



SEINÄJOEN AMMATTIKORKEAKOULU
SEINÄJOKI UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Saara Hyvärinen

Tuotantoprosessin parantaminen at-line analytiikkaa kehittämällä

Opinnäytetyö

Syksy 2025

Insinööri (AMK), Bio- ja elintarviketekniikka



SEINÄJOEN AMMATTIKORKEAKOULU

Opinnäytetyön tiivistelmä

Tutkinto-ohjelma: Insinööri (AMK), Bio- ja elintarviketekniikka

Tekijä: Saara Hyvärinen

Työn nimi alaotsikoineen: Tuotantoprosessin parantaminen at-line analytiikkaa kehittämällä

Ohjaaja: Sarita Ventelä, Marko Outinen

Vuosi: 2025

Sivumäärä: 32

Liitteiden lukumäärä: 0

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Valio Oy Lapinlahden tehdas. Työn tavoitteena oli tarkastella uuden spektroskooppisen analysaattorin käyttöönottoa teollisessa tuotantoympäristössä sekä arvioida sen soveltuvuutta prosessianalytiikan kehittämiseen. Työssä keskityttiin analysaattorin käyttöönottoon liittyviin vaiheisiin, mittausmenetelmien arviointiin sekä analytiikan hyödyntämiseen tuotantoprosessien tukena.

Työn teoriaosuus käsittelee infrapunaspektroskopian periaatteita, kemometrisia menetelmiä sekä analyysimenetelmien validointia ja mittausepävarmuutta. Soveltava osa toteutettiin käytännönläheisenä projektina, jossa tarkasteltiin mittausjärjestelmien toimivuutta ja analyysimenetelmien luotettavuutta teollisessa ympäristössä. Opinnäytetyön yksityiskohtaiset menetelmät, tulokset ja johtopäätökset on rajattu toimeksiantajan pyynnöstä salattuun versioon. Julkinen versio keskittyy työn teoreettiseen taustaan sekä yleisiin havaintoihin analytiikan käyttöönotosta ja kehittämisestä teollisissa prosesseissa.

¹ Asiasanat: FTIR-spektroskopia, elintarvikeanalyysi, prosessianalytiikka, at-line-analytiikka, kalibrointi

SEINÄJOKI UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Thesis abstract

Degree programme: Bachelor of Engineering, Biotechnology and Food Engineering

Author: Saara Hyvärinen

Title of thesis: Improving the production process by developing at-line analytics

Supervisor(s): Sarita Ventelä, Marko Outinen

Year: 2025

Number of pages: 32

Number of appendices: 0

The commissioning organization of this thesis was Valio Ltd., Lapinlahti plant. The aim of the thesis was to examine the implementation of a new spectroscopic analyzer in an industrial production environment and to evaluate its suitability for the development of process analytics. The work focused on the key phases of the analyzer implementation, the evaluation of measurement methods, and the utilization of analytical data to support production processes.

The theoretical part of the thesis addresses the principles of infrared spectroscopy, chemometric methods, and the validation and measurement uncertainty of analytical methods. The applied part was carried out as a practice-oriented project in which the functionality of measurement systems and the reliability of analytical methods were examined in an industrial environment. The detailed methods, results, and conclusions of the thesis are restricted at the request of the commissioning organization. The public version focuses on the theoretical background of the work and on general observations related to the implementation and development of process analytics in industrial processes.

² Keywords: FTIR spectroscopy, food analysis, process analytics, at-line analytics, calibration

SISÄLTÖ

Opinnäytetyön tiivistelmä	2
Thesis abstract	3
SISÄLTÖ	4
Kuva-, kuvio- ja taulukkoluettelo	6
Käytetyt termit ja lyhenteet.....	7
1 JOHDANTO	9
1.1 Tausta	9
1.2 Tavoitteet ja työn rajaus	9
1.3 Opinnäytetyön rakenne	10
2 SPEKTROMETRIA.....	11
2.1 Valo ja sähkömagneettinen säteily	11
2.2 Infrapunaspektroskopia (IR)	12
2.3 Infrapunaspektroskopiset mittaukset	13
2.4 Attenuated Total Reflection (ATR) -tekniikka	15
2.4.1 ATR-mittauksen periaate ja tulkinta	15
2.4.2 Mittauksen luonne ja häiriötekijät	16
2.4.3 Laadullinen ja määrällinen analyysi	17
2.5 Lähi-infrapunaspektrometria.....	17
2.6 Fourier-muunnosinfrapunaspektrometria (FTIR-spektrometrit)	19
3 VALIDOINTI	22
3.1 Sisäinen validointi.....	22
3.2 Ulkoinen validointi	22
3.3 RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation)	23
3.4 Mittausepävarmuus kalibroinnissa	23
3.5 Kalibrintimalli ja PLS-menetelmä.....	24
4 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	26

5 TULOKSET	27
6 YHTEENVETO JA POHDINTA.....	28
LÄHTEET	29

Kuva-, kuvio- ja taulukkoluetelo

Kuvio 1 Sähkömagneettisen säteilyn spektri (Peda i.a)	11
Kuvio 2 Infrapunasäteilyn luokittelu kauko-, keski- ja lähisäteilyyn. (Michigan state University department of chemistry, 2011).....	13
Kuvio 3 Infrapunamittauksen toimintaperiaate (Patrizi ym. 2019).....	14
Kuvio 4 ATR-mittauksen toimintamalli (Dhillon ym. 2016)	16
Kuvio 5 Lähi-infrapunaspektroskopian mittausperiaate (Paar 2023).....	19
Kuvio 6 Michelson-interferometrin toimintaperiaate (Griffiths & de Haseth 2007).....	20

Käytetyt termit ja lyhenteet

Absorbanssi	Valon määrä, jonka näyte imee itseensä
ATR	Heikennetty kokonaisheijastus; mittaustapa FTIR-analyyseissä
Diffraktio	Valon taipuminen esteen reunoilla
DTGS	Infrapunadetektori, toimii huoneenlämmössä
Evanesenssiaalto	Rajapintaan syntyvä heikentyvä mittausaaltoliike
FIR	Far Infrared, kaukoinfrapuna
FT-IR	Fourier Transformed Infrared, Fourier-muunnettu infrapuna
Globaari	FTIR-spektrometriassa käytettävä lämpösäteilevä infrapunavalonlähde
Interferogrammi	FTIR-laitteen mittaussignaali ennen muunnosta
IR	Infrared, infrapuna
Lambert-Beerin laki	Kuvaa absorbanssin riippuvuutta pitoisuudesta
MCT	Erittäin herkkä infrapunadetektori, vaatii jäähdytyksen
Michelsonin interferometri	FTIR-laitteen optinen ydinosa
MIR	Middle Infrared, keski-infrapuna
NIR	Near Infrared, lähi-infrapuna

PCA	Pääkomponenttianalyysi; datan rakenteen tiivistämismenetelmä
PLS	Osittaisien neliösummien regressio; pitoisuuksien ennustaminen spektristä
Reflektio	Valon heijastuminen pinnasta
Refraktio	Valon taittuminen rajapinnassa
Raman-spektroskopia	Valon sirontaan perustuva analyysimenetelmä
RMSECP	Ennusteen keskineliövirhe; mittaa mallin ennustetarkkuutta ulkoisessa validoinnissa
RMSECV	Ristivalidoinnin keskineliövirhe; mittaa mallin sisäistä tarkkuutta
Spektri	Sähkömagneettisen säteilyn jakautuminen piikeiksi

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Elintarviketeollisuudessa tuotannon laadun varmistaminen on keskeinen osa prosessien hallintaa ja toiminnan luotettavuutta. Tuotantoprosessien ohjaus ja reseptiikan hallinta perustuvat ajantasaiseen ja luotettavaan analytiikkaan, minkä vuoksi prosesseissa käytettävien mittausmenetelmien toimintavarmuus ja tarkkuus ovat keskeisessä roolissa. Infrapunaspektroskopiaan perustuvia analysointimenetelmiä hyödynnetään laajasti teollisessa analytiikassa erilaisten tuotteiden koostumuksen arviointiin. Menetelmien etuja ovat analyysin nopeus, ei-tuhoavuus sekä mahdollisuus useiden ominaisuuksien samanaikaiseen tarkasteluun. Mittaustulosten luotettavuuteen vaikuttavat kuitenkin useat tekijät, kuten mittausmenetelmien periaatteet, kalibrointimallit, näytteiden ominaisuudet sekä käyttäjien osaaminen.

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan spektroskooppisen analysointimenetelmien käyttöä teollisessa tuotantoympäristössä sekä sen soveltuvuutta prosessianalytiikan kehittämiseen. Työssä käsitellään mittausmenetelmien ja analytiikan perusperiaatteita, analyysituloksiin vaikuttavia tekijöitä sekä käyttöönoton kannalta keskeisiä huomioita, kuten kalibroinnin, käyttäjäperehdytyksen ja mittausepävarmuuden merkitystä. Lisäksi tarkastellaan yleisellä tasolla analytiikan roolia laadunvalvonnan kehittämisessä ja tuotantoprosessien ohjauksessa.

1.2 Tavoitteet ja työn rajaus

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tarkastella spektroskooppisen analysointimenetelmien käyttöä teollisessa tuotantoympäristössä sekä arvioida sen soveltuvuutta prosessianalytiikan kehittämiseen. Työn tavoitteena oli tunnistaa keskeisiä tekijöitä, jotka vaikuttavat mittausmenetelmien toimivuuteen ja luotettavuuteen tuotantoprosesseissa, sekä tarkastella analytiikan roolia tuotannon laadunvalvonnan tukena.

Työ sisälsi analysaattorin käyttöönottoon liittyvien vaiheiden tarkastelua, kuten mittausmenetelmien arviointia, toimintatapojen kehittämistä sekä käyttäjien perehdytykseen ja mittausprosessiin liittyvien yleisten periaatteiden huomioimista. Lisäksi työssä tarkasteltiin analyysituloksiin vaikuttavia tekijöitä sekä mittausjärjestelmien integroitumista osaksi tuotannon laadunhallintaa. Opinnäytetyö rajattiin käsittelemään analysaattorin käyttöönottoa ja analytiikan hyödyntämistä yleisellä tasolla ilman sovelluskohtaisia yksityiskohtia. Tutkimus toteutettiin kvalitatiivisena tutkimuksena, joka perustui käytännön havainnointiin, prosessien tarkasteluun ja analytiikan kehittämiseen teollisessa ympäristössä.

1.3 Opinnäytetyön rakenne

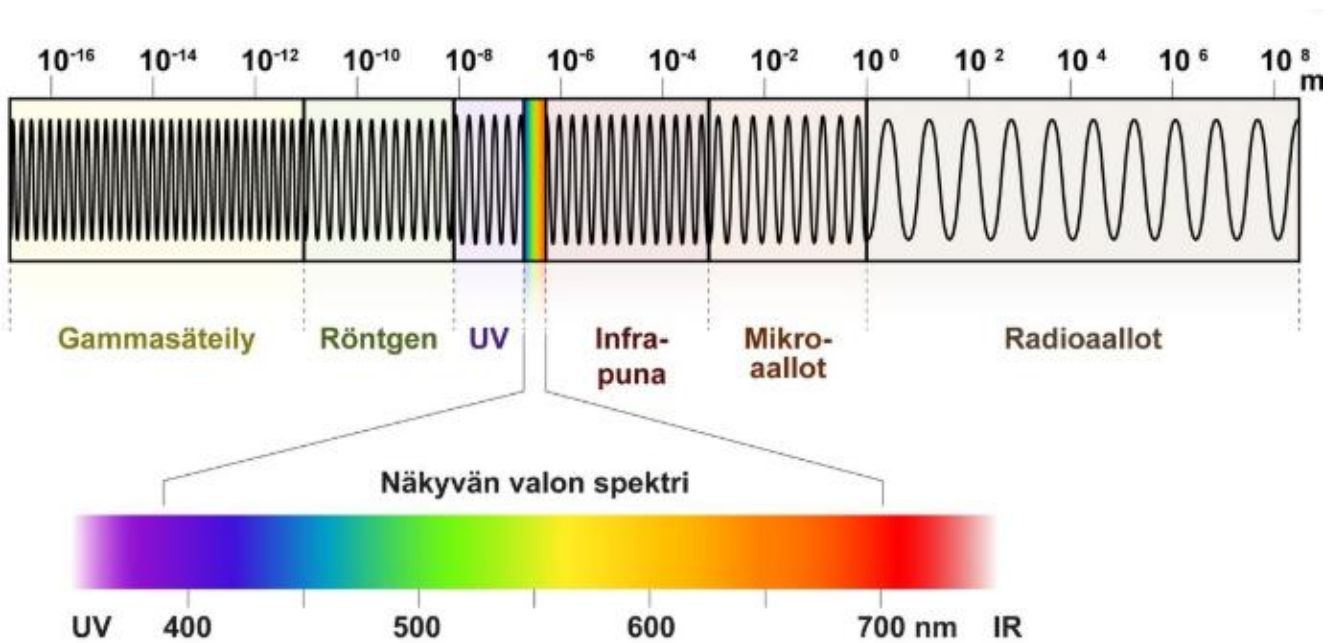
Opinnäytetyö koostuu kuudesta pääluvusta, jotka etenevät loogisesti työn taustan ja teoreettisen viitekehyksen esittelystä soveltavaan osuuteen ja johtopäätöksiin. Johdanto-osassa (luku 1) esitellään työn tausta, tavoitteet ja rajaukset sekä kuvataan työn yleinen konteksti. Lisäksi luvussa esitellään opinnäytetyön rakenne. Luvut 2 ja 3 muodostavat työn teoreettisen viitekehyksen. Luvussa 2 käsitellään spektroskopian peruseriaatteita, kuten sähkömagneettisen säteilyn ominaisuuksia sekä infrapunaspektroskopian keskeisiä menetelmiä. Luvussa 3 tarkastellaan analyysimenetelmien validointia ja kemometrisia menetelmiä, jotka ovat keskeisiä useita muuttujia sisältävien mittausaineistojen tulkinnessa ja analyysimenetelmien luotettavuuden arvioinnissa. Luku 4 aloittaa työn soveltavan osuuden ja esittelee tutkimusasetelman sekä käytettyjen menetelmien peruseriaatteet yleisellä tasolla. Luku 5 käsittelee työn tuloksia. Koska työn tulokset ovat salaisia toimeksiantajan pyynnöstä, julkiseen raporttiin ei sisällytetä numeerisia arvoja, kuvaajia eikä yksityiskohtaisia analyysituloksia. Luku 6 kokoaa yhteen työn keskeiset havainnot yleisellä tasolla sekä esittää johtopäätökset ja tuo esiin jatkokehityksen kannalta keskeisiä näkökulmia.

Tässä julkisessa raportissa esitetään ainoastaan opinnäytetyön avoin osuus. Yksityiskohtaiset menetelmäkuvaukset, tulokset ja liitteet on rajattu toimeksiantajan pyynnöstä opinnäytetyön salattuun versioon.

2 SPEKTROMETRIA

2.1 Valo ja sähkömagneettinen säteily

Jaarisen ja Niirasen (2005, s. 46–47) mukaan spektrometriassa aineiden pitoisuuksia ja koostumuksia voidaan määrittää hyödyntämällä sähkömagneettista säteilyä ja sen vuorovaikutusta aineen kanssa. Lehtosen ja Sihvosen (2009, s. 211) mukaan valon absorptio ja emissio ovat verrannollisia näytteessä olevan aineen määrään tai pitoisuuteen. Sähkömagneettinen säteily voi aineeseen kohdistuessaan aiheuttaa muutoksia molekyylien energiatiloissa, mikä on spektroskopisten mittausten perusta (Jaarinen & Niiranen 2005, s. 46). Kuviossa 1 on esitetty sähkömagneettisen säteilyn spektri, jossa näkyvät eri aallonpituusalueet ja niiden tyypilliset sovellukset spektroskopiassa.



Kuvio 1 Sähkömagneettisen säteilyn spektri (Peda i.a)

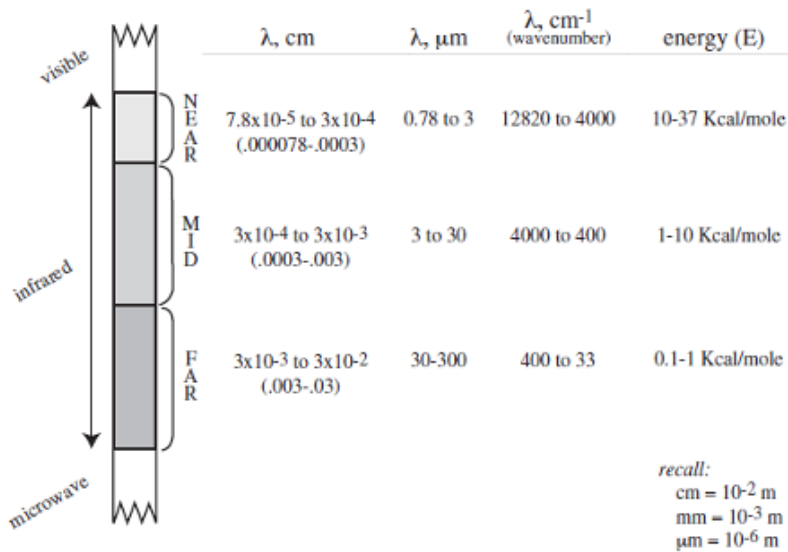
Spektrometri on mittalaite, jolla voidaan tunnistaa näytteiden kemiallisia komponentteja ja arvioida niiden pitoisuuksia mittaamalla valon eri aallonpituuksien intensiteettejä (Jaarinen & Niiranen 2005, s. 46). Mittauksissa keskeinen ilmiö on valon dispersio, jossa valkoinen

valo jakautuu eri aallonpituuksiin kulkiessaan prisman tai hilalevyn läpi. Jaarisen ja Niirasen (2005, s. 47–48) mukaan dispersio mahdollistaa eri aallonpituuksien erottelun ja spektrin muodostumisen. Nykyaikaisissa spektrometreissä käytetään usein hilaelementtejä, jotka mahdollistavat tarkan aallonpituuksien erottelun, sekä optisia suodattimia, joilla rajataan tarkasteltava aallonpituusalue ja parannetaan mittauksen selektiivisyyttä. Absorptiossa atomi tai molekyyli vastaanottaa säteilyenergiaa ja siirtyy korkeammalle energiatilalle, mikä pienentää säteilyn intensiteettiä. Kun hiukkanen palaa perustilaansa, energia vapautuu joko valona tai lämpönä emissiossa. Lehtosen ja Sihvosen (2009, s. 213) mukaan absorptio ja emissio tapahtuvat vain tietyillä, tarkasti rajatuilla aallonpituuksilla, koska atomien ja molekyylien energiatilat ovat kvantittuneita. Tämä ominaisuus mahdollistaa aineiden tunnistamisen ja pitoisuuksien määrittämisen spektroskooppisilla menetelmillä

2.2 Infrapunaspektroskopia (IR)

Jaarisen ja Niirasen (2005, s. 90) mukaan infrapunaspektroskopia (IR) on analyysimenetelmä, jota käytetään aineiden tunnistamiseen ja molekyyliarakenteiden selvittämiseen. Menetelmä perustuu näytteen kykyyn absorboida infrapunasäteilyä, jolloin syntyvä spektri kuvaa molekyylien värähtely- ja venymistiloja. Jokaisella yhdisteellä on sille ominainen absorptiokuva eli sormenjälkialue, jonka perusteella aine voidaan tunnistaa luotettavasti vertaamalla mitattua spektriä referenssispektreihin. Spektrin tulkintaan voivat vaikuttaa useat tekijät, kuten näytteen lämpötila, olomuoto ja mittausolosuhteet, minkä vuoksi saman aineen spektrit voivat poiketa hieman toisistaan.

Jaarinen ja Niiranen (2005, s. 90) kirjoittavat, että IR-mittauksia voidaan suorittaa lähi-, keski- ja kaukoinfrapuna-alueella, joista keski-infrapuna-alue on yleisimmin käytetty orgaanisten yhdisteiden analysoinnissa. Absorptiot esitetään tavallisesti aaltolukuina (cm^{-1}), jotka ovat aallonpituuden käänteisarvoja, ja infrapuna-alue kattaa noin $5000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Erityisesti alue $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ soveltuu orgaanisten yhdisteiden rakenteiden tutkimukseen. Kuviossa 2 on esitetty infrapunasäteilyn eri osa-alueet ja niihin liittyvät aaltolukualueet, joiden avulla voidaan päätellä näytteiden molekyyliarakenteellisia ominaisuuksia.

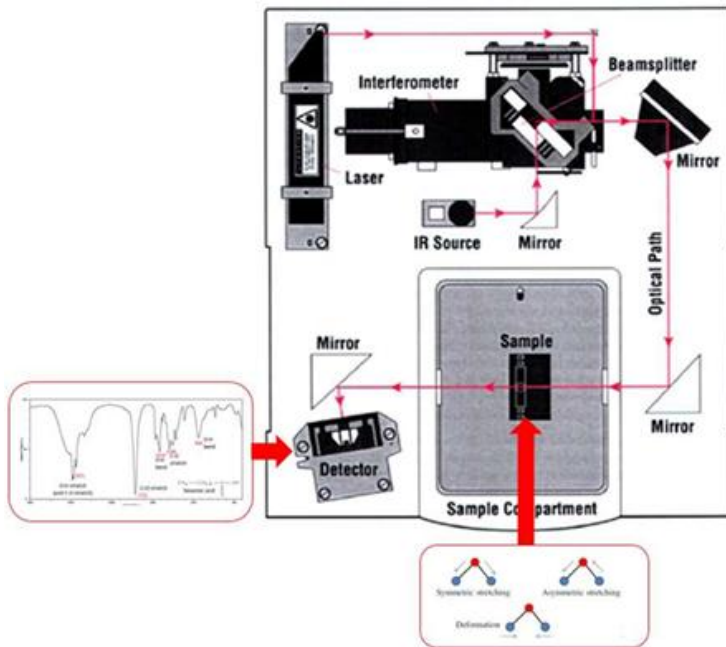


Kuvio 2 Infrapunasäteilyn luokittelu kauko-, keski- ja lähisäteilyyn. (Michigan state University department of chemistry, 2011)

2.3 Infrapunaspektroskopiset mittaukset

Niemöllerin ja Holroydin (2019) sekä El-Azazyn (2018) ja Michigan State Universityn (2020) mukaan infrapunaspektroskopisissa mittauksissa näyte altistetaan infrapunavalolle, jonka käyttäytyminen riippuu mittaustavasta, näytteen ominaisuuksista ja säteilyn aallonpituudesta. Valo voi heijastua näytteen pinnasta, kulkea sen läpi tai absorboitua näytteeseen, ja käytetty mittaussuunnitelma, kuten ATR-, NIR- tai MIR-mittaus, perustuu yhteen tai useampaan näistä ilmiöistä. Näytteestä poistuva säteily ohjataan detektorille, jossa se muunnetaan digitaaliseksi spektriksi valon ja aineen välisen vuorovaikutuksen analysoimiseksi.

Infrapunaspektroskopiassa sähkömagneettinen säteily saa molekyylit värähtelemään kemiallisten sidosten ominaisuuksien mukaisesti. Kovalenttiset sidokset, kuten C–O- ja C=O-sidokset, värähtelevät eri taajuuksilla sidosennergian ja -jäykkyyden erojen vuoksi, ja myös näytteen fysikaaliset ominaisuudet voivat vaikuttaa värähtelytaajuuksiin. Detektori mittaa säteilyn intensiteetin eri aaltoluilla ja muodostaa spektrin, joka sisältää tietoa näytteen molekyyli- ja sidosten energiatiloista. Kuviossa 3 on esitetty infrapunamittauksen toimintaperiaate.



Kuvio 3 Infrapunaspektroskopian toimintaperiaate (Patrizi ym. 2019)

Infrapunaspektroskopia soveltuu erityisesti orgaanisten yhdisteiden funktionaalisten ryhmien tunnistamiseen, sillä jokaisella ryhmällä on sille ominainen värähtelytaajuus infra-punaspektrissä (Pinto ym. 2010, s. 1170–1177). Mittaukset voidaan suorittaa eri aallonpituusalueilla, kuten kauko-IR-, keski-IR- ja lähi-IR-alueilla, jotka soveltuvat erilaisiin analyysitaroituksiin tutkittavan aineen ja halutun tarkkuuden mukaan.

Keski-infrapuna-alueella (MIR) funktionaaliset ryhmät absorboivat säteilyä tunnusomaisilla taajuuksillaan, minkä ansiosta spektrin sormenjälki-alue mahdollistaa yhdisteiden yksilöllisen tunnistamisen ja soveltuu hyvin laadunvarmistukseen (Niemöller & Holroyd 2019; Pinto ym. 2010, s. 1170–1177). Lähi-infrapuna-alueen (NIR) absorptiot johtuvat pääasiassa perusvärähtelyjen ylivärähtelyistä ja yhdistelmävärähtelyistä, jotka ovat keski-infrapuna-alueen (MIR) perusvärähtelyjen kerrannaisia (Pasikatan ym. 2001, s. 153–164). NIR-spektroskopiaa hyödynnetään laajasti erilaisten orgaanisten aineiden koostumuksen tutkimiseen, sillä menetelmä mahdollistaa nopean, reaaliaikaisen ja kvantitatiivisen analyysin. Menetelmä soveltuu erityyppisten näytteiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien arvioin-

tiin, ja sitä käytetään muun muassa teollisuuden prosessivalvonnassa, laadunvarmistuksessa ja tutkimuslaboratorioiden analyyseissä (Navrátil ym. 2004, 415–420). Kauko-infrapuna-alueella (FIR) havaitaan puolestaan erityisesti epäorgaanisten yhdisteiden absorptioita, minkä vuoksi FIR-spektroskopia soveltuu esimerkiksi pigmenttien, suolojen ja muiden ionikiteisten materiaalien tunnistamiseen (Mitsubishi ym. 1962, s. 14–16; Chen ym. 2004, s. 1–8).

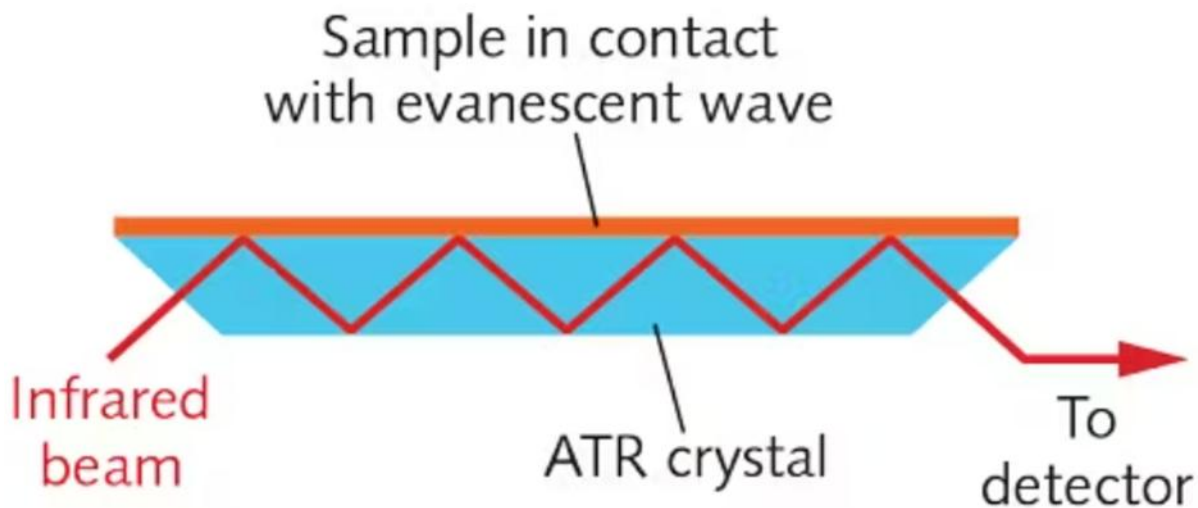
2.4 Attenuated Total Reflection (ATR) -tekniikka

ATR eli vaimennettu kokonaisheijastus (Attenuated Total Reflection) on yleisesti käytetty infrapunaspektroskopian mittaustekniikka, joka soveltuu erityisesti kiinteiden, nestemäisten ja geelimäisten näytteen analysointiin. Menetelmässä käytetään optisesti läpinäkyvää kiteä, jolla on korkea taitekerroin, kuten timanttia, sinkkiseleniittiä tai germaniumia. Infrapunasäteily ohjataan kiteeseen, jossa se heijastuu useita kertoja näytteen ja kristallin rajapinnasta. Heijastuksen yhteydessä syntyy evanesenttiaalto, joka tunkeutuu muutamia mikrometrejä näytteen pintaan. Osa säteilystä absorboituu näytteessä olevien molekyylien toimesta, ja näin syntynyt absorptiospektri vastaa näytteen kemiallista koostumusta (Häkkinen 2006; Pinto ym. 2010).

2.4.1 ATR-mittauksen periaate ja tulkinta

Kuviossa 4 on esitetty ATR-mittauksen toimintaperiaate. Santos ym. (2013, s. 19–24) kuvaavat, että mittauksessa infrapunasäde ohjataan optisesti tiheään ATR-kiteeseen, kuten timantiin, sinkkiseleniittiin (ZnSe) tai germaniumiin, jossa säde etenee sisäisen kokonaisheijastuksen avulla. Näyte asetetaan suoraan kiteen pinta vasten, ja jokaisessa heijastuskohdassa syntyvä evanesenttiaalto tunkeutuu muutamien mikrometrien syvyyteen näytteen pintaan. IR-aktiiviset molekyylit absorboivat osan säteilystä, mikä heikentää heijastuneen säteen intensiteettiä tietyillä aallonpituuksilla ja mahdollistaa IR-spektrin muodostamisen.

Mossoba ym. (2009, s. 1037–1045) mukaan ATR-mittauksessa absorptiosignaaliin vaikuttavat useat tekijät, kuten ATR-kiteessä tapahtuvien sisäisten heijastusten määrä, heijastuskulma ja käytetty aallonpituus. Suurempi heijastuskulma ja pidemmät aallonpituudet lisäävät evanesenttiaallon tunkeutumissyvyyttä ja siten absorptiota. Lisäksi kiteen materiaali vaikuttaa mittaukseen, sillä sen taitekerroin ja optiset ominaisuudet määräävät evanesenttiaallon muodostumisen tehokkuuden.



Kuvio 4 ATR-mittauksen toimintamalli (Dhillon ym. 2016)

ATR eroaa perinteisestä FTIR-mittauksesta siten, että säde ei kulje näytteen läpi, vaan vuoro vaikuttaa ainoastaan sen pintakerroksen kanssa. Menetelmä on nopea, toistettava ja ei-tuhoava, ja se soveltuu hyvin kiinteiden, nestemäisten ja geelimäisten näytteiden analysointiin ilman laajaa näytevalmistelua. Rajoituksena on kuitenkin se, että mittaus kohdistuu vain näytteen pintakerrokseen, minkä vuoksi ATR ei sovellu epähomogeenisten tai kerroksellisten näytteiden syvempään koostumusanalyysiin (Mossoba ym. 2009, s. 1037–1045).

2.4.2 Mittauksen luonne ja häiriötekijät

Pasikatan ym. (2001, s. 153–164) mukaan infrapunaspektri sisältää arvokasta tietoa näytteen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista, kuten molekyylien rakenteesta, funktionaalisista

ryhmistä ja mahdollisista vuorovaikutuksista. Perinteisesti nestemäisen näytteen absorbanssi on verrannollinen sen konsentraatioon Lambert–Beerin lain mukaisesti. Infrapunaspektroskopiassa tilanne on kuitenkin monimutkaisempi, sillä kemiallisten tekijöiden lisäksi myös näytteen fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat spektrin muotoon.

Säteilyn käyttäytymiseen vaikuttavat näytteen optiset ominaisuudet — eli kuinka valo siroaa, heijastuu (reflektio), taipuu (refraktio) ja hajoaa (diffraktio) sen rakenteissa. Yksi merkittävimmistä häiriötekijöistä on valon sironta, joka johtuu erityisesti näytteen partikkelikoon vaihtelusta. Sironta muuttaa valon kulkusuuntaa ja aiheuttaa spektrin vääristymiä, jotka eivät liity näytteen kemialliseen koostumukseen. Nämä häiriöt ilmenevät kohinana, jota voidaan vähentää spektridatan käsittelyllä. Vaikka partikkelikoon aiheuttamia vääristymiä ei voida täysin poistaa, niiden vaikutusta voidaan pienentää lisäämällä mittauksessa käytettävien pyyhkäisyjen määrää. Useammat pyyhkäisy parantavat signaali–kohinasuhdetta ja tuottavat siten luotettavampia mittaustuloksia.

2.4.3 Laadullinen ja määrällinen analyysi

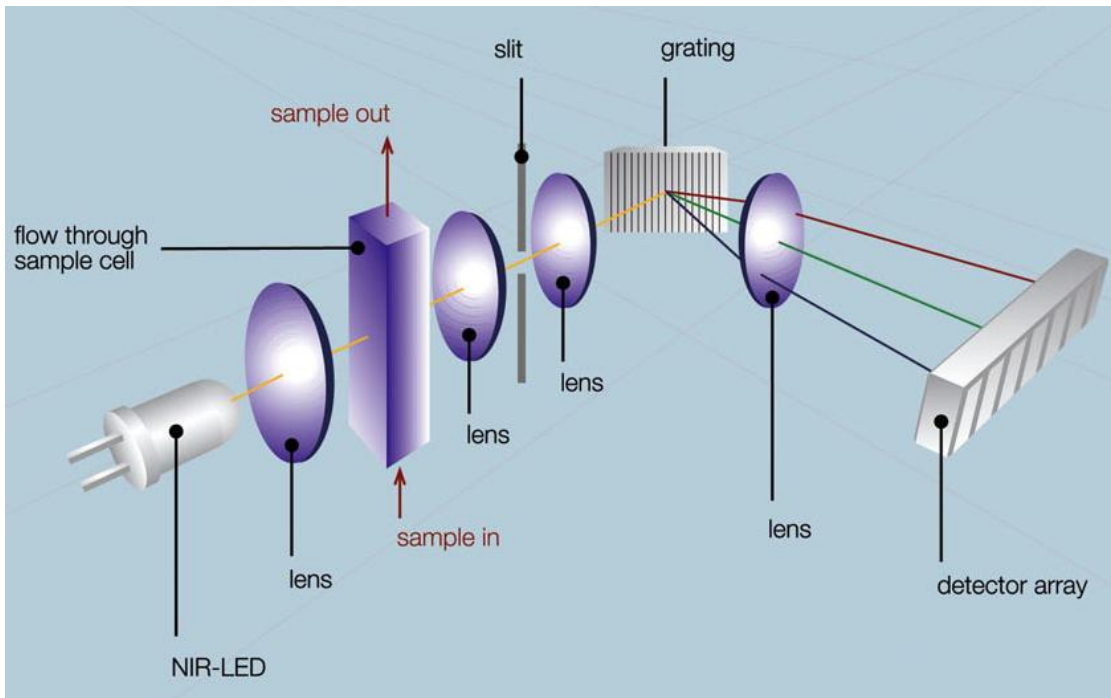
Infrapunaspektroskopiaa voidaan hyödyntää sekä laadulliseen että määrälliseen analyysiin. Laadullisessa analyysissä tavoitteena on tunnistaa näytteen kemialliset komponentit, kun taas määrällisessä analyysissä pyritään määrittämään tutkittavan aineen pitoisuus. Määrällinen analyysi perustuu tilastolliseen malliin, joka yhdistää IR-spektrin tunnettuihin pitoisuuksiin. Malli rakennetaan kalibroitinäytteiden avulla, joiden pitoisuudet on määritetty referenssimenetelmillä, kuten kemiallisilla laboratoriomäärytyksillä. Kalibroitiprosessin aikana muodostetaan matemaattinen yhteys spektrin ja pitoisuuden välille, minkä avulla voidaan arvioida tuntemattomien näytteiden pitoisuuksia pelkän IR-spektrin perusteella (Navrátil ym. 2004, s. 415–420; Cayuela & García 2017, s. 79–88).

2.5 Lähi-infrapunaspektrometria

Lähi-infrapunaspektrometria (NIR, Near-Infrared Spectroscopy) on optinen analyysimenetelmä, joka perustuu aineiden kykyyn absorboida lähi-infrapuna-alueen sähkömagneettista

säteilyä noin 780–2500 nanometrin aallonpituusalueella (Burns & Ciurczak 2007). Menetelmä on nopea ja ei-tuhoava, ja sitä hyödynnetään laajasti erityisesti orgaanisten yhdisteiden kemiallisen koostumuksen analysoinnissa elintarvike-, lääke- ja prosessiteollisuudessa. NIR-menetelmän toiminta perustuu molekyylien värähtelyliikkeiden yläharmonisiin ja yhdistelmätaajuuksiin, jotka liittyvät erityisesti C–H-, O–H- ja N–H-sidoksiin (Pasquini 2018, s. 10–12). Absorboituneen säteilyn määrä on verrannollinen näytteen kemialliseen koostumukseen ja molekyyliarakenteeseen. Rinnan ym. (2009, s. 1201–1222) mukaan NIR-spektroskopiassa voidaan käyttää useita mittaustapoja näytteen fysikaalisten ominaisuuksien mukaan. Lämpäisymittaus soveltuu nestemäisille ja ohuille näytteille, heijastusmittaus kiinteille ja jauhemaisille näytteille ja hajavalomittaus epähomogeenisille ja sameille näytteille. NIR-spektrien tulkinta on usein haastavaa absorptiokaistojen päällekkäisyyden vuoksi, minkä takia analyysissä hyödynnetään kemometrisia menetelmiä, kuten pääkomponenttianalyysiä ja osittaisien pienimmän neliösumman regressiota (PLS). Näiden avulla muodostetaan kalibrointimalleja, joiden laatu vaikuttaa ratkaisevasti mittausten tarkkuuteen ja toistettavuuteen.

Kuviossa 5 on esitetty lähi-infrapunaspektroskopian mittauseriaate. NIR-valonlähteestä tuleva säteily johdetaan näytteeseen, minkä jälkeen se hajotetaan eri aallonpituuksille ja detektorijärjestelmä mittaa niiden intensiteetit, joiden perusteella muodostetaan spektri. Spektrin avulla voidaan tunnistaa näytteen kemiallisia ominaisuuksia ja rakenteita (Paar 2023).



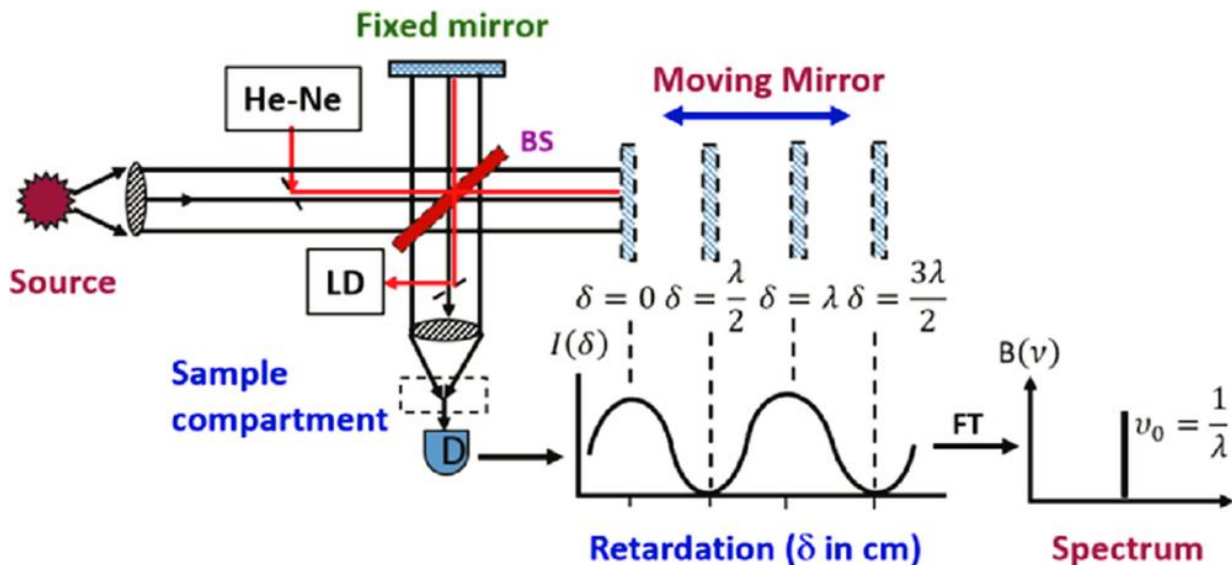
Kuvio 5 Lähi-infrapunaspektroskopian mittausperiaate (Paar 2023)

Pasquinin (2018, s. 15) mukaan NIR-menetelmää hyödynnetään laajasti sen nopeuden ja monipuolisuuden vuoksi, ja sillä voidaan määrittää erilaisten näytekomponenttien pitoisuuksia ilman laajaa näyte-esikäsittelyä. Menetelmän keskeisiä etuja ovat analyysin nopeus, eittuhoavuus sekä mahdollisuus useiden komponenttien samanaikaiseen määrittämiseen suoraan prosessin yhteydessä. Rajoituksina ovat absorptiokaistojen päällekkäisyys sekä tulosten voimakas riippuvuus luotettavista kalibrointimalleista. Lisäksi menetelmä soveltuu heikommin epäorgaanisten aineiden analyysiin (Rinnan ym. 2009, s. 1210).

2.6 Fourier-muunnosinfrapunaspektrometria (FTIR-spektrometrit)

Griffiths ja de Haseth (2007, s. 5–7) mukaan Fourier-muunnosinfrapunaspektrometria (FTIR) on laajasti käytetty analyysimenetelmä, joka perustuu aineiden kykyyn absorboida infrapunasäteilyä. FTIR-spektrometrit mittaavat näytteen absorptiota laajalla aallonpituusalueella samanaikaisesti ja muuntavat mitatun interferogrammin spektriiksi Fourier-muunnoksen avulla, mikä mahdollistaa nopean ja tarkan analyysin sekä orgaanisten että epäorgaanisten yhdisteiden

den tunnistamiseen. FTIR-mittauksen periaate perustuu interferometriaan, jossa hyödynnetään tyypillisesti Michelsonin interferometriä. Smithin (2011, s. 18) mukaan valonsäde jaetaan kahteen osaan, jotka heijastuvat liikkuvasta ja kiinteästä peilistä ja muodostavat interferogrammin. Tämä interferogrammi sisältää informaatiota näytteen absorboimasta säteilystä eri aallonpituuksilla, ja Fourier-muunnoksen avulla se muunnetaan infrapunaspektriiksi, joka kuvaa molekyylien värähtely- ja rotaatiotiloja. Kuviossa 6 on havainnollistettu Michelson-interferometrin toimintaperiaate, jota FTIR-spektrometria hyödyntää. Valonsäde jaetaan puoliläpäisevän peilin avulla kahteen eri suuntaan, ja säteet heijastuvat takaisin kiinteästä ja liikkuvasta peilistä. Kun säteet kohtaavat uudelleen, ne muodostavat interferenssikuvion, joka sisältää informaation valon eri aallonpituuksista (Griffiths & de Haseth 2007, s. 10).



Kuvio 6 Michelson-interferometrin toimintaperiaate (Griffiths & de Haseth 2007)

FTIR-spektrometri koostuu infrapunavalon lähteestä, interferometristä, näyteyksiköstä, detektorista sekä tietokoneesta ja siihen liittyvästä ohjelmistosta. FTIR-spektrometria mahdollistaa mittaukset useilla eri mittaustavoilla, kuten läpäisy-, heijastus- ja vaimennetun kokonaisheijastuksen (ATR) mittauksilla, joista ATR soveltuu erityisesti analyysiin ilman laajaa näyte-esikäsitelyä (Harrick 1967, s. 23–25).

Menetelmää hyödynnetään laajasti teollisissa sovelluksissa erilaisten näytemateriaalien koostumukselliseen analyysiin. Menetelmän etuja ovat analyysin nopeus, korkea spektrinen tarkkuus, pieni tarvittava näytemäärä sekä laaja soveltuvuus erilaisille näytemuodoille (Griffiths & de Haseth 2007, s. 42).

Lehtosen ja Sihvosen (2023, s. 221) mukaan FTIR-spektrometrin etuihin kuuluu kyky mitata laajoja aallonpituusalueita samanaikaisesti erittäin lyhyessä ajassa sekä hyvä signaali–kohinasuhde, jota voidaan parantaa spektrien keskiarvottamisella. Lisäksi FTIR-laitteissa ei käytetä valonsädettä rajoittavaa rakoa, mikä parantaa läpäisevyyttä ja mahdollistaa heikosti valoa läpäisevien näytteiden mittauksen. Laitteen korkea aallonpituustarkkuus varmistetaan sisäänrakennetulla He–Ne-laserilla, jota käytetään interferometrin kalibrointiin (Smith 2011, s. 45). Menetelmän rajoituksina voidaan mainita veden voimakas infrapunaabsorptio sekä spektrien tulkinnan vaatima vertailu referenssispektreihin, jotta yhdisteet voidaan tunnistaa luotettavasti (Griffiths & de Haseth 2007, s. 46; Smith 2011, s. 45).

3 VALIDOINTI

NIR-spektroskopiaan perustuvia mittausantureita voidaan hyödyntää kiinteiden ja jauhemaisien näytteiden koostumuksellisessa analyysissä. Ennen mittausjärjestelmän käyttöönottoa prosessivalvonnassa on kuitenkin välttämätöntä varmistaa menetelmän toimivuus ja luotettavuus asianmukaisen validoinnin avulla. Validoinnin tarkoituksena on osoittaa, että NIR-analytiikka tuottaa johdonmukaisia, toistettavia ja käyttötarkoitukseen soveltuvia tuloksia sekä laboratorio-olosuhteissa että todellisissa prosessiympäristöissä (Burns & Ciurczak 2007).

Validointiprosessi voidaan jakaa sisäiseen ja ulkoiseen validointiin. Sisäinen validointi arvioi menetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta kontrolloiduissa olosuhteissa, kun taas ulkoinen validointi varmistaa mallin toimivuuden erilaisissa käyttötilanteissa ja vaihtelevilla näytematriiseilla. Näiden vaiheiden avulla voidaan arvioida menetelmän kokonaisluotettavuutta ja soveltuvuutta prosessianalytiikkaan (Burns & Ciurczak 2007; Esbensen 2010).

3.1 Sisäinen validointi

Sisäisen validoinnin tarkoituksena on varmistaa analyysimenetelmän luotettavuus kontrolloiduissa laboratorio-olosuhteissa. Menetelmää arvioidaan mittaamalla samoja näytteitä toistuvasti ja vertaamalla tuloksia standardoituihin referenssimenetelmiin. Validoinnissa tarkastellaan menetelmän tarkkuutta, toistettavuutta ja uudelleentuottokykyä sekä vasteen lineaarisuutta ja herkkyyttä näytteen ominaisuuksien muuttuessa. Tulosten luotettavuus varmistetaan vertaamalla NIR-mittauksia hyväksytyihin laboratorioanalytiikan menetelmiin. Sisäinen validointi osoittaa, että menetelmä tuottaa yhdenmukaisia ja toistettavia tuloksia, mikä on keskeistä laadunvarmistuksen kannalta elintarvike- ja prosessiteollisuuden sovelluksissa (ICH Q2(R1), 2005; Burns & Ciurczak, 2007; Kemian metrologian opas, 2005).

3.2 Ulkoinen validointi

Ulkoinen validointi arvioi analyysimenetelmän kykyä tuottaa luotettavia ja ennustavia tuloksia näytteillä, joita ei ole hyödynnetty kalibroituvaiheessa, sekä vaihtelevissa käyttöolosuhteissa.

Validoinnissa mitattuja tuloksia verrataan standardoituihin referenssimenetelmiin analyysin tarkkuuden ja luotettavuuden varmistamiseksi. Menetelmän suorituskykyä arvioidaan tilastollisin tunnusluvuin, kuten hajontaluvuilla, korrelaatiokertoimilla sekä ennustetarkkuutta kuvaavilla virhemittareilla, kuten RMSEP-arvolla (Root Mean Square Error of Prediction). Ulkoinen validointi on erityisen tärkeää teollisissa sovelluksissa, sillä sen avulla voidaan osoittaa analyysimenetelmän toimivuus todellisissa prosessiolosuhteissa ja vaihtelevilla näytematriiseilla, eikä ainoastaan laboratorio-olosuhteissa tehdyn kalibroinnin perusteella. Näin varmistetaan, että menetelmä täyttää prosessianalytiikalle asetetut tarkkuus- ja luotettavuusvaatimukset (Esbensen 2010; Burns & Ciurczak 2007; ISO 12099:2017).

3.3 RMSECV (Root Mean Square Error of Cross-Validation)

RMSECV eli ristivalidoinnin neliöjuurivirhe on keskeinen mittari NIR- ja ATR-kalibrointimallien tarkkuuden ja luotettavuuden arvioinnissa. Se kuvaa ennusteiden keskimääräistä poikkeamaa todellisista referenssiarvoista, kun mallia testataan näytteillä, joita ei ole käytetty sen muodostamisessa (Esbensen, 2010; Martens & Næs, 2013). RMSECV lasketaan k-fold-ristivalidoinnilla, jossa kalibrointiaineisto jaetaan osajoukkoihin ja jokainen osajoukko ennustetaan vuorollaan mallilla, joka on rakennettu muulla aineistolla. Ennustevirheiden neliöt keskiarvoistetaan ja niiden neliöjuuri muodostaa RMSECV-arvon (Esbensen, 2010). RMSECV:n yksikkö on sama kuin mitattavalla suureella, ja mitä pienempi arvo on suhteessa kalibrointiaineiston vaihteluun, sitä paremmin malli yleistyy ja ennustaa uusia näytteitä. Tämän vuoksi RMSECV on keskeinen tunnusluku kalibrointimallien laadun ja käytännön soveltuvuuden arvioinnissa erityisesti prosessi- ja elintarvikeanalytiikassa (Martens & Næs, 2013).

3.4 Mittausepävarmuus kalibroinnissa

Mittausepävarmuus on keskeinen tekijä NIR- ja ATR-mittausten luotettavuuden arvioinnissa, sillä se kuvaa mittaustulosten mahdollista poikkeamaa todellisesta referenssiarvosta ja mittaustulosten luotettavuutta. Mittausepävarmuuden tunteminen on olennaista kalibrointimallien laadun arvioinnissa sekä tulosten raportoinnissa, jotta analyysin tarkkuus voidaan esittää

kvantitatiivisesti ja johdonmukaisesti (Esbensen, 2010; ISO 12099:2017). Epävarmuus muodostuu useiden tekijöiden yhteisvaikutuksesta, joista merkittävimpiä ovat instrumentin tekniset rajoitteet, näytteen ominaisuudet sekä kalibrintimallin rakenteelliset piirteet (ASTM E1655, 2017; Martens & Næs, 2013). Instrumenttiperäinen epävarmuus liittyy muun muassa spektrometrin herkkyyteen, signaali–kohinasuhteeseen, optisten komponenttien vakauteen sekä ulkoisiin tekijöihin, kuten lämpötilaan, valonlähteen ikääntymiseen ja optisen polun kontaminaatioon (Rinnan ym., 2009, s. 1201–1222). Näytteestä johtuva epävarmuus aiheutuu erityisesti epähomogeenisuudesta, kosteusvaihteluista, partikkelikoon jakaumasta ja näytteen käsittelystä, jotka vaikuttavat spektrin muotoon ja lisäävät mittaushajontaa (ISO 12099:2017; Martens & Næs, 2013). Kalibrintimallin epävarmuus puolestaan riippuu kalibrintidatan kattavuudesta, näytteiden edustavuudesta ja käytetystä regressiomenetelmästä, kuten PLS-regressiosta, ja sitä arvioidaan tyypillisesti RMSEP-arvon avulla, joka kuvaa mallin keskimääräistä ennustevirhettä ulkoisessa testauksessa (Esbensen, 2010; Martens & Næs, 2013). Lisäksi mittausten toistettavuus vaikuttaa kokonaisepävarmuuteen, ja toistomittausten hajonta antaa arvon menetelmän sisäisestä vaihtelusta, joka voidaan sisällyttää epävarmuusarvioon kokonaisluotettavuuden kuvaamiseksi (ASTM E1655, 2017).

3.5 Kalibrintimalli ja PLS-menetelmä

Partial Least Squares (PLS) -menetelmä on keskeinen monimuuttujaregressioon perustuva analyysitekniikka kemometriikassa, erityisesti NIR- ja ATR-spektroskopiassa, joissa aineisto sisältää suuren määrän vahvasti korreloituneita muuttujia. PLS mallintaa selittävien muuttujien (X) ja vasteen (Y) välistä yhteisvaihtelua muodostamalla latenteja muuttujia, jotka kuvaavat datan systemaattista informaatiota (Wold, Sjöström & Eriksson 2001, s. 110–117). Menetelmä yhdistää pääkomponenttianalyysin ja lineaarisen regression periaatteita, minkä ansiosta se soveltuu tilanteisiin, joissa muuttujien määrä ylittää havaintojen määrän tai joissa esiintyy voimakasta monikollineaarisuutta (Haaland & Thomas 1988, s. 1194–1198). PLS on osoittautunut erityisen käyttökelpoiseksi spektroskooppisten aineistojen analyysissä, sillä latenttien muuttujien avulla voidaan erottaa kemiallisesti merkityksellinen informaatio kohinasta

ja taustavaikutuksista, mikä mahdollistaa erilaisten koostumuksellisten ominaisuuksien ennustamisen monimutkaisista näytematriiseista (Tobias 2016, s. 1–12). Kalibrintimallin suorituskyky riippuu aineiston edustavuudesta ja valitusta latenttien muuttujien määrästä, ja mallin luotettavuutta arvioidaan tavallisesti ristivalidoinnilla RMSECV-arvon avulla, joka kuvaa mallin yleistettävyyttä uusille näytteille (Mevik & Wehrens 2007, s. 1–23). PLS tarjoaa siten joustavan ja tehokkaan menetelmän spektroskooppisten kalibrintimallien rakentamiseen teollisissa prosessi- ja laadunvalvontasovelluksissa.

4 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tämän luvun tarkemmat menetelmä- ja materiaalikuvaukset ovat salaisia toimeksiantajan pyynnöstä. Alla esitetään luvun julkinen yhteenveto.

Tässä luvussa kuvataan opinnäytetyössä hyödynnetty tutkimusasetelma sekä sovelletut analyysimenetelmät yleisellä tasolla. Luvussa tarkastellaan erilaisten näytematriisien analysointiin liittyviä periaatteita, näytteiden käsittelyn keskeisiä lähtökohtia sekä spektroskooppisiin mittauksiin perustuvien analysaattorien käyttöä osana teollista mittauskokonaisuutta. Lisäksi kuvataan aineiston keruun yleisiä vaiheita sekä mittausten luotettavuuteen, toistettavuuteen ja laitteiden käyttöön liittyviä yleisiä havaintoja. Tutkimus toteutettiin kvalitatiivisena menetelmänä, jossa painopiste oli käytännön havainnoissa, vertailevassa tarkastelussa sekä mittausjärjestelmien toimivuuden arvioinnissa. Työssä tarkasteltiin eri spektroskooppisten mittaustekniikoiden soveltuvuutta prosessianalytiikan näkökulmasta sekä menetelmien yleisiä ominaisuuksia ilman sovelluskohtaisia yksityiskohtia.

5 TULOKSET

Tämän opinnäytetyön tulokset ovat salaisia toimeksiantajan pyynnöstä. Julkiseen raporttiin ei sisällytetä numeerisia tuloksia, kaavioita, taulukoita eikä niiden yksityiskohtaista analyysiä.

Tässä osiossa tarkasteltiin analyysimenetelmien toimivuutta ja luotettavuutta prosessiympäristössä. Tuloksissa esitettiin analyysikanavien ulkoinen validointi, kalibrointimallien kehitystä koskevat havainnot sekä eri analysaattoreiden välinen suorituskykyvertailu. Lisäksi arvioitiin näytteiden käsittelyn vaikutusta mittaustarkkuuteen sekä mittausjärjestelmien toimintaa erilaisissa mittaustilanteissa. Osana tuloksia tarkasteltiin myös mittausten toistettavuutta ja rinnakkaismittauksia, joiden avulla arvioitiin analyysimenetelmien sisäistä vaihtelua ja mittausten yhdenmukaisuutta. Näiden tarkastelujen avulla voitiin arvioida menetelmien soveltuvuutta jatkuvaan käyttöön ja laadunvalvontaan.

6 YHTEENVETO JA POHDINTA

Tämän opinnäytetyön yksityiskohtaiset tulokset ja johtopäätökset ovat salaisia toimeksiantajan pyynnöstä, minkä vuoksi julkinen yhteenveto esitetään yleisellä tasolla. Työn tavoitteena oli ottaa käyttöön uusi spektroskooppinen analysaattori ja arvioida sen soveltuvuutta teolliseen prosessianalytiikkaan. Projektin aikana valmisteltiin mittausjärjestelmän käyttöönottoa, kerättiin aineistoa, toteutettiin käyttäjien perehdytystä sekä kehitettiin mittausprosessiin liittyviä toimintamalleja.

Työ tarjosi kokonaiskuvan siitä, millaisia vaiheita uuden analysaattorin käyttöönotto teollisessa ympäristössä edellyttää sekä millaisia tekijöitä on huomioitava analyysimenetelmien soveltuvuuden ja luotettavuuden arvioinnissa. Lisäksi työ tuotti käytännön kokemusta spektroskooppisten mittaustekniikoiden hyödyntämisestä tuotantoprosessien tukena. Jatkokehityksen kannalta keskeisiä tekijöitä ovat prosessien jatkuva seuranta, henkilöstön osaamisen ylläpito sekä analytiikan laadunvarmistus, jotta mittausmenetelmien luotettavuus säilyy pitkällä aikavälillä.

LÄHTEET

ASTM International. (2017). Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis (ASTM E1655-17). ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E1655-17>

Burns, D. A., & Ciurczak, E. W. (2007). *Handbook of near-infrared analysis*. CRC Press. <https://www.routledge.com/Handbook-of-Near-Infrared-Analysis/Burns-Ciurczak/p/book/9780849373932>

Cayuela, J. & García, J. (2017). Sorting olive oil based on alpha-tocopherol and total tocopherol content using near-infrared spectroscopy (NIRS) analysis. *Journal of Food Engineering* 202, 79-88.

Chen, Y., Liu, H., Deng, Y., Veksler, D., Shur, M., Zhang, X., Schauki, D., Fitch, M., Osiander, R., Dodson, C., & Spicer, J. (2004). Spectroscopic characterization of explosives in the far-infrared region. *Proceedings of Terahertz for Military and Security Applications II* 5411. <https://doi.org/10.1117/12.542748>

Dhillon, A., Singh, K. & Singh, A. (2016). *Attenuated total reflectance (ATR) principle and applications*. https://www.researchgate.net/publication/303907100_Attenuated_Total_Reflectance_ATR_Principle_and_Applications

Ehder, T. (2005). *Kemian metrologian opas*. MIKES julkaisu J6/2005. Mittatekniikan keskus. <https://kemianseurat.fi/finntesting/wp-content/uploads/2019/06/Kemian-metrologian-opas.pdf>

El-Azazy, M. (2018). Infrared spectroscopy – a synopsis of the fundamentals and applications. *Infrared spectroscopy – principles, advances, and applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82210>

Esbensen, K. H. (2010). *Multivariate data analysis in practice*. CAMO Software.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). Michelson interferometer schematic. *In Fourier transform infrared spectrometry* (p. 10). John Wiley & Sons.

Haaland, D. M., & Thomas, E. V. (1988). Partial least-squares methods for spectral analyses. *Analytical Chemistry* 60(11), 1193–1202. <https://doi.org/10.1021/ac00162a020>

Harrick, N. J. (1967). *Internal reflection spectroscopy*. Interscience Publishers.

Heikkilä, T. (2014). *Tilastollinen tutkimus*. Edita Publishing.

Häkkinen, E. (2006). *FTIR-laitteiston ATR-menetelmä polymeerien analysoinnissa*. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. <https://www.theseus.fi/handle/10024/8614>

ICH. (2005). Validation of analytical procedures – Text and methodology. Q2(R1). <https://www.ich.org/page/quality-guidelines>

ISO. (2017). ISO 12099:2017 – Determination of constituents in agricultural products by near-infrared spectroscopy.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. (2005). *Laboratorion analyysitekniikka*. Edita.

Lehtonen, M. & Sihvonen, M. (2023). *Elintarvikeanalytiikan perusteet*. Sanoma Pro.

Lehtonen, P. O. & Sihvonen, M.-L. (2009). *Laboratorioalan analyttinen kemia*. Opetushallitus.

LibreTexts Chemistry. (2020). *How an FTIR Spectrometer Operates*. <https://chem.libretexts.org>

Martens, H. & Næs, T. (2013). *Multivariate calibration*. Wiley.

Mevik, B.-H. & Wehrens, R. (2007). The pls package. *Journal of Statistical Software* 18(2), 1-23. <https://www.jstatsoft.org/article/view/v018i02>

Michigan State University. (2011). *Infrared spectroscopy*. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

Michigan State University (MSU). (2020). *Infrared spectroscopy*. <https://www2.chemistry.msu.edu>

Mitsuishi, A., Yamada, Y., & Yoshinaga, H. (1962). Reflection measurements on reststrahlen crystals in the far-infrared region. *Journal of the Optical Society of America* 52. <https://doi.org/10.1364/JOSA.52.000014>

Mossoba, M., Seiler, A., Kramer, J., Milosevic, V., Milosevic, M., Azizian, H., Steinhart, H. 2009. Nutrition Labeling: Rapid Determination of Total Trans Fats by Using Internal Reflection Infrared Spectroscopy and a Second Derivative Procedure. *Journal of American Oil Chemist Society*, 86, 1037-1045.

Navrátil, M., Cimander, C., & Mandenius, C.-F. (2004). On-line multisensor monitoring. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(3), 415-420. <https://doi.org/10.1021/jf034774>

Niemöller, A., & Holroyd, S. (2019). Applications of near infrared spectrometer. *Bulletin of the International Dairy Federation* 497/2019. <https://fil-idf.org>

Paar, A. (2023). *Near-infrared spectroscopy – Principle of Operation*. <https://wiki.anton-paar.com>

Pasikatan, M., Steele, J., Spillman, C. & Haque, E. (2001). Near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 9, 153-164. <https://doi.org/10.1255/jnirs.319>

Pasquini, C. (2018). Near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1026, 10–15.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.004>

Patrizi, B., Siciliani de Cumis, M., Viciani, S., & D'Amato, F. (2019). Dioxin and related compound detection: Perspectives for optical monitoring. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(11), 2671. <https://doi.org/10.3390/ijms20112671>

Peda. i.a. *Electromagnetic radiation spectrum*. <https://pediaa.com/electromagnetic-radiation-spectrum>

Pinto, R., Locquet, N., Eveleigh, L. & Rutledge, D. (2010). Preliminary studies. *Food Chemistry* 120, 1170-1177. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.063>

Rinnan, Å., van den Berg, F. & Engelsen, S. B. (2009). Review of preprocessing techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28(10), 1201-1222.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>

Santos, P., Pereira-Filho, E. & Rodriguez-Saona, L. (2013). Rapid detection and quantification. *Food Chemistry* 138, 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.139>

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC Press.

<https://www.routledge.com/Fundamentals-of-Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy/Smith/p/book/9781439848187>

Tobias, R. D. (2016). *An introduction to partial least squares regression*. UCLA.

<https://stats.oarc.ucla.edu/wp-content/uploads/2016/02/pls.pdf>

Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L. (2001). PLS-regression: A basic tool of chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 58(2),109-130.

[https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1)