikoon suhde, niiden eluoitumisaika erotuskolonnin läpi vaihtelee. Näin näytteen ionit eluoituvat ulos kolonnista eri aikaan alkaen heikoiten sitoutuneesta ionista, kun eluentin suhteellinen konsentraatio kolonnissa kasvaa ja OH^- sitoutuvat takaisin analysoitavien anionien paikalle. (Paajanen 2013.)

Ennen erotuskolonnin käyttöä käytetään usein myös esikolonnin suojaamaan erotuskolonnin. Esikolonnin on täytetty samantyyppisellä materiaalilla kuin erotuskolonnin. Se absorboi orgaanista materiaalia, kiintoainepartikkeleita, monivalenssisia anioneja ja muita hartsin pintaa tuhoavaa materiaalia, jotka muuten päätyisivät kalliimpaan erotuskolonnin. (Smith & Chang 1983, 17.)

Eluentti nostaa myös huomattavasti taustan johtokykyä, joka nostaa analyttien määrittämisrajan. Tätä varten käytössä on usein varsinkin pieniä pitoisuuksia määritettäessä erillinen suppressorikolonnin, jolla saadaan suurijohtokykyinen hydroksidipohjainen eluentti neutraloitua. Erotuskolonnin jälkeen näyte pumpataan suppressorin läpi, jossa eluentti reagoi suppressorin hartsin kanssa kaavan 6 mukaisesti muodostaen vettä, jolloin taustan johtokyky saadaan minimoitua. (Smith & Chang 1983, 17–19.)

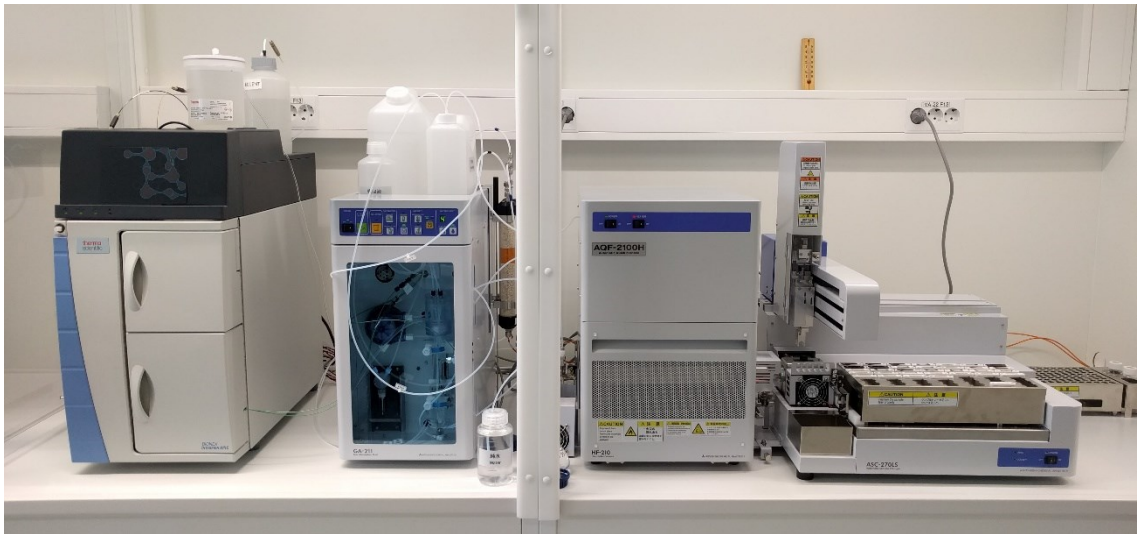


Kaava 6. Suppressorin toiminta (Smith & Chang 1983).

Lopuksi ionikromatografissa on detektorin, joka raportoi muutokset eluentin taustaan ajan funktiona datankeräysohjelmistolle. Vertaamalla tuntemattomien näytteiden aiheuttamaa detektorin signaalin muutosta tunnettuihin standardeihin, voidaan määrittää näytteestä halutun analyytin pitoisuus.

5 LAITTEISTON KOKOONPANO

Käyttöön otettavan CIC-laitteiston osat menetelmän mukaan yhtä lailla jakaa kahteen erilliseen osioon: Mitsubishi Chemical Analytechin kolmiosaiseen näytteenpolttolaitteistoon (AQF-2100H, Auto Quick Furnace), jossa pyrohydrolyysireaktio ja näytteen absorbointi tapahtuu ja Thermo Fisher Scientificin Dionex Integrion HPIC -ionikromatografiin, jolla mitataan saadun liuoksen sisältämät halidipitoisuudet. Kuvassa 3 on esitetty laitteen kokoonpano vetokaappiin asennettuna.



Kuva 3. CIC-laitteisto. Oikealta vasemmalle näytteesyöttäjä, putkiuuni, kaasun keräyslaitteisto ja ionikromatografi.

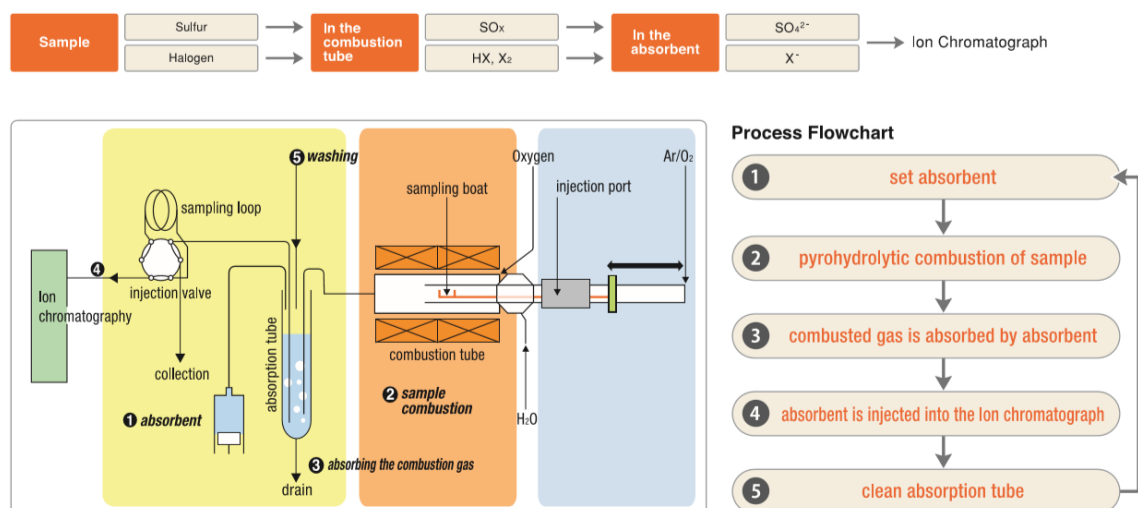
5.1 Näytteenkäsittely

Ensimmäisenä laitteena järjestelmässä on automaattinen näytteesyöttäjä ASC-270LS (Automatic Sample Changer). Tarjottimelle on mahdollista punnita 49 näytettä keraamiin laivoihin, josta laitteisto syöttää laivat näyte kerrallaan uuniin mekaanisen kouran avulla ja sieltä pois palauttaen laivan takaisin lähtöpaikalleen. Laitteen voi ohjelmoida hehkuttamaan laivoja tyhjänä mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi, joka kuitenkin päätettiin suorittaa erillisessä muhveliuunissa, jotta saatiin hehkutettua kymmenittäin laivoja kerralla. Laitteiston mukana toimitettiin myös nestemäisiä näytteitä varten tarjotin näytepulloille, jos tulevaisuudessa ilmenee tarvetta käyttää laitteistoa hankalille nestemäisille näytematriiseille, kuten erilaisille suuret happo- sekä metallipitoisuudet omaaville prosessiliuoksille, jotka eivät sovellu tutkimuskeskuksen toisella ionikromatografilla

mitattavaksi. Nestemäisiä näytteitä varten näytteenäyttäjän kouran tilalle asennetaan mikroruisku, joka injektoidaan näytteet kvartsilasilla täytettyyn keraamiseen laivaan. Laiva siirtyy polttoon samalla tavalla kuten kiintoainenäytteetkin.

Seuraavana laitteistossa on putkiuuni HF-210 (Horizontal Furnace). Uunissa on kvartsilasiputki, johon näytelaiva siirtyy näytteenvaihtajan työntämänä. Putken alkupäähän on kytketty happi, argon ja vesilinjat. Ohjelmaan voi säätää kaasujen virtausta ja suhdetta, yleensä kuitenkin aluksi putken läpi virtaa kostea argon, jonka jälkeen tilalle vaihtuu kostea happivirta. Näin näyttematriisista riippuen on mahdollista luoda erilaisia ohjelmia esimerkiksi suuren orgaanisen pitoisuuden sisältäville näytteille, jotta palamisreaktio ei olisi liian voimakas. Parametreista voi muuttaa uunin lämpötilaa, laivan siirtymisnopeutta uunin keskiosaan, polttoaikaa ja kaasujen ja veden virtauksia sekä suhdetta. Toisesta päästä putki on kytkettynä U-malliseen, tuulettimen takana olevaan lasiputkeen, jossa kuuma kaasu ehtii jäähtyä ennen PTFE-letkuun siirtymistä.

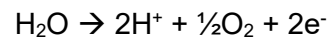
Kaasu siirtyy letkustoa pitkin kaasunkeräyslaitteistoon GA-210 (Gas Absorption). Kaasun ulostulo on absorptioputken pohjassa, jossa on pumpattuna tunnettu tilavuus absorptioliuosta. Liuos injektoidaan automaattisesti ionikromatografille polton valmistuttua, jonka jälkeen laitteisto pesee absorptioputken ja linjaston, täyttää putken uudelleen ja käynnistää seuraavan näytteen polttosyklin edellisen näytteen analysoituessa kuvassa 4 esitetyn prosessikaavion mukaisesti.



Kuva 4. Polttosyklin prosessikaavio (Thermo Fisher Scientific).

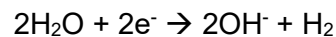
5.2 Mittaus

Järjestelmässä käytössä on Dionex Integrion HPIC -ionikromatografi. Laitteiston eluentina toimii kaliumhydroksidi, jonka laite valmistaa itse elektrolyytisesti ultrapuhasta vedestä. Eluentinvalmistusmenetelmää kutsutaan RFIC-EG:si (reagent-free ion chromatography with eluent generation). Elektrolyytin laitteisto saa vaihdettavasta eluenttipatruunasta, joka tässä tapauksessa on KOH-liuos (EGC 500 KOH, eluent generator cartridge). Patruuna koostuu korkeasti paineistetusta eluentinmuodostuskammioista ja elektrolyytisäiliöstä, joiden välissä on kationinvaihtomembraani. Laitteiston anodi on asetettuna säiliön puolelle ja katodi kammion puolelle. Johtamalla virran elektrodeille anodilla vesi hapettuu kaavan 7 mukaisesti:



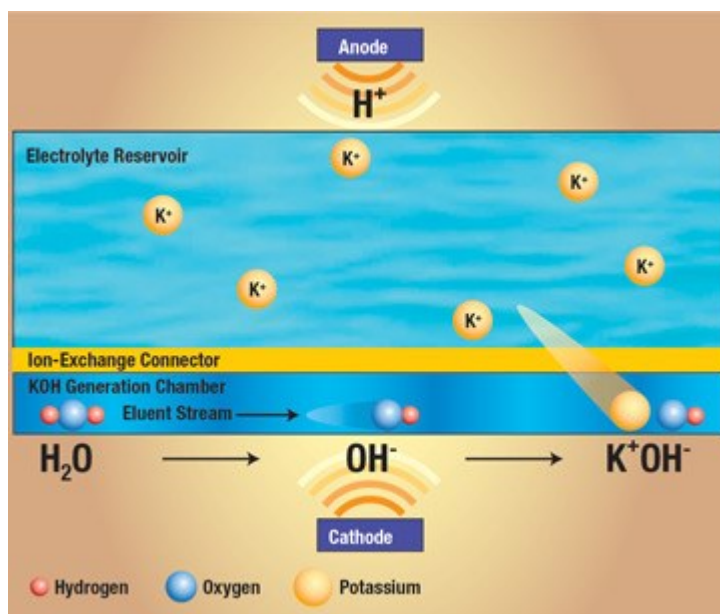
Kaava 7. Veden hapetus (Verma 2013).

Vastaavasti katodilla vesi pelkistyy kaavan 8 mukaan:



Kaava 8. Veden pelkistys (Verma 2013).

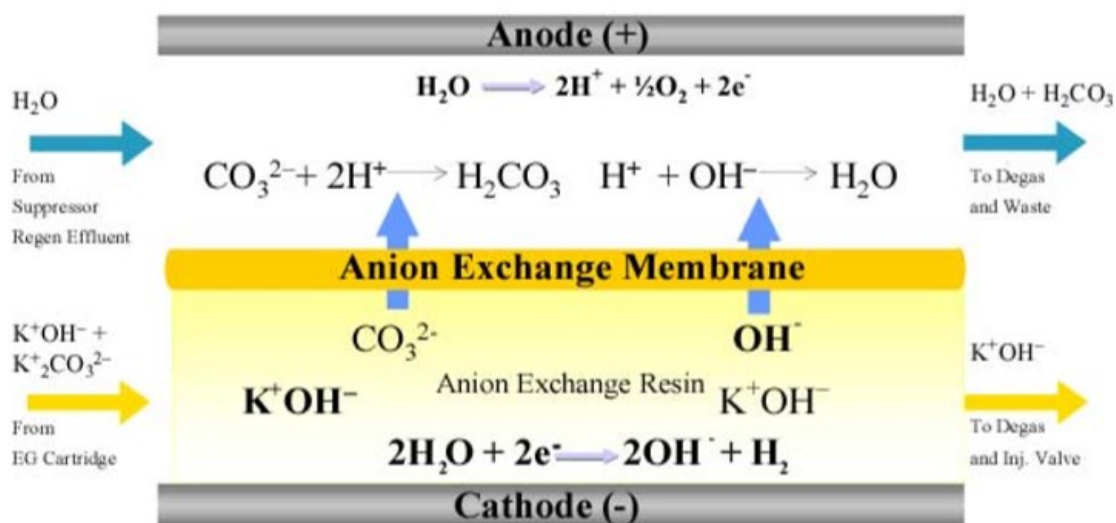
Membraani estää ionien yhdistymistä vedeksi, samalla kuitenkin päästäen vastaioni K^+ :n läpi kammion puolelle muodostaakseen eluentin, kuten kuvassa 5 on esitetty. (Verma 2013.)



Kuva 5. Eluentin valmistus (Verma 2013).

Eluentin konsentraatiota voi muuttaa säätämällä veden virtausnopeutta tai elektrodeille syötettävää virtaa. Näin eluentin konsentraatio on säädettävissä helposti myös ajon aikana, joka mahdollistaa helposti myös gradientteluutioiden tekemisen.

Eluentin puhtauden varmistamiseksi se ajetaan trap-kolonnin (Dionex CR-ATC 600, continuously regenerated anion trap column) läpi. Trap-kolonne toimii myös elektrolyyttisesti, anioninvaihtomembraanin erottaessa katodi- ja anodipuolen virtauksen. Eluentti virtaa katodipuolen läpi, jolloin anioniepäpuhtaudet siirtyvät membraanin läpi anodille, jossa ne poistuvat happoina jätteisiin. Katodilla syntynyt OH^- -ioni regeneroi samalla membraania jatkuvatoimisesti. Eluentti jatkaa katodipuolelta kaasunpoistoon ja edelleen injektioventtiiliin kuvan 6 mukaisesti. (Thermo Scientific 2012.)



Kuva 6. Trap-kolonnin toimintaperiaate (Thermo Scientific 2012).

Kun absorbtiolaitteisto on saanut injektioventtiilin luupin täytettyä näytteellä ja antaa signaalin kromatografille ajon aloittamisesta, eluentti huuhtoo luupin esikolonnin kautta erotuskolonnin. Kolonnina toimii nykyisellä kokoonpanolla Dionex IonPac AS18-Fast-4 μm Analytical (2 x 150 mm) ja esikolonnina Dionex AG18 4 μm Guard (2x 30mm). Kolonnit on pakattu halkaisijaltaan 4 μm :n hartsipartikkeleista, jotka koostuvat polyvinyylibentsyyliammonium-polymeeristä ja divinylibentseenistä. Funktionaalisena ryhmänä toimii kvartaarinen ammoniumryhmä NR_3^+ . (Thermo Scientific 2018.)

Suppressorina laitteistossa on Dionex ADRS 600 (anion dynamically regenerated suppressor) jonka toiminta myös perustuu aiemmin esitettyyn veden elektrolyysiin. Anodilta saatava vetyioni korvaa eluentin K^+ -ionin, jolloin hydroksidin sijaan eluenttina on vesi ja analyytit ovat myös johtokykyisemmässä happomuodossa, eli fluorivetyhappona ja suolahappona.

Analyyttien pitoisuus laitteistossa määritetään johtokykymittarilla (CD, conductivity detector), joka käytössä olevassa laitteistossa koostuu kahdesta ruostumattomasta teräksestä valmistettuun elektrodiin, jotka mittaavat eluentin johtokykyä. Analyytit eluoituvat kolonnista eri aikoihin, jolloin piirtämällä johtokykyä ajan funktiona saadaan kromatogrammi, jossa eri analyytit muodostavat piikin niille tyypilliselle retentioajalle. Datan keräyksessä käytössä on Chromeleon 7.2 Chromatography Data System -ohjelmisto, jolla suoritetaan myös datan käsittely ja IC-laitteiston ohjaus.

5.3 Parametrien teoria

CIC-laitteiston ajo-ohjelmat sisältävät useita kymmeniä eri parametreja, joilla kaikilla voi teoriassa olla vaikutusta lopputulokseen. Jokaisen tutkiminen erikseen ei kuitenkaan ole mitenkään kannattavaa, sillä erilaisia mittauksia pitäisi järjestää yhtä näytetyyppiä kohden useita satoja.

Alustavat uuniohjelmat ja näytepunnitukset perustuivat suurelta osin ennen laitehankintaa Mitsubishi Chemical Analytechille ja kilpailevalle laitevalmistajalle testattavaksi lähetettyjen näytteiden tuloksiin ja niissä käytettyihin parametreihin, jotka olivat keskenään hyvin samankaltaisia. Lisäksi asennusvaiheessa Mitsubishin ja Thermo Scientificin edustajat loivat käytettävän pohjamenetelmän, jota pystyy helposti hienosäätämään tarpeen mukaan. Pyrohydrolyysin käytöstä analytiikassa löytyi myös pitkän ajan kokemusta yrityksen sisältä.

Jotta halidit vapautuisivat kokonaisuudessaan kiintoaineesta, tulee lämpötilan, reaktioajan ja kostean kaasuvirtauksen määrän olla riittävät. Reaktioaikaan vaikuttaa myös oikean kiihdytinaineen valinta. Kiihdytinaineena vaihtoehtoina yleisimmin käytetyt ovat vanadiinin ja volframin oksidit. Vanhassa menetelmässä käytössä ollut volframitrioksidia oli helposti saatavilla ja se oli todettu toimivaksi, lisäksi sitä oli käytössä molempien CIC-valmistajien testilaboratorioissa. Täten kiihdyttimen valinnassa päädyttiin volframitrioksidin. Volframitrioksidin on todettu toimivan myös parhaiten fluoridin hajotuksessa, joka yleensä muodostaa pysyvimmat halidiyhdisteet. Näyte tulee kuitenkin sekoittaa hyvin kiihdytimeen, sillä sen sulamispisteen ollessa 1473 °C ei sekoittumista tapahdu olomuodon muuttuessa, ja lisäksi volframitrioksidin höyrynpaine on hyvin alhainen, esimerkiksi 1000 °C lämpötilassa $2 \cdot 10^{-7}$ atm. On myös havaittu, että oksidit mahdollisesti reagoivat myös itse reaktiossa. (Nardozi & Lewis 1961.) Reaktioyhtälöt pyrohydrolyyttiselle hajotukselle kiihdytinmateriaalin kanssa on kuvattu vanhan menetelmän yhteydessä kappaleessa 3.

Kiihdyttimen määrän on todettu vaikuttavan halidien, pääosin fluoridin saantoon. Saannon on havaittu nousevan, kunnes kiihdyttimen ja näytteen suhde on vähintään 3:1. Suuremmalla kiihdytinmäärällä ei havaittu negatiivisia vaikutuksia. (Noguchi ym. 2009.) Sama suhdeluku on todettu myös vähimmäismääräksi vanhaa menetelmää käytettäessä.

Lämpötilan noustessa tietyn pisteen yli sen vaikutus saantoihin on todettu vähäiseksi. Pengin ym. (2013) tutkimuksessa halidien saantoja tutkittiin 500–1100 °C:n lämpötiloissa muiden parametrien pysyessä vakiona. Saantojen havaittiin nousevan jyrkästi 900 °C:seen asti, jonka jälkeen ne tasaantuivat. Kyseinen 900 °C:n raja on tullut esille myös aihetta koskevissa vanhemmissa tutkimuksissa. Kaasuvirtauksen ja ajan tilanne on vastaava, eli ylittäessään riittävän rajan ei kyseisillä parametreilla ole suurta merkitystä saantoihin. Esimerkiksi Taflikin ym. (2012) mukaan yli 200 ml/min⁻¹ virtauksella ei havaittu enää tilastollisesti merkittäviä muutoksia 100–600 ml/min⁻¹ testausalueella. Lisäksi reaktioajoilla 2,5–15 min yli kymmenen minuutin polttoajat tuottivat kaikilla analyyteilla toistettavat tulokset.

Absorbtoliuoksena käytössä oli ultrapuhdas vesi. Kloridin ja fluoridin mittauksessa laitevalmistajan suositus oli käyttää vettä. Yleisenä vaihtoehtona on usein laimea emäsluos, yleensä ionikromatografian eluenttia vastaava liuos. Myöskään Shimizun ym. (2015) mukaan ei absorbtoliuoksen koostumus ole merkittävä tekijä kyseisille analyyteille. Tutkimuksessa pyrohydrolyysin kaasuvirran absorboitumista tutkittiin 0–20 mmol/l NaOH-pitoisuuksissa. Kokeessa havaittiin, ettei absorbtoliuoksella ollut merkitystä saantoon. Oletettavasti eluentin käyttö absorbtoliuoksena on vain kromatogrammin integroinnin helpottamista varten. Yleensä fluoridi eluoituu väkevämmillä eluenttipitoisuuksilla hyvin lähellä negatiivista vesipiikkiä, joka voi aiheuttaa ongelmia integroinnissa. Mikäli laitteistolla määritettäisiin rikkiä, olisi tarvetta tutkia hapettimen lisäystä, jotta rikki saataisiin mitattua kokonaisuudessaan sulfaattina. Laitevalmistajalta saatujen tietojen mukaan myös bromidi ja jodidi saattavat osittain vapautua vastaavasti bromi- ja jodimolekyyleinä, jotka eivät välttämättä absorboituisi kokonaisuudessaan vesiliuokseen. Tällöin olisi tarpeellista tutkia pelkistävän liuoksen käyttämistä, mikäli laitteen käyttöä laajennetaan tulevaisuudessa kyseisten analyyttien määrittämiseen.

6 TOIMINNAN TARKASTELUN PARAMETRIT

Termillä validointi tarkoitetaan laitteen ja menetelmän soveltuvuutta ja suorituskykyä tiettyyn käyttötarkoitukseen. Validoinnin laajuus ja sisältö riippuvat hyvin paljon käyttötarkoituksesta. Kriteerit voidaan asettaa laboratorion, asiakkaiden tai tarvittaessa viranomaisten vaatimusten mukaan. Tyypillisesti validointi on pätevä vain validoinnissa käytetyille matriisille. (Ehder (toim.) 2005.)

Laboratorioon saapuvien näytteiden matriisit vaihtelevat huomattavasti meneillään olevien kokeiden mukaan. Laitteistolle ei voida validoida yhtä kaikenkattavaa menetelmää, vaan kehitystyön tulee jatkua tarvittaessa näytematriisien muuttuessa. Laitteiston toimintakykyä opinnäytetyön puitteissa voidaan kuitenkin arvioida tarkastelemalla samoja parametreja kuin laajemmassa validoinnissa, ja käyttää saatuja tuloksia hyödyksi jatkokeissa. Toisinaan validointi, menetelmänkehitys ja toiminnan tarkasteluvaihe ovatkin hankalasti eroteltavissa täysin omiksi kokonaisuuksiksiin. Jos laitteiston toimintakyvyn todetaan olevan riittävällä tasolla, voidaan menetelmänkehitystä jatkaa ja tuloksia seurata käyttämällä sekä vanhaa että uutta menetelmää rinnakkain riittävän laajan vertailupohjan saavuttamiseksi erilaisilla näytematriiseilla. Toiminnan tarkastelussa arvioitiin seuraavia parametreja.

6.1 Havaitsemis- ja määrittämissrajat

Havaitsemisraja LOD (Limit of Detection) ja määrittämissraja LOQ (Limit of Quantification), ovat parametreja, jotka määritetään mittaamalla toistuvasti nollanäytettä tai pienen mitattavan pitoisuuden omaavaa näytettä. Havaitsemisraja on pienin pitoisuus, jonka perusteella voidaan luotettavasti todeta näytteen sisältävän mitattavaa analyyyttiä. Se määritetään mittaamalla riittävästi rinnakkaisanalyyssejä nollanäytteestä, ja on käytännössä kolme kertaa tulosten keskihajonta lisättyinä taustan keskiarvoon. Jos signaalia ei ole, voidaan havaitsemisraja määrittää signaalin ja kohinan suhteesta. Määrittämissraja on pienin pitoisuus, joka näytteestä voidaan luotettavasti mitata. Määrittämissraja määritetään samoin kuin havaitsemisraja, toistettavuuden pysyessä tietyissä rajoissa. Useimmiten määrittämissraja on 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteen keskihajonta tai pienimmän standardin pitoisuutta vastaava arvo. Havaintirajan ja määrittämissajan laskennat ovat esitetty vastaavasti kaavoissa 9 ja 10. (Ehder (toim.) 2005.)

$$LOD = x + 3\sigma$$

Kaava 9. Havainnointirajan laskenta. (Ehder (toim.) 2005.)

$$LOQ = x + 10\sigma$$

Kaava 10. Määrittysrajan laskenta. (Ehder (toim.) 2005.)

joissa x on mitattu pohjataso ja σ keskihajonta.

6.2 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalueella tarkoitetaan pitoisuusaluetta, jolla menetelmä ja laitteisto antavat tulokset luotettavalla toistotarkkuudella, hyväksytyllä korrelaatiolla tulosten ja todellisen pitoisuuden välillä. Optimialueella yhdisteen vaste on lineaarinen kalibrointisuoraan nähden. Yleensä alueen alkupään rajoittava tekijä on näytteen määritysraja ja loppupäässä laitteen kyky havainnoida pitoisuuden muutoksia. Lineaarinen alue määritetään mittaamalla eri pitoisuuden omaavia standardiyhdisteitä, jonka jälkeen lineaarisuutta voidaan arvioida graafisesti regressiosuorasta. Lisäksi suoran residuaaliarvojen tulisi jakaantua tasaisesti nollan molemmin puolin siten, ettei säännönmukaisuutta ole havaittavissa. Mittausalue voi olla myös lineaarista aluetta laajempi, mikäli tarkkuus ja täsmällisyys ovat hyväksyttäviä myös epälineaarilla alueella. (Ehder (toim.) 2005.)

6.3 Tarkkuus

Tarkkuus kertoo mitatun arvon ja todellisen arvon yhtäpitävyyttä, eli kuinka lähelle todellisia tuloksia menetelmä kykenee tuottamaan. Tarkkuus pyritään määrittämään systemaattisia ja satunnaisia virheitä tarkastelemalla. Näitä voidaan tarkastella oikeellisuuden ja toistotarkkuuden avulla. Oikeellisuudella tarkoitetaan rinnakkaismäärityksistä saatujen tulosten keskiarvon yhtäpitävyyttä tunnetun, sovitun tosiarvon kanssa. Toistotarkkuus on toisistaan riippumattomien tunnetuissa olosuhteissa saatujen mittaustulosten keskinäinen paikkansapitävyys. Tarkkuus määritetään usein mittaamalla sertifioituja referenssimateriaaleja (CRM) tai niiden puuttuessa arvioidaan suorittamalla saantokokeita, jossa tunnettu pitoisuus vertailumateriaalia lisätään tunnetun pitoisuuden omaavaan matriisiin.

Matriisin tulisi tässä tapauksessa olla mahdollisimman lähellä tyypillisiä näytematriiseja. (Ehder (toim.) 2005.)

6.4 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan lyhyellä aikavälillä, samoissa olosuhteissa toistettujen mittausten tulosten yhtäpitävyyttä. Se määritetään tekemällä rinnakkaismääryksiä erityyppisistä näytteistä eri pitoisuusalueilla. Käytössä olevat laitteet, reagenssit, tekijät, ja olosuhteet tulee olla samat mittausten välillä. Toistettavuutta voidaan arvioida tulosten keskiarvon, keskihajonnan ja variaatiokertoimen avulla kaavoilla 11, 12 ja 13:

$$\text{keskiarvo} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Kaava 11. Keskiarvon laskentakaava.

jossa x_i on mitattu arvo ja n mittauksien lukumäärä.

$$\text{keskihajonta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2}{n}}$$

Kaava 12. Keskihajonnan laskentakaava.

jossa x_i on mitattu arvo, \bar{x} keskiarvo ja n mittauksien lukumäärä.

$$\text{variaatiokerroin} = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \%$$

Kaava 13. Variaatiokertoimen laskentakaava.

jossa s on keskihajonta ja \bar{x} keskiarvo.

Uusittavuudella määritetään mittaustulosten yhtäpitävyys muuttuneissa olosuhteissa. Yksittäisen menetelmän sisäinen uusittavuus voidaan toteuttaa tekemällä samasta näytteestä useita määriä pitkä ajan kuluessa. Laboratorion sisäistä uusittavuutta voi tutkia vaihtamalla esimerkiksi uuden ja vanhan analyysimenetelmän ja eri tekijöiden välillä. (Ehder (toim.) 2005.)

6.5 Selektiivisyys

Selektiivisyys on laitteiston kyky määrittää mitattava komponentti tarkasti useita muita komponentteja sisältävästä seoksesta siten, etteivät muut komponentit häiritse mittaustulosta. Jos menetelmä on selektiivinen, määritettävän analyytin vaste on erotettavissa yksiselitteisesti muiden komponenttien tuottamasta vasteesta. Selektiivisyyttä tarkastellaan, jotta saataisiin selvitettyä näytematriisin vaikutus analyytin signaaliin ja mahdollisesti tästä johtuvaa systemaattista virhettä. Selektiivisyyttä voidaan tarkastella esimerkiksi vertaamalla tiettyyn näytematriisiin tehtyjen standardinlisäysten kulmakerrointa matriisivapaan standardisuoran kulmakertoimiin. (Hägg (toim.) 2016.)

7 TYÖN SUORITUS

Laitteistoon tutustuminen aloitettiin käytännössä asennuksesta asti. Laitteiston kokoaminen tapahtui IC:n osalta Thermo Scientificin ja uuniosan Mitsubishin asentajien toimesta, ja laitteiston sekä ohjelmistojen käytöstä annettiin nopea käyttökoulutus. Asennuksen yhteydessä testattiin laitteiston mekaaninen toimivuus. Laitteisto kalibroitiin kolmella pisteellä ja laitteiston avulla mitattiin yksi asentajien toimittama muovistandardi sekä yksi Metso Outotecin näyte. Laitteisto todettiin mekaanisesti toimintakuntoiseksi, laiteohjaimet olivat toimintakunnossa ja näytteistä saatiin havaittua signaalit.

Asennuksen jälkeen ensimmäisenä suoritettiin ionikromatografian kalibrointi ja toiminnan testaus käyttämättä uunia ollenkaan. Tällöin voitiin arvioida pelkän IC:n suorituskykyä vesipohjaisilla standardiliuoksilla huomioimatta uunin osuutta tuloksiin. Uunin ensimmäinen testaus toteutettiin samoin vesipohjaisin standardein, jolloin voitiin välttyä potentiaaliselta matriisivaikutukselta.

Ensimmäisenä kiintoainetestauksena käytettiin ainoata laboratoriossa etukäteen ollutta sekä kloridin että fluoridin osalta sertifioitua referenssimateriaalia (Euronorm 880-1), jolla tutkittiin kiintoaineen käyttäytymistä, punnituksen vaikutusta ja mahdollista laitteiston likaantumista. Lisäksi saatiin määritysrajojen tutkimiseen käytettyjä laivoja, sillä laivat on tarkoitettu käytettäväksi useampaan kertaan. Määritysrajoja arvioitiin puhdistamisen jälkeen käytetyistä laivoista, joka tulisi vastaamaan realistisia olosuhteita.

Toiminnan tarkastelua ja validointia tarkastellessa olisi suositeltavaa käyttää sertifioituja referenssimateriaaleja, jotka olisivat mahdollisimman lähellä analysoitavia näytematriiseja. Mikäli sopivia sertifioituja referenssimateriaaleja ei ole saatavilla, voidaan määrittämissä käyttää myös lisäyskokeita (Magnusson & Örnemark 2014). Sopivia materiaaleja etsittäessä havaittiin, ettei kiinteiden malmi- ja rikastenäytteiden sertifioiduista referenssimateriaaleista löydy sertifioituja pitoisuuksia kloridille ja fluoridille kuin harvoissa tapauksissa. Sertifikaatteja tutkittaessa syynä vaikuttaisi olevan yleensä laboratorioden välisten tulosten suuri hajonta, jolloin ehdot täyttävää konsensusarvoa ei kyetty määrittämään ja tulokset olivat ”provisional” tai pääosin ”informational only”. Suurimmassa osassa materiaaleja ei kyseisiä analyyttejä oltu määritetty lainkaan. Kaikkiaan sertifioituja referenssimateriaaleja löydettiin kirjoitushetkellä noin 10 kappaletta, jotka tilattiin, mutta päätettiin ottaa käyttöön vasta opinnäytetyön jälkeisiin jatkokeiteluihin, osittain hy-

vin pitkien toimitusaikojen vuoksi. Referenssimateriaalien tilanne kuvastaa kyseisen analytiikan tilaa hyvin, sillä kyseisille näytematriiseille ei ole olemassa kansainvälisiä standardimenetelmiä.

Vaihtoehtona referenssimateriaaleille tässä tapauksessa luotiin oma koesarja suorittamalla standardinlisäskokeita omille, kokeeseen valituille näytteille. Vaikka näytematriisit voivatkin vaihdella huomattavastikin erityyppisten kokeiden välillä, todettiin, että enemmistö näytteistä tulee kuitenkin pyro- ja hydrometallurgisista kokeista. Täten päätettiin, että kokeiluihin käytetään kahta yleistä näytetyyppiä, oksidista ja sulfidista prosessinäytettä.

Sarjalla on mahdollista tutkia laitteen suorituskykyä ja matriisivaikutusta, vaikka standardiliuoksen sisältämät NaF ja NaCl eivät vastaa näytteissä todellisuudessa näytteissä esiintyviä Cl⁻ ja F⁻ -yhdisteitä. Näytteistä määritettiin aluksi kloridin ja fluoridin nollataso, jonka jälkeen näytteisiin pipetoitiin tunnettu määrä sertifioitua standardiliuosta. Näyte kuivattiin ja mittaus suoritettiin kuten normaalille kiintoainenäytteelle.

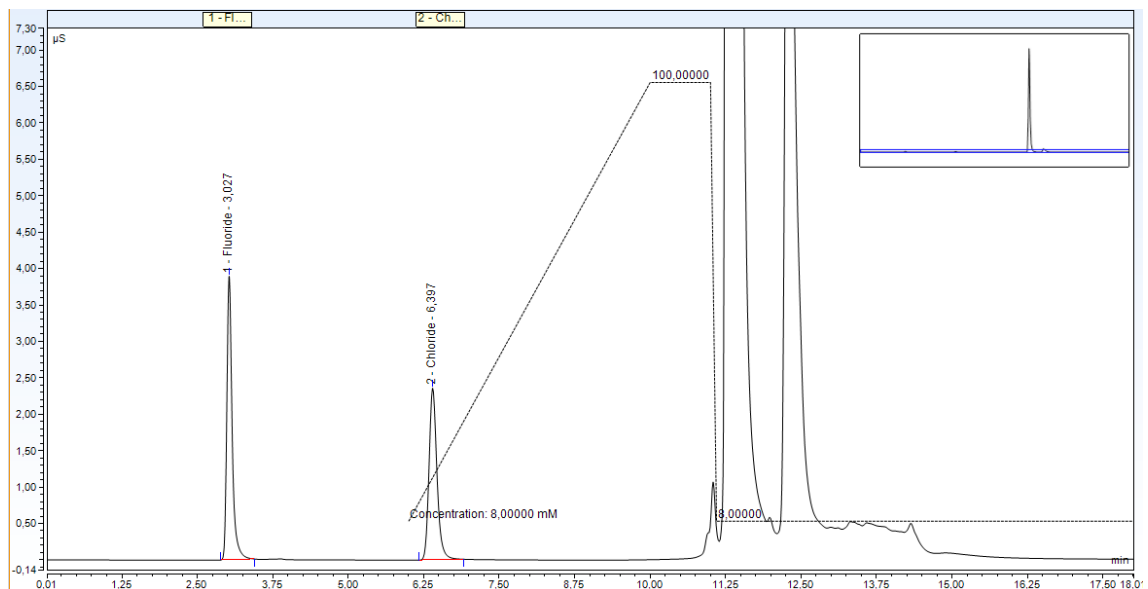
7.1 Ajoparametrit

Näytemääränä käytettiin kokeiden aikana 10–60 mg:n punnituksia. Laittevalmistajan toimesta ehdotettiin 10 mg:n näytemääriä, ja ennen laitteen hankintaa suoritettut testimitaukset tuottivat hyviä tuloksia kyseiselläkin näytemäärällä. Kuitenkin näytetyypit eivät aina ole täysin homogeenisia, joten nähtiin tarpeelliseksi kokeilla suurempia näytemääriä näytteen edustavuuden parantamiseksi.

Uuniohjelmassa lämpötila säädettiin 1100 °C:seen, kaasujen virtausnopeudet argonille 200 ml/min ja hapelle 400 ml/min ja veden virtausnopeudeksi 0,20 ml/min. Vesi syötetään uuniin vielä erillisellä 100 ml/min argonvirtauksella. Näyteensyöttäjä siirtää näytteen putken alkupäästä uunin keskikohtaan noin 180 sekunnin aikana, jossa näyte on 12 minuuttia. Lopuksi näyte jäähtyy putken alkupäässä vielä 90 sekuntia ennen näyte-laivan poistoa putkesta. Absorbtioputken liuoksen alkutilavuus on säädetty 4 ml:an, jonka laitteisto täyttää polton lopuksi tunnettuun tilavuuteen, joka on noin 10 ml riippuen putken asennosta ja nestepinnan havaitsevan sensorin kalibroinnista. Absorbtio-liuos injektoidaan IC-laitteistolle 25 µl:n näyteluuppiin.

Ionikromatografialaitteiston ajo-ohjelmaksi luotiin 18 minuutin gradienttiajo, joka alkaa 8 mM KOH-eluentilla virtausnopeudella 0,25 ml/min. Gradientti nostaa kuuden minuutin

kohdalla eluentin konsentraation neljän minuutin aikana 100 mM:n pitoisuuteen, ja minuutin jälkeen konsentraatio laskee takaisin 8 mM:n pitoisuuteen. Gradientin tarkoituksena on huuhdella poltossa liuokseen päätyneet loput komponentit, joista ei olla kiinnostuneita, kuten rikkihappoisten näytteiden palasessa vapautuneet rikin oksidit ja kiihdytinaineesta vapautuva volfamaatti-ioni. Ilman gradienttia tai väkevämpää isokraattista eluentipitoisuutta kestäisi kyseisten anionien eluoituminen huomattavasti kauemmin. Ajoaikaa täytyisi täten pidentää tai kyseiset anionit näkyisivät piikkeinä seuraavan näytteen kromatogrammissa, mahdollisesti tutkittavien analyyttien päällä. Tyypillisen rikkihappoisen näytteen kromatogrammi on esitetty kuvassa 7, jossa on havaittavissa sekä gradientti että 11,5 minuutin kohdalla eluoituva hyvin suuri sulfaattipiikki ja 12,5 minuutin kohdalla eluoituva volframaattipiikki.



Kuva 7. Rikkihappoisen näytteen kromatogrammi.

Näillä parametreilla fluoridin eluoitumisaika on noin 3 min ja kloridin 6,5 min, eikä kummankaan analyytin kohdalla havaittu muita samaan aikaan eluoituvia epäpuhtauksia. Lisäksi fluoridipiikki erottui selvästi noin 2,5 minuutin kohdalla eluoituvasta pienestä negatiivisesta vesipiikistä. Johtokyky tasaantuu 7 minuuttia ennen seuraavan näytteen injektointia, joka todettiin riittäväksi. Vaikka optimoimalla IC:n parametreja ajon voisi suorittaa nopeamminkin, ei sen nopeuttamiselle nähty tarvetta toistaiseksi, sillä laitteiston ajallisesti rajoittavana tekijänä on uunin poltto-ohjelman aika. Dynaamisen suppressorin jännitteeksi asetettiin kyseiselle yksilölle tehdassuositteltu 3,8 V, jolloin suppressori säätää

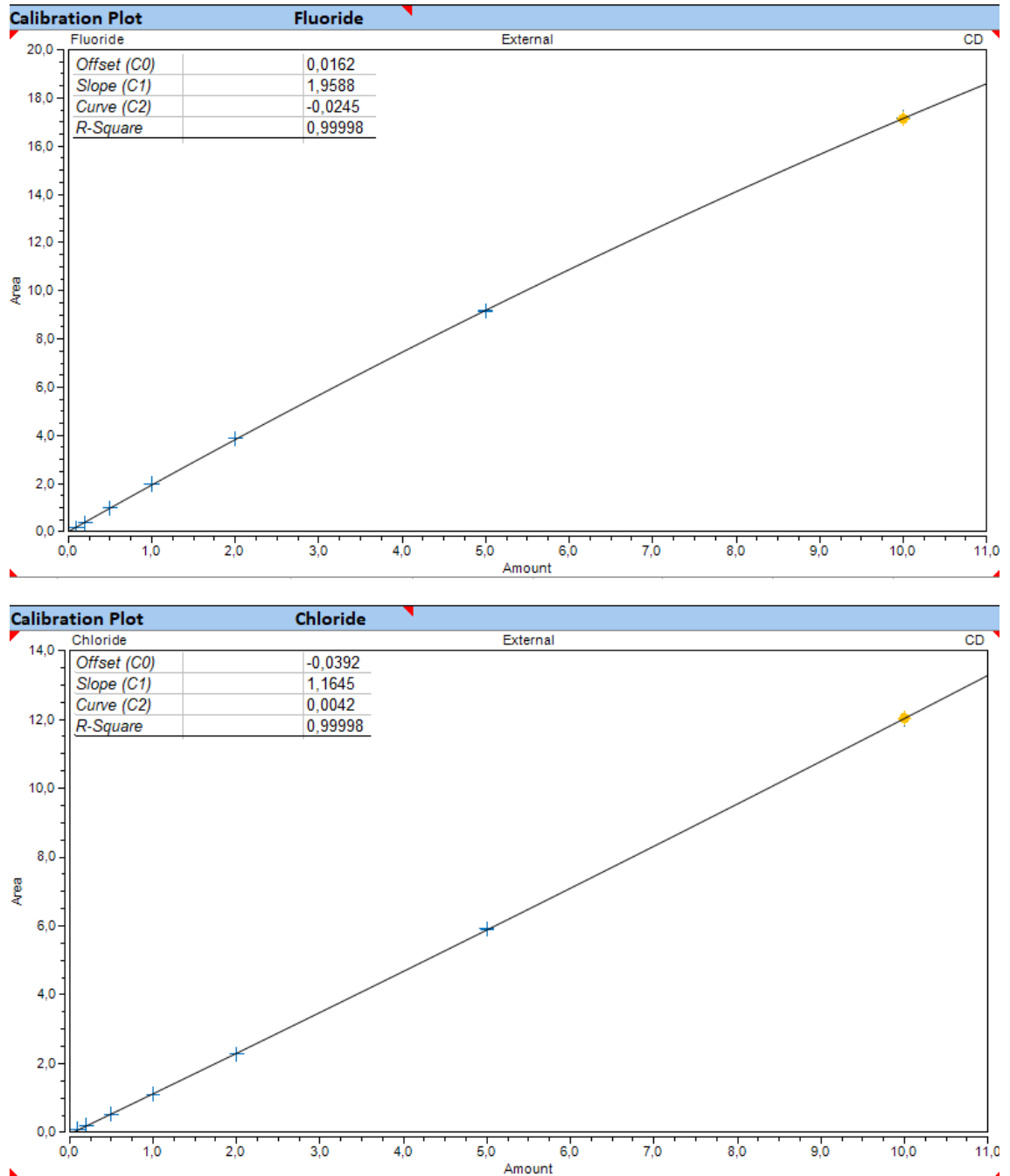
eluentin pitoisuuden mukaan vaadittavaa virtaa automaattisesti. Kolonnin kammion lämpötilaksi asetettiin 30 °C ja johtokykymittarin kennon 35 °C, jotta mittausolosuhteet pysyvät vakiona lämpötilan mahdollisesti noustessa yli tyypillisen huoneen lämpötilan, sillä uuni sijaitsee samassa vetokaapissa IC:n kanssa.

7.2 Kalibrointi

Laitteiston kalibrointi suoritettiin laimentamalla nestemäisistä sertifioiduista standardiliuoksista kalibrintisuoran pisteet. Käytössä olivat natriumfluoridi [Merck 1000 ppm NaF] ja natriumkloridi [Thermo Scientific 1000 ppm NaCl] vesiliuoksessa.

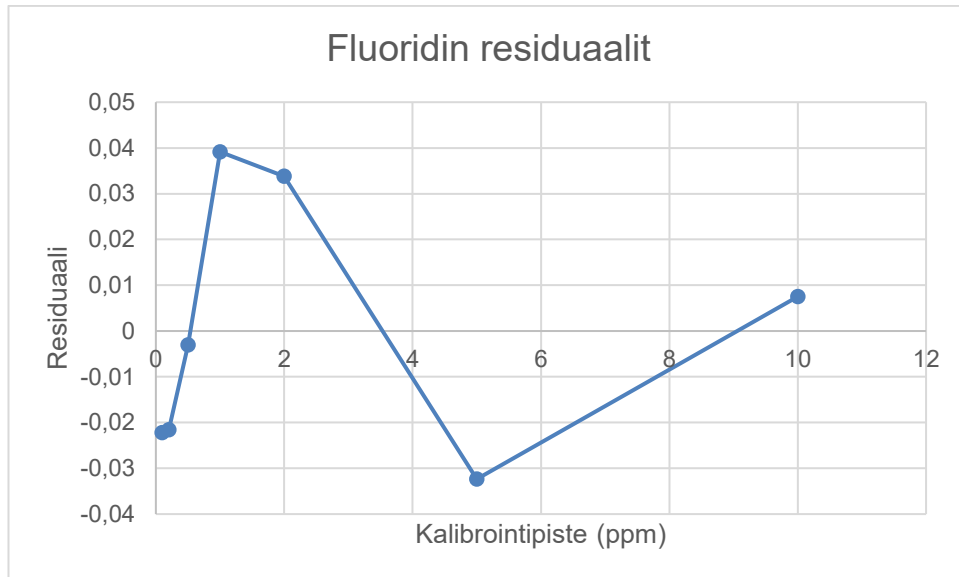
Liuoksista pipetoitiin täyspipetillä 10 ml 100 ml:n mittapulloon ja täytettiin merkkiin. Kyseisestä 100 ppm käyttöliuoksesta valmistettiin Hamilton microlab 600 -sarjan laimennuskoneella kalibrintipisteet 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm.

Kalibrintiliuokset injektoitiin suoraan IC-laitteen luuppiin manuaalisesti, tehden jokaisesta pisteestä kaksi rinnakkaismittausta. Laitteen voi kalibroida joko kyseisellä tavalla ulkoisesti, jolloin uunin saantojen tarkastelu on ylipäättään mahdollista. Toinen tapa olisi polttaa kalibrintiliuokset uunin kautta, mutta tässä työssä saantojen tutkiminen on yksi työn lähtökohdista. Kalibroinnissa havaittiin visuaalisesti kalibrintipisteiden muodostavan lievästi kaartuvan kuvaajan ilman ensimmäisen asteen yhtälön residuaalien tarkastelua. Sovittamalla pisteet toisen asteen yhtälöön saatiin kalibrintikuvaajat, jotka ovat esitetty kuvassa 8. Suppressoidussa ionikromatografiassa heikkoja happoja muodostavat anionit ovat lähtökohtaisesti lähes aina epälineaarisia, sillä protolyysi ei tapahdu täydellisesti. Suuremmilla pitoisuuksilla näytteen dissosioituminen vähenee. Mitattu johtokyky ei täten kasva lineaarisesti näytteen pitoisuuden mukaan. Vahvoja happoja muodostavat anionit voivat kalibrointi- tai pitoisuusalueesta ja suppressorin toiminnasta riippuen antaa paremman sovituksen toisen asteen yhtälöön tapauskohtaisesti. (Brinkmann ym. 2002.)

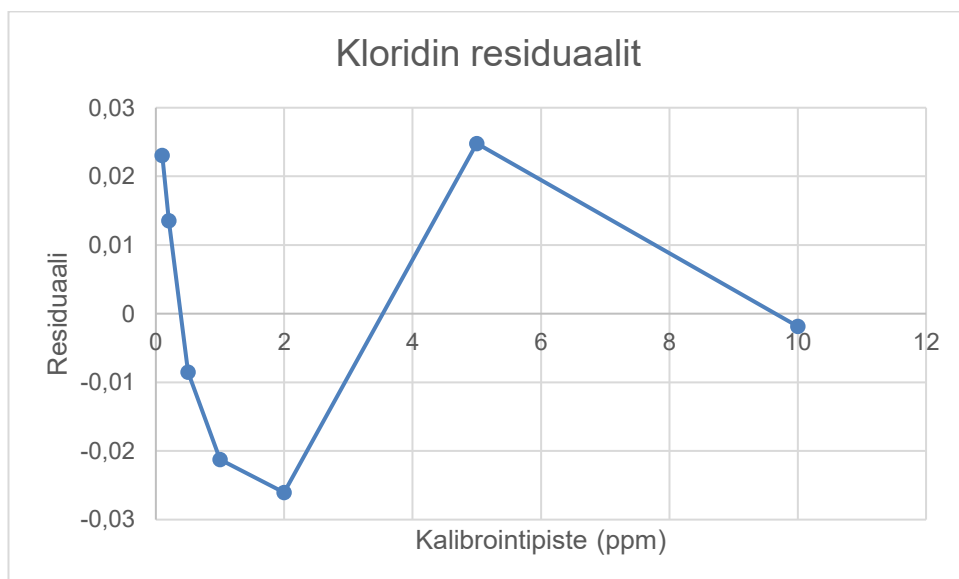


Kuva 8. Fluoridin ja kloridin kalibrointikuvaajat.

Toisen asteen kuvaajien residuaaleja tarkastellessa havaittiin, ettei täysin selkeää käyrää muodostu, vaikkakin pisteet eivät ole ideaalisesti jakautuneet tasaisesti nollan molemmin puolin, kuten kuvioista 1. ja 2. voidaan todeta.



Kuvio 1. Fluoridin residuaalikuvaaja.



Kuvio 2. Kloridin residuaalikuvaaja.

Koska toisen asteen yhtälössä y :n arvo voi vastata kaksi x :n arvoa, on tarkistettava, ettei kuvaajalla ole minimi- tai maksimiarvoa käytettävällä kalibrointialueella. Tämä voidaan todeta tutkimalla yhtälön derivaatan nollakohtia (Mäkinen ym. 1996). Fluoridin maksimi löydettiin kohdasta $x = 39,98$ ja kloridin minimi kohdasta $x = -138,63$, jotka on esitetty liitteessä 1. Kalibrointi oli tältä osin käyttökelpoinen.

7.3 Suoritetut mittaukset

IC:n toimintakyky ja kalibroinnin oikeellisuus varmistettiin injektoimalla suoraan näyte-luuppiin QC-liuoksesta valmistetut tarkastuspisteet. Liuos valmistettiin punnitsemalla tarkasti 2210,0 mg NaF ja 1648,0 mg NaCl analyysilaatuisista suoloista, jotka liuotettiin 1000 ml:aan milli-Q-vettä, jolloin saatiin 1000 ppm kantaliuos. Liuoksesta valmistettiin pipetoimalla 10 ml täyspipetillä 100 ml mittapulloon 100 ppm käyttöliuos, josta laimennettiin edelleen manuaalisesti pipetoiden tarkastuspisteet 0,1 ppm, 0,3 ppm, 1,5 ppm, 4 ppm ja 8 ppm.

Ennen uunin toiminnan testausta piti määrittää absorbtioputken tarkka tilavuus. Koska pyrohydrolyysissä laitteisto pumppaa vettä putkiuuniin ja lopuksi letkuston loppupää tulee huuhtoa edelleen absorbtioputkeen, tulee absorbtioputki täyttää vedellä tunnettuun tilavuuteen ennen injektointia. Tunnetun tilavuuden määrittäminen tapahtui käyttämällä noin 1 ppm vahvuista PO_4 -liuosta, ensin injektoimalla suoraan IC:n luuppiin ja uudelleen absorbtioputken kautta. Absorbtioputkeen pumpattiin tunnettu tilavuus liuosta, jonka laitteisto automaattisesti laimensi milli-Q-vedellä optiseen sensoriin. Mitattujen piikkien pinta-alan suhteesta saatiin tarkka laimennoskerroin absorbtiooliuokselle. Lopullinen liuoksen tilavuus kokeiden aikana oli 10,05 ml. Lopputilavuus riippuu putken sijainnista optisen sensorin edessä, eli niin kauan, kun absorbtioputkea ei tarvitse poistaa puhdistusta varten, lopputilavuus pysyy uunilla tehtävillä mittauksilla vakiona.

Uunin toimivuutta arvioitiin aluksi polttamalla samaa vesipohjaista standardiliuosta, jolla kalibroinnin oikeellisuus tarkistettiin. Jotta tarkastuspisteet olisivat kalibrointisuoran pitoisuusalueella absorbtioputkessa tapahtuvan laimennoksen vuoksi, päätettiin uuniin menevän pipetoinnin suuruudeksi 100 μ l. Tällöin kyseinen 100 μ l:n näytemäärä päätyy uunin kautta absorbtiooliukseen, jolloin absorbtiooliuksen näytemäärä on 100 μ l / 10,05 ml tilavuudessa. Teoriassa siis liuosnäytteille voi laskea laimennoskerroimen, joka tapahtuu pyrohydrolyysissä. Edellä mainituilla tilavuuksilla laimennoskerroin olisi 10050μ l / 100 μ l = 100,5. Tällä periaatteella 1000 ppm kantaliuoksesta valmistettiin tarkastuspisteet 10 ppm, 30 ppm, 150 ppm, 400 ppm ja 800 ppm, jolloin lopullinen pitoisuus injektiossa asettuu kalibrointisuoralle, ja vasteiden tulisi olla lähes identtiset suoraan luuppiin injektoiden 0,1-8 ppm liuosten kanssa.

Määritys- ja havainnointirajan tutkimista varten ajettiin 10 toistoa nollanäytteistä, tässä tapauksessa kertaalleen käytettyjä, puhdistettuja laivoja, joihin oli lisätty normaaliin näytteeseen verrattavaa määrää kiihdytinmateriaalia, eli noin 500 mg WO_3 . Samassa koesarjassa ajettiin ensin aiemmin mainitun sertifioidun referenssimateriaalin testit, josta saatiin kätevästi käytettyjä laivoja määritysrajojen tutkimista varten.

Toiminnan testauksen ja määritysrajatestin jälkeen suoritettiin standardinlisäyskoe. Sarjassa mitattiin aluksi kahden näytteen kloridi- ja fluoridipitoisuuden pohjatasot. Kyseiset näytepohjat olivat oksidinen ja sulfidinen matriisi vastaavasti pyro- ja hydrometallurgisista kokeista. Tämän jälkeen näytteitä punnittiin n. 20-30 mg laivoihin taustaksi, joiden päälle pipetoitiin 100 μ l standardiliuosta samoin pitoisuuksin kuin edellä uunin vesiliuos-testissä. Tarkemmat näytepunnitukset ja analyyttien lisäykset ovat tarkemmin eroteltuna liitteessä 2. Näytteet kuivattiin, kiihdyttimiksi lisättiin n. 500 mg volframitrioksidia ja mitaukset suoritettiin.

8 TULOKSET JA POHDINTA

8.1 Kalibroinnin ja IC:n toimintakyvyn tarkastus

Ionikromatografian toiminnan testauksessa ohitettiin uuniosa kokonaan ja suorainjektoitiin seuraavat pitoisuudet itse valmistettua QC-liuosta IC:n luuppiin taulukon 1. mukaisesti.

Taulukko 1. Kalibrointien tarkastukset.

Fluoridin kalibroinnin tarkastus liuksilla suora injektointi					
Mittaus (ppm)	0,1	0,3	1,5	4	8
1.	0,097	0,296	1,491	3,974	7,939
2.	0,095	0,299	1,492	4,017	7,921
3.	0,098	0,300	1,511	4,021	7,944
Keskiarvo	0,097	0,298	1,498	4,004	7,935
Keskihajonta	0,0012	0,0022	0,0109	0,0260	0,0122
Variaatiokerroin	1,27 %	0,73 %	0,73 %	0,65 %	0,15 %
Saanto	96,6 %	99,4 %	99,9 %	100,1 %	99,2 %

Kloridin kalibroinnin tarkastus liuksilla suora injektointi					
Mittaus (ppm)	0,1	0,3	1,5	4	8
1.	0,106	0,292	1,487	4,015	8,040
2.	0,107	0,293	1,487	4,037	8,045
3.	0,107	0,293	1,505	4,046	8,031
Keskiarvo	0,107	0,293	1,493	4,033	8,039
Keskihajonta	0,0010	0,0008	0,0103	0,0160	0,0071
Variaatiokerroin	0,92 %	0,29 %	0,69 %	0,40 %	0,09 %
Saanto	106,8 %	97,6 %	99,6 %	100,8 %	100,5 %

Kuten taulukosta voi todeta, on ionikromatografian toimintakyky hyvällä tasolla ja kalibrointi oli onnistunut. Suurinta poikkeamaa odotettuihin tuloksiin oli kalibroinnin alimman pisteen, 0,1 ppm, kohdalla, joka mahdollisesti johtui liian suuresta kalibrointialueesta. 10 ppm pisteen poistaminen pienensi virhettä alimman pisteen kohdalla. Kuitenkin käyttötarkoitukseen esimerkiksi kloridin 7 % tällä pitoisuusalueella olisi siedettävissä, sillä lasketuna alkuperäisiin pitoisuuksiin kiintoaineissa virhe olisi absoluuttisina arvoina tulok-

sen nousu esimerkiksi 50 ppm:stä 53 ppm:n. Käyttötarkoitukseen riittävä tulos olisi kyseisessä tapauksessa 0,005 m-%. Tulevaisuudessa voitaisiin pohtia kahden erillisen kalibrointialueen käyttämistä, tekemällä tarpeeksi laaja kalibrointi ja valikoida käytettävät kalibrointipisteet tutkittavien näytteiden mukaisesti.

8.2 Uunin testaus vesiliuksilla

Uunin ja näytteensyötön testaamiseksi mitattiin vesipohjainen standardiliuossarja kuten edellä, mutta käyttämällä koko näytteenkäsittelylaitteistoa. Testauksen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Uunin testaus vesiliuksilla.

Fluoridin tarkastus liuksilla uunin kautta					
V= 100 µl					
Mittaus (ppm)	10	30	150	400	800
1.	10,04	29,99	148,5	390,0	764,6
2.	10,21	29,64	153,1	390,3	774,5
3.	9,88	29,80	150,8	393,4	783,3
Keskiarvo	10,04	29,81	150,8	391,3	774,1
Keskihajonta	0,165	0,176	2,313	1,859	9,334
Variaatiokerroin	1,64 %	0,59 %	1,53 %	0,48 %	1,21 %
Saanto	100,4 %	99,6 %	100,5 %	97,8 %	96,8 %

Kloridin tarkastus liuksilla uunin kautta					
V= 100 µl					
Mittaus (ppm)	10	30	150	400	800
1.	10,56	29,87	147,9	382,7	755,9
2.	10,66	29,39	151,3	381,3	767,1
3.	10,47	29,46	149,3	382,8	773,3
Keskiarvo	10,56	29,57	149,5	382,3	765,4
Keskihajonta	0,092	0,257	1,722	0,843	8,811
Variaatiokerroin	0,87 %	0,87 %	1,15 %	0,22 %	1,15 %
Saanto	105,6 %	98,6 %	99,7 %	95,6 %	95,7 %

Saannoista voidaan päätellä uunin olevan toimintakuntoinen. Kuitenkin verrattaessa suorainjektioihin, havaittiin kummankin analyytin kohdalla pientä saannon laskua pitoisuuden kasvaessa. Kertaalleen mitattuja laivoja testattiin mittaamalla ne uudelleen, jotta

voitiin todeta kaiken näytteen reagoineen uunissa. Mittauksista ei havaittu nollanäytteen poikkeavaa tulosta. Syiksi epäiltiin osan analyyteistä jääneen esimerkiksi laitteiston letkustoihin tai mahdollista liuosten valmistuksessa syntyvää virhettä.

8.3 Havainnointi- ja määrittämissrajien tutkiminen

Havainnointi- ja määrittämissrajoja varten tutkittiin nollanäytteen keskihajontoja. Jatkossa tarkoituksena on uudelleen käyttää analyysilaitteita, joten rajoja tutkittaessa käytettiin kertaalleen käytettyjä, puhdistettuja näytelaivoja. Tutkimusta varten mitattiin 10 näytelaivaa, joihin punnittiin noin 500 mg WO₃. Koska näytteen määrittämissraja riippuu näytepunnituksesta, verrattiin nollanäytteistä saatavia vasteita alimman kalibrointipisteen (0,1 ppm) vasteeseen. Fluoridin vaste tulkittiin rajoja tutkittaessa piikin korkeudesta pinta-alan sijaan, sillä nollapitoisuuksissa fluoridipiikin lopussa oli havaittavissa todennäköisesti jonkin orgaanisen yhdisteen aiheuttama pieni vaste, joka olisi huomattavasti vaikeuttanut fluoridin pinta-alan integrointia. Taustan kohina mittauksissa oli <1 nS, joten nollanäytteiden signaalit olivat selvästi havaittavissa. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Havainnointi- ja määrittämissrajien mittaustulokset.

	Vaste	Vaste
500 mg WO ₃	F (μS)	Cl (μS/min)
1.	0,025	0,0021
2.	0,014	0,0018
3.	0,014	0,0019
4.	0,013	0,0025
5.	0,010	0,0013
6.	0,022	0,0018
7.	0,013	0,0016
8.	0,026	0,0015
9.	0,020	0,0027
10.	0,018	0,0018
Keskiarvo	0,018	0,0019
Keskipoikkeama	0,0055	0,00043
Toteamisraja	0,034	0,0032
Määrittämissraja	0,073	0,0062

0,1 ppm standardin vasteet	
F (μS)	Cl (μS/min)
0,758	0,0351

Taulukon perusteella fluoridin teoreettinen määrittäysraja olisi 9,6 ja kloridin 5,6 kertaa alle pienimmän, 0,1 ppm kalibrointipisteen. Määrittäysrajojen suhde selittyy hyvin piikkien pinta-alojen suhteella. Samaa pitoisuutta mitattaessa fluoridin piikin pinta-ala on noin kaksinkertainen kloridiin verrattuna. Käytännössä kuitenkin määrittäysrajana voidaan käyttää kummallekin analyysille alinta kalibrointipistettä, joka riittää laitteen suunniteltuun käyttötarkoitukseen.

Kun laimennoskerroin otetaan huomioon, päästään esimerkiksi 60 mg punnituksella, 10,05 ml lopullisella absorbtoliuoksen tilavuudella ja alimman kalibrointipisteen mukaan alle 20 ppm määrittäysrajaan:

$$0,1 \frac{mg}{l} * \frac{0,01005 l}{60 mg} * 100 \% = 0,001675 \% = 16,8 ppm$$

Kyseinen määrittäysraja on riittävä menetelmän käyttötarkoitukseen. Vertailuna aiemmassa menetelmässä esimerkiksi kloridin määrittäysrajana titrauksella oli pääsääntöisesti 200 ppm tyyppillisellä, noin 600 mg:n näytemäärällä. Teoreettisina määrittäysrajoina uuden menetelmän 60 mg:n näytemäärällä fluoridilla voitaisiin tulosten perusteella päästä 2 ppm ja kloridilla 4 ppm määrittäysrajaan, mikäli tarvetta hyvin pienten pitoisuuksien määrittämiseksi ilmenee ja kalibrointi vielä pienemmälle pitoisuusalueelle onnistuu. Ylärajaa laitteistolla ei periaatteessa ole, sillä vaikka laskennallisesti esimerkiksi pieni 10 mg:n punnitus rajoittuisi noin 1,0 % pitoisuuteen, voi absorbtoliuoksen ottaa ulos laitteistosta polton jälkeen, manuaalisesti laimentaa halutulle pitoisuusalueelle ja injektoida takaisin ionikromatografille.

8.4 Alustava kiintoainetestaus

Laboratoriossa oli valmiina yksittäinen CRM, Euronorm 880-1, jonka osalta kummatkin kloridi- sekä fluoridipitoisuudet olivat sertifioituja. Materiaali toimi lähinnä alustavana testinäytteenä, jolla pystyttiin tutkimaan laitteiston käyttäytymistä kiinteille näytteille. Matriisi (blast furnace dust) tosin sisälsi hiiltä noin 30 %, joka poikkeaa huomattavasti yleisimmistä näytetyypeistä.

Näytteen sertifioitu fluoridipitoisuus oli 0,034 % ±0,005 % ja kloridipitoisuus 0,086 % ±0,004 %. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Sertifioidun referenssimateriaalin mittaustulokset.

Euronorm 880-1			
Pvm.	F (ppm)	Cl (ppm)	m (mg)
22.5.	333	942	15,7
	334	941	26,1
24.5.	326	925	17,1
	336	943	15,6
29.5.	332	940	11,4
	335	943	10,2
	323	940	20,6
	323	923	21,4
	320	913	42,1
	335	937	36,2
	333	947	62,2
Keskiarvo	330	936	
Keskihajonta	5,81	10,64	
Variaatiokerroin	1,76 %	1,14 %	
Saanto	97,06 %	108,8 %	

Laitteen todettiin alustavasti toimivan myös kyseiselle näytetyypille hyvin, koko pitoisuus saatiin yhdellä polttokerralla, eikä kertaalleen poltetun laivan uudelleenpoltosta havaittu enää nollanäytteestä eroavaa pitoisuutta. Fluoridin saantoprosentiksi saatiin 97,1 % ja kloridin 109 %. Hajonta oli huomattavan pientä suhteellisen pienilläkin näytepunnituksilla. Referenssimateriaalit ovat kuitenkin yleisesti hyvin homogenisoitua materiaalia, joka osaltaan selittää pientä hajontaa. Toistettavuuden voitiin todeta olevan erittäin hyvä, ja hyvin pienen otannan uusittavuus näytti myös lupaavalta jatkokeitea ajatellen.

Kloridin pitoisuudessa oli havaittavissa kuitenkin pientä systemaattista virhettä. Laitteen kalibrointi oli sama kuin vesistandardien suoritettussa testissä, jossa saantoprosentit pienintä pitoisuutta lukuun ottamatta olivat 95–100 %:n välillä. Kyseinen näyte testattiin myös vanhalla menetelmällä, josta ei ollut apua selventämään saantokysymystä, sillä tulokset jäivät huomattavasti vajaaksi, saantoprosentin ollessa menetelmällä 35–75 %. Valitettavasti materiaalin sertifikaatissa ei ollut saatavilla yksityiskohtaista mittausdataa tai muuta informaatiota kloridimittauksista.

Näytteen mittaamisesta saatiin kuitenkin käytännön informaatiota kiinteiden näytteiden käyttäytymisestä uunissa. Yksi käytännön kysymys oli esimerkiksi laivojen uudelleenkäyttö. Taloudellinen näkökulma oli merkittävä, sillä yksittäinen laivan hinta on noin 7 €.

Laivat oli mahdollista puhdistaa mekaanisesti käytön jälkeen esimerkiksi ruuvitalttaa apuna käyttäen. Puhdistamisen ja erillisessä muhveliuunissa hehkutuksen jälkeen käytetyistä laivoista ei havaittu uudesta laivasta poikkeavaa pitoisuustasoa. Lisäksi todettiin näkyvää, kellertävää likaa putkiuunin ulostuloon jo muutaman polttokerran jälkeen. Tukkiutumisten estämiseksi on putkiuunin osia puhdistettava tietyin väliajoin, joka todennäköisesti tarkentuu laitteen käyttökokemuksen myötä.

8.5 Lisäyskokeet

Laitteiston alustavaa toimintakykyä ja soveltuvuutta prosessinäytteille arvioitiin tekemällä lisäyskokeita kahdelle näytematriisille. Lisäyksinä käytettiin samoja liuoksia kuin uunin testauksessa, jotta tulosten vertaileminen olisi helpompaa ja välttyttäisiin yhdeltä mahdolliselta virhelähteeltä uusien liuosten tekemisessä. Saantoihin laskettiin mukaan myös pohjataso, sillä matriisien pitoisuudet mitattujen analyttien osalta olivat pieniä. Pienimmillä lisäyksillä pohjatason mittauksien virhe vaikuttaa huomattavasti pelkän lisäyksen saantoprosenttiin, kun taas suuremmilla lisäyksillä pohjataso on lähes merkityksetön. Tarkoituksena oli tutkia pääasiassa muiden poltossa vapautuvien yhdisteiden, kuten rikin oksidien, mahdollisia haittavaikutuksia. Lisäksi prosessinäytteen täydellisestä homogeenisuudesta ei ole varmuutta. Pohjatasojen pitoisuudet on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Lisäyskokeiden pohjatasot.

OKSIDINEN MATRIISI			SULFIDINEN MATRIISI		
Mittaus	F [ppm]	Cl [ppm]	Mittaus	F [ppm]	Cl [ppm]
1.	131,4	43,7	1.	19,4	69,4
2.	131,5	40,9	2.	17,0	71,5
3.	133,3	42,9	3.	17,1	75,6
Keskiarvo	132,1	42,5	Keskiarvo	17,8	72,2

Lisäyskokeiden tuloksina tutkittiin saantoprosenttien suhteita, sillä absoluuttinen mittaustulos vaihteli hieman laivaan punnitun näytemäärän mukaan, sillä taustana käytettiin 20-30 mg näytemääriä. Lisäyskokeiden mittaustulokset on esitetty taulukossa 6. ja laskennat liitteessä 2.

Taulukko 6. Lisäyskokeiden mittaustulokset.

Sulfidinen fluoridi, n= 3, V= 100 µl					
Lisäys (ppm)	10	30	150	400	800
Keskihajonta (%-yks.)	7,4	1,5	1,4	2,2	1,1
Variaatiokerroin	7,43 %	1,59 %	1,47 %	2,24 %	1,14 %
Saanto	100,1 %	94,5 %	92,6 %	97,9 %	95,5 %

Sulfidinen kloridi, n= 3, V= 100 µl					
Lisäys (ppm)	10	30	150	400	800
Keskihajonta (%-yks.)	2,1	0,66	0,61	1,8	1,2
Variaatiokerroin	2,41 %	0,69 %	0,64 %	1,80 %	1,19 %
Saanto	87,1 %	95,6 %	95,4 %	98,7 %	98,3 %

Oksidinen fluoridi, n= 3, V= 100 µl					
Lisäys (ppm)	10	30	150	400	800
Keskihajonta (%-yks.)	5,5	2,4	1,5	1,4	0,50
Variaatiokerroin	5,72 %	2,33 %	1,53 %	1,45 %	0,51 %
Saanto	96,1 %	100,5 %	98,4 %	98,1 %	98,1 %

Oksidinen kloridi, n= 3, V= 100 µl					
Lisäys (ppm)	10	30	150	400	800
Keskihajonta (%-yks.)	4,9	2,1	1,3	1,2	0,33
Variaatiokerroin	4,91 %	2,02 %	1,22 %	1,17 %	0,33 %
Saanto	99,1 %	103,0 %	102,4 %	99,7 %	100,0 %

Tiivistettynä yhteenvedona voidaan laitteen suorituskykyä pitää hyvänä kummallekin matriisille. Odotetusti pienimmällä lisäyspitoisuudella tulosten toistettavuus erosi selvästi suurempien lisäysmäärien tuloksista. Tätä voitiin ennakoida sekä kalibroinnin tuloksista että matriisin mahdollisesta epätasaisuudesta. Toisaalta tulosten tarkkuus oli hyvin lähellä teoreettisesti laskettua arvoa, pois lukien sulfidisen kloridin 87 %:n saanto, jonka mittaukset mahdollisesti voisi toistaa ja poissulkea mahdolliset inhimilliset virheet.

Suuremmista lisäyksistä voidaan todeta oksidisen materiaalin saantojen olevan lähempänä 100 %:a kuin sulfidisten. Yksi lisäyskokeen lähtökohdista oli tutkia rikin mahdollista vaikutusta laitteistoon, ja tulosten perusteella voidaan todeta sulfidisen näytteen mahdollinen yhteys hieman pienempiin tuloksiin, vaikka kolonnin ilmoitettu kokonaiskapasiteetti riittääkin koko näytemäärään muodostunut sulfaatti mukaan lukien.

Analyttikohtaisesti tutkittiin selektiivisyyttä vertaamalla lisäskokeiden tuloksista saatuja regressiosuoria aikaisemmin suoritettun liuosstandardikokeen regressiosuoraan. Regressiosuorien graafiset kuvaajat on esitetty liitteessä 3. Yhteenvedona taulukon 7. mukaisesti voidaan todeta, että menetelmä on selektiivinen kummankin analyytin kohdalla, sillä poikkeamat matriisivapaan suoran kulmakertoimeen ovat alle 5 %, joka päätettiin riittäväksi tulokseksi ennen mittausarjan toteuttamista.

Taulukko 7. Selektiivisyyden arviointi.

	Sulfidinen		Oksidinen	
	F	Cl	F	Cl
Poikkeama	-0,78 %	3,56 %	1,40 %	4,60 %

Kulmakertoimien perusteella kloridin mittauksessa voi kuitenkin olla jokin tekijä, joka nostaa analyytin signaalia kummankin matriisin kohdalla. Tätä osaltaan voisi tukea myös Euronorm 880-1 -näytteen mittausdata, joka antoi kloridin osalta sertifioitua arvoa suuremman tuloksen. Toinen mahdollinen tekijä on myös vesistandardien mittaus, sillä suurempien pitoisuuksien saannot jäivät hieman vajaaksi tuntemattomaksi jääneestä syystä, mikä pienentää vertailtavan regressiosuoran kulmakerrointa.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön CIC-laitteisto. Työtä aloittaessa pohdittiin, mitä opinnäytetyön laajuuteen kannattaa sisällyttää, sillä tiedossa oli, että laitteiston menetelmän jatkokehitys ja validointityö tulee jatkumaan vaihtelevien näytetyyppien vuoksi tulevaisuudessa. Työhön sisällytetyt mittaukset saatiin suoritettua, ja tärkeimpänä tuloksena työssä saatiin selville, että aikaisempi menetelmä tullaan korvaamaan paremman suorituskyvyn menetelmällä. Pääsääntöisesti tulokset täyttivät myös alustavasti päätetyt suorituskyvyvaatimukset kyseiselle analytiikalle.

Opinnäytetyön käytännön osuuden ja julkaisun välissä kului aikaa sen verran, että laitteiston jatkokokeiluita saatiin suoritettua ja laite otettua käyttöön päivittäiseen analytiikkaan. Yksi havaittu kehityskohde oli kalibrointi, joka jaettiin kahteen erilliseen kalibrointialueeseen pienille ja isommille pitoisuuksille. Tämän lisäksi laitteiston näyteluuppi voitiin pienentää 10 µl:n tilavuuteen, joka periaatteessa voi pidentää osien elinikää ja yhdessä kalibrointialueiden muutosten kanssa mahdollisti suurempien pitoisuuksien mittaamisen ilman manuaalista laimennustyötä polton jälkeen. Kiintoaineden osalta uunin parametrejä kloridille ja fluoridille ei tarvinnut lisäkokeiden perusteellakaan säätää, sillä polttoaika oli riittävä jokaisen toistaiseksi testatun materiaalin kohdalla. Tulevaisuuden kehityskohteiksi jäivät vielä alati muuttuvien näytematriisien jatkuva testaaminen ja laitteiston mahdollinen käytön laajentaminen bromidi- ja jodidihdisteiden mittaamiseen.

Käytännön näkökulmasta laitteen hankinta nopeutti huomattavasti Cl^- ja F^- -analyysien läpimenoaikaa laboratorioissa. Yksittäisen näytteen mittaaminen on huomattavasti nopeampaa ja täten halvempaa kuin aikaisemmin. Mahdollisesti osittain tästä johtuen kiinnostus kyseisten analyyttien määrittämiseen projekteissa on selvästi kasvanut, joka voitaneen nähdä positiivisena asiana, eikä laitetta hankittu turhaan. Taloudellisesti laitteiden hankinta on aina iso investointi, eivätkä kuluvien osien sekä huoltojen kustannukset ole vielä täysin varmoja. Tässä vaiheessa on vielä lähes mahdotonta sanoa, miten hankinta vaikuttaa taloudellisesti pitkällä aikavälillä. Talousnäkökulman lisäksi laiteinvestointi on tietysti myös investointi henkilöstön ja asiakkaiden tyytyväisyyteen.

LÄHDELUETTELO

Brinkmann, T. ym. 2002. Non-linear calibration functions in ion chromatography with suppressed conductivity detection using hydroxide eluents. *Journal of Chromatography A*, 957(2), 99–109.

Daniel, P. L. & Rapp, R. A. 1976. *Halogen Corrosion of Metals. Advances in Corrosion Science and Technology*. Fontana: Springer.

Downs, A. J. & Adams, C. J. 1973. *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*. Pergamon Press.

Dressler, V. L. ym. 2002. Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolytic decomposition. *Analytica Chimica Acta*, Issue 466, 117–123.

Ehder (toim.), T. 2005. *Kemian metrologian opas*. Helsinki: MIKES.

Evans, K. L. ym. 1981. Pyrohydrolytic-Ion Chromatographic Determination of fluorine, chlorine and sulphur in geological samples. *Anal. Chem.*, Issue 53, 925–928.

Hägg (toim.), M. 2016. *Validoinnin suunnittelun opas*. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.

Magnusson, B. & Örnemark, U. 2014. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. 2nd ed.

Metso Outotec 2021a. *Liiketoiminta - Metso Outotec*. [Online]
Saatavilla: <https://www.mogroup.com/fi/yrittys/tietoa-meista/liiketoiminta/>
[Haettu 25. huhtikuuta 2021].

Metso Outotec 2021b. *Research and Test Services*. [Online]
Saatavilla: <https://www.mogroup.com/portfolio/research-and-test-services/>
[Haettu 25. huhtikuuta 2021].

Metso Outotec 2021c. Metso Outotec Financial Review 2020. [Online]

Saatavilla:

https://www.mogroup.com/globalassets/investors/reports/2021/metsoutotec_financial_review_2020.pdf

[Haettu 25. huhtikuuta 2021].

Mishra, V. & Jeyakumar, S. 2018. Pyrohydrolysis, a clean separation method for separating non-metals directly from solid matrix. *Open Access J Sci.*, 2(6), 389-392.

Mäkinen, I. ym. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.

Nardozzi, M. J. & Lewis, L. L. 1961. Pyrolytic Separation and Determination of Fluoride in Raw Materials. *Anal. Chem.*, 33(9), 1261–1264.

Noguchi, Y. ym. 2009. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. *Analytica Chimica Acta*, Volume 640, 106–109.

O'Donnell, T. A. 1973. *The Chemistry of Fluorine*. Pergamon Press.

Outotec, Pyrohydrolyyttinen poltto F:n ja Cl:n määrittämiseksi kiintoaineista. Menetelmäohje.

Paajanen, S. 2013. *AEL/Ionikromatografia*, Koulutusmateriaali. Metrohm Nordic Oy.

Peng, B. X. & Wu, D. S. 2013. Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(10), 1499–1504.

Shimizu, K. ym. 2015. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrolysis. *Geochemical Journal*, Volume 49, 113–124.

Smith, F. C. J. & Chang, R. C. 1983. *The Practice of Ion Chromatography*. Wiley-interscience.

Taflik, T. ym. 2012. Determination of Bromine, Fluorine and Iodine in Mineral Supplements using Pyrohydrolysis for Sample Preparation. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23(3), 488–495.

Thermo Fisher Scientific, Combustion IC system. [Online]

Saatavilla: <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/chromatography/ion-chromatography-ic/ion-chromatography-systems/combustion-ic-system.html>

[Haettu 19. toukokuuta 2019].

Thermo Scientific 2012. Documents & Support. [Online]

Saatavilla: <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https%3A%2F%2Fassets.thermofisher.com%2FTFS-Assets%2FCMD%2Fmanuals%2FMan-079684-Continuously-Regenerated-Trap-CR-TC-Man079684-EN.pdf>

[Haettu 13. toukokuuta 2019].

Thermo Scientific 2016a. Fluoride Ion Selective Electrode User Guide. Manuaali.

Thermo Scientific 2016b. Dionex Integrion HPIC System – Operator's Manual. Manuaali.

Thermo Scientific 2018. Product manual for Dionex IonPac AS18-Fast-4 μ m Column. Manuaali.

Verma, M. 2013. Assets, Thermo Fisher Scientific. [Online]

Saatavilla: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Reference-Materials/wp-70607-eluent-generation-wp70607-en.pdf>

[Haettu 13. toukokuuta 2019].

Warf, W. D. ym. 1954. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides. Anal. Chem., 342-346.

Kalibroinnin residuaalit, minimit ja maksimit

Kalibrointien yhtälöt:

$$y = ax^2 + bx + c$$

Kaava 14. 2. asteen yhtälö.

Fluoridi: $y = -0,0245x^2 + 1,9588x + 0,0162$

Kloridi: $y = 0,0042x^2 + 1,1645x - 0,0392$

Residuaalien laskentakaava:

$$\text{Residuaali } \varepsilon = y (\text{mitattu}) - y (\text{laskennallinen})$$

Kaava 15. Residuaalien laskenta.

Taulukko 8. Fluoridin residuaalien mittaustulokset.

Kalibrointipiste	F mitattu ($\mu\text{S}/\text{min}$)	F yhtälö ($\mu\text{S}/\text{min}$)	residuaali
0,1	0,1897	0,2118	-0,0222
0,2	0,3854	0,4070	-0,0216
0,5	0,9864	0,9895	-0,0031
1	1,9897	1,9505	0,0392
2	3,8696	3,8358	0,0338
5	9,1654	9,1977	-0,0323
10	17,1617	17,1542	0,0075

Taulukko 9. Kloridin residuaalien mittaustulokset.

Kalibrointipiste	Cl mitattu ($\mu\text{S}/\text{min}$)	Cl yhtälö ($\mu\text{S}/\text{min}$)	residuaali
0,1	0,1004	0,0773	0,0231
0,2	0,2074	0,1939	0,0135
0,5	0,5356	0,5441	-0,0085
1	1,1083	1,1295	-0,0213
2	2,2806	2,3066	-0,0261
5	5,9131	5,8883	0,0248
10	12,0240	12,0258	-0,0019

Derivaattojen nollakohdat:

$$y' = 2ax + b = 0$$

Kaava 16. Derivaatan nollakohtien laskentakaava.

Fluoridi: $0,049x + 1,9588 = 0$

$$x = 39,976$$

Kloridi: $0,0084x + 1,1645 = 0$

$$x = -138,63$$

Lisäskokeiden mittausdata

Näytteen analyysin absoluuttisen massan laskenta:

$$m(\text{analyytti, pohjataso})[\mu\text{g}] = \text{pohjataso} [\mu\text{g/g}] * m(\text{näyte})[\text{g}]$$

Kaava 17. Lisäskokeen pohjatason analyyttien massa.

Teoreettinen pitoisuus lisäyksen jälkeen:

$$\text{pitoisuus (teoreettinen)} [\mu\text{g/g}] = \frac{m(\text{pohjataso} + \text{lisäys})[\mu\text{g}]}{m(\text{näyte})[\text{g}]}$$

Kaava 18. Lisäskokeen teoreettinen pitoisuus lisäyksen jälkeen.

Kokonaissaantoprosentti:

$$\text{saanto} [\%] = \frac{\text{pitoisuus (mitattu)} [\mu\text{g/g}]}{\text{pitoisuus (teoreettinen)}[\mu\text{g/g}]} * 100\%$$

Kaava 19. Saantoprosentti.

Yksiköitten selventämiseksi taulukossa ja laskennoissa käytetty $\mu\text{g/g}$ vastaa tekstissä käytettyä yksikköä ppm.

Taulukko 10. Lisäystulokset, sulfidinen fluoridi.

Sulfidinen fluoridi

F pohja- taso [µg/g]	m(näyte) [mg]	m(F, näyte) [µg]	F lisäys [µg]	Teoreettinen m(F) [µg]	Teoreettinen pitoisuus [µg/g]	Mitattu pitoisuus [µg/g]	Mitattu m(F) [µg]	Saanto [%]
17,8	27,7	0,493	1	1,49	53,90	58,55	1,62	108,63
	27,1	0,482	1	1,48	54,70	52,05	1,41	95,16
	29,2	0,520	1	1,52	52,05	50,20	1,47	96,44
	26,6	0,473	3	3,47	130,58	124,75	3,32	95,54
	27,9	0,497	3	3,50	125,33	119,30	3,33	95,19
	28,5	0,507	3	3,51	123,06	114,18	3,25	92,78
	24,6	0,438	15	15,44	627,56	589,54	14,50	93,94
	24,4	0,434	15	15,43	632,55	586,22	14,30	92,68
	26,5	0,472	15	15,47	583,84	532,62	14,11	91,23
	29,2	0,520	40	40,52	1387,66	1323,23	38,64	95,36
	25,3	0,450	40	40,45	1598,83	1588,15	40,18	99,33
	28,1	0,500	40	40,50	1441,29	1426,15	40,07	98,95
	24,6	0,438	80	80,44	3269,83	3149,40	77,48	96,32
	23,6	0,420	80	80,42	3407,63	3269,80	77,17	95,96
	24,8	0,441	80	80,44	3243,61	3058,22	75,84	94,28

Taulukko 11. Lisäystulokset, sulfidinen kloridi.

Sulfidinen kloridi

Cl pohja- taso [µg/g]	m(näyte) [mg]	m(Cl, näyte) [µg]	Cl lisäys [µg]	Teoreettinen m(Cl) [µg]	Teoreettinen pitoisuus [µg/g]	Mitattu pitoisuus [µg/g]	Mitattu m(Cl) [µg]	Saanto [%]
72,2	27,7	2,000	1	3,00	108,3	96,0	2,66	88,64
	27,1	1,957	1	2,96	109,1	92,5	2,51	84,77
	29,2	2,108	1	3,11	106,4	93,8	2,74	88,12
	26,6	1,921	3	4,92	185,0	178,0	4,73	96,22
	27,9	2,014	3	5,01	179,7	170,6	4,76	94,92
	28,5	2,058	3	5,06	177,5	169,5	4,83	95,51
	24,6	1,776	15	16,78	682,0	648,4	15,95	95,07
	24,4	1,762	15	16,76	687,0	660,4	16,11	96,14
	26,5	1,913	15	16,91	638,2	606,8	16,08	95,07
	29,2	2,108	40	42,11	1442,1	1394,4	40,72	96,69
	25,3	1,827	40	41,83	1653,2	1651,4	41,78	99,89
	28,1	2,029	40	42,03	1495,7	1490,2	41,88	99,63
	24,6	1,776	80	81,78	3324,2	3292,9	81,01	99,06
	23,6	1,704	80	81,70	3462,0	3423,5	80,79	98,89
	24,8	1,791	80	81,79	3298,0	3197,3	79,29	96,95

Taulukko 12. Lisäystulokset, oksidinen fluoriidi.

Oksidinen fluoriidi

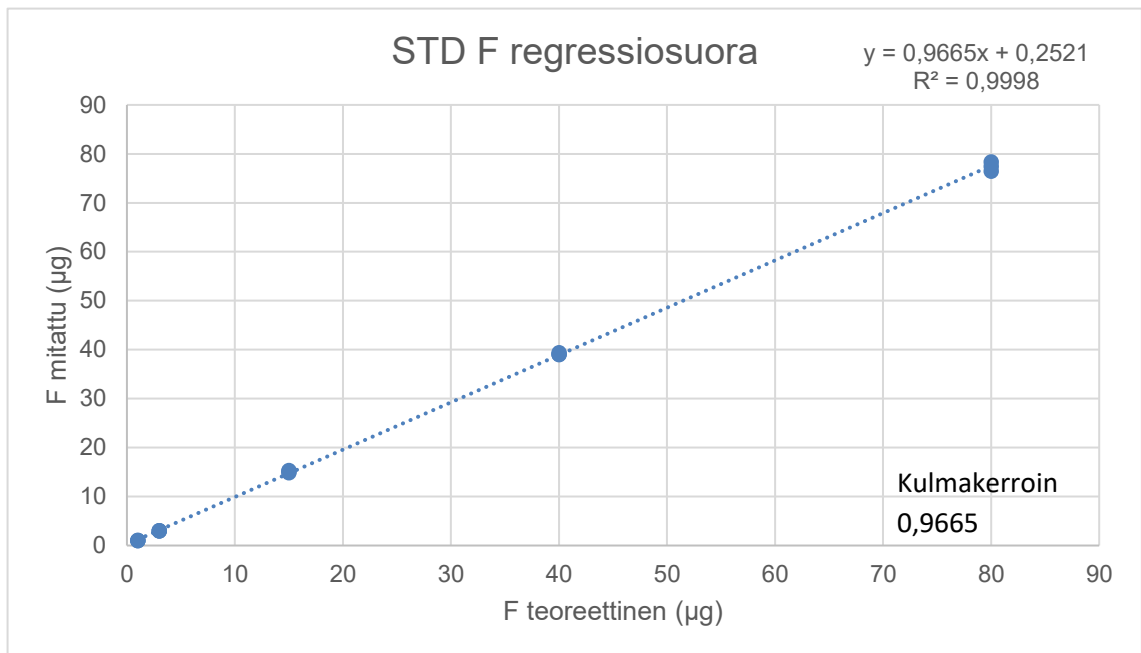
F pohja- taso [µg/g]	m(näyte) [mg]	m(F,näyte) [µg]	F lisäys [µg]	Teoreettinen m(F) [µg]	Teoreettinen pitoisuus [µg/g]	Mitattu pitoisuus [µg/g]	Mitattu m(F) [µg]	Saanto [%]
132,0	27,0	3,564	1	4,56	169,04	151,98	4,10	89,91
	25,3	3,340	1	4,34	171,53	168,46	4,26	98,21
	23,2	3,062	1	4,06	175,10	175,63	4,07	100,30
	23,6	3,115	3	6,12	259,12	265,58	6,27	102,49
	23,7	3,128	3	6,13	258,58	261,56	6,20	101,15
	31,9	4,211	3	7,21	226,04	221,36	7,06	97,93
	22,9	3,023	15	18,02	787,02	778,75	17,83	98,95
	24,7	3,260	15	18,26	739,29	715,10	17,66	96,73
	28,5	3,762	15	18,76	658,32	655,75	18,69	99,61
	24,4	3,221	40	43,22	1771,34	1708,15	41,68	96,43
	26,0	3,432	40	43,43	1670,46	1650,74	42,92	98,82
	24,2	3,194	40	43,19	1784,89	1766,29	42,74	98,96
	23,8	3,142	80	83,14	3493,34	3410,41	81,17	97,63
	25,6	3,379	80	83,38	3257,00	3211,38	82,21	98,60
	27,2	3,590	80	83,59	3073,18	3009,62	81,86	97,93

Taulukko 13. Lisäystulokset, oksidinen kloridi.

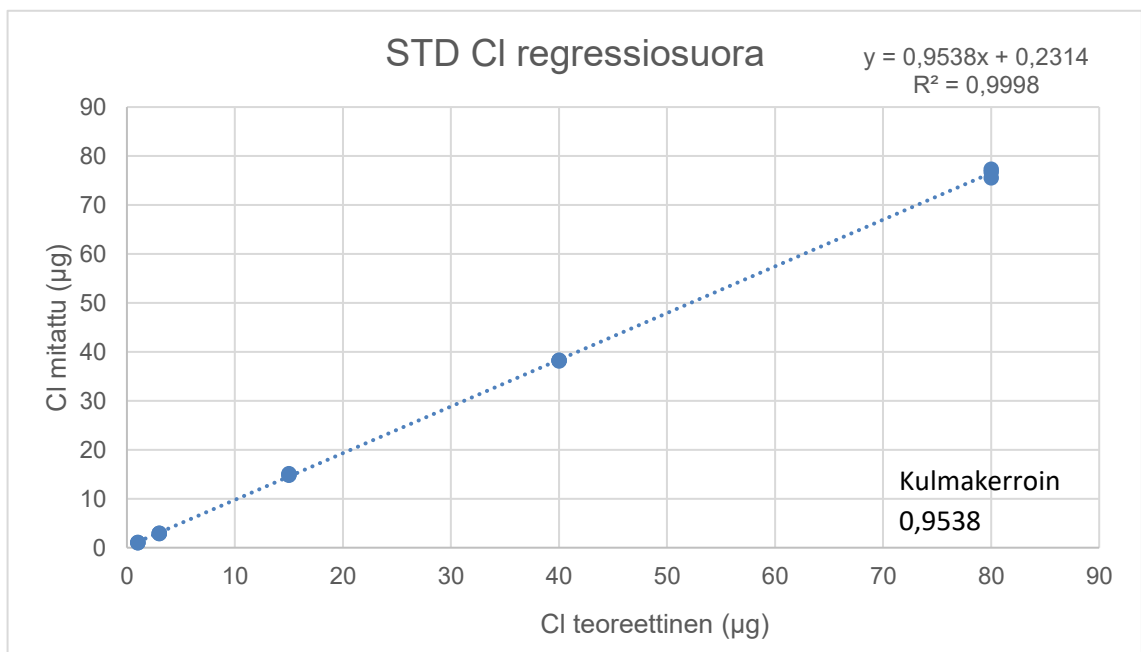
Oksidinen kloridi

Cl pohja- taso [µg/g]	m(näyte) [mg]	m(Cl,näyte) [µg]	Cl lisäys [µg]	Teoreettinen m(Cl) [µg]	Teoreettinen pitoisuus [µg/g]	Mitattu pitoisuus [µg/g]	Mitattu m(Cl) [µg]	Saanto [%]
42,2	27,0	1,139	1	2,14	79,24	73,34	1,98	92,56
	25,3	1,068	1	2,07	81,73	82,07	2,08	100,42
	23,2	0,979	1	1,98	85,30	88,92	2,06	104,23
	23,6	0,996	3	4,00	169,32	176,62	4,17	104,31
	23,7	1,000	3	4,00	168,78	176,55	4,18	104,60
	31,9	1,346	3	4,35	136,24	136,32	4,35	100,05
	22,9	0,966	15	15,97	697,22	718,41	16,45	103,04
	24,7	1,042	15	16,04	649,49	653,73	16,15	100,65
	28,5	1,203	15	16,20	568,52	588,39	16,77	103,50
	24,4	1,030	40	41,03	1681,54	1649,43	40,25	98,09
	26,0	1,097	40	41,10	1580,66	1588,35	41,30	100,49
	24,2	1,021	40	41,02	1695,09	1706,17	41,29	100,65
	23,8	1,004	80	81,00	3403,54	3397,58	80,86	99,82
	25,6	1,080	80	81,08	3167,20	3180,51	81,42	100,42
	27,2	1,148	80	81,15	2983,38	2972,82	80,86	99,65

Regressiosuorat, matriisivapaat ja lisäyskokeet



Kuvio 3. Vesistandardien fluoridin regressiosuora.

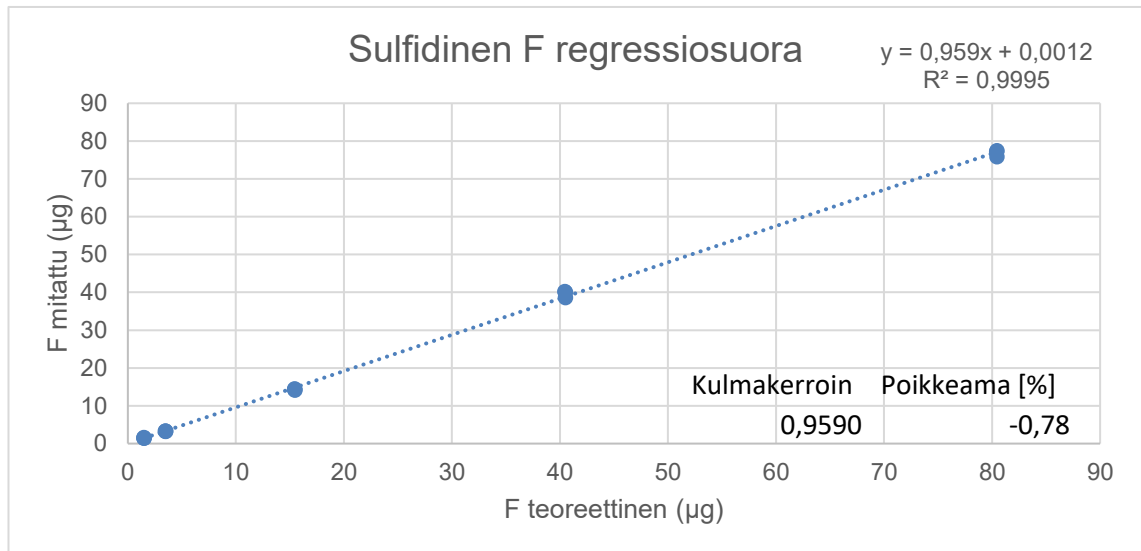


Kuvio 4. Vesistandardien kloridin regressiosuora.

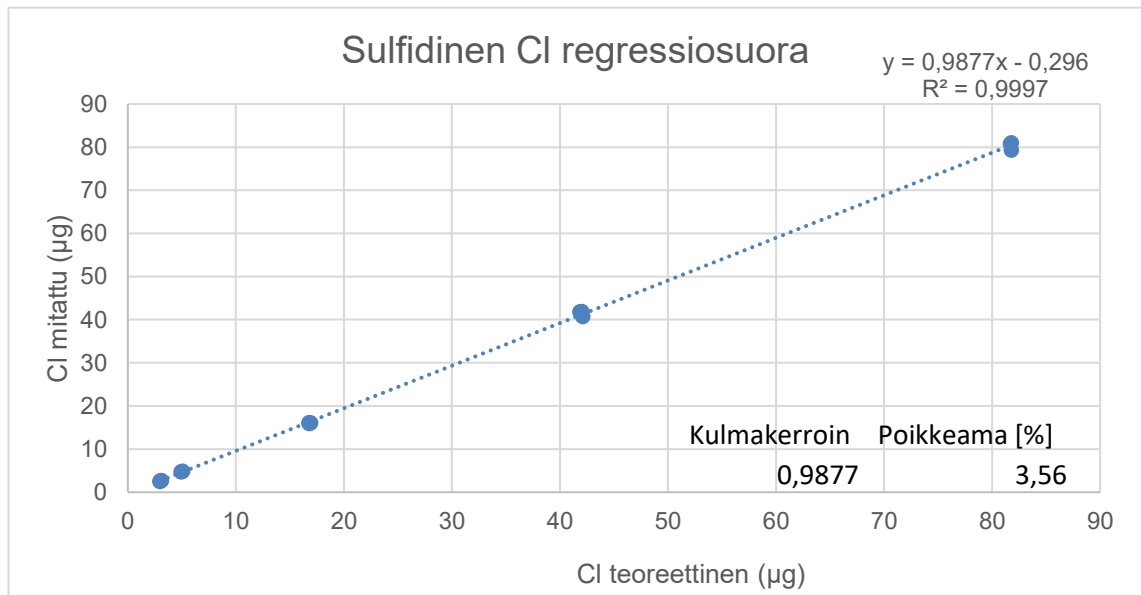
Kulmakertoimien suhteellinen ero selektiivisyyden tarkasteluun:

$$poikkeama (\%) = \frac{k(std) - k(matriisi)}{k(std)} \times 100\%$$

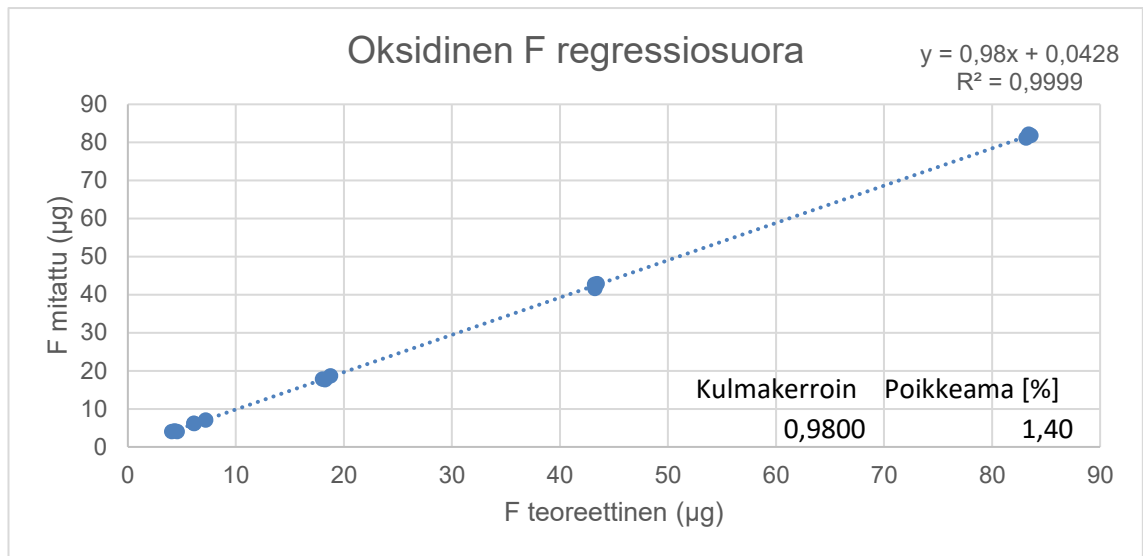
Kaava 20. Kulmakertoimien suhteellinen ero.



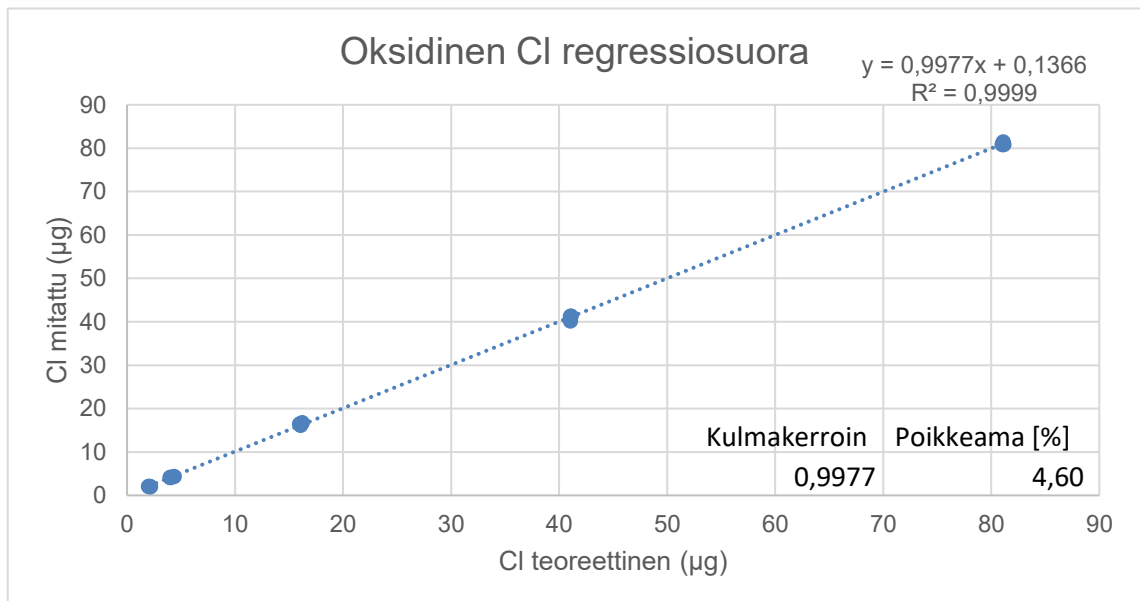
Kuvio 5. Sulfidisen fluoridin regressiosuora.



Kuvio 6. Sulfidisen kloridin regressiosuora.



Kuvio 7. Oksidisen fluoridin regressiosuora.



Kuvio 8. Oksidisen kloridin regressiosuora.