



Henna-Riikka Juopperi

**KROMIITTIEŃ ANALYSOINTI  
RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRILLA JA  
MENETELMÄŃ VALIDOINTI**

**KROMIITTIEIN ANALYSOINTI  
RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRILLA JA  
MENETELMÄN VALIDOINTI**

Henna-Riikka Juopperi  
Opinnäytetyö  
Syksy 2013  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

# TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalankoulutusohjelma, Laiteanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

---

Tekijä: Henna-Riikka Juopperi

Opinnäytetyön nimi: Kromiittien analysointi röntgenfluoresenssispektrometrilla ja menetelmän validointi

Työn ohjaaja(t): Eija Hakala ja Sami Kokkonen

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2013 Sivumäärä: 55 + 45 liitettä

---

Työn tarkoituksena on analysoida kromiittinäytteitä röntgenfluoresenssispektrometrilla ja validoida menetelmää. Työ tehtiin Outokumpu Oy:lle Tornion terästehtaalla. Outokumpu Oy on hankkinut vastikään uuden laboratoriolaitteen, Claisse M4 Fluxerin, jolla pystytään valmistamaan jauhetuista näytteistä lasimaisia sulatteita. Sulatteet mitataan valmistuksen jälkeen röntgenfluoresenssispektrometrilla. Spektrometriin on tehty uusi menetelmä kromiittinäytteiden analysointiin. Tarkoituksena on validoida koko menetelmää sulatteen valmistuksesta lähtien. Validoinnissa määritetään mittausalue, toteamis- ja määrittäysraja, tarkkuus, toistettavuus, stabiilisuus, häiriöalttius ja mittausepävarmuus sekä laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi mittautuloksista tehdään X-kortit alkuaineittain. Validoitavat käsitteet määritetään kaikille kromiittien sisältämille alkuaineille.

Työ aloitettiin valitsemalla useita pitoisuuksiltaan eroavia kromiittinäytteitä. Näytteistä tehtiin sulatteet ja sulatteet mitattiin röntgenfluoresenssispektrometrilla. Tämän jälkeen määritettiin toteamis- ja määrittäysrajat tekemällä nollanäytteistä useita rinnakkaisia määrittäyksiä eri päivinä. Tarkkuutta tutkittiin tekemällä rinnakkaisia määrittäyksiä sertifioidusta vertailumateriaalista ja saatujen tulosten perusteella pystyttiin laskemaan myös mittausepävarmuudet. Toistettavuutta tutkittiin tekemällä kymmenen rinnakkaismäärittäystä kolmena eri päivänä. Häiriöalttius tutkimuksissa testattiin korkeahkon hiilipitoisuuden ja naarmuisen näytteenpinnan vaikutusta tuloksiin. Näytteen stabiilisuutta tutkittiin säilyttämällä näytteitä eri tavoin ja vertailemalla tuloksia.

Yksittäiset mittautulokset ja validoinnin tulokset ovat työn teettäjän puolesta luottamuksellisia, joten ne on poistettu julkisesta versiosta. Suoritetun validoinnin perusteella voidaan kuitenkin todeta, että uusi sulatusautomaatti soveltuu hyvin kromiittinäytteille ja menetelmällä saadaan melko tarkkoja tuloksia. Jotta menetelmästä saadaan toistettava, on XRF-laitteelle hyvä ottaa käyttöön vertailunäyte, jonka avulla mittauksen taso saadaan säädettyä oikeaksi päivittäin. Menetelmä ei ole luotettava analysoitaessa hyvin pieniä pitoisuuksia.

---

Asiasanat:

Validointi, kromiitti, sulate, röntgenfluoresenssispektrometria, kestävä kehitys

# SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
SANASTO	6
1 JOHDANTO	7
2 OUTOKUMPU	8
2.1 Historia	8
2.2 Liiketoiminta-alueet	8
2.3 Outokumpu Suomessa	9
3 KROMIITTI	11
4 RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA	13
4.1.1 Energiadiispersiivinen XRF (EDXRF)	15
4.1.2 Aallonpituusdispersiivinen XRF (WDXRF)	15
5 MENETELMÄN VALIDOINTIIN KÄYTETYT LAITTEET	16
5.1 Claisse M4 fluxer, gas fusion	16
5.2 PANalytical Axios Advanced	18
5.2.1 Röntgenputki	19
5.2.2 Suodattimet ja kollimaattorit	19
5.2.3 Analysointikristalli	20
5.2.4 Detektori	20
5.2.5 Elektroniikka	20
6 VALIDOINNIN KÄSITTEET	21
6.1 Lineaarisuus ja mittausalue	21
6.2 Toteamis- ja määrittäysraja	22
6.3 Tarkkuus	23
6.4 Toistettavuus	24
6.5 Häiriöalttius	26
6.6 Stabiilisuus	27
6.7 Valvontakortit	27
6.8 Mittausepävarmuus ja mittausepävarmuusohjelmisto MUKIT	27
7 MENETELMÄN VALIDOINNIN SUORITUS	30
7.1 Mittausalue	30

7.2 Toteamis- ja määrittämissrajat	31
7.3 Tarkkuus	31
7.4 Toistettavuus	32
7.5 Häiriöalttius	32
7.6 Stabiilisuus	33
7.7 Valvontakortit	34
7.8 Käytetyt laitteet ja kemikaalit	34
8 MENETELMÄN LAADUSSAPITO	35
8.1 Claisse M4 Fluxer	35
8.1.1 Puhdistus	35
8.1.2 Paineen tarkkailu	35
8.1.3 Alustojen ja upokkaiden huolto	36
8.2 PANalytical Axios	37
8.2.1 Puhdistus	38
8.2.2 Kalibrointi	38
8.2.3 Seuranta	38
9 YHTEENVETO	39
LÄHTEET	42

## **SANASTO**

WDXRF Aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria

EDXRF Energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria

XRF Röntgenfluoresenssispektrometria (X-Ray Fluorescence)

# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Outokumpu Oy:n Stainless Coil EMEA osastolla, Tornion terästehtaalla Suomessa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli varmistaa Claisse M4 fluxer -sulatusautomaatin ja PANalytical Axios Advanced röntgenfluoresenssi-spektrometrin soveltuvuus kromiittinäytteille ja validoida analyysimenetelmää.

Työn tekoon valittiin useita pitoisuuksiltaan eroavia homogeenisiä kromiittinäytteitä. Käytössä oli myös kaksi sertifioitua vertailumateriaalia kromiiteille. Validoinnissa määritettiin mittausalue, toteamis- ja määritysraja, tarkkuus, toistettavuus, stabiilisuus, häiriöalttius ja mittausepävarmuus sekä laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi mittaustuloksista tehtiin X-valvontakortit alkuaineittain.

Työn tarkoituksena oli määrittää validoitavat parametrit jokaiselle kromiittinäytteen sisältämälle alkuaineelle. Kromiitit sisältävät röntgenfluoresenssimittausten perusteella kromia, rautaa, alumiinia, piitä, magnesiumia, mangaania, kaliumia, titaania, vanadiinia, nikkeliä ja fosforia sekä vaihtelevasti myös kaliumia. Kaliumia ei huomioitu tuloksissa, sillä näytteet sisälsivät sitä niin vähän tai eivät lainkaan. Alkuaineet mitattiin hapettuneessa muodossa eli oksideina. Mittausepävarmuudet laskettiin vain sellaisille alkuaineille, joille oli annettu näytteessä epävarmuusarvio. Tarkkuusprosentit laskettiin sellaisille alkuaineille, joille oli ilmoitettu ”oikea” pitoisuus.

## 2 OUTOKUMPU

Outokumpu on maailman markkinajohtaja ruostumattoman teräksen ja erikoismetalliseostuotteiden valmistuksessa. Outokumpu valmistaa monia erilaisia ruostumattoman teräksen laatuja autoteollisuuden, kemianteollisuuden, elektronikkateollisuuden, kodinkoneteollisuuden ja energiateollisuuden käyttöön. Nykyään Outokummulla on toimintaa ympäri maailmaa, yli 40 maassa. Outokummun jatkuvien toimintojen henkilöstömäärä on yli 15 000 työntekijää, ja vuonna 2012 liikevaihto oli 9 458 miljoonaa euroa. (1.)

### 2.1 Historia

Outokumpu sai alkunsa vuonna 1910 Itä-Suomessa löydetystä kuparimalmiesiintymästä. Samoihin aikoihin ruostumaton teräs keksittiin Euroopassa. Kuparin jalostuksen yhteydessä huomattiin, että kuparituotannon kuonasta pystyttiin valmistamaan terästä. Outokumpu alkoi tuottaa sivutuotteita teräksen valmistajille ja tutkia teräksen valmistusta. 1950- ja 1960-luvulla Outokummusta kehittyi monimetalliyhtiö, jolla oli useita kaivoksia ja tehtaita Suomessa. Silloin Outokumpu alkoi myös hyödyntää Kemin kromimalmiesiintymää ja Tornioon rakennettiin ferrokromisulatto.

Terästä alettiin kuitenkin valmistaa vasta vuonna 1976 Tornion terästehtaalla. Vuonna 2000 Outokumpu ja tunnettu ruostumattoman teräksen tuottaja, Avesta Sheffield, yhdistyivät ja alkoivat toimia nimellä Avesta Polarit. Outokumpu päätti keskittyä ruostumattoman teräksen valmistukseen ja luopui suurimmasta osasta kaivoksiaan. Vuonna 2012 Outokumpu osti suuren ruostumattoman teräksen tuottajan, ThyssenKruppin ja varmisti näin ollen markkinajohtajuusaseman ruostumattoman teräksen tuotannossa. (1.)

### 2.2 Liiketoiminta-alueet

Outokummun liiketoiminta-alueet on jaettu neljään alueeseen:

- Stainless Coil EMEA (Eurooppa, Lähi-itä ja Afrikka)
- Stainless Coil Americas
- Stainless APAC (Aasian ja Tyynenmerenalue)



- High Performance Stainless and Alloys (HPSA, erikoisteräkset ja erikoismetallituotteet).

Jokaisella liiketoiminta-alueella on omat tuotantolaitoksensa ja omat spesifioidut teräslaadut. Suurin liiketoiminta-alue on Stainless Coil EMEA, joka tuottaa yli 50 % Outokummun myynnistä.

Opinnäytetyö tehtiin Outokummun Stainless Coil EMEA osastolla, Tornion tehtaalla, Pohjois-Suomessa. Stainless Coil EMEAan kuuluvat Suomen ja Saksan tuotantolaitokset, Suomen kromikaivos ja ferrokromisulatto sekä Alankomaiden viimeistely-yksikkö. Tornion tuotanto painottuu suurien määrien austeniittisten ja ferriittisten terästen tuottoon. Saksan tuotantolaitokset keskittyvät räätälöityihin austeniittisiin, ferrittisiin ja martensiittisiin teräslajeihin.

Stainless Coil Americas kattaa tuotantolaitokset Meksikossa ja Yhdysvalloissa. Tuotteita tehdään auto- ja kuljetus-, öljy- ja kaasun-, kemian- ja petrokemianteollisuudelle sekä kodinkone-, elintarvike- ja rakennusteollisuudelle.

Stainless APAC kattaa Tyynenmeren alueen ja Aasian markkina-alueet. APAC-alue on nopeimmin kasvava markkina-alue, sillä siellä käytetään 60 % maailman ruostumattomasta teräksestä. Shanghaissa Outokummulla on kylmävalsaamo.

High Performance Stainless and Alloys tuottaa erikoisteräksiä ja erikoismetalliseoksia, jotka kestävät kovaa mekaanista, termistä ja kemiallista rasitusta. Tuotantoa on Ruotsissa, Yhdysvalloissa, Iso-Britanniassa ja Saksassa. (1.)

### **2.3 Outokumpu Suomessa**

Outokummun pääkonttori sijaitsee Espoossa ja myyntikonttori Jyväskylässä. Torniossa on ruostumattomanteräksen tuotantolaitos ja Keminmaassa Kemin kromikaivos. (1.)

Kemin kaivos sijaitsee Elijärvellä Keminmaassa ja on EU-alueen ainoa kromikaivos. Kaivos aloitti toimintansa vuonna 1965 avolouhoksena. Maanalaiseen louhintaan siirryttiin vuonna 2003 ja avolouhinta lopetettiin kokonaan vuonna 2006. Kemin kaivos on maailman kuudenneksi suurin kromin tuottaja vaikkakin

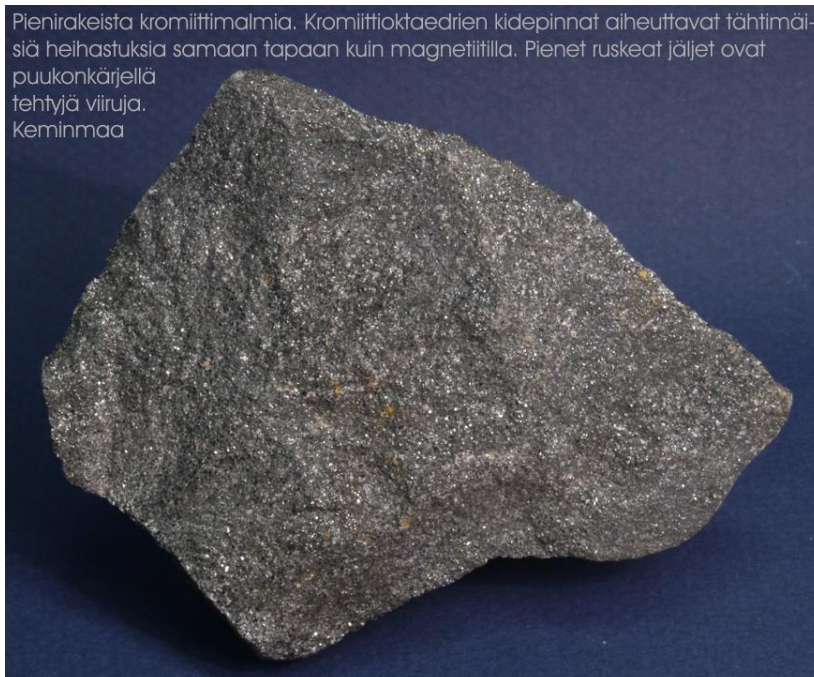
Kemin kromiitin Cr/Fe-suhde on maailman alhaisin. Kaivoksella tuotetaan palarikastetta ja hienorikastetta, jotka jatkojalostetaan Tornion terästehtaalla ferrokromiksi. Ferrokromia käytetään ruostumattoman teräksen raaka-aineena (3, s. 1–4.)

Tornion ruostumattoman teräksen tuotantolaitos käsittää ferrokromisulaton, terässulaton, kuumavalssaamon ja kylmävalssaamon. Alueella on myös oma satama, jonka kautta tuotteet saadaan maailmalle ja raaka-aineita saadaan tehtaalle. Outokummulla valmistetun teräksen materiaalina käytetään yli 80-prosenttisesti kierrätysterästä. Kierrätysteräksen käyttö on ympäristöystävällistä ja näin ollen osa kestävästä kehityksestä. Kierrätysteräkseen seostetaan ferrokromia ja muita raaka-aineita, kuten nikkeliä ja molybdeeniä. Terässulattamalla teräksestä valetaan aihioita ja aihiot kuumavalssataan ja kylmävalssataan haluttuun paksuuteen ja lähetetään asiakkaalle. (1.)

### 3 KROMIITTI

Kromiitti on ruskean musta malmimineraali, jossa on metallimainen kiilto ja ruskea raita (2, s. 9). Sitä on muodostunut kallioperään kuuman sulaneen magman jähmettyessä. Kromiitti on lähes ainoa luonnossa esiintyvä kromin lähde. Kromi antaa teräkselle ruostumattoman ominaisuuden ja on näin ollen elintärkeä raaka-aine terästeollisuudelle. 80 % maapallon kromituotannosta menee metalliteollisuuden käyttöön. (2, s. 1.)

Kromiitti kuuluu spinelliryhmän mineraaleihin. Spinelliryhmän mineraalit ovat kidejärjestelmältään kuutiollisia, ja niissä on 32 happiatomia ja 24 metallikationia. Spinelliryhmän mineraalien yleinen rakennekaava on  $AB_2O_4$ . Normaali-spinellissä rakennekaavan B paikoille sijoittuu runsaampana esiintyvä kationi ja inversspinellissä runsaammin esiintyvät kationit jakautuvat tasaisesti. Kromiitin stoikiometrinen kaava on  $FeCr_2O_4$ . Varsinaista stoikiometristä kromiittia esiintyy kuitenkin harvoin. Kromispinellin yleinen rakennekaava voidaan ilmoittaa muodossa  $(Mg_{2+}, Fe_{2+})(Cr_{3+}, Fe_{3+}, Al_{3+})_2O_4$ . Kuvassa 1 nähdään kromiittimalmikappale. (3, s. 22–23.)



KUVA 1. Kromiittimalmi Keminmaalta (4)

Kromiittia löytyy ympäri maapalloa, mutta suurin esiintymä sijaitsee Etelä-Afrikassa. Etelä-Afrikassa tuotetaan yli 45 % maailman kromista. Muita suuria kromintuottajia ovat Albania, Intia, Kazakstan ja Turkki. Suomi on maailman kuudenneksi suurin kromintuottaja. Kromiitti on ainoa kromimineraali, jota voidaan hyödyntää taloudellisesti. Sen arvo määräytyy Cr/Fe-suhteen ja Al- ja Mg-pitoisuuksien perusteella. (3, s. 27.)

Kromiittiesiintymät jaetaan kahteen luokkaan, stratiformeihin ja podiformeihin. Kerrosintruusiot kuuluvat stratiformeihin esiintymiin, kun taas ofioliitit kuuluvat podiformeihin esiintymiin. Kerrosintruusioissa kromiitti esiintyy tyypillisesti intruusion alaosassa ja sen paksuus vaihtelee. Intruusion leveys voi olla pituus-suunnassa jopa useita kilometrejä. Kerrosintruusioissa on useasti valtavia malminvarantoja, kuten Etelä-Afrikassa ja Kemissä. Ofioliitit edustavat vaipan yläosaa ja merellistä kuorta. (3, s. 27–28.)

Louhittavat kromimalmit sisältävät kromia 25–35 p-%. Tyypillinen kromioksidi ( $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) pitoisuus taas on 45 %. Jotkin intruusiot voivat sisältää kromin lisäksi muita taloudellisesti hyödynnettäviä mineraaleja, kuten nikkeliä, vanadiinia, kuparia ja platinametalleja. (3, s. 28–29.)

## 4 RÖNTGENFLUORESENSSISPEKTROMETRIA

Röntgenfluoresenssispektrometriaa käytetään alkuaineiden tunnistukseen ja niiden pitoisuuksien määrittämiseen. Menetelmästä käytetään lyhennettä XRF eli röntgensädefluoresenssi (X-Ray Fluorescence). Alkuaineiden tunnistus ja niiden pitoisuuden määrittäminen perustuu röntgensäteilyllä tuotetun fluoresenssin mittaamiseen. XRF-menetelmä on hyvin käyttökelpoinen menetelmä, sillä se ei tuhoa näytettä. Menetelmällä voidaan määrittää suurin osa jaksollisen järjestelmän alkuaineista, berylliumista uraaniin. Menetelmällä voidaan analysoida myös eri olomuodossa olevia näytteitä, esimerkiksi kiinteitä, jauhemaisia ja nestemäisiä näytteitä. (5, s. 8–10.)

Näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä, joka tuotetaan yleensä röntgenputken avulla. Näytteen eri alkuaineet emittoivat säteilyä eri energioilla. Mittaamalla emittoituneen säteilyn energia saadaan selville, mikä alkuaine on kyseessä. Alkuaineen pitoisuus näytteessä saadaan selville mittaamalla emittoituneen energian intensiteetit. (5, s. 10.)

Atomin keskellä ovat positiivisesti varautuneet protonit ja varauksettomat neutronit. Elektronit kiertävät atomin ytimen ympärillä elektronikuorilla tai orbitaaleilla. Elektronikuoret on numeroitu ytimestä lähtien ykkösestä eteenpäin, numeroita vastaavat kirjaimet ovat K, L, M (1, 2, 3). Säteilytettäessä näytettä röntgensäteilyllä näytteestä irtoaa elektroni joltakin kuorelta, yleensä K- tai L-kuorelta. Atomi joutuu näin virittyneeseen, epästabiliin tilaan. Elektronikuoren tyhjä paikka täytyy korvata toisella, korkeamman energiatason elektronilla. Esimerkiksi K-kuoren elektroni voidaan korvata L-kuoren elektronilla. Korkeamman energiatason elektroni emittoi ylimääräisen energiansa fotonina, joka havaitaan fluoresenssina. Atomi voi luovuttaa useampia elektroneja, jolloin myös korvaavia elektroneja tarvitaan useampia. Jokaisella atomilla on omat spesifiset emittoituneet säteilyt, joiden avulla alkuaine voidaan tunnistaa. (5, s. 10–12.)

Röntgensäteily läpäisee näytteen pintaa, jolloin se pääsee vaikuttamaan näytteen atomeihin. Näytteen pinnassa oleva kerros absorboi säteilyä jonkin verran. Jos absorptio on voimakasta, röntgensäteily ei pääse vaikuttamaan syvälle

näytteeseen ja vain pinnan lähellä olevat alkuaineet saadaan analysoitua. Säteilyn läpäisevyys riippuu analysoitavasta aineesta. Röntgensäteily tuottaa näytteessä fluoresenssia, joka poistuu näytteestä. Osa säteilystä absorboituu myös tällä välillä. Primääriseksi fluoresenssiksi kutsutaan säteilyä, joka aiheutuu suoraan röntgensädelähteestä. Säteilyä, joka aiheutuu näytteen sisällä olevien atomien primäärisen fluoresenssin vaikutuksesta, sanotaan sekundääriseksi fluoresenssiksi. Spektrometri mittaa primäärisen ja sekundäärisen fluoresenssin summan. (5, s. 14–16.)

Käytännössä suurin osa alkuaineista analysoidaan näytteen pinnasta. Tästä johtuen näytteen pinnalla on suuri merkitys mittaustulokseen. Näytteen pinnan pitäisi olla tasainen ja näytteen homogeeninen. Kiinteille aineille parhaimmat tulokset saadaan, kun näytteestä tehdään sulate. (6, s. 52–53.)

Röntgensäteilyn osuessa näytteeseen syntyy fluoresenssin lisäksi myös sirontaa. Sirontaa on kahta eri tyyppiä Comptonin ja Rayleighin sirontaa. Comptonin sirontaa syntyy kun röntgensäteilyn fotonin osuu atomin elektroniin ja ponnahtaa pois. Osa fotonin energiasta siirtyy elektronille. Comptonin sironta on tyypillistä kevyille alkuaineille. Rayleighin sirontaa syntyy raskaammissa alkuaineissa, joissa on tiukasti sitoutuneita elektroneja. Fotonin energia ei riitä liikuttamaan elektronia vaan saa sen värähtelemään samalla taajuudella. Tämä antaa vaikutelman, että säteily siroaa atomista. Sironnat havaitaan piikkeinä spektrissä. (5, s. 17–18.)

Röntgenspektrometrien perusrakenne koostuu säteilylähteestä, näytteestä ja detektorisysteemistä. Säteilylähteellä säteilytetään näytettä ja näyte luovuttaa fotonin. Fotonin kulkeutuu detektorille ja aiheuttaa sähköisen pulssin, jonka korkeus on verrannollinen saapuneen fotonin energiaan. Pulssit vahvistetaan ja mitataan multikanava-analysaattorilla. Pulssin korkeuden avulla saadaan selville, mikä alkuaine on kyseessä ja pulssien määrän perusteella tiedetään alkuaineen määrä näytteessä. Lisäksi spektrometrit sisältävät suodattimia ja kollimaattoreita, jotka pienentävät taustaa ja parantavat resoluutiota. Röntgenfluoresenssispektrometrit jaetaan kahteen luokkaan, energiadiispersiiviseen ja aallonpituusdispersiiviseen, detektorisysteeminsä perusteella. (5, s. 21, 31–32.)

#### **4.1.1 Energiadispersiivinen XRF (EDXRF)**

Energiadispersiivisessä XRF-tekniikassa säteily kohdistetaan joko suoraan näytteeseen tai sekundäärisen kohteen kautta näytteeseen. Säteilyn kohdistamista suoraan näytteeseen kutsutaan suoraksi eksitaatioksi tai 2D-tekniikaksi. Polarisoituneeksi eksitaatioksi tai 3D-tekniikaksi kutsutaan sekundäärisen kohteen käyttöä. Polarisaation ansiosta 3D-tekniikalla saadaan röntgenputken siroonnut säteily hävitettyä, jolloin tausta ja kohina ovat hyvin vähäisiä. 3D-tekniikalla pystytään näin ollen mittaamaan hyvin pieniä pitoisuuksia ja heikkoja piikkejä. Energiadispersiivisissä laitteissa käytetään yleensä detektorina puolijohdedetektoria ja sillä saadaan mitattua kaikki alkuaineet kerralla. (5, s. 22–25, 31.)

#### **4.1.2 Aallonpituusdispersiivinen XRF (WDXRF)**

Aallonpituusdispersiivisessä XRF-tekniikassa säteily kohdistetaan suoraan näytteeseen ja näytteestä tuleva säteily ohjataan diffraktiokristallille. Kristalli jakaa säteilyn eri suuntiin aallonpituuksien perusteella. Detektori on sijoitettu tiettyyn kulmaan, jolloin tietyn aallonpituuden säteily saadaan mitattua. Detektoria voidaan liikuttaa eri kohtiin, jolloin se mittaa monien eri aallonpituuksien intensiteetit yksi kerrallaan. Tällaista laitetta kutsutaan sekventiaaliseksi. Simultaaniseksi laitteeksi kutsutaan sellaista, jossa on oma kristalli ja detektori jokaiselle aallonpituudelle. Simultaanisella laitteella saadaan mitattua kaikki aallonpituudet yhtä aikaa. (5, s. 25–26, 31.)

## 5 MENETELMÄN VALIDOINTIIN KÄYTETYT LAITTEET

Menetelmän validointiin käytettiin kahta laitetta, Claisse M4 fluxer -sulatusautomaattia ja Panalytical Axios röntgenfluoresenssispektrometria. Sulatusautomaatilla valmistettiin sulate ja se mitattiin röntgenfluoresenssispektrometrilla.

### 5.1 Claisse M4 fluxer, gas fusion

Claisse M4 fluxer gas fusion on kaasulla toimiva sulatusautomaatti. Sulatusautomaatilla saadaan valmistettua jauhetusta näytteestä homogeeninen sulate korkeassa lämpötilassa yhdessä hapettimen ja fluksin kanssa. Fluksi on boraattisuola, joka toimii liuottimena. Kaasuliekki kuumentaa näytettä, hapetinta ja fluksia sisältävää upokasta, ja kun näyteseos on täysin sulanut, se kaadetaan alustalle ja jäähdytetään. (7.)

Claisse M4 fluxer -sulatusautomaatti on otettu käyttöön vuonna 2013 pienille näytemäärille. Näytemäärää on tarkoitus lisätä kun laite saadaan varmistettua toimivaksi. Kuvassa 2 nähdään Claisen sulatusautomaatti toiminnassa.



KUVA 2. Claisse M4 Fluxer



Upokkaisiin punnitaan tarkka määrä näytettä, hapetin ja fluksia. Analysoitaessa kromiitteja hapettimena käytetään ammoniumnitraattia ja fluksina 49,75 %  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 49,75 %  $\text{LiBO}_2$  – 0,50 %  $\text{LiBr}$  -seosta. Punnittujen määrien tulee olla absoluuttisen tarkkoja, sillä näyte laimenee muihin punnittaviin komponentteihin. Upokkaat ja alustat ovat materiaaliltaan platinan ja kullan seosta. Upokkaat ja alustat kiinnitetään laitteeseen, kun näyteseos on punnittu. Kaasuhanaaukaistaan ja laitteelta valitaan sopiva sulatusohjelma, jolloin laite sulattaa näytteen ja valaa sen alustalle automaattisesti. Kuvassa 3 nähdään valmis sulate.



*KUVA 3. Valmis sulate*

Upokkaita kuumennetaan kaasuliekillä, ja aluksi hapetin sulaa ja reagoi näytteen kanssa (300–500 °C). Kuumennusta jatketaan boraattifluksin sulamispisteeseen asti, jotta fluksi sulaa nestemäiseksi ja hapettunut näyte liukenee siihen. Ainoastaan hapettunut näyte liukenee sulaneeseen boraattiin. Fluksista riippuen sulamispiste vaihtelee 850–920 °C:n välillä. Kuumennuksen aikana upokkaat pyörivät 20 asteen kulmassa välillä nopeammin ja välillä hitaammin, jotta näyteseoksesta tulee tasainen. Kun näyteseos on täysin sulanut, se kaadetaan nopeasti alustoille. Sulaa näytettä sisältäviä alustoja jäädytetään muutama minuutti, jolloin näyte jähmettyy alustan muotoiseksi ja muodostuu lasimainen sulate (kuva 3). Jäähdytymisen jälkeen sulate on valmis mitattavaksi. (7.) Valmista sulatetta voidaan kutsua myös lasinapiksi.

## 5.2 PANalytical Axios Advanced

PANalytical Axios Advanced spektrometri on ollut laboratoriossa käytössä vuosia. Sillä analysoidaan teräsnäytteitä ja sulatteita päivittäin sekä brikettinäytteitä ajoittain. Uutena laitteeseen on tehty metodi Claissen sulatusautomaatilla tehtyjen kromiittinäytteiden analysointiin. Kuvassa 4 nähdään samanlainen laite kuin laboratoriossa on käytössä.



*KUVA 4. PANalytical Axios Advanced XRF (6)*

PANalytical Axios Advanced on sekventiaalinen aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri. Laitteella pystytään mittaamaan alkuaineet berylliumista (Be) uraaniin (U), kun laitetta käytetään vakuuolosuhteissa. Kaikkia alkuaineita ei ole kuitenkaan tarve mitata analysoitaessa kromiitteja, joten käytössä on hieman suppeampi alkuaineväli. Liitteeseen 1 on listattu kromiittimenetelmässä käytetyt alkuainekanaavat sekä detektori, jolla alkuaine mitataan. Kuvassa 5 nähdään aallonpituusdispersiivisen XRF-laitteen rakenne.



KUVA 5. Aallonpituusdispersiivisen XRF-laitteen rakenne (5)

### 5.2.1 Röntgenputki

Röntgenputki on keraamista materiaalia ja putken loppupäässä on beryllium (Be) ikkuna, josta röntgensäteily pääsee läpi. Anodi on materiaaliltaan rodiumia (Rh). (9, 3-6.)

Röntgenputken sisällä on hehkulanka ja anodi tyhjiössä. Hehkulankaan kytetään virta, jonka seurauksena lanka kuumenee ja elektronit emittoituvat. Korkea jännite saa elektronit kiihtymään hehkulangalta kohti anodia. Törmätessään anodiin osa elektroneista onnistuu karkottamaan anodin atomeista elektroneja. Tämä aiheuttaa emittoitunutta röntgensäteilyä, joka pääsee ulos putkesta berylliumikkunan kautta. (5, s. 28–29.)

### 5.2.2 Suodattimet ja kollimaattorit

Laitteeseen voidaan valita useita erilaisia suodattimia ja kollimaattoreita. Suodatin sijoitetaan näytteen ja röntgenputken väliin. Se pienentää taustaa, ja näin ollen päästään pienempiin toteamis- ja määritysrajoihin. (5, s. 36; 9, 3-6.)

Kollimaattorit koostuvat useista ohuista teristä, joissa on tarkka, pieni väli. Kollimaattorilla varmistetaan, että vain näytteen fluoresoiva säteily jatkaa matkaa. Kollimaattorit parantavat resoluutiota, mutta vastaavasti parantunut resoluutio heikentää herkkyyttä. (9, 3-7.)

### **5.2.3 Analysointikristalli**

Analysointikristalleja voidaan asettaa laitteeseen jopa 8 kappaletta. Ne kiinnitetään laitteen rumpuun, joka pyörittää kristalleja. Kristalli erottelee näytteen fluoresoivat aallonpituudet, ja ne siirtyvät diffraktion avulla kollimaattorille. Analysointikristalleja on saatavilla eri materiaaleina ja kokoina. (9, 3-8.)

### **5.2.4 Detektori**

Laitteessa on mahdollista käyttää kolmea erilaista detektoria yhtä aikaa. Tässä laitteessa käytetään kaasuvirtausdetektoria, tuikeilmaisinta ja suljettua xenon (Xe) -kaasudetektoria. Detektoreilla mitataan eri alkuaineita ja yhdistämällä useampi detektori samaan laitteeseen saadaan alkuaineet mitattua laajemmalla väliltä. Kaasuvirtausdetektorissa käytetään kaasuna argonia. Kaikissa detektoreissa on beryllium-ikkuna, josta röntgensäteilyn fotonit pääsee sisään.

Molemmat kaasudetektorit toimivat samalla periaatteella. Detektorin läpi kulkee anodilanka, johon on kytketty jännite. Detektorille saapuva fotonit saa pienen määrän elektroneja tarttumaan anodilankaan. Kun elektronit osuvat anodiin, ne saavat aikaan jännitteen laskun. Elektronien määrä on verrannollinen saapuneen fotonin energiaan.

Tuikeilmaisin muuttaa säteilyn valoksi. Saapuessaan detektorille fotonit osuu kristalliin, joka muuttaa röntgensäteilyn valoksi. Valofotonit kulkeutuvat valomonistinputkelle, osuvat fotokatodiin ja aiheuttavat elektroniryöpyä. Elektronit kiihdytetään anodille useiden dynodien kautta, jotka voimistavat pulssia. Kun elektronit saapuvat anodille, ne aiheuttavat jännitteen laskun, joka on verrannollinen saapuneen fotonin energiaan. (5, s. 33–34; 9, 3-9.)

### **5.2.5 Elektroniikka**

Pulssit kulkeutuvat detektorilta multikanava-analysointorille, joka vahvistaa, käsittelee ja laskee pulssit. Laskemalla tietyn aallonpituuden pulssit saadaan selville, kuinka paljon kyseistä alkuainetta on. Tulokset saadaan luettua tietokoneelta laitteille suunniteltujen ohjelmien avulla. Tuloksena saadaan alkuaineen prosenttiosuus näytteestä. (9, 3-11.)

## 6 VALIDOINNIN KÄSITTEET

Kemiallisen mittausmenetelmän validoinnilla tarkoitetaan tutkimuksia, joilla osoitetaan menetelmän sopivuus käyttötarkoitukseen. Sillä saadaan tuloksille luotettavuutta. Validoinnissa arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä ja menetelmän soveltuvuutta käyttötarkoitukseen. (10, s. 25.) Tässä opinnäytetyössä menetelmän validoinnissa tutkittavia asioita ovat mittausalue, toteamis- ja määrittäysraja, tarkkuus, toistettavuus, häiriöalttius, stabiilisuus ja mittausepävarmuusepävarmuus ja laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi mittaustuloksista tehdään valvontakortit eri alkuaineille.

### 6.1 Lineaarisuus ja mittausalue

Mittausalueella tarkoitetaan aluetta, jossa mittauslaitteen virhe pysyy annetussa rajoissa. Mittausalue on yleensä yhtä kuin lineaarinen alue ja se alkaa määrittäysrajasta. Lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä. (10, s. 28.) Tässä opinnäytetyössä tiedetään jo spektrometrin mittausalue, jonka voidaan olettaa alkavan kalibrointikäyrän alimmasta pisteestä ja päättyvän ylimpään pisteeseen.

Opinnäytetyössä testataan myös sellaisia näytteitä, joiden tiedetään olevan spektrometrin kalibroinnissa määritetyn lineaarisen alueen ulkopuolella. Näytteitä testataan, jotta saadaan varmistettua sulatusautomaatin soveltuvuus erilaisille näytteille. Mittausalueen näytteiden tärkeimmille komponenteille lasketaan keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta eli RSD-% (kaavat 1–3). Lisäksi lasketaan tarkkuus eli poikkeamaprosentti, jonka kaava löytyy tarkkuusalaotsikon alta (kaava 7).

Keskiarvo ( $\bar{x}$ ) saadaan laskettua kaavalla 1 (11, s. 109).

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

KAAVA 1

$n$  = tulosten lukumäärä

$x =$  yksittäinen mittaustulos

Keskihajonta ( $s$ ) saadaan laskettua kaavalla 2 (11, s. 109).

$$s = \frac{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}}{n - 1}$$

KAAVA 2

$n =$  tulosten lukumäärä

$x =$  yksittäinen mittaustulos

$\bar{x} =$  keskiarvo

Suhteellinen keskihajonta ( $s\%$  tai  $RSD\%$ ) saadaan laskettua kaavalla 3 (11, s.109.)

$$s\% = \frac{s}{x} * 100$$

KAAVA 3

$x =$  yksittäinen mittaustulos

$s =$  keskihajonta

## 6.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisrajalla tarkoitetaan määritettävän analyysin pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää luotettavasti ja joka poikkeaa nollanäytteestä. Toteamisraja määritetään rinnakkaisten nollanäytteiden keskihajonnan perusteella. Toteamisrajan arvoon vaikuttaa huomattavasti laitteen kunto mittaushetkellä. Siksi toteamisraja tulisi määrittää aina uudestaan työskenneltäessä lähellä rajaa. Toteamisraja lasketaan kaavalla 4. (11, s. 102.)

$$LOD = \mu_B + 3s_0$$

KAAVA 4

$\mu_B =$  nollanäytteiden tulosten keskiarvo

$s_0 =$  mittaussarjan keskihajonta

Määrittäysrajalla tarkoitetaan kvantitatiivisen määrittämisalinta pitoisuutta, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Se on tavallisesti kalibrointikäyrän alin piste. Usein määrittäysrajan katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteen keskiha-

jonta. Tässä opinnäytetyössä määritysraja lasketaan kertoimella 10. Toteamisrajan ja määritysrajan väliin jää pitoisuusalue, jossa analyytti voidaan luotettavasti todeta, mutta sen määrittäminen sisältää huomattavan epävarmuuden. (10, s. 30.)

Määritysraja lasketaan kaavalla 5 (11, s. 102).

$$LOQ = \mu_B + 10 s_0$$

KAAVA 5

$\mu_B$  = nollanäytteiden tulosten keskiarvo

$s_0$  = mittausarjan keskihajonta

### 6.3 Tarkkuus

Mittauslaitteen tarkkuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa tuloksia, jotka ovat lähellä tosiarvoa. Tulosten tarkkuus pyritään määrittämään arvioimalla systemaattisia ja satunnaisia virheitä. Tarkkuutta voidaan arvioida saantoprosentteina tai poikkeamana vertailuarvosta. Poikkeama ilmoitetaan tarkkuusprosenttina. (11, s. 112.)

Saantoprosentti määritetään kaavan 6 mukaisesti (11, s. 112).

$$\text{Saanto \%} = \frac{X}{\mu} * 100$$

KAAVA 6

$\mu$  = vertailuarvo

$X$  = määrittämisestä saatu tulos

Tarkkuusprosentti lasketaan kaavan 7 mukaisesti (11, s. 113).

$$\text{Tarkkuus \%} = \frac{100 (X - \mu)}{\mu}$$

KAAVA 7

$\mu$  = vertailuarvo

$X$  = määrittämisestä saatu tulos

## 6.4 Toistettavuus

Mittaustuloksen toistettavuudella tarkoitetaan peräkkäisten mittaustulosten paikkansapitävyyttä, kun mittaukset suoritetaan samoissa mittausolosuhteissa. Toistettavuus määritetään tekemällä useita rinnakkaismäärytyksiä. Toistettavuus tarkoittaa täsmällisyyttä. Yleensä näytesarjojen välinen vaihtelu on näytesarjojen sisäistä vaihtelua suurempaa. Mikäli sarjojen välinen vaihtelu on merkittävästi suurempaa, sarjojen välillä esiintyy todellista vaihtelua. Syy vaihteluun täytyy selvittää. (10, s. 37.)

Toistettavuutta voidaan arvioida excelin ANOVA-työkalun avulla suorittamalla mittaustuloksille yksisuuntainen varianssianalyysi. Työkalulla saadaan selville sarjojen (päivien) välinen ja sisäinen hajonta sekä kokonaishajonta eli toistotarkkuus. ANOVA-työkalu käyttää kaavoja 1–3 ja 8–13 tulosten laskemiseen. Sarjojen välinen vaihtelu määritetään kaavoilla 8–10 ja sarjojen sisäinen vaihtelu kaavoilla 11–13. (11, s. 107–109, s. 82.)

Neliösumma määritetään kaavalla 8.

$$NS_1 = \left( \sum \frac{B^2}{n} \right) - \frac{(\sum B)^2}{nm} \quad \text{KAAVA 8}$$

$B$  = mittaustulosten arvot

$n$  = mittausten lukumäärä

$m$  = mittaussarjojen lukumäärä

Vapausasteet määritetään kaavalla 9.

$$N_1 = m - 1 \quad \text{KAAVA 9}$$

Keskineliö määritetään kaavalla 10.

$$M_1 = NS_1 / N_1 \quad \text{KAAVA 10}$$



Neliösumma ( $NS_0$ ) määritetään kaavalla 11.

$$NS_0 = \sum X^2 - \frac{\sum B^2}{n}$$

KAAVA 11

$X$  = yksittäinen tulos

Vapausasteet ( $N_0$ ) määritetään kaavalla 12.

$$N_0 = mm - n$$

KAAVA 12

Keskineliö ( $M_0$ ) määritetään kaavalla 13.

$$M_0 = NS_0 / N_0$$

KAAVA 13

Lopuksi analyysityökalu laskee testisuureen ( $F$ ) arvon. Vertaamalla testisuureen arvoa F-kriittisen arvoon saadaan selville, onko päivien välillä merkittävää hajontaa vai ei. Jos  $F < F$ -kriittinen, 95 prosentin luottamustasolla päivien välillä ei ole merkittävää eroa. Testisuure saadaan laskettua kaavalla 14. (11, s. 82–85.)

$$F = \frac{M_1}{M_0}$$

KAAVA 14

Varianssianalyysin tulosten avulla voidaan laskea sarjan sisäinen hajonta, sarjojen välinen hajonta ja kokonaishajonta (11, s. 109).

Sarjan sisäinen hajonta ( $S_w$ ) saadaan laskettua kaavoilla 15 ja 16.

$$S_w = \sqrt{M_0}$$

KAAVA 15

$$S_w^2 = M_0$$

KAAVA 16

Excelissä  $M_0 = KN$  ryhmissä

Sarjojen välinen hajonta ( $s_b$ ) saadaan laskettua kaavoilla 17 ja 18.

$$S_b^2 = \frac{(M_1 - M_0)}{n} \quad \text{KAAVA 17}$$

$$S_b = \sqrt{S_b^2} \quad \text{KAAVA 18}$$

*Excelissä*  $M_0 = KN$  ryhmissä

*Excelissä*  $M_1 = KN$  luokkien välissä

$n =$  tulosten lukumäärä

Kokonaishajonta ( $s_t$ ) lasketaan kaavoilla 19 ja 20.

$$S_t^2 = S_w^2 + S_b^2 \quad \text{KAAVA 19}$$

$$S_t = \sqrt{S_w^2 + S_b^2} \quad \text{KAAVA 20}$$

Prosentuaalinen hajonta saadaan selville kaavalla 21.

$$S \% = \frac{S}{c} * 100 \quad \text{KAAVA 21}$$

$s =$  laskettu hajonta

$c =$  näytteen pitoisuus

## 6.5 Häiriöalttius

Normaalisti validoinnissa häiriöalttius tarkoittaa menetelmän antamien tulosten alttiutta pienille muutoksille testausolosuhteissa. Menetelmään tehdään pieniä muutoksia, esimerkiksi lisätään jotakin ainetta tai muutetaan lämpötilaa, ja seurataan, miten nämä vaikuttavat tuloksiin. (11, s. 106.) Tässä opinnäytetyössä häiriöalttiudella tarkoitetaan häiriöitä näytteessä. Naarmuinen näyte sekä korkea hiilipitoisuus voivat aiheuttaa virheellisiä mittaustuloksia. Korkea hiilipitoisuus voi aiheuttaa myös näytteen roiskumista sulatetta tehtäessä.

## 6.6 Stabiilisuus

Menetelmän validoinnissa stabiilisuudella tarkoitetaan laitteen tai näytteen stabiilisuutta eli tasaisuutta tai muuttumattomuutta (12, s. 19). Tässä opinnäytetyössä tutkitaan ainoastaan näytteen stabiilisuutta.

## 6.7 Valvontakortit

Valvontakorttien käyttö perustuu normaalijakaumaan. Toistomittausten satunnaisvaihtelu noudattaa normaalijakaumaa, jolloin keskiarvon alapuolella on tuloksia yhtä paljon kuin keskiarvon yläpuolella. Valvontakorteissa keskiviivaksi asetetaan keskiarvo tai käytetään varmennettua pitoisuutta. Hälytys- ja toimintarajat lasketaan kaavojen 22 ja 23 mukaisesti. (11, s. 139–141.)

$$\text{Hälytysraja} = \text{keskiarvo} \pm 2 * s \quad \text{KAAVA 22}$$

$$\text{Toimintaraja} = \text{keskiarvo} \pm 3 * s \quad \text{KAAVA 23}$$

$$s = \text{keskihajonta}$$

Menetelmä ei ole hallinnassa, jos yksikin tuloksista menee toimintarajojen ulkopuolelle tai kaksi kolmesta peräkkäisestä tuloksesta menee hälytysrajojen ulkopuolelle. Menetelmässä on ongelmia, jos seitsemän perättäistä valvontatulosta kasvaa tai pienenee asteittain tai jos 10 yhdestätoista perättäisestä mittauksesta on samalla puolen keskiviivaa. (11, s. 141.)

## 6.8 Mittausepävarmuus ja mittausepävarmuusohjelmisto MUKit

Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittaus-suureen arvojen vaihtelua. Mittausepävarmuus on arvio rajoista, joiden sisällä mittaustuloksen katsotaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. (10, s. 18–19.)

Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä suhteellisena keskihajontana tai laajennettuna mittausepävarmuutena, joka on suhteellisen keskihajonnan laskennallinen kerrannainen. Epävarmuustekijöitä analytiikassa ovat esimerkiksi näytteen otto, näytteen epähomogeenisyys, punnituslaitteiden epävarmuus, kalibroinnin epävarmuus, häiriöt mittaustilanteessa ja tulosten tulkinta. (11, s. 119–121).

MUkit (Measurement Uncertainty Kit) on laboratorioille kehitelty tietokoneohjelma mittausepävarmuuden laskemiseen. Ohjelmassa laskeminen perustuu Nordtest TR 537 -raporttiin. Ohjelman avulla mittausepävarmuuksia voidaan arvioida kontrollinäytteiden tuloksista, rutiininäytteiden tuloksista, saantokokeiden tuloksista tai laboratorioiden välisistä vertailukoe- ja pätevyyskoetuloksista. (13.)

Tässä opinnäytetyössä käytetään MUkit-ohjelmaa mittausepävarmuuksien laskemiseen. Mittausepävarmuudet lasketaan sertifioidulle vertailumateriaalille. MUkit-ohjelmaa käytetään seuraavassa järjestyksessä:

1. Nimetään menetelmä, johon mittausepävarmuus määritetään ja valitaan oikea yksikkö mittaustuloksille (tässä tapauksessa %). Voidaan antaa myös tarkempia tietoja näytteestä jos halutaan.
2. Syötetään pitoisuusalue, jonka määritettävän mittausepävarmuuden ajatellaan kattavan.
3. Valitaan kontrollinäyte, joka kattaa koko analyttisen prosessin kohtaan  $u(R_w)$  ja sertifioitu vertailumateriaali valitaan kohtaan  $u(\text{bias})$ .
4. Lisätään näytteen mittaustulokset excelistä.
5. Lisätään näytteen sertifiointipitoisuus.
6. Lisätään näytteen varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus  $u(C_{ref})$ . Näytteen epävarmuus lasketaan kaavalla 24. Kaava löytyy MUkit-ohjelmasta.

$$u(C_{ref}) = \frac{x}{c_{ref}} * 100$$

KAAVA 24

$x$  = vertailuarvon poikkeama  $\pm$

$c_{ref}$  = sertifioitu pitoisuus

1,96 = 95 % luottamustasolla käytettävä kerroin

7. Painetaan add ja calculate uncertainty, jolloin ohjelma laskee mittausepävarmuudet automaattisesti.

Mittausepävarmuuksien laskeminen sertifioidusta vertailumateriaalista MUKit-ohjelmalla perustuu kaavoihin 24–29. Mittausepävarmuudet voidaan laskea myös ilman MUKit-ohjelmaa kyseisillä kaavoilla. (11, s. 126.)

Satunnaisvirhe  $u(R_w)$  lasketaan kaavalla 25.

$$u(R_w) = s_{R_w} \quad \text{KAAVA 25}$$

$s_{R_w}$  = mittaustulosten keskihajonta

Systemaattinen virhe  $u(bias)$  lasketaan kaavalla 26.

$$u(bias) = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(c_{ref})^2} \quad \text{KAAVA 26}$$

$s_{bias}$  = harhan hajonta

$n$  = mittausten lukumäärä

$u(c_{ref})$  = näytteen epävarmuus

Poikkeama  $bias$  lasketaan kaavalla 27.

$$bias = \frac{c - c_{ref}}{c_{ref}} * 100 \quad \text{KAAVA 27}$$

$c$  = mitattu pitoisuus

$c_{ref}$  = sertifioitu pitoisuus

Yhdistetty mittausepävarmuus  $u_c$  lasketaan kaavalla 28.

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad \text{KAAVA 28}$$

Laajennettu mittausepävarmuus lasketaan kaavalla 29.

$$U = 2 * u_c \quad \text{KAAVA 29}$$

## 7 MENETELMÄN VALIDOINNIN SUORITUS

Validoinnin tarkoituksena oli testata sulatusautomaatin ja mittaukseen käytettävän röntgenfluoresenssispektrometrin soveltuvuutta kromiitinäytteille. Kromiitinäytteet oli jauhettu hienojakoiseksi jauheeksi ja niistä tehtiin sulatteen sulatusautomaatilla. Tehty sulate mitattiin röntgenfluoresenssispektrometrillä kromiittien analysointiin tehdyllä menetelmällä. Rinnakkaismäärittämiin tehtiin aina uudet sulatteen.

Validoinnin suorituksessa ilmeni aluksi ongelmia, sillä huomattiin että röntgenfluoresenssispektrometri antaa virheellisiä tuloksia esimerkiksi piidioksidille. Laitteeseen tehtiin kalibroinnin päivitys ja jo tehdyt mittaukset tehtiin uudestaan.

### 7.1 Mittausalue

Mittausaluetta tutkittiin määrittämällä erilaisia näytteitä. Tärkeimmistä alkuaineista (Cr, Fe, Si, Al, Mg) valittiin eri pitoisuuden näytteitä, tehtiin sulatteen ja mitattiin röntgenfluoresenssispektrometrillä. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme sulatetta eli saatiin kolme rinnakkaista tulosta. Taulukosta 1 nähdään analysoitujen näytteiden oletetut pitoisuudet.

*TAULUKKO 1. Analysoitavien näytteiden oletetut pitoisuudet prosentteina*

	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)
<b>Albanialainen palamalmi 12/81</b>	2,27	6,51	36,1	0,4	42,9
<b>Palamalmi 3/74</b>	11,32	10,93	29,70	5,20	30,2
<b>Rikaste 15/74</b>	36,63	21,75	10,22	10,90	16,0
<b>Rikaste 2/74</b>	41,65	27,01	3,75	8,20	10,90
<b>Rikaste 3/74</b>	45,72	27,56	2,10	14,0	9,90
<b>SARM 9</b>	46,45	27,76	0,61	15,17	10,85
<b>SARM 8</b>	48,97	20,21	4,30	10,57	14,69
<b>Albanialainen palamalmi 11/81</b>	57,07	15,59	1,98	9,6	14,6

SARM 9 ja SARM 8 ovat sertifioituja vertailumateriaaleja. Rikasteet ja palamalmi ovat 1970-luvulta vanhoja homogeenisiä näytteitä, joiden pitoisuudet on määritetty aikoinaan Outokummun kemian laboratoriossa. Albanialainen pala-

malmi on peräisin Albaniasta. Rikasteet ja palamalmi 3/74 ovat Outokummun omaa tuotantoa eli tulevat Kemin kaivokselta. Palamalmista käytetään mittauksissa lyhennettä PM ja rikasteista R.

## 7.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajaa tutkittiin nollanäytteen avulla. Määrittäykseen tehtiin kymmenen nollanäytettä, jotka mitattiin peräkkäin. Samat näytteet mitattiin kolmena eri päivänä hajonnan kartoittamiseksi. Nollanäytteiden valmistus oli haastavaa, joten mittauksissa käytettiin jokaisena päivänä samoja sulatteita. Nollanäytteet jäähtyivät liian hitaasti ja näin ollen kiteytyivät alustaan. Nollanäytteiden keskihajonnan ja keskiarvon avulla laskettiin toteamis- ja määrittäysrajat.

## 7.3 Tarkkuus

Tarkkuutta tutkittiin tekemällä varmennetun pitoisuuden näytteistä useita rinnakkaisia määrittäyksiä. Näytteinä käytettiin kaupallisia vertailumateriaaleja, SARM 8 ja SARM 9. SARM 8 näytteen tiedot ovat taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Sertifioidut pitoisuudet näytteestä SARM 8

SARM 8	Sertifioitu pitoisuus	Alaraja (95 % luottamustaso)	Yläraja (95 % luottamustaso)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	10,57	10,46	10,68
CaO (%)	0,26	0,24	0,27
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	48,97	48,92	49,01
Fe <sub>tot</sub> (%)	14,13	14,09	14,18
MgO (%)	14,69	14,63	14,76
MnO (%)	0,25	0,24	0,26
SiO <sub>2</sub> (%)	4,3	4,26	4,34
TiO <sub>2</sub> (%)	0,24	0,23	0,25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,14	0,131	0,143
P (ppm)	39	34	45

SARM 8 -näytteestä mitattiin yhtenä päivänä kymmenen rinnakkaismäärittäystä. SARM 9 -näyte mitattiin toistettavuuskokeiden yhteydessä eli siitä mitattiin 10 rinnakkaismäärittäystä kolmena eri päivänä. SARM 9 -näytteen tiedot ovat taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Sertifioidut pitoisuudet näytteestä SARM 9

SARM 9	Sertifioitu pitoisuus	Alaraja (95 % luottamustaso)	Yläraja (95 % luottamustaso)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	15,17	15,03	15,31
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	46,45	46,41	46,49
Fe <sub>tot</sub> (%)	19,41	19,37	19,46
MgO (%)	10,85	10,79	10,92
MnO (%)	0,21	0,2	0,22
SiO <sub>2</sub> (%)	0,61	0,59	0,63
TiO <sub>2</sub> (%)	0,56	0,55	0,57
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,32	0,31	0,33
P (ppm)	24	22	27

SARM 9 -näytteelle annettiin lisäksi ei-sertifioitu, mutta suuntaa antava kalsiumoksidin arvo. Sen mukaan kalsiumoksidi on 0,16 %. Sertifioitu pitoisuus raudalle annettiin molemmissa näytteissä kokonaisraudan (Fe<sub>tot</sub>) määränä ja laitteelta mittaustulos saatiin dirautatrioksidina (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Kumpikin tulos voidaan muuttaa toiseksi kertoimien avulla, jotka löytyvät liitteestä 3.

#### 7.4 Toistettavuus

Toistettavuutta tutkittiin tekemällä kolmesta eri pitoisuusalueen näytteestä kymmenen rinnakkaismäärittystä kolmena eri päivänä. Näytteinä olivat palamalmi 12/81, palamalmi 3/74 ja SARM 9. Kokonaisuudessaan toistettavuusmitauksia tehtiin neljänä päivänä, sillä 13.9.2013 mitatuissa napeissa havaittiin suurta hajontaa. Huomattiin, että sulatteen pinta oli mennyt rosoiseksi ja erityisesti dialumiinitrioksidin, magnesiumoksidin ja piidioksidin tuloksissa oli suurta hajontaa. Näytteiden mittausalusta oli pesty hieman ennen mittausta ja ilmeisesti alustan väleihin oli jäänyt kosteutta, joka aiheutti virheelliset mittaustulokset. Tällöin mitattuja tuloksia ei otettu huomioon laskettaessa toistettavuutta.

#### 7.5 Häiriöalttius

Menetelmän häiriöalttius testattiin naarmuttamalla kahden eri sulatteen pintaa ja vertailemalla tuloksia. Näytteinä käytettiin STU\_VKO-vertailunäytettä ja SARM 9 -näytettä. STU\_VKO-näytettä naarmutettiin hiekkapaperilla ja SARM 9



-näytettä poranterällä. Aluksi näytteet mitattiin ilman naarmuja, sitten naarmuja tehtiin vähän ja näyte mitattiin uudestaan. Naarmuja lisättiin pikkuhiljaa ja näyte mitattiin aina välissä uudestaan. Lopulta näytteen pinta oli aivan naarmujen peitossa.



*KUVA 6. Vasemmalla on hiekkapaperilla naarmutettu sulate ja oikealla poranterällä naarmutettu sulate*

Korkean hiilipitoisuuden aiheuttamaa häiriötä testattiin kolmella eri näytteellä: STU\_VKO-vertailunäytteellä, hienorikasteella (QC\_5\_2010) ja palarikasteella (QC\_5\_2010). Palarikasteessa ja hienorikasteessa oli suhteellisen korkeat hiilipitoisuudet 0,4–0,8 %. Vertailun vuoksi testattiin myös STU\_VKO-vertailunäytettä, jossa oli matala hiilipitoisuus. Aluksi näytteistä tehtiin sulatteen normaalisti. Sitten näytteet hehkutettiin hehkutushäviön mittaamiseen suunnitellulla laitteella (LECO, TGA 701) ja hehkutetuista näytteistä tehtiin sulatteen. Hehkutetuista näytteistä tehtiin kaksi rinnakkaista sulatetta.

## **7.6 Stabiilisuus**

Näytteen stabiilisuutta tutkittiin säilyttämällä näytteitä eri tavoin. Kolmesta eri näytteestä tehtiin kustakin kaksi sulatetta, joista toisia säilytettiin minigrip-muovipussissa eksikaattorissa ja toisia pöydällä huoneilmassa. Sulatteen stabiilisuus oli hyvä tutkia, sillä vertailunäytteinä käytettäviä sulatteita saatetaan säilyttää kuukausia, jopa vuosia. Näytteinä käytettiin samoja näytteitä kuin häiriöalttiuskohdassa korkean hiilipitoisuuden vaikutusten tutkimisessa.

## 7.7 Valvontakortit

Valvontakortteja varten analysoitiin neljä eri näytettä: STU\_VKO-vertailunäyte, SARM 8, SARM 9 ja rikaste 3/74. STU\_VKO-vertailunäytteestä tehtiin joka mittauskerta uusi sulate. SARM 8, SARM 9 ja rikaste 3/74 olivat valmiita vertailunappeja, joten joka mittauskerta mitattiin samaa sulatetta. Kaikki neljä näytettä mitattiin joka työskentelypäivä. Valvontakorttien laskennallisissa tuloksissa käytettiin oletetun arvon sijasta keskiarvoa.

## 7.8 Käytetyt laitteet ja kemikaalit

Taulukkoon 4 on kerätty työssä käytetyt laitteet. Työssä käytettiin validointiin käytettyjen laitteiden lisäksi lähinnä vaakoja.

TAULUKKO 4. Käytetyt laitteet

Laite	Merkki	Malli
Sulatusautomaatti	Claisse	M4 Gas fusion
Röntgenfluoresenssispektrometri	PANalytical	Axios Advanced
Analyysivaaka	Metler Toledo	Excellence Plus
Analyysivaaka	Metler Toledo	New Classic MS
Hehkutushäviön mittaustaite	LECO	TGA 701

Sulatteen tekoon tarvittavat kemikaalit punnittiin analyysivaaoilla. Punnituksen täytyy olla erityisen tarkka, sillä näyte laimenee muuten liikaa tai liian vähän. Taulukkoon 5 on kerätty työssä käytetyt kemikaalit.

TAULUKKO 5. Käytetyt kemikaalit

Kemikaali	Molekyylikaava	Valmistaja	Laatu	Tuotenumero	M (g/mol)
Ammoniumnitraatti	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	MERCK	Pro analyysi	1.01188.1000	80,04
Litiumboraatti sis. litiumbromidia	49,75 % Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>2</sub> – 49,75 % Li-BO <sub>2</sub> – 0,50 % LiBr	CLAISSE		C-0620-60, C-11524, 12007-60-2, 13453-69-5, 7550-35-8	

Kemikaaleja käytettiin työssä ainoastaan sulatteen valmistukseen. Ammoniumnitraatti kuivattiin ennen käyttöä.

## **8 MENETELMÄN LAADUSSAPITO**

Jotta menetelmällä saadaan oikeellisia tuloksia, joudutaan laitteita huoltamaan ja puhdistamaan. Erityisesti alustojen kunto ja spektrometrin puhtaus vaikuttavat saatuihin tuloksiin.

### **8.1 Claisse M4 Fluxer**

Claisse M4 Fluxer on toiminnaltaan hyvin yksinkertainen laite eikä vaadi isoja huoltotoimenpiteitä. Laitetta täytyy puhdistaa jos se likaantuu ja ilmanpainekalibrointi täytyy tehdä tasaisin väliajoin. Alustoja ja upokkaita täytyy myös puhdistaa ja kiillottaa tasaisin väliajoin.

#### **8.1.1 Puhdistus**

Alustat ja upokkaat asetetaan metallisiin kiinnikkeisiin, joihin saattaa roiskua näyteseosta, kun näytettä sulatetaan. Kiinnikkeet täytyy puhdistaa, kun niissä näkyy likaa, sillä upokas ei välttämättä pysy likaisessa kiinnikkeessä paikallaan. Kiinnikkeet irrotetaan laitteesta ja laitetaan kiehuvaan veteen noin puoleksi tunniksi. Tämän jälkeen kiinnikkeet harjataan teräsharjalla, huuhdellaan, kuivataan ja kiinnitetään takaisin. On varmistettava, että kiinnikkeet ovat suorassa linjassa kiinnityksen jälkeen. Jos kiinnikkeet eivät ole suorassa linjassa, myös näytteen valu tapahtuu väärässä kulmassa ja näyte voi epäonnistua. Vain hieman likaantuneet kiinnikkeet voidaan puhdistaa harjaamalla teräsharjalla eikä kiinnikkeitä tarvitse poistaa laitteesta. Teräsharjalla puhdistus voidaan suorittaa päivittäin ja perusteellisempi puhdistus tarvittaessa. Kun kiinnikkeitä harjataan, täytyy varmistaa, ettei lika leviä muualle laitteeseen. Kiinnikkeiden alapuolelle voidaan asettaa suojaksi esimerkiksi paperin pala. (14, s. 42; 15.)

#### **8.1.2 Paineen tarkkailu**

Syöttöpaine täytyy tarkistaa joka päivä, ennen ja jälkeen ensimmäisen käynnistyksen. Paineen täytyy pysyä tasaisena ja tiettyjen raja-arvojen välissä. Ilmanpainekalibrointi täytyy suorittaa puolen vuoden välein. (14, s. 42.)

### 8.1.3 Alustojen ja upokkaiden huolto

Näyte kuumennetaan upokkaissa ja kaadetaan upokkaista alustoille. Kaatamisen jälkeen upokkaihin jää hieman sulanutta näytettä. Upokkaat puhdistetaan 20 prosenttisella rikkihapolla ultraäänihauteessa aina käytön jälkeen. Puhdistusaika on 15–20 minuuttia, niin että upokkaissa ei ole enää lainkaan näytettä. Upokkaat huuhdellaan tämän jälkeen vedellä ja kuivataan hienojakoisella paperilla. Alustat voidaan tarvittaessa pestä samalla tavalla kuin upokkaat. Alustoja ei ole kuitenkaan tarve pestä aina käytön jälkeen, sillä ne eivät likaannu näytteestä. (15.) Kuvassa 8 nähdään likainen upokas.



*KUVA 8. Likainen upokas*

Sulanut näyte valetaan alustalle ja näyte jähmettyy alustan muotoiseksi. Jos alustassa on naarmuja tai koloja, ne tulevat näkyviin myös näytteessä. Alustan pohja on näytteen analysointipinta, ja naarmuinen analysointipinta voi aiheuttaa virheellisiä tuloksia. Alustoja täytyy kiillottaa tasaisin väliajoin käytön mukaan, esimerkiksi kerran viikossa jos käyttöä on paljon.



*KUVA 9. Alustan kiillotus*

Alustat kiillotetaan eri karkeusasteisilla timanttitahnoilla ja kankaalla. Timanttitahnaa annostellaan alustalle vähän ja lisätään muutama tippa kiillotukseen tehtyä öljyä. Kiillotus aloitetaan karkeimmalla timanttitahnalla ja vähitellen karkeusastetta vähennetään. Kankaanpala kiinnitetään kiillotuslaikkaan ja timanttitahna ja öljy levitetään tasaisesti alustalle kankaalla. Kone käynnistetään, jolloin laikka alkaa pyöriä ja kangas laikan mukana. Konetta liikutetaan alustan ympäri kevyesti painaen mahdollisimman tasaisesti ja suorassa. Pyörivä liike yhdessä timanttitahnalla kanssa irrottaa alustan pinnasta materiaalia, ja näin ollen pienet naarmut ja kolot tasoittuvat tai lähtevät pois kokonaan. (16.)

Upokkaita voidaan myös kiillottaa jos niihin tulee koloja. Upokkaat kiillotetaan pienellä määrällä teräsvillaa, jota pyöritetään upokkaan sisällä samalla painaen sormella. (17.)

## **8.2 PANalytical Axios**

Panalytical axios on huomattavasti monimutkaisempi laite kuin sulatusautomaatti. Laitteelle täytyy tehdä peruspuhdistusta mutta myös vaativampaa puhdistusta. Laite täytyy kalibroida ennen käyttöönottoa ja tarvittaessa uudelleen. Laitteessa käytetään myös seurantanäytteitä, joiden avulla säädetään mittaus-taso oikeaksi päivittäin.

### **8.2.1 Puhdistus**

Spektrometrin ulkopinnat ja näytepaikat voidaan puhdistaa imuroimalla ja kostealla liinalla. Näytteen mittauspaiikka ja näytepitimet voidaan puhdistaa kuivalla harjalla tai imurilla. Spektrometri täytyy puhdistaa päällisin puolin säännöllisesti ja aina kun se likaantuu. Jos brikettinäyte hajoaa mittalaitteen sisään, spektrometri täytyy puhdistaa myös sisältä. Spektrometrin suojapaneelit täytyy poistaa ennen kuin laitteen sisälle päästään käsiksi. Ainoastaan koulutetun huoltohenkilöstön tulisi avata laite ja puhdistaa se perusteellisesti. Perusteellisempi puhdistus suoritetaan huoltotoimenpiteiden yhteydessä säännöllisesti. Analysoitaessa brikettinäytteitä näytteistä jää aina hieman likaa laitteen sisään. (8, 3-3-3-4; 15.)

### **8.2.2 Kalibrointi**

Laitteet täytyy kalibroida ennen näytteiden mittausta. Kalibrointi suoritetaan standardinäytteillä, joiden avulla voidaan piirtää kalibrointikuvaaja jokaiselle yhdisteelle. Näytettä verrataan kalibrointikuvaajaan, jolloin näytteen pitoisuus saadaan selville. Tässä opinnäytetyössä laite oli jo kalibroitu kromiittinäytteille. Kalibrointiin voidaan tehdä myös päivitys, jos huomataan, että laite näyttää väärin. Opinnäytetyön alussa huomattiin, että laite näytti väärin esimerkiksi SiO<sub>2</sub>-pitoisuuden, jolloin laitteeseen tehtiin kalibroinnin päivitys. (15.)

### **8.2.3 Seuranta**

Kromiittinäytteille käytetään tavallisen kalibroinnin lisäksi seurantanäytteitä. Seurantanäytteet ajetaan päivän aluksi ennen kromiittinäytteiden analysointia. Seurantanäytteet asettavat spektrometrin tason oikeaksi ja niiden taso on voimassa yhden vuorokauden (24 h). (15.)

## 9 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli testata Claisse M4 fluxer -sulatusautomaatin ja PANalytical Axios Advanced röntgenfluoresenssispektrometrin soveltuvuutta kromiittinäytteille ja validoida menetelmää. Validoinnissa määritettiin mitta-alue, toteamis- ja määritysrajat, tarkkuus, toistettavuus, häiriöalttius, stabiilisuus ja mittausepävarmuus sekä laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi näytteiden päivittäisistä mittauksista tehtiin X-valvontakortit alkuaineittain. Yksittäiset mittau tulokset ovat työn teettäjän puolesta luottamuksellisia, joten tulosten analysointi ja liitteet on poistettu julkisesta versiosta.

Validointi suoritettiin dikromitrioksidille, dirautatrioksidille, dialumiinitrioksidille, piidioksidille, magnesiumoksidille, mangaanioksidille, kalsiumoksidille, titaanidioksidille, divanadiinipentaoksidille, nikkelille ja fosforille. Mittausepävarmuudet laskettiin dirautatrioksidin sijaan kokonaisraudalle, sillä näytteessä ilmoitettu arvo ja sen epävarmuus olivat kokonaisraudalle. Validoinnin suoritus onnistui hyvin ja validoitavat parametrit saatiin määritettyä kaikille halutuille alkuaineille.

Mittausalueena käytetään jatkossakin spektrometrin kalibrintokuvaajien ala- ja ylärajan väliä. Claissen sulatusautomaatilla pystytään valmistamaan toistettavasti kaikenpitoisia kromiittinäytteitä. Näytteiden eri pitoisuuksien määrittämisessä vastaan tulee spektrometrin kalibroinnin riittämättömyys, ei sulatusautomaatin toiminta.

Määritysrajat olivat korkeampia kuin kalibrintokuvaajan alin piste piioksidille, fosforille, vanadiinioksidille ja nikkelille. Näiden alkuaineiden määritysraja tulisi määrittää uudelleen niinä päivinä, kun mitataan lähellä määritysrajaa olevia pitoisuuksia. Muille alkuaineille toteamis- ja määritysrajat olivat kohtalaisen pieniä.

Tarkkuusprosentit olivat hyviä dikromitrioksidille, dirautatrioksidille, magnesiumoksidille, mangaanioksidille ja dialumiinitrioksidille. Tarkkuusprosentit olivat 0,1–2,8. Kohtalaiset tarkkuusprosentit saatiin titaanidioksidille ja piidioksidin korkeammalle pitoisuudelle ( $\text{SiO}_2 = 4,30\%$ ). Tarkkuusprosentit olivat tässä tapauksessa välillä 3,8–6,5 %. Huonot tarkkuusprosentit saatiin fosforille, kalsiumoksi-

dille, divanadiinipentaoksidille ja piidioksidin matalammalle pitoisuudelle ( $\text{SiO}_2 = 0,61 \%$ ). Tällöin tarkkuusprosentit olivat 13,8–81,2.

Menetelmä oli toistettava dirautatrioksidille ja mangaanioksidille kaikilla testatuilla pitoisuuksilla. Muille yhdisteille menetelmän toistettavuudessa ilmeni kuitenkin ongelmia, ainakin yhdellä pitoisuudella. Osalle mitatuista komponenteista menetelmä ei ollut lainkaan toistettava ja myös keskihajontaprosentit olivat suuria. Tällaisia yhdisteitä olivat divanadiinietrioksidi, kalsiumoksidi, fosfori, piidioksidi ja dialumiinietrioksidi. Jatkossa laitteelle täytyy ottaa käyttöön vertailunäyte, jonka avulla näytteen pitoisuudet voidaan korjata oikeaksi eikä päivittäisestä vaihtelusta tarvitse välittää. Laitteeseen kannattaa myös suorittaa huoltotoimenpiteet ja puhdistaa laite sisältä. Laitteen likaisuus voi aiheuttaa erityisesti piidioksiditason nousua.

Häiriöalttiustutkimuksista huomattiin, että naarmuisella näytteellä oli vaikutusta mittaustuloksiin. Erityisesti naarmut aiheuttivat suuren poikkeaman pienten pitoisuuksien mittauksessa. Hehkutushäviöllä ei ollut suurta merkitystä, kun hiilipitoisuus oli alle 0,8 %.

Stabiilisuustuloksista nähtiin, että näytteen säilytyksellä oli merkitystä mittaustuloksiin. Eksikaattorissa muovipussissa säilytettyjen näytteiden pinta pysyi muuttumattomana, mutta huoneilmassa säilytettyjen näytteiden pinta muuttui rosoiseksi ja tuloksissa huomattiin eroavuutta. Erityisesti magnesiumoksidin, piidioksidin ja dialumiinioksidin pitoisuudet laskivat huoneilmassa säilytetyissä näytteissä. Ilmankosteuden uskottiin aiheuttavan muutokset. Näytteitä, joita aiotaan mitata vielä uudestaan, tulee säilyttää muovipussissa eksikaattorissa.

Valvontakortteihin lasketut hälytys- ja toimintarajat voidaan ottaa käyttöön mitatuille näytteille. Piidioksidille toimintarajana kannattaa käyttää hälytysrajaa, sillä hajonta on suurta. Jos tuloksia halutaan seurata vain menetelmän ilmoitustarkkuudella, kannattaa pienemmän pitoisuuden yhdisteille ottaa käyttöön vain seurantakortti ilman laskettuja hälytys ja toimintarajoja. Vaihtoehtoisesti näille yhdisteille rajat voidaan asettaa myös käsin, ilman laskentaa. Analysoiduissa näytteissä tällaisia yhdisteitä olisivat mangaanioksidi, titaanidioksidi, divanadiinipentaoksidi, kalsiumoksidi, fosfori ja nikkeli.



Mittausepävarmuudet olivat todella suuria fosforille, divanadiinipentaoksidille ja kalsiumoksidille. Voidaan todeta, että näiden yhdisteiden määrittäminen analysoiduilla pitoisuuksilla sisältää niin suuren epävarmuuden, että tulokset eivät ole luotettavia. Myös piidioksidin määrittäminen 0,61 prosentin pitoisuudella sisältää huomattavan epävarmuuden. Piidioksidin määrittäminen 4,30 prosentin pitoisuudella laskee mittausepävarmuutta kohtalaiselle tasolle. Titaanidioksidin määrittäminen analysoiduilla pitoisuudella sisältää myös kohtalaisen epävarmuuden. Pienehköt mittausepävarmuudet saavutetaan dikromitrioksidille, di-rautatrioksidille, magnesiumoksidille, dialumiinitrioksidille ja mangaanioksidille tällöin laajennettu mittausepävarmuus on 8,0 % tai alle.

## LÄHTEET

1. Outokumpu The leader in Stainless steel and high performance alloys. 2013. Outokumpu Oy. Saatavissa: <http://www.outokumpu.com/en/Pages/default.aspx>. Hakupäivä 16.10.2013.
2. Maliotis, George 1996. Chromium uses & markets. Surrey: Industrial Minerals Information Ltd.
3. Huovinen, Inkeri 2007. Kemin kromiitin Cr/Fe-suhde kromiitin raekoon funktiona Pohjois-Viian, Elijärven ja Elijärven E-malmioissa. Pro gradu-tutkielma. Oulu: Oulun yliopisto, geologianlaitos.
4. Pienirakeista kromiittimalmia. Saatavissa: <http://cc.oulu.fi/~petuisku/Mineralogia/Kromiitti.jpg>. Hakupäivä 16.10.2013.
5. Brouwer, Peter 2003. Theory of XRF. Almelo: PANalytical B.V.
6. Schramm, Rainer 2012. X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy. Bedburg-Hau: Fluxana GmbH & Co.KG.
7. Daigle, Philippe 2007. Basics of fusion. X-Ray conference, Denver.
8. AxiosMAX-Advanced. 2013. PANalytical. Saatavissa: <http://www.panalytical.com/AxiosmAXAdvanced.htm>. Hakupäivä 31.10.2013.
9. PANalytical B.V. 2005. Axios & SuperQ Version 4. System User's Guide. Käyttöohje.
10. Ehder, Tapio 2005. Kemian metrologian opas. Julkaisu J6/2005. Saatavissa: [http://www.mikes.fi/documents/upload/j6\\_05\\_b5\\_nettiin.pdf](http://www.mikes.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf). Hakupäivä 21.4.2013.
11. Välimäki, Ilkka 2010. T440203 Laboratorion laatutoiminta 3 op. Opintojakson oppimateriaali keväällä 2012. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.

12. Nyman, Niina 2011. Orgaanisen hiilen määritysmenetelmän validointi. Opinnäytetyö. Helsinki: Metropolia ammattikorkeakoulu, kemiantekniikka.
13. Mittausepävarmuusohjelmisto (MUKit). 2013. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: [http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Kalibrointipalvelut\\_ja\\_sopimuslaboratorio/MUKit\\_mittausepavarmuus\\_ohjelma](http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuus_ohjelma). Hakupäivä 24.10.2013.
14. Corporation Scientifique Claisse 2000. Claisse M4 Fluxer User Manual, GasFusion. Käyttöohje.
15. Kokkonen, Sami 2013. Kehitysinsinööri, Tutkimuskeskus Outokumpu. Keskustelut opinnäytetyön tekoaikana 2.9.–31.10.2013.
16. Corporation Scientifique Claisse 2010–2012. Mold Polishing Using the Claisse Polishing Kit.
17. Corporation Scientifique Claisse 2011–2012. Polishing Crucibles.

