



Kloorin ja fluorin määrittäminen poltto-IC-laitteistolla nikkelijalostamon raaka-aine- ja lopputuote- näytteistä

Krista Kannisto

OPINNÄYTETYÖ
Kesäkuu 2022

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

KANNISTO, KRISTA:

Kloorin ja fluorin määrittäminen poltto-IC-laitteistolla nikkelijalostamon raaka-
aine- ja lopputuotenäytteistä

Opinnäytetyö 47 sivua, joista liitteitä 7 sivua
Kesäkuu 2022

Opinnäytetyön toimeksiantaja oli Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Heidän analyysilaboratorioonsa hankittiin syksyllä 2021 poltto-IC-laitteisto kloorin ja fluorin määrittämiseen nikkelijalostamon raaka-aine- ja lopputuotenäytteistä. Opinnäytetyön tavoitteena oli määrittää poltto-IC-laitteiston kloori- ja fluorimenetelmän suorituskyky, tunnistaa laitteiston mittaustarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä ja määritellä laitteistolle käyttöruutiinit. Opinnäytetyön tarkoituksena oli suorittaa validointiprotokollan mukaisia suorituskykymittauksia, tutkia kirjallisuudesta mittausepävarmuuslähteitä ja laatia menetelmäohjeet.

Mittauksia suoritettiin kolmelle eri näytematriisille, joita olivat vesi-, nikkeli- ja kobolttipohjaiset liuokset. Tutkittavia validointiparametreja olivat lineaarisuus, toteamis- ja määritysraja, oikeellisuus ja toistettavuus. Mittauksista saatiin hyväksyttävät tulokset kaikilta muilta osin paitsi toteamis- ja määritysrajan osalta. Tuloksista kävi ilmi, ettei näytematriisilla ollut vaikutusta tulosten oikeellisuuteen tai toistettavuuteen eli menetelmä toimi samalla tavalla kaikilla kolmella näytematriisilla. Opinnäytetyön teoriaosuuteen saatiin laadittua poltto-IC-laitteiston mittausepävarmuuslähteistä syy-seurauskaavio, jota toimeksiantaja voi myöhemmin käyttää pohjana määrittäessään laitteiston mittausepävarmuutta. Lisäksi saatiin laadittua menetelmäohjeet, joiden pohjalta opastettiin laitteiston uusi vastuukäyttäjä.

Menetelmän toteamis- ja määritysraja tulee määrittää vielä uudelleen. Lisäksi menetelmää voisi jatkossa kehittää tutkimalla, miksi pitkät mittaussarjat vaikuttavat heikentävästi tulosten toistettavuuteen. Opinnäytetyön jälkeen menetelmälle tehtiin vielä joitain validointi- ja seurantamittauksia ennen virallista käyttöönottoa.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

KANNISTO, KRISTA:

Determination of Chlorine and Fluorine by Combustion IC System from Nickel Refinery's Raw Material and Final Product Samples

Bachelor's thesis 47 pages, appendices 7 pages
June 2022

The commissioner of the thesis was Norilsk Nickel Harjavalta Oy. In the fall of 2021, a combustion IC system was purchased for their analysis laboratory. The equipment is intended to determine chlorine and fluorine from nickel refinery's raw material and final product samples. The aim of the thesis was to determine the performance of the combustion IC system's chlorine and fluorine method, to identify the factors affecting the measurement accuracy of the equipment and to define the operating routines for the equipment. The purpose of the thesis was to perform validation measurements, to study the sources of measurement uncertainty from the literature and to prepare method instructions.

Validation measurements were performed on three different sample matrices, consisted of solutions based on water, nickel and cobalt. Validation parameters were linearity, limit of detection, limit of quantification, trueness, and repeatability. The validation produced acceptable results in all other respects except for the limit of detection and quantification. The results showed that the sample matrix had no effect on the trueness or repeatability of the results. In other words, the method worked in the same way for all three sample matrices. Furthermore, a cause-effect diagram of the uncertainty sources in the combustion IC system was prepared in this study. The company can use it as a basis for determining the measurement uncertainty of the equipment. In addition, method instructions were prepared and used in practice to instruct a new user of the equipment at the company.

The limit of detection and quantification of the method must be re-validated. In addition, the method could be further developed by investigating why long series of measurements have a detrimental effect on the repeatability of the results. After the thesis, some validation and follow-up measurements were performed on the method before its official introduction.

Key words: combustion ion chromatography, chloride, fluoride, uncertainty source

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	FLUORI JA KLOORI	8
3	POLTTOIONIKROMATOGRAFIA	9
	3.1 Pyrohydrolyysi	9
	3.2 Ionikromatografia	9
4	VALIDOINTI	12
	4.1 Validoinnin tarkoitus	12
	4.2 Validoinnin vaiheet	12
	4.3 Validointiparametrit	13
	4.3.1 Lineaarisuus	13
	4.3.2 Toteamis- ja määrittäysraja	14
	4.3.3 Oikeellisuus	15
	4.3.4 Toistettavuus	16
5	MITTAUSEPÄVARMUUS	17
	5.1 Yleistä	17
	5.2 Mittausepävarmuuden määrittämisen vaiheet	17
	5.3 Nestekromatografian ja poltto-IC-laitteiston epävarmuuslähteet ..	18
6	KOKEELLINEN OSA	21
	6.1 Laitteisto ja mittausmenetelmät	21
	6.2 Laitteiston käyttöönotto	23
	6.2.1 Kalibrointi	23
	6.2.2 Absorptioputken tarkan tilavuuden määrittäminen	25
	6.3 Validointimittaukset	26
	6.3.1 Liuosten valmistus	26
	6.3.2 Mittausten suoritus	27
7	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	29
	7.1 Kalibrointikäyrien lineaarisuus	29
	7.2 Menetelmän toteamis- ja määrittäysrajat	31
	7.3 Menetelmän oikeellisuus ja toistettavuus	33
	7.4 Kiinteät näytteet	36
8	POHDINTA	37
	LÄHTEET	39
	LIITTEET	41
	Liite 1. Fluoridin kalibrointikäyrän mittaustulokset	41
	Liite 2. Kloridin kalibrointikäyrän mittaustulokset	42
	Liite 3. Toteamis- ja määrittäysrajan mittaustulokset	43

Liite 4. Nikkelimatriisin mittaustulokset – kaikki näytteet asetettu samanaikaisesti näytteensyöttimelle	44
Liite 5. Nikkelimatriisin mittaustulokset – asetettu yksi näyte kerrallaan näytteensyöttimelle	45
Liite 6. Vesimatriisin mittaustulokset	46
Liite 7. Kobolttimatriisin mittaustulokset	47

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Työn kokeellinen osuus suoritettiin heidän analyysilaboratoriossaan. Norilsk Nickel Harjavalta on erilaisten nikkelimetallien ja -kemikaalien jalostukseen erikoistunut yritys, joka on osa globaalia Nornickel-konsernia. Nornickel-konserni on maailman suurimpia nikkelin tuottajia ja se tuottaakin 14 % maailman nikkelin kokonaistarjonnasta. Nikkelin lisäksi muita konsernin tuotteita ovat palladium, kupari, koboltti, platina ja rodium. (Nornickel Harjavalta 2022.)

Aikaisemmin Norilsk Nickel Harjavallan laboratoriossa on määritetty nikkelijalostuksen raaka-aine- ja lopputuotenyhteistä fluoripitoisuuksia titraamalla fluori-selektiivisellä elektrodilla. Titraus on todettu melko työlääksi sekä laboratorion laatuvaatimuksille liian epäluotettavaksi ja epäherkäksi menetelmäksi, minkä vuoksi laboratorioon hankittiin syksyllä 2021 poltto-IC-laitteisto eli polttoionikromatografi (Combustion Ion Chromatography, CIC). Poltto-IC:llä on tarkoitus mitata fluorin lisäksi myös samanaikaisesti klooria. Klooria on aiemmin määritetty näytteen mukaan joko ICP-OES:lla (induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometri) tai saostamalla näytettä hopeanitraatilla ja analysoimalla FAAS:lla (liekkiatomiabsorptiospektrometri).

Nikkelijalostamalla analysoidaan klooria ja fluoria lopputuotteista, jotta asiakkaille pystytään ilmoittamaan tuotteiden sisältämät epäpuhtaudet. Raaka-aineista klooria ja fluoria analysoidaan, koska niiden tiedetään aiheuttavan korroosiota prosessilaitteistoissa. Halogeenit ja monet halogeeniyhdisteet ovat erittäin syövyttäviä, minkä vuoksi niiden kanssa kosketuksissa olevat materiaalit on valittava huolellisesti (Daniel & Rapp 1976, 55). Teollisuusympäristöt sisältävät usein halogeenikaasuja, joiden kanssa monet metallit reagoivat korkeissa lämpötiloissa muodostaen haihtuvia metallihalogenideja. Osalla metallihalogenideista on matalat sulamispisteet ja ne kykenevät sublimoitumaan alhaisissa lämpötiloissa. Tämän seurauksena seokset, jotka pystyvät muodostamaan metallihalogenideja, voivat kärsiä korroosiosta. (Lai 2007, 147.)

Polttoionikromatografilla voidaan analysoida halogeenejä haastavistakin näyttematriiseista, kuten kiinteistä näytteistä, kaasuista ja kompleksiyhdisteistä. Automatisoidulla näytteiden polttamisella vältetään kalliita ja aikaa vieviä näytteiden esikäsittelyvaiheita kuten uuttaminen ja happoliuotukset. Näytteet syötetään 800–1100 °C:seen ja hapetetaan O₂:lla. Pyrohydrolyysissa syntyneet haihtuvat yhdisteet absorboituvat absorptioluokseen, joka analysoidaan ionikromatografilla. (Thermo Fisher Scientific 2018, 2–3.)

Opinnäytetyön tavoitteena on määrittää poltto-IC-laitteiston fluori- ja kloorimenetelmän suorituskyky suhteessa toimeksiantajan asettamaan tavoitteeseen, jossa analyysien oikeellisuus saa vaihdella ± 1 mg/l. Tavoitteena on myös tunnistaa menetelmän mittaustarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä ja määritellä laitteistolle ja menetelmälle käyttörotiinit, joiden pohjalta analyysilaboratoriossa aletaan suorittamaan päivittäisiä analyyseja ja ylläpitämään laitteistoa.

Opinnäytetyön tarkoituksena on suorittaa validointiprotokollan mukaisia suorituskykymittauksia, joilla selvitetään riittääkö menetelmän suorituskyky sille asetettuihin laatuvaatimuksiin. Lisäksi perehdytään kirjallisuuteen ja aiempiin tutkimuksiin, joiden avulla selvitetään poltto-IC-laitteiston mittauserävarmuuslähteitä. Tarkoituksena on myös laatia menetelmäohjeet, joista käy ilmi laitteen päivittäistä käyttöä koskevat asiat sekä huoltotoimenpiteet ja niiden frekvenssit.

2 FLUORI JA KLOORI

Fluori (F) ja kloori (Cl) kuuluvat jaksollisen järjestelmän 17. ryhmään eli halogeeniin. Kaksiatomisina molekyyleinä fluori ja kloori esiintyvät kellertävinä kaasuina, joilla on niille tunnusomainen haju. Fluori on erittäin syövyttävä ja reaktiivinen alkuaine. Alkuaineiden reaktiivisuus laskee kuljettaessa 17. ryhmän alkuaineita alaspäin. (Housecroft & Sharpe 2012, 591, 599–600.)

Luonnossa fluori ja kloori esiintyvät erilaisina mineraaleina. Fluorin mineraaleja ovat mm. fluoriitti (CaF_2), kryoliitti ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) sekä fluoriapatiitti ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) ja kloorin mineraaleja ovat puolestaan vuorisuola (NaCl) ja sylviitti (KCl). (Housecroft & Sharpe 2012, 592.)

Fluoridiyhdisteitä on käytetty 1500-luvulta asti teollisissa prosesseissa kuten teräksen valmistuksessa, lasin syövyttämisessä ja nykyaikaisemmissa hydrometallurgisissa prosesseissa. Malmikappaleiden monimutkaisuuden vuoksi fluoridi esiintyy usein epäpuhtautena eri mineraaleissa ja täten sillä saattaa olla negatiivinen vaikutus prosessiin. Tilanteen mukaan fluoridi-ionit voivat jopa 50 ppm pitoisuuksissa johtaa saannon vähenemiseen ja epäpuhtauksien lisääntymiseen. (Parsonage, Singh & Nikoloski 2014, 44–45)

3 POLTTOIONIKROMATOGRAFIA

3.1 Pyrohydrolyysi

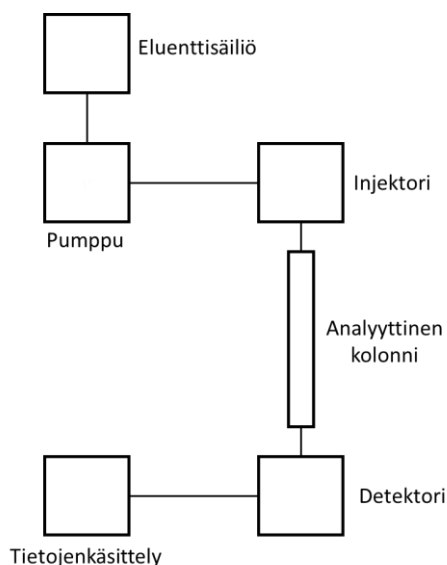
Pyrohydrolyysi on näytteenvalmistustekniikka, jota käytetään erityisesti halogeenien ja muiden epämetallien erottamiseen kiinteistä näytteistä tai hankalista näyttematriiseista. Pyrohydrolyysi perustuu näytteen yhtäaikaiseen lämmittämiseen ja höyrystämiseen korkeassa lämpötilassa, jolloin tutkittavasta analyytistä muodostuu haihtuvia yhdisteitä. Haihtuvat yhdisteet johdetaan alkaliseen vastaanottoliuokseen, joka analysoidaan myöhemmin. (Jeyakumar & Mishra 2018, 389.)

Käytännössä pyrohydrolyysi suoritetaan kuumentamalla näytettä putkiuunissa 900–1200°C:ssa samalla kun kostea kantajakaasu virtaa putkiuunissa. Kantajakaasu voi olla joko ilmaa, happea tai argonia. Prosessin aikana halogeeneista muodostuu ensin oksideja ja sen jälkeen happoja. Esimerkiksi fluorista muodostuu pyrohydrolyysissä vetyfluoridi. Haihtuvat hapot otetaan talteen alkaliseen vastaanottoliuokseen, jota voidaan kutsua myös absorptioliuokseksi. Pyrohydrolyysin avulla saavutetaan siis tutkittavaa halidia sisältävä liuos, joka on lähestulkoon matriisivapaa. (Jeyakumar & Mishra 2018, 389; Hu & Rohrer 2019, 1.)

3.2 Ionikromatografia

Ionikromatografialla tarkoitetaan ioniyhdisteiden kromatografista erottamista. Ionikromatografia on vuonna 1975 kehitetty menetelmä, joka mukailee korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa eli HPLC:tä. Ionikromatografialla määritellään erilaisten anionien ja kationien konsentraatioita jopa miljardisosan ($\mu\text{g/l}$) tarkkuudella. (Fritz & Gjerde 2009, 1, 8.)

Yksinkertaisimmillaan ionikromatografi koostuu eluenttisäiliöstä, pumpusta, injektorista eli näytteen syöttöyksiköstä, analyttisestä kolonnista, detektorista sekä tiedonhallintajärjestelmästä eli käytännössä tietokoneesta. Usein ionikromatografeissa on käytössä myös suppressori. (Fritz & Gjerde 2009, 22.) Kuviossa 1 on esitetty ionikromatografian yksinkertaistettu malli.



KUVIO 1. Ionikromatografian rakenne (Fritz & Gjerd 2009, 22, muokattu)

Analyysi aloitetaan pumpaamalla ensin eluenttia laitteiston läpi niin, että saavutetaan laitteiston tasapaino, joka havaitaan tasaisena pohjaviivana. Kun tasapaino on saavutettu, näyte voidaan injektoida laitteelle. Näyte syötetään näytesylikkeeseen injektorin ollessa latausasennossa. Syötettäessä näytettä näytesylikkeeseen eluentti jatkaa samalla virtaamistaan kolonniin. Käännettäessä injektoria injektointiasentoon, näyte siirtyy osaksi eluenttivirtausta ja kulkeutuu kolonnille, jossa tutkittavien ionien erottuminen tapahtuu. Kolonnilta erottuneet ionit siirtyvät detektorille. Detektori havaitsee ionit muun muassa konduktometrisesti, amperometrisesti tai optisesti. Yksi käytetyimmistä detektoreista on konduktometriaan perustuva johtokykydetektori, joka mittaa saapuvien ionien johtokykyä. (Chatwal & Arora 2006, 170; Fritz & Gjerd 2009, 14, 30–31.)

Ionien erottuminen perustuu ioninvaihtokromatografiaan eli vastakkain varautuneiden hiukkasten vuorovaikutukseen. Ioninvaihtokolonnit sisältävät ioninvaihtohartsia, joilla kationeja ja anioneja voidaan erottaa. Kationeja erottava kolonni sisältää kationinvaihtohartsia, joka koostuu negatiivisesti varautuneista ryhmistä, jotka vetävät puoleensa positiivisia hiukkasia. Vastaavasti anioneja erotetaan anioninvaihtajalla, joka sisältää positiivisesti varautuneita ryhmiä. Esimerkkinä kationit Na^+ ja K^+ voidaan erottaa kationinvaihtokolonnissa käyttämällä eluenttina eli liikkuvana faasina laimeaa vahvan hapon (H^+) liuosta. Kun näyte pääsee kolonniin, ioninvaihto aiheuttaa (Na^+) ja (K^+) -kationien sitoutumisen hartsiin seuraavasti:



Kolonnin huuhtominen happamalla eluentilla saa aikaan H^+ -, Na^+ - ja K^+ -ionien kilpailun hartsin vaihtokohdista ($-\text{SO}_3^-$), jolloin Na^+ ja K^+ liikkuvat alaspäin kolonna. Kaliumilla on vahvempi vuorovaikutus hartsin kanssa kuin natriumilla, minkä vuoksi natrium eluoituu ensimmäisenä kolonnin läpi. (Chatwal & Arora 2006, 137; Fritz & Gjerd 2009, 2–3.)

Ionikromatografeissa käytetään myös suppressoreita, joiden tehtävä on vaimentaa eluentin aiheuttamaa taustajohtavuutta. Esimerkiksi ionikromatografisissa menetelmissä, joissa käytetään eluenttina vahvan hapon (HNO_3) tai emäksen (KOH) laimeaa liuosta, korkea taustajohtavuus voidaan eliminoida vaihtamalla eluentin vastaioneja. Tällöin typpihapon NO_3^- -ioni voidaan korvata OH^- -ionilla ja kaliumhydroksidin K^+ -ioni voidaan korvata H_3O^+ -ionilla, jolloin molemmissa tapauksissa syntyy vettä ja taustajohtavuus vaimenee. (Fanali ym. 2013, 180.)

4 VALIDOINTI

4.1 Validoinnin tarkoitus

Validoinnilla tarkoitetaan menettelyä, jonka avulla arvioidaan analyttisen mittausmenetelmän suorituskykyä ja osoitetaan menetelmän sopivuus sille aiottuun käyttötarkoitukseen. Validointitutkimuksilla varmistetaan, että menetelmän suorittamistapa on ymmärretty ja osoitetaan menetelmän olevan tieteellisesti pätevä sille luoduissa käyttöolosuhteissa. Validointi on merkittävä toimenpide arvioitaessa analyysin antamien tulosten luotettavuutta. (Ehder 2005, 25.)

Validointi tulee tehdä aina, kun on tarpeellista todentaa, että menetelmän suorituskykyparametrit ovat riittäviä tietyn analyttisen ongelman ratkaisemiseen. Tällaisia tilanteita voivat olla esimerkiksi uuden menetelmän kehittäminen, käytössä olevan menetelmän muokkaaminen tai sen käytön laajentaminen uusille tutkimusalueille tai kahden eri mittausmenetelmän antamien tulosten yhtäpitävyyden osoittaminen. Kansainvälisesti standardisoidut menetelmät ovat usein jo valmiiksi validoituja, mutta myös niille tulee tehdä varsinaisessa käyttölaboratoriossa oma validointinsa. Validoinnin laajuus on tapauskohtaista, mutta siihen vaikuttaa esimerkiksi menetelmään tehtyjen muutosten luonne sekä olosuhteet, joissa menetelmää tullaan käyttämään. (Ehder 2005, 26; Magnusson & Örnemark 2014, 11.)

4.2 Validoinnin vaiheet

Validointi koostuu suunnitelmasta, mittausten suorittamisesta, tulosten tilastollisesta arvioinnista sekä dokumentoinnista (Mäkinen ym. 1996, 6). Validoinnista laaditaan validointisuunnitelma ennen työn aloittamista. Validointisuunnitelmasta tulee käydä ilmi muun muassa validoitava menetelmä tai laite, validoinnille asetetut tavoitteet, validoinnissa käytettävät näytteet ja niiden käsittely, validoinnin laajuus ja määritettävät parametrit. (Hägg 2016, 9–11.)

Mittausten suoritus tehdään laaditun suunnitelman mukaisesti. Validoinnin edessä tuloksia arvioidaan kriittisesti ja tarpeen mukaan suoritetaan lisämittauksia.

Tulokset lasketaan tilastollisten menetelmien avulla ja saatuja tuloksia verrataan suunnitelmassa asetettuihin tavoitteisiin. Lopuksi suoritetusta validoinnista laaditaan validointiraportti, jossa viitataan aiemmin laadittuun suunnitelmaan sekä esitetään kaikki tulokset ja laskukaavat. (Hägg 2016, 15.) Validointiraportin yhteenvedossa todetaan täyttääkö menetelmä sille asetetut vaatimukset ja soveltuuko se aiottuun käyttötarkoitukseen (Ehder 2005, 38).

4.3 Validointiparametrit

Analyttisen mittausmenetelmän suorituskykyä ja sopivuutta sille aiottuun käyttötarkoitukseen tutkitaan erilaisilla validointiparametreilla. Validointiparametreja ovat esimerkiksi lineaarisuus, toteamis- ja määrittämissrajat, oikeellisuus ja toistettavuus. (Ehder 2005, 25.)

4.3.1 Lineaarisuus

Lineaarisuudella tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio menetelmän antaman vasteen ja tutkittavan aineen pitoisuuden välille. Lineaarisuutta tutkitaan mittaamalla vähintään viittä eripitoista näytettä, jotka kattavat koko vaadittavan mittausalueen. Tuloksista laaditaan kalibrointikäyrä, jossa esitetään menetelmän antama vaste suhteessa näytteen pitoisuuteen. Graafisesta esityksestä pystytään arvioimaan silmäämääräisesti menetelmän lineaarinen alue. (Ehder 2005, 28–29.)

Kalibrointikäyrän sovittamisessa pyritään ensisijaisesti käyttämään pienimmän neliösumman menetelmää eli ensimmäisen asteen yhtälöä. Mikäli tämä ei sovellu tutkittavaan pistejoukkoon, voidaan kokeilla esimerkiksi vastearvon muuntamista logaritmillä tai neliöjuurella, tai vaihtoehtoisesti pistejoukkoon voidaan sovittaa toisen tai sitä korkeamman asteen yhtälö. Tilastomatematiikalla on kuitenkin mahdollista todeta myös toisen tai sitä korkeamman asteen yhtälöt lineaarisiksi muuttujensa suhteen. (Mäkinen ym. 1996, 16–17.)

Lineaarisuutta voidaan arvioida numeerisesti selitysteella (R^2), mikä kertoo tutkittavan pistejoukon osumisesta kalibrointikäyrälle. Ideaaliselle kalibrointikäyrälle selitysteen arvo on yksi. Graafisesti lineaarisuutta voidaan arvioida regressiosuoran residuaalien avulla. Residuaali on mitattujen kalibrointipisteiden ja mitaustuloksiin sovitettujen kalibrointikäyrän pisteiden erotus. Jotta menetelmä voidaan todeta lineaariseksi, residuaalien tulisi jakaantua tasaisesti nollan molemmin puolin niin, ettei säännönmukaisuutta ole havaittavissa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 25–26.)

4.3.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja eli LOD (Limit of Detection) on pienin pitoisuus määritettävää analyyytiä, joka voidaan todeta luotettavasti näytteestä ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. Yksi tapa toteamisrajan määrittämiseen on tutkia taustan hajontaa mittaamalla nollanäytteitä toistuvasti. Nollanäytteille suositellaan tehtävän 10 rinnakkaismäärittystä, jotta saadaan riittävä arvio taustan keskihajonnasta. Keskihajonnan lisäksi nollanäytteiden avulla lasketaan myös taustan keskiarvo. Toteamisrajaksi saadaan pitoisuus, jonka vaste vastaa nollanäytteen vasteiden keskiarvoa lisättynä kolmikertaisella keskihajonnalla. (Ehder 2005, 29–30; Magnusson & Örnemark 2014, 22.)

Toteamisraja voidaan laskea kaavalla 2

$$LOD = x + 3s \quad (2)$$

jossa x on nollanäytteiden vasteiden keskiarvo ja s on keskihajonta (Magnusson & Örnemark 2014, 24).

Määrittäysraja eli LOQ (Limit of Quantification) on kvantitatiivisen määrittäyksen pitoisuusalaraja väliaineessa (matriisissa) mitattuna, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Määrittäysrajan määrittämiseen voidaan käyttää nollanäytettä ja rinnakkaisia mittauksia suositellaan tehtävän 6–10 kappaletta. Määrittäysraja on usein sama kuin kalibrointikäyrän alhaisimman pisteen pitoisuus, kun nollanäyte jätetään pois. (Ehder 2005, 30).

Määrittäysraja voidaan laskea kaavan 3 mukaan seuraavasti:

$$LOQ = x + 10s \quad (3)$$

jossa x on nollanäytteiden vasteiden keskiarvo ja s on keksihajonta (Magnusson & Örnemark 2014, 24–25).

4.3.3 Oikeellisuus

Oikeellisuudella tarkoitetaan suureen mitatun arvon ja suureen todellisen arvon yhtäpitävyyttä. Käytännössä menetelmän oikeellisuutta voidaan tutkia mittamalla tunnettua vertailumateriaalia ja vertaamalla saatujen tulosten keskiarvoa vertailumateriaalin todelliseen arvoon eli referenssiarvoon. Menetelmän oikeellisuuden arvioimiseen tulisi käyttää mahdollisuuksien mukaan sertifoituja vertailumateriaaleja, joiden matriisipohja vastaa mahdollisimman paljon menetelmällä mitattavia näytteitä. Tällaisia sertifoituja vertailumateriaaleja ei kuitenkaan ole usein käytettävissä, joten vertailumateriaalin voi tehdä myös itse. (Hiltunen ym. 2011, 17–18)

Oikeellisuus ilmoitetaan usein poikkeamana, joka voidaan laskea kaavalla 4:

$$b = \bar{x} - x_{\text{ref}} \quad (4)$$

jossa \bar{x} on mittaustulosten keskiarvo ja x_{ref} on vertailumateriaalin todellinen arvo. Oikeellisuus voidaan ilmoittaa myös prosentuaalisena poikkeamana seuraavasti:

$$b (\%) = \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{x_{\text{ref}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

(Magnusson & Örnemark 2014, 31.)

4.3.4 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan saman mitattavan suureen peräkkäisten mittaus-
tulosten paikkansapitävyyttä, kun mittausolosuhteet pidetään koko ajan saman-
laisina. Toistettavuus voidaan määrittää suorittamalla useita rinnakkaisia mittauk-
sia erilaisista näytteistä eri pitoisuuksissa. Tulosten keskihajonta ja suhteellinen
keskihajonta (RSD) kuvaavat toistotarkkuutta. (Ehder 2005, 36–37.)

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (6)$$

RSD lasketaan keskihajonnan s ja tulosten keskiarvon \bar{x} suhteella kaavan 6 mu-
kaan (Jaarinen & Niiranen 2005, 32).

5 MITTAUSEPÄVARMUUS

5.1 Yleistä

Monet tärkeät päätökset perustuvat kvantitatiivisiin analyysihin, sillä tuloksia käytetään esimerkiksi saantojen arvioimiseen, materiaaleille asetettujen spesifikaatioiden ja lakisääteisten rajojen tarkistamiseen sekä tuotteiden rahallisen arvon määrittämiseen. Aina kun päätökset perustuvat analyyttisiin tuloksiin, on tärkeää saada jokin viite tulosten laadusta eli siitä, missä määrin niihin voidaan luottaa kyseisessä tarkoituksessa. Nykyään analyttisen kemian aloilla laboratorioilta vaaditaan laadunvarmistustoimenpiteitä luotettavien tulosten takaamiseksi. Toimenpiteitä ovat mm. validoitujen analyysimenetelmien käyttö, sisäinen laadunvarmistus, osallistuminen pätevyyskokeisiin, standardeihin perustuva akkreditointi ja tulosten jäljitettävyyden varmistaminen. Laboratoriossa voidaan kuitenkin käyttää useita eri menetelmiä ja jopa kokeellisia menetelmiä, kunhan jäljitettävyys pystytään varmistamaan. Käytetystä analyysimenetelmästä riippumatta tulosten tulee kuitenkin olla yhtäpitäviä muualta saatujen tulosten kanssa, ja tämän varmistamiseksi mittausepävarmuus on tärkeä määrittää. Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittaussuureelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua (Ellison & Williams 2012, 1,4).

5.2 Mittausepävarmuuden määrittämisen vaiheet

Mittausepävarmuuden määrittäminen rakentuu neljästä eri vaiheesta, joita ovat: mittaussuureen määrittäminen, epävarmuuslähteiden tunnistaminen, epävarmuuskomponenttien kvantitatiivinen määrittäminen ja yhdistetyn mittausepävarmuuden laskeminen (Ellison & Williams, 10). Ensimmäisessä vaiheessa eli mittaussuureen määrittämisessä tulee ilmaista selkeästi ja yksiselitteisesti, mitä ollaan mittaamassa. Tätä varten tarvitaan lauseke, josta käy ilmi tutkittavan mittaussuureen arvoon liittyvät parametrit, mikä käytännössä tarkoittaa matemaattista kaavaa tutkittavan mittaussuureen laskemiseksi. (Ellison & Williams 2012, 10, 12.)

Toisessa vaiheessa tunnistetaan epävarmuuden lähteitä. Epävarmuuslähteiden määrittämiseksi käytetään apuna ensimmäisessä vaiheessa laadittua matemaattista kaavaa. Tulee kuitenkin huomioida, että kaikki epävarmuuslähteet eivät ilmene suoraan kaavasta, mutta vaikuttavat silti mittaustuloksiin. Tällaisia parametreja ovat esimerkiksi uuttoaika tai lämpötila. Syy-seurauskaavio on hyvä tapa ilmaista epävarmuuslähteitä ja osoittaa, kuinka ne liittyvät toisiinsa ja mittaustuloksen epävarmuuteen. (Ellison & Williams, 12.)

Kolmannessa vaiheessa arvioidaan jokaisen tunnistetun epävarmuuskomponentin suuruus. Tähän käytetään usein erilaisia lähteitä kuten validointitutkimuksia ja referenssinäytteiden tietoja. Tarvittaessa voidaan tehdä myös lisämittauksia tarvittavien tietojen saavuttamiseksi. (Ellison & Williams, 10.) Kun komponentit on määritetty, niille lasketaan standardiepävarmuudet ja suhteelliset standardiepävarmuudet (Ehder 2005, 23). Viimeisessä vaiheessa kaikista suhteellisista standardiepävarmuuksista lasketaan yhdistetty suhteellinen mittausepävarmuus. (Ellison & Williams 2012, 10.)

5.3 Nestekromatografian ja poltto-IC-laitteiston epävarmuuslähteet

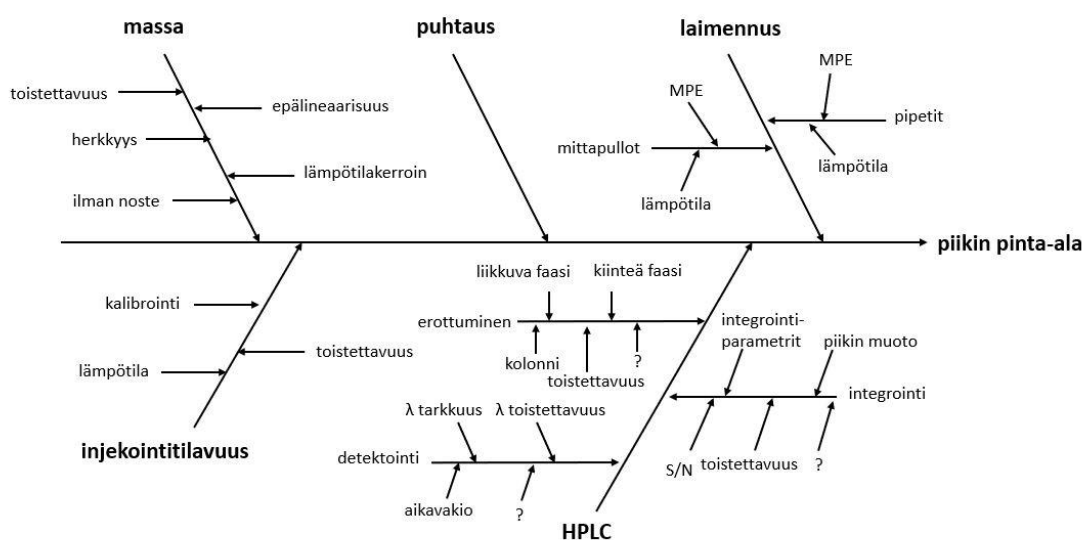
On lähes mahdotonta tehdä täydellinen matemaattinen kuvaus kromatografisesta erottumisesta, sillä prosessi koostuu useista monimutkaisista parametreista, kuten liikkuvan ja kiinteän faasin vuorovaikutuksesta. Tämän takia on tarpeen vertailla näytteen aiheuttamaa signaalia tunnetun referenssimateriaalin aiheuttamaan signaaliin. Signaali voi olla piikin pinta-ala tai korkeus. (Meyer 2003, 439.)

Vaikka kromatografiselle prosessille ei olisi saatavilla täydellistä matemaattista kaavaa, on mahdollista muodostaa pragmaattinen kaava piikin pinta-alalle. Oletetaan, että referenssimateriaalin massa punnitaan, liuotetaan liuottimella, laimennetaan, injektoidaan ja erotetaan HPLC:llä. Lopputuloksena on piikki, jonka pinta-ala on integroitu. Pinta-ala A voidaan ilmaista kaavalla seuraavasti:

$$A = m \cdot Pur \cdot Dil \cdot V \cdot HPLC \quad (7)$$

jossa m on yhdisteen massa, Pur on yhdisteen puhtaus (purity), Dil on laimennuskerroin (dilution factor), V on injektointitilavuus ja $HPLC$ on empiirinen vastetekijä, joka kuvaa suhdetta injektoidun massan ja piikin alueen välillä. (Meyer 2003, 441.)

Kaavan 7 perusteella on luotu syy-seurauskaavio pinta-alaan vaikuttavista epävarmuuslähteistä (kuvio 2). Jokainen kaavan 7 suure esittää kaavion päähaaroja. Päähaaroihin on koottu kyseiseen suureeseen vaikuttavia epävarmuuslähteitä, jotka on esitetty sivuhaaroina. Haarautuneisuutta pystytään jatkamaan halutun verran. Kaavion HPLC-haarassa on useita kysymysmerkkejä, koska on haastavaa määritellä ja esittää tyhjentävästi niin useita vaikuttavia tekijöitä (Meyer 2003, 441).



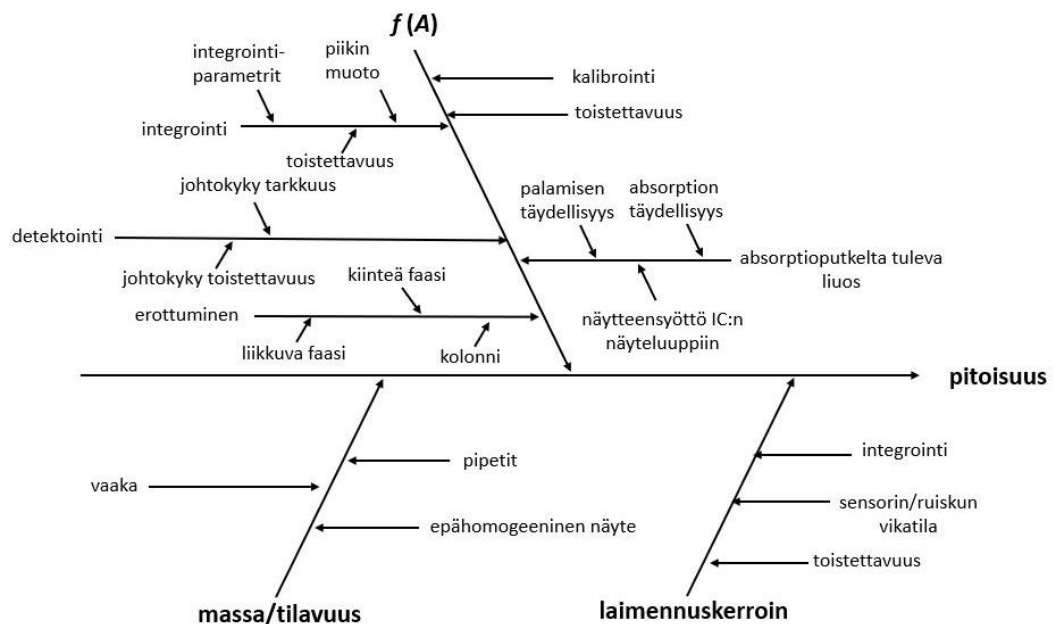
KUVIO 2. Syy-seurauskaavio eristetyille kromatografiselle piikille. Lyhenteet λ = aallonpituus, MPE = suurin sallittu virhe ja S/N = signaali-kohinasuhde. (Meyer 2003, 442, muokattu.)

Poltto-IC-laitteiston mittausepävarmuudesta ei löydy aiempia tutkimuksia tai artikkeleita, minkä vuoksi pyritään soveltamaan muita nestekromatografian tutkimuksia ja laitevalmistajien ilmoittamaa tietoa tunnistettaessa laitteiston mittausepävarmuuslähteitä. Thermo Scientifin Dionex Integrion HPIC -ionikromatografian käyttöohjelmisto Chromeleonissa on esitetty kaava, minkä mukaan näytteiden pitoisuudet lasketaan. Laskenta tapahtuu kaavan 8 mukaan:

$$pitoisuus = f(A) \cdot \frac{\text{laimennuskerroin}}{\text{massa}} \quad (8)$$

jossa f on käänteinen kalibrointifunktio tutkittavalle komponentille, A on piikin pinta-ala (Kyseessä on tutkittavan komponentin detektointivaste, joka on menetelmäkohtainen asetus, pinta-alan tilalla voisi olla esim. piikin korkeus.), *laimennuskerroin* on injektiokohtainen laimennuskerroin ja *massa* on injektiokohtainen massa (voidaan käyttää myös *tilavuutta*). (Thermo Fisher, Chromeleon 7.3.)

Kaavan 8 suureista voidaan luoda poltto-IC:n epävarmuuslähteiden syy-seurauskaavio (kuvio 3). Kaaviossa esitetyt laimennuskerroin- ja absorptioputkelta tuleva liuos -haarojen epävarmuuslähteet ovat peräisin Nittoseikon AQF-2100 Calculation and measurement uncertainty -opetusmateriaalista. Muut kuviossa esitetyt haarat on otettu Meyerin laatimasta kaaviosta (kuvio 2).

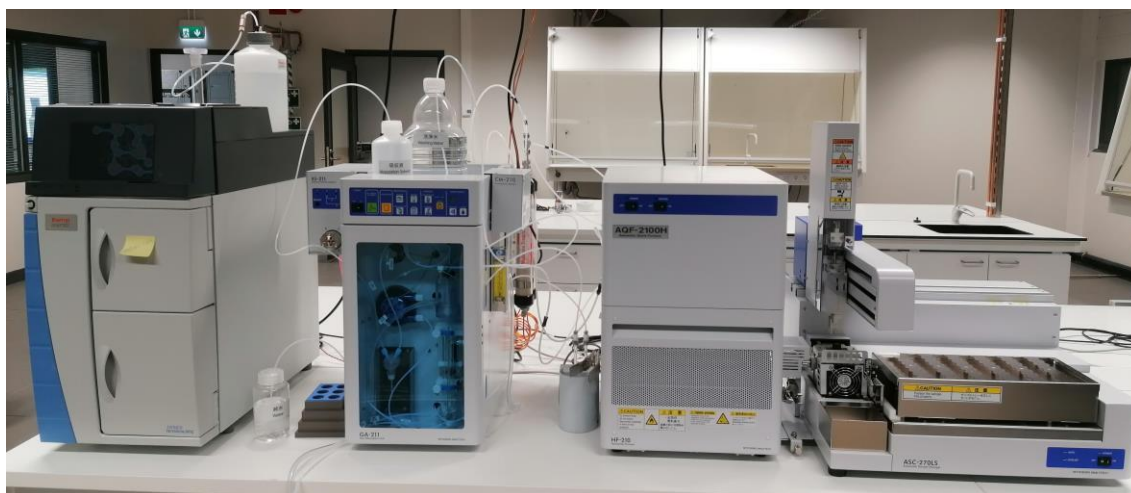


KUVIO 3. Syy-seurauskaavio poltto-IC-laitteiston epävarmuuslähteitä

6 KOKEELLINEN OSA

6.1 Laitteisto ja mittausmenetelmät

Mittalaitteisto koostuu Nittoseikon automatisoidusta polttoyksiköstä (AQF-2100H) sekä siihen liitetystä Thermo Scientificin ionikromatografista (Dionex Integration HPIC). Mittalaitteisto on esitetty kuvassa 1.



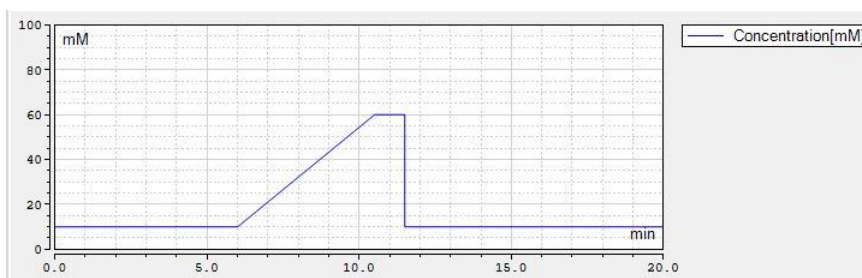
KUVA 1. Poltto-IC-laitteisto

Mittalaitteisto vaatii omat menetelmät sekä ionikromatografille että polttoyksikölle. Ionikromatografian mittausparametrit on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Ionikromatografian mittausparametrit

Virtaus	0,250 ml/min
Eluentti	KOH 10-60 mM (gradienttieluutio)
Esikolonne	Dionex IonPac AG20 Guard Column (2 x 50 mm)
Analyttinen kolonne	Dionex IonPac AS20 Analytical Column (2 x 250 mm)
Kolonnin lämpötila	30 °C
Suppressorin jännite	4,0 V
Detektori	Johtokykydetektori
Näytesilmukan tilavuus	70 µl
Analyysiaika	20 min

Ionikromatografian mittaussuunnitelmässä käytettiin gradienttisuutusta eli eluentin konsentraatiota säädettiin ajon aikana 10–60 mM:n välillä. Gradienttisuutuksen tarkat muutokset on esitetty kuviossa 4.



KUVIO 4. Gradienttisuutuksen kuvaaja

Polttoyksikössä tärkeimmät mittausparametrit ovat kaasujen virtaukset, uunin lämpötila ja absorptioon liittyvät tekijät, kuten putken tilavuus ja käytettävä liuos. Nämä mittausparametrit on esitetty taulukossa 2. Lisäksi polttoyksikössä säädelään myös sitä, kuinka kauan näyte on uunissa. Tässä menetelmässä näytelaiva on uunin alkupäässä ensin 90 sekuntia, minkä jälkeen se siirtyy uunin loppuosaan 600 sekunniksi. Näytelaivan jäädyttämiseen menee vielä noin 180 sekuntia.

TAULUKKO 2. Polttoyksikön mittausparametrit

Argonvirtaus	100 ml/min
Happivirtaus	400 ml/min
Kostutettu argonvirtaus	100 ml/min
Uunin lämpötila (inlet)	1000 °C
Uunin lämpötila (outlet)	1100 °C
Absorptioputken tilavuus	10 ml
Absorptioliuos	vesi
Absorptioliuoksen alkutilavuus	4 ml

Kun huomioidaan sekä näytteen polttaminen uunissa (11,5 min) että ionikromatografian analyysiaika (20 min), yhden näytteen analysoinnissa kestää noin 30 min. Näytteesyöttimelle voidaan kuitenkin asettaa useampi näyte peräkkäin, jolloin mittaukset etenevät lomittain. Seuraavan näytteen polttamista pystytään aloittamaan edellisen näytteen ionikromatografianalyysin ollessa vielä ajossa.

6.2 Laitteiston käyttöönotto

Mittalaitteisto asennettiin analyysilaboratorioon laitetoimittajien toimesta. He tekivät laitteistolle tarvittavat toimintakykytestit ja suorittivat laitteiston käyttöönoton siltä osin. Lisäksi laitetoimittajat asensivat ohjelmistoihin valmiit menetelmät. Laitetoimittajat järjestivät myös koulutuksen, missä opetettiin laitteen käyttöä ja yleisimpiä huoltotoimenpiteitä. Näiden koulutusten ja laitemanuaalien pohjalta laadittiin laitteistolle menetelmäohje, jossa opastetaan mm. laitteiston kalibrointi, näytteiden mittaaminen, huoltotoimenpiteitä sekä toimintaohjeita muutamissa ongelmatilanteissa. Menetelmäohjeen lisäksi laadittiin laitteiston tietokoneelle laitepäiväkirja, jossa seurataan ionikromatografian pumpun painetta, pohjaviivan johtokykyä ja kontrollinäytteiden pitoisuuksia. Laitepäiväkirjan merkintöjen avulla pystytään seuraamaan laitteiston kuntoa ja tulosten oikeellisuutta.

Ennen varsinaisten mittausten aloittamista, täytyi määrittää absorptioputken tarkka tilavuus ja suorittaa laitteiston kalibrointi. Näiden suorittamisesta kerrotaan seuraavissa kappaleissa.

6.2.1 Kalibrointi

Laitteisto kalibroitiin fluorin ja kloorin yhdistelmästandardeilla. Kalibroinnissa käytettiin viittä kalibrointipistettä, joiden fluori- ja klooripitoisuudet olivat 0; 0,05; 0,1; 0,25 ja 0,5 mg/l. Kalibrointi suoritettiin injektoimalla standardiliuokset suoraan ionikromatografian näytesilmukkaan eli liuokset eivät kulkeneet polttoyksikön uunin kautta. Jokaisesta kalibrointipisteestä tehtiin kolme rinnakkaista mittausta, joiden keskiarvoa käytettiin kalibrointikäyrien määrittämiseen. Fluorille ja kloorille saatiin omat kalibrointikäyrät, jotka on esitetty kappaleessa 7.1.

Standardiliuokset valmistettiin natriumfluoridista (NaF) ja natriumkloridista (NaCl). Aluksi valmistettiin erilliset fluorin ja kloorin 100 mg/l kantaliuokset punnitsemalla NaF:a 0,0553 g ja NaCl:a 0,0412 g, ja liuottamalla nämä ionivaihdettuun veteen 250 ml:n mittapulloihin. Natriumfluoridin ja -kloridin punnitusmäärät kantaliuosta varten laskettiin moolimassojen avulla kaavoilla 9 ja 10. Esimerkki natriumfluoridin punnitustuloksen laskemisesta on esitetty alla.

Selvitetään, kuinka paljon fluoria tarvitaan 100 mg/l vahvuiseen liuokseen, joka valmistetaan 250 ml:n mittapulloon.

$$m(\text{F}) = cV \quad (9)$$

$$\begin{aligned} m(\text{F}) &= 100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 0,25 \text{ l} \\ &= 25 \text{ mg} \end{aligned}$$

Kun tiedetään tarvittavan fluorin massa, sekä fluorin ja natriumfluoridin moolimassat, voidaan selvittää, kuinka paljon natriumfluoridia tarvitaan.

$$m(\text{NaF}) = \frac{m(\text{F}) \cdot M(\text{NaF})}{M(\text{F})} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} m(\text{NaF}) &= \frac{25 \text{ mg} \cdot 41,99 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{19,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\ &= 55,25 \text{ mg} \end{aligned}$$

Natriumkloridin punnitustulos laskettiin samalla periaatteella kuin edellä esitetty esimerkki, mutta laskuissa käytettiin kloorin moolimassaa 35,45 g/mol sekä natriumkloridin moolimassaa 58,44 g/mol.

Kantaliuoksista tehtiin vielä 1:10 laimennos, jolloin saatiin 10 mg/l työliuokset. Fluorin ja kloorin työliuoksista pipetoitiin taulukon 3 mukaisesti 100 ml:n mittapulloihin, jolloin saatiin valmiit yhdistelmästandardit.

TAULUKKO 3. Pipetointitulavuudet F ja Cl yhdistelmästandardien valmistukseen

F & Cl Standardiliuokset	F-työliuos 10 mg/l	Cl-työliuos 10 mg/l
Pitoisuus (mg/l)	Pipetointitulavuus (ml) / 100 ml	
0	0	
0,05	0,5	
0,1	1	
0,25	2,5	
0,5	5	

6.2.2 Absorptioputken tarkan tilavuuden määrittäminen

Laitteiston polttoyksikössä on absorptioputki, johon poltetuista näytteistä muodostuneet haihtuvat yhdisteet johdetaan analysointia varten. Kuten taulukossa 2 on kerrottu, absorptioputken tilavuus on 10 ml ja ennen näytteen polttamista putkeen lisätään 4 ml absorptioliuosta, johon palamisessa haihtuvat yhdisteet absorboituvat. Tämän vuoksi absorptioliuoksen tarkka tilavuus tulee tuntea, ja se saadaan selville määrittämällä putken tarkka tilavuus.

Absorptioputken tilavuus määritettiin metaanisulfonaatilla, jonka pitoisuus oli noin 1 ppm. Suoritettiin kolme rinnakkaista mittausta injektoimalla liuosta suoraan IC:n näytesilmukkaan ja kolme rinnakkaista mittausta, jossa 9 millilitraa metaanisulfonaattia pumpattiin ensin absorptioputkeen ja sieltä IC:lle. Mittauksista syntyi kromatogrammit, joiden pinta-aloja käyttämällä laskettiin kaavalla 11 absorptioputken tarkka tilavuus.

$$\frac{A \text{ (injektointi IC:n näytesilmukkaan)}}{A \text{ (injktointi absorptioputken kautta)}} \cdot 9 \text{ ml} = x \text{ ml} \quad (11)$$

Absorptioputken tarkaksi tilavuudeksi saatiin 10,246 ml. Tätä lukua käytettiin laimennuskertoimena kaikissa tämän opinnäytetyön mittauksissa, joissa näytteet kulkivat uunin kautta IC:lle.

6.3 Validointimittaukset

Validointimittauksilla tutkittiin poltto-IC-laitteiston kloori- ja fluorimenetelmän lineaarisuutta, toteamis- ja määrittämissuoraa, oikeellisuutta ja toistettavuutta. Mittauksia suoritettiin kolmelle eri näytematriisille, joita olivat vesi-, nikkeli- ja koboltiliuokset. Lisäksi analysoitiin kaksi kiinteää näytettä, X₁ ja X₂, minkä avulla vertailtiin poltto-IC-laitteiston ja ICP-OES:n antamia tuloksia keskenään. Näytteiden valmistus ja mittausten suoritus on esitetty seuraavissa kappaleissa.

6.3.1 Liuosten valmistus

Validointimittauksia varten valmistettiin vesi-, nikkeli- ja kobolttipohjaisia liuosnäytteitä, jotka sisälsivät tunnetut määrät klooria ja fluoria. Jokaiselle näytematriisille valmistettiin neljä kappaletta liuoksia, joiden fluori- ja klooripitoisuudet olivat: 0, 2, 4 ja 6 mg/l. Valmistettiin 80 mg/l klooria ja fluoria sisältävä kantaliuos punnitsemalla NaCl:a 0,0660 g ja NaF:a 0,0885 g, ja liuottamalla ne samaan 500 ml:n mittapulloon.

Valmistettiin nikkeli- ja kobolttisulfaattiliuokset. Punnittiin 100 g nikkelisulfaattia (NiSO₄ · 6 H₂O) 200 ml:n mittapulloihin. Samalla tavalla punnittiin 100 g kobolttisulfaattia (CoSO₄) 200 ml:n mittapulloihin. Kiteiden liukenemisen helpottamiseksi liuoksia lämmitettiin ja sekoitettiin magneettisekoittimella. Kun kiteet olivat liuenneet ja liuokset jäähtyneet, niihin pipetoitiin taulukon 4 mukaisesti kantaliuosta. Lisäksi jokaiseen mittapulloon lisättiin vielä 0,2 ml väkevää rikkihappoa ennen merkkiin täyttämistä.

TAULUKKO 4. Nikkeli- ja kobolttisulfaattiliuosten Cl- ja F-pitoisuudet sekä pipetointitulavuudet

	A	B	C	D
Cl (mg/l)	0	2	4	6
F (mg/l)	0	2	4	6
80 mg/l kantaliuoksen pipetointitulavuus (ml)	0	5	10	15

Vesipohjaiset näytteet valmistettiin samasta kantaliuoksesta kuin nikkeli- ja kobolttisulfaattipohjaiset näytteet, pipetoimalla taulukon 5 mukaisesti. Vesipohjaisiin liuoksiin ei lisätty väkevää rikkihappoa.

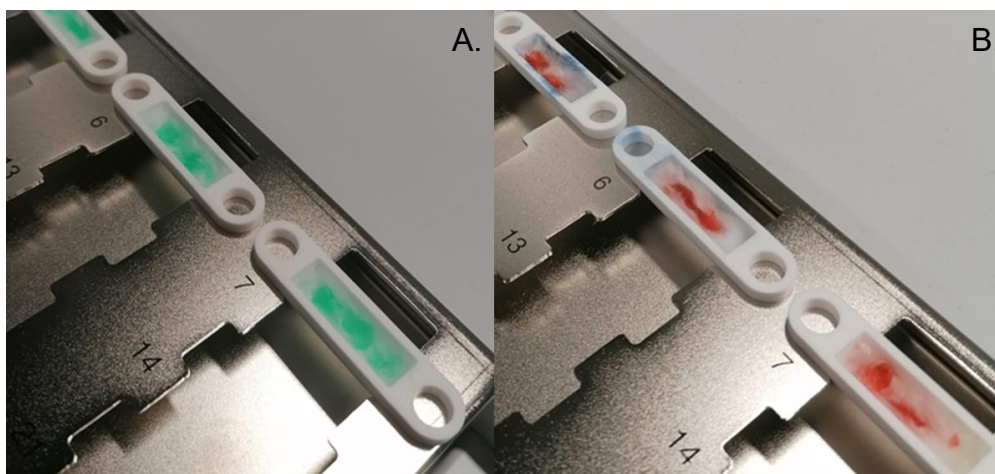
TAULUKKO 5. H₂O-liuosten Cl- ja F-pitoisuudet sekä pipetointitilavuudet

	A	B	C	D
Cl (mg/l)	0	2	4	6
F (mg/l)	0	2	4	6
80 mg/l kantaliuoksen pipetointitilavuus (ml)	0	5	10	15

6.3.2 Mittausten suoritus

Toteamis- ja määrittämissrajat mitattiin kymmenen näytteen mittaussarjoilla nollanäytteistä eli taulukoiden 4 ja 5 A-näytteillä. Kaikille kolmelle eri näytematriisille suoritettiin omat mittaussarjansa. Näytteensyöttäjälle asetettiin kymmenen kvart-sivillaa sisältävää näytelaivaa, joihin pipetoitiin 100 µl näytettä A jokaiseen laivaan. Koska kaikki näytteet pipetoitiin näytelaivoille heti, viimeinen näyte ehti olla näytelaivassa arviolta noin 3 tuntia ennen uuniin menoa ja analysointia. IC:lle laimennuskertoimeksi laitettiin kappaleessa 6.2.2 määritetty absorptioputken tilavuus.

Oikeellisuus ja toistettavuus määritettiin samoilla mittaussarjoilla. Suoritettiin 6 rinnakkaista mittauksia kolmen eri näytematriisin näytteistä B–D eli pitoisuuksissa 2, 4 ja 6 mg/l. Nikkelimatriisinäytteet mitattiin ensin asettamalla kaikki kuusi näytettä näytteensyöttimelle, kuten toteamis- ja määrittämissrajoja mitattaessa tehtiin. Poikkeavien tulosten (taulukko 8) jälkeen päädyttiin suorittamaan kaikki mittaukset niin, että asetettiin yksi näyte kerrallaan näytteensyöttimelle, jolloin näytteen pipetointi tapahtuu juuri ennen uuniin menoa. Näytemääränä käytettiin kaikissa mittauksissa 100 µl. Jokaisen mittaussarjan alussa mitattiin tyhjä näytelaiva, joka toimi nollanäytteenä. Kuvassa 2 on nikkeli- ja kobolttisulfaattinäytteitä pipetoituna näytelaivoihin. Validointimittauksissa käytetyt näytteet ja rinnakkaisten mittausten määrät on esitetty taulukossa 6.



KUVA 2. Kuvassa A nikkelisulfaatinäytteet näytelaivassa. Kuvassa B kobolttisulfaatinäytteet näytelaivassa.

TAULUKKO 6. Validointimittausten mittaussarjat

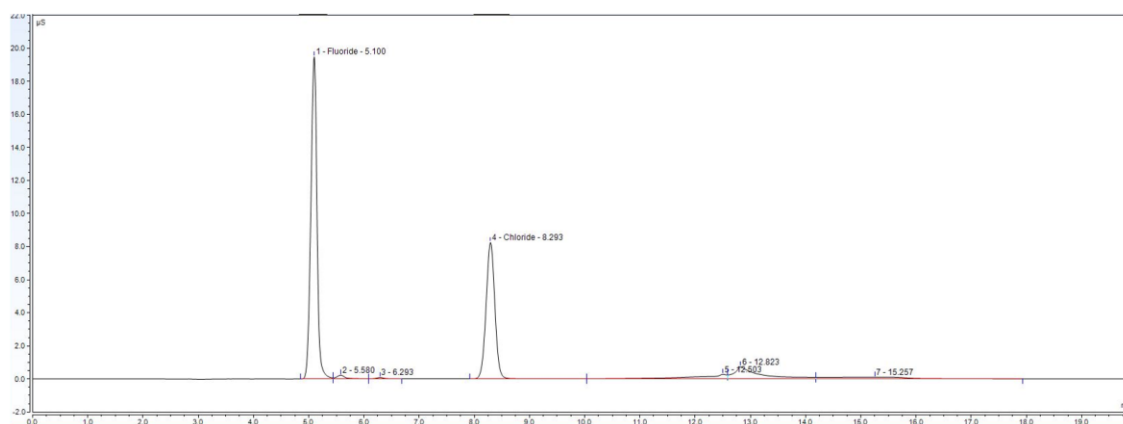
Parametri	Näyte	Toistot
Toteamisraja	NiSO ₄ A	10
Määrittäysraja	CoSO ₄ A	
	H ₂ O A	
Oikeellisuus	NiSO ₄ B-D	6
Toistettavuus	CoSO ₄ B-D	
	H ₂ O B-D	

Validointimittausten lisäksi suoritettiin vertaileva mittaus kahdelle kiinteälle näytteelle. Kiinteistä näytteistä käytetään nimityksiä X_1 ja X_2 . Kiinteitä näytteitä punnittiin noin 100 mg näytelaivaan ja suoritettiin mittaus. Tuloksia verrattiin ICP-OES:lla tehtyihin analyyseihin.

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

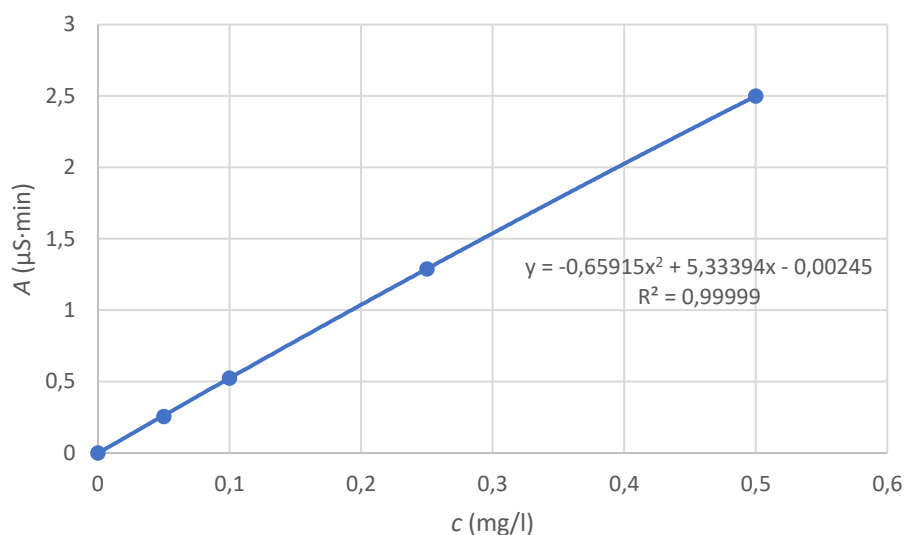
7.1 Kalibrintikäyrien lineaarisuus

Fluoridille ja kloridille määritettiin kalibrintikäyrät pitoisuusvälille 0–0,5 mg/l. Kalibrintikäyrien vaaka-akselilla on esitetty tutkittavan aineen eli joko fluoridin tai kloridin tunnettu pitoisuus. Pystyakselilla on esitetty tutkittavasta aineesta syntyneen kromatogrammin pinta-ala. Esimerkkinä kuviossa 5 on esitetty 0,5 mg/l fluoridia ja kloridia sisältävän kalibrintiliuoksen kromatogrammit, joiden pinta-aloja on käytetty kalibrintikäyrien laskennassa. Kaikilla kalibrintiliuosten pitoisuuksilla saatiin kuvion 5 mukaiset siistit kromatogrammit.



KUVIO 5. Fluoridin ja kloridin kromatogrammit 0,5 mg/l pitoisessa kalibrintiliuoksessa. Fluoridin piikki on x-akselin kohdassa 5,10 minuuttia ja kloridin piikki on kohdassa 8,293 minuuttia.

Kalibrintikäyrien laskennassa käytettiin kolmen rinnakkaisen mittauksen keskiarvoa aina yhtä kalibrintipistettä kohden. Kalibrintikäyrien laskentaan käytetyt mittaustulokset on esitetty liitteissä 1 ja 2. Fluoridin kalibrintikäyrä (kuvio 6) määritettiin kvadraattisesti eli toisen asteen polynomifunktiolla. Kalibrintikäyrän selitysasteen arvoksi saatiin 0,99999, mikä on erittäin lähellä lukua 1 eli kalibrintikäyrän voidaan katsoa olevan lineaarinen selitysasteen suhteen (Jaarinen & Niiranen 2005, 25).



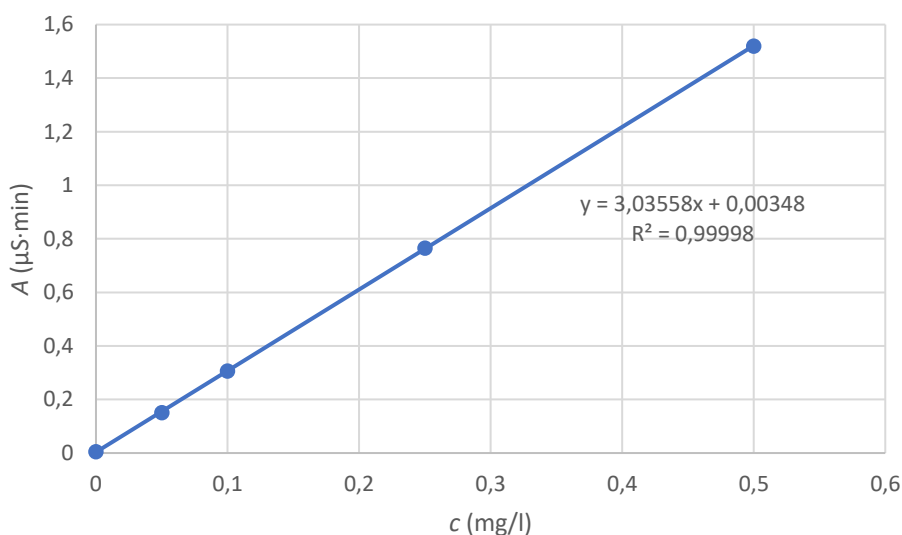
KUVIO 6. Fluoridin kvadraattinen kalibrointikäyrä

Fluoridin kalibrointikäyrän lineaarisuutta tutkittiin myös residuaalien jäännöskaavion (kuvio 7) avulla. Jäännöskaavio laadittiin Excelin regressioanalyysi-työkalua käyttäen. Kuvio 7 nähdään, että residuaalit ovat jakautuneet tasaisesti nollan molemmiin puolin, eikä selvää kuviota ole havaittavissa, joten myös jäännöskaavio tukee fluoridin kalibrointisuoran lineaarisuutta (Jaarinen & Niiranen 2005, 26).



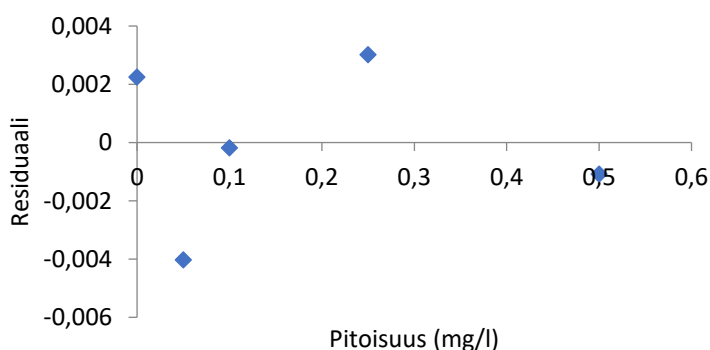
KUVIO 7. Fluoridin kalibrointikäyrän residuaalien jäännöskaavio

Kloridin kalibrointikäyrä (kuvio 8) määritettiin lineaarisesti eli ensimmäisen asteen polynomifunktiolla. Kalibrointikäyrän selitysasteen arvoksi saatiin 0,99998 eli myös kloridin kalibrointikäyrän voidaan todeta olevan lineaarinen selitysasteen suhteen.



KUVIO 8. Kloridin lineaarinen kalibroitikäyrä

Myös kloridin kalibroitikäyrän residuaaleista laadittiin jäännöskaavio (kuvio 9) lineaarisuuden varmentamiseksi. Kuviosta 9 ei ole löydettävissä säännöllistä kuviota ja residuaalit ovat jakautuneet nollan molemmiin puolin eli kloridin kalibrointisuora on lineaarinen residuaalien suhteen.



KUVIO 9. Kloridin kalibroitikäyrän residuaalien jäännöskaavio

7.2 Menetelmän toteamis- ja määrittäysrajat

Menetelmälle määritettiin fluorin ja kloorin toteamis- ja määrittäysrajat kolmelle eri näytematriisille, joita olivat nikkeli-, koboltti- ja vesiliuos. Jokaiselle näytematriisille suoritettiin kymmenen rinnakkaisesta mittauksesta. Mittaussarjoille laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Kaavojen 2 ja 3 laskettiin

toteamis- ja määrittämissrajat. Kaikki laskuihin käytetyt mittaustulokset on esitetty liitteessä 3.

Alla on esitetty laskuesimerkit fluorin toteamis- ja määrittämissrajojen laskemiseen nikkelimatriukselle. Toteamisraja laskettiin kaavalla 2 seuraavasti:

$$\begin{aligned} LOD (F_{NiSO_4}) &= 0,5256 \frac{\text{mg}}{\text{l}} + 3 \cdot 0,1435 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \\ &= 0,9561 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \\ &\approx 0,96 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned}$$

Määrittämissraja laskettiin kaavalla 3 seuraavasti:

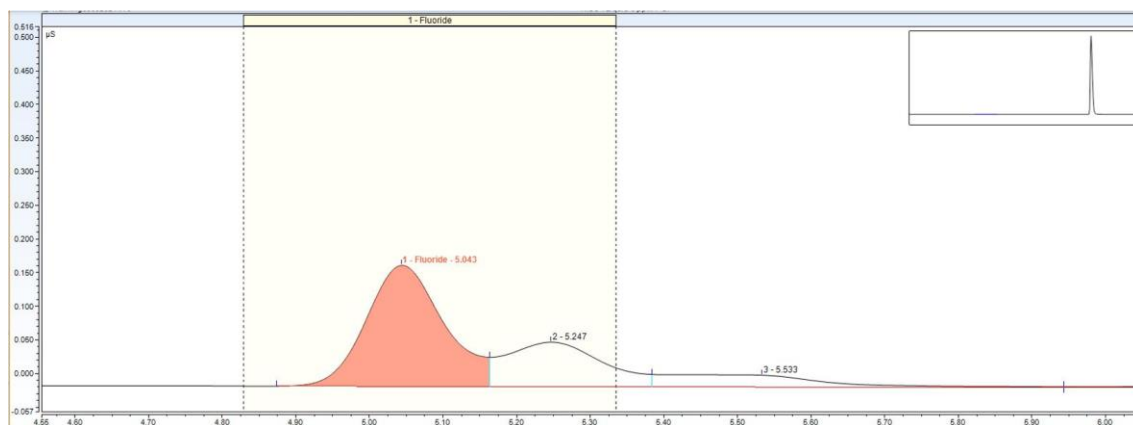
$$\begin{aligned} LOQ (F_{NiSO_4}) &= 0,5256 \frac{\text{mg}}{\text{l}} + 10 \cdot 0,1435 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \\ &= 1,9606 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \\ &\approx 2,0 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned}$$

Kaikkien näytematriiseille laskettiin tulokset edellä esitettyjen esimerkkien mukaisesti. Toteamis- ja määrittämissrajojen tulokset on esitetty taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Eri näytematriisien toteamis- ja määrittämissrajat

		NiSO ₄	CoSO ₄	H ₂ O
LOD (mg/l)	Fluori	0,96	0,38	0,49
LOD (mg/l)	Kloori	0,68	0,55	0,43
LOQ (mg/l)	Fluori	2,0	0,52	0,96
LOQ (mg/l)	Kloori	1,4	0,87	1,0

Tuloksista nähdään, että koboltti- ja vesimatriisille saadut määrittämissrajat ovat sekä kloorin että fluorin osalta 1 mg/l tai sen alle. Nikkelimatriisille on saatu korkeampia tuloksia, sillä määrittämissrajat ovat kloorille 1,4 mg/l ja fluorille 2,0 mg/l. Nikkelimatriisille saadut korkeammat tulokset saattavat johtua nikkelimatriisin nollanäytteen häntivistä piikeistä (kuvio 10), jolloin piikkien pinta-alojen integrointi on ollut haastavaa.



KUVIO 10. Nikkelimatriisiin nollanäytteen häntivä fluoridipiikki

Taulukon 7 tulokset vaihtelevat niin näytematriisien kuin myös kloorin ja fluorin välillä, että tuloksista ei pystytä vetämään luotettavaa johtopäätöstä menetelmän selkeistä toteamis- tai määritysrajoista. Lisäksi kun katsotaan liitteessä 3 esitetyt mittausarjoissa esiintyneitä suhteellisia keskihajontoja, jotka vaihtelevat 6–48 %:n välillä tuloksia ei voida pitää luotettavina.

Tässä työssä toteamis- ja määritysrajat määritettiin nollanäytteiden avulla, mutta tyypillisesti kromatografisissa menetelmissä ne määritetään tutkimalla taustan signaali-kohinasuhdetta (Bliesner 2006, 11). Toteamisraja määritetään yleensä kertomalla taustan signaali-kohinasuhde kolmella ja määritysraja kertomalla taustan signaali-kohinasuhde kymmenellä. Laskennalliset tulokset yleensä vahvistetaan injektoimalla standardeja, jotka antavat lasketun signaali-kohinasuhteen ja joilla on myös hyväksyttävät RSD-arvot. (Bliesner 2006, 183.)

7.3 Menetelmän oikeellisuus ja toistettavuus

Menetelmän oikeellisuus ja toistettavuus määritettiin myös kolmelle eri näytematriisille. Jokaiselle näytematriisille suoritettiin kuuden rinnakkaisen mittauksen mittausarjoja kolmella eri pitoisuudella. Mittalaitteistolta saaduista tuloksista on vähennetty nollanäytteiden tulokset, minkä jälkeen mittausarjoille on laskettu keskiarvo, keskihajonta, poikkeama ja suhteellinen keskihajonta. Kaikkien mittausarjojen mittalaitteistolta saadut tulokset on esitetty liitteissä 4–7.

Laskuesimerkkinä poikkeaman ja suhteellisen keskihajonnan laskentaan käytetään vesimatriisin mittaussarjan tuloksia, kun käytössä oli 2 mg/l fluoria sisältävä näyte. Laskuissa käytetyt lukuarvot on esitetty liitteessä 6. Poikkeama laskettiin kaavan 4 mukaan seuraavasti:

$$\begin{aligned} b \left(F_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{2\text{mg}}{\text{l}} \right) \right) &= 1,8 \frac{\text{mg}}{\text{l}} - 2 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \\ &= -0,2 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned}$$

Suhteellinen keskihajonta samalle mittaussarjalle laskettiin kaavalla 6 seuraavasti:

$$\begin{aligned} RSD \left(F_{\text{H}_2\text{O}} \left(\frac{2\text{mg}}{\text{l}} \right) \right) &= \frac{0,0214 \frac{\text{mg}}{\text{l}}}{1,775 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} \cdot 100\% \\ &= 1,205 \dots \% \\ &\approx 1,2 \% \end{aligned}$$

Kappaleessa 6.3.2 kerrottiin, kuinka ensimmäisessä mittaussarjassa kaikki nikkelimatriisinäytteet asetettiin samanaikaisesti näytteensyöttimelle, jolloin viimeinen näyte ehti odottaa näytteensyöttimellä noin kaksi tuntia ennen uuniin kulkeutumista. Tästä mittaussarjasta saadut tulokset on esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Nikkelimatriisin tulokset, kun kaikki mittaussarjan näytteet asetettu näytteensyöttimelle samanaikaisesti

		2 mg/l	4 mg/l	6 mg/l
<i>KA</i> (mg/l)	Fluori	1,7	3,1	5,1
	Kloori	2,3	3,5	6,0
poikkeama, <i>b</i> (mg/l)	Fluori	-0,3	-0,9	-0,9
	Kloori	0,3	-0,5	0
<i>RSD</i> (%)	Fluori	5,5	10,3	15,2
	Kloori	3,8	19,3	8,5

Taulukosta 8 nähdään suhteellisen keskihajonnan vaihtelevan 3–19 %:n välillä ja poikkeaman olevan suurimmillaan 0,9 mg/l määritettäessä fluoria. Melko vaihte-

levien tulosten jälkeen päädyttiin kokeilemaan suorittaa mittaukset niin, että näytteenäytimmelle asetettiin yksi näyte kerrallaan, jolloin näyte pääsi heti uuniin poltettavaksi. Tällä tavalla suoritettujen mittaussarjojen tulokset nikkelimatriisille on esitetty taulukossa 9. Vertaamalla taulukoiden 8 ja 9 tuloksia huomataan, kuinka merkittävästi suhteellinen keskihajonta pieneni, kun näytteenäytimmelle asetettu näyte pääsi heti uuniin. Tällä tavalla mittaamalla suhteellinen keskihajonta vaihteli vain 0,9–3,4 %:n välillä. Näiden tulosten myötä myös vesi- ja kobolttimatriisiin näytteet päädyttiin mittaamaan asettamalla yksi näyte kerrallaan näytteenäytimmelle.

TAULUKKO 9. Nikkelimatriisin tulokset, kun näytteenäytimmelle asetettiin yksi näyte kerrallaan.

		2 mg/l	4 mg/l	6 mg/l
<i>KA</i> (mg/l)	Fluori	1,9	3,8	5,7
	Kloori	1,6	3,7	5,6
poikkeama, <i>b</i> (mg/l)	Fluori	-0,1	-0,2	-0,3
	Kloori	-0,4	-0,3	-0,4
<i>RSD</i> (%)	Fluori	1,6	0,89	0,90
	Kloori	2,9	3,4	1,6

Vesimatriisille saadut tulokset kolmessa eri pitoisuudessa on esitetty taulukossa 10. Suhteellisista keskihajonnoista nähdään, että tulosten toistettavuus on onnistunut paremmin määritettäessä fluoria kuin klooria.

TAULUKKO 10. Vesimatriisin tulokset, kun näytteenäytimmelle asetettiin yksi näyte kerrallaan.

		2 mg/l	4 mg/l	6 mg/l
<i>KA</i> (mg/l)	Fluori	1,8	4,0	5,9
	Kloori	1,9	4,4	6,2
poikkeama, <i>b</i> (mg/l)	Fluori	-0,2	0	-0,1
	Kloori	-0,1	0,4	0,2
<i>RSD</i> (%)	Fluori	1,2	0,84	1,4
	Kloori	4,1	6,7	6,6

Taulukossa 11 on esitetty kobolttimatriisille saadut tulokset kolmessa eri pitoisuudessa. Pitoisuuksissa 2 ja 6 mg/l kloorin poikkeamaksi on saatu nolla, mutta tällöin toistettavuus on taas ollut heikompaa. Tuloksista ei voida päätellä mitään selkeää johdonmukaisuutta minkä perusteella tulokset vaihtelisivat esimerkiksi eri pitoisuuksissa.

TAULUKKO 11. Kobolttimatriisin tulokset, kun näytteensyöttimelle asetettiin yksi näyte kerrallaan.

		2 mg/l	4 mg/l	6 mg/l
KA (mg/l)	Fluori	1,6	3,7	5,9
	Kloori	2,0	4,3	6,0
poikkeama, <i>b</i> (mg/l)	Fluori	-0,4	-0,3	-0,1
	Kloori	0	0,3	0
RSD (%)	Fluori	0,69	6,4	1,2
	Kloori	7,2	2,4	6,1

Yhteenvedon taulukoiden 9–11 tuloksista voidaan todeta, että suurimmat poikkeamat ovat $\pm 0,4$ mg/l vaihdellen näytematriisien sekä tutkittavan aineen välillä. Suhteelliset keskihajonnat vaihtelevat 0,69–7,2 %:n välillä. Tuloksista voidaan päätellä, että käytetyillä näytematriiseilla ei ole vaikutusta tulosten oikeellisuuteen tai toistettavuuteen.

7.4 Kiinteät näytteet

Kahdesta kiinteästä näytteestä määritettiin klooria sekä poltto-IC-laitteistolla että ICP-OES:lla. Taulukossa 12 on esitetty tulokset, joista nähdään, että tulokset ovat yhtäpitäviä riippumatta käytettävästä menetelmästä. Poltto-IC-laitteistolla säästetään kuitenkin aikaa, kun näytettä ei tarvitse liuottaa ennen analysointia.

TAULUKKO 12. Kiinteiden näytteiden tulokset

Näyte	Tutkittava aine	poltto-IC	ICP-OES
X ₁	Cl (%)	0,16	0,17
X ₂	Cl (%)	0,17	0,17

8 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli määrittää poltto-IC-laitteiston fluori- ja kloorimenetelmän suorituskyky suhteessa toimeksiantajan asettamaan tavoitteeseen, jossa analyysien oikeellisuus saa vaihdella ± 1 mg/l. Suorituskyvyn selvittämiseksi suoritettiin validointiprotokollan mukaisia mittauksia, joissa tutkittiin menetelmän lineaarisuutta, toteamis- ja määrittysrajaa, oikeellisuutta ja toistettavuutta kolmella eri näytematriisilla, jotka sisälsivät tunnetut määrät klooria ja fluoria. Laitteiston kalibrointi onnistui hyvin ja menetelmä todettiin lineaariseksi niin kloorin kuin fluorinkin osalta. Toteamis- ja määrittysrajaa ei pystytty määrittämään luotettavasti, koska tulokset vaihtelivat eri näytematriisien välillä ja mittaussarjojen suhteellinen keskihajonta oli liian suurta. Oikeellisuutta määritettiin poikkeaman avulla. Suurimmat poikkeamat eri näytematriiseissa oli $\pm 0,4$ mg/l, kun saatuja mittaustuloksia verrattiin näytteiden tunnettuihin kloori- ja fluoripitoisuuksiin. Oikeellisuuden puolesta saavutettiin siis toimeksiantajan asettama laatutavoite. Toistettavuutta tutkittaessa mittaussarjojen RSD:t vaihtelivat 0,69–7,2 %:n välillä, kun näytteet asetettiin näytteensyöttimelle yksi näyte kerrallaan, jolloin näyte pääsi heti uuniin poltettavaksi. Tällä tavalla mitattuna toistettavuudelle saatiin hyväksyttävät tulokset. Kun taas näytteitä asetettiin näytteensyöttimelle kuusi kappaletta samaan aikaan, mittaussarjojen RSD:t vaihtelivat 3,8–19 %:n välillä. Tähän liittyen menetelmän jatkotutkimuksissa voitaisiin selvittää, mistä pidempien mittaussarjojen huono toistettavuus johtuu. Ehtiikö näytettä mahdollisesti imeytyä näytelaivaan, haihtua ilmaan tai kontaminoituuko uuni, kun se ei ehdi huuhtoutumaan kunnolla näytteiden välissä.

Opinnäytetyön muina tavoitteina oli tunnistaa menetelmän mittaustarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä ja määritellä laitteistolle ja menetelmälle käyttöruutiinit, joiden pohjalta toimeksiantajan analyysilaboratoriossa aletaan suorittamaan päivittäisiä analyyseja ja ylläpitämään laitteistoa. Menetelmän epävarmuuslähteitä määritettiin kappaleessa 5.3. Määritettyjä epävarmuuslähteitä voidaan jatkossa pitää hyvänä pohjana laskettaessa mittaasepävarmuutta, mutta jatkotutkimuksia mahdollisesti tarvitaan luotettavamman tuloksen saamiseksi. Toimeksiantajalle saatiin laadittua menetelmäohjeet ja opastettiin poltto-IC-laitteistolle uusi vastuukäyttäjä,

joka jatkoi laitteiston parissa opinnäytetyön jälkeen. Menetelmälle jouduttiin tekemään vielä joitain validointi- ja seurantamittauksia lisää ennen sen virallista käyttöönottoa.

Jatkossa menetelmää voitaisiin kehittää mahdollisesti lyhentämällä ionikromatografian analyysiaikaa. Tällä hetkellä analyysiaika on 20 minuuttia, mutta fluori eluoituu noin viiden minuutin kohdalla ja kloori noin kahdeksan minuutin kohdalla. Analyysiaikaa pystyttäisiin lyhentämään noin kymmenellä minuutilla, mikä nopeuttaisi analyysien valmistumista huomattavasti, etenkin jos näytemäärät kasvavat tulevaisuudessa paljon.

Yhteenvetona voidaan todeta, että toimeksiantajalle kertyi opinnäytetyöstä hyödyllistä mittausdataa erilaisista näytematriiseista. Opinnäytetyön suurin hyöty kuitenkin tuli varmasti laitteiston käyttöönotossa mukana olemisessa, laitteiston käytön opettelussa ja opitun tiedon siirtämisessä eteenpäin uudelle vastuukäyttäjälle.

LÄHTEET

Bliesner, D. 2006. Validating chromatographic methods: a practical guide. New Jersey: Wiley.

Chatwal, G. & Arora, M. 2006. Analytical chromatography. India: Himalaya Publishing House.

Daniel, P. & Rapp, R. 1976. Halogen corrosion of metals. Boston: Springer.
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-9062-0_2

Ehder, T. (toim.) 2005. Kemian metrologian opas. Helsinki: Metrologian neuvottelukunta. Luettu 10.2.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Ellison, S. & Williams, A. 2012. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3. painos. Eurachem & CITAC. Luettu 31.3.2022. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf

Fanali, S., Haddad, P., Poole, C., Schoenmakers, P. & Lloyd, D. 2013. Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation. Yhdysvallat: Elsevier.

Fritz, J. & Gjerde, D. 2009. Ion Chromatography. 4. painos. Saksa: Wiley-VCH.

Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. & Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Metrologian neuvottelukunta. Luettu 9.2.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Housecroft, C. & Sharpe, A. 2012. Inorganic chemistry. 4. painos. Iso-Britannia: Pearson Education Limited.

Hu, J. & Rohrer, J. 2019. Determination of fluorine and chlorine in iron ore using combustion ion chromatography. Thermo Scientific. Luettu 2.11.2021.
<https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FCMD%2FApplication-Notes%2Fan-73280-fluorine-chlorine-iron-ore-an73280-en.pdf>

Hägg, M. (toim.) 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Espoo: Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Luettu 26.4.2022. <http://kemianseurat.fi/finntesting/wp-content/uploads/2019/10/Validoinnin-suunnittelun-opas-2016.pdf>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

Jeyakumar, S. & Mishra, VG. 2018. Pyrohydrolysis, a clean separation method for separating non-metals directly from solid matrix. Open Access Journal of Science.

Lai, G. 2007. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Ohio: Materials Park OH: ASM International.

Magnusson, B. & Örnemark, U. 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2. painos. Luettu 20.4.2022. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf

Meyer, V. 2003. Measurement Uncertainty of Liquid Chromatographic Analyses Visualized by Ishikawa Diagrams. Journal of Chromatographic Science 41, 431–443. <https://core.ac.uk/download/pdf/85214517.pdf>

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J. (toim.) 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus.

Nittoseiko. 2020. AQF-2100 Calculation and measurement uncertainty. Toimeksiantajalle annettu materiaali.

Nornickel Harjavalta. 2022. Nikkelijalostuksen maailmanluokan asiantuntija. Luettu 14.3.2022. <https://www.nornickel.fi/nornickel-harjavalta>

Parsonage, D., Singh, P. & Nikoloski, A. 2014. Adverse effects of fluoride on hydrometallurgical operations. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 35 (1), 44–65. https://www.researchgate.net/publication/241714944_Adverse_Effects_of_Fluoride_on_Hydrometallurgical_Operations

Thermo Fisher. Chromeleon 7.3. Formula for Amount Calculation (External Standard). Vaatii käyttöoikeuden.

Thermo Fisher Scientific. 2018. Combustion IC System - Halogen and sulfur determinations-pyrolysis of difficult samples. Luettu 28.3.2022. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/BR-71114-IC-Combustion-BR71114-EN.pdf>

LIITTEET

Liite 1. Fluoridin kalibrointikäyrän mittaustulokset

TAULUKKO 13. Fluoridin kalibrointikäyrän laatimiseen käytetty mittausdata

Fluoridin toisen asteen kalibrointikäyrä			
		Keskiarvo	
c (mg/l)	A (μS·min)	c (mg/l)	A (μS·min)
0,00	0,0008		
0,00	0,0010		
0,00	0,0009	0,00	0,0009
0,05	0,2562		
0,05	0,2571		
0,05	0,2573	0,05	0,2569
0,10	0,5245		
0,10	0,5269		
0,10	0,5265	0,10	0,5260
0,25	1,2908		
0,25	1,2905		
0,25	1,2913	0,25	1,2909
0,50	2,5031		
0,50	2,4981		
0,50	2,4972	0,50	2,4995

Liite 2. Klordin kalibroituskäyrän mittaustulokset

TAULUKKO 14. Klordin kalibroituskäyrän laatimiseen käytetty mittausdata

Klordin ensimmäisen asteen kalibroituskäyrä			
		Keskiarvo	
c (mg/l)	A (μS·min)	c (mg/l)	A (μS·min)
0,00	0,0045		
0,00	0,0062		
0,00	0,0065	0,00	0,0057
0,05	0,1510		
0,05	0,1512		
0,05	0,1515	0,05	0,1512
0,10	0,3059		
0,10	0,3077		
0,10	0,3070	0,10	0,3069
0,25	0,7651		
0,25	0,7670		
0,25	0,7641	0,25	0,7654
0,50	1,5205		
0,50	1,5198		
0,50	1,5203	0,50	1,5202

Liite 3. Toteamis- ja määrittäysrajan mittaustulokset

TAULUKKO 15. Toteamis- ja määrittäysrajan mittaussarjojen tulokset

	NiSO ₄ 0 mg/l		CoSO ₄ 0 mg/l		H ₂ O 0 mg/l	
	F	Cl	F	Cl	F	Cl
1	0,7746	0,6271	0,3252	0,3509	0,4563	0,1171
2	0,7028	0,3553	0,3394	0,4216	0,3192	0,0067
3	0,6267	0,3847	0,3465	0,4395	0,3033	0,2012
4	0,6275	0,3982	0,3371	0,4592	0,2548	0,2298
5	0,4693	0,3096	0,3190	0,3951	0,2794	0,3262
6	0,4368	0,2668	0,3262	0,4645	0,2497	0,2219
7	0,4107	0,3790	0,2880	0,3720	0,2636	0,1274
8	0,4351	0,2563	0,2988	0,3527	0,2316	0,1582
9	0,3873	0,2933	0,2980	0,4284	0,2297	0,1692
10	0,3848	0,3413	0,3265	0,4720	0,2462	0,1857
KESKIARVO (mg/l)	0,5256	0,3612	0,3205	0,4156	0,2834	0,1743
KESKIHAJONTA (mg/l)	0,1435	0,1057	0,0195	0,0456	0,0674	0,0837
LOD (mg/l)	0,9561	0,6783	0,3791	0,5524	0,4856	0,4256
LOQ (mg/l)	1,9608	1,4182	0,5158	0,8715	0,9574	1,0118
RSD (%)	27,3097	29,2679	6,0961	10,9705	23,7842	48,0357

Liite 4. Nikkelimatriisin mittaustulokset – kaikki näytteet asetettu samanaikaisesti näytteensyöttimelle

TAULUKKO 16. Nikkelimatriisin tulokset (kaikki näytteet samanaikaisesti näytteensyöttimellä) – oikeellisuus ja toistettavuus

	NiSO ₄ -matriisi 2 mg/l				NiSO ₄ -matriisi 4 mg/l				NiSO ₄ -matriisi 6 mg/l			
	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
BLANK	0,3342	0,0511	Blank vähennetty		0,3758	0	Blank vähennetty		0,2791	0	Blank vähennetty	
1	2,1587	2,2727	1,8245	2,2216	3,5738	4,2145	3,1980	4,2145	5,9306	6,3437	5,6515	6,3437
2	2,1479	2,4258	1,8137	2,3747	3,6936	4,2931	3,3178	4,2931	5,7881	6,0830	5,5090	6,0830
3	2,0460	2,3055	1,7118	2,2544	3,7691	3,4638	3,3933	3,4638	5,7992	6,4293	5,5201	6,4293
4	2,1457	2,3309	1,8115	2,2798	3,4736	3,0740	3,0978	3,0740	5,7723	6,1868	5,4932	6,1868
5	1,9948	2,2115	1,6606	2,1604	3,3739	3,4655	2,9981	3,4655	4,4655	5,592	4,1864	5,5920
6	1,9287	2,4309	1,5945	2,3798	2,8835	2,5161	2,5077	2,5161	4,2257	5,1223	3,9466	5,1223
KESKIARVO (mg/l)			1,7361	2,2785			3,0855	3,5045			5,0511	5,9595
KESKIHAJONTA (mg/l)			0,0958	0,0864			0,3172	0,6770			0,7685	0,5042
RSD (%)			5,5166	3,7900			10,2797	19,3171			15,2150	8,4608
POIKKEAMA (mg/l)			-0,2639	0,2785			-0,9146	-0,4955			-0,9489	-0,0405

Liite 5. Nikkelimatriisin mittaustulokset – asetettu yksi näyte kerrallaan näytteen-
syöttimelle

TAULUKKO 17. Nikkelimatriisin tulokset (yksi näyte kerrallaan näytteesyötti-
mellä) – oikeellisuus ja toistettavuus

	NISO4 2 mg/l				NISO4 4 mg/l				NISO4 6 mg/l			
	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
BLANK	0,2381	0,3412	Blank vähennetty		0,5643	0,6560	Blank vähennetty		0,5623	0,4188	Blank vähennetty	
1	2,1674	1,9140	1,9293	1,5728	4,3971	4,3856	3,8328	3,7296	6,2926	6,1293	5,7303	5,7105
2	2,1141	1,9390	1,8760	1,5978	4,3274	4,2047	3,7631	3,5487	6,2751	6,0078	5,7128	5,5890
3	2,1234	1,8909	1,8853	1,5497	4,3015	4,5725	3,7372	3,9165	6,2373	5,9785	5,6750	5,5597
4	2,1813	1,8900	1,9432	1,5488	4,3511	4,3226	3,7868	3,6666	6,2424	6,0074	5,6801	5,5886
5	2,1863	1,9465	1,9482	1,6053	4,3474	4,4735	3,7831	3,8175	6,1832	5,8536	5,6209	5,4348
6	2,1716	1,8194	1,9335	1,4782	4,3151	4,3587	3,7508	3,7027	6,1610	6,0346	5,5987	5,6158
KESKIARVO (mg/l)			1,9193	1,5588			3,7756	3,7303			5,6696	5,5831
KESKIHAJONTA (mg/l)			0,0308	0,0460			0,0338	0,1265			0,0512	0,0893
RSD (%)			1,6041	2,9480			0,8942	3,3925			0,9024	1,6001
POIKKEAMA (mg/l)			-0,0807	-0,4412			-0,2244	-0,2697			-0,3304	-0,4169

Liite 6. Vesimatriisin mittaustulokset

TAULUKKO 18. Vesimatriisin tulokset – oikeellisuus ja toistettavuus

	H2O-matriisi 2 mg/l				H2O-matriisi 4 mg/l				H2O-matriisi 6 mg/l			
	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
BLANK	0,5099	0,4685	Blank vähennetty		0,2701	0,0261	Blank vähennetty		0,3816	0,0813	Blank vähennetty	
1	2,2632	2,1932	1,7533	1,7247	4,3367	4,2633	4,0666	4,2372	6,3313	7,1065	5,9497	7,0252
2	2,2868	2,3261	1,7769	1,8576	4,2557	4,9796	3,9856	4,9535	6,3226	6,3352	5,9410	6,2539
3	2,3226	2,3948	1,8127	1,9263	4,3185	4,1736	4,0484	4,1475	6,3563	6,2612	5,9747	6,1799
4	2,2910	2,3411	1,7811	1,8726	4,3214	4,3404	4,0513	4,3143	6,2480	6,1750	5,8664	6,0937
5	2,2819	2,4019	1,7720	1,9334	4,2745	4,3520	4,0044	4,3259	6,3054	6,2204	5,9238	6,1391
6	2,2660	2,2962	1,7561	1,8277	4,2676	4,2536	3,9975	4,2275	6,1355	5,8753	5,7539	5,7940
KESKIARVO (mg/l)			1,7754	1,8571			4,0256	4,3677			5,9016	6,2476
KESKIHAJONTA (mg/l)			0,0214	0,0765			0,0338	0,2943			0,0809	0,4124
RSD (%)			1,2077	4,1183			0,8387	6,7372			1,3715	6,6014
POIKKEAMA (mg/l)			-0,2247	-0,1430			0,0256	0,3677			-0,0984	0,2476

Liite 7. Kobolttimatriisin mittaustulokset

TAULUKKO 19. Kobolttimatriisin mittaustulokset – oikeellisuus ja toistettavuus

	CoSO4 2 mg/l				CoSO4 4 mg/l				CoSO4 6 mg/l			
	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
BLANK	0,5865	0,8241	Blank vähennetty		0,4829	0,3963	Blank vähennetty		0,4054	0,9225	Blank vähennetty	
1	2,2354	2,8578	1,6489	2,0337	4,0956	4,7476	3,6127	4,3513	6,3766	7,0238	5,9712	6,1013
2	2,2230	2,9634	1,6365	2,1393	3,9655	4,6620	3,4826	4,2657	6,3188	7,4741	5,9134	6,5516
3	2,2280	2,6030	1,6415	1,7789	4,6756	4,7471	4,1927	4,3508	6,1757	6,5884	5,7703	5,6659
4	2,2439	2,7734	1,6574	1,9493	4,1676	4,5947	3,6847	4,1984	6,3024	6,6028	5,897	5,6803
5	2,2306	2,9914	1,6441	2,1673	4,2020	4,7151	3,7191	4,3188	6,2226	6,7688	5,8172	5,8463
6	2,2104	2,7592	1,6239	1,9351	4,2326	4,9064	3,7497	4,5101	6,2891	7,2820	5,8837	6,3595
KESKIARVO (mg/l)			1,6421	2,0006			3,7403	4,3325			5,8755	6,0342
KESKIHAJONTA (mg/l)			0,0114	0,1444			0,2412	0,1048			0,0715	0,3672
RSD (%)			0,6929	7,2157			6,4499	2,4178			1,2176	6,0856
HARHA (mg/l)			-0,3580	0,0006			-0,2598	0,3325			-0,1245	0,0341