



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Jenni Tuomi

Atomiabsorptiospektrofotometrin validointi petrokemian analyysieihin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

10.5.2021

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Jenni Tuomi Atomiabsorptiospektrofotometrin validointi petrokemian analyyseihin 38 sivua 10.5.2021
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	ryhmäpäällikkö Petri Haahkamo yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Tässä opinnäytetyössä tarkoituksena oli validoida uusi Thermo Scientific iCE 3500 -atomiabsorptiospektrometri petrokemiallisiin analyyseihin. Työ toteutettiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laboratoriossa Porvoon Kilpilahdessa.</p> <p>Borealis Polymers Oy:n petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa atomiabsorptiotekniikkaa käytetään natriumin, raudan ja lyijyn pitoisuuksien määrittämiseen prosessinäytteistä ja raaka-aineista. Pitoisuuksien tunteminen on tärkeää prosessin toiminnan ja laadukkaiden tuotteiden varmistamiseksi.</p> <p>Validoitavia parametrejä olivat lineaarisuus, määrittäysraja, toistettavuus, uusittavuus, todenmukaisuus, spesifisyys ja selektiivisyys. Työssä käytettiin kaupallisia referenssimateriaaleja, sekä vesipesunäytettä natriumin määrittämiseen, etyleeniglykoli-vesinäytettä raudan määrittämiseen ja naftaa lyijyn määrittämiseen.</p> <p>Natriumin ja raudan määrittämisessä käytettiin liekkitekniikkaa, kun taas lyijyn määrittämisessä käytössä oli grafiittiuuni.</p> <p>Natriumille ja raudalle validoinnista saatiin hyviä tuloksia, ja menetelmän voidaan todeta toimivan hyvin. Lyijymäärittämisessä ongelmalliseksi osoittautui menetelmän epälineaarisuus pienillä pitoisuuksilla, ja menetelmä vaatisi lisää tutkimuksia. Laadunvalvontatarkoituksessa menetelmän voidaan todeta toimivan kuitenkin riittävän hyvin, ja sillä voidaan riittävällä varmuudella osoittaa näytteiden sisältävän lyijyä alle ilmoitusrajan.</p>	
Avainsanat	AAS, atomiabsorptio, validointi

Author Title Number of Pages Date	Jenni Tuomi Validation of Atomic Absorption Spectrophotometer for Petrochemical Analyses 38 pages 10 May 2021
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Petri Haahkamo, Team Leader Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>In this thesis work the aim was to validate a new Thermo Scientific iCE 3500 atomic absorption spectrophotometer for petrochemical analyses. The thesis work was executed at Borealis Polymers Oy petrochemical quality control laboratory in Kilpilahti, Porvoo.</p> <p>At Borealis Polymers Oy, atomic absorption spectroscopy is used in determining the quantities of sodium, iron and lead from process samples and raw materials. Knowing the concentrations is crucial for the functionality of the process as well as to ensure the good quality of products.</p> <p>Parameters to be validated were linearity, limit of quantification, repeatability, reproducibility, trueness, specificity and selectivity. Iron was determined from an ethyleneglycol-water sample and lead from naphtha. Sodium was determined from water used to wash sodium phenate from acetone. Commercial reference materials were also used in measurements.</p> <p>Sodium and iron were measured using flame technique and lead using graphite furnace. For sodium and iron the validation results were good and the method works with the new equipment. For lead, the problem was the nonlinearity of the calibration curve especially on smaller concentrations. In quality control purposes the method works well enough for lead as well, since small concentration are not reported accurately but as less than a certain concentration.</p>	
Keywords	AAS, atomic absorption, validation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Atomiabsorptiospektrometria	2
2.1	Toimintaperiaate	2
2.2	Laitteisto	3
2.2.1	Liekkitekniikka	5
2.2.2	Grafiittiuuni	6
3	Analysoitavat metallit ja näytteet	7
3.1	Nafta	8
3.2	Etyleeniglykoli-vesiseos	8
3.3	Hiilivetyjen vesipesusäiliönäyte	9
4	Menetelmän validointi	10
4.1	Lineaarisuus	11
4.2	Määrittämysraja	11
4.3	Toistettavuus ja uusittavuus	11
4.4	Todenmukaisuus	12
4.5	Spesifisyys ja selektiivisyys	12
5	Työn suoritus	13
5.1	Laitteisto ja reagenssit	13
5.2	Ajoparametrit	14
5.2.1	Natrium	15
5.2.2	Rauta	15
5.2.3	Lyijy	15
5.3	Liuosten valmistus ja säilyvyys	17
6	Tulokset	19
6.1	Lineaarisuus	19
6.1.1	Natrium	19
6.1.2	Rauta	21

6.1.3	Lyijy	24
6.2	Määritysraja	26
6.3	Toistettavuus	27
6.4	Oikeellisuus	29
6.5	Spesifisyys ja selektiivisyys	30
6.5.1	Natrium vesipesunäytteestä	30
6.5.2	Rauta glykolista	32
6.5.3	Lyijy naftasta	33
7	Yhteenveto	35
	Lähteet	37

Lyhenteet

AAS	<i>Atomic absorption spectrophotometry</i> , atomiabsorptiospektrofotometria.
AMS	<i>Alpha-methylstyrene</i> , alfa-metyylistyreeni.
FAAS	<i>Flame atomic absorption spectrophotometry</i> , atomiabsorptiospektrofotometria, jossa atomisaatiomenetelmänä on liekki.
GFAAS	<i>Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry</i> , atomiabsorptiospektrofotometria, jossa atomisaatiomenetelmänä on grafiittiuuni.
HCL	<i>Hollow cathode lamp</i> , onttokatodilamppu.
LOD	<i>Limit of detection</i> , havaitsemisraja. Pitoisuus, jolla voidaan todeta näytteen sisältävän analyyttiä.
LOQ	<i>Limit of quantification</i> , määrittämissraja. Pitoisuus, jolla voidaan määrittää tarvittavalla varmuudella näytteen sisältämän analyytin pitoisuus.
MIBK	<i>Methyl isobutyl ketone</i> , metyyli-isobutyyliketoni.
ppb	<i>Parts per billion</i> , miljardisosa.
ppm	<i>Parts per million</i> , miljoonasosa.
RSD	<i>Relative standard deviation</i> , suhteellinen keskihajonta.

1 Johdanto

Opinnäytetyö toteutettiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa Porvoon Kilpilahdessa. Tarkoituksena oli validoida petrokemian analyyseihin uusi Thermo Scientific iCE 3500 -atomiabsorptiospektrometri grafiittiuunilla. Validoinnissa sovellettiin yrityksen omaa menetelmää BTM15919 (Borealis Test Method) Alkuaineiden määrittäminen atomiabsorptiospektrofotometrillä sekä ohjetta BOY-0102 Menetelmien ja laitteiden validointi.

Borealis Polymers Oy:n tarina alkoi, kun vuonna 1965 Neste Oyj rakensi öljynjalostamon Kilpilahteen. Muutamaa vuotta myöhemmin rakennettiin eteenikrakeri ja vuonna 1972 Pekema Oy aloitti alueella polyeteenituotannon. Näin Kilpilahden alueella oli koko muovintuotanto alusta loppuun, öljystä muoviksi. Vuosien 1973-74 öljykriisin seurauksena Pekeman liiketoiminta heikkeni ja vuonna 1978 Neste osti Pekeman kokonaan. Neste ja norjalainen öljy-yhtiö Statoil perustivat vuonna 1994 Borealixen, jonka alle muovintuotanto siirtyi. Nykyään itävaltalaisen OMV:n ja abudhabilaisen Mubadalan omistama Borealis työllistää maailmanlaajuisesti lähes 7 000 henkilöä. [1, s. 40, 50; 2; 3.]

Borealis Polymers Oy:n petrokemian tuotantolaitokset koostuvat olefiinituotannosta ja fenoli ja aromaattit -tuotannosta. Olefiinilaitos tuottaa eteeniä, propeenaa ja butadieenia omien muovitehtaiden käyttöön sekä vientiin. Fenoli ja aromaattit -laitos tuottaa vientiin muun muassa fenolia ja asetonia. Petrokemian laadunvalvontalaboratorio toimii jatkuvatoimisesti prosessinäytteiden sekä tuotteiden laadun varmistamiseksi. [4, s. 6.]

2 Atomiabsorptiospektrometria

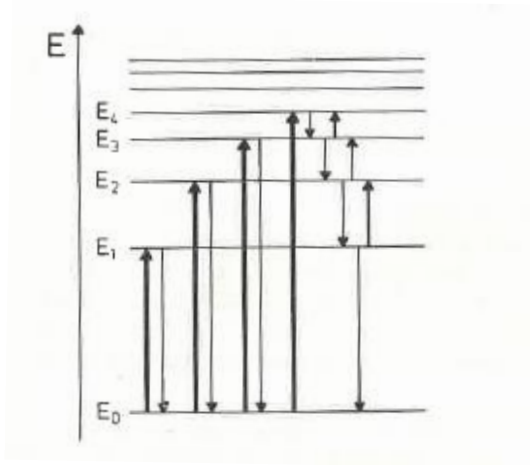
Atomiabsorptiospektrometria (AAS, atomic absorption spectrometry) on alkuainemäärittämissä käytettävä menetelmä, joka perustuu määritettävien yhdisteiden atomisointiin ja atomien absorptioon aallonpituusalueella 190–900 nm. Yhdisteiden atomisoinnissa käytetyin tekniikka on liekkitekniikka (FAAS, flame atomic absorption spectrometry), jossa kuuma liekki, lämpötilaltaan 2 000–3 000 K, atomisoi näytteen molekyylit. Grafiittiuunitekniikassa (GFAAS, graphite furnace atomic absorption spectrometry) näyte atomisoidaan grafiittiputkessa sähkövirran avulla. [5, s. 69–70; 6 s. 480.]

2.1 Toimintaperiaate

Pieni määrä näytettä aspiroidaan liekkiin, jossa liuotin haihtuu ja jäljelle jäävät molekyylit atomisoituvat. Perustilaiset atomit voivat absorboida valofotonin, jos sen energia on sama kuin atomin energiatilojen E ja E_0 ero. Atomien palatessa perustilalle ne voivat luovuttaa energian valona, jonka aallonpituus riippuu sen luovuttamasta energiasta yhtälön

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

mukaisesti, kun h on Planckin vakio, c on valon nopeus tyhjiössä ja λ on aallonpituus (nm). Atomit voivat esiintyä vain tietyn energiamäärän viritystiloissa, jolloin atomin identifiointi mahdollistuu. Kuvassa 1 on havainnollistettu atomien virittymistä.



Kuva 1. Atomien virittyminen perustilalta E₀ eri energiatasolle ja palautuminen perustilalle [7, s. 5].

Atomien absorptio noudattaa Lambert-Beerin lakia

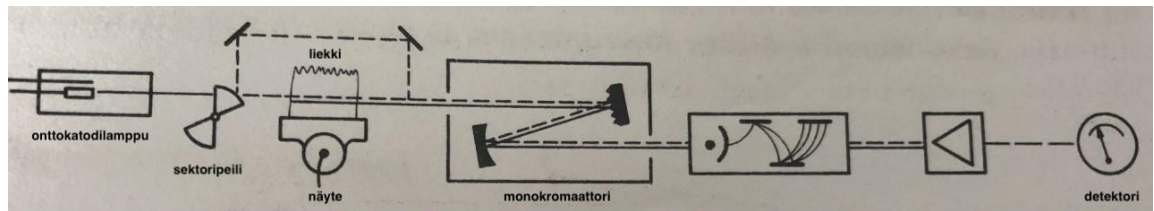
$$A = \epsilon bc, \quad (2)$$

jossa ϵ on aineelle ominainen molaarinen absorptiokerroin, b on liekin leveys tai grafiittiuuniteknikassa grafiittiputken pituus ja c on näytteen konsentraatio.

Borealis Polymers Oy käyttää alkuainemäärytyksissään kahta atomisaatiotekniikkaa: liekkiatomisaatiota raudan ja natriumin määrytykseen ja grafiittiuuniteknikkaa lyijyn määrittämiseen.

2.2 Laitteisto

Atomiabsorptiospektrofotometreissä on käytössä kaksi erilaista optista systeemiä: yksi- ja kaksisädelaitteistoja. Yksisädelaitteisto on yksinkertaisin spektrofotometrin tyyppi, jossa valo kulkee valonlähteestä atomisaattorin läpi detektorille. Kaksisädelaitteistossa näytteen läpi kulkevan säteen lisäksi on referenssisäde, joka ohittaa näytteen. Tässä työssä käytettävässä laitteistossa on käytössä kaksisädesysteemi, jonka kaavakuva on esitetty alla kuvassa 2.



Kuva 2. Kaksisädelaitteiston rakenne [7, s. 75].

Onttokatodilamppu emittoi valoa analysoitavalle aineelle ominaisella aallonpituudella, ja sektoripeili jakaa valonsäteen mittaus- ja vertailusäteeksi. Mittaussäde kulkee liekin läpi, ja vertailusäde kiertää liekin peilien kautta. Mittaamalla mittaus- ja vertailusäteiden intensiteettien suhde voidaan korjata lampusta aiheutuvat virheet. [7, s. 75.]

Onttokatodilamppu (HCL, hollow cathode lamp) on yleisin valonlähde atomiabsorptiospektrometriassa. Nimensä mukaisesti onttokatodilampun sisällä on ontto katodi, joka sisältää määritettävää materiaalia. Lampussa on myös anodi, joka on tyypillisesti tantaalia, zirkoniumia, volframia tai nikkeliä. Kun lamppuun kytketään jännite katodin ja anodin välille, lampun sisällä oleva inertti täytekaasu (argon tai neon) ionisoituu. Syntyvät ionit törmäävät katodiin, josta irtoaa määritettäviä metalliatomeja, jotka virittyvät. [7, s. 19.]

Kukin alkuaine absorboi tietyllä aallonpituudella, joten AAS-laitteessa käytettävän onttokatodilampun katodin materiaali määräytyy määritettävän alkuaineen mukaan. Kun katodia pommitetaan suurienergisisillä Ne^+ - tai Ar^+ -ioneilla, katodin pinnalla olevat atomit höyrystyvät ja emittoivat valoa samalla aallonpituudella, joita analytti absorboi. Lampun valo on pulssitettua, joten lampun emittoima säteily voidaan erottaa näytteen emittoimasta säteilystä. Näytteen absorbanssi saadaan laskettua käyttäen kaavaa

$$A = -\log \frac{I}{I_0}, \quad (3)$$

jossa I_0 on onttokatodilampun emittoima säteily ennen liekkiä ja I on liekin läpäissyt valo. [5, s. 71; 6, s. 480.]

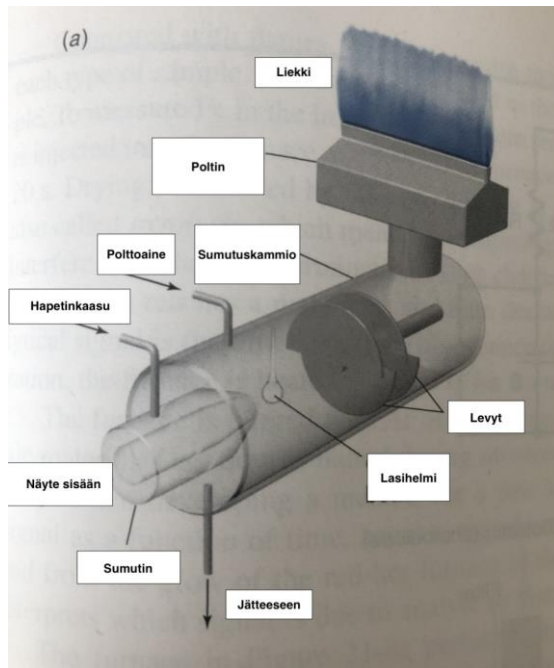
Liekin jälkeen säteet yhdistyvät ja kulkevat monokromaattorille, jossa hilan ja kapean raon avulla erotetaan aallonpituus, jolla halutaan mitata [8, s. 483].

Detektorilla mitataan valon määrää muuttamalla se sähkösignaaliksi. Mittaamalla eri konsentraatioita voidaan piirtää standardisuora, josta voidaan määrittää näytteen pitoisuus. [5, s. 71.]

Deuteriumlampun käyttö on yleisin taustankorjaukseen käytetty menetelmä, joka tässä laitteistossa oli käytössä liekkitekniikassa. Kun vähennetään deuteriumlampulla mitattu taustan aiheuttama absorptio onttokatodilampulla mitatusta absorptiosta, saadaan erotuksena näytteen aiheuttama absorptio. Tässä työssä käytettävässä laitteistossa on käytössä grafiittiuunissa Zeeman-taustankorjaus, joka perustuu lampun emissioviivojen tai näytteen absorbanssiviivojen leventämiseen voimakkaan magneettikentän avulla. [5, s. 81.]

2.2.1 Liekkitekniikka

Liekkitekniikassa näytteensyöttö tapahtuu aspiroimalla pieni määrä näytettä muovisen kapillaarin läpi sumuttimeen. Hapetinkaasun eli ilman korkea virtausnopeus aiheuttaa turbulenssin, joka rikkoo näytepisaran aerosoliksi. Koska suuret pisarat eivät haihdu liekkissä, jolloin tulos vääristyy, tulee näyte syöttää liekkiin mahdollisimman hienona aerosolina. Suuttimen edessä olevalla borosilikaattilasista valmistetulla helmellä voidaan pienentää aerosolin pisarakokoa entisestään. Myös ennen sumutuskammiota olevat levyt estävät suurten pisaroiden pääsyn liekkiin. Lopulta vain noin 5–10 % aspiroidusta näytteestä syötetään liekkiin lopun päätyessä jätteeseen. Näytteensyöttötekniikkaa liekkisysteemissä on havainnollistettu kuvassa 3. [6, s. 533.]



Kuva 3. Näytteenyöttösystemi liekkitekniikassa [6, s. 533].

Atomiabsorptiospektrometriassa voidaan käyttää erilaisia liekkejä riippuen näytteestä. Yleisimmin käytetään ilma-asetyleen liekkiä, koska se ei alkalimetalleja lukuun ottamatta ionisoi näytettä. Näytteen ionisoituminen vaikuttaa atomisaation tulosta vääristäen. Mikäli tutkittava näyte muodostaa termisesti stabiilin yhdisteen, vaaditaan atomisointiin kuumempi liekki, esimerkiksi typpioksiduuli-asetyleen liekki. [5, s. 73; 7, s. 37.]

2.2.2 Grafiittiuuni

Grafiittiuunisysteemissä käytetään inerttiä kaasua, tyypillisesti argonia, puhdistamaan grafiittiputkea sekä suojaamaan sitä ilman hapelta, joka aiheuttaa grafiitin palamista. Argonin lisäksi myös typen käyttö on mahdollista, joskin silloin saatetaan menettää laitteen suorituskykyä. [5, s. 75; 9.]

Grafiittiuunin lämpötilaohjelma koostuu neljästä vaiheesta: näytteen kuivauksesta, näyttematriisin termisestä hajottamisesta, atomisoinnista sekä grafiittiputken puhdistuksesta.

Näytteen kuivaus tarkoittaa liuottimen poistamista näytteestä lämmittämällä grafiittiputki lähelle liuottimen kiehumispistettä. Putkessa virtaava kaasu kuljettaa liuotinhöyryn pois,

ja ainoastaan näyte jää putkeen. Lämpötilaohjelmaa säädettäessä näytteen kuivaamiseen asetetaan aikaa noin kaksi sekuntia jokaista näytemikrolitraa kohti. [5, s. 76; 7, s. 65.]

Näytematriisin termisessä hajottamisessa erotetaan määritettävä alkuaine näytematriisista. Lämpötila säädetään siten, että matriisin orgaaniset komponentit haihtuvat, mutta tutkittava alkuaine ei pääse karkaamaan uunista. Sopiva lämpötila on samaa luokkaa kuin matriisin kiehumispiste ja vaiheen kesto tyypillisesti 10–60 sekuntia. Terminen hajotus kahdessa tai useammassa osassa on myös mahdollista, mikäli matriisi sisältää useampia erilaisia komponentteja. [5, s. 76; 7, s. 66.]

Atomisaatiovaiheessa grafiittiuuni lämmitetään muutamiksi sekunneiksi korkeaan lämpötilaan, jolloin alkuaine atomisoituu. Varsinainen mittaus tehdään tässä prosessin vaiheessa. [5, s. 77.]

Atomisaatioprosessin viimeisessä vaiheessa grafiittiputki puhdistetaan nostamalla lämpötila hetkellisesti maksimilämpötilaan. Muutaman sekunnin hehkutuksen jälkeen lämpötila lasketaan ja voidaan analysoida seuraava näyte. [7, s. 71.]

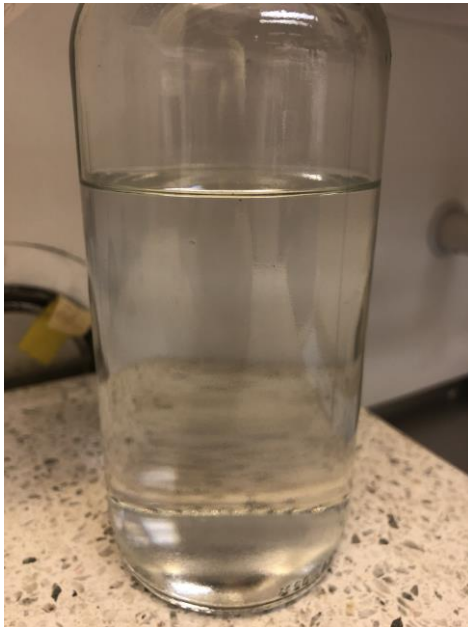
3 Analysoitavat metallit ja näytteet

Yrityksessä käytetään AAS-tekniikkaa kolmen alkuaineen määrittämisessä: natriumin, raudan ja lyijyn. Natrium ja rauta määritetään ppm-tason (*engl.* parts per million, miljoonasosa) pitoisuuksiin soveltuvalla liekkitekniikalla, kun taas lyijyn määrittämisessä käytetään herkempää, ppb-pitoisuuksiin (*engl.* parts per billion, miljardisosa) sopivaa grafiittiuunitekniikkaa. Ppm-tasolla tarkoitetaan tässä työssä pitoisuuksia yksikössä mg/l ja ppb:llä pitoisuuksia yksikössä µg/l.

Näytteet ovat muun muassa petrokemian tehtailta tulevia nafta-, glykoli- ja vesipesunäytteitä. Naftasta määritetään lyijypitoisuus grafiittiuunilla ja glykolista rautapitoisuus sekä vesipesunäytteestä natriumpitoisuus liekkitekniikalla. Standardeina käytetään kaupallisia natrium-, rauta- ja lyijystandardeja.

3.1 Nafta

Nafta eli teollisuusbenziini tarkoittaa bensiiniluokan komponentteja, joiden tislausalue on noin 80–200 °C. Sen kemiallinen koostumus vaihtelee riippuen tuotteen alkuperästä, mutta se sisältää yleensä erilaisissa suhteissa parafiineja, nafteeneja, olefiineja ja aromaattisia yhdisteitä. Naftaa käytetään teollisuudessa syöttöaineena, ja siitä saadaan krakkaamalla esimerkiksi eteeniä ja propeenia. Erityisen tärkeä raaka-aine nafta on krakauksessa koska siitä saadaan myös raskaampia komponentteja kuten pyrolyysiöljyä krakkerin lämmönsiirtoon. Naftanäyte (kuva 4) on kirkas ja voimakkaan hajuinen. [10, s. 56, 235; 11, s. 43.]



Kuva 4. Naftanäyte.

Naftasta mitataan lyijypitoisuus, koska lyijy vaurioittaa krakkausuunien putkia ja palladiumpitoisten katalyyttien pinnalle päästessään toimii katalyyttimyrkkinä.

3.2 Etyleeniglykoli-vesiseos

Glykolivettä käytetään prosessissa laitteiden jäähdytykseen. Kun monoetyleeniglykolia ja vettä sekoitetaan, veteen verrattuna seoksen sulamispiste laskee, koska glykoli estää

vesimolekyylien välisten vetysidosten muodostumisen. Lisäksi seoksen kiehumispiste nousee, koska puhtaan glykolin kiehumispiste on vettä korkeampi ja höyrynpaine vettä matalampi. Kuvassa 5 on analysoitava näyte, jonka ruskea väri johtuu raudasta. [12.]



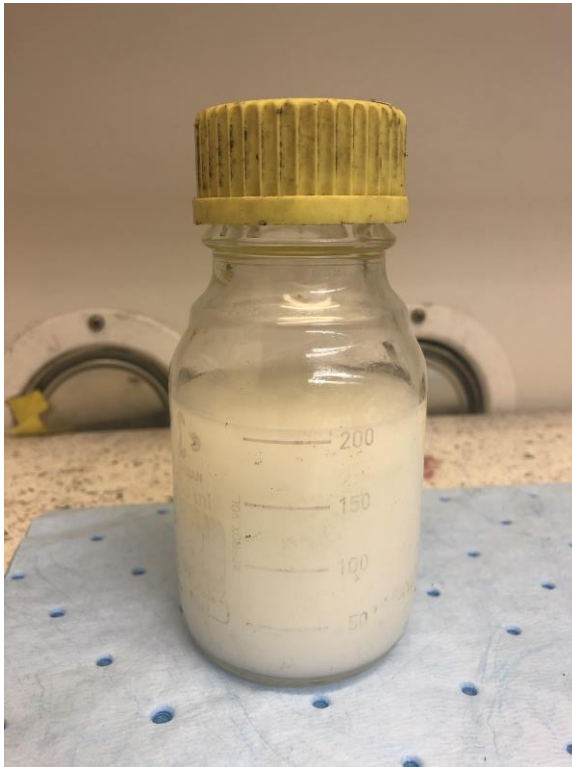
Kuva 5. Etyleeniglykoli-vesinäyte.

Prosessin jäädytysnesteistä, kuten glykoleista ja lauhdevesistä on tärkeää määrittää rautapitoisuus, sillä korkea rautapitoisuus voi viitata putkien haurastumiseen.

3.3 Hiilivetyjen vesipesusäiliönäyte

Asetonin tislausprosessin jälkeen tuote pestään lipeällä fenolin poistamiseksi. Lipeän reagoitessa fenolin kanssa muodostuu natriumfenaattia, joka liukenee vesifaasiin. Li-peäpesun jälkeen tuote pestään vedellä natriumfenaatin poistamiseksi ennen hiilivetyjen talteenottoa. Työssä analysoitava näyte on vesipesusäiliön pesuvettä, joka sisältää pienen määrän aromaattisia hiilivetyjä, kuten kumeenia ja alfa-metyylistyreeniä (*engl.*

alpha-methyl styrene, AMS), ja on siksi koostumukseltaan ja väriltään maitomaista (kuva 6).



Kuva 6. Vesipesusäiliönäyte.

Pesuedestä määritetään natriumpitoisuus ennen jatkotislausta, sillä liian suuri natriumpitoisuus kertoo lipeän kulkeutumisesta vesipesusäiliöön ja siten pesuveden likaantumisesta.

4 Menetelmän validointi

Menetelmän antama tulos ei aina vastaa näytteen todellista pitoisuutta. Menetelmää validoitaessa voidaan arvioida useita eri parametrejä tulosten vääristymiseen vaikuttavien tekijöiden tunnistamiseksi ja virheiden minimoimiseksi. Oleellista on kuitenkin valita menetelmän käyttötarkoituksen kannalta merkityksellisimmät parametrit.

4.1 Lineaarisuus

Lineaarisen alueen määrittämisellä pyritään löytämään menetelmälle ja tutkittavalle analyylille pitoisuusalue, jossa tulos korreloi pitoisuuden kanssa. Kun lineaarinen alue tunnetaan, saadaan luotettavampia tuloksia työskentelemällä lineaariseksi havaitulla alueella laimentaen näytteitä tarpeen mukaan. [13, s. 12.]

Lineaarista aluetta arvioitiin sekä kalibrointisuoran korrelaatiokertoimen perusteella että residuaalikuvaajan avulla.

Residuaalit laskettiin pitoisuuksien erotuksena kaavan

$$\text{Residuaali} = \text{mitattu pitoisuus} - \text{laskennallinen pitoisuus} \quad (4)$$

mukaisesti.

4.2 Määrittäysraja

Määrittäys- eli kvantitointiraja (LOQ, *engl.* limit of quantitation) tarkoittaa pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja sille voidaan antaa epävarmuusarvio. Toteamisraja (LOD, *engl.* limit of detection) taas tarkoittaa pienintä pitoisuutta analyyytiä, joka menetelmällä voidaan havaita, mutta jonka kvantitointi ei välttämättä ole mahdollista tarkasti. [13, s. 13.]

Määrittäysraja todetaan mittaamalla pitoisuus nollanäytteestä tai pienen pitoisuuden sisältävästä näytteestä kymmenen kertaa, ja laskemalla tulosten keskihajonta.

4.3 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistettavuutta ja uusittavuutta voidaan pitää menetelmän täsmällisyyden mittoina. Suu-reet eroavat toisistaan olosuhteiden, kuten kokeen suorittajan, laitteiden ja ympäristötekijöiden osalta. Toistettavuutta arvioitaessa olosuhteet pysyvät vakioina, kun taas uusittavuutta tarkastellessa olosuhteet muuttuvat. [14, s. 2.]

Toistettavuus tarkoittaa menetelmän kykyä tuottaa lyhyellä aikavälillä samoissa olosuhteissa yhteneväisiä tuloksia. Menetelmä voi olla toistettava, vaikka se ei olisi oikeellinen. Tarkastelemalla uusittavuutta voidaan määrittää menetelmän riippumattomuus ajankohdasta ja mittauksista suorittavasta henkilöstä. [14, s. 19.]

Toistettavuus määritetään mittaamalla tunnetun pitoisuuden omaavista standardinäytteistä pitoisuudet lyhyen aikavälin sisällä useaan kertaan ja laskemalla keskihajonta. Sisäinen uusittavuus määritetään suorittamalla samat mittaukset samalla laitteistolla useana eri ajankohtana ja usean eri henkilön toimesta. Suhteellisella keskihajonnalla (*engl.* relative standard deviation, RSD) voidaan ilmaista, kuinka monta prosenttia keskihajonta on otoksen keskiarvosta.

4.4 Todenmukaisuus

Menetelmän todenmukaisuus eli oikeellisuus kuvaa sitä, kuinka hyvin menetelmän antamat pitoisuudet vastaavat todellista pitoisuutta. Todenmukaisuus ilmoitetaan usein tuloksen todellisen arvon μ ja menetelmällä saatujen pitoisuuksien keskiarvon \bar{x} erotuksena (kaava 5). [13, s. 19; 15, s. 7.]

$$E = \bar{x} - \mu \tag{5}$$

4.5 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyyden ja selektiivisyyden avulla voidaan arvioida näytematriisin vaikutusta tulokseen. Menetelmän spesifisyydellä tarkoitetaan menetelmän kykyä mitata vain tutkittua analyttiä. Spesifisessä menetelmässä analyysistä saatu signaali vastaa tutkittavaa analyttiä, eikä näytematriisi vaikuta signaaliin. Selektiivisyys tarkoittaa kykyä erottaa tutkittava analytti muista näytematriisin komponenteista. Mikäli menetelmä on selektiivinen, näytteen komponentit ovat toisistaan ja näytematriisista riippumattomia. [5, s. 11; 13, s. 10; 16, s. 47.]

Menetelmän kykyyn havaita analyytti vaikuttavat monet tekijät, kuten näytematriisi ja näytteen esikäsitteily. Menetelmän saanto kuvaa menetelmän tehokkuutta ja kykyä havaita analyytin määrä näytteessä, ja se voidaan määrittää esimerkiksi standardinlisäysmenetelmällä. Standardinlisäysmenetelmässä näytteisiin lisätään tunnettu pitoisuus määritettävää analyyttiä ja mitataan pitoisuus. Saantoprosentti lasketaan kaavalla

$$Saanto (\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) * 100, \quad (6)$$

jossa C_1 = tunnetuilla lisäyksillä tehtyjen mittausten keskiarvo, C_2 = näytteen tulos ilman lisäystä ja C_3 = lisäyksen laskennallinen arvo. Mikäli saantoprosentti on pieni, voidaan analyysin tulosta korjata saantokertoimella. Mikäli kalibrintisuoran ja standardinlisäys-suorien kulmakertoimien ero on alle 5 %, voidaan todeta menetelmän olevan spesifinen ja selektiivinen. [13, s. 16.]

5 Työn suoritus

Työ suoritettiin Borealis Polymers Oy:n petrokemian laadunvalvontalaboratoriossa validointisuunnitelmaa noudattaen. Validoitavaa menetelmää on aiemmin käytetty vastaavalla laitteistolla, joten validoinnin tarkoituksena on varmistaa menetelmän toimivuus uutta laitteistoa käyttäen. Työssä käytettiin seuraavia välineitä ja reagensseja.

5.1 Laitteisto ja reagenssit

Työssä käytettiin seuraavia laitteita ja reagensseja:

- Thermo Scientific iCE 3500 -atomiabsorptiospektrometri grafiittiuunilla ja automaattisella näytteensyöttäjällä (kuva 7)
- Veolia PURELAB Flex 4 Type I Pure Water PF4XXXXM1
- Scharlau Hydrochloric acid 37 % reagent grade AC07411000 (erä 19261309)
- Sigma-Aldrich 05201-250ML Sodium Standard for AAS 1 000 mg/l ± 4 mg/l (erä BCBX0465)

- Sigma-Aldrich 43149-100ML-F Iron Standard for ICP 1 001 mg/l \pm 2 mg/l (erä BCBR8249V)
- Conostan 150-500-825 Pb 5000 ppm Oil Analysis Standards (erä 507414)
- Scharlau Methyl Isobutyl Ketone, reagent grade ME04932500 (erä 18076702)
- Aldrich Aliquat® 336 20,561-3 (erä S21922-374)
- Merck Jod doppelt sublimiert 4761 (erä 70227225).



Kuva 7. Työssä käytetty laitteisto.

Kuvassa 7 vasemmalla on liekkiosa, jonka oikealla puolella sijaitsevat lamput sekä detektorit. Kuvan keskiosassa on edessä grafiittiuunissa käytettävä automaattinen näytteenotto, ja takana on varsinainen grafiittiuuni. Kuvan oikeassa laidassa on grafiittiuunin virtalähde.

5.2 Ajoparametrit

Käytettävät ajoparametrit ovat samat kuin aiemmalla AAS-laitteistolla. Validoinnin tarkoituksena on varmistaa, että samat parametrit toimivat myös uudella laitteistolla.

5.2.1 Natrium

Natriumin määrittämisessä liekkitekniikka on usein atomispektrometritekniikoista yleisin. Atomiemissiolla olisi mahdollista päästä hieman suurempaan herkkyyteen, mutta usein tämä ei ole tarkoituksenmukaista. Myös grafiittiuunilla natriumin määrittäminen on mahdollista, mutta menetelmän herkkyys on usein liian suuri ja näytteen esikäsittely vaatisi näytteen suurta laimentamista. Huomattavaa natriummäärittämisessä on kontaminaatioiden mahdollisuus. Esimerkiksi natronlasi saattaa sisältää natriumia, joka voi vääristää tuloksia pieniä pitoisuuksia määritettäessä. [7, s. 300–302.]

Tässä opinnäytetyössä natrium määritettiin FAAS-tekniikalla käyttäen ilma-asetyleeniliekkiä ja asetyleenin virtausnopeutta 1,1 l/min sekä aallonpituutta 589 nm.

5.2.2 Rauta

Raudan määrittämisessä asetyleeniköyhällä ilma-asetyleeniliekillä saadaan suhteellisen hyvä herkkyys, mutta menetelmä on altis matriisihäiriöille. Määrittästä häiritsevät muun muassa alumiini, pii, koboltti, nikkeli ja kupari sekä sulfaatti, fosfaatti ja sitraatti. Käyttämällä typpioksiduuli-asetyleeniliekkiä sekä säätämällä polttimon korkeutta saadaan osa häiriöistä poistettua, mutta menetelmän herkkyys voi kärsiä. [7, s. 254.]

Raudan määrittämisessä käytettiin aallonpituutta 248,3 nm ja asetyleenin virtausnopeutta 0,9 l/min.

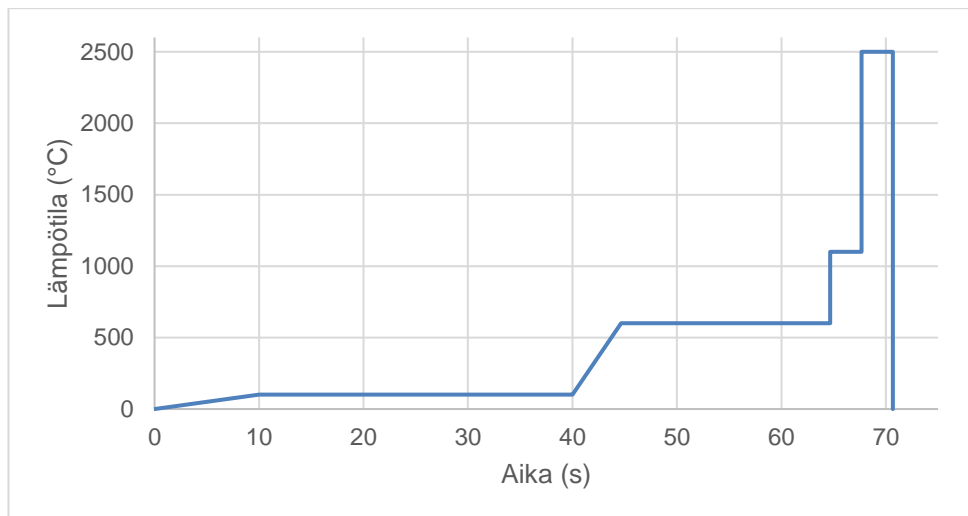
5.2.3 Lyijy

Lyijyn määrittämiseen voidaan käyttää liekkitekniikkaa ilma-asetyleeniliekillä, mutta suuremman herkkyyden vuoksi grafiittiuunitekniikka on yleinen. Tässä työssä lyijy mitattiin grafiittiuunitekniikalla aallonpituudella 217 nm. Grafiittiuunille käytetty lämpötilaohjelma on esitetty taulukossa 1 sekä graafisesti kuvassa 8 [7, s. 317–318].

Taulukko 1. Grafiittiuunin lämpötilaohjelma.

Vaiheen nimi	Lämpötila (°C)	Kesto (s)	Lämpötilan nousu (°C/s)
Kuivaus	100	30	10
Hajotus	650	20	150
Atomisaatio	1100	3	0
Puhdistus	2500	3	0

Kuvasta 8 nähdään, kuinka grafiittiuunin lämpötila nousee huomattavasti näytteen atomisaatioissa sekä puhdistusvaiheessa.



Kuva 8. Grafiittiuunin lämpötilaohjelma.

Lyijymäärityksen standardiliuokset ja näytteet valmistettiin hiilivetyatriisiin lyijyn uuttamiseksi. Uuttamisella tarkoitetaan määritettävän aineen erottamista orgaaniseen liuottimeen, tässä tapauksessa metyyli-isobutyyliketoniin (MIBK, metyyli-isobutyyliketoni, methyl isobutyl ketone). MIBK on yleisesti käytetty liuotin uutossa, koska se ei ole herkästi haihtuvaa kuten monet muut orgaaniset liuottimet [7, s. 113].

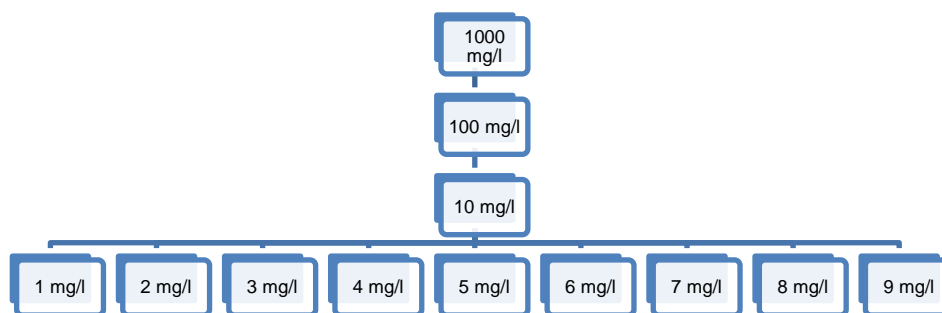
Lyijy saatetaan uutettavaan muotoon jodin avulla. Jodi muodostaa lyijyn kanssa lyijyjodidia, joka liukenee orgaaniseen faasiin. Liuokseen lisätään C₈- ja C₁₀- hiilivetyjä (Aliquat 336), joka katalysoi faasimuutoksen. Lyijykompleksit ovat epästabiileja, joten mittaukset tulee aina suorittaa tuoreista liuoksista. [7, s. 110, 113, 115, 319; 18.]

5.3 Liuosten valmistus ja säilyvyys

Kalibrintiliuokset valmistettiin laimentamalla kaupallisista standardeista tarvittavat pitoisuudet.

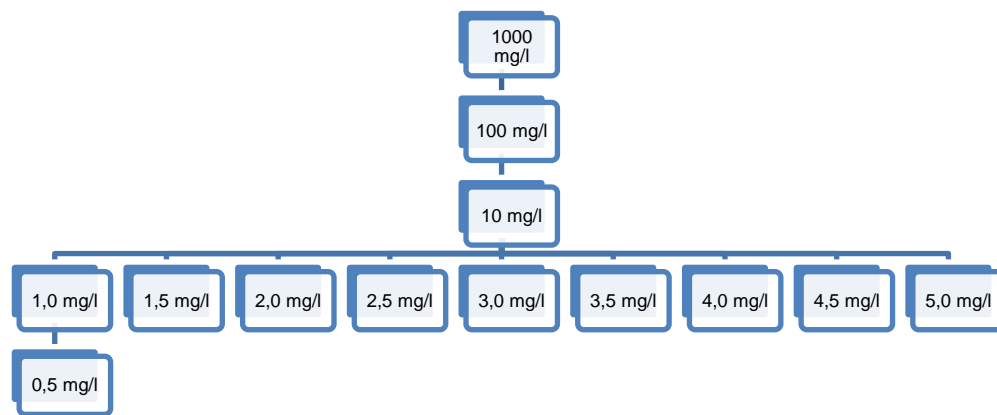
Ennen liuosten valmistamista käytettävät lasiastiat happopestiin 10-prosenttisella suolahapolla mahdollisten metallijäämien poistamiseksi. Liekkitekniikan määrityksiin laimennokset tehtiin ultrapuhtaaseen veteen ja grafiittiuunianalyseissä hiilivetymatriisiin (MIBK).

Natriummääritysten kalibrintiliuoksiin käytettiin Sigma-Aldrich 05201 -standardia (erä BC BX0465). Kuvassa 9 on esitetty 1 000 mg/l -kantaliuoksesta valmistetut laimennokset.



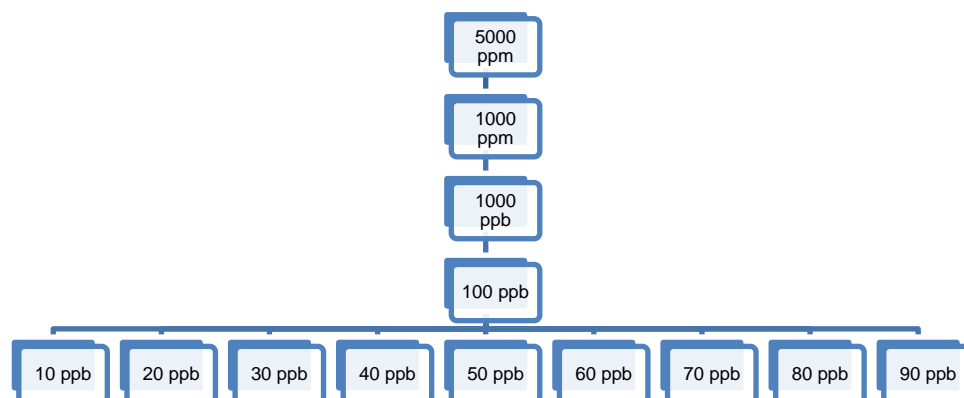
Kuva 9. Natriummäärityksen kalibrintiliuosten laimennuskaavio.

Kuvassa 10 nähdään rautaliuosten laimennuskaavio. Kalibrintiliuoksiin käytettiin Sigma-Aldrich 43149-100ML-F -standardia (erä BCBR8249V), jonka pitoisuus oli 1 001 mg/l.



Kuva 10. Rautaliuosten laimennuskaavio.

Kuvassa 11 on lyijyn kalibroitiliuosten laimennuskaavio. Pieneen määrään MIBK:ta lisättiin laimennusta varten tarvittava määrä Conostan 150-500-825 -standardia. Mittapulloon lisättiin jodia lyijyn erottamiseksi orgaaniseen liuottimeen sekä Aliquat® 336 -liuosta faasimuutoksen katalysoimiseksi. Tämän jälkeen mittapullo täytettiin merkkiin asti MIBK:llä.



Kuva 11. Lyijyliuosten laimennuskaavio.

Kalibrintiliuosten pitoisuus saattaa muuttua säilytyksessä saostumisen, haihtumisen tai adsorption seurauksena. Erityisesti pienten pitoisuuksien (alle 1 000 ppm) kalibrintiliuokset tulee valmistaa juuri ennen analyysia, joten tässä työssä lyijylle valmistettiin joka kerta uudet kalibrintiliuokset kantaliuoksesta. [7, s. 124.]

6 Tulokset

Tulokset on mitattu useana eri mittauspäivänä. Jokaisena mittauspäivänä valmistettiin uudet liuokset ja mitattiin uudet standardisuorat.

6.1 Lineaarisuus

Menetelmän lineaarisuutta tarkastellessa pyrittiin varmistamaan lineaarisuus analysoitavien näytteiden tyypillisellä pitoisuusalueella tai alueella, johon näytteet voidaan laimentaa.

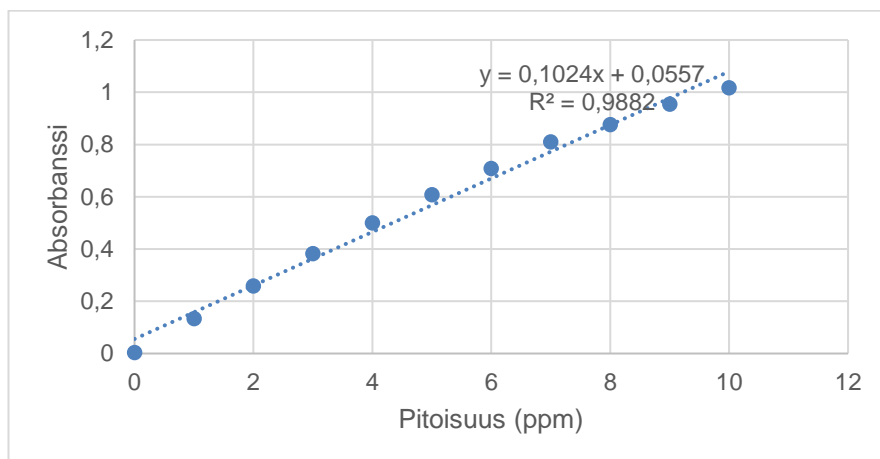
6.1.1 Natrium

Natriumille lineaarista aluetta lähdettiin hakemaan alueelta 1–10 ppm. Kustakin pitoisuudesta tehtiin kolme rinnakkaista mittausta, joista mitattujen absorbanssien keskiarvot on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Mitattujen absorbanssien keskiarvot natriumin kalibrintiliuoksille.

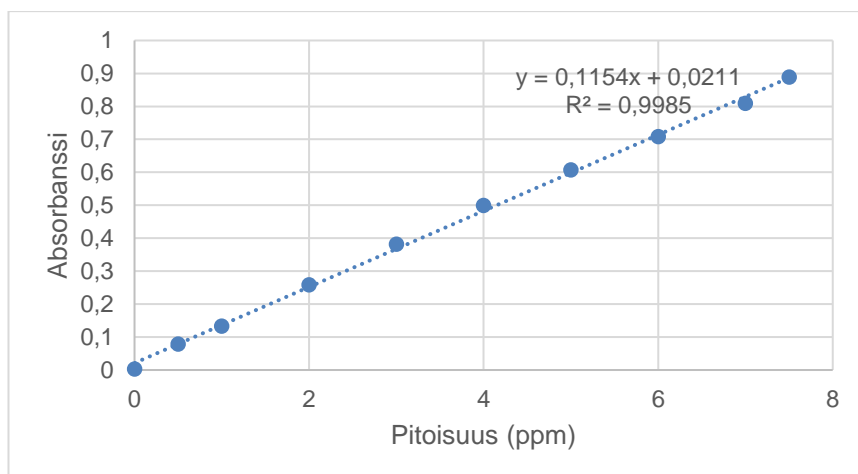
Pitoisuus (ppm)	Absorbanssi
0	0,003
1	0,133
2	0,258
3	0,382
4	0,499
5	0,607
6	0,708
7	0,809
8	0,875
9	0,954
10	1,016

Tuloksista huomataan, että kun pitoisuus ylittää 10 ppm, on absorbanssi yli 1, eikä pitoisuutta tällöin käytetä kalibroinnissa. Kun piirretään signaali pitoisuuden funktiona kuvan 12 mukaisesti, huomataan, että noin 7 ppm:n kohdalla kuvaaja alkaa kaartua [19, s. 5].



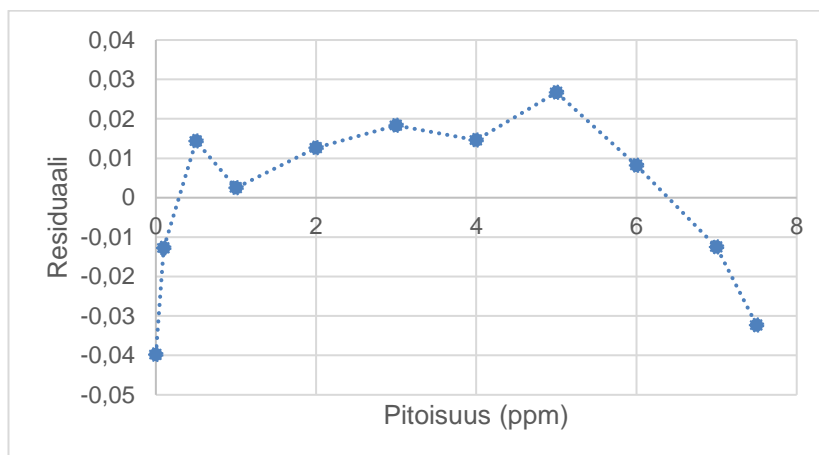
Kuva 12. Natriumin kalibrintisuora 10 ppm asti.

Lineaarisen alueen rajat varmistettiin vielä valmistamalla 0,5 ppm sekä 7,5 ppm -laimennokset, joille saatiin signaalit 0,079 (0,5 ppm) ja 0,889 (7,5 ppm). Kun piirretään kalibrintisuora pitoisuuksilla 0,5–7,5 ppm, saadaan kuvan 13 mukainen suora.



Kuva 13. Natriumin kalibrintisuora lineaariselle alueelle.

Kuvasta 13 nähdään, että pitoisuudet 0,5 ja 7,5 ppm osuvat vielä suoralle selityksasteen pisyessä hyvänä, joten ne voidaan hyväksyä. Kun piirretään residuaalikuvaaja pitoisuuksille 0,5–7,5 ppm, saadaan kuvan 14 mukainen kuvaaja.



Kuva 14. Natriumin residuaalikuvaaja pitoisuuksille 0,5–7,5 ppm.

Residuaalikuvaaja liikkuu nollan molemmin puolin, ja siinä on havaittavissa trendi, jossa pitoisuusalueen ääripäissä mitatut pitoisuudet antavat pienemmän signaalin kuin kalibroitaisuuralla. Residuaalien arvot ovat kuitenkin pieniä, joten voidaan todeta, ettei merkittävää trendiä ole ja suora on lineaarinen pitoisuusalueella 0,5–7,5 ppm.

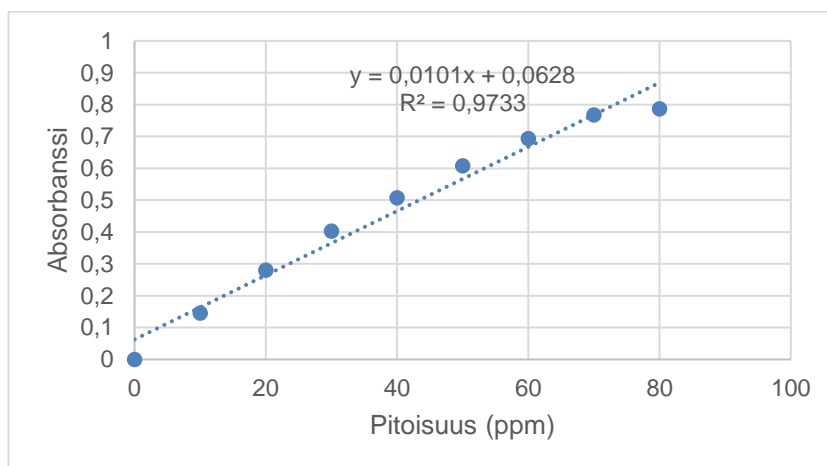
6.1.2 Rauta

Raudalle lineaarisen alueen ylärajaa lähdettiin etsimään laajentamalla mittausaluetta vähitellen ylöspäin 10 ppm:n välein, kunnes lineaarisen alueen ylärajaksi todettiin 50 ppm. Taulukossa 3 on esitetty kolmen rinnakkaismäärityksen absorbanssien keskiarvot eri pitoisuuksille.

Taulukko 3. Raudalle mitattujen absorbanssien keskiarvot pitoisuusalueella 0–80 ppm.

Pitoisuus (ppm)	Absorbanssi
0	0,000
10	0,146
20	0,280
30	0,403
40	0,507
50	0,608
60	0,693
70	0,768
80	0,787

Mitatuista absorbansseista pitoisuuksilla 0–80 ppm piirrettiin kuvan 15 mukainen kalibrointisuora. Yli 50 ppm pitoisuuksilla suora alkaa kaartua.



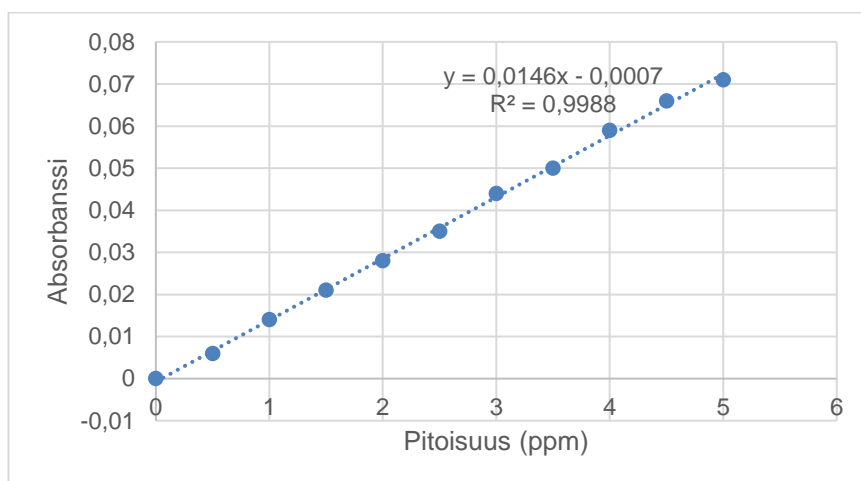
Kuva 15. Raudan kalibrointisuora pitoisuuksilla 0–80 ppm.

Koska analysoitavien näytteiden pitoisuudet ovat tyypillisesti melko pieniä, rajattiin validoinnissa käsiteltävä pitoisuusalue viiteen ppm:ään. Valmistettiin liuokset pitoisuuksilla 0–5 ppm, joille mitatut absorbanssit on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Raudalle mitattujen absorbanssien keskiarvot pitoisuusalueella 0–5 ppm.

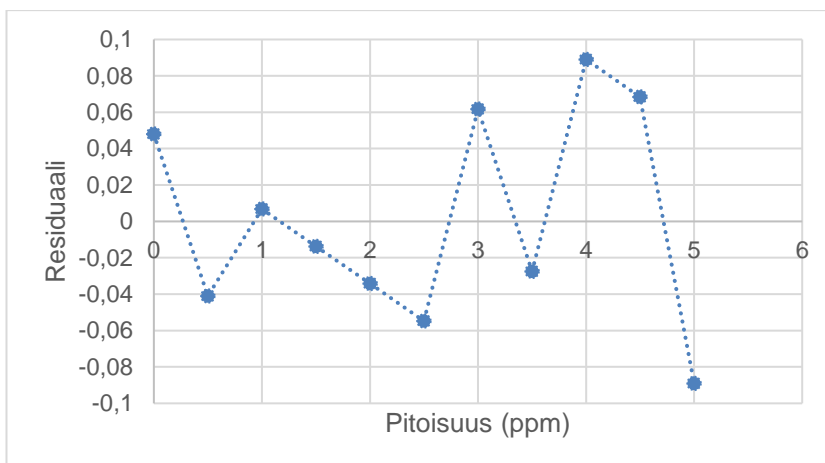
Pitoisuus (ppm)	Absorbanssi
0	0,000
0,5	0,006
1,0	0,014
1,5	0,021
2,0	0,028
2,5	0,035
3,0	0,044
3,5	0,050
4,0	0,059
4,5	0,066
5,0	0,071

Pitoisuuksille 0–5 ppm piirretyn kalibrintisuoran selitysasteeksi saadaan 0,999 ja mitauspisteet osuvat silmämääräisesti hyvin suoralle (kuva 16).



Kuva 16. Raudan kalibrintisuora pitoisuusalueella 0–5 ppm.

Pitoisuuksille 0–5 ppm piirrettiin kuvassa 17 esitetty residuaalikuvaaja lineaarisuuden arvioimiseksi.



Kuva 17. Raudan residuaalikuvaaja.

Residuaalikuvaajasta huomataan, etteivät residuaalit noudata trendiä, vaan ovat satunnaisesti nollan molemmin puolin. Voidaan siis todeta raudan mittausten menetelmän olevan lineaarinen pitoisuusalueella 0–5 ppm.

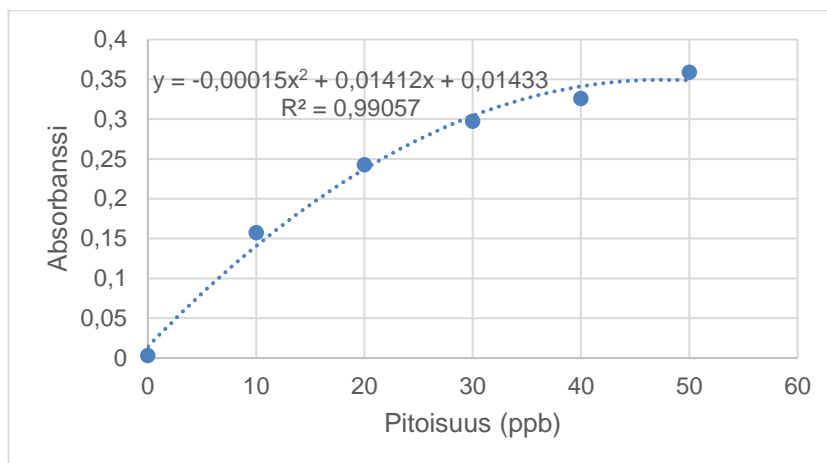
6.1.3 Lyijy

Naftasta lyijyä mitattaessa pitoisuus on käytännössä aina nolla, mutta kalibrointisuoran lineaarisuus pienillä pitoisuuksilla on varmistettava. Kalibrointiliuokset valmistettiin pitoisuuksilla 0–50 ppb, ja absorbansseiksi saatiin taulukossa 5 esitetyt arvot.

Taulukko 5. Lyijyn kalibrointisuoralle mitatut absorbanssit.

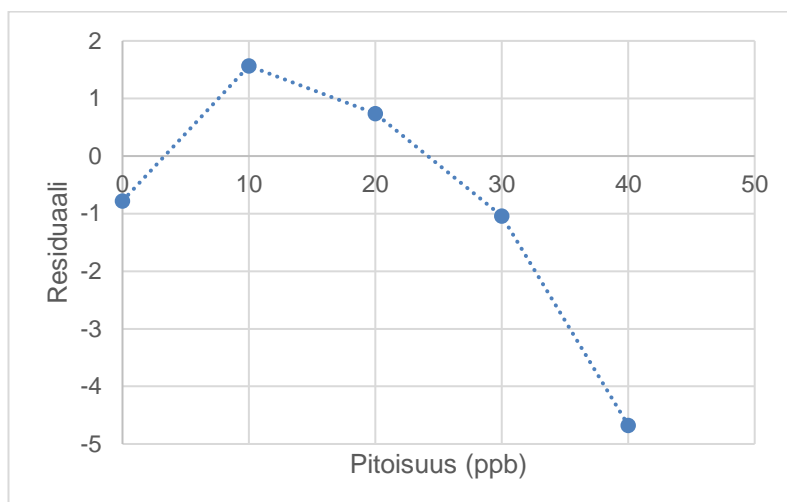
Pitoisuus (ppb)	Absorbanssi
0	0,00322
10	0,15756
20	0,24264
30	0,29744
40	0,32594
50	0,35892

Taulukon 5 arvojen pohjalta piirretty kvadraattinen kalibrointikuvaaja on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Lyijyn kalibrintokuvaaja pitoisuuksilla 0–50 ppb.

Pitoisuusalueelle 0–50 ppb piirretty residuaalokuvaaja on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Lyijyn residuaalokuvaaja pitoisuuksilla 0–50 ppb.

Residuaalokuvaaja noudattaa pitoisuusalueella 10–40 ppb laskevaa trendiä. Pitoisuudelle 50 ppb ei laskettu residuaalia johtuen kvadraattisesta yhtälöstä, jossa 50 ppb:n signaalilla neliöjuureen saadaan negatiivinen luku. Kuvaajassa on siis vain viisi pistettä, minkä vuoksi mahdolliset trendit nousevat herkemmin esiin. Tarkempaa residuaalitarastelua varten olisi hyvä olla enemmän mittapisteitä, mutta tarkasteltavan pitoisuusalueen rajoissa se ei ole tarkoituksenmukaista, koska alle 10 ppb:n välein tehdyissä laimennoksissa esiintyy suurta virhettä.

6.2 Määrittysraja

Määrittysraja LOQ laskettiin käyttäen kaavaa

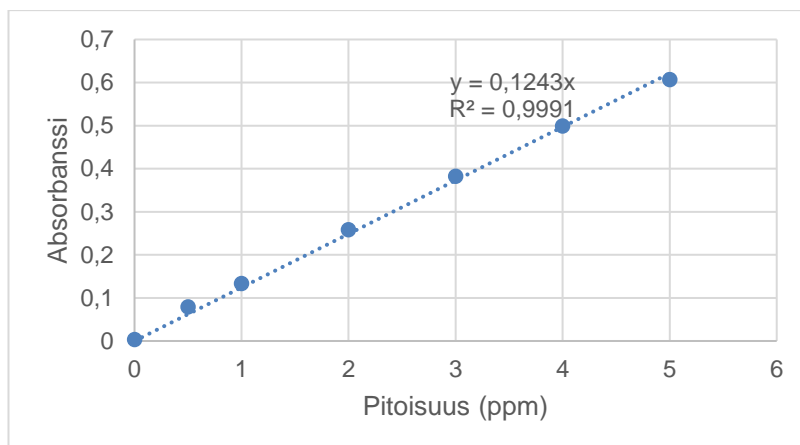
$$LOQ = \bar{x} + 10s, \quad (7)$$

jossa \bar{x} on nollanäytteelle tai pienelle pitoisuudelle mitattujen absorbanssien keskiarvo ja s keskihajonta. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. LOQ-määritysten tulokset.

	Na 0 ppm	Fe 0 ppm	Pb 0 ppb
Mitattu absorbanssi	0,00013	0,00080	0,01950
	0,00022	0,00082	0,00420
	0,00026	0,00052	0,00420
	0,00018	0,00074	0,00460
	0,00024	0,00080	0,00470
	0,00032	0,00059	0,00330
	0,00013	0,00058	0,00400
	0,00017	0,00062	0,00300
	0,00010	0,00061	0,00350
	0,00019	0,00043	0,00360
	Keskiarvo	0,00019	0,00065
Keskihajonta	0,00007	0,00013	0,00059
LOQ	0,00716 ppm	0,08884 ppm	9,14075 ppb

Natriumille ongelmalliseksi osoittautui nollanäytteille mitattujen absorbanssien pieni hajonta, joka aiheuttaa sen, että suoran parametrien hajonta on suurempaa ja tuloksista tulee negatiivisia. Jotta tämä voitiin välttää, pakotettiin kalibrintisuora nollan kautta ja rajattiin pitoisuusalueen yläraja viiteen ppm:ään. Näin saatiin kuvan 20 mukainen kalibrintisuora.



Kuva 20. Natriumin kalibrointisuora pitoisuuksille 0–5 ppm pakotettuna nollan kautta.

Laskemalla kaavan 7 mukaisesti absorbanssien keskiarvon ja keskihajonnan avulla määritysrajan ja muuttamalla sen suoran yhtälön kautta pitoisuudeksi saadaan natriumin määritysrajaksi noin 7 ppb. Vastaavasti raudan määritysrajaksi saadaan noin 90 ppb ja lyijyn määritysrajaksi 9 ppb.

6.3 Toistettavuus

Menetelmän toistettavuutta tarkasteltiin mittaamalla samasta standardiliuoksesta kymmenen kertaa. Kullekin aineelle toistettavuus mitattiin kahdella eri pitoisuudella. Taulukkoon 7 on koottu kaikkien toistettavuusmittausten tulokset.

Taulukko 7. Mitatut absorbanssit ja pitoisuudet kullekin alkuaineelle kahdella eri pitoisuudella.

	Natrium				Rauta				Lyijy			
	2 ppm		4 ppm		2 ppm		4 ppm		20 ppb		40 ppb	
	Abs	Pit	Abs	Pit	Abs	Pit	Abs	Pit	Abs	Pit	Abs	Pit
	0,290	2,07	0,545	4,17	0,028	1,95	0,059	4,06	0,204	22,39	0,322	41,23
	0,287	2,04	0,533	4,08	0,028	1,95	0,059	4,07	0,199	21,69	0,330	42,50
	0,292	2,08	0,531	4,05	0,028	1,95	0,058	4,04	0,200	21,83	0,318	40,51
	0,294	2,10	0,537	4,10	0,028	1,94	0,058	4,02	0,207	22,91	0,317	40,39
	0,292	2,08	0,535	4,09	0,028	1,97	0,058	4,03	0,205	22,58	0,321	41,10
	0,294	2,10	0,541	4,14	0,028	2,00	0,058	4,01	0,206	22,68	0,317	40,48
	0,297	2,13	0,538	4,12	0,028	1,96	0,059	4,07	0,203	22,29	0,331	42,58
	0,297	2,12	0,542	4,15	0,028	1,96	0,059	4,08	0,200	21,72	0,321	41,09
	0,297	2,13	0,538	4,11	0,028	1,95	0,059	4,08	0,204	22,44	0,323	41,34
	0,290	2,07	0,544	4,16	0,028	2,00	0,058	4,05	0,199	21,58	0,321	41,01
KA	0,293	2,09	0,538	4,12	0,028	1,96	0,058	4,05	0,203	22,21	0,322	41,22
s	0,004	0,029	0,005	0,039	0,000	0,021	0,000	0,026	0,003	0,471	0,005	0,770

Absorbanssiarvojen keskihajonnat laskettiin käyttäen kaavaa

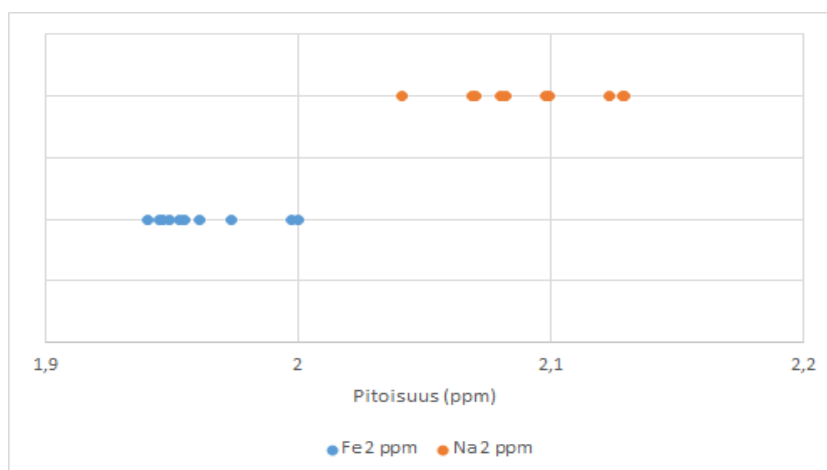
$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (8)$$

jossa x_i on yksittäinen tulos, \bar{x} kaikkien tulosten keskiarvo ja n tulosten lukumäärä.

Natriumnäytteen absorbanssiarvojen keskihajonnaksi saatiin pitoisuudelle 2 ppm 0,004 ja pitoisuudelle 4 ppm 0,005. Kymmenen rinnakkaismäärittelyn absorbanssien keskiarvoiksi saatiin 0,293 (2 ppm) ja 0,538 (4 ppm) ja suhteelliseksi keskihajonnoiksi RSD% kaavan 9 mukaisesti 1,4 % (2 ppm) ja 0,9 % (4 ppm).

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (9)$$

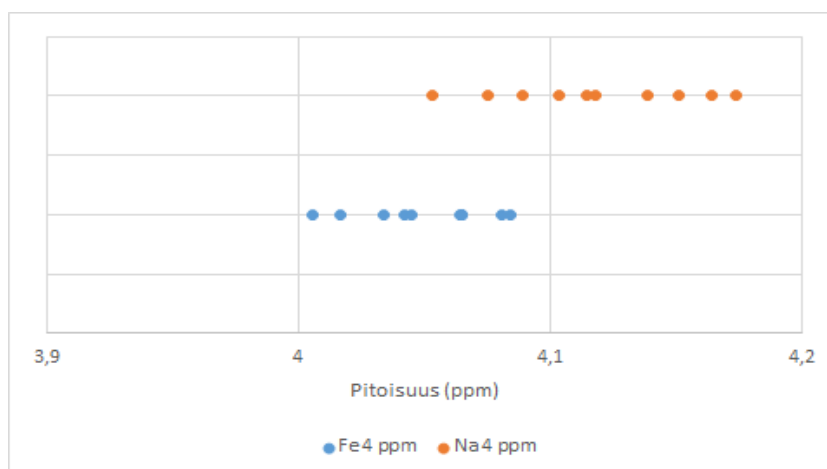
Absorbanssiarvojen keskihajonnaksi raudalle määritettiin 0,0003 pitoisuudella 2 ppm ja 0,0004 pitoisuudella 4 ppm. Rinnakkaismäärittelysten keskimääräisiksi absorbansseiksi saatiin 0,028 (2 ppm) ja 0,058 (4 ppm). Suhteelliseksi keskihajonnaksi laskettiin pitoisuudelle 2 ppm 1,1 % ja pitoisuudelle 4 ppm 0,7 %. Kuvassa 21 nähdään raudan ja natriumin 2 ppm -laimennoksille mitatut pitoisuudet dot plot -kaaviossa.



Kuva 21. Dot plot -kuvaaja raudan ja natriumin 2 ppm -laimennoksille.

Kuvasta 21 huomattiin, että raudalle mitatut pitoisuudet sijoittuvat pienemmälle alueelle, eli hajontaa on vähemmän. Siinä missä raudalle mitatut pitoisuudet olivat keskimäärin

hieman alle odotusarvon, olivat natriumille mitatut pitoisuudet odotusarvon yli. Kuvassa 22 nähdään vastaava dot plot -kuvaaja pitoisuudelle 4 ppm.



Kuva 22. Dot plot -kuvaaja raudan ja natriumin 4 ppm -laimennoksille.

Kuvassa 22 havaittiin sama trendi kuin kuvassa 21. Natriumille mitatuilla pitoisuuksilla on hajontaa enemmän kuin raudalle mitatuilla pitoisuuksilla. Lisäksi natriumille mitatut pitoisuudet olivat keskimäärin suurempia kuin raudalle mitatut pitoisuudet.

Lyijylle absorbanssien keskihajonnaksi määritettiin 0,003 pitoisuudella 20 ppb ja 0,005 pitoisuudella 40 ppb absorbanssien ollessa keskimäärin 0,203 (20 ppb) ja 0,322 (40 ppb). Suhteelliseksi keskihajonnoiksi saatiin 1,5 % molemmilla pitoisuuksilla.

6.4 Oikeellisuus

Oikeellisuutta arvioitiin mittaamalla standardiliuoksesta kymmenen kertaa kahdella eri pitoisuudella. Eri alkuaineille mitatut pitoisuudet löytyvät taulukosta 7.

Kymmenen rinnakkaismäärityksen pitoisuuden keskiarvoksi natriumille pitoisuudelle 2 ppm määritettiin 2,09 ppm, joka eroaa odotusarvosta 4,6 %. Vastaavasti pitoisuudelle 4 ppm keskiarvoksi määritettiin 4,12 ppm, joka eroaa odotusarvosta 3,0 %. Keskihajonnoiksi määritettiin 0,029 (2 ppm) ja 0,039 (4 ppm) sekä suhteelliseksi keskihajonnoiksi 1,4 % (2 ppm) ja 1,0 % (4 ppm).

Raudan 2 ppm standardin rinnakkaismääritysten keskiarvopitoisuudeksi määritettiin 1,96 ppm, joka eroaa odotusarvosta 1,9 %. Vastaavasti pitoisuudelle 4 ppm määritettiin pitoisuudeksi keskimäärin 4,05 ppm, jonka ero odotusarvosta on 1,3 %. Pitoisuudelle 2 ppm saatiin pitoisuuksien keskihajonnaksi 0,021 ja suhteelliseksi keskihajonnaksi 1,1 %. Pitoisuudelle 4 ppm vastaavat luvut ovat 0,026 sekä 0,7 %.

Lyijylle pitoisuudelle 20 ppb mitattiin kymmenellä toistolla pitoisuudeksi keskimäärin 22,21 ppb ja pitoisuudelle 40 ppb keskimäärin 41,22 ppb. Erot odotusarvoista ovat 11,1 % pitoisuudella 20 ppb ja 3,1 % pitoisuudella 40 ppb.

Natriumin ja raudan tapauksissa erot odotusarvoihin ovat melko pieniä, alle viisi prosenttia. Erityisesti raudan tuloksia voidaan pitää erittäin hyvinä oikeellisuuden suhteen valituilla pitoisuuksilla. Oikeellisuuden lisäksi raudalle mitatut tulokset ovat myös toistettavampia kuin natriumille, joskin myös natriumilla tulosten hajonta on suhteellisen pientä.

Lyijylle saatiin pitoisuudella 40 ppb melko hyvä uusittavuus, kun taas pitoisuudella 20 ppb uusittavuus heikkeni huomattavasti. Kun ottaa huomioon, että kyseessä on ppb-tason pitoisuudet, ovat tulokset kuitenkin verrattain hyviä. Lisäksi laadunvalvontatarkoituksessa oleellista on tietää, ylittykö vai alittuuko pitoisuudelle asetettu raja-arvo, joten tarkat tulokset eivät pienillä pitoisuuksilla ole merkityksellisiä.

6.5 Spesifisyys ja selektiivisyys

Menetelmän spesifisyyttä ja selektiivisyyttä arvioitiin standardinlisäysmenetelmällä. Saantoprosentit määritettiin kullekin alkuaineelle yhdestä näytteestä. Määritetty saantoprosentti kuvaa siis vain kyseisen näytteen matriisin aiheuttamaa häiriötä analyysissä, eikä ole sovellettavissa kaikkiin näytteisiin.

6.5.1 Natrium vesipesunäytteestä

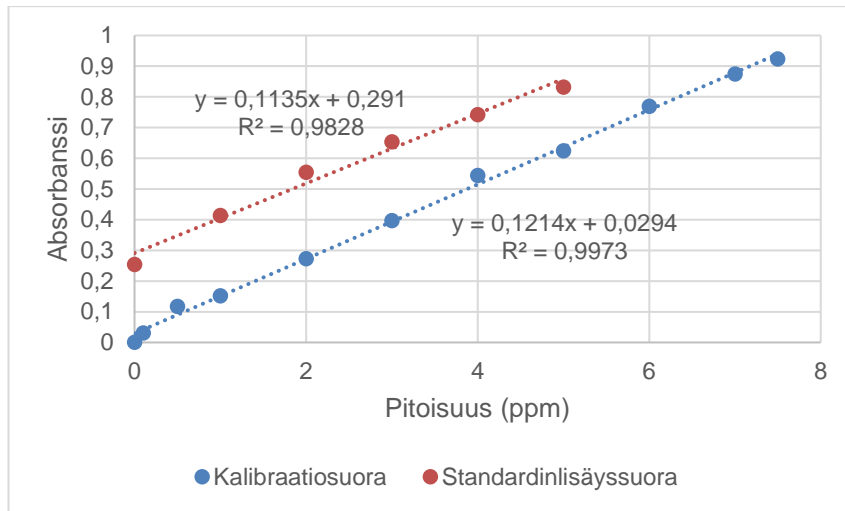
Natriumin saantoprosentti määritettiin vesipesunäytteestä tekemällä lisäykset 1 ppm:n välein 1/10 -laimennoksiin siten, että pysyttiin lineaarisen alueen sisällä. Kolmen rinnakkaismäärittelyn tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Natriumnäytteen saantokokeiden tulokset.

Lisäys (ppm)	Pitoisuus (ppm)	Saanto-%
0	1,85	
1	3,17	131,5
2	4,32	123,6
3	5,14	109,8
4	5,87	100,4
5	6,61	95,2

Huomattiin, että pitoisuuden kasvaessa saantoprosentti laskee. Parhaimmillaan eli lähimpänä sataa saantoprosentti on noin pitoisuudella 5,5–6,5 ppm. Saantoprosentit yli sadan kertovat matriisin vaikuttavan häiritsevästi tulosta nostavaan suuntaan, eli pienemmillä pitoisuuksilla näytematriisi häiritsee mittauksista enemmän kuin suuremmilla pitoisuuksilla. Natrium on kuitenkin herkästi kontaminoituvaa, sillä natriumia on monessa paikassa. Vaikka lasiesineet happopestiin, on mahdollista, että näytteet olivat päässeet kontaminoitumaan. Laadunvalvonnan näkökulmasta yli sadan prosentin saannot ovat kuitenkin suotavampia kuin alle sadan prosentin saannot, koska tällöin varmistuu, että todellinen pitoisuus ei ole ainakaan ilmoitettua pitoisuutta suurempi. Lineaarisen alueen puitteissa saantoprosentti ei kuitenkaan laske paljoa alle sadan, joten voidaan todeta saannon olevan hyvä koko lineaarisella alueella.

Kuvassa 23 nähdään natriumin kalibroitisuora ja standardinlisäyskuora. Standardinlisäyskuoralle x-akselille on piirretty vesipesunäytteeseen tehdyn lisäyksen pitoisuus.



Kuva 23. Natriumin kalibrintisuora ja standardinlisäyssi. Standardinlisäyssi suorassa x-akselilla näytteeseen tehdyn lisäyksen pitoisuus.

Suorien kulmakertoimien ero voidaan laskea käyttäen kaavaa

$$\Delta KK = \frac{KK_1 - KK_2}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

jossa KK_1 on ensimmäisen suoran kulmakerroin, KK_2 on toisen suoran kulmakerroin ja \bar{x} on kulmakertoimien keskiarvo. Kalibrintisuoran ja standardinlisäyssi suorassa kulmakertoimien eroksi saadaan siis 6,7 %, mitä voidaan pitää kohtalaisena erona.

6.5.2 Rauta glykolista

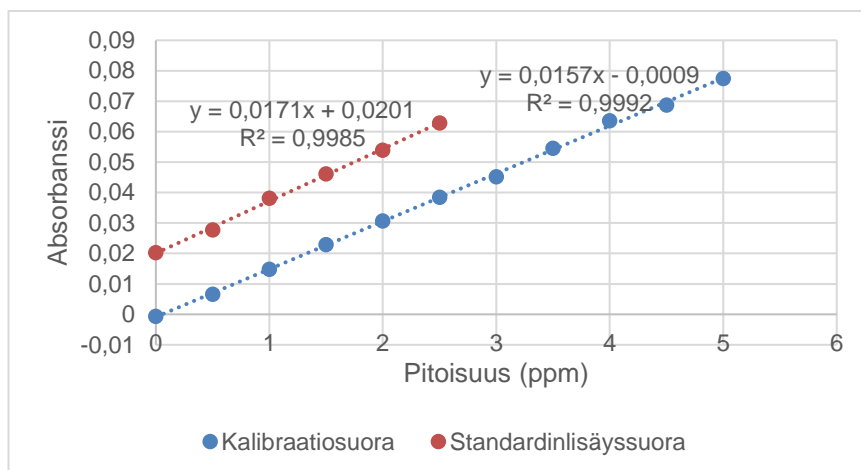
Glykoli-vesiseoksesta määritettiin saantoprosentti 1/80 -laimennoksesta. Näytteen laimennoksiin tehtiin lisäykset 0,5 ppm:n välein. Taulukossa 9 on esitetty mitatut pitoisuudet ja lasketut saantoprosentit näytteille.

Taulukko 9. Rautanäytteen saantokokeiden tulokset.

Lisäys (ppm)	Pitoisuus (ppm)	Saanto-%
0	1,34	
0,5	1,82	95,4
1	2,48	113,9
1,5	2,99	110,1
2	3,49	107,5
2,5	4,06	108,6

Keskimääräiseksi saantoprosentiksi viidellä eri lisäyksellä saadaan 107,1 %, joten menetelmällä saadaan hyvä saanto ja sen voidaan todeta olevan spesifinen ja selektiivinen.

Kuvassa 24 on esitetty raudan kalibroitisuusora ja glykoli-vesinäytteen standardinlisäys-suora. Standardinlisäys suoralle x-akselilla on esitetty standardinlisäysten pitoisuudet.



Kuva 24. Raudan kalibroitisuusora ja glykolinäytteen standardinlisäys-suora. Standardinlisäys suoralle x-akselilla on esitetty näytteeseen tehtyjen lisäyksien pitoisuudet.

Kaavan 10 mukaisesti kulmakertoimien eroksi saadaan 8,7 %, mikä on hieman korkeampi kuin olisi toivottavaa. On mahdollista, että näytematriisissa on jokin raudan mittausta häiritsevä komponentti, kuten toinen metalli. Raudan tapauksessa huomioitavaa oli myös näytteessä oleva sakka, jonka analysointia tulisi pohtia tarkemmissa tutkimuksissa. Mikäli sakka on ruostetta, on suuri osa raudasta sakassa. Tässä työssä analysoitava näyte pipetoitiin näytteen pinnalta sakan painuttua pohjaan, mutta näytteen suodattamisen vaikutusta tuloksiin voisi tutkia tarkemmin.

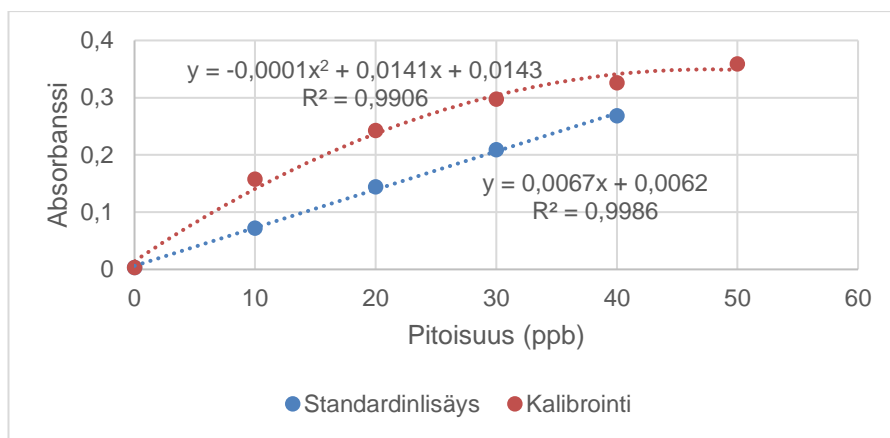
6.5.3 Lyijy naftasta

Naftanäytteessä ei tyypillisesti ole lyijyä, joten näytettä käytettiin saantokokeisiin laimentamattomana. Taulukossa 10 on esitetty saantokokeiden tulokset.

Taulukko 10. Lyijynäytteen saantokokeiden tulokset.

Lisäys (ppb)	Pitoisuus (ppb)	Saanto-%
0	-0,77	
10	4,31	50,7
20	10,33	30,1
30	16,82	21,6
40	24,22	18,5

Kuvassa 25 on esitetty lyijyn kalibrointikuvaaja sekä naftanäytteeseen tehtyjen standardinlisäysten kuvaaja. Standardinlisäyskuvaajalle x-akselilla nähdään näytteeseen tehdyn lisäyksen pitoisuus.



Kuva 25. Lyijyn kalibrointikuvaaja ja standardinlisäyskuvaaja. Standardinlisäyskuvaajalle x-akselilla on esitetty tehdyn lisäyksen pitoisuus.

Kalibrointiliuosten kuvaajassa on käytetty kvadraattista sovitusta, kun taas standardinlisäyssuoraan soveltuu parhaiten lineaarinen sovitus. Erilaisista sovituksista johtuen saantoprosentin laskeminen on haasteellista, joten menetelmän spesifisyyttä ja selektiivisyyttä tulisi tarkastella muita menetelmiä käyttäen.

Erilaisista sovituksista voidaan päätellä matriisin vaikuttavan signaalia laskevasti. Laadunvalvonnassa tämä on haasteellista, sillä todellinen pitoisuus voi olla standardia vasten ajettua pitoisuutta suurempi. Ongelmaa voidaan korjata esimerkiksi korjauskerrointa käyttämällä. Grafiittiunua käytettäessä on kiinnitettävä erityistä huomiota siihen, että pipetin kärki osuu grafiittiputkeen eikä jää liian ylös tai osu liian alas. Näytteen injektoinista laitteistoon saattaa siis myös syntyä virhettä tuloksiin.

Koska kalibrintiliuoksista saatiin suurempia pitoisuuksia kuin standardinlisäysliuoksista, voidaan olettaa, että naftassa on jotain analyysiä häiritsevää. Esikäsittely sekä standardinlisäysnäytteille että kalibrintiliuoksille oli sama, joten nafta on ainoa eroava aine liuoksissa. Analyysissä voisi harkita piikin korkeuden käyttämistä pinta-alan sijaan, mikäli sillä on vaikutusta tuloksiin. Myös matriisimuuntajalla tai -puskurilla voisi päästä parempiin tuloksiin.

Käytössä oleva menetelmä on peräisin kaivosteollisuuden käytöstä, joten sen soveltuvuutta petrokemiallisiin analyyseihin sellaisenaan tulisi arvioida. Jodin ja Aliquat-liuoksen lisäyksen tarpeellisuutta voisi jatkotutkimuksissa selvittää, sillä naftanäytteet ovat jo valmiiksi nestemäisessä muodossa ja hiilivetyatriisissa.

7 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli validoida vanhalla atomiabsorptiospektrofotometrillä käytössä ollut menetelmä uudelle laitteelle.

Natrium ja rauta määritettiin liekkiteknikalla, ja niiden tapauksessa voidaan validoinnin todeta onnistuneen hyvin ja menetelmän olevan toimiva. Tulokset olivat toistettavia ja oikeellisia. Lyijyn tapauksessa ongelmalliseksi osoittautui kalibrintisuoran epälineaarisuus pienillä pitoisuuksilla.

Natriumin lineaariseksi alueeksi määritettiin 0–7,5 ppm ja raudan 0–5 ppm. Lyijylle mitausalueeksi kvadraattisella sovituksella määritettiin 0–50 ppb. Naftalle, josta lyijypitoisuus mitataan, on asetettu tietty ilmoitusraja, joten menetelmällä voidaan todeta, ylittyykö vai alittuuko se. Mikäli halutaan tarkempia tuloksia suuremmille pitoisuuksille, tulee käyttää erillistä kalibrintokuvaajaa. Koska laboratorioissa tällaista tilannetta tulee äärimmäisen harvoin, olikin validoinnin kannalta oleellisempaa arvioida näytematriisin vaikutusta kalibrintinäytteisiin pienillä pitoisuuksilla.

Määrittäjärajaksi saatiin natriumille ja lyijylle 10 ppb ja raudalle 100 ppb. Koska laadunvalvontatarkoituksessa mitattavat pitoisuudet ovat pieniä, useimmiten nolla, tulisi kalibroin-

tiin harkita kvadraattisen sovituksen soveltamista. Ottaen huomioon laitteen käyttötarkoituksen laadunvalvontalaboratoriossa, voidaan todeta sen tarkkuuden olevan riittävän hyvä.

Natriumin ja raudan saantokokeista saatiin keskimäärin yli sadan prosentin saantoa, eli matriisi nostaa hieman tulosta. Laadunvalvontatarkoitus huomioon ottaen tämä on pienempi paha kuin tulosten vääristyminen pienemmiksi. Natriumilla pitoisuuden kasvaessa havaittiin saantoprosentin laskevan. Lähimmäksi sataa prosenttia päästiin pitoisuudella noin 6 ppm. Raudalla vastaavaa trendiä ei ollut havaittavissa, eikä pitoisuus vaikuttanut saantoon niin merkittävästi.

Lyijylle saatiin saantokokeissa huomattavasti alle 100 %:n tuloksia, joten lyijyanalyysi vaatisi lisätutkimuksia. Huomattavaa lyijyn saantokokeissa oli se, että kaupallisista standardeista tehty kalibroitikuvaaja noudatti kvadraattista sovitusta, mutta standardinlisäys-suora oli lineaarinen. Tästä voidaan päätellä näytematriisin vaikuttavan mittaustuloksiin signaalia laskevasti. Ongelmallista tästä tekee se, että todellinen pitoisuus voi olla siis mitattua suurempi.

Kaiken kaikkiaan validointi onnistui siis natriumin ja raudan osalta hyvin, mutta lyijyanalyysit vaatisivat lisätutkimuksia.

Lähteet

- 1 Vennonen, Pekka. 2006. Sköldvik - viikinkisatamasta öljysammoksi. 40 vuotta öljynjalostusta Porvoossa. Neste Oil Oyj.
- 2 History – Borealis <<https://www.borealisgroup.com/company/about-borealis/history>> Luettu 14.8.2020.
- 3 About Borealis <<https://www.borealisgroup.com/company/about-borealis/overview>> Luettu 7.10.2020.
- 4 Päättös Nro 106/2020. 2020. Etelä-Suomen Aluehallintavirasto.
- 5 Jaarinen, Soili, Niiranen, Jukka. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki, Edita Prima Oy.
- 6 Harris, Daniel C. 2010. Quantitative Chemical Analysis. 8. painos. New York, W. H. Freeman and Company.
- 7 Lindsjö, Olle, Riekkola, Marja. 1976. Instrumenttianalytiikka 1. Atomiabsorptio-spektrometria. Gummerus.
- 8 Atkins, Peter, de Paula, Julio. 2014. Atkins' Physical Chemistry. 10. painos. Oxford University Press.
- 9 iCE 3000 Series AA Spectrometers Operating Manual. 2018. Thermo Fisher Scientific.
- 10 Kytökivi, A., Haapalinna, H., Manninen, H., Hästbacka, K. 1992. Öljyistä muoveihin. Neste Oy.
- 11 Matar, Sami, Hatch, Lewis F. F. 2001. Chemistry of Petrochemical Processes. Elsevier Science & Technology.
- 12 Fenoli ja aromaattit -tuotannon glykolijärjestelmät ARO-0475. 2018. Yrityksen sisäinen dokumentti. Borealis Polymers Oy.
- 13 Hiltunen Erkki, Linko, Linnéa. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo, Metrologian neuvottelukunta.
- 14 SFS-ISO 5725. 1988. Testausmenetelmien täsmällisyys. Toistettavuuden ja uusittavuuden määrittäminen laboratorioden välisissä kokeissa. Suomen standardisoimisliitto SFS.

- 15 Menetelmien ja laitteiden validointi BOY-0102. 2019. Yrityksen sisäinen dokumentti. Borealis Polymers Oy.
- 16 SFS-opas 99. 2010. Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit. Suomen standardisoimisliitto SFS.
- 17 Bell, Stephanie. 1999. A Beginner's Guide to Uncertainty of Measurement. National Physical Laboratory.
- 18 Aliquat® 336 <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205613?lang=fi®ion=FI>> Luettu 6.8.2020
- 19 ASTM International. Standard Practice for Measuring Elements in Water by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. 2011

