



# Kalsiumin ja magnesiumin määritys mustalipeästä ICP- OES-laitteella

Menetelmän kehitys ja verifiointi

Hanna Kuoppala

OPINNÄYTETYÖ  
Tammikuu 2023

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

KUOPPALA, HANNA

Kalsiumin ja magnesiumin määrittäminen mustalipeästä ICP-OES-laitteella  
Menetelmän kehitys ja verifiointi

Opinnäytetyö 64 sivua, joista liitteitä 8 sivua  
Tammikuu 2023

---

Opinnäytetyö tehtiin Kymen ympäristölaboratorio Oy:ssä. Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää ja verifioida menetelmä mustalipeän kalsium- ja magnesiumipitoisuuksien määrittämiseksi uudella ICP-OES-laitteella.

Kymen ympäristölaboratorioon oli hankittu Thermo Scientificin iCAP PRO ICP-OES-laitte vuodelta 2021 alkupuolella. Laitetta käytettiin aiemmin pelkästään talous- ja jätevesien metallianalytiikkaan. Tarkoituksena oli laajentaa ICP-OES-laitteen käyttöaluetta myös kemikaalikierron ja prosessikemian laboratorion näyttematriiseille, joiden metallianalyysit oli jouduttu tähän asti ostamaan alihankintana. Tätä varten laitteelle hankittiin erilliset näytteenottovarusteet, jotta mustalipeänäytteet eivät sotke puhtaampien näytteiden määrittäystä.

Mustalipeä on sellunkeitossa syntyvä sivutuote, jonka talteenotto ja uudelleenkäyttö on yksi sellutehtaiden tärkeimmistä prosesseista. Mustalipeän kalsium- ja magnesiumipitoisuuksien määrittäminen on tärkeää, sillä ne ovat prosessiin kuulumattomia haitallisia aineita. Haitallisten prosessiin kuulumattomien aineiden päästessä rikastumaan kemikaalikierrossa ne aiheuttavat erilaisia ongelmia, kuten kapasiteetin heikentymistä, kerrostumia, korroosiota ja mustalipeän haihduttamiseen tarvittavan energian lisääntymistä.

---

Asiasanat: mustalipeä, icp, kalsium, magnesium, talteenotto

## **ABSTRACT**

Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

KUOPPALA, HANNA

Determination of Calcium and Magnesium Content in Black Liquor With ICP-OES

Method Development and Verification

Bachelor's thesis 64 pages, appendices 8 pages

January 2023

---

This thesis was made for Kymi environment laboratory. The aim of this thesis was to introduce a method for determining calcium and magnesium content in black liquor with a new ICP-OES. The purpose of this thesis was to develop and verify the method so Kymi environment laboratory can expand the range of use of ICP-OES. So far, the ICP-OES had only been used for water samples and elemental analytics of other samples were subcontracted.

Black liquor is a by-product coming from pulping process, whose recovery and regeneration is one of the most important processes in pulp mills. Determination of calcium and magnesium content in black liquor is important because these components are harmful non-process elements. If the non process elements become rich in the process they cause many problems, for example, capacity degradation, sediment, corrosion and increased energy of black liquor vaporization.

---

Key words: black liquor, icp, calcium, magnesium, recovery boiler

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	7
2	MUSTALIPEÄ .....	8
	2.1 Mustalipeän synty .....	8
	2.1.1 Sulfaattikeitto .....	8
	2.1.2 Mustalipeän talteenotto ja regenerointi .....	8
	2.2 Mustalipeän koostumus .....	10
3	ICP-OES-tekniikka .....	14
	3.1 ICP-OES .....	14
	3.2 Näytteenotto .....	15
	3.3 Tekniikan periaate .....	16
	3.4 Optiikka ja CID-detektori .....	18
4	VERIFIOINNIN TEORIA .....	20
	4.1 Verifiointi .....	20
	4.2 Toteamis- ja määrittämissrajien teoria .....	21
	4.3 Lineaarisuuden ja mittausalueen teoria .....	22
	4.4 Toistettavuuden teoria .....	22
	4.5 Oikeellisuuden teoria .....	23
5	TYÖN SUORITUS .....	25
	5.1 Menetelmä .....	25
	5.2 Menetelmän testaus .....	28
	5.3 Verifioinnin suoritus .....	29
	5.3.1 Toteamis- ja määrittämissrajojen verifiointi .....	29
	5.3.2 Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointi .....	30
	5.3.3 Toistettavuuden verifiointi .....	31
	5.3.4 Oikeellisuuden verifiointi .....	32
6	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	33
	6.1 Menetelmän testauksen tulokset ja tulosten tarkastelu .....	33
	6.2 Menetelmän verifioinnin tulokset ja tulosten tarkastelu .....	36
7	POHDINTA .....	50
	LÄHTEET .....	53
	LIITTEET .....	57
	Liite 1. Aksiaali- ja radiaalimittausten tulokset .....	57
	Liite 2. Menetelmän testaus ilman matriisinsovitusta ja matriisinsovituksen kanssa .....	58

Liite 3. Verifiointisuunnitelma .....	59
1(2)59	
Liite 4. Toteamis- ja määritysrajojen verifiointin mittaustulokset. ....	61
Liite 5. Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointin mittaustulokset.....	62

**LYHENTEET JA TERMIT**

CID	puolijohdedetektor / charge injection detector
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometri / inductively coupled plasma optical emission spectrometry
iFR	Thermo Scientific ICP-OES-laitteen koko aallonpituus-alue / intelligent full range
ka	kuiva-aine / dry solids
LOD	toteamisraja / limit of detection,
LOQ	määritysraja / limit of quantitation
NPE	prosessiin kuulumattomat alkuaineet / non-process elements
RF	radiotaajuus / radio frequency
RSD	suhteellinen keskihajonta / relative standard deviation

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Kouvolassa sijaitsevassa Kymen ympäristölaboratorio Oy:ssä. Kymen ympäristölaboratorio on FINAS-akkreditoitu laboratorio, jossa tutkitaan pääosin vesi-, ympäristö-, elintarvike- ja metsäteollisuusnäytteitä.

Kymen ympäristölaboratorioon oli hankittu reilu vuosi sitten uusi Thermo scientificin ICP-OES iCAP PRO laite, jota siellä käytettiin ainoastaan vesien metallianalytiikkaan. ICP-OES:n toiminta-aluetta haluttiin laajentaa laboratoriossa myös selluteollisuuden kemikaalikierron ja prosessikemian näytteiden metallianalytiikkaan, jotka aiemmin jouduttiin lähettämään alihankintalaboratorioon määritettäviksi.

Opinnäytetyön tavoitteena oli saattaa laboratoriossa käyttöön menetelmä mustalipeän kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien määrittämiseksi. Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata, kehittää ja verifioida SCAN-N 38:10 standardiin perustuva menetelmä uudelle ICP-OES-laitteelle. Työn tarkoituksena oli määrittää menetelmälle verifiointiparametrit toteamis- ja määrittämissrajat, lineaarisuus ja mitausalue, toistettavuus ja oikeellisuus.

Mustalipeä on sellunkeitossa syntyvä sivutuote, joka otetaan talteen ja hyödynnetään uudelleen. Mustalipeä sisältää keitetystä puusta liuennutta orgaanista ainetta sekä keittoon käytettyjä kemikaaleja. (Vakkilainen 2008, 10; Sebbas 1983, 1109–1111.) Mustalipeään päätyy prosessiin kuulumattomia aineita, kuten kalsiumia ja magnesiumia, puun, veden sekä kemikaalien mukana. Kalsiumin ja magnesiumin määrittäminen mustalipeästä on tärkeää, sillä liian korkeina pitoisuuksina ne ovat rasitteena keittoprosessissa alentamalla prosessin kapasiteettia sekä lisäämällä mustalipeän haihduttamiseen tarvittavan energian määrää. (Sebbas 1983, 1125.)

## **2 MUSTALIPEÄ**

### **2.1 Mustalipeän synty**

#### **2.1.1 Sulfaattikeitto**

Sulfaattikeitto on maailmanlaajuisesti eniten käytetty kemiallinen massanvalmistusmenetelmä. Sulfaattikeitossa aktiivisina keittokemikaaleina käytetään natriumhydroksidia ja natriumsulfidia. Kyseistä keittoliuosta kutsutaan valkolipeäksi. Keiton tarkoituksena on liuottaa puun kuidut sitova ligniini ja siten vapauttaa kuidut. (Ek, Gellerstedt & Henriksson 2009, 4; Cardoso, de Oliveira & Passos 2009, 756; Sjöström, Malinen, Palenius & Virkola 1977, 244.)

Sulfaattikeitosta lopputuotteina saadaan sellua sekä mustalipeää, jotka erotetaan toisistaan massaa pestessä. Ennen 1930–1940-lukuja mustalipeä heitettiin pois ja keittoon käytettiin aina tuoreita kemikaaleja. Sellutehtaiden laitteistot ovat vuosien mittaan kehittyneet ja sellutehtaat ovat kasvaneet suuremmiksi. Kehityksen myötä mustalipeän prosessoinnista takaisin keittokemikaaleiksi tuli ekologisempaa kuin tuoreiden keittokemikaalien käyttämisestä sulfaattikeitossa. (Vakkilainen 2008, 10.)

#### **2.1.2 Mustalipeän talteenotto ja regenerointi**

Mustalipeä on sellun valmistuksessa syntyvä sivutuote, joka sisältää keittokemikaaleja ja liuennutta orgaanista puuainesta. Mustalipeä on sellutehtaiden tärkein energianlähde. (Cardoso ym. 2009, 756.) Mustalipeän sisältämät kemikaalit otetaan talteen ja regeneroidaan uudelleenkäyttöä varten. Kemikaalit muodostavat suljetun kemikaalikierron, johon lisätään tuoreita kemikaaleja ainoastaan häviöiden kompensoimiseksi. Sulfaattikeitossa kemikaalihäviöitä korvataan lisäämällä mustalipeään natriumsulfaattia, joka poltettaessa pelkistyy natriumsulfidiksi. (Kahila 1977, 363–366.)



Mustalipeän talteenotto tapahtuu, kun massaa pestään. Tätä mustalipeää, joka on pesussa erotettu massasta, kutsutaan heikkolipeäksi. Heikkolipeän kuiva-ainepitoisuus on 12–20 p-%. Heikkolipeä siirtyy haihduttamolle, jossa sen kuiva-ainepitoisuutta kohotetaan haihduttamalla siitä mahdollisimman paljon vettä. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on haihdutuksen jälkeen 75–85 p-%, jolloin siitä käytetään nimitystä vahvamustalipeä. (Vakkilainen 2008, 11; Cardoso ym. 2009, 756; Alakangas, Hurskainen, Laatikainen-Luntama & Korhonen 2016, 110.) Kuvassa 1 on noin 70 °C:ksi kuumennettua vahvamustalipeää, jonka kuiva-ainepitoisuus on noin 80 p-%.



KUVA 1. Kuumennettu n. 80 p-% vahvamustalipeä.

Vahvamustalipeää on kuumennettava ennen käsittelyä, koska sillä on korkea viskositeetti (Alakangas ym. 2016, 110). Vahvamustalipeää poltetaan soodakattilassa, jolloin mustalipeän sisältämän orgaanisen osan palaessa syntyy lämpöä. Lämmön avulla tuotetaan korkeapaineista höyryä, jota käytetään sähkön tuottamiseen ja matalapaineista höyryä, jota käytetään hyödyksi tehtaan prosesseissa. (Vakkilainen 2008, 12.)

Mustalipeän epäorgaanisesta osasta muodostuu soodakattilassa natriumsulfatin pelkistyessä natriumsulfidia ja natriumin reagoitessa hiilidioksidin kanssa natriumkarbonaattia. Muodostunut sula, eli natriumsulfidi ja natriumkarbonaatti,

valutetaan kattilasta liuotussäiliöön, jossa siihen sekoitetaan laihaa valkolipeää ja tätä muodostunutta liuosta kutsutaan viherlipeäksi. Soodakattilasta tuleva sula sisältää pieniä määriä reagoimatonta hiiltä sekä NPE aineita. (Ek ym. 2009, 298; Cardoso ym. 2009, 756; Alakangas ym. 2016, 110; Vakkilainen 2008,14.)

Viherlipeä sisältää eniten natriumkarbonaattia ja natriumsulfidia, mutta myös pienemmissä määrin natriumhydroksidia, natriumsulfaattia ja natriumkloridia. Lisäksi viherlipeä sisältää pieniä määriä kiinteää ainesta, niin kutsuttua viherlipeäosaa. Sakka pitää saada poistettua ennen viherlipeän prosessointia valkolipeäksi. Tämä tapahtuu yleensä suodattamalla. Viherlipeän prosessointia valkolipeäksi kutsutaan kaustisoinniksi. Kaustisoinnissa suodatettuun viherlipeään lisätään poltettua kalkkia eli kalsiumoksidia ja syntyy sammutettua kalkkia, eli kalsiumhydroksidia. Edelleen kalsiumhydroksidin avulla viherlipeän sisältämästä natriumkarbonaatista muodostetaan nestemäistä natriumhydroksidia ja kiinteää kalsiumkarbonaattia ja näin viherlipeä on muutettu valkolipeäksi. Kun valkolipeästä erotetaan vielä kiinteä kalsiumkarbonaatti, on se valmista käytettäväksi keitossa. (Ek ym. 2009, 298.)

## **2.2 Mustalipeän koostumus**

Mustalipeä koostuu vedestä, puusta liuenneesta orgaanisesta aineksesta ja epäorgaanisista keittokemikaaleista. Mustalipeän yksityiskohtainen koostumus vaihtelee käytetyn puulajin, keittomenetelmän, mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden sekä prosessivesien kierrätysasteen mukaan. Mustalipeän sisältämät puusta liuenneet orgaaniset yhdisteet ovat pääasiassa ligniiniä sekä hiilihydraateista peräisin olevia karboksyylihappoja. Lisäksi mustalipeään päätyy pienemmissä määrin puun uuteaineita, jotka otetaan mustalipeästä talteen jatkojalostusta varten. Orgaanisen aineksen osuus painoprosentteina mustalipeän kuiva-aineesta on 67–78 p-% ja epäorgaanisen aineksen osuus 22–33 p-%. Eri lähteiden mukaan mustalipeän orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden suhde hieman vaihteli, mutta karkeasti voisi sanoa, että kaksi kolmasosaa on orgaa-

nista ainesta ja yksi kolmasosa epäorgaanista. (Vakkilainen 2008, 16; Alakangas ym. 2016, 109; Sjöström ym. 1977, 265–266.)

Mustalipeän sisältämiä epäorgaanisia yhdisteitä ovat muun muassa natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, natriumsulfidi, natriumsulfaatti, natriumtiosulfaatti sekä haitalliset vierasaineet kuten kalium ja kloridi. Mustalipeään päätyy edellä mainittujen lisäksi myös muita prosessille haitallisia vierasaineita käytetyn puun, veden ja kemikaalien mukana. Tehokas jätevesien kierrättäminen eli prosessin sulkeminen lisää vierasaineiden rikastumista kiertoon. Vierasaineet voivat olla peräisin myös prosessilaitteiden vaurioitumisesta. (Paleologou, Berry, Thompson & Jemaa 2000, 1; Alakangas ym. 2016, 112; Arpalahhti, Engdahl, Jäntti, Kiiskilä, Liiri, Pekkinen, Puumalainen, Sankala & Vehmaan-Kreula 2008, 187.) Haitallisimpia prosessiin kuulumattomia vierasaineita, niin kutsuttuja NPE (non-process elements) on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Haitallisimmat prosessiin kuulumattomat vierasaineet. Koottu useista lähteistä. (Vakkilainen 2008, 16; Arpalhti ym. 2008, 137, 187–189; Alakangas ym. 112.)

<b>NPE</b>	<b>Haittavaikutukset</b>
Fosfori	Alentaa kalkkikierron kapasiteettia, koska fosfori sitoo saatavilla olevaa kalkkia.
Pii	Muodostaa sakkaa haihduttimiin ja alentaa kalkin kuiva-ainepitoisuutta.
Alumiini	Muodostaa sakkaa haihduttimiin
Magnesium	Vaikeuttaa viherlipeän puhdistusta, koska muodostaa magnesiumhydroksideja, joita on vaikea erottaa viherlipeästä, alkalisissa olosuhteissa. Aiheuttaa lisäksi vedenpoisto ongelmia kalkkikierrossa.
Kalsium	Muodostaa sakkaa haihduttimiin.
Rauta	Muodostaa rautahydroksideja kalkkikierrossa ja alentaa kalkin kuiva-ainepitoisuutta.
Kloori	Vaikeuttaa korroosion nopeuteen sekä alentaa mustalipeätuhkan sulamislämpötilaa.
Kalium	Alentaa mustalipeätuhkan sulamislämpötilaa.
Mangaani	Muodostaa mangaanihydroksideja kalkkikierrossa ja alentaa kalkin kuiva-ainepitoisuutta.
Vanadiini	Vaikeuttaa korroosion nopeuteen korkeissa lämpötiloissa.
Fluori	Vaarallinen kemikaali.

Kyseiset NPE:t aiheuttavat erilaisia ongelmia prosessilaitteistoihin kuten kerrostumia seinämiin ja pintojen hilseilyä ja korroosiota. Lisäksi ne voivat vaikuttaa massanvalmistus-, talteenotto- ja valkaisuoperaatioihin. (Cardoso ym. 2009, 757; Paleologou ym. 2000, 7.) Mustalipeään päätyneet vierasaineet voivat rikastua kemikaalikierrossa ja siten lisäävät mustalipeän haihduttamiseen tarvittavan energian määrää. Vierasaineiden aiheuttamat ongelmat tulevat sellutehtaille yleensä varsin kalliiksi. Siitä syystä niiden määriä on syytä tarkkailla, jotta tarvittaessa voidaan tehdä toimenpiteitä niiden poistamiseksi kierrosta. Esimer-

kiksi haihduttamoja suunniteltaessa, mustalipeältä oletetaan tiettyjä ominaisuuksia, jotka määritellään takuuehdoiksi. Tyypillisesti haihduttamon, jolla mustalipeän kuiva-ainepitoisuus saadaan 75–80 p-%:iin, ehtoina NPE aineiden osalta on, että pii saa olla enintään 500 mg/kg ka:ta, alumiini 200 mg/kg ka:ta, kalsium kokonaisuudessaan 300 mg/kg ka:ta ja liukoinen kalsium 200 mg/kg ka:ta. (Parviainen, Jaakkola & Nurminen 2008, 75.)

Viherlipeän suodattamisella ja selkeytyksellä saadaan viherlipeäsakan mukana poistettua NPE:t, jotka muodostavat liukenemattomia yhdisteitä alkalikierrossa. Suodatuksella saadaan vähennettyä esimerkiksi kalsiumin, magnesiumin, alumiinin ja mangaanin pitoisuutta viherlipeässä. (Paleologou ym 2000, 5.)

### 3 ICP-OES-tekniikka

#### 3.1 ICP-OES

ICP-OES tulee sanoista Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ja se tarkoittaa suomeksi induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometria. ICP-OES:llä voidaan mitata laajalti eri alkuaineita, lähes kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet. Alkuaineita voidaan mitata hyvinkin pieninä pitoisuuksina. ICP-OES:llä on lisäksi erittäin laaja lineaarinen mitta-alue ja sillä pystytään mittaamaan useita eri alkuaineita samanaikaisesti. (Wang 2004, 62–63.)

Kvantitatiivista analyysiä varten on mitattava standardiliuoksia, joiden pitoisuus tiedetään. Standardiliuoksia olisi hyvä olla vähintään kolme nollanäytteen lisäksi. Usein ICP-OES-laitteella käytetään yhteisstandardeja, jotka sisältävät kaikki mitattavat alkuaineet yhdessä liuoksessa. Standardiliuosten mittaustuloksista muodostetaan kalibrintokuvaaja, jossa esitetään emission intensiteetti pitoisuuden funktiona. Kun näytteen emission intensiteetti mitataan, sitä verrataan kyseisen alkuaineen kalibrintokuvaajaan ja saadaan selvitettyä sitä intensiteettiä vastaava pitoisuus. (Wang 2004, 62.)

ICP-OES-laitteessa epätarkkuudet johtuvat pääasiassa spektraalisista häiriöistä, mutta useimmiten alkuaineille on saatavilla useampia eri aallonpituuksia, joista voi valita vähiten häiriötä sisältävän aallonpituuden. ICP-OES-laitteiden ohjelmistot sisältävät lisäksi hienostuneita spektraalisten häiriöiden korjaustoimintoja. Matriisista johtuvia häiriöitä voidaan minimoida joko näytettä laimentamalla, käyttämällä matriisinsovitusta, sisäistä standardia tai standardin lisäysmenetelmää. Näiden toimintojen avulla mahdollistetaan lähes kaikkien alkuaineiden häiriövapaa mittaaminen ICP-OES-laitteella. (Wang 2004, 63; Gharbi, Hirsch, Chapon & Stankova 2019, 72.)

### 3.2 Näytteensyöttö

Näytteet syötetään ICP-OES-laitteelle nestemäisessä muodossa peristalttisen pumpun avulla. Peristalttinen pumppu koostuu useista rullista ja pyörivästä päästä, joiden avulla saadaan aikaan tasainen virtausnopeus. Pienikin muutos virtausnopeudessa muuttaa plasmaan pääsevän näytteen määrää ja aiheuttaa mittauksessa virhettä. (Gharbi ym. 2019, 75; Wang 2004, 64.)

Pumppu syöttää näyteliuoksen kvartsiseen sumuttimeen (kuva 2), jossa näyte muuttuu nopean argon kaasuvirtauksen avulla aerosoleiksi. Tämä on yksi ICP-OES-laitteen kriittisimmistä vaiheista. Sumuttimia on olemassa kahdenlaisia, pneumaattisia, jotka käyttävät nopeaa kaasuvirtausta aerosolien muodostamiseen ja ultraäänisumuttimia, joissa aerosolit muodostetaan ultraäänivärähtelyn avulla. Täydellinen sumutin kykenee muuttamaan kaikki nestemäiset näytteet aerosoleiksi. (Wang 2004, 64.) Kuvan 2 sumutin on pneumaattinen sumutin ja siihen liitetään näyteletku oikealta ja alhaalta argon kaasuletku.



KUVA 2. ICP-OES-laitteen kvartsinen sumutin.

Kun näyte on saatettu aerosoleiksi, se pitää saada kuljetettua soihduun ja sitä kautta plasmaan. Ainoastaan aerosolisumun kaikista pienimmistä pisaroista saadaan tehokkaasti poistettua liuotin, muodostettua höyry, atomisoitua, ionisoitua ja viritettyä plasmassa. Isot pisarat täytyy saada poistettua aerosolisumusta ennen sen syöttämistä soihduun. Sen vuoksi sumuttimen ja soihdun väliin on kiinnitetty sumukammio (kuva 3). Sumukammio päästää soihduun pisarat, joiden halkaisija on enintään 10  $\mu\text{m}$ , loput näytteestä menee soihdun alaosan kautta

jätteeseen. (Gharbi ym. 2019, 75; Wang 2004, 65.) Kuvan 3 sumukammioon yhdistetään oikealta sumutin, yläpuolelta soihtu ja alapuolelle kiinnitetään jäteletku.

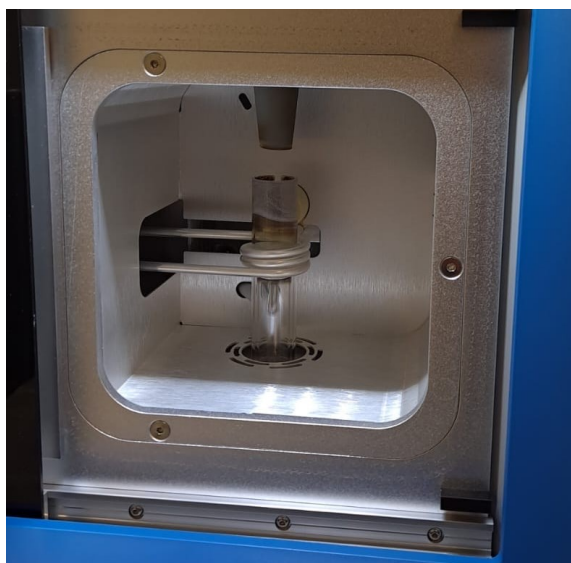


KUVA 3. ICP-OES-laitteen sumukammio

### 3.3 Tekniikan periaate

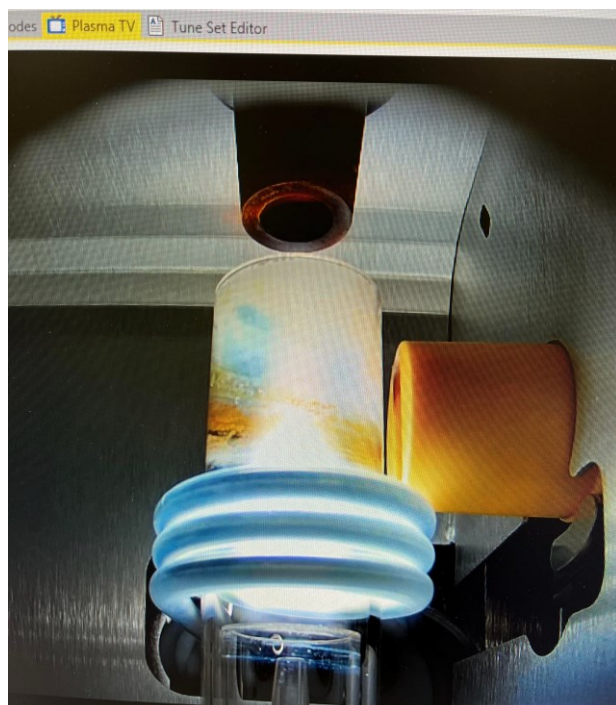
Plasmasoihtu sijaitsee ICP-OES-laitteen soihtukammiossa (kuva 4). ICP-OES-laitteessa olevan plasmasoihdun lävitse virtaa argon kaasu. Soihdussa on kolme kvartsista lasiputkea ja sen yläosaa ympäröi kuparikela, joka on yhdistetty RF-generaattoriin. Plasma sytytetään kelan kautta kipinän avulla ja argon kaasun virratessa soihdun keskiputkien lävitse, kipinä saa aikaan elektroneja, jotka alkavat ionisoimaan argon kaasua  $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$ . Tätä tapaa syöttää energiaa kelan kautta elektroneihin kutsutaan induktiiviseksi kytkemiseksi. Argon kaasun ionisoituminen jatkuu ketjureaktiona hajottaen kaasun plasmaksi, joka sisältää argon atomeja, elektroneja ja argon ioneja. (Wang 2004, 61.)





KUVA 4. ICP-OES-laitteen soihtukammio.

ICP-OES-tekniikassa näyte syötetään kuumen plasman (kuva 5) keskelle, jossa näytteestä haihtuu liuotin, näyte atomisoituu ja atomit virittyvät. Atomien virittyessä niiden elektronit siirtyvät perustilastaan korkeampaan energiatasoon. Tämä energiataso ei ole kuitenkaan elektronille pysyvä tila, joten se palaa nopeasti takaisin perustilaansa emittoimalla säteilyä. (Gharbi ym. 2019, 72.) Emittoituneen säteilyn intensiteetti on suoraan verrannollinen plasmassa olevien atomien määrään ja siten mitatun alkuaineen pitoisuuteen näytteessä. Koska eri alkuaineet emittoivat säteilyä niille tyypillisillä aallonpituuksilla, saadaan näytteen sisältämät alkuaineet tunnistettua. (Postawa & Hayes 2013, 65).



KUVA 5. ICP-OES-laitteen plasma kuvattuna Plasma TV:n kautta.

ICP:n emittoimaa valoa voidaan tarkkailla joko radiaalisesti tai aksiaalisesti. Radiaalisessa mittauksessa säteilyä mitataan säteittäin plasman poikki, jolloin spektraaliset häiriöt saadaan minimoitua. Aksiaalisessa mittauksessa säteilyä mitataan puolestaan plasman suuntaisesti, jolloin spektraalisia häiriöitä on vaikeampi poistaa, mutta havaitsemisrajoja voidaan saada paremmiksi verrattuna radiaaliseen mittaukseen. (Postawa & Hayes 2013, 65). Radiaalinen mittaus tapahtuu soihdun ja plasman takaa ja aksiaalinen mittaus soihdun ja plasman yläpuolelta (kuva 5).

### 3.4 Optiikka ja CID-detektorit

ICP-OES-laitteessa plasmassa syntyvä atomien emissio kerätään optiikan avulla OES-mittaukseen. Säteily kerätään kuperan linssin tai koveran peilin avulla. Optiikka kohdistaa plasmalta tulevan säteilyn aallonpituuksien hajotuslaitteen sisääntulorakoon. Koska näytteissä on lähes poikkeuksetta useita eri alkuaineita, säteilyä emittoituu useissa eri aallonpituuksissa ja aallonpituudet pitää erottaa. Säteilyn aallonpituudet erotellaan polykromaattorilla ja detektoi-

daan esimerkiksi valodiodiryhmällä tai puolijohdedetektorilla. Säteilyn komponenttien erottelu on toinen ICP-OES:n kriittisimmistä vaiheista. (Wang 2004, 66.)

Polykromaattori koostuu hajotus- ja kohdistuselementeistä sekä sisään- ja ulostuloraoista. Spektrometri vastaanottaa valoa tai polykromaattista säteilyä, joka sisältää useita eri aallonpituuksia. Spektrometri lajittelee säteilyn hilan avulla komponenteiksi aallonpituuksien mukaisesti ja kohdistaa ne detektorille. Rakojen avulla päästetään ainoastaan halutut aallonpituudet detektorille. (Wang 2004, 66; Gharbi ym. 2019, 79.)

CID tulee sanoista charge injection device ja tarkoittaa suomeksi puolijohdedetektoria. CID koostuu 2D ilmaisinelementtijoukosta, joka on kytketty polykromaattiseen hajotussysteemiin. Tämä mahdollistaa jatkuvan spektraalisen mittauksen laajalla aallonpituusalueella. Lisäksi CID:llä pystytään mittaamaan taustaa jatkuvasti ja spektraalisesti haastavien matriisien mittaukseen voidaan valita vaihtoehtoisia spektriviivoja. (Twyman 2005, 197–198.)

Detektorille saapuva informaatio koostuu emittoituneesta säteilystä sekä sen intensiteetistä. Detektori muuttaa säteilyn intensiteetin elektroniseksi signaaliksi, joka siirretään laitteeseen yhdistetylle tietokoneelle. (Gharbi ym. 2019, 79.)

## 4 VERIFIOINNIN TEORIA

### 4.1 Verifiointi

Verifiointi suoritetaan silloin, kun laboratoriossa aiotaan ottaa käyttöön standardin mukainen menetelmä. Tällöin validointi on jo suoritettu kyseiselle menetelmälle julkaisijan toimesta. Laboratorion on kuitenkin varmistettava kykynsä soveltaa kyseistä menetelmää ja silloin suoritetaan verifiointi. Laboratoriossa osoitetaan kokeellisilla mittauksilla menetelmän toimivuus omassa laboratoriossa. Verifiointi tulee tehdä myös silloin, kun jo käytössä olleeseen menetelmään tulee jokin muutos, kuten uusi laite. (Magnusson & Örnemark 2014, 11.)

Verifiointi on käytännössä suppea validointi, jolla osoitetaan, että menetelmä täyttää sille asetetut vaatimukset (Hägg 2016, 7–8). Kemiallisen mittausmenetelmän validoinnilla osoitetaan, että kyseinen menetelmä on soveltuva sen käyttötarkoitukseen. Soveltuvuuden lisäksi validoinnilla arvioidaan menetelmän suorituskykyä. Menetelmän validoinnilla on merkittävä rooli luotettavien analyysitulosten takaamiseksi. Validoinnilla varmistetaan, että menetelmän suoritus on ymmärretty oikein ja osoitetaan menetelmän olevan tieteellisesti pätevä käytetyissä olosuhteissa. (Ehder 2005, 25–26.)

Menetelmän validoinnissa kuten myös verifiointissa hyödynnetään tilastollisia menetelmiä, joiden avulla pystytään tunnistamaan menetelmästä kriittiset luotettavuuteen vaikuttavat tekijät (Hägg 2016, 11). Mittausmenetelmän validoinnissa tutkittavia parametrejä ovat selektiivisyys, spesifisyys, lineaarisuus, toteamis- ja määritysraja, mittausalue, poikkeama, saanto, uusittavuus, toistettavuus, tarkkuus, mittausepävarmuus sekä häiriökestävyys. (Ehder 2005, 25–26.)

## 4.2 Toteamis- ja määrittämissrajien teoria

Kun näytteistä määritetään pieniä pitoisuuksia, on tarpeellista selvittää analyysin pienin pitoisuus, joka voidaan menetelmällä havaita. Tätä pitoisuutta kutsutaan toteamisrajaksi. Toteamisrajan on erottava selvästi nollanäytteen vasteesta. Määrittämissraja on puolestaan se pienin pitoisuus, joka voidaan menetelmällä luotettavasti määrittää. (Magnusson & Örnemark 2014, 20–21.) Toteamis- ja määrittämissrajien väliin jäävällä alueella analyysi voidaan todeta, mutta sen kvantitointi tällä alueella on hyvin epätarkkaa. (Ehder 2005, 29–30.)

Selvitettäessä menetelmän toteamisrajaa, tutkitaan taustan aiheuttamaa hajontaa. Käytännössä mitataan nollanäytteitä toistuvasti. Nollanäytteillä saatujen vasteiden avulla lasketaan taustalle keskiarvo ja keskihajonta ja edelleen toteamisraja kaavan 1 mukaisesti,

$$LOD = \bar{x}_0 + 3 \cdot s_0 \quad (1)$$

jossa  $\bar{x}_0$  on nollanäytteen keskiarvo ja  $s_0$  nollanäytteen keskihajonta. (Ehder 2005, 30.)

Menetelmän määrittämissrajan selvittämiseksi käytetään myös nollanäytteen mitaustuloksista laskettuja keskiarvoja ja keskihajontaa. Eurachemin validointioppaan mukaan nollanäytteistä tulee tehdä 10 rinnakkaismäärittystä määrittämissrajaa tutkittaessa. Määrittämissraja lasketaan kaavan 2 mukaisesti. (Magnusson & Örnemark 2014, 22–24.)

$$LOQ = \bar{x}_0 + 10 \cdot s_0 \quad (2)$$

Määrittämissrajan laskennassa käytetään toisinaan myös kertoimen 10 tilalla joko kerrointa 5 tai 6 (Ehder 2005, 30).

### 4.3 Lineaarisuuden ja mittausalueen teoria

Menetelmän mittausalueella tarkoitetaan sitä aluetta, jolla mittausvirhe pysyy tiettyjen spesifioitujen rajojen sisällä. Analyttisessä kemiassa mittausalue on usein sama kuin lineaarinen alue. Linearisella alueella menetelmä antaa hyväksyttävän lineaarisen korrelaation vasteen ja tutkittavan analyytin pitoisuuden välillä. (Ehder 2005, 28–29.)

Lineaarisuuden tutkimiseen käytetään eripitoisia standardiliuoksia, joiden pitoisuudet kattavat vaaditun mittausalueen. Standardiliuoksia tarvitaan lineaarisuuden määrittämiseen vähintään viisi eripitoista. Jokaisesta eri standardista tehdään useita rinnakkaismäärytyksiä. Mittaustulosten avulla tehdään regressiosuora pienimmän neliösumman menetelmällä. Regressiosuorasta saadaan arvioitua visuaalisesti lineaarinen alue. (Ehder 2005, 28–29.) Regressiosuoran selityksasteen  $r^2$  tulisi olla mahdollisimman lähellä arvoa 1, jotta tutkittava alue on lineaarinen (Jaarinen & Niiranen 2018, 25).

Edellä mainittujen lisäksi lineaarisuutta voidaan arvioida graafisesti residuaalien avulla. Residuaalit ovat laskettujen ja mitattujen pisteiden erotukset esitettyinä pitoisuuden funktiona. Regressiosuoran lineaarisuus voidaan todeta, jos residuaalien pisteet sijoittuvat tasaisesti suoran molemmiin puolin. (Jaarinen & Niiranen 2018, 25–26.)

### 4.4 Toistettavuuden teoria

Toistettavuudella tarkoitetaan peräkkäisten mittausten täsmällisyyttä toistettavissa olosuhteissa ja lyhyellä aikavälillä (Ehder 2005, 37). Kun halutaan määrittää menetelmän toistettavuus, on mitattava useita rinnakkaismäärytyksiä erilaisista ja eripitoisista näytteistä, jotka kattavat koko mittausalueen. Jos mahdollista, mittauksia tehdään standardoiduilla referenssimateriaaleilla. Eurachemin validointioppaan mukaan 6–15 rinnakkaismäärytystä jokaisesta eri materiaalista

on riittävä määrä toistettavuutta määritettäessä. (Magnusson & Örnemark 2014.)

Toistettavuutta arvioitaessa lasketaan saaduille tuloksille suhteellinen keskihajonta, RSD (Jaarinen & Niiranen 2018, 32,34). Mitä lähempänä tulokset ovat toisiaan, sitä pienempi on niiden suhteellinen keskihajonta. Suhteellinen keskihajonta lasketaan kaavalla 3.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

jossa  $s$  on keskihajonta ja  $\bar{x}$  keskiarvo (Jaarinen & Niiranen 2018, 32).

#### 4.5 Oikeellisuuden teoria

Oikeellisuudella tarkoitetaan menetelmällä saatujen useiden mittausten keskiarvon yhtäpitävyyttä referenssimateriaalin tosiarvoon. Oikeellisuuden tutkimisessa käytetty referenssiarvo pitäisi olla jäljitettävissä kansainvälisiin mittanormaaleihin. Vertailumateriaalin olisi hyvä olla matriisiltaan mahdollisimman lähellä tutkittavia näytteitä. Oikeellisuutta tutkittaessa pystytään selvittämään systemaattisen virheen osuutta. (Ehder 2005, 35–36.)

Oikeellisuuden määrittäminen tehdään mittaamalla menetelmällä kymmenen rinnakkaisnäytettä vertailumateriaalista. Mittaustuloksista lasketaan keskiarvo. Vertailukoemateriaalin avulla voidaan laskea z-arvo kaavan 4 mukaisesti.

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma_p} \quad (4)$$

Jossa  $x$  on vertailukoenäytteen rinnakkaismäärityksien keskiarvo,  $X$  on vertailukokeen järjestäjän ilmoittama määritetty arvo ja  $\sigma_p$  on standardipoikkeama. Z-arvo kuvaa laboratorion suorituskykyä tietyssä analyysissä. Tarkalleen z-arvo

kertoo, monenko keskihajonnan päässä saatu mittaustulos on vertailukokeen järjestäjän ilmoittamasta keskiarvosta. (Hägg 2016, 17, 36.)



## 5 TYÖN SUORITUS

### 5.1 Menetelmä

Menetelmäohje on liitteessä 1. Menetelmä perustuu SCAN-N 38:10 standardiin. Menetelmä soveltuu mustalipeälle ja määritykset tehdään vähintään kahtena rinnakkaismäärityksenä. Jos määritettävän mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on yli 40 p-%, se on kuumennettava ennen analysointia. Kuumennukseen käytetään lämpökaappia, joka asetetaan 70 °C:seen.

Mustalipeästä määritetään ensin kuiva-ainepitoisuus, jonka jälkeen se laimennetaan noin 5 p-% kuiva-ainepitoisuuteen. Tästä laimennoksesta pipetoidaan 10 ml:aa mikroaaltouunin putkiin. Putkiin lisätään 2 ml 30 % vetyperoksidia ja annetaan vaikuttaa vähintään 10 minuuttia. Seuraavaksi lisätään 1 ml väkevää typpihappoa, suljetaan putket ja suoritetaan mikroaaltouuniohjelma taulukossa 2 mainitulla tavalla. Työssä käytetty mikroaaltouuni oli CEM MDS-2000.

TAULUKKO 2. Mikroaaltouunihajotusohjelma mustalipeälle.

Vaihe	Lämpötila	Aika
nosto	20–175 °C:seen	15 min
pito	175 °C	20 min
jäähdytys	175-n. 25 °C:seen	30 min

Mikroaaltouunihajotuksen jälkeen jäähtyneet näytteet huuhdotaan milliQ-vedellä 50 ml mittapulloihin ja täytetään merkkiin. Tarvittaessa näytteet suodatetaan (jos havaitaan partikkeleita) 0,45 µm ruiskusuodattimilla, ennen ICP-OES-laitteelle syöttämistä. Valmistetaan matriisinsovitusliuos taulukon 3 mukaisesti.

TAULUKKO 3. Matriisinsovitusliuos mustalipeälle.

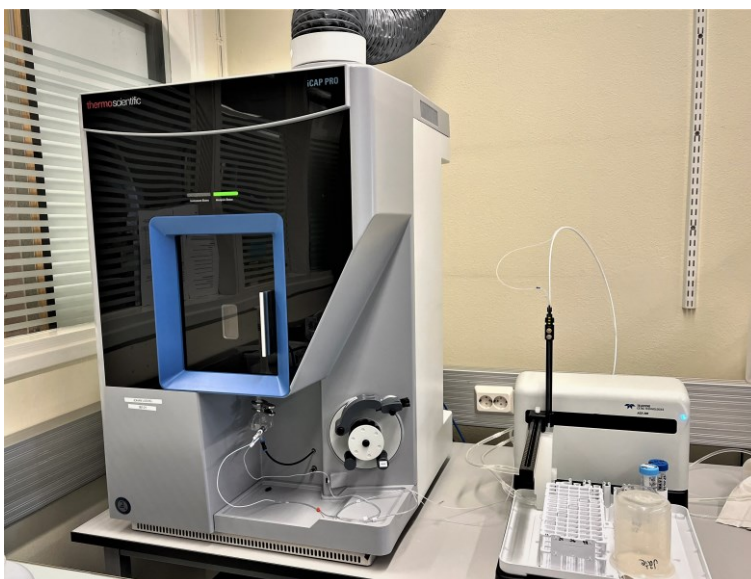
/1000 ml liuosta	Kemikaali	Valmistaja	Puhtaus / Laatu
11,8 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	VWR chemicals	AnalaR NORMAPUR
22,9 g	NaNO <sub>3</sub>	Merck	
0,25 g	NaCl	J.T. Baker	
0,50 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	thermo scientific	99 %
1,6 g	KNO <sub>3</sub>	VWR chemicals	AnalaR NORMAPUR
70 ml	väk. HNO <sub>3</sub>		Suprapur

Valmistetaan ICP-OES-laitteelle nollanäytteet, standardit sekä kontrollit. Nollanäytteiden, standardien ja kontrollien tiedot ovat taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Menetelmässä käytettävät standardit ja kontrollit.

Standardi	Kalsium mg/l	Magnesium mg/l	Matriisinsovitusliuos ml/l
STD 1	1,0	1,0	400
STD 2	5,0	5,0	400
STD 3	10,0	10,0	400
QC 1	0,5	0,5	400
QC 2	5,0	5,0	400
nolla 1	0	0	400
nolla 2	0	0	400

Tässä työssä käytetty laite oli Thermo Scientificin iCAP PRO ICP-OES, joka näkyy kuvassa 6. Thermo scientificin iCAP PRO ICP-OES-laitteella voidaan mitata alkuaineita 167–852 nm aallonpituusalueella. Tämä mahdollistaa yli 70 eri alkuaineen mittaamisen laitteella. (Weyermann & Geisler 2020, 1–5; Hosmed 2022.)



KUVA 6. Thermo scientific iCAP PRO ICP-OES-laite.

Lisäksi Thermo Scientificin iCAP PRO-laitteissa on CID-kamera, jolla on mahdollista mitata pieniä sekä suuria pitoisuuksia tarkasti ja toistettavasti. CID-detektori mahdollistaa myös tähtitaivasmittausten suorituksen laitteella. Tähtitaivasmittauksella saadaan halutuista näytteistä ainutkertaiset sormenjälkikuvat. (Weyermann & Geisler 2020, 1–5.)

Taulukossa 5 on esitetty ICP-OES-laitteella käytettävät parametrit mustalipeiden kalsium- ja magnesiumipitoisuuksia mitattaessa.

TAULUKKO 5. ICP-OES-laitteen parametrit.

<b>Lipeä-Radial-iFR-menetelmä</b>	
RF Power	1,150 W
Nebulizer gas flow	0,65 L/min
Auxiliary gas flow	0,50 L/min
Cool gas flow	12,5 L/min
Pump Speed	45 rpm
Radial viewing height	10,0 mm

Taulukossa 6 on esitetty työssä käytetyt standardi- ja kontrolliliuokset.

TAULUKKO 6. Kalsiumin ja magnesiumin standardien ja kontrollien varastoliuokset.

Standardiliuoksen nimi	Kalsium mg/l	Magnesium mg/l	Valmistaja	
Calcium element reference solution	1000	0	Romil pure chemistry	ISO 17034 accredited
Magnesium element reference solution	0	1000	Romil pure chemistry	ISO 17034 accredited
ICP-MS-CAL2-1	10	10	AccuStandard	
ICP multielement standard solution IV	1000	1000	Merck	

## 5.2 Menetelmän testaus

Mustalipeänäytteiden esikäsittely kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien määrittämiseksi tehtiin mikroaaltouunihajotuksella aiemmassa kappaleessa esitetyn menetelmän mukaisesti. Kuvassa 7 näkyy mikroaaltouunilla hajotettuja mustalipeänäytteitä ICP-OES-laitteen näytteensyöttöjärjestelmässä.



KUVA 7. Mustalipeänäytteet mikroaaltouunihajotuksen jälkeen valmiina ICP-OES-laitteelle syöttöä varten.

Menetelmän testaus aloitettiin mittaamalla kalsium ja magnesium sekä aksiaali-että radiaalimittauksina, joiden antamia tuloksia verrattiin (liite 1). Tämän lisäksi haluttiin tietää, kuinka iso merkitys SCAN-N 38:10 standardissa mainitulla matriisinsovitusmenetelmällä oli tuloksiin.

Aluksi menetelmää testattiin ilman matriisinsovitusta, jossa nollanäytteisiin ja standardeihin lisättiin ainoastaan typpihappoa 2 ml 50 ml:aan. Saadulla standardisuoralla mitattiin edellisvuoden mustalipeän vertailukoenäyte sekä muutamia muita mustalipeänäytteitä. Lisäksi valmistettiin kontrollinäytteitä, joihin lisättiin tunnettu pitoisuus kalsiumia ja magnesiumia sekä matriisinsovitusliuos ja mitattiin nämä standardisuoralla, jossa ei ollut matriisinsovitusta.

Seuraavaksi mitattiin samoja näytteitä, mutta niin, että käytettiin matriisinsovitusta nollanäytteissä ja standardeissa. Saatuja tuloksia verrattiin toisiinsa (liite 2).

### **5.3 Verifiointin suoritus**

Verifiointi suoritettiin menetelmälle, jossa käytettiin matriisinsovitusta. Menetelmän verifiointiseksi määritettiin toteamis- ja määrittäysraja, lineaarisuus ja mitausalue, toistettavuus sekä oikeellisuus. Verifiointisuunnitelma on liitteessä 3.

Verifiointinissa käytetyt standardimateriaalit ovat taulukossa 6.

#### **5.3.1 Toteamis- ja määrittäysrajojen verifiointi**

Toteamis- ja määrittäysrajojen verifiointiseksi mitattiin nollanäytteen rinnakkaisnäytteitä, jotka koostuivat milliQ-vedestä sekä matriisinsovitusliuoksesta (taulukko 3). Nollanäytteet valmistettiin 50 ml:an grainer -putkiin. Matriisinsovitusliuosta mitattiin grainer -putken asteikon avulla 20 ml:aa jokaiseen nollanäytteeseen. Sen jälkeen putket täytettiin merkkiin milliQ -vedellä. Nollanäytteitä mitat-

tiin yhteensä kymmenen kappaletta, joiden pitoisuuksien avulla laskettiin toteamis- ja määritysrajat. Standardiliuokset valmistettiin laimentamalla kalsiumin ja magnesiumin varastoliuoksista. Taulukossa 7 on käytettyjen standardiliuosten tiedot.

TAULUKKO 7. Toteamis- ja määritysrajojen verifiointiin käytetyt liuokset.

Näyte	Kalsium mg/l	Magnesium mg/l	Matriisinsovitusliuos ml/50 ml
Nolla a	0	0	20
Nolla b	0	0	20
STD 1	0,05	0,05	20
STD 2	0,1	0,1	20
STD 3	0,5	0,5	20
STD 4	1,0	1,0	20
STD 5	5,0	5,0	20
STD 6	10,0	10,0	20
kontrolli 0,5 mg/l	0,5	0,5	20
kontrolli 5 mg/l	5,0	5,0	20
nollat 1–10	0	0	20

Toteamis- ja määritysrajojen verifiointin mittaustulokset ICP-OES-laitteelta ovat liitteessä 4.

### 5.3.2 Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointi

Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointinissa valmistettiin viisi tunnetun pitoisuuden omaavaa näytettä, joihin lisättiin matriisinsovitusliuosta saman verran, kuin standardeihin eli 20 ml matriisinsovitusliuosta 50 ml:aan. Jokainen eri pitoisuuden omaava näyte mitattiin viitenä rinnakkaismittauksena. Taulukossa 8 on esitetty käytetyt standardimateriaalit.

TAULUKKO 8. Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointin liuokset.

Kalsium ja magnesiumium mg/l	Standardimateriaali	Valmistaja
0,5	ICP-MS-CAL2-1	Accustandard
1,0	ICP-MS-CAL2-1	Accustandard
2,5	ICP multielement standard solution IV	Merck
5,0	ICP multielement standard solution IV	Merck
10,0	ICP multielement standard solution IV	Merck

Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointin mittaustulokset ICP-OES-laitteelta ovat liitteessä 5.

### 5.3.3 Toistettavuuden verifiointi

Toistettavuutta määritettiin samoista mittaustuloksista kuin lineaarisuutta. Lisäksi mitattiin mustalipeänäytteitä, joiden tuloksista laskettiin suhteellinen keskihajonta RSD %. Kaikki mustalipeänäytteet oli esikäsitelty aiemmassa kappaleessa mainitulla mikroaaltouunihajotuksella. Mustalipeänäytteiden tiedot ovat taulukossa 9.

TAULUKKO 9. Toistettavuuden verifiointinissa käytetyt mustalipeänäytteet.

Näyte	Kuiva-aine p-%
77	45,4
59	56,1
23	54,1
32	77,0
vert. 21	22,0

### 5.3.4 Oikeellisuuden verifiointi

Oikeellisuutta määritettiin edellisvuoden (2021) mustalipeän vertailukoenäytteiden avulla. Vuoden 2021 vertailukoenäytteestä valmistettiin yksi laimennos (koska näytettä oli niin vähän jäljellä), josta tehtiin yhdeksän mikroaaltouunihajotusta. Vuoden 2021 vertailukoenäytteen kuiva-ainepitoisuus (taulukko 9) oli määritetty jo aiemmin ja laimennoksen valmistukseen käytettiin tätä kuiva-ainepitoisuutta.

Alkuperäistä mustalipeän vertailukoenäytettä pipetoitiin 30 ml:aa 100 ml:an mittapulloon, joka täytettiin merkkiin milliQ-vedellä. Tästä laimennoksesta pipetoitiin jokaiseen mikroaaltouunin putkeen 10 ml:aa. Putkiin lisättiin 2 ml:aa 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:ta, odotettiin n. 10 minuuttia ja lisättiin 1ml väkevää HNO<sub>3</sub>:ta. Näytteille suoritettiin taulukon 2 mukainen mikroaaltouunihajotusohjelma ja jäähtyneet näytteet huuhdottiin 50 ml:an grainer-putkiin, jotka täytettiin merkkiin milliQ-vedellä. Näytteistä mitattiin kalsium- ja magnesiumpitoisuudet ICP-OES-laitteella.



## 6 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

### 6.1 Menetelmän testauksen tulokset ja tulosten tarkastelu

Taulukkoon 10 on koottu vierekkäin samojen näytteiden eri ICP-OES ajojen magnesium tulokset. Ensimmäinen ajo on tehty ilman matriisinsovitusta ja toinen matriisinsovituksen kanssa.

TAULUKKO 10. Menetelmän testauksen magnesium tulosten vertailu.

Näyte	Ilman matriisinsovitusta mg/l		Matriisinsovituksella mg/l	
	Magnesium 280,270 nm	Magnesium 285,213 nm	Magnesium 280,270 nm	Magnesium 285,213 nm
vert. 21	4,922	4,934	5,879	5,840
vert. 21	4,885	4,903	5,836	5,806
vert. 21	4,869	4,881	5,819	5,781
vert. 21	4,859	4,873	5,807	5,773
77	2,964	2,986	3,602	3,595
59	1,228	1,239	1,494	1,494
59	1,270	1,279	1,546	1,543

Taulukkoon 11 on koottu kalsiumin tulokset eri ajoista. Ensimmäisessä ajossa ei käytetty matriisinsovitusta ja toisessa käytettiin.

TAULUKKO 11. Menetelmän testauksen kalsium tulosten vertailu.

Näyte	Ilman matriisinsovitusta mg/l		Matriisinsovituksella mg/l	
	Kalsium 393,366 nm	Kalsium 422,673 nm	Kalsium 393,366 nm	Kalsium 422,673 nm
vert. 21	1,594	1,636	1,775	1,730
vert. 21	1,586	1,626	1,764	1,719
vert. 21	1,578	1,617	1,755	1,708
vert. 21	1,574	1,611	1,751	1,702
77	6,226	6,376	6,999	6,829
59	2,914	2,987	3,307	3,223
59	2,440	2,509	2,760	2,698

Molempien alkuaineiden mittauksista voidaan havaita, että matriisinsovitusta käytettäessä, tulokset ovat isompia. Näytteissä, joissa alkuainetta on pienempi pitoisuus, ero ei ole niin suuri tutkittujen menetelmien välillä. Mitä isompi pitoisuus alkuainetta näytteessä on, sitä enemmän vaikuttaisi olevan matriisinsovituksella merkitystä tulokseen.

Lisäksi mitattiin kontrollinäytteet, joihin oli lisätty matriisinsovitusliuos, molemmilla menetelmillä. Tulokset tästä testauksesta on koottu taulukkoon 12.

TAULUKKO 12. Kontrollinäytteiden mittaaminen eri menetelmillä.

	<b>Ilman matriisinsovitusta (mg/l)</b>		<b>Matriisinsovituksella (mg/l)</b>	
<b>Näyte</b>	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>
0,5 mg/l	0,448	0,450	0,520	0,519
0,5 mg/l	0,449	0,450	0,521	0,519
5,0 mg/l	4,244	4,305	5,103	5,127
5,0 mg/l	4,214	4,269	5,067	5,086
	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>
0,5 mg/l	0,536	0,562	0,522	0,520
0,5 mg/l	0,537	0,564	0,523	0,522
5,0 mg/l	4,534	4,744	5,141	5,118
5,0 mg/l	4,493	4,721	5,095	5,094

Kontrollinäytteiden mittauksissa on huomattavissa sama ero menetelmien välillä, kuin näytteidenkin mittauksissa. Poikkeuksena kontrollien mittaustuloksissa ovat kalsiumin 0,5 mg/l tulokset, jotka ovat suurempia mitattuna ilman matriisinsovitusta kuin matriisinsovituksella.

Menetelmää testattaessa ilman matriisinsovitusta ja matriisinsovituksen kanssa huomattiin, että matriisinsovituksella on merkitystä tuloksiin. Mustalipeän sisältämän matriisin vaikutusta voitaisiin vähentää laimentamalla mitattavia mustalipeänäytteitä, mutta laimentaminen on työlästä näytemäärien ollessa suuret. Myös virheen mahdollisuus kasvaa, mitä enemmän näytettä laimennetaan. Näiden perusteella päädyttiin valitsemaan menetelmä, jossa käytetään matriisinsovitusta.

## 6.2 Menetelmän verifiointin tulokset ja tulosten tarkastelu

Toteamis- ja määrittäysrajat laskettiin nollanäytteiden konsentraatioista (taulukko 13) kaavoilla 1 ja 2. Taulukossa 13 esitetyt keskiarvot ja keskihajonnat on laskettu Excelin avulla.

TAULUKKO 13. Mitattujen nollanäytteiden pitoisuudet.

Nollanäytteen numero	Magnesium mg/l 280,270 nm	Magnesium mg/l 285,213 nm	Kalsium mg/l 393,366 nm	Kalsium mg/l 422,673 nm
1	0,000	0,000	0,000	-0,001
2	0,002	0,002	0,003	0,004
3	0,002	0,002	0,005	0,005
4	0,002	0,002	0,004	0,001
5	0,001	0,001	0,003	0,003
6	0,000	0,001	0,001	-0,001
7	0,001	0,000	0,001	-0,002
8	0,001	0,001	0,001	0,000
9	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000	-0,004
keskiarvo	0,001	0,001	0,002	0,001
keskihajonta	0,000879508	0,000820297	0,001798813	0,002554088

Taulukossa 13 on esitettyä molempien alkuaineiden lasketut toteamis- ja määrittäysrajat ICP-OES-laitteella eri aallonpituuksilla. Esimerkkinä Magnesiumin 280,270 nm aallonpituudelle laskettu toteamisraja:

$$LOD = 0,001 \frac{\text{mg}}{\text{l}} + 3 \cdot 0,000879508 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 0,0034 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \dots \approx 0,003 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

Samojen nollanäytteiden pitoisuuksien (taulukko 13) avulla laskettiin alkuaineille määrittämissä ICP-OES-laitteella eri aallonpituuksilla. Taulukossa 14 on esitetty nä alkuaineiden toteamis- ja määrittämissä rajat. Esimerkkinä kalsiumin 393,366 nm aallonpituudelle laskettu määrittämissä raja:

$$LOQ = 0,002 \frac{\text{mg}}{\text{l}} + 10 \cdot 0,001798813 \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 0,0198 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \dots \approx 0,02 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

TAULUKKO 14. Toteamis- ja määrittämissä rajat kalsiumille ja magnesiumille ICP-OES-laitteella.

	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>
<b>LOD (mg/l)</b>	0,003	0,003	0,007	0,008
<b>LOQ (mg/l)</b>	0,01	0,01	0,02	0,03

Toteamis- ja määrittämissä rajoista oli vielä laskettava alkuperäiselle mustalipeälle rajat (taulukko 15). Rajat on laskettu milligrammoina per kilogramma kuivaa mustalipeää. Toteamis- ja määrittämissä rajat laskettiin niin, että alkuperäisestä mustalipeästä on tehty 5 % kuiva-ainepitoisuuden omaava liuos, josta 10 ml:aa on laimennettu 50 ml:ksi, jolloin kuiva-ainetta on 0,5 g/50 ml eli 10 g/l. Jos määrittämissä rajaksi saadaan tälle liuokselle 0,01 mg/l täytyy silloin alkuperäisessä mustalipeässä olla analyyttiä vähintään 0,01 mg/10 g kuivaa mustalipeää eli 1,0 mg/kg kuivaa mustalipeää, jotta se voidaan luotettavasti määrittää.

TAULUKKO 15. Toteamis- ja määrittämissä rajat kalsium- ja magnesiumipitoisuuksille alkuperäisessä mustalipeänäytteessä.

	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>
<b>LOD (mg/kg ka:ta)</b>	0,3	0,3	0,7	0,8
<b>LOQ (mg/kg ka:ta)</b>	1,0	1,0	2,0	3,0

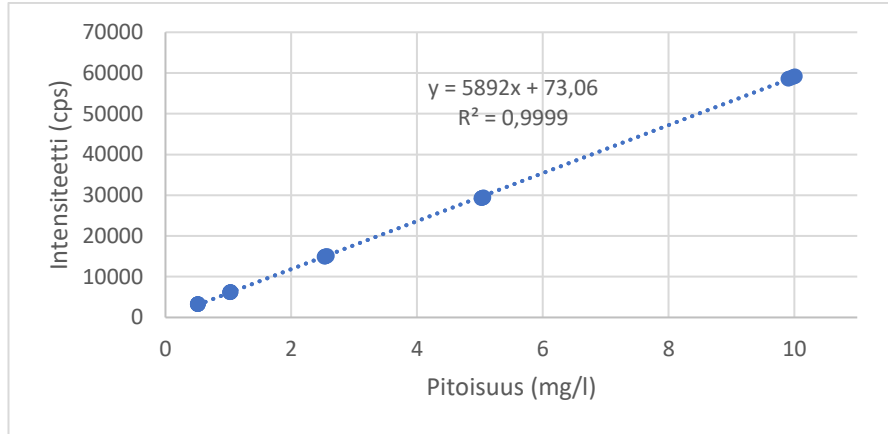
Saadut toteamis- ja määrittäysrajat mustalipeälle olivat magnesiumin osalta 0,03 mg/kg ka ja 0,1 mg/kg ka. Kalsiumin osalta päästiin aallonpituudella 393,366 nm alhaisempiin toteamis- ja määrittäysrajoihin, jotka olivat 0,07 mg/kg ka ja 0,2 mg/kg ka. Saadut toteamis- ja määrittäysrajat täyttivät asetetut tavoitteet ja olivat riittävän alhaiset.

Taulukosta 16 löytyy lineaarisuusmittausten tulokset. Lineaarisuusmittausten tuloksista muodostettiin jokaiselle aallonpituudelle Excelin avulla regressiosuora pienimmän neliösumman menetelmällä. Lisäksi jokaisesta suorasta muodostettiin jäännöskaaviot, joista voidaan graafisesti tarkastella residuaalien sijoittumista suoran molemmin puolin.

TAULUKKO 16. Linearisuusmittausten tulokset.

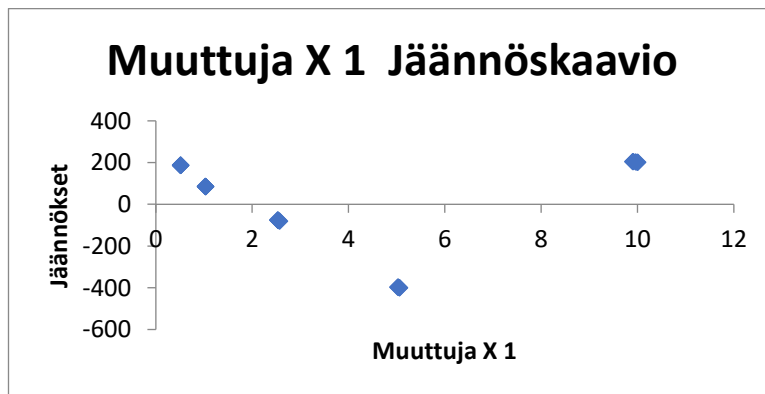
<b>Pitoisuus mg/l</b>	<b>Magnesium 280,270 nm mg/l</b>	<b>Magnesium 285,213 nm mg/l</b>	<b>Kalsium 393,366 nm mg/l</b>	<b>Kalsium 422,673 nm mg/l</b>
0,5	0,5124	0,5103	0,5065	0,5020
0,5	0,5132	0,5124	0,5103	0,5053
0,5	0,5112	0,5093	0,5051	0,5019
0,5	0,5162	0,5149	0,5110	0,5044
0,5	0,5187	0,5166	0,5120	0,5070
1,0	1,0277	1,0296	1,0088	0,9982
1,0	1,0338	1,0363	1,0123	1,0042
1,0	1,0247	1,0262	1,0026	0,9937
1,0	1,0308	1,0323	1,0095	1,0008
1,0	1,0340	1,0381	1,0141	1,0017
2,5	2,5369	2,5397	2,5717	2,5867
2,5	2,5261	2,5298	2,5581	2,5738
2,5	2,5455	2,5452	2,5885	2,6024
2,5	2,5658	2,5648	2,5959	2,6032
2,5	2,5382	2,5398	2,5627	2,5704
5,0	5,0587	5,0703	5,1396	5,1483
5,0	5,0237	5,0365	5,1106	5,1196
5,0	5,0371	5,0504	5,1142	5,1244
5,0	5,0527	5,0716	5,1459	5,1545
5,0	5,0333	5,0503	5,1203	5,1390
10,0	9,9015	9,9482	10,0172	10,0432
10,0	9,9144	9,9492	10,0111	10,0299
10,0	9,9573	10,0016	10,0408	10,0642
10,0	9,9954	10,0391	10,0939	10,1041
10,0	10,0078	10,0578	10,1000	10,1217

Kuviossa 1 on regressiosuora magnesiumin 280,270 nm mitattujen standardien tuloksista. Kuvioista nähdään suoran selitysaste  $R^2$ .



KUVIO 1. Magnesium 280,270 nm lineaarisuus.

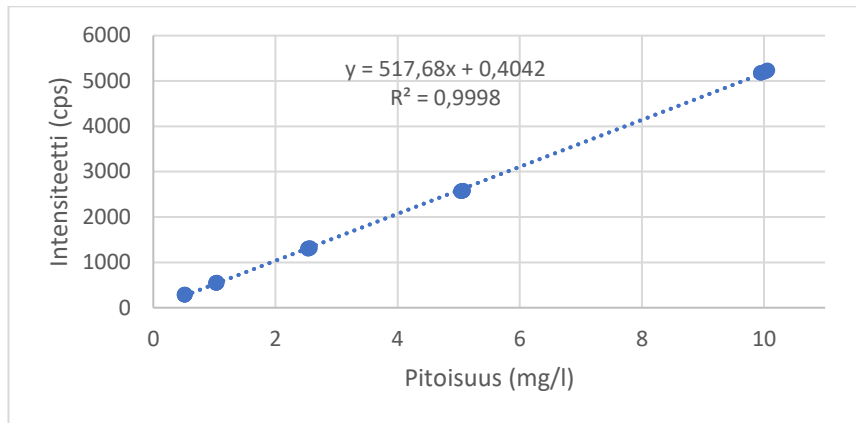
Seuraavassa kuviossa 2 on kyseisen suoran jäännöskaavio, joka on muodostettu Excelin regressioanalyysin avulla.



KUVIO 2. Magnesium 280,270 nm jäännöskaavio.

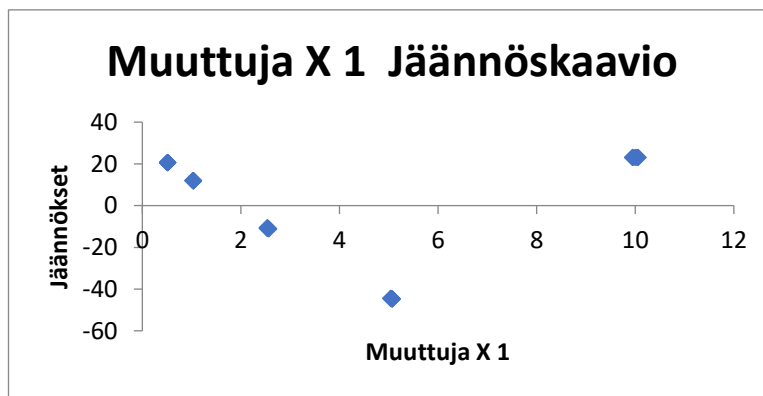
Kuviossa 3 on magnesiumin 285,213 nm mitattujen standardien regressiosuora. Regressiosuora on laadittu Excelin avulla.





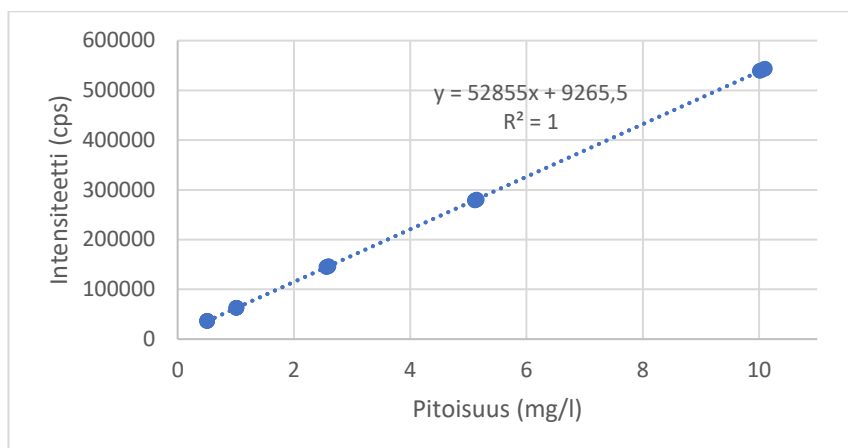
KUVIO 3. Magnesium 285,213 nm lineaarisuus.

Seuraavassa kuviossa 4 on suoran jäännöskaavio, joka on tehty Excelin regressioanalyysin avulla.



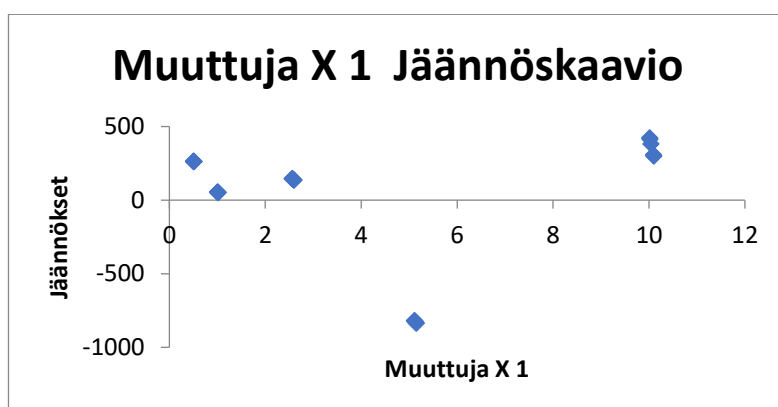
KUVIO 4. Magnesium 285,213 nm jäännöskaavio.

Kuviossa 5 on esitetty kalsiumin 393,366 nm lineaarisuusmittausten tuloksista laadittu regressiosuora. Kuvioista selviää myös suoran selitysaste  $R^2$ .



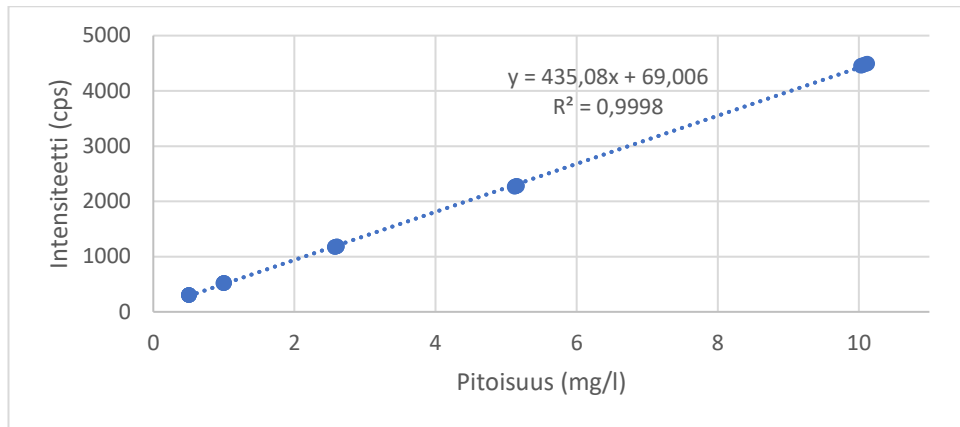
KUVIO 5. Kalsium 393,366 nm lineaarisuus

Seuraavassa kuviossa 6 on esitetty kyseisen suoran jäännöskäviö, joka on laadittu Excelin regressioanalyysin avulla.



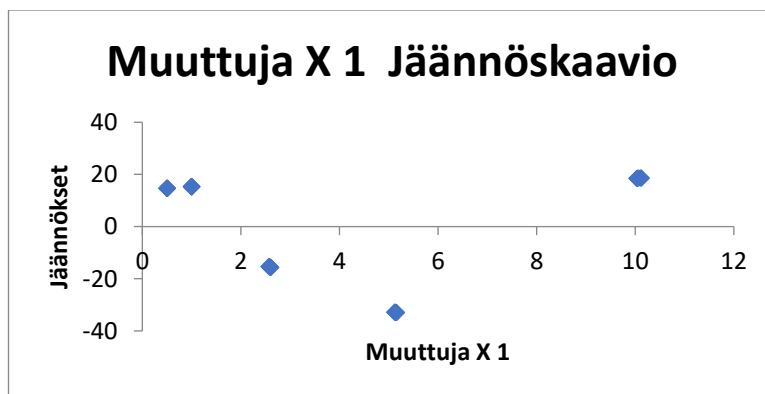
KUVIO 6. Kalsium 393,366 nm jäännöskäviö.

Kuviossa 7 on regressiosuora, joka on muodostettu kalsiumin 422,673 nm mitattujen lineaarisuusmittausten tuloksista. Kuvioista käy ilmi myös suoran selityskertoimen  $R^2$ .



KUVIO 7. Kalsium 422,673 nm lineaarisuus.

Seuraavassa kuviossa 8 on esitetty kyseisen suoran jäännöskaavio, joka on muodostettu Excelin regressiotyökalun avulla.



KUVIO 8. Kalsium 422,673 nm jäännöskaavio.

Kaikkien edellä esitettyjen regressiosuorien selitysasteet  $R^2$  olivat hyvin lähellä arvoa 1, joten analyytit antavat hyväksyttävän lineaarisen korrelaation tutkituilla pitoisuuksilla. Lineaarisuutta tutkiessa käytetään numeeristen arvojen apuna graafisia esityksiä, joita ovat tässä työssä regressiosuorat ja jäännöskaaviot. (Jaarinen & Niiranen 2018, 25–26.) Regressiosuorista nähdään, että kaikki pisteet sijoittuvat suoralle siististi. Jäännöskaavioita vertailtaessa voidaan huomata, että kalsiumin aallonpituudella 422,673 nm pisteet ovat sijoittuneet tasaisemmin verrattuna aallonpituuteen 393,366 nm. Selitysaste oli puolestaan hieman parempi aallonpituudella 393,366 nm. Magnesiumilla jäännöskaaviot ovat

lähes samanlaiset molemmilla aallonpituuksilla, mutta aallonpituudella 285,213 nm saatiin hieman parempi selitysaste.

Menetelmän lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointin tuloksista voidaan todeta menetelmän antavan hyväksyttävän lineaarisen korrelaation välillä 0,5–10 mg/l. Yhdistettäessä määrittäjä ja lineaarinen alue, saadaan mittausalueeksi magnesiumille 0,01–10 mg/l ja kalsiumille 0,03–10 mg/l. Saadut mittausalueet olivat tällä hetkellä riittävän laajat, mutta tarvittaessa niitä voitaisiin verifioida laajemmiksi.

Oikeellisuuden mittaustulokset ovat taulukossa 17.

TAULUKKO 17. Oikeellisuuden mittaustulokset.

<b>Näyte</b>	<b>Magnesium mg/l 280,270 nm</b>	<b>Magnesium mg/l 285,213 nm</b>	<b>Kalsium mg/l 393,366 nm</b>	<b>Kalsium mg/l 422,673 nm</b>
vert. 21	5,8299	5,8001	1,7167	1,6735
vert. 21	5,8490	5,8205	1,7484	1,7072
vert. 21	5,8193	5,7980	1,7896	1,7419
vert. 21	5,8304	5,8023	1,7221	1,6714
vert. 21	5,8091	5,7798	1,7382	1,6858
vert. 21	5,7458	5,7226	1,7605	1,7112
vert. 21	5,8655	5,8442	1,7284	1,6766
vert. 21	5,8623	5,8357	1,7346	1,6818
vert. 21	5,8010	5,7650	1,7030	1,6710

Taulukon 17 arvojen avulla laskettiin mustalipeän sisältämät kalsium- ja magnesiumipitoisuudet alkuperäisessä näytteessä. Poikkeuksellisesti vertailukoenäytteen tulokset on laskettu mg/l, koska vertailukokeen järjestäjä on niin pyytänyt. Alkuperäistä mustalipeää on otettu 30 ml:aa ja laimennettu 100 ml:aan, josta on pipetoitu 10 ml mikroaaltouunin putkiin. Tällöin mikroaaltouunin putkissa on 3 ml alkuperäistä mustalipeää. Esimerkkinä ensimmäisen magnesium 280,270 nm -mittauksen tuloksen laskenta.

$$\frac{5,8299 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \cdot 50\text{ml}}{3\text{ml}} = 97,165 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \approx 97,2 \text{ mg/l}$$

Lasketut alkuperäisen vertailukoenäytteen sisältämät kalsium- ja magnesiumpitoisuudet ovat taulukossa 18.

TAULUKKO 18. Mustalipeän vertailukoemateriaalin sisältämät pitoisuudet.

<b>Magnesium mg/l 280,270 nm</b>	<b>Magnesium mg/l 285,213 nm</b>	<b>Kalsium mg/l 393,366 nm</b>	<b>Kalsium mg/l 422,673 nm</b>
97,2	96,7	28,6	27,9
97,5	97,0	29,1	28,5
97,0	96,6	29,8	29,0
97,2	96,7	28,7	27,9
96,8	96,3	29,0	28,1
95,8	95,4	29,3	28,5
97,8	97,4	28,8	27,9
97,7	97,3	28,9	28,0
96,7	96,1	28,4	27,9
keskiarvo 97,1	keskiarvo 96,6	keskiarvo 29,0	keskiarvo 28,2

Saaduille vertailukoenäytteen kalsium ja magnesium tuloksille laskettiin z-arvot käyttäen kaavaa 4. Taulukkoon 19 on koottu kalsiumille ja magnesiumille eri aallonpituuksilla saadut z-arvot.

TAULUKKO 19. Vertailukoemateriaalilla saadut z-arvot.

	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>
<b>z-arvo</b>	1,1	1,1	0,11	-0,06

Z-arvojen tulkinnassa tulosta voidaan pitää luotettavana, kun z-arvo on -2 ja 2 välillä. Jos tulokset olisivat kyseisten rajojen ulkopuolella, tulisi menetelmää tarkastella ja selvittää, mistä poikkeama johtuu. (Hägg 2016, 17.) Vertailukoemateriaaleilla saadut z-arvot ovat hyväksyttävissä rajoissa. Menetelmän oikeellisuutta testattiin vuoden 2021 mustalipeän vertailukoemateriaalin avulla. Vertailukoemateriaalilla saadut z-arvot magnesiumin osalta olivat 1,1 ja kalsiumin osalta 0,11 ja -0,06. Magnesiumin z-arvot olivat kalsiumia suuremmat, joka voi johtua siitä, että magnesiumin pitoisuus näytteessä oli suurempi. Vertailukokeen raportista selvisi myös, että mustalipeän magnesiumin tuloksissa oli selvästi enemmän hajontaa laboratorioden välillä, kuin kalsiumin tuloksissa.

Mustalipeänäytteiden toistettavuuden mittaustulokset sekä Excelillä lasketut keskihajonnat s ja keskiarvot x ovat taulukossa 20.

TAULUKKO 20. Mustalipeänäytteiden rinnakkaismittaukset toistettavuutta varten.

<b>Näyte</b>	<b>Magnesium 280,270 nm mg/l</b>	<b>Magnesium 285,213 nm mg/l</b>	<b>Kalsium 393,366 nm mg/l</b>	<b>Kalsium 422,673 nm mg/l</b>
77	3,600	3,592	6,953	6,842
77	3,651	3,644	7,119	6,967
77	3,631	3,626	7,050	6,902
77	3,616	3,612	6,990	6,843
keskihaj.	<i>0,021759692</i>	<i>0,021993164</i>	<i>0,072601853</i>	<i>0,0595589</i>
keskiarvo	<i>3,625</i>	<i>3,618</i>	<i>7,028</i>	<i>6,889</i>
59	1,500	1,499	3,334	3,290
59	1,510	1,504	3,371	3,330
59	1,506	1,505	3,426	3,377
59	1,511	1,511	3,489	3,426
keskihaj.	<i>0,004813451</i>	<i>0,004813367</i>	<i>0,067650938</i>	<i>0,058705473</i>
keskiarvo	<i>1,507</i>	<i>1,505</i>	<i>3,405</i>	<i>3,356</i>
23	1,379	1,374	2,286	2,257
23	1,386	1,383	2,318	2,283
23	1,393	1,389	2,370	2,338
23	1,404	1,396	2,429	2,391
keskihaj.	<i>0,010546444</i>	<i>0,00952796</i>	<i>0,062841876</i>	<i>0,059747409</i>
keskiarvo	<i>1,391</i>	<i>1,386</i>	<i>2,351</i>	<i>2,317</i>
32	3,974	3,962	4,640	4,568
32	3,996	3,983	4,760	4,680
32	4,020	4,003	4,749	4,664
32	4,036	4,018	4,916	4,829
keskihaj.	<i>0,027208797</i>	<i>0,024538077</i>	<i>0,113726234</i>	<i>0,107527832</i>
keskiarvo	<i>4,006</i>	<i>3,991</i>	<i>4,766</i>	<i>4,685</i>

Toistettavuutta varten laskettiin mustalipeänäytteiden rinnakkaismittauksista suhteellinen keskihajonta RSD % kaavan 3 mukaisesti. Esimerkkinä on laskettu näytteen 77 magnesiumin 280,270 nm mittaustulosten suhteellinen keskihajonta.

$$RSD \% = \frac{0,021759692}{3,625} \cdot 100 \% = 0,600 \% \approx 0,60 \%$$

Taulukkoon 21 on koottu mustalipeänäytteiden tuloksista lasketut suhteelliset keskihajonnat. Laskemiseen on käytetty taulukon 19 keskihajonnan ja keskiarvon arvoja. Lisäksi mustalipeän vertailukoemateriaalin tuloksista (taulukko 17) on laskettu suhteelliset keskihajonnat.

TAULUKKO 21. Mustalipeänäytteiden rinnakkaismittausten suhteelliset keskihajonnat.

<b>Näyte</b>	<b>Magnesium 280,270 nm RSD %</b>	<b>Magnesium 285,213 nm RSD %</b>	<b>Kalsium 393,366 nm RSD %</b>	<b>Kalsium 422,673 nm RSD %</b>
77	0,60	0,61	1,0	0,87
59	0,32	0,32	2,0	1,7
23	0,76	0,69	2,7	2,6
32	0,68	0,62	2,4	2,3
vert. 21	0,63	0,64	1,5	1,4

Menetelmän toistettavuutta tutkittiin rinnakkaismääritysten suhteellisten keskihajontojen avulla (taulukko 21). Magnesiumin suhteelliset keskihajonnat vaihtelivat 0,60–0,76 % välillä ja kalsiumilla puolestaan 0,87–2,7 % välillä. Toistettavuuden osalta menetelmä täyttää laboratorion asettamat vaatimukset, joiden mukaan rinnakkaismittausten suhteellinen keskihajonta ei saa ylittää 5 %.



Taulukkoon 22 on koottu verifiointilla saadut tulokset eri alkuaineilla ja niiden eri aallonpituuksilla.

TAULUKKO 22. Verifiointin tulosten yhteenveto.

	<b>Asetettu tavoiteraja</b>	<b>Magnesium 280,270 nm</b>	<b>Magnesium 285,213 nm</b>	<b>Kalsium 393,366 nm</b>	<b>Kalsium 422,673 nm</b>
Selitysas- te R <sup>2</sup>	0,998–1,0	0,9999	0,9998	1,0	0,9998
LOD (mg/kg ka:ta)	-	0,3	0,3	0,7	0,8
LOQ (mg/kg ka:ta)	≤100	1,0	1,0	2,0	3,0
z-arvo	-2>2	1,1	1,1	0,11	-0,06
RSD %	≤5 %	0,60–0,76	0,61–69	1,0–2,7	0,87–2,6

Näiden verifiointitulosten (taulukko 22) perusteella mittaukset kannattaa jatkosakin suorittaa molempien alkuaineiden osalta molemmilla aallonpituuksilla, mutta huomioiden, että kalsiumin osalta aallonpituus 422,673 nm vaikuttaa paremmalta. Magnesiumin osalta käytettyjen aallonpituuksien välillä ei ollut juurikaan eroa. Molempien alkuaineiden osalta ja molemmilla käytetyillä aallonpituuksilla päästiin verifiointisuunnitelmassa asetettuihin tavoiterajoihin.

## 7 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli saada laboratorion käyttöön menetelmä mustalipeän kalsium- ja magnesiumpitoisuuksien määrittämiseksi ja tarkoituksena oli testata, kehittää ja verifioida menetelmä. Verifiointisuunnitelmassa (liite 4) menetelmälle asetetut tavoitteet saavutettiin. Menetelmälle asetetut tavoitteet olivat osittain peräisin asiakkaiden vaatimuksista ja osittain laboratorion itsensä asettamia vaatimuksia. Menetelmä saatiin kehitettyä ja verifioitua onnistuneesti ICP-OES-laitteelle, joten menetelmä voidaan ottaa käyttöön laboratoriossa.

Menetelmää testattaessa osoittautui, että matriisinsovituksella on merkitystä mustalipeän kalsium- ja magnesiumpitoisuuksia määritettäessä ICP-OES-laitteella. Muut vaihtoehdot matriisin aiheuttamien häiriöiden minimoimiseksi olisi näytteiden laimentaminen tai standardin lisäysmenetelmä. Standardin lisäysmenetelmä on varsin työläs ja jokaisesta näytteestä jouduttaisiin tekemään vähintään kuusi mittausta (Jaarinen & Niiranen 2018, 23). Tämän vuoksi standardinlisäysmenetelmä koettiin turhan työlääksi, sillä näytemäärät ovat laboratoriossa melko suuria. Laimentamisessa on ongelmana se, ettei pienimpiä pitoisuuksia saataisi määritettyä, kun näyte laimenee liikaa. Lisäksi näytteen laimentaminen moninkertaiseksi tuo lopulliseen tulokseen lisää virhelähteitä ja työn määrä myös kasvaa, kun jokainen näyte pitää erikseen laimentaa.

Verifiointissa mittausalueeksi ICP-OES-laitteella saatiin magnesiumille 0,01–10 mg/l ja kalsiumille 0,03–10 mg/l. Mustalipeän määritysrajaksi saatiin magnesiumin osalta 1,0 mg/kg ka ja kalsiumin osalta aallonpituudella 393,366 nm 2,0 mg/kg ka ja aallonpituudella 422,673 nm 3,0 mg/kg ka. Saadut määritysrajat olivat riittävän alhaiset, sillä asiakkaille on aiemmin riittänyt määritysraja 100 mg/kg ka. Lineaarisuutta tutkittaessa tarkasteltiin regressiosuoran selitysasteen  $R^2$  lisäksi residuaaleja jäännöskaavioiden avulla. Jäännöskaaviossa pisteiden tulisi sijoittua tasaisesti suoran molemmin puolin, jotta lineaarisuus voidaan todeta (Jaarinen & Niiranen 2018, 26). Muiden aallonpituuksien osalta residuaalit olivat sijoittuneet melko tasaisesti paitsi kalsiumin 393,366 nm. Tämän kal-

siumin aallonpituuden osalta olisi hyvä tehdä uusintamittauksia useammalla toistomäärällä ja tarkastella residuaaleja uudestaan niiden avulla.

Toistettavuutta verifioitaessa tarkasteltiin rinnakkaismittausten suhteellisia keskihajontoja, jotka vaihtelivat magnesiumin osalta 0,60–0,76 % välillä ja kalsiumin osalta 0,87–2,7 % välillä. Suhteelliset keskihajonnat pysyivät ennalta määritetyn rajan (5 %) sisällä. Oikeellisuuden verifiointissa vertailukoemateriaalilla määritetyt z-arvot olivat magnesiumin osalta 1,1 ja kalsiumin osalta -0,06 ja 0,11. Z-arvojen tulisi olla -2 ja 2 välissä, jotta tulokset ovat hyväksyttävissä rajoissa (Hägg 2016, 17). Myös oikeellisuuden osalta verifiointi oli onnistunut. Saatujen verifiointitulosten perusteella mustalipeän kalsium- ja magnesiumpitoisuudet on hyvä mitata molemmilla aallonpituuksilla huomioiden, että kalsiumin aallonpituus 422,673 nm vaikuttaa tässä työssä saatujen tulosten perusteella paremmalta.

Tarvittaessa verifiointia voidaan jatkaa, jos mittausaluetta halutaan laajentaa korkeammaksi. Myös alkuperäisen mustalipeän toteamis- ja määritysrajoja voisi olla mahdollista saada alhaisemmiksi käyttämällä nykyisen 50 ml:an laimennostilavuuden sijaan 25 ml:aa mikroaaltouunihajotuksen jälkeen. Käytettäessä 25 ml:aa laimennostilavuutena, alkuperäistä mustalipeää on suhteessa enemmän tilavuutta kohden kuin käytettäessä 50 ml:aa. Tässä työssä käytettiin standardista poiketen laimennostilavuutena 50 ml:aa, koska haluttiin varmistua, että mustalipeänäyte saadaan kunnolla huuhdottua mikroaaltouunin putkesta.

Opinnäytetyössä mustalipeiden esikäsittelyyn käytetty mikroaaltouuni oli hyvin vanha. Kymen ympäristölaboratorioon oli hankittu uusi mikroaaltouuni, mutta se ei ehtinyt tulla tarpeeksi ajoissa, jotta sitä olisi voitu hyödyntää tässä opinnäytetyössä. Kun uusi mikroaaltouuni otetaan käyttöön, on menetelmä verifioitava uudestaan uuden esikäsittelylaitteen osalta. Lisäksi oikeellisuuden verifiointiin käytetty mustalipeän vertailukoenäyte oli jo lähes vuoden vanha ja näytettä oli jäljellä hyvin vähän. Tuloksista olisi saatu luotettavampia, kun vertailukoenäytteestä olisi voitu tehdä alusta alkaen useampi rinnakkaislaimennos. Seuraavan vertailukoenäytteen saapuessa olisi suotavaa mitata kalsium- ja magnesiumpi-

toisuudet tässä opinnäytetyössä luodulla menetelmäohjeella vähintään kahtena rinnakkaismäärityksenä.

Mustalipeiden analysoinnissa on otettava huomioon, että mustalipeät voivat poiketa toisistaan merkittävästi. Esimerkiksi Intiassa, Kaakkois-Aasiassa ja Etelä-Amerikassa käytetään bagassia, olkia, ruokoa ja bambua sellun valmistuksessa (Vakkilainen 2008,16). Erilaisten mustalipeiden kemialliset koostumukset voivat erota toisistaan ja esimerkiksi keitetessä yksivuotisia kasveja, niiden sisältämä pii liukenee mustalipeään (Arpalahti ym. 2008, 189). Pii on siitä hankala NPE, koska sen hajottamiseksi mikroaaltouunissa vaaditaan typpihapon lisäksi vetyfluorihappoa. Toinen vaihtoehto on käyttää esimerkiksi litiummetaboraatti-sulatetta paljon piitä sisältävien näytteiden hajottamiseksi. (Bossert, Urban, Maceroni, Ackermann-Hirschi, Haeni, Yajan, Spuch-Calvar, Rothen-Rutishauser, Rodriguez-Lorenzo, Petri-Fink & Schwab 2019, 1–2.) Pii voi muodostaa yhdisteitä muiden alkuaineiden, kuten kalsiumin ja magnesiumin kanssa ja täten hankaloittaa niiden kokonaispitoisuuksien määrittämistä (Calcium meta-silicate n.d; Florisil n.d.).

Menetelmässä käytettävä matriisinsovitusliuos mukailee perinteisen lehti- tai havupuu sulfaattisellun valmistuksessa syntyvän mustalipeän kemiallista koostumusta, joten erikoisempien mustalipeiden analysoinnissa kyseinen matriisinsovitusliuos ei välttämättä ole optimaalisin. Tämän takia, on hyvä selvittää asiakkaalta taustatietoja keittomenetelmästä ja keittoon käytetystä raaka-aineesta ennen mustalipeänäytteen analysointia, jotta voidaan määrittää kalsium- ja magnesiumipitoisuudet luotettavasti.

## LÄHTEET

Alakangas, E. Hurskainen, M. Laatikainen-Luntama, J. Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Teknologian tutkimuskeskus VTT. PDF-tiedosto. Viitattu 20.11.2022.

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T258.pdf>

Arpalahti, O. Engdahl, H. Jäntti, J. Kiiskilä, E. Liiri, O. Pekkinen, J. Puumalainen, R. Sankala, H. Vehmaan-Kreula, J. 2008. Papermaking Science and Technology. Chapter 4. Sivut 124–192. Book 6, Chemical Pulping. Part 2, Recovery of Chemicals and Energy. 2nd ed. Totally updated version. Editoija Tikka, P. ISBN 978-952-5216-26-4. Viitattu 26.11.2022. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/>

Bossert, D. Urban, D.A. Maceroni, M. Ackermann-Hirschi, L. Haeni, L. Yajan, P. Spuch-Calvar, M. Rothen-Rutishauser, B. Rodriguez-Lorenzo, L. Petri-Fink, A. Schwab, F. 2019. A hydrofluoric acid-free method to dissolve and quantify silica nanoparticles in aqueous and solid matrices. Scientific Reports. 9:7938 (2019).

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44128-z>

Calcium metasilicate. n.d. Compound summary. PubChem. National Library of medicine. Verkkosivu. Viitattu 9.1.2023.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26370>

Cardoso, M. de Oliveira, É. D. Passos, M. L. 2009. Chemical Composition and Physical Properties of Black Liquors and Their Effects on Liquor Recovery Operation in Brazilian Pulp Mills. Fuel (Guildford), 2009, Vol. 88, No. 4. 756–763.

Viitattu 26.11.2022. Vaatii käyttöoikeuden.

[https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN\\_TAMPO/176jdv/cdi\\_elsevier\\_sciencedirect/doi/10.1016/j.fuel.2008.10.016](https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN_TAMPO/176jdv/cdi_elsevier_sciencedirect/doi/10.1016/j.fuel.2008.10.016)

Ehder, T. 2005. Kemia metrologian opas. Julkaisija Kemia metrologian neuvottelukunta. PDF-tiedosto. Viitattu 26.12.2022.

<https://publications.vtt.fi/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Ek, M. Gellerstedt, G. Henriksson, G. 2009. Pulping Chemistry and Technology. E-kirja. Viitattu 26.11.2022. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=476007>

Florisil. n.d. Compound summary. PubChem. National Library of medicine. Verkkosivu. Viitattu 9.1.2023.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61680#section=3D-Status>

Gharbi, O. Hirsch, O. Chapon, P. Stankova, A. 2019. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. ASM Handbook, Volume 10 - Materials Characterization (2019 edition) Bruno, T.J. Deacon, R. Jansen, J.A. Magdefrau, N. Mueller, E. Vander Voort, G.F. Yang, D. 72–84. Viitattu 20.10.2022. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012EI14B/asm-handbook-volume-10/asm-handbo-overview>

Hiltunen, E. Linko, L. Hemminki, S. Hägg, M. Järvenpää, E. Saarinen, P. Simonen, S. Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Julkaisija Metrologian neuvottelukunta ja mittatekniikan keskus, MIKES. PDF-tiedosto. Viitattu 26.12.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Hosmed. 2022. iCAP PRO. Esite ja tekniset tiedot. Verkkosivu. Viitattu 26.12.2022. <https://hosmed.fi/tuotteet/icap-pro/>

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Viitattu 26.12.2022. [https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf?fbclid=IwAR2\\_lxSAz7NqzB57SqQFOU79\\_kBjiHLkLjUYZjadX-l\\_AirQj3bNQCJXvKA](https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf?fbclid=IwAR2_lxSAz7NqzB57SqQFOU79_kBjiHLkLjUYZjadX-l_AirQj3bNQCJXvKA)

Jaarinen, S. Niiranen, J. 2018. Laboratorion analyysitekniikka. E-kirja. 5.–6. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy. ISBN 978-951-37-7408-0. Viitattu 15.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://www.ellibslibrary.com/book/978-951-37-4445-0>

Kahila, S. K. 1977. Puukemia. Luku 18. Sivut 362–372. Suomen Paperinsinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja. 2. uudistettu painos. Toimittanut Jensen, W. Turku: Polytypos.

Magnusson, B. Örnemark, U. 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Second edition. ISBN 978-91-87461-59-0. Viitattu 26.12.2022. Saatavilla: <http://www.eurachem.org>

Paleologou, M. Berry, R. M. Thompson, R. & Jemaa, N. 2000. Non-process elements in the kraft recovery cycle, part II: Control and removal options. Pulp & Paper Canada, 101(2), 41. Viitattu 26.11.2022. Vaatii käyttöoikeuden. <https://libproxy.tuni.fi/login?url=https%3A%2F%2Fwww.proquest.com%2Ftrade-journals%2Fnon-process-elements-kraft-recovery-cycle-part-ii%2Fdocview%2F232776069%2Fse-2%3Faccountid%3D14242>

Parviainen, K. Jaakkola, H. Nurminen, K. 2008. Papermaking Science and Technology. Chapter 2. Sivut 38–84. Book 6, Chemical Pulping. Part 2, Recovery of Chemicals and Energy. 2nd ed. Totally updated version. Editoija Tikka, P. ISBN 978-952-5216-26-4. Viitattu 26.11.2022. Vaatii käyttöoikeuden. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/>

Postawa, A. Hayes, C. 2013. Best Practice Guide on the Control of Iron and Manganese in Water Supply. (pp. 65). IWA Publishing. Viitattu 20.10.2022. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBPGCIMW1/best-practice-guide-control/best-practice-guide-control>

Scandinavian pulp, paper and board. Testing committee. 2010. SCAN-N 38:10  
Black liquor – Acid soluble metals. Päivitetty 8.10.2013.

Sebbas, E. 1983. Puumassan valmistus osa 2. Luku 21. Sivut 1109–1132.  
Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja. 2. täysin uudistettu  
painos. Toimittanut Virkola, N. Turku: Turun Sanomat Oy.

Sjöström, E. Malinen, R. Palenius, I. Virkola, N. 1977. Puukemia. Luku 12. Sivut  
239–272. Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja. 2. uudistet-  
tu painos. Toimittanut Jensen, W. Turku: Polytypos.

Twyman, R.M. 2005. Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition).  
Atomic Emission Spectrometry. Principles and instrumentations. Sivut 190–  
198. Viitattu 28.5.2022. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00029-7>

Vakkilainen, E. 2008. Papermaking Science and Technology. Chapter 1. Sivut  
9–35. Book 6, Chemical Pulping. Part 2, Recovery of Chemicals and Energy.  
2nd ed. Totally updated version. Editioija Tikka, P. ISBN 978-952-5216-26-4.  
Viitattu 26.11.2022. [https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-  
technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/](https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/)

Wang, T. 2004. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.  
Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. Third edition. Edited by Cazes, J.  
57–74. E-kirja. Viitattu 17.5.2022.  
<https://books.google.fi/books?id=DN2zCrS6wywC&lpg=PP1&hl=fi&pg=PR2#v=onepage&q&f=false>

Weyermann, S. Geisler, S. 2020. Thermo Scientific iCAP PRO Series ICP-OES:  
Unique CID detector technology. PDF-tiedosto. Viitattu 25.9.2022.  
[https://hosmed.fi/wp-content/uploads/tn-73601-icap-pro-series-cid821-detector-  
tn73601-en-1.pdf](https://hosmed.fi/wp-content/uploads/tn-73601-icap-pro-series-cid821-detector-tn73601-en-1.pdf)



## LIITTEET

Liite 1. Aksiaali- ja radiaalimittausten tulokset.

Sample List	Mg 280.270 (Lipeä- Axial-iFR)	Mg 280.270 (Lipeä- Radial-iFR)	Mg 285.213 (Lipeä- Axial-iFR)	285.213 (Lipeä- Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä- Axial-iFR)	Ca 393.366 (Lipeä- Radial-iFR)	Ca 422.673 (Lipeä- Axial-iFR)	Ca 422.673 (Lipeä- Radial-iFR)
Label	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value	Value
pesublack	0,00028	0,00027	0,00030	0,00034	0,00073	0,00074	0,00090	-0,00012
blank2	0,00000	-0,00001	-0,00005	0,00000	0,00002	0,00019	0,00003	0,00279
blank1	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
std1 0,1 mg/	0,09587	0,09833	0,09525	0,09613	0,09660	0,09743	0,09581	0,09858
std2 1 mg/l	1,00053	1,00021	1,00060	1,00048	1,00045	1,00032	1,00053	1,00018
std3 5 mg/l	4,99998	4,99999	4,99997	4,99998	4,99997	4,99999	4,99998	4,99999
QC	0,49599	0,50005	0,49491	0,49615	0,50124	0,50155	0,51008	0,50605
6244-2 19	1,09356	1,15303	1,04257	1,12866	2,25579	2,43019	2,43844	2,47964
6244-1 2	1,07237	1,15005	1,02025	1,13553	2,17438	2,42460	2,34918	2,45169
6244-1 13	1,14231	1,23391	1,08798	1,22150	4,24048	4,80247	4,59667	4,85679
6244-2 17	1,04665	1,12674	0,99538	1,11545	2,04489	2,30354	2,19796	2,33824
2161 13	1,38023	1,47836	1,31036	1,46994	0,77759	0,87158	0,83097	0,88943
2161 10	1,02934	1,11201	0,97962	1,10430	0,83821	0,95376	0,90344	0,97121
4807-2 3	1,09760	1,15798	1,03963	1,15014	1,89196	2,11937	2,01828	2,15443
L5/19 12	3,58626	3,76677	3,45192	3,74107	7,28194	7,91999	7,90978	8,01074
774-1 5	2,18464	2,36991	2,08450	2,36394	4,10153	4,73714	4,40774	4,80116
774-1 2	2,85761	3,05338	2,73686	3,05186	5,62298	6,43870	6,09228	6,53838
774-2 9	2,71472	2,89511	2,58925	2,90207	4,91377	5,60281	5,28729	5,68317
766 N6	1,36509	1,47382	1,30014	1,46382	2,01150	2,31211	2,18339	2,34295
597 9	1,25474	1,35625	1,19103	1,34283	2,44173	2,81741	2,63807	2,86074
597 10	1,23383	1,32810	1,17206	1,31719	2,33769	2,68989	2,52187	2,72427
6254 24	0,68631	0,74183	0,65710	0,73417	3,26097	3,74271	3,56534	3,81492
598-1 4	0,89712	0,98201	0,85015	0,97020	1,68215	1,95486	1,81991	1,98086
QC	0,49588	0,50894	0,49105	0,50520	0,50044	0,51866	0,50226	0,52212

Liite 2. Menetelmän testaus ilman matriisinsovitusta ja matriisinsovituksen kanssa

Sample List, ilman matriisinsovitusta	Mg 280.270 (Lipeä- Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä- Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä- Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä- Radial- iFR)	Sample List, matriisinsovit uksella	Mg 280.270 (Lipeä- Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä- Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä- Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä- Radial- iFR)
Label	Value	Value	Value	Value	Label	Value	Value	Value	Value
huuhtelu blank	0,000	0,000	0,001	0,000	huuhtelu blan	-0,047	-0,044	-0,119	-0,121
					blank 1 (matriisi)	0,000	0,000	0,000	-0,002
blank 2 milliQ + HNO3	0,000	0,000	0,000	0,000	blank 2 (matriisi)	0,000	0,000	0,000	0,000
std 1 (HNO3)	0,097	0,095	0,097	0,099	std 1 (matriisi)	0,102	0,101	0,114	0,113
std 2 (HNO3)	1,000	1,001	1,000	1,000	std 2 (matriisi)	1,024	1,025	1,023	1,023
std 3 (HNO3)	5,000	5,000	5,000	5,000	std 3 (matriisi)	4,990	4,990	4,990	4,990
QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,442	0,443	0,528	0,556	QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,513	0,510	0,513	0,512
QC 5 mg/l (matriisi)	4,188	4,235	4,460	4,698	QC 5 mg/l (matriisi)	5,038	5,046	5,058	5,069
pesublack	0,000	0,000	0,001	0,001	pesublack	-0,047	-0,044	-0,119	-0,121
774-1 (5)	2,300	2,287	4,836	4,888	774-1 (5)	2,719	2,683	5,285	5,062
774-1 (2)	3,021	3,011	6,314	6,386	774-1 (2)	3,623	3,581	7,023	6,742
QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,449	0,450	0,537	0,564	QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,521	0,519	0,523	0,522
QC 5 mg/l (matriisi)	4,214	4,269	4,493	4,721	QC 5 mg/l (matriisi)	5,067	5,086	5,095	5,094
2021-2B (5)	4,922	4,934	1,594	1,636	2021-2B (5)	5,879	5,840	1,775	1,730
2021-2B (5)	4,885	4,903	1,586	1,626	2021-2B (5)	5,836	5,806	1,764	1,719
2021-2B (2)	4,869	4,881	1,578	1,617	2021-2B (2)	5,819	5,781	1,755	1,708
2021-2B (2)	4,859	4,873	1,574	1,611	2021-2B (2)	5,807	5,773	1,751	1,702
774-1 (9)	2,964	2,986	6,226	6,376	774-1 (9)	3,602	3,595	6,999	6,829
597 (9)	1,228	1,239	2,914	2,987	597 (9)	1,494	1,494	3,307	3,223
597 (9)	1,270	1,279	2,440	2,509	597 (9)	1,546	1,543	2,760	2,698
QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,448	0,450	0,536	0,562	QC 0,5 mg/l (matriisi)	0,520	0,519	0,522	0,520
QC 5 mg/l (matriisi)	4,244	4,305	4,534	4,744	QC 5 mg/l (matriisi)	5,103	5,127	5,141	5,118
pesublack	0,000	0,000	0,001	-0,001	pesublack	-0,047	-0,044	-0,119	-0,122

## Liite 3. Verifiointisuunnitelma

1(2)

### Verifiointisuunnitelma

Mustalipeän kalsium ja magnesium pitoisuuksien määrittäminen ICP-OES-laitteella.

Kymen ympäristölaboratorio Oy

Hanna Kuoppala

Soveltuu mustalipeälle

#### Näytteen esikäsittely

- Määritetään kuiva-aine pitoisuus SCAN-N 22:77 standardin mukaisesti.
- Lasketaan laimennos niin, että näytteen kuiva-aine pitoisuus on noin 5 %. Tehdään rinnakkaislaimennos.
- Pipetoidaan 10 ml:aa laimennettua näytettä mikroaaltouunin putkiin.
- Lisätään 2 ml:aa 30 % vetyperoksidia.
- Annetaan vaikuttaa noin 10 minuuttia.
- Lisätään 1 ml väkevää suprapur typpihappoa.
- Suoritetaan mikroaaltouuniohjelma.
- Laimennetaan putkien sisältö 50 ml:aan.
- Tarvittaessa suodatetaan 0,45 µm ruiskusuodattimella ennen laitteelle laittoa.

#### Standardien, nollanäytteiden ja kontrolliliuosten valmistus

Valmistetaan matriisinovitusliuos 1000 ml mittapulloon taulukon 1 mukaisesti.

TAULUKKO 1. Matriisinovitusliuos mikroaaltouunihajotetulle mustalipeälle.

11,8 g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
22,9 g/l	NaNO <sub>3</sub>
0,25 g/l	NaCl
0,50 g/l	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,6 g/l	KNO <sub>3</sub>
70 ml/l	väk. HNO <sub>3</sub>

Valmistetaan nollanäytteitä kaksi samanlaista. Nollanäytteet tehdään 50 ml:an grainer-putkiin, joihin mitataan 20 ml:aa matriisinovitusliuosta ja täytetään merkkiin milli-Q vedellä.

Valmistetaan standardit ja kontrollit. Mitataan 50 ml:an grainer-putkiin 20 ml:aa matriisinovitusliuosta, pipetoidaan oikea määrä standardiliuosta taulukon 2 mukaisesti ja täytetään merkkiin milli-Q vedellä.

TAULUKKO 2. Standardit ja kontrollit.

	Pitoisuus	Standardimateriaali	Pipetointilavuus ml / 50 ml	Matriisinovitus liuos
STD välilaimennos	100 mg/l	Magnesium/Calcium element reference solution	Molempia 5 ml	-
QC välilaimennos	100 mg/l	ICP multielement standard solution IV	5 ml	-
STD 1	0,5 mg/l	STD 3	2,5 ml	20 ml
STD 2	5,0 mg/l	STD välilaimennos	2,5 ml	20 ml
STD 3	10 mg/l	STD välilaimennos	5 ml	20 ml

(jatkuu)

2(2)

QC 1	5,0 mg/l	QC välilaimennos	2,5 ml	20 ml
QC 2	0,5 mg/l	QC 1	5 ml	20 ml
Blank	-			20 ml

### Laitteen tiedot ja käytettävät parametrit

Verifointi tehdään laitteella Thermo Scientific iCAP PRO ICP-OES taulukon 3 mukaisilla ajoparametreilla.

TAULUKKO 3. ICP-OES-laitteella käytettävät parametrit.

Lipeä-Radial-iFR-menetelmä		
RF Power	1,150	W
Nebulizer gas flow	0,65	L/min
Auxiliary gas flow	0,50	L/min
Cool gas flow	12,5	L/min
Pump Speed	45	rpm
Radial viwing height	10,0	mm
Magnesium aallonpituudet	280,270	nm
	285,213	nm
Kalsium aallonpituudet	393,366	nm
	422,673	nm

### Validoitavat parametrit ja asetetut vaatimukset

#### Toteamis- ja määrittäysraja

- Mitataan nollanäytteitä 10 kertaa (eurachem)
- lasketaan keskiarvo ja keskihajonta
- Toteamisraja = keskiarvo + 3x keskihajonta
- Määrittäysraja = keskiarvo + 10x keskihajonta
- Määrittäysrajan tulisi olla mustalipeälle vähintään 100 mg/kg ka (asiakkaiden tarpeista)

#### Lineaarisuus ja mittausalue

- valmistetaan viisi eripitoista standardiliuosta ja nollanäyte (kattaa koko mittausalueen)  
Pitoisuudet: 0,5 1,0 2,5 5,0 10,0 mg/l
- mitataan kaikki 5 kertaa
- laaditaan tuloksista regressiosuora käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää
- Mittausalueen tulisi olla sellainen, että näytteitä ei tarvitsisi laimentaa kuin enintään 10-kertaisina laimennoksina. Mittausalueen alhaisin raja eli määrittäysraja tulisi olla sellainen, että mustalipeästä saadaan määritettyä 100 mg/kg ka:ta pitoisuus.

#### Toistettavuus

- Tehdään useita rinnakkaismäärittäksiä eri näytteistä ja eri pitoisuuksilla
- Lasketaan suhteellinen keskihajonta RSD
- $RSD = (\text{keskihajonta} / \text{keskiarvo}) \times 100\%$
- Rinnakkaismäärittysten suhteellinen keskihajonta ei saa olla 5 % korkeampi (SCAN-N 38:10).

#### Oikeellisuus

- Tehdään vertailukoenäytteestä 8 rinnakkaismäärittäystä
- lasketaan keskiarvo, keskihajonta ja vaihtelukoerros %
- Lasketaan z-arvot vertailukoemateriaalin avulla
- Vertailukoemateriaalilla saadut z-arvot pitää olla hyväksyttävissä rajoissa eli -2 ja 2 välillä.

## Liite 4. Toteamis- ja määrittärajojen verifiointin mittaustulokset.

Sample List	Mg 280.270 (Lipeä-Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä- Radial-iFR)	Ca 393.366 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä-Radial- iFR)
Label	Value	Value	Value	Value
pesublack	-0,063	-0,061	-0,183	-0,186
blank2	-0,001	0,000	-0,001	-0,003
blank1	0,000	0,000	0,000	0,000
STD1	0,058	0,057	0,071	0,070
STD2	0,106	0,105	0,115	0,117
STD3	0,507	0,505	0,507	0,507
STD4	1,020	1,020	1,020	1,015
STD5	4,991	4,991	4,990	4,992
STD6	10,002	10,002	10,002	10,002
pesublack	-0,063	-0,061	-0,183	-0,184
QC 0,5 mg/l	0,517	0,516	0,515	0,515
QC 5 mg/l	4,903	4,915	4,949	4,959
pesublack	-0,063	-0,061	-0,183	-0,185
blank (matriisi)	0,000	0,000	0,000	-0,001
blank (matriisi)	0,002	0,002	0,003	0,004
blank (matriisi)	0,002	0,002	0,005	0,005
blank (matriisi)	0,002	0,002	0,004	0,001
blank (matriisi)	0,001	0,001	0,003	0,003
blank (matriisi)	0,000	0,001	0,001	-0,001
blank (matriisi)	0,001	0,000	0,001	-0,002
blank (matriisi)	0,001	0,001	0,001	0,000
blank (matriisi)	0,000	0,000	0,000	0,000
blank (matriisi)	0,000	0,000	0,000	-0,004
pesublack	-0,063	-0,061	-0,183	-0,185
QC 0,5 mg/l	0,519	0,518	0,514	0,510
QC 5 mg/l	4,917	4,937	4,934	4,919
pesublack	-0,063	-0,061	-0,183	-0,183

## Liite 5. Lineaarisuuden ja mittausalueen verifiointin mittaustulokset.

1 (3)

Sample List	Mg 280.270 (Lipeä-Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä-Radial- iFR)
Label	Value	Value	Value	Value
pesublack	-0,0628	-0,0605	-0,1809	-0,1801
blank2	-0,0004	-0,0003	-0,0011	-0,0013
blank1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
STD1	0,9976	1,0002	1,0133	1,0167
STD2	5,0009	4,9999	4,9951	4,9939
STD3	9,9998	10,0000	10,0011	10,0014
pesublack	-0,0628	-0,0595	-0,1809	-0,1798
QC 0,5 mg/l	0,5156	0,5134	0,5176	0,5128
QC 5 mg/l	4,9310	4,9443	4,9904	4,9701
pesublack	-0,0628	-0,0601	-0,1809	-0,1795
Ca,Mg 0,5mg/l	0,5124	0,5103	0,5065	0,5020
Ca,Mg 0,5mg/l	0,5132	0,5124	0,5103	0,5053
Ca,Mg 0,5mg/l	0,5112	0,5093	0,5051	0,5019
Ca,Mg 0,5mg/l	0,5162	0,5149	0,5110	0,5044
Ca,Mg 0,5mg/l	0,5187	0,5166	0,5120	0,5070
Ca,Mg 1,0mg/l	1,0277	1,0296	1,0088	0,9982
Ca,Mg 1,0mg/l	1,0338	1,0363	1,0123	1,0042
Ca,Mg 1,0mg/l	1,0247	1,0262	1,0026	0,9937
Ca,Mg 1,0mg/l	1,0308	1,0323	1,0095	1,0008
Ca,Mg 1,0mg/l	1,0340	1,0381	1,0141	1,0017
pesublack	-0,0628	-0,0599	-0,1809	-0,1806
QC 0,5 mg/l	0,5196	0,5175	0,5204	0,5128
QC 5 mg/l	0,0003	0,0011	0,0002	0,0009
pesublack	-0,0628	-0,0600	-0,1809	-0,1808

loppui kesken

(jatkuu)



2 (3)

Sample List	Mg 280.270 (Lipeä-Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä-Radial- iFR)
Label	Value	Value	Value	Value
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,189
blank2	0,000	0,000	-0,001	-0,003
blank1	0,000	0,000	0,000	0,000
STD1	1,002	1,002	1,016	1,019
STD2	4,999	4,999	4,994	4,993
STD3	10,000	10,000	10,001	10,001
pesublack	-0,065	-0,062	-0,186	-0,188
QC 0,5 mg/l	0,515	0,512	0,518	0,522
QC 5 mg/l	5,008	5,014	5,089	5,108
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,189
Ca,Mg 2,5 mg/l ( r	2,537	2,540	2,572	2,587
Ca,Mg 2,5 mg/l ( r	2,526	2,530	2,558	2,574
Ca,Mg 2,5 mg/l ( r	2,546	2,545	2,589	2,602
Ca,Mg 2,5 mg/l ( r	2,566	2,565	2,596	2,603
Ca,Mg 2,5 mg/l ( r	2,538	2,540	2,563	2,570
Ca,Mg 5 mg/l ( mu	5,059	5,070	5,140	5,148
Ca,Mg 5 mg/l ( mu	5,024	5,037	5,111	5,120
Ca,Mg 5 mg/l ( mu	5,037	5,050	5,114	5,124
Ca,Mg 5 mg/l ( mu	5,053	5,072	5,146	5,154
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,188
QC 0,5 mg/l	0,517	0,515	0,523	0,523
QC 5 mg/l	5,073	5,095	5,164	5,180
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,191
Ca, Mg 5 mg/l ( mu	5,033	5,050	5,120	5,139
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,192
QC 0,5 mg/l	0,518	0,518	0,525	0,531
QC 5 mg/l	0,001	0,001	0,004	0,002
pesublack	-0,065	-0,063	-0,186	-0,190

loppui kesken

3 (3)

Sample List	Mg 280.270 (Lipeä-Radial- iFR)	Mg 285.213 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 393.366 (Lipeä-Radial- iFR)	Ca 422.673 (Lipeä-Radial- iFR)
Label	Value	Value	Value	Value
pesublack	-0,064	-0,062	-0,181	-0,184
blank2	0,000	-0,001	-0,001	-0,004
blank1	0,000	0,000	0,000	0,000
STD1	1,004	1,004	1,011	1,016
STD2	4,999	4,999	4,996	4,994
STD3	10,000	10,000	10,001	10,001
pesublack	-0,064	-0,062	-0,180	-0,181
QC 0,5 mg/l	0,508	0,504	0,507	0,514
QC 5 mg/l	5,010	5,010	5,066	5,088
pesublack	-0,064	-0,061	-0,180	-0,179
Ca, Mg 10 mg/l	9,901	9,948	10,017	10,043
Ca, Mg 10 mg/l	9,914	9,949	10,011	10,030
Ca, Mg 10 mg/l	9,957	10,002	10,041	10,064
Ca, Mg 10 mg/l	9,995	10,039	10,094	10,104
Ca, Mg 10 mg/l	10,008	10,058	10,100	10,122
pesublack	-0,064	-0,062	-0,180	-0,179
QC 0,5 mg/l	0,518	0,516	0,525	0,528
QC 5 mg/l	5,063	5,084	5,145	5,140
pesublack	-0,064	-0,062	-0,180	-0,181