



# Alveolijakeisen kvartsipölyn kvantitatiivinen määrittäminen FTIR- spektrometrillä

Samuli Parkkonen

OPINNÄYTETYÖ  
Lokakuu 2022

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ  
Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

PARKKONEN, SAMULI  
Alveolijakeisen kvartsipölyn kvantitatiivinen määrittäminen FTIR-spektrometrillä

Opinnäytetyö 42 sivua, joista liitteitä 7 sivua  
Lokakuu 2022

---

Alveolijakeinen kiteinen piidioksidi eli kvartsipöly on vuoden 2020 alusta luokiteltu syöpävaaralliseksi aineeksi valtioneuvoston asetuksella 1267/2019. Valtioneuvoston asetuksen sitova raja-arvo kahdeksan tunnin altistumisessa kvartsipölylle on  $0,1 \text{ mg/m}^3$ .

Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja oli Tampereen asbesti- ja kuitulaboratorio Oy. Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä kirjallinen selvitys alveolijakeisen kvartsipölyn ominaisuuksista, terveyshaitoista ja lainsäädännöstä sekä kehittää kvantitatiivinen määrittämenetelmä FTIR-spektrometrille. Opinnäytetyön tarkoituksena oli perehtyä tutkimustietoon alveolijakeisesta kvartsipölystä, valita ja kehittää määrittäykseen soveltuva analyysimenetelmä sekä tarkastella kehitetyn menetelmän soveltuvuutta validointiparametrien avulla.

Analyysilaitteeksi valittiin FTIR-spektrometri. Menetelmän kehityksessä selvitettiin kvartsipölyn kvantitatiiviseen määrittäykseen soveltuvat laiteparametrit ja näytteenkäsittelytekniikat. Määrittämenetelmä kehitettiin ISO 19087:2018 standardiin ja NIOSH 7602 menetelmäohjeeseen pohjautuen. Näytteet jauhettiin homogeeniseksi ja mittaukset tehtiin FTIR-spektrometrillä KBr-tabletilta. Menetelmän soveltuvuutta tarkasteltiin validointiparametrien pohjalta. Tarkasteltavat validointiparametrit olivat toteamis- ja määrittäysraja, lineaarisuus ja toistettavuus.

Työn lopputuloksena kehitettiin alustava menetelmä kvartsipölyn määrittäykseen KBr-tabletilta. Vertailunäytteiden puutteen takia menetelmää ei validoitu.

---

Asiasanat: kvartsipöly, FTIR, kvartsi, kristobaliitti

## ABSTRACT

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

PARKKONEN, SAMULI

Quantitative Determination of Respirable Crystalline Silica by FTIR Spectrometer

Bachelor's thesis 42 pages, appendices 7 pages  
October 2022

---

As of the beginning of 2020 respirable crystalline silica has been classified as a carcinogenic substance by government decree 1267/2019. The exposure value for the respirable silica which must not be exceeded is 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

The purpose of this thesis was to make a report on the properties, legislation, and health hazards of respirable crystalline silica (RCS). Furthermore, the objective was to develop a quantitative analysis method for the determination of RCS with an FTIR spectrometer.

The determination method was developed based on the ISO 19087:2018 standard and NIOSH 7602 work instructions. In the method the samples were ground homogeneously, and the measurements were made on a KBr-disk with an FTIR spectrometer. The applicability of the method was tested based on the validation parameters. The validation parameters examined were limit of detection and determination, linearity, and repeatability.

As a result of this thesis, a preliminary method for the determination of RCS from a KBr-disk was developed. Due to the lack of reference samples, the method could not be validated.

---

Key words: respirable crystalline silica, FTIR, quartz, cristobalite

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	TEORIA .....	7
	2.1 Kvartsin ominaisuudet.....	7
	2.2 Kvartsipölyn terveystaitat .....	7
	2.3 Lainsäädäntö .....	9
	2.4 Kvartsipölyn näytteenotto .....	10
	2.5 Infrapunaspektrometria .....	12
	2.6 Fourier-muunnos infrapunaspektrometria .....	13
	2.7 Kvantitatiivinen FTIR-analyysi.....	14
	2.8 Kaliumbromiditabletti.....	15
	2.9 Vaihtoehtoiset määrittämenetelmät .....	16
	2.10 Testausparametrit .....	16
	2.10.1 Lineaarisuus.....	16
	2.10.2 Toteamisraja .....	17
	2.10.3 Määrittäysraja .....	17
	2.10.4 Toistettavuus.....	18
3	MENETELMÄN KEHITYS.....	19
	3.1 Käytetty standardi .....	19
	3.2 Mittauslaitteisto ja reagenssit .....	19
	3.3 Näytteiden käsittely .....	21
	3.4 Standardisuorien määrittäys .....	24
	3.5 Näytteiden mittaus .....	25
4	TULOKSET JA TULOSTENKÄSITTELY .....	26
	4.1 Lineaarisuus.....	26
	4.2 Toteamisraja ja määrittäysraja .....	29
	4.3 Toistettavuus.....	31
5	POHDINTA .....	32
	LÄHTEET.....	34
	LIITTEET .....	36
	Liite 1. Kvartsin standardisuora.....	36
	Liite 2. Kristobaliitin standardisuora. ....	37
	Liite 3. Kvartsin standardinäytteiden infrapunaspektrit.....	38
	Liite 4. Kristobaliitin standardinäytteiden infrapunaspektrit. ....	39
	Liite 5. Nollanäytteen infrapunaspektrit. ....	40
	Liite 6. Kvartsin tarkistusnäytteiden infrapunaspektrit. ....	41
	Liite 7. Kristobaliitin tarkistusnäytteiden infrapunaspektrit. ....	42

**LYHENTEET JA TERMIT**

ASA-rekisteri	Syöpäsairauden vaaraa aiheuttaville aineille ja menetelmille ammatissaan altistuvien rekisteri
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (Fourier-transform infrared spectroscopy)
HSE	Yhdistyneen Kuningaskunnan Työsuojeluhallinto (Health and Safety Executive)
HTP-arvo	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus
ISO	Kansainvälinen standardisoimisjärjestö (International Organization for Standardization)
KBr	Kaliumbromidi
LOD	Toteamisraja (Limit of Detection)
LOQ	Määrittämisraja (Limit of Quantitation)
NIOSH	Yhdysvaltojen kansallinen työturvallisuus- ja työterveyslaitos (National Institute for Occupational Safety and Health)
SiO <sub>2</sub>	Piidioksidi

## 1 JOHDANTO

Alveolijakeinen kiteinen piidioksidi eli kvartsipöly on vuoden 2020 alusta luokiteltu syöpävaaralliseksi aineeksi valtioneuvoston asetuksella 1267/2019. Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksen mukaan alveolijakeista kvartsipölyä koskeva haitalliseksi tunnettu pitoisuus (HTP-arvo) kahdeksan tunnin altistumisessa on 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Valtioneuvoston asetuksen sitova raja-arvo, mitä ei missään tapauksessa saa ylittää on 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä Tampereen asbesti- ja kuitulaboratorio Oy:lle kirjallinen selvitys alveolijakeisen kvartsipölyn ominaisuuksista, lainsäädännöstä, terveyshaitoista sekä kehittää alustava analyysimenetelmä alveolijakeisen kvartsipölyn määrittämiseen FTIR-spektrometrillä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli perehtyä tutkimustietoon kvartsipölystä ja sen kvantitatiivisesta määrittämisestä, valita siihen soveltuva analyysilaitte ja määrittäminen sekä arvioida kehitetyn menetelmän soveltuvuutta validointiparametrien avulla. Työssä määritetyt validointiparametrit olivat toteamis- ja määrittämiss raja, lineaarisuus ja toistettavuus.

Opinnäytetyön aihe syntyi tarpeesta kehittää määrittäminen kvartsipölyn mittaamiseen työpaikoilta, joissa kvartsi-altistuksen riskit ovat suuret. Menetelmä pohjautuu ISO 19087:2018 standardin ja NIOSH 7620 työohjeen epäsuoriin menetelmiin. Epäsuorassa menetelmässä alveolijakeinen kiteinen piidioksidi määritetään FTIR-spektrometrillä kaliumbromiditabletilta. Tässä työssä ei mitattu työpaikoilta kerättyjä ilmanäytteitä, vaan mittaukset tehtiin referenssimateriaaleista valmistetuilla tarkistusnäytteillä.

Työn lopputuloksena saatiin kehitettyä alustava analyysimenetelmä alveolijakeisen kvartsipölyn määrittämiseen FTIR-spektrometrillä. Menetelmää ei validoitu vertailumateriaalien puutteen takia.

## 2 TEORIA

### 2.1 Kvartsin ominaisuudet

Kiteisen piidioksidin ( $\text{SiO}_2$ ) esiintymismuodot ovat kvartsi, kristobaliitti ja trimydiitti. Heksagonaalinen kvartsi on kiteisen piidioksidin yleisimmin esiintyvä kidemuoto. Muita harvinaisempia muotoja ovat kuutiollinen kristobaliitti ja heksagonaalinen trimydiitti. Kristobaliitti ja trimydiitti ovat piidioksidin korkean lämpötilan polymorfeja, joita esiintyy lähinnä tuhkassa ja vulkaanisessa materiaalissa. Piidioksidin eri muodot ovat palamattomia, värittömiä ja hajuttomia kiinteitä aineita, joita vapautuu muun muassa erilaisia rakennusmateriaaleja työstettäessä. (Tuomi & Kanerva 2020.)

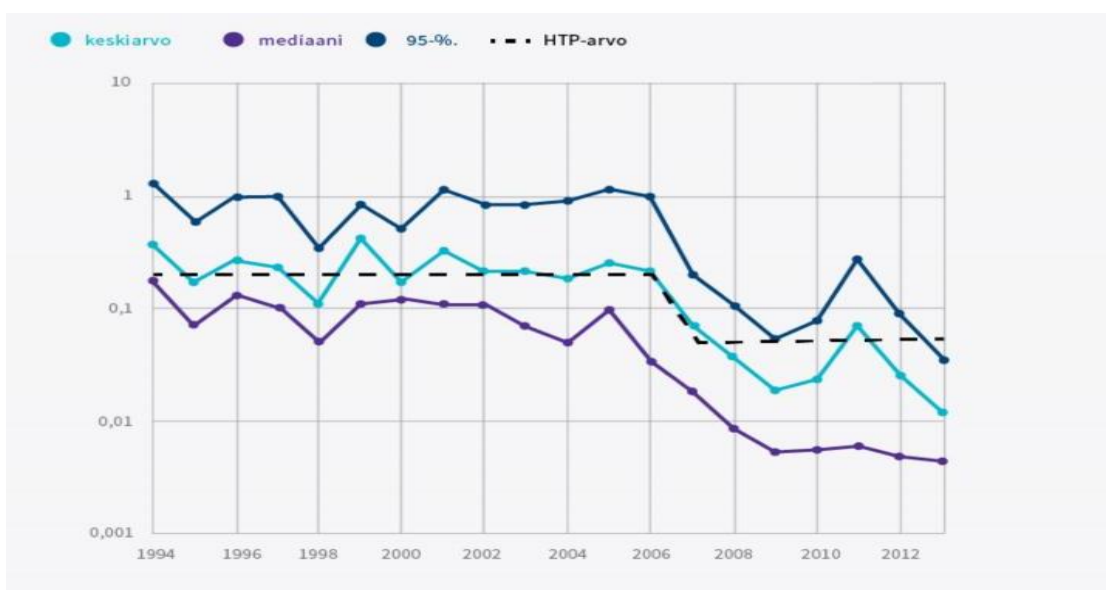
Kvartsia esiintyy runsaasti monissa kivilajeissa, kallioperässä, hiekassa ja maaineksessa. Kvartsipitoisia rakennusmateriaaleja ovat muun muassa betoni, laastit ja savi. Monet erilaiset piidioksidin kidemuodot ja runsas teollinen käyttö altistaa monet työntekijät alveolijakeiselle kvartsipölylle etenkin betoniteollisuudessa, lasi- ja posliiniteollisuudessa, kaivostoiminnassa ja rakennusteollisuudessa. Rakennusteollisuudessa alveolijakeista kvartsia muodostuu mm. muuraustöissä, julkisivujen saneerauksissa, kiven hakkauksessa ja leikkauksessa sekä kiviseinien porauksissa. Ammattikohtaisessa tarkastelussa rakennustyömailla työskentelevät henkilöt altistuvat yleisimmin kvartsipölylle. (Työterveyslaitos n.d.a.; Betoniteollisuuden kvartsipölyohje n.d.)

### 2.2 Kvartsipölyn terveyshaitat

Kvartsipölyn terveyshaitat liittyvät alveolijakeiseen kvartsipölyyn. Alveolijakeisen pölyn hiukkaskoko on halkaisijaltaan alle 4 mikrometriä. Alveolijakeiset kvartsihiukkaset kulkeutuvat keuhkojen alveolialueelle aiheuttaen muun muassa silikoozia, joka on keuhkofibroosiin johtava pölysairaus. Kansainvälinen syöpäjärjestö (IARC) on luokittanut alveolijakeisen kvartsipölyn syöpävaaralliseksi ihmisille. Noin 50000 henkilöä altistuu vuosittain työperäiselle kvartsipölylle. (Työterveyslaitos n.d.a.; Tuomi & Kanerva, 2020.)

Silikoosin lisäksi kvartsipölylle altistumisella on todettu olevan yhteyttä muun muassa seuraavien sairauksien kanssa: keuhkosityöpiä, keuhkoastma, munuaisten vajaatoiminta, tuberkuloosi ja keuhkoputkentulehdus. Terveyshaittoihin ja sairauksien kehittymiseen vaikuttavat altistumisen määrä ja sen kesto. Tupakoinnin on todettu lisäävän riskiä sairastua hengitettävästä kvartsipölystä johtuvaan sairauteen. Silikoosiin sairastuminen voi tapahtua jopa viidessä vuodessa, mikäli pitkään kestänyt kvartsipölylle altistuminen on huomattavasti yli HTP-arvon. Tavallisesti kuitenkin silikoosin kehittymiseen menee vähintään yli 10 vuotta. (Työterveyslaitos n.d.a.; Betoniteollisuuden kvartsipölyohje n.d.)

Tutkimuksissa on todettu, jos työntekijä altistuu 45-vuotisen työuransa aikana kvartsipölylle päivittäin pitoisuuden ollessa keskimäärin  $0,05 \text{ mg/m}^3$  on työntekijällä jopa kaksinkertainen riski sairastua keuhkosityöpiään ja 1,5-kertainen riski sairastua silikoosiin. (Työterveyslaitos. n.d.a.) Työpaikkojen kvartsipitoisuudet ovat pienentyneet sitä mukaan, kun HTP-arvoja on laskettu (kuvio 1).



KUVIO 1. Alveolijakeisen kvartsipölyn pitoisuudet työpaikkojen altistumismittauksissa vuosina 1994–2013 (Työterveyslaitos n.d.a.)



## 2.3 Kvartsipölyn lainsäädäntö

Vuonna 2020 voimaan tulleessa valtioneuvoston asetuksessa työhön liittyvän syöpävaaran torjunnasta (1267/2019) syöpävaarallisten ja perimää vaurioittavien tekijöiden määrä kasvoi kolmesta tekijästä 22 tekijään. Uudessa asetuksessa kvartsipölylle altistuminen määritettiin syöpävaaralliseksi. Syöpävaarallisille aineille on sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa (654/2020) määritetty HTP-arvot eli haitalliseksi tunnetut pitoisuudet, jotka työnantajan on otettava huomioon arvioidessaan työpaikan ilmanlaatua ja puhtautta. HTP-arvolla tarkoitetaan pienintä ilman kemikaalipitoisuutta, jonka arvioidaan aiheuttavan vaaraa tai haittaa työntekijän terveydelle.

Suomessa sosiaali- ja terveysministeriön säätämän asetuksen mukaan alveolija-keista kvartsipölyä koskeva HTP-arvo kahdeksan tunnin altistumisessa on 0,05 mg/m<sup>3</sup> ja valtioneuvoston asetuksen (1267/2019) sitova raja-arvo kahdeksan tunnin altistumisessa on 0,1 mg/ m<sup>3</sup>. Valtioneuvoston asetuksen mukaisen sitovan raja-arvon ylittyessä, on työpaikalla ryhdyttävä toimenpiteisiin pölyn hallitsemiseksi. Asetuksen raja-arvoa tullaan tarkastelemaan uudestaan lähivuosina, koska nykyisen raja-arvon alittaminen ei poista työntekijöiden terveyteen kohdistuvia vaaroja. (Sosiaali- ja terveysministeriö 2020.; Työterveyslaitos n.d.c.)

ASA-rekisteri on ammatissaan syöpävaarallisille aineille ja menetelmille altistuvien rekisteri. ASA-rekisteriin ilmoittaminen perustuu lakiin (452/2020), jonka mukaan työnantajan on huolehdittava, että työpaikalla käytettävistä syöpävaarallista ja perimää vaurioittavista aineista ja niille altistuneista työntekijöistä pidetään listaa, josta selviää seuraavat tiedot:

- työnantajaa koskevat tiedot
- työpaikalla syöpävaaraa ja perimää vaurioittavat tekijät ja aineet
- syöpävaaraa tai perimää vaurioittavat aineet ja tuotteet sekä niiden käyttömäärät
- syöpävaaraa aiheuttavan tekijän tai perimää vaurioittavan aineen käytötavat tai altistumisen syyt
- työntekijöiden altistumisen määrä syöpävaarallisille tai perimää vaurioittaville aineille

- syöpävaarallisille tai perimää vaurioittaville aineille altistuneiden työntekijöiden nimet, henkilötunnukset, ammatit ja altistumistiedon peruste.

Työnantajalla on velvollisuus tehdä selvitys, altistuuko työntekijä työssään kvartsipölylle ja ilmoittaa altistuneet työntekijät ASA-rekisteriin. Työnantaja on myös velvollinen selvittämään keinot, kuinka kvartsipölyasetuksen vaatimat raja-arvot saavutetaan työmailla, joissa on riski kvartsipölylle altistumiseen. Työnantajan on ilmoitettava joka vuosi ASA-rekisteriin ne työpaikan työntekijät, jotka arvioidaan altistuneeksi. Rekisteriin ilmoittaminen perustuu työpaikalla tehtyihin altistumisen arviointeihin. Alveolijakeisen kvartsin altistumisarviointi perustuu mm. työhygieenisiin mittauksiin ja selvityksiin, merkittävään kerta-altistumiseen tai 20-päivän sääntöön: työhygieenisten mittausten puuttuessa ja työntekijän altistuessa kvartsipölylle 20 päivän aikana vuodessa vähintään kaksi tuntia. (Työterveyslaitos n.d.c.; TTL 2021.)

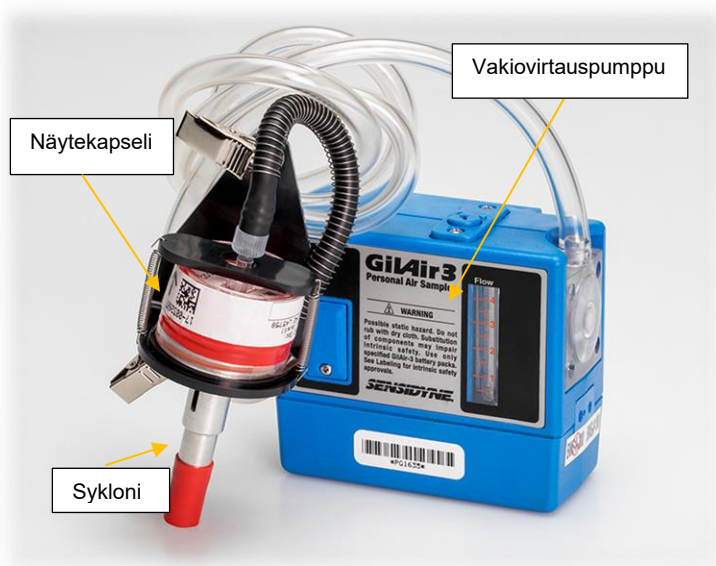
## 2.4 Kvartsipölyn näytteenotto

Kvartsipölynäytteitä kerätään esimerkiksi työmailta, joissa tehdään kuivaporausta, piikkausta, panostusta, hiontaa tai työstetään muuten betoni- tai keraamisia rakenteita. Tämänkaltaisissa kohteissa altistumisen riskit ovat suuret.

Kvartsipölyn raja-arvo ja HTP-arvo koskee keskimääräistä työpäivän mittaista altistumista, joten näytteenottoaika on yleisesti ottaen 8 tuntia. Työn toistuessa samankaltaisena esimerkiksi aamu- ja iltapäivän on mahdollista ottaa myös puolenpäivän näytteitä. Puolen päivän näytteissä on huomioitava, että keräystilavuus riittää analyysimenetelmän määritysrajaan. (Tuomi 2022.)

Näytteet kerätään pääsääntöisesti työntekijän hengitysvyöhykkeeltä, jolloin saadaan parhaiten arvoitua työntekijän altistuminen. Näyte voidaan myös kerätä kiinteästä pisteestä, mutta silloin ei saavuteta pätevää arviota työntekijän altistumisen tasosta. Kiinteästä pisteestä kerätyt näytteet usein aliarvoivat altistumisen määrää. (Houba, Zilaout & Kromhout 2021.)

Kvartsipölynäytteet kerätään vakiovirtauspumpulla ja suodattimella (25 mm tai 37 mm) varustettuun näytekapseliin, johon on asennettu alveolijakeen erotteleva sykloni (Kuva 1). Näytteen keräysmenetelmän on noudatettava SFS EN-481 standardissa määritettyä alveolijakeisen pölyn sopimuskäyrää, jossa menetelmän keräystehokkuus alveolijakeisilla hiukkasilla on 50 %. (Työterveyslaitos. n.d.b.; Tuomi, T. 2022.)



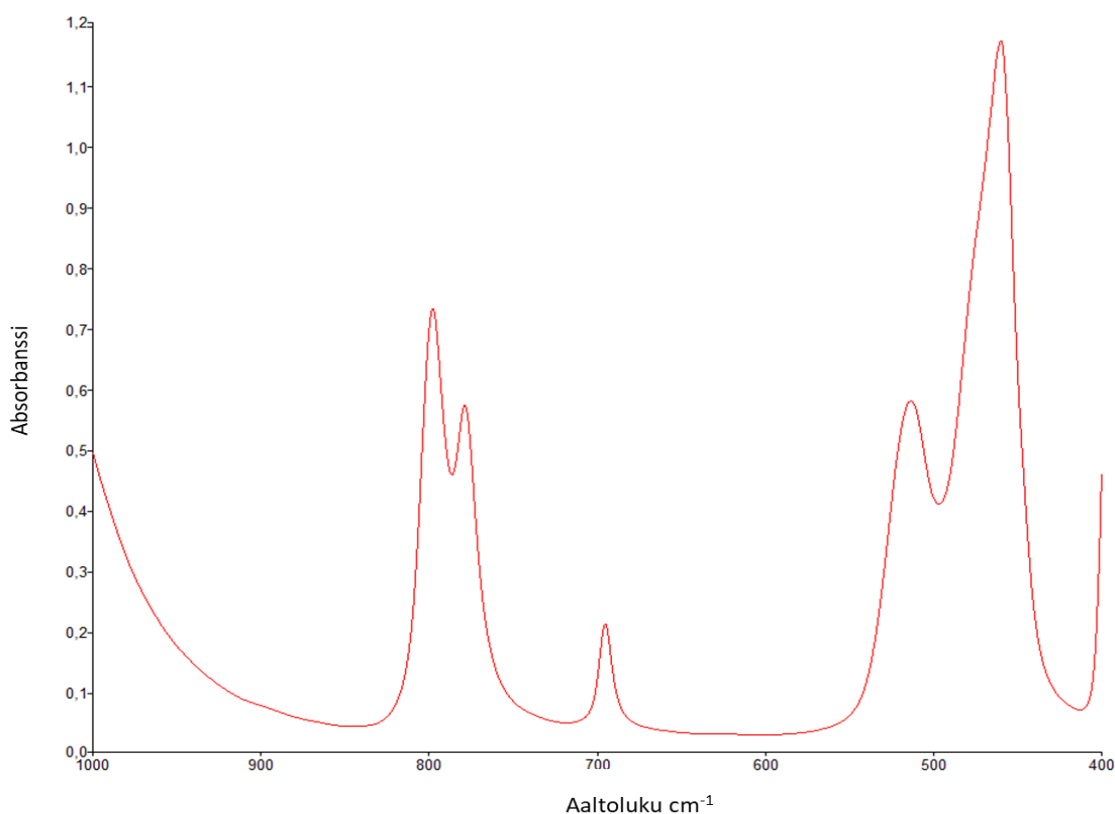
KUVA 1. Vakiovirtauspumppu, näytekapseli ja alveolijakeen erotteleva sykloni. (SGS Galson. 2022, muokattu)

Näytteenottoon liittyen on tärkeää dokumentoida asiaankuuluvat tiedot, mittaus- tulosten laskemista varten. Seuraavat tiedot ovat välttämättömiä kvartsipölyn pitoisuuden laskemiseksi:

- Näytteenoton aloitus- ja lopetusaika
- Näytteenoton kesto
- Keskimääräinen virtausnopeus
- Suodattimen paino ennen sekä jälkeen näytteenoton

## 2.5 Infrapunasppektrometria

Infrapunasppektrometriaa käytetään yleisesti aineiden tunnistamiseen ja niiden molekyyliarakenteen selvitykseen, mutta sitä voidaan hyödyntää myös kvantitatiiviseen analytiikkaan. Jokaisella näytteellä on oma IR-spektrinsä (Kuvio 2), joita vertaamalla referenssispektreihin voidaan tunnistaa näytteen sisältämät aineet. Molekyylien rakenne vaikuttaa IR-spektrin karakterisiin piirteisiin. IR-spektrin absorptiointensiteettiin vaikuttaa isomeria, olomuodot ja muut ulkoiset tekijät kuten lämpötila. Tästä syystä saman aineen IR-spektrit voivat olla hieman erilaisia, mikä saattaa vaikeuttaa aineen tunnistamista. (Jaarinen & Niiranen 2008, s. 90–92; Stuart 2004, 2.)



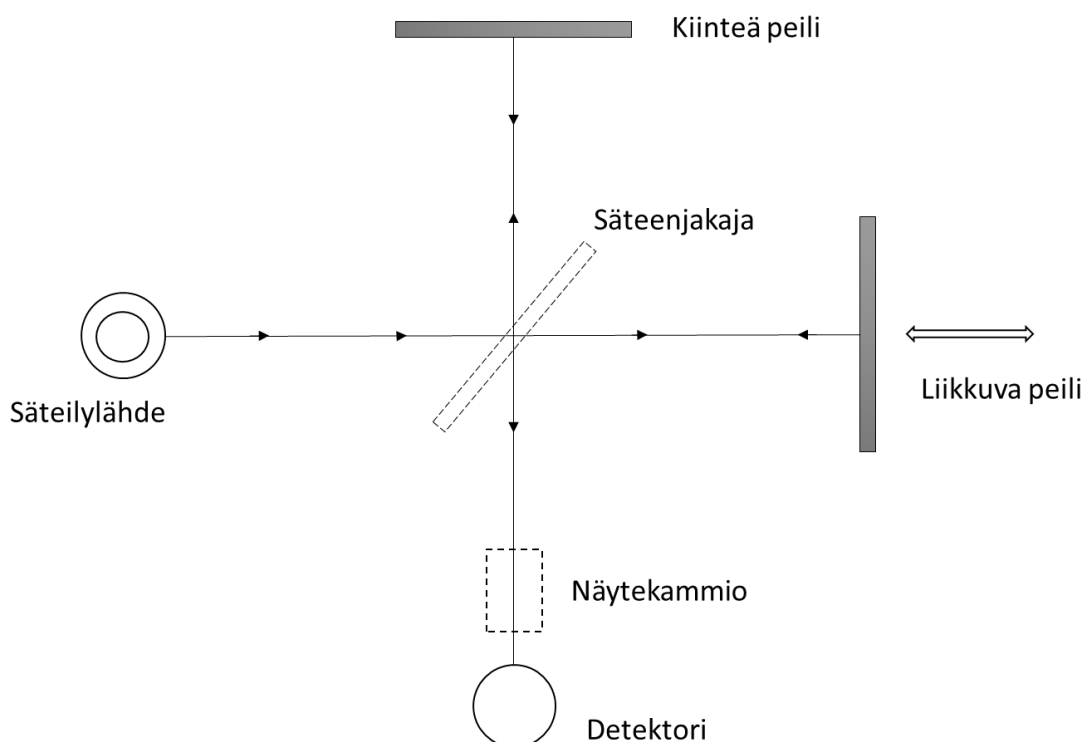
KUVIO 2. Kvartsinäytteen infrapunasppektri aaltolukualueella 1000–400 cm<sup>-1</sup>

IR-spektrometriassa käytetään aallonpituusalueetta 2–50 μm. Kuitenkin IR-analytiikassa absorptioiden paikat ilmoitetaan yleisesti aaltolukuina eli aallonpituuden käänteisarvona. Spektroskopiassa aaltoluvun yksikkö on cm<sup>-1</sup>. Infrapunan aaltolukualue on 5000–2 cm<sup>-1</sup>. Aaltoluvulla kuvataan, kuinka monta aaltoa, joilla on tietty aallonpituus, mahtuu yhden senttimetrin matkalle. (Jaarinen & Niiranen 2005, 90–92; Moore 2017, 2–3)

IR-spektri syntyy, kun näyte absorboi infrapunasäteilyä. Näytteen absorboidessa infrapunasäteilyä, saadaan molekyylit värähdys- ja pyörähdysliikkeeseen. Infrapunasäteilyn intensiteetin muutosta tarkkaillaan ja saadaan aikaiseksi IR-spektri, josta tulkitaan absorptiopiikkien paikka, muoto ja intensiteetti. Värähtelyn taajuus on kullekin sidostyypille ominainen ja jokaisella yhdisteellä on sille tunnusomainen IR-spektri. (Jaarinen & Niiranen 2005, 90–92.)

## 2.6 Fourier-muunnos infrapunaspektrometria

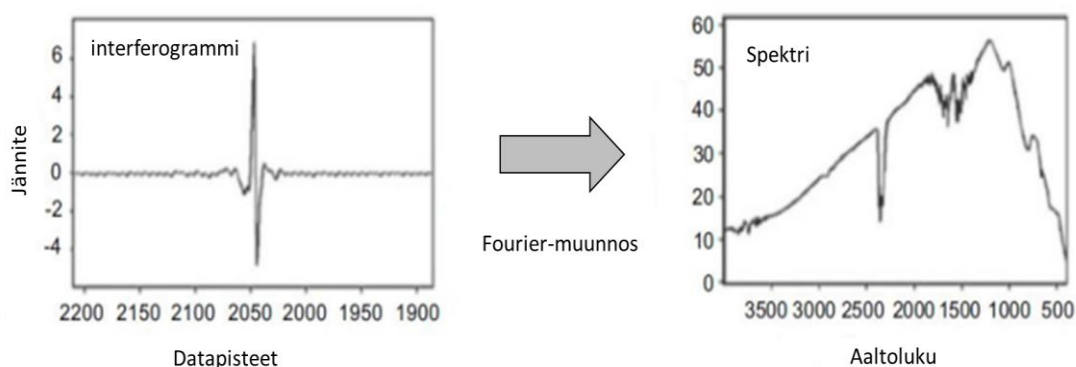
FTIR-spektrometrillä mitataan valon interferenssikuvio, joka muutetaan Fourier-muunnoksen avulla spektriksi. FTIR-spektrometrin pääosat ovat säteilylähde, Michelsonin interferometri, näytekammio ja tietokone tulosten käsittelyä varten. Interferenssikuvion mittaamiseen käytetään Michelsonin interferometriä. Michelsonin interferometri muodostuu kiinteästä ja liikkuvasta peilistä, optisen säteenjakajasta sekä detektorista. Kuviossa 3 on esitetty Michelsonin interferometri. (Jaarinen & Niiranen 2005, 95; Smith 2011, 19–21.)



KUVIO 3. Michelsonin interferometrin toimintaperiaate. (Jaarinen & Niiranen 2005, 95, muokattu)

Infrapunasäteily kulkeutuu interferometriin, jossa säteenjakaja puolittaa sen kahteen osaan ja säteet kulkeutuvat peileihin, joista ne peilautuvat takasin säteenjakajaan. Säteenjakajalla yhdistynyt säde ohjataan näytteeseen ja siitä detektorille, minkä tuloksena saadaan interferenssikuvio eli interferogrammi. (Jaarinen & Niiranen 2005, 94–96; Smith 2011, 19–21.)

FTIR-spektroskopiassa fourier-muunnosta käytetään interferogrammista saatavan signaalin muuttamisessa spektrin funktioksi. Kuviossa 4 esitetään interferogrammin signaali, joka on muutettu Fourier-muunnoksen avulla spektriksi. (Sharma 2018, 331.)



KUVIO 4. Interferogrammi ja spektri. (Khan 2018, 331, muokattu)

## 2.7 Kvantitatiivinen FTIR-analyysi

Kvantitatiivinen FTIR-analyysi perustuu siihen, että molekyylin värähtelyn IR-absorptio on suoraan verrannollinen molekyylien määrään näytteessä. Suurempi molekyyliipitoisuus antaa suuremman piikin IR-spektrin analyysin ominaisella aallonpituudella (Smith 2011, 6). Säteilyn intensiteetti pienenee sen kulkiessa näytteen läpi ja näytteen absorboidessa osan säteilyenergiaa. Näytteen läpäisevä säteily määrä vähenee ja silloin myös IR-spektrin transmittanssi eli näytteen läpäisy säteilyn intensiteetti pienenee. Kvantitatiivisessa FTIR-analyysissä spektrit esitetään absorbanssimuodossa. Säteilyn absorbanssi lasketaan ottamalla säteilyn transmittanssista negatiivinen logaritmi

$$A = -\log(T) \quad (1)$$

ja absorbanssi lasketaan kaavalla

$$A = \epsilon c b \quad (2)$$

missä  $A$  on absorbanssi,  $\epsilon$  absorptiivisuus,  $c$  konsentraatio ja  $b$  säteilyn kulkema matka näytteessä. Spektrin absorbanssiinkin korkeus tai sen pinta-ala on täten suoraan verrannollinen analyytin pitoisuuteen näytteessä. (Smith 2011, 149; Khan 2018, 320.)

Kvantitatiivista IR-menetelmää luodessa valmistetaan esim. 4–6 tunnetulla pitoisuudella mitattavaa kalibrointinäytettä ja mitataan niiden spektrit. Spektri mitataan tavallisesti yhdestä näytteestä 4–32 kertaa ja tietokone laskee mitatuille spektreille keskiarvospektrin. Kalibrointinäytteistä luodaan standardisuora absorbanssiinkin pinta-alan tai korkeuden funktiona pitoisuuteen. (Smith 2011, 150–151.)

## 2.8 Kaliumbromiditabletti

Kaliumbromidia käytetään IR-tekniikassa ikkunamateriaalina. Se läpäisee hyvin IR-säteilyä jopa  $360 \text{ cm}^{-1}$  asti. Kiinteät näytteet jauhetaan kaliumbromidin kanssa homogeeniseksi esimerkiksi vibraatiomylyssä tai agaattihuhmareessa. Kaliumbromidin ja näytteen seoksesta puristetaan laborioprässillä kirkas tabletti, josta mitataan spektri FTIR-laitteella. (Jaarinen & Niiranen 2008, 98–99; Smith 2011, 90–95.)

Laadukas kaliumbromiditabletti on särötön ja kirkas. Onnistuneen tabletin läpäisykyky on jopa yli 90 % ja se on lineaarinen  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  välillä. Tabletin läpäisykykyyn vaikuttaa myös esimerkiksi ilmankosteus, joka samentaa pellettiä. Jos pellettiä ei olla mittaamassa heti valmistamisen jälkeen, on se hyvä säilyttää eksikaattorissa. Häiriöiden ja tausta-absorptioiden vähentämiseksi mittausvaiheessa valmistetaan pelletti aina IR-laatusesta kaliumbromidista. (Jaarinen & Niiranen 2008, 98–99; Smith 2011, 90–95.)

## 2.9 Vaihtoehtoiset määrittämenetelmät

EU:n kvartsisopimuksen (EU NEPSI 2021) mukaan alveolijakeisen kvartsipölyn kvantitatiiviseen määrittämiseen on kaksi hyväksyttyä analyysilaitetta (XRD ja FTIR). FTIR-laitteelle on ISO 19087:2018 standardissa kolme erilaista menetelmää; suoraan suodattimelta, uudelleen siirrostettuna suodattimelle tai KBr-tabletilta määritettynä. XRD-laitteelle on olemassa NIOSH 7500 menetelmäohje, jossa määrittäys tehdään uudelleen siirrostettuna suodattimelle sekä HSE:n menetelmäohje, jossa määrittäys tehdään suoraan suodattimelta.

Luotettavin ja toistettavin menetelmä FTIR-laitteelle on epäsuoramenetelmä, jossa kvartsipitoisuus mitataan KBr-tabletilta. XRD-laitteelle vastaavasti luotettavin ja toistettavin menetelmä on epäsuora menetelmä, jossa kvartsipitoisuus mitataan uudelleen siirrostettuna suodattimelta. Suoraan suodattimelta tehtäviin analyyseihin sisältyy kohtuuttomat mittausepävarmuudet, johtuen kvartsipölyn epätasaisesta jakautumisesta. (Tuomi 2022.)

## 2.10 Testausparametrit

### 2.10.1 Lineaarisuus

Menetelmän lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa tietyllä pitoisuusalueella riittävän hyvä lineaarinen korrelaatio pitoisuuden ja menetelmän antaman vasteen välillä. Menetelmän lineaarisuus määritetään tekemällä regressioanalyysi vähintään viidestä tunnetun pitoisesta standardinäytteestä. (Hiltunen s.12.)

Lineaarisuutta voidaan arvioida numeerisesti korrelaatiokertoimen avulla, mikä kertoo tutkittavan pistejoukon osumisesta kalibrointikäyrälle. Graafisesti lineaarisuutta arvioidaan regressiosuoran residuaalipisteiden avulla. Residuaali on kalibrointipisteiden ja mittaustuloksiin sovitettujen kalibrointisuoran pisteiden erotus.



Menetelmä voidaan todeta lineaariseksi, jos residuaalit jakautuvat tasaisesti nollan molemmin puolin niin, että selvää trendiä eli säännönmukaisuutta ei ole havaittavissa. (Jaarinen & Niiranen 2008, 25–26.)

### 2.10.2 Toteamisraja

Toteamisrajalla (LOD) tarkoitetaan pienintä analysoitavan aineen määrää, joka pystytään luotettavasti määrittämään käytetyllä menetelmällä. Toteamisraja voidaan määrittää analysoimalla nollanäytettä toistuvasti. Nollanäytteen tuloksista lasketaan keskiarvo ja keskihajonta, joista saadaan laskettua toteamisraja. (Hiltunen, 13, Eurachem 2016, 34.). Toteamisraja lasketaan käyttämällä kaavaa

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

missä  $\bar{x}_0$  on rinnakkaismääritysten keskiarvo ja  $s_0$  on rinnakkaismääritysten keskihajonta.

### 2.10.3 Määritysraja

Määritysraja (LOQ) on tutkittavan aineen pienin määrä, joka pystytään analysoimaan käytettävällä menetelmällä luotettavasti ja riittävällä tarkkuudella. Määritysraja lasketaan nollanäytteen keskiarvon ja keskihajonnan avulla. Määritysrajan arvioidaan olevan nollanäytteiden rinnakkaismääritysten keskiarvo lisättynä kymmenkertaisella keskihajonnalla. (Jaarinen & Niiranen 2008, 13; Mittatekniikan keskus 2005, 29–30.)

Määritysraja lasketaan kaavalla

$$LOQ = \bar{x}_0 + 10 \cdot s_0 \quad (4)$$

missä  $\bar{x}_0$  on rinnakkaismääritysten keskiarvo ja  $s_0$  on rinnakkaismääritysten keskihajonta.

#### 2.10.4 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan analyysimenetelmän kykyä tuottaa samoissa olo-suhteissa, samalla näytteellä, samalla menetelmällä, samalla laitteella ja lyhyellä aikavälillä yhteneväisiä mittaustuloksia. (Hägg 2016, 32.)

Toistettavuuden määrittäminen voidaan suorittaa mittaamalla rinnakkaismääri-tyksiä eripitoisista näytteistä. Toistettavuuden analysointiin voidaan käyttää var-sinaisia näytteitä, sisäisiä valvontanäytteitä, saantokokeita tai varmennettuja ver-tailunäytteitä. Mittaukset tapahtuvat lyhyellä aikavälillä useaan kertaan. Määrite-tyistä näytteistä lasketaan keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta (RSD) (Hägg 2016, 32.). Suhteellinen keskihajonta (RSD) lasketaan kaavalla

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (5)$$

jossa  $s$  on keskihajonta,  $\bar{x}$  on tulosten keskiarvo. (Jaarinen & Niiranen 2008, s. 32.)

### 3 MENETELMÄN KEHITYS

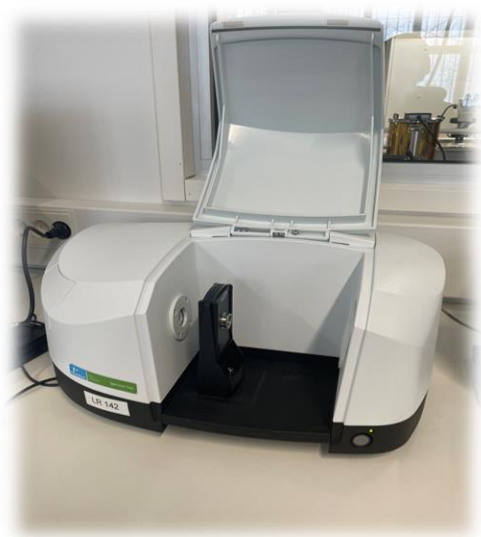
#### 3.1 Käytetty standardi

Määrittäminen menetelmä on infrapunaspektrometrinen menetelmä, joka perustuu ISO 19087:2018 standardin ja NIOSH 7602 työohjeen epäsuoriin menetelmiin. Epäsuorassa määrittäminen menetelmässä kerätään työpaikan ilmasta kvartsipölynäytteitä käyttäen SFS EN-481 standardin mukaisia näytteenottovälineitä ja menetelmiä. Suodattimille kerätyt kvartsipölynäytteet tuhkataan ja sen jäännös prässätään KBr-tablettiin. KBr-tabletti analysoidaan FTIR-spektrometrillä. Kvartsipölyn pitoisuus työpaikoilta kerätyistä ilmanäytteistä ilmoitetaan muodossa  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

FTIR-laite kalibroidaan valmistamalla KBr-tabletteja tunnetuilla määrillä referenssimateriaalia. Standardisuora luodaan standardinäytteiden absorbanssiinkin intensiteetin suhteesta  $\text{SiO}_2$  massa. Kvartsille ja kristobaliitille luodaan omat standardisuorat. (ISO 2018; NIOSH 2003)

#### 3.2 Mittauslaitteisto ja reagenssit

Työssä käytetty FTIR-spektrometri oli Perkin Elmer Spectrum Two. Mittauksissa käytetty laite esitetään kuvassa 2.



KUVA 2. Perkin Elmer Spectrum Two FTIR-spektrometri

Menetelmän kehityksessä käytettiin seuraavia laitteita:

- FTIR-spektrometri Perkin Elmer Spectrum Two
- Maassen MP250M laborioprässi
- Sartorius Entris 2241I-1S analyysivaaka
- agaattihuhmare ja survin

Infrapunaspektrin mittauksessa käytetyn menetelmän mittausparametrit:

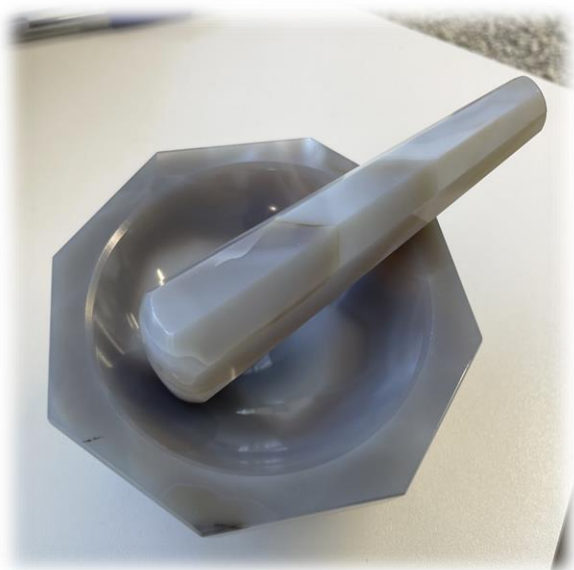
- resoluutio 4  $\text{cm}^{-1}$
- 10 skannausta per näyte
- mittausalue 1000–400  $\text{cm}^{-1}$
- absorbanssiinkin maksimikorkeus

Menetelmässä käytetyt kemikaalit:

- IR-laatuinen kaliumbromidi
- kvartsi (NIST SMR 1879b  $\alpha$ -quartz)
- kristobaliitti (NIST SRM 1879a cristobalite)
- isopropanoli

### 3.3 Näytteiden käsittely

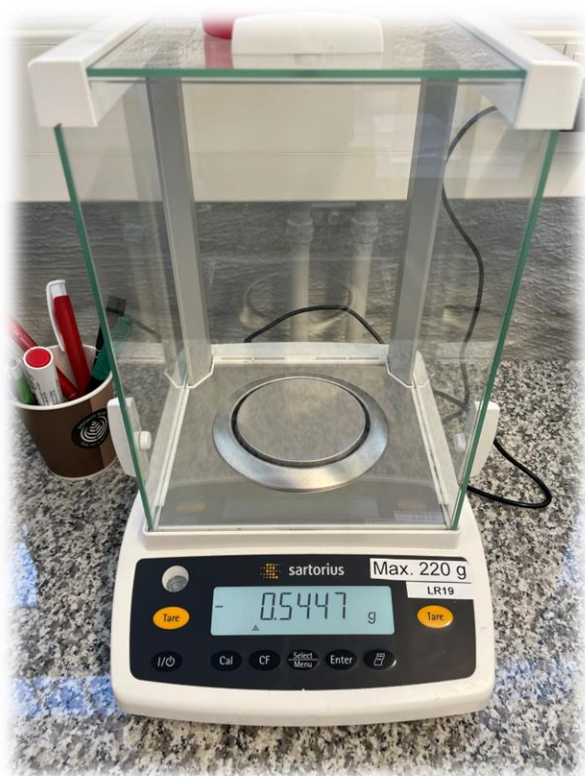
Standardinäytteet valmistettiin ISO 19087:2018 standardiin ja NIOSH 7602 työohjeeseen pohjautuen. Standardinäytteiden valmistutusta varten tehtiin kvartsille ja kristobaliitille 0,5 % varastoseokset sekoittamalla 25 milligrammaa kaupallista referenssimateriaalia 5 grammaan IR-laatuista kaliumbromidia. Seos jauhettiin homogeeniseksi agaattihuhmareessa survimen avulla (Kuva 3).



KUVA 3. Agaattihuhmare ja survin

Standardinäytteet valmistettiin jauhamalla 0,5 % varastoseoksesta ja IR-laatuista kaliumbromidista homogeeninen seos. Reagenssit punnittiin analyysivaa'alla (Kuva 4). Varastoseoksen määrä punnittiin 0,01 mg tarkkuudella ja kaliumbromidi punnittiin 0,1 mg tarkkuudella.

Huhmareessa homogenisoitu kaliumbromidi-varastoseos siirrostettiin mahdollisimman tarkasti siveltimen avulla laboratoriprässin puristuskammioon. KBr-tablettia puristettiin laboratoriprässillä (Kuva 5) noin yhden minuutin ajan 100 kN/cm<sup>2</sup> paineessa. Ennen prässäämistä ja prässäyksen aikana näytekammiosta poistettiin kaasut ja kosteus vakuumpumpulla. Näytteiden valmistamiseen käytetyt välineet puhdistettiin näytteiden välissä isopropanolilla.



KUVA 4. Sartorius Entris 2241I-1S analyysivaaka



KUVA 5. Maassen MP250M laboratorioprässi

Varastoseoksen ja kaliumbromidin määrät punnittiin tarkasti ennen seoksen prässäämistä ja valmis KBr-tabletti punnittiin prässäämisen jälkeen. Punnituksesta saatua ennen-jälkeen suhdetta käytettiin näytteen massan korjauskertoimenä mittauksia suorittaessa.

Massan korjauskertoimen avulla normalisoitiin näytteiden valmistuksessa ja KBr-tabletin prässäysvaiheessa tapahtuva analyytin massan muutos. Massan korjauskerroin laskettiin kaavalla

$$\text{korjauskerroin} = \frac{\text{valmis tabletti (mg)}}{0,5 \% \frac{W}{W} \text{ varastoseos (mg) + kaliumbromidi (mg)}} \quad (6)$$

Kvartsin ja kristobaliitin standardinäytteiden valmistamiseen käytettiin kaupallisia referenssimateriaaleja (NIST SRM 1879b  $\alpha$ -quartz) ja (NIST SRM 1879a cristobalite). Kvartsin ja kristobaliitin pitoisuudet standardinäytteissä esitetään taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Kvartsin ja kristobaliitin pitoisuudet standardinäytteissä.

Standardi	Kvartsi (mg)	Kristobaliitti (mg)
1	0,01	0,01
2	0,2	0,2
3	0,4	0,35
4	0,6	0,55
5	0,8	0,8

Koska saatavilla ei ollut työpaikoilta kerättyjä näytteitä tai vertailunäytteitä, päätettiin valmistaa kvartsille ja kristobaliitille kaksi tunnetun pitoisuuden omaavaa tarkistusnäytettä. Näytteet valmistettiin käyttämällä samoja referenssimateriaaleja ja näytteenkäsittelytekniikkaa kuin standardinäytteitä valmistettaessa. Kvartsin ja kristobaliitin pitoisuudet tarkistusnäytteissä esitetään taulukossa 2

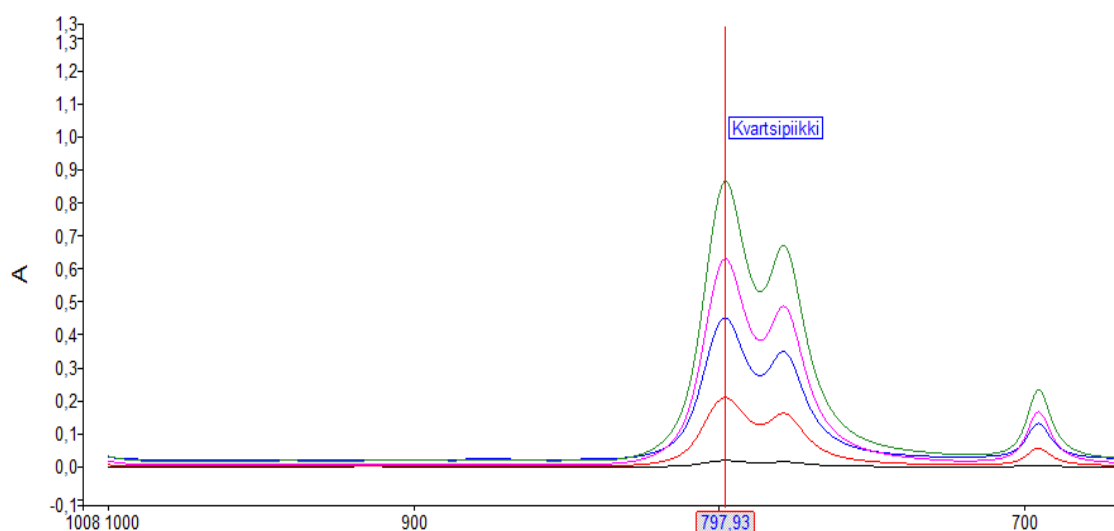
TAULUKKO 2. Kvartsin ja kristobaliitin pitoisuudet tarkistusnäytteissä.

Näyte	Kvartsi (mg)	Kristobaliitti (mg)
1	0,1	0,1
2	0,6	0,6

### 3.4 Standardisuurien määrittäminen

Standardisuorat määritettiin kvartsille ja kristobaliitille käyttämällä Spectrum IR ja Spectrum Quant –ohjelmistoja. Infrapunaspektrien mittausta tehtiin Spectrum IR-ohjelmalla ja standardisuurien määrittäminen Spectrum Quant-ohjelmalla. Standardisuurien laskentaperusteeksi valittiin absorbanssiin maksimikorkeus.

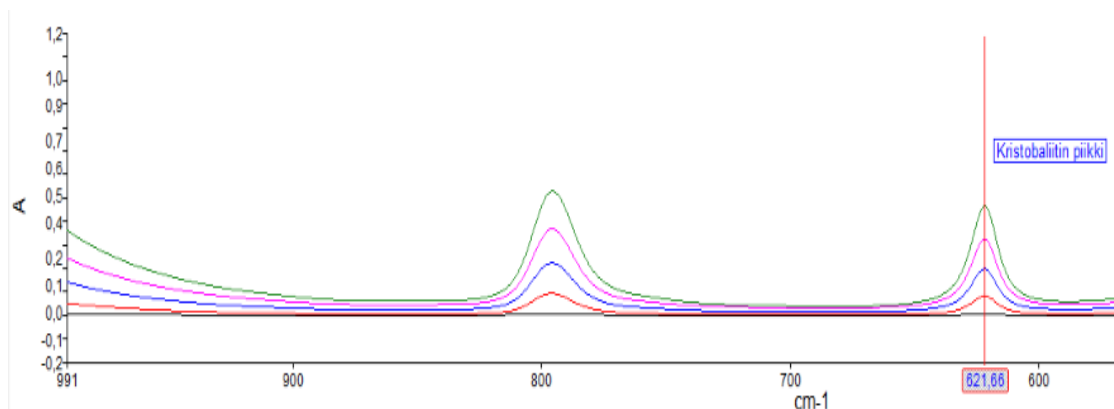
Kvartsin standardisuurien määrittämisessä standardinäytteiden infrapunaspektreihin piirrettiin pohjaviiva 840–730  $\text{cm}^{-1}$  välille ja absorbanssiin maksimikorkeus mitattiin kohdasta 798  $\text{cm}^{-1}$ . Kvartsin standardinäytteiden infrapunaspektrit ja absorbanssiin mittauskohta esitetään kuviossa 5.



KUVIO 5. Kvartsin standardinäytteiden infrapunaspektrit ja absorbanssiin mittauskohta

Kristobaliitin standardisuurien määrittämisessä pohjaviiva piirrettiin välille 660–570  $\text{cm}^{-1}$  ja mitattavan absorbanssiin maksimikorkeuden mittauskohdaksi valittiin 621,6  $\text{cm}^{-1}$ . Kristobaliitin standardinäytteiden infrapunaspektrit ja absorbanssiin mittauskohta on esitetty kuviossa 6.





KUVIO 6. Kristobaliitin standardinäytteiden infrapunaspektrit ja absorbanssiipiikin mittauskohhta

Spectrum Quant-ohjelmiston avulla piirrettiin kvartsin ja kristobaliitin standardisuorat absorbanssiipiikin huipun intensiteetin suhteesta  $\text{SiO}_2$  massaan. Kvartsin standardisuoran määrittämisen tulokset ovat liitteessä 1 ja kristobaliitin standardisuoran määrittämisen tulokset liitteessä 2.

### 3.5 Näytteiden mittaus

Standardinäytteet ja tarkistusnäytteet mitattiin Perkin Elmer Spectrum Two FTIR-spektrometrillä. Infrapunaspektrit kerättiin väliltä  $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  käyttäen resoluutiota  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ennen jokaisen näytteen mittaamista tehtiin taustankorjaus mittaamalla KBr-tabletti ilman kvartsia ja kristobaliittia. Näytteet säilytettiin eksikaattorissa mittausten välillä, jotta ne eivät pääse keräämään kosteutta. Jokaisesta näytteestä skannattiin 10 spektriä, joista IR Spectrum-ohjelman avulla laskettiin näytteiden keskiarvo spektri.

## 4 TULOKSET JA TULOSTENKÄSITTELY

### 4.1 Lineaarisuus

Lineaarisuuden tarkastelua varten kvartsille ja kristobaliitille valmistettiin viisi tunnetun pitoisuuden omaavaa standardinäytettä. Kvartsin standardinäytteiden pitoisuudet tableteissa ja niiden antamat absorbanssit on esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Kvartsin standardinäytteiden pitoisuudet ja absorbanssit.

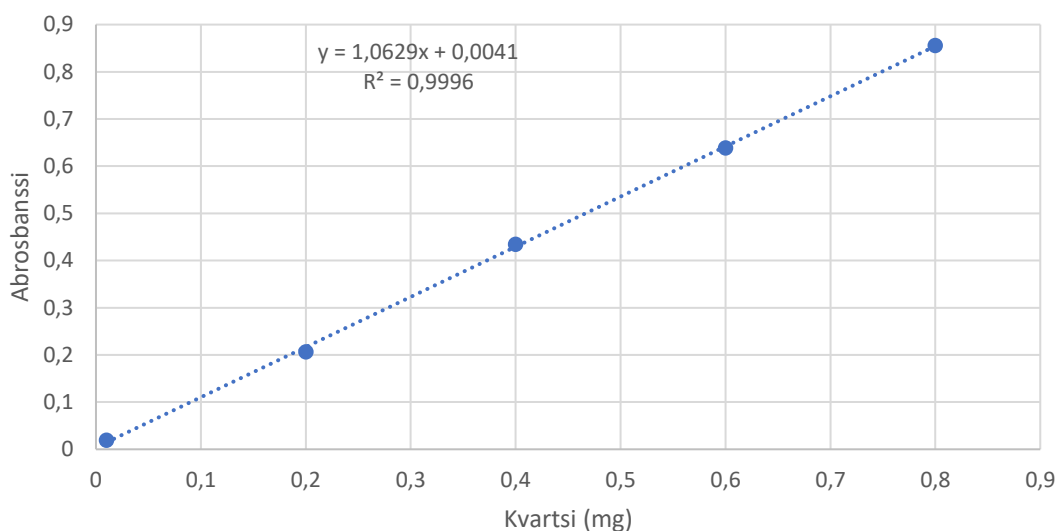
Standardi	Pitoisuus (mg)	Absorbanssi
1	0,01	0,020
2	0,20	0,207
3	0,40	0,435
4	0,60	0,639
5	0,80	0,856

Kristobaliitin standardinäytteiden pitoisuudet KBr-tableteissa ja niiden antamat absorbanssit on esitetty taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Kristobaliitin standardinäytteiden pitoisuudet ja absorbanssit.

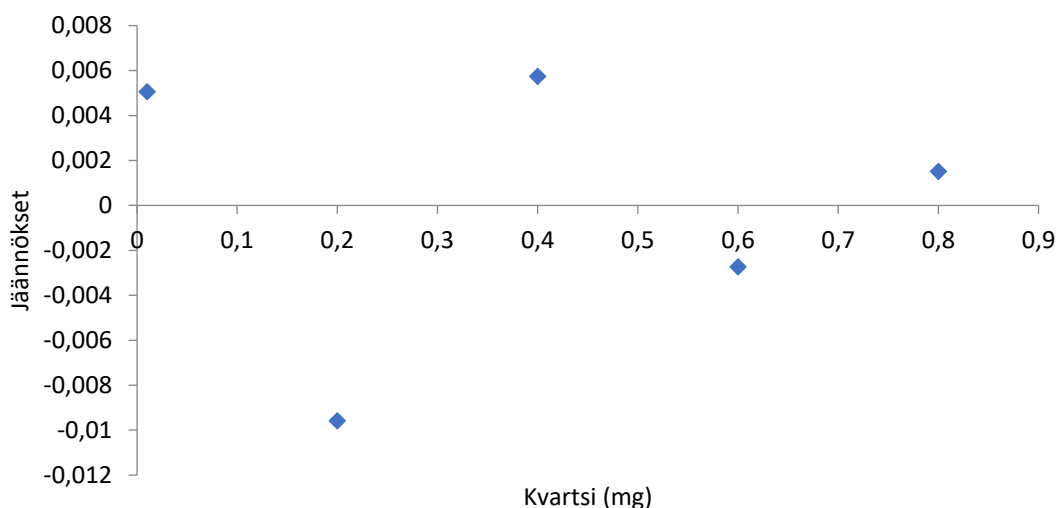
Standardi	Pitoisuus (mg)	Absorbanssi
1	0,01	0,005
2	0,20	0,081
3	0,35	0,185
4	0,55	0,296
5	0,80	0,470

Kvartsin standardisuora määritettiin absorbanssiinkin huipun suhteesta kvartsin massaansa KBr-tabletissa. Standardisuoran korrelaatiokerroimeksi saatiin 0,9996. Kuviossa 7 on esitetty kvartsin standardisuora, suoran korrelaatiokerroin ja suoran kaava. Standardisuoran infrapunaspektrit esitetään liitteessä 3.



KUVIO 7. Kvartsin standardisuora, korrelaatiokerroin ja suoran kaava.

Kvartsin standardinäytteistä laadittiin kuviossa 8 esitetty residuaalikuvaaja.

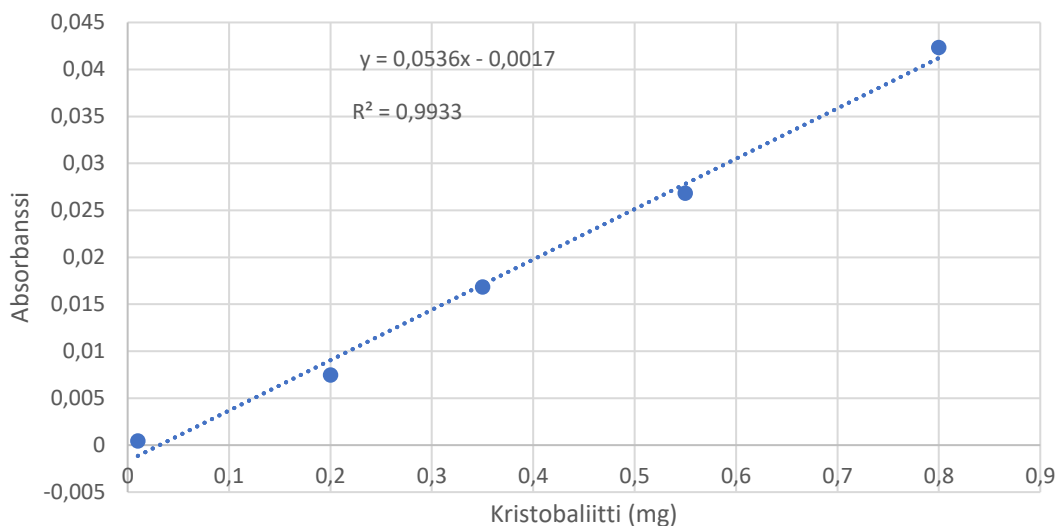


KUVIO 8. Kvartsin residuaalikuvaaja.

Kvartsin residuaalikuvaajasta nähdään, että residuaalit eivät noudata trendiä vaan ovat jakautuneet satunnaisesti nollan molemmin puolin. Todettiin, että kvartsin mittausmenetelmä on lineaarinen pitoisuusalueella 0,01–0,8 mg.

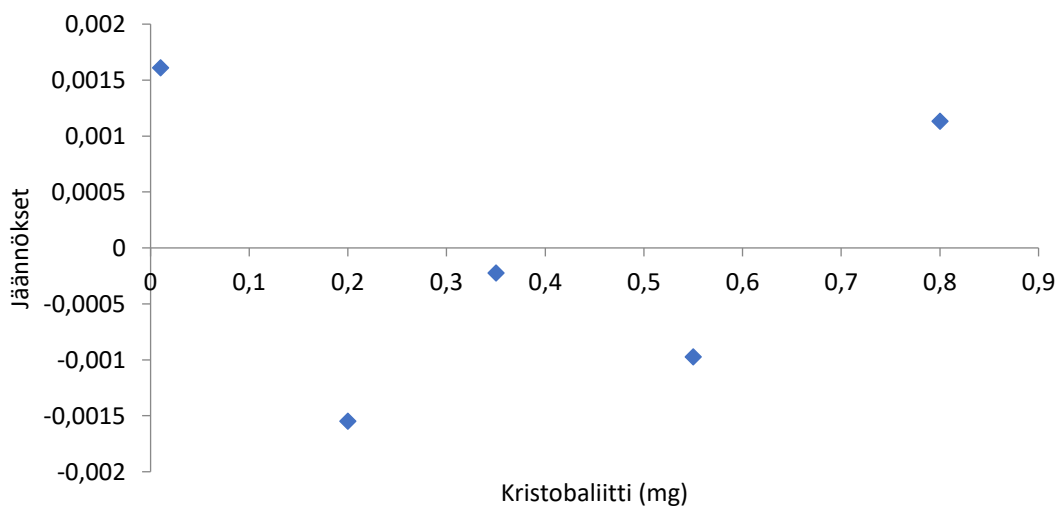
Kristobaliitin standardisuora määritettiin absorbanssiin huipun intensiteetin suhteesta kristobaliitin massa KBr-tabletissa. Standardisuoran korrelaatioker-

toimeksi saatiin 0,9933. Kuviossa 9 on esitetty kristobaliitin standardisuora, suoran korrelaatiokerroin ja suoran kaava. Standardisuoran infrapunaspektrit esitetään liitteessä 4.



KUVIO 9. Kristobaliitin standardisuora, suoran korrelaatiokerroin ja suoran kaava.

Kuviossa 10 esitetään kristobaliitin residuaalikuvaaja.



KUVIO 10. Kristobaliitin residuaalikuvaaja.

Kristobaliitin residuaalikuvaajasta huomataan, että residuaalit eivät noudata trendiä vaan jakautuvat satunnaisesti nollan molemmille puolille. Todettiin, että myös kristobaliitin mittaussuora on lineaarinen pitoisuusalueella 0,01–0,8 mg.

## 4.2 Toteamisraja ja määrittäysraja

Kvartsin sekä kristobaliitin toteamis- ja määrittäysrajojen määrittämiseen käytettiin nollanäytteitä. Näytteet tehtiin valmistamalla KBr-tabletti ilman kvartsiä tai kristobaliittia. Nollanäytteistä mitattiin kolmetoista rinnakkaismittausta kummallakin menetelmällä. Jokaisessa mittauksessa skannattiin kymmenen spektriä, joiden tuloksista laskettiin keskiarvospektri. Nollanäytteiden mittaustuloksille laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat Excel-ohjelmalla. Toteamis- ja määrittäysrajojen nollanäytteen mittaustulokset kvartsille ja kristobaliitille esitetään taulukossa 5 ja nollanäytteen infrapunaspektrit esitetään liitteessä 5.

TAULUKKO 5. Toteamis- ja määrittäysrajojen määrittämysten keskiarvot ja keskihajonnat kvartsille ja kristobaliitille.

Näyte	Kvartsi (mg)	Kristobaliitti (mg)
nolla 1	0,00180	0,00570
nolla 2	0,00184	0,00470
nolla 3	0,00213	0,00480
nolla 4	0,00209	0,00510
nolla 5	0,00180	0,00480
nolla 6	0,00193	0,00480
nolla 7	0,00268	0,00680
nolla 8	0,00272	0,00480
nolla 9	0,00204	0,00470
nolla 10	0,00152	0,00460
nolla 11	0,00193	0,00480
nolla 12	0,00170	0,00520
nolla 13	0,00185	0,00500
keskiarvo	0,00200	0,00506
keskihajonta	0,00035	0,00060

Nollanäytteen keskiarvon ja keskihajonnan tuloksista laskettiin kvartsille ja kristobaliitille toteamisraja käyttämällä kaavaa 3.

$$\begin{aligned}
 LOD_{\text{kvartsi}} &= 0,00200 \text{ mg} + 3 \cdot 0,00035 \text{ mg} \\
 &= 0,0031
 \end{aligned}$$

Kvartsin toteamisrajaksi saatiin 0,0031 mg ja kristobaliitin toteamisrajaksi laskettiin 0,0069 mg.

Kvartsille ja kristobaliitille laskettiin määrittäysraja LOQ käyttäen kaavaa 4 ja samoja arvoja kuin toteamisrajan määrittäyksessä.

$$\begin{aligned} LOQ_{\text{kvartsi}} &= 0,00200 \text{ mg} + 10 \cdot 0,00035 \text{ mg} \\ &= 0,0055 \text{ mg} \end{aligned}$$

Kvartsin määrittäysrajaksi saatiin 0,0055 mg ja kristobaliitin määrittäysrajaksi laskettiin 0,0110 mg.

### 4.3 Toistettavuus

Menetelmän toistettavuutta tarkasteltiin mittaamalla rinnakkaismääryksiä tarkistusnäytteistä lyhyellä aikavälillä. Molemmille aineille toistettavuutta mitattiin kahdella eri pitoisuudella. Liitteissä 6 ja 7 esitetään kvartsin ja kristobaliitin toistettavuusmittauksien infrapunaspektrit. Mittaustuloksille laskettiin keskiarvot ja keskihajonnat Excel-ohjelmalla. Tuloksista laskettiin suhteellinen keskihajonta (RSD %) käyttämällä kaavaa 5.

$$RSD \% = \frac{0,0002}{0,0967} \cdot 100 \% \\ = 0,2068 \% \approx 0,21 \%$$

Taulukossa 6 esitetään toistettavuusmittauksien tulokset.

TAULUKKO 6. Toistettavuusmittauksien tulokset

Näyte	Kvartsi 0,1 (mg)	kvartsi 0,6 (mg)	kristobaliitti 0,1 (mg)	kristobaliitti 0,6 (mg)
1	0,0970	0,6327	0,0900	0,6351
2	0,0964	0,6287	0,0916	0,6345
3	0,0969	0,6285	0,0907	0,6357
4	0,0967	0,6283	0,0904	0,6345
5	0,0968	0,6283	0,0906	0,6329
6	0,0968	0,6276	0,0913	0,6349
7	0,0968	0,6279	0,0908	0,6354
8	0,0967	0,6299	0,0907	0,6351
9	0,0969	0,6300	0,0904	0,6353
10	0,0968	0,6293	0,0906	0,6326
11	0,0971	0,6290	0,0911	0,6355
12	0,0965	0,6291	0,0887	0,6354
13	0,0966	0,6283	0,0905	0,6340
14	0,0963	0,6285	0,0901	0,6342
15	0,0964	0,6286	0,0914	0,6354
Keskiarvo	0,0967	0,6290	0,0906	0,6347
Keskihajonta	0,0002	0,0012	0,0007	0,0009
RSD %	0,2068	0,1907	0,7726	0,1418

## 5 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli tehdä kirjallinen selvitys kvartsipölyn ominaisuuksista, lainsäädännöstä, terveyshaitoista sekä kehittää analyysimenetelmä, joka soveltuu alveolijakeisen kvartsipölyn kvantitatiiviseen määrittämiseen. Työn tarkoituksena oli perehtyä erilaisiin kvantitatiivisiin määrittämenetelmiin ja valita sopiva menetelmä ja analyysilaitte alveolijakeisen kvartsipölyn määrittämiseen sekä arvioida kehitetyn menetelmän soveltuvuutta validointiparametrien pohjalta.

Työssä päädyttiin valitsemaan FTIR-spektrometri sen kohtuullisten kustannusten ja helppokäyttöisyyden vuoksi. Määrittämenetelmäksi valittiin epäsuora menetelmä, jossa kvartsipöly kerätään suodattimelle, suodatun tuhataan ja määrittä tehdään KBr-tabletilta. Epäsuoraan menetelmään päädyttiin koska, sillä saavutetaan alhaisin määrittäraja, laajin mittausalue sekä paras toistettavuus ja tarkkuus.

Menetelmän näytteenkäsittelyssä huomattiin, että siihen liittyy tekijästä riippuvia virhelähteitä. Punnituksissa ja aineiden homogenisoinnissa todettiin, että näytteenkäsittelyn eroavaisuudet käsittelijöiden välillä vaikuttavat huomattavasti mittaustuloksiin. Eroavaisuuksia voidaan jatkossa pyrkiä vähentämään tekemällä selkeä työohje, jossa kerrotaan tarkasti, miten näytteitä käsitellään ja punnitaan. Punnittavat massat ovat erittäin pieniä, joten 0,5 % varastoseosta valmistettaessa on hyvä tehdä useampi välilaimennos. Reagenssien tasaiseen homogenisointiin, voidaan harkita esimerkiksi jauhatusmylly hankkimista.

KBr-tabletteja käsitellessä huomattiin, että tabletit keräävät kosteutta ja samentuvat erittäin nopeasti, jos kaliumbromidia ja referenssimateriaaleja säilytetään huoneenlämmössä. Todettiin, että kaliumbromidia ja referenssimateriaaleja tulisi säilyttää 110 °C lämpökaapissa vähintään tunnin ennen näytteiden valmistusta. Valmiit KBr-tabletit tulisi säilyttää eksikaattorissa ja mittaukset suoritettava mahdollisimman pian tabletin prässäyksen jälkeen.

Menetelmää kehitettäessä, käytössä ei ollut välineistöä näytteenottoa varten, joten mittauksia ja näytteenkäsittelyä ei voitu testata työpaikoilta kerätystä ilma-



näytteistä. Tästä syystä näytteet jouduttiin valmistamaan puhtaista referenssimateriaaleista. Keinotekoiset referenssimateriaaleista valmistetut näytteet eivät ole ideaaleja menetelmän testaamiseen, sillä ne eivät vastaa työpaikoilta kerättävien näytteiden näytematriiseja. Jatkossa kun käytettävissä on oikeanlaiset näytteenottovälineet ja mahdollisuus kerätä työpaikkanäytteitä, pystytään perehtymään paremmin erilaisiin näytteenkäsittelytekniikoihin ja häiriötekijöihin. Huomioitavaa on myös, että referenssimateriaaleista valmistetut näytteet tehtiin ilman tuhkaamista, joten myöskään tuhkaamisen vaikutusta näytteeseen ei tiedetä tässä vaiheessa.

Jatkossa menetelmää tullaan vielä tarkastelemaan häiriötekijöiden varalta. Häiriötekijät näytteessä vaikuttavat FTIR-laitteen antamaan spektriin ja mittaustulosten vääristymiseen. Yleisesti ottaen työpaikoilta kerätyt näytteet sisältävät paljon muitakin komponentteja kvartsipölyn lisäksi, kuten kaoliinia, orgaanisia aineita, erilaisia mineraaleja ja rautayhdisteitä. Häiriötekijöiden poistamiseksi ISO 19087:2018 standardin liitteestä (Annex A) löytyy erilaisia näytteenkäsittelyohjeita. Esimerkiksi keräyssuodattimen tuhkaamisella pystytään poistamaan kaoliinin ja orgaanisten komponenttien aiheuttamat häiriöt ja happokäsittelyllä saadaan poistettua rautayhdisteistä ja muista mineraaleista johtuvat häiriöt.

Ongelmana opinnäytetyön kannalta oli tunnetun pitoisuuden omaavien vertailunäytteiden sekä työpaikkanäytteiden puuttuminen. Menetelmän jatkokehityksen ja pätevyyden osoittamisen kannalta on tärkeää, että päästäisiin mittaamaan työpaikkanäytteitä ja vertailunäytteitä.

Työn tavoite saavutettiin siinä määrin, kun se oli tässä vaiheessa mahdollista. Menetelmälle saatiin määritettyä toteamis- ja määrittäysraja. Menetelmän lineaarisuudesta saatiin kvartsin osalta hyviä tuloksia, mutta kristobaliitin osalta standardisuoran korrelaatiokerroin ei ihan vastannut tavoitteita. Toistettavuuden osalta menetelmä toimi moitteettomasti. Saatujen tulosten perusteella pystytään toteamaan, että FTIR-laitteella ja kehitetyllä menetelmällä pystytään määrittämään alveolijakeista kvartsipölyä ainakin, jos näytematriisit eivät sisällä häiriötekijöitä. Työn lopputuloksena saatiin kehitettyä alustava menetelmä, jonka kehittämistä on helppo lähteä jatkamaan, kun käytettävissä on näytteenottovälineet ja vertailunäytteitä.

## LÄHTEET

Barwick, V. 2016. Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation. 3 rd. edition.

Betoniteollisuuden kvartsipölyohje. (n.d).  
<https://betoni.com/wp-content/uploads/2015/11/Betoniteollisuuden-Kvartsip%C3%B6lyohje.pdf>

Hiltunen, E. & Linko, L. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Metrologian neuvottelukunta. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Houbda, R., Zilaout, H & Kromhout, H. 2021. NEPSI Respirable Crystalline Silica Monitorin Protocol. [https://nepsi.eu/sites/nepsi.eu/files/content/editor/news-media/2021\\_nepsi\\_protocol\\_rcs.pdf](https://nepsi.eu/sites/nepsi.eu/files/content/editor/news-media/2021_nepsi_protocol_rcs.pdf)

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. VTT Oy.  
<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>

ISO 19087:2018. International Standard Workplace air – Analysis of respirable crystalline silica by Fourier- Transform Infrared spectroscopy.

Jaarinen, S., Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.–6. painos. Helsinki: Edit Prima Oy.

Laki syöpäsairauden vaaraa aiheuttaville aineille ja menetelmille ammatissaan altistuvien luettelosta ja rekisteristä. 454/2020. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2020/20200452>

Moore, E. 2017. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR): methods, analysis, and research insights. New York: Nova Science Publisher.

NIOSH 7602. Respirable Crystalline by IR (KBr pellet).  
<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdf/7602.pdf>

Khan, S.A., Kahn, S.B., Khan, L.U., Farooq, A., Akhtar, K & Asiri A.M. 2018. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. Cham: Springer International Publishing.

SFS-EN 481. 1994. Workplace atmospheres. Size fraction definitions for measurement of airborne particles.

SGS Galson. 2022. Verkkosivu. Viitattu 16.6.2022. <https://www.sgsgalson.com/silica/>.

Sharma, S., Singh Verma, D., Ullah Khan, L., Kumar, S & Bahadar Khan, S. 2018. Handbook of Materials Characterization. Cham: Springer International Publishing.

Smith, B.C. 2011. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2. painos. Florida: CRC Press.

Sosiaali- ja terveysministeriön asetus haitalliseksi tunnetuista pitoisuuksista. 654/2020. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2020/20200654>

Sosiaali- ja terveysministeriö. 2020. HTP-arvot. Haitalliseksi tunnetut pitoisuudet. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-00-5658-2>

Stuart, B.H. 2004. Infrared Spectroscopy. Fundamentals and Applications. Chinchester: Wiley.

Tuomi, T. 2022. Johtava asiantuntija. TTL. Kvartsipölyn näytteenotto. Sähköpostiviesti 2.3.2022.

Tuomi, T. & Kanerva, T. 2020. Malliratkaisuja betoniteollisuudelle.

TTL. 2021. Ohjeita ASA-ilmoittajille. <https://www.ttl.fi/sites/default/files/2021-11/ohjeita-asa-rekisteriin-ilmoittamisesta.pdf>

Työterveyslaitos. n.d.a). Kvartsi (kiteinen piidioksidi). Verkkosivu. Viitattu 15.4.2022. <https://www.ttl.fi/teemat/tyoturvallisuus/altistuminen-tyoympariston-haittatekijoille/kemiallisten-tekijoiden-hallinta-tyopaikalla/kemikaalit-ja-tyo-altistumistietosivusto/kvartsi-kiteinen-piidioksidi>

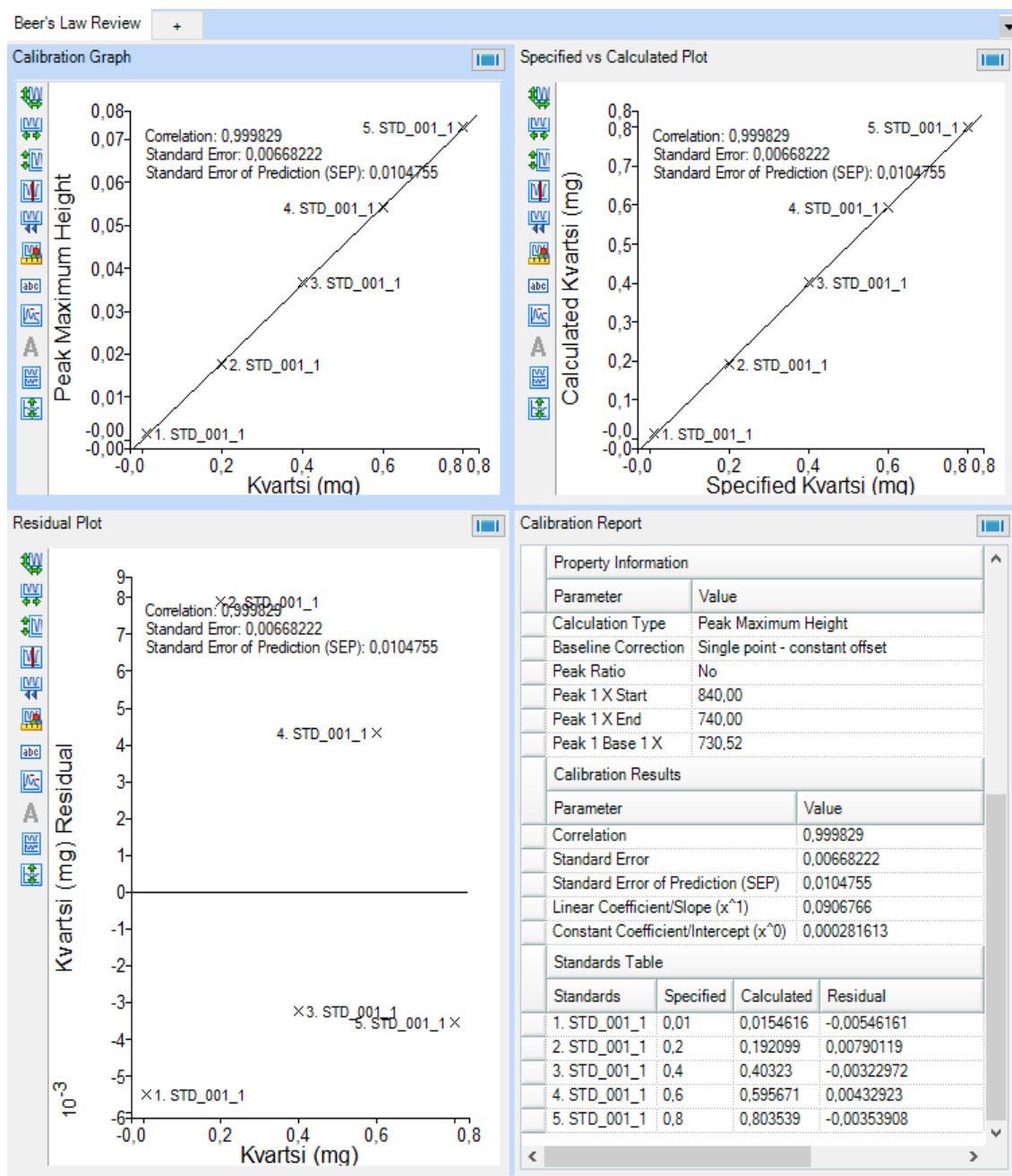
Työterveyslaitos. n.d.b. Kvartsin näytteenotto-ohje. Verkkosivu. Viitattu 20.4.2022. <https://www.ttl.fi/palvelut/laboratoriopalvelut/naytteenotto-ohjeet/kvartsin-naytteenotto-ohje>

Työterveyslaitos. n.d.c. Asa-rekisteri. Verkkosivu. Viitattu 10.5.2022. <https://www.ttl.fi/teemat/tyoturvallisuus/asa-rekisteri>

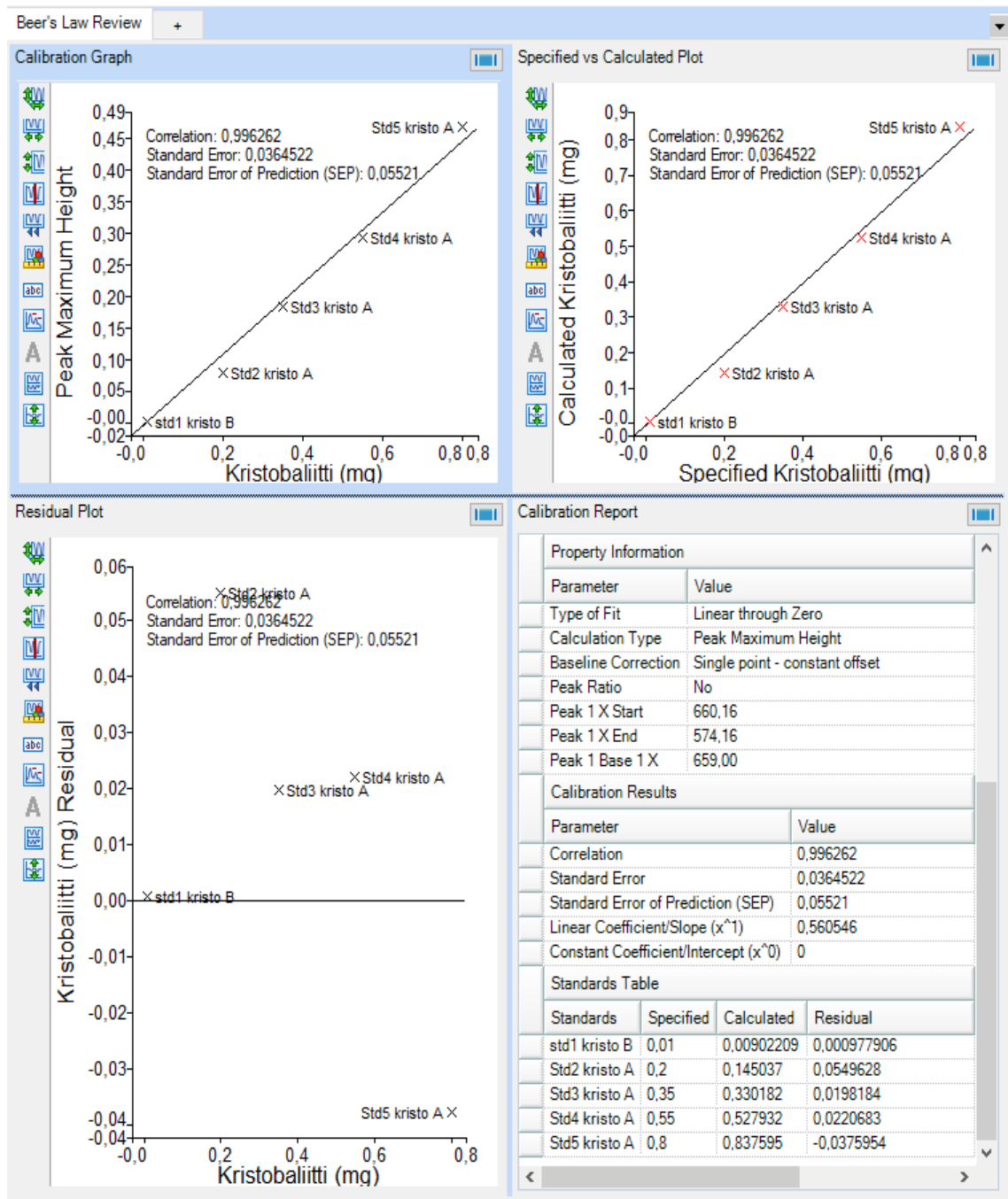
Valtioneuvoston asetus työhön liittyvän syöpävaaran torjunnasta. 1267/2019. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2019/20191267>

## LIITTEET

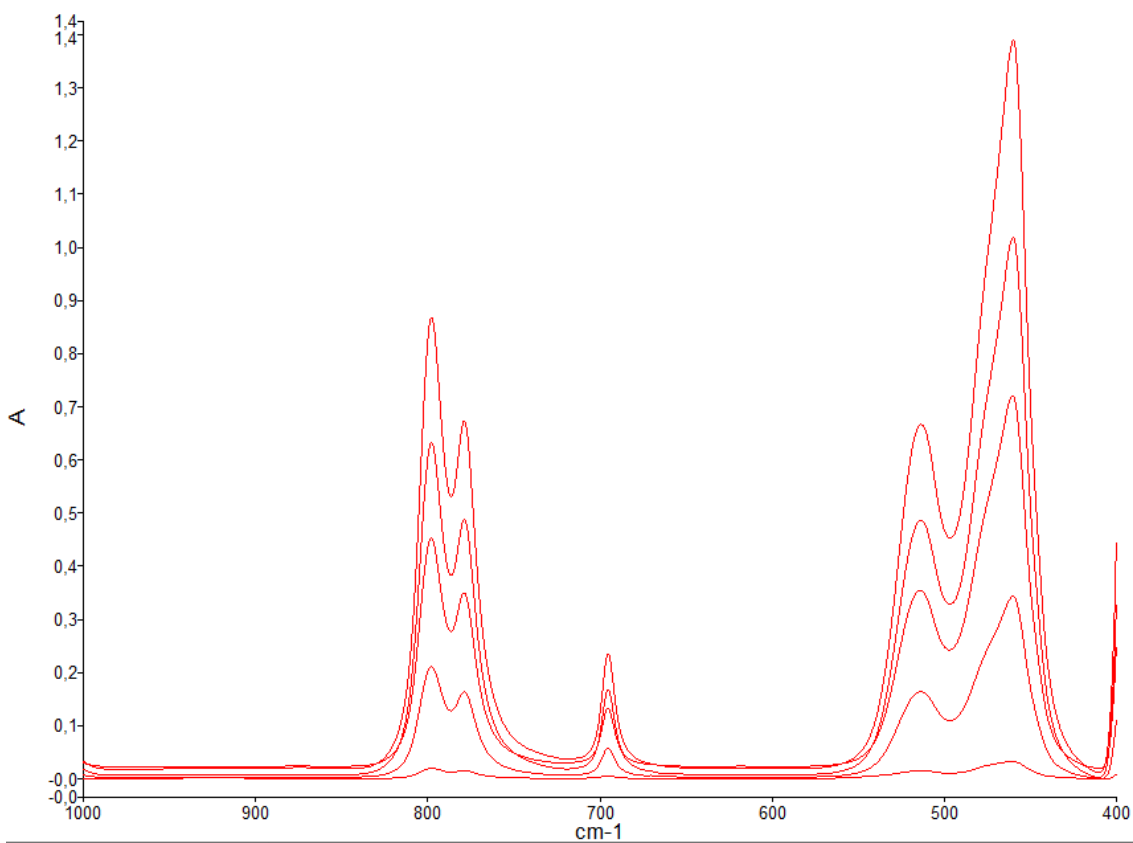
Liite 1. Kvartsin standardisuora.



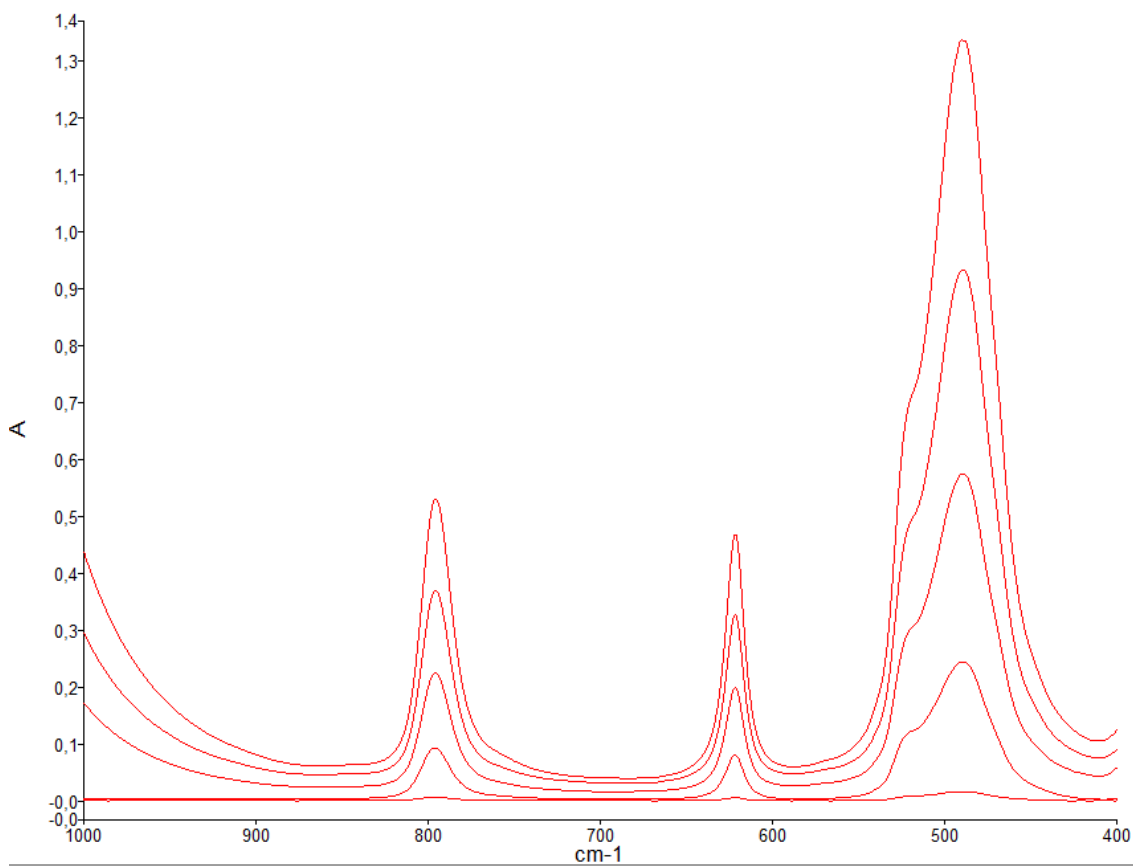
## Liite 2. Kristobaliitin standardisuora.



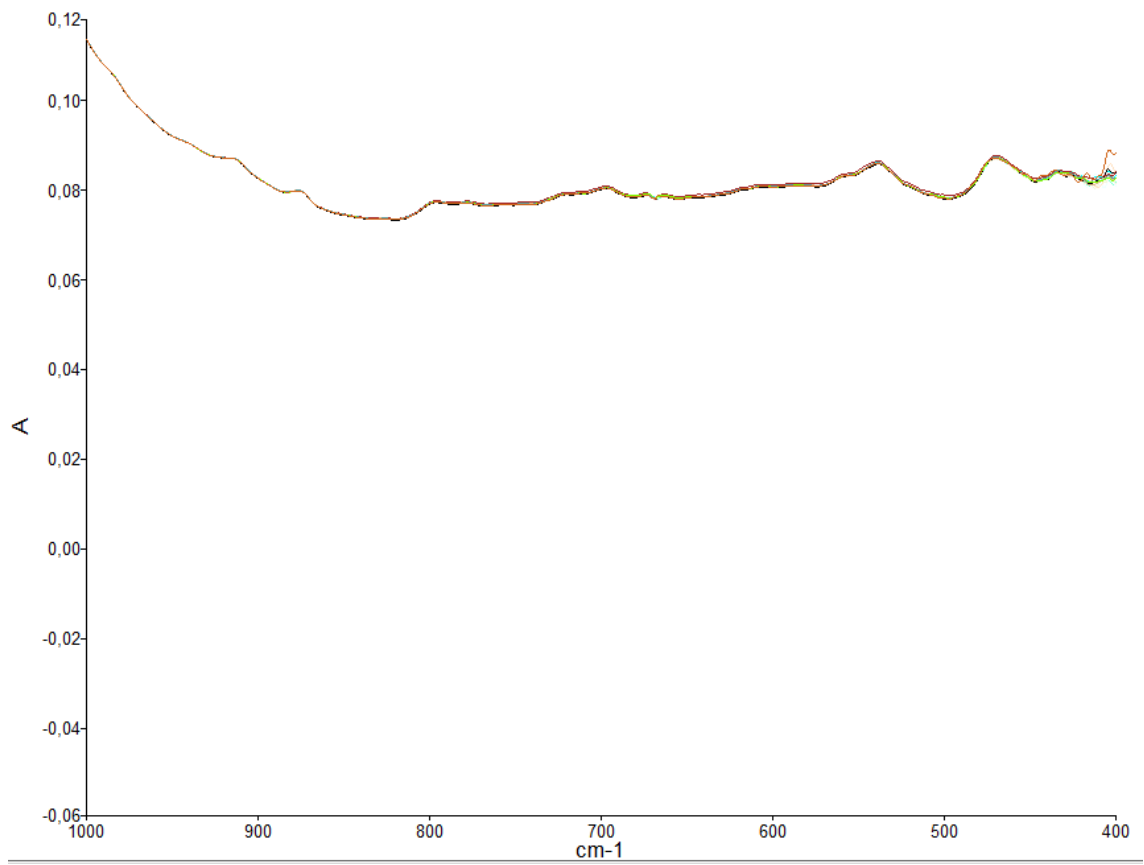
Liite 3. Kvartsin standardinäytteiden infrapunaspektrit.



## Liite 4. Kristobaliitin standardinäytteiden infrapunaspektrit.

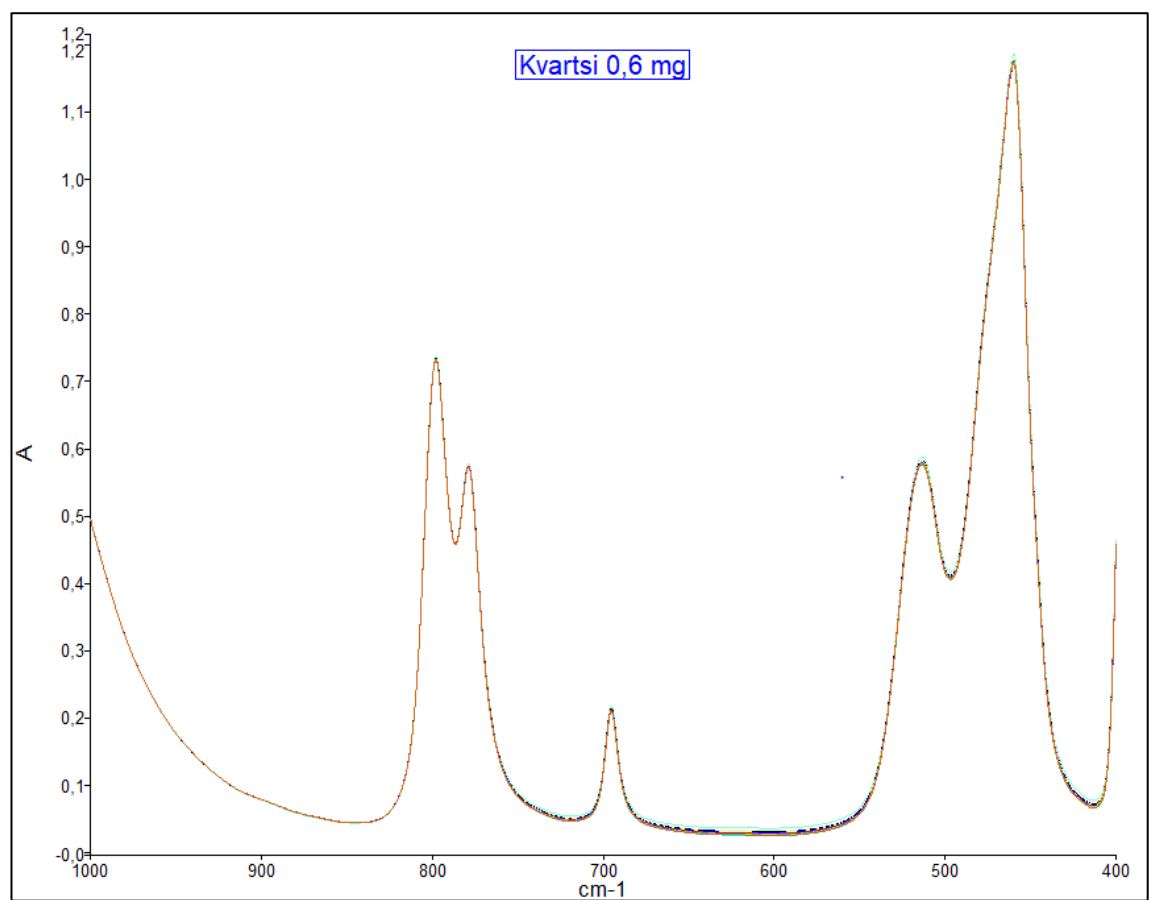
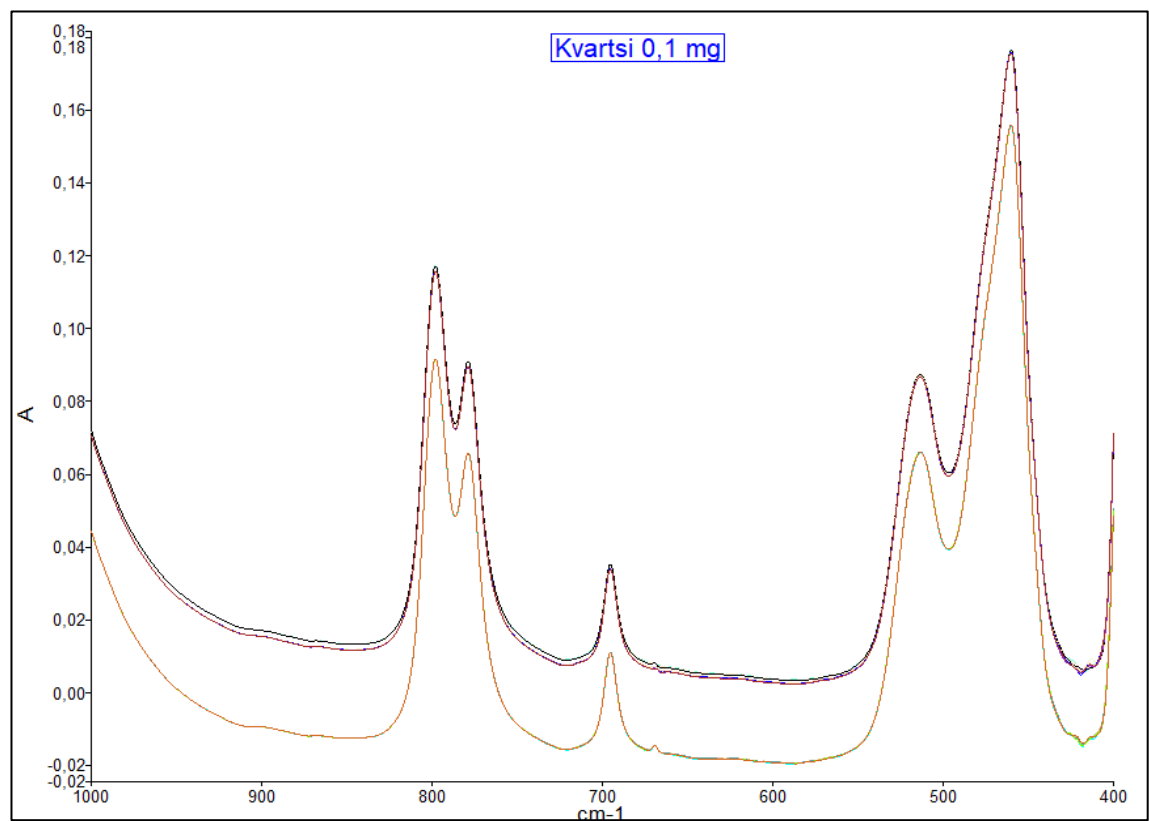


## Liite 5. Nollanäytteen infrapunaspektrit.





## Liite 6. Kvartsin tarkistusnäytteiden infrapunaspektrit.



## Liite 7. Kristobaliitin tarkistusnäytteiden infrapunaspektrit.

