

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Nallimassan liuotus ja sen koostumuksen analysointi ICP-OES:n
avulla**

Pro gradu -tutkielma

12.11.2024

Sarianna Saastamoinen



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa keskitytään ensiksi nalleihin sekä näytteiden liuotusmenetelmiin. Nalleista on käyty läpi niiden toiminnan perusteet sekä lyijypohjaisessa nallimassassa esiintyvät yleisesti käytetyt yhdisteet. Nämä yhdisteet on jaoteltu kappaleittain niiden tehtävän mukaan. Lisäksi lopuksi on käyty läpi raskasmetallivapaita nalleja. Myös ICP-OES-menetelmän perusteet on käyty perusteellisesti läpi. Lisäksi mittauksiin liittyvät matriisi- ja spektraalihäiriöt sekä menetelmänkehitykseen ja validointiin liittyvät asiat ovat käsitelty kirjallisen osan viimeisissä kappaleissa.

Tutkielman kokeellisessa osassa keskitytään suoritettuun liuotusprojektiin. Tavoitteena oli kehittää sopiva menetelmä nallien liuottamiseen, jotta erilaiset nallimassoissa esiintyvät komponentit saataisiin mitattua mahdollisimman hyvin. Myös liuotusprosessia yritettiin saada mahdollisimman lyhyeksi, jotta aikaa saataisiin säästettyä liuotusprosessissa. Liuotukset jaettiin niiden esikokeisiin sekä jatkoliuotuksiin, jotka kehiteltiin esikokeiden perusteella. Tuloksissa läpikäydään käytetyt liuotusmenetelmät sekä liuottimet. Yleisesti tuloksien perusteella 6 M typpihapolla totaaliliuottaminen sekä 5 M hapoilla vaiheittainen liuottaminen olivat parhaimmat menetelmät nallimassan liuottamiseen kokonaisuudessaan. Lisäksi lyhyempi vaiheittainen liuotus oli hyvä vaihtoehto nallimassan liuottamiseen. Myös joillakin yksittäisillä alkuaineilla natriumhydroksidi tai 1 M tai 5 M typpihappo oli tarpeeksi väkevää hyvien tulosten saamiseen. Näitä tuloksia vertaillen saatiin selville sopivat hajotusreagenssit, joista voidaan valita kaikista sopivin, jos halutaan mitata jonkin tietyn yhdisteen määrää nallissa.

Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma sekä erikoistyö on tehty yhteistyössä Nammo Vihtavuori Oy:n sekä Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen kanssa. Työn kokeellinen osa on suoritettu Nammo Vihtavuoren laboratoriossa toukokuun 2023 ja marraskuun 2023 aikana, ja työn kirjallinen osa on kirjoitettu vuoden 2024 aikana. Kokeellisen osan tavoitteena oli kehittää toimiva menetelmä nallimassan liuottamiseen sekä analysoimiseen. Samalla analysoitiin myös nallien räjähdemassan kemiallista koostumusta. Työn aikana opin paljon nalleihin liittyvää tietoa, sekä koostumukseen että niiden toimintaan liittyen. Kirjallisuuden etsinnässä on käytetty apuna Google Scholaria, sekä Jyväskylän yliopiston JYKDOK-tietokannan DOI-hakua.

Työn ohjaajana toimi professori Ari Väisänen, jota haluan kiittää ensiksi alun yhteyshenkilönä toimimisesta, sekä tutkielmaan liittyen hyvin rakentavasta sekä kattavasta palautteesta ja ohjauksesta, sekä ylipäättään mielenkiintoisista keskusteluista. Työn kokeellista osaa ohjasi Nammo Vihtavuoren puolelta Tiia-Maaria Ketola, jota haluan kiittää hyvistä vinkeistä, tuesta ja lukuisista palavereista tuloksiin ja Exceleihin liittyen. Haluan myös kiittää Nammo Vihtavuoren muuta henkilökuntaa, kuten tuotekehityspäällikkö Taneli Laamasta aiheeseen liittyvästä perehdytyksestä, laboratoriossa työskentelevää henkilökuntaa kiinnostavista keskusteluista sekä perehdytyksestä laboratorion toimintaan sekä toimiston puolen muuta henkilökuntaa. Lopuksi haluan kiittää poikaystäväni sekä muuta perhettäni yleisestä tuesta ja kannustuksesta tutkielman aikana.

Jyväskylässä 12.11.2024

Sarianna Saastamoinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe.....	iv
Sisällysluettelo	v
Käytetyt lyhenteet	viii
KIRJALLINEN OSA.....	1
1. Johdanto	1
2. Nallit ja nallimassa.....	2
2.1 Patruunat	2
2.2 Historia sekä käyttö.....	3
2.3 Nallit.....	5
2.4 Nallimassa.....	7
2.4.1. Räjähdeaineet	9
2.4.2 Hapettavat aineet.....	13
2.4.3 Polttoaineet.....	13
2.4.4 Muut aineet	14
2.4.5 Raskasmetallivapaat nallit.....	15
3. Näytteiden liuotusmenetelmät.....	17
4. ICP-spektroskopian perusteet	21
4.1. Näytteensyöttöjärjestelmä.....	22
4.1.1 Peristalttinen pumppu	22
4.1.2 Sumutin	23
4.1.3 Sumutinkammio	27
4.2. Plasma	28
4.3 Optiikka ja spektrometria.....	32
4.4 Detektori.....	35
5. Matriisi- ja spektraalihäiriöt.....	37

5.1 Matriisihäiriöt.....	37
5.2 Spektraalihäiriöt.....	38
6. Menetelmänkehitys ja validointi.....	40
KOKEELLINEN OSA.....	46
7. Johdanto	46
8. Liuotukset.....	47
8.1 Liuotusten esikokeet	47
8.2 Liuotusten jatko.....	50
8.2.1 Yksittäisliuotukset sekä totaaliliuotus.....	50
8.2.2 Vaiheittaiset liuotukset.....	52
8.2.3 Mittaukset.....	55
9. Analyysien tulokset.....	55
9.1 Nallien totaaliliuotuksen tulokset.....	57
9.2 Vaiheittaisten liuotuksien tulokset	61
9.2.1 Vaiheittainen liuotus 5 M hapoilla.....	61
9.2.2 Vaiheittainen liuotus 1 M hapoilla.....	64
9.2.3 Vaiheittaisten liuotusten ja totaaliliuotuksen vertailu	67
9.3 Lyhyempi vaiheittainen liuotus.....	69
9.3.1 Pienet lyijylliset nallit	69
9.3.2 Pienet lyijyttömät nallit.....	73
9.3.3 Isot lyijylliset nallit	75
9.3.4 Isot lyijyttömät nallit.....	79
9.4 Muiden liuotuksien tulokset.....	83
9.4.1 Yksittäisliuotukset 5M hapoilla	83
9.3.2 Liuotusten esikokeiden tuloksia.....	86
9.3.3 Liuotusten esikokeiden sekä muiden yksittäisliuotusten vertailu	87
9.4 Liuotusten yhteenveto	88

10. Yhteenveto	89
Kirjallisuusluettelo	91
Liitteet	96

Käytetyt lyhenteet

ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio -spektroskopia (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy)
SINOXID	Patentoitu lyijystyfnattipohjainen nallikoostumus
SINTOX	Raskasmetallivapaa nallikoostumus (Sine toxico)
TNR-Pb	Lyijystyfnatti, lyijy-2,4,6-trinitroresorsinaatti
TRZN	Tetratseeni, 1-guanyyli-4-nitrosaminoguanyylitetratseeni
PETN	Pentriitti, pentaerytritolitetraniitraatti,
TNT	Trinitrotolueeni
Sb ₂ S ₃	Antimonitrisulfidi
Ba(NO ₃) ₂	Bariumnitraatti
NO _x	Typen oksidit (x=1,2)
Ca-sil./CaSi ₂	Kalsiumsilisidi
DDNP	2-diatso-4,6-dinitrofenoli
K-din/KDNBF	Kaliumdinitrobentsofuroksanaatti
KDNP	Kalium-5,7-dinitro-[2,1,3]-bentsoksadiatsol-4-olaatti-3-oksidi
GA	Gum arabic, arabikumi
H ₂ SO ₄	Rikkihappo
HCl	Vetykloridi, suolahappo
HNO ₃	Typpihappo
HBr	Bromivetyhappo
HF	Fluorivetyhappo
HClO ₄	Perkloorihappo
H ₃ PO ₄	Fosforihappo
NaOH	Natriumhydroksidi
Na ₂ CO ₃	Natriumkarbonaatti
KOH	Kaliumhydroksidi

LiBO ₂	Litiummetaboraatti
PTFE	Polytetrafluorieteeni, teflon
ppm/ppb	Parts per million/parts per billion
RF	Radiotaajuus, radiofrequency
PMT	Valomonistinputki, photomultiplier tube
CID	Charge injection device
CCD	Charge coupled device
ISTD	Sisäinen standardi, internal standard
EIE	Helposti ionisoituvat alkuaineet, easily ionizable elements
IEC	Inter-element-korjaus, inter element correction
LOD	Havaitsemis- tai toteamisraja, limit of detection
LOQ	Määrittäysraja, limit of quantitation
HL-sarja	Huoneenlämmössä aloitettu liuotussarja
UÄ-sarja	Ultraäänessä aloitettu liuotussarja
TOT	Nallien kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet
TOT (ei K)	Sama, kuin TOT, mutta kaliumin (K) arvot on jätetty huomioimatta.

KIRJALLINEN OSA

1. Johdanto

Nallit ovat tärkeä osa patruunoita, koska niiden päätehtävänä on sytyttää ruuti, joka ajaa luodin kohti haluttua kohdetta. Itse nallien nallimassa koostuu yleisesti räjähdäaineista, polttoaineista, hapettavista aineista sekä muista lisäaineista, kuten sidosaineista. Yksi aine voi toimia myös useassa eri roolissa. Nallien koostumus vaihtelee valmistajakohtaisesti, mutta esimerkiksi SINOXID on yleisin käytössä oleva patentoitu koostumus, joka on lyijystyfnattipohjainen.^{1,2,3}

Nallianalytiikkaa voidaan soveltaa laajasti erilaisissa sovelluskohteissa, kuten esimerkiksi ampuma-aserikosten tutkinnoissa. Ammuttaessa patruunoita, joiden nallien massat pohjautuvat SINOXIDin käyttöön, sekä kohteissa, ampujissa että ampuma-alueella on löydettävissä lyijypohjaisia partikkeleita, jotka johtuvat tämän tyyppisten nallien käytöstä. Nykyään myös huoli ympäristöstä sekä ampujien terveydestä on ajanut sekä lyijyvapaiden luotien että nallien kehitystä eteenpäin. Vaikkakin silti lyijypohjaisia nalleja käytetään niiden luotettavuuden sekä toimivuuden takia, on kehitys ajautunut kohti raskasmetalli- ja lyijyvapaita nalleja.³ Tämän takia myös nallien analytiikka on tärkeää, jotta voitaisiin taata myös uusien nallien toimintavarmuus. Jatkuvasti kehittyvä analytiikka on myös tärkeää nallien laadunvalvonnassa, jotta voitaisiin taata niiden toimintavarmuus sekä massan tasainen koostumus.

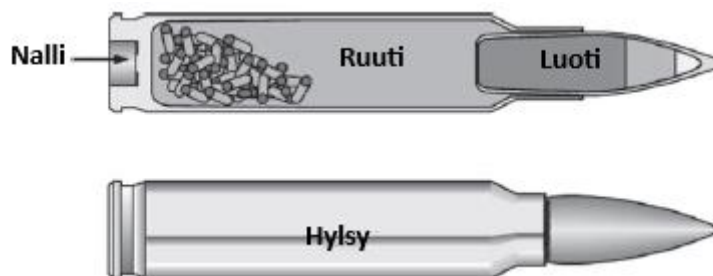
Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio -spektroskopia (ICP-OES) on erittäin monipuolinen ja laajasti käytetty analyysitekniikka, jolla voidaan helposti määrittää erilaisten näytteiden alkuainepitoisuuksia, sekä mitata jopa 70 alkuainetta samanaikaisesti. Siten sen avulla voidaan myös helposti määrittää raskasmetallipitoisuuksia erilaisista näytteistä ja esimerkiksi tässä tapauksessa nallimassan metallipitoisuuksia ja siten eri komponenttien määriä massassa. Menetelmänä ICP-OES onkin käytössä useilla eri aloilla, ympäristöanalytiikasta teollisuusaloihin.^{4,5}

Menetelmänkehitys on monivaiheinen prosessi, joka voi viedä asetettujen tavoitteitten mukaan erittäin kauan. Yleensä menetelmänkehitykseen liittyy itse menetelmän validoinnin lisäksi näytteen koostumuksen selvittäminen, analyysitekniikan valitseminen ja mittaus, sekä lisäksi menetelmän hyväksi toteaminen.^{6,7,8}

2. Nallit ja nallimassa

2.1 Patruunat

Käytännössä kaikki patruunat koostuvat neljästä eri komponentista: hylsystä, nallista, ruudista sekä luodista. Patruunoiden rakenne on nähtävissä kuvassa 1. Aseen liipaisinta painettaessa iskuri osuu patruunan pohjalla olevaan nalliin, jonka sisällä oleva erittäin iskuherkkä räjähdainemassa syttyy ja räjähtää.⁹ Tämä saa aikaan ruudin syttymisen, ja sen palaessa muodostuu korkeapaineisia kaasuja, jotka pakottavat luodin poistumaan hylsystä.^{9,10} Kaasut muodostuvat pienessä tilassa ja niin nopeasti, että paine kasvaa erittäin korkeaksi.⁹ Siten hylsyn etuosassa sijaitseva luoti poistuu asean piipun kautta erittäin korkealla nopeudella.^{9,10} Ruudin palaessa se laajenee piippua kohti, jolloin piipun sekä hylsyn väli saadaan tiiviiksi, jotta korkeapaineiset kaasut voivat työntää luodin ulos hylsystä. Hylsy on suljettu kaikilta sivuilta, paitsi edestä, josta luoti poistuu. Ruudin palamisen seurauksena kaasut muodostavat jopa 2500 bar:n paineen, kun ammutaan 9 mm luotia. Esimerkiksi kiväärillä ammuttaessa paine voi olla 4000–7000 bar:n välillä. Riippuen asean tyypistä, kaliiperista sekä ruutipanoksesta luoti voi lentää satoja tai jopa tuhansia metrejä.⁹



Kuva 1. Patruunan rakenne. Kuva muokattu lähteestä.¹⁰

Patruunoiden kokoamisprosessi koostuu nallin lisäämisestä, hylsyn täyttämisestä ruudilla sekä luodin lisäämisestä. Nalli painetaan hylsyssä olevaan koloon, joka löytyy sen pohjalta. Nalli tulee asettaa koloon tasaisesti, tai muuten patruuna ei sovi asean lippaaseen, joka voi aiheuttaa asean jumittumisen. Hylsy täytetään tarkasti tietyllä määrällä ruutia, koska ylimäärä ruutia voi aiheuttaa palaessaan tapaturmia.¹¹ Se on yleensä valmistettu messingistä (70 % kuparia, 30 % sinkkiä), joka on tarpeeksi pehmeää materiaalia. Joskus materiaalina voidaan käyttää myös alumiinia.^{9,10} Luoti asetetaan tiukasti hylsyn avoimeen yläpäähän, ja hylsyn reunat voidaan esimerkiksi puristaa sen ympärille.^{10,11} Täten patruunalle saadaan sen oikea pituus.¹¹ Puristaminen pitää luodin tiukasti paikoillaan, jotta hylsyn sisälle ei pääse kosteutta, joka voi pilata ruudin.^{10,11} Hylsy suojelee ruutia myös asean kuumalta piipulta, jotta ruuti ei syttyisi liian

aikaisin.¹⁰ Kokoamiseen käytetään puristinta, joka syöttää komponentit oikeassa järjestyksessä. Jos patruunasta puuttuu jokin komponentti tai ne eivät ole oikein paikoillaan, voi se johtaa esimerkiksi vahinkolaukaukseen, aseiden jumitumiseen, pienempään ampumistarkkuuteen tai aseiden räjähtämiseen tai hajoamiseen.¹¹

2.2 Historia sekä käyttö

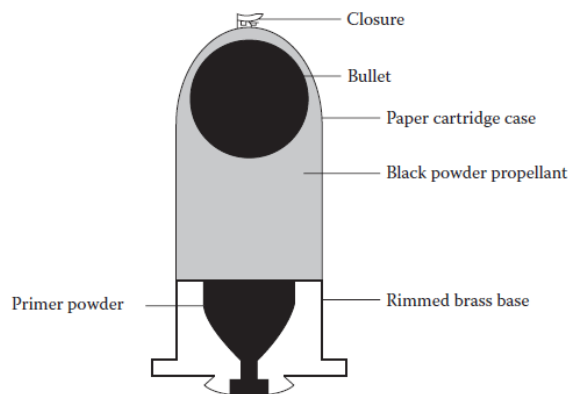
Ensimmäisiä aseita käytettäessä 1400-luvulla ruudin sytyttäminen oli suuri ongelma ennen ensimmäisten nallien keksimistä. Ruudin sytyttämiseen käytettiin esimerkiksi kuumaa metallilankaa tai hehkuvaa hiilenpalaa, jolla kosketettiin ruutia piipun takaosasta.^{1,2} Tämä tapa ruudin sytyttämiseen oli erittäin epäkäytännöllinen, koska ampujan tuli olla lähellä tulta, jotta asetta voitiin käyttää.¹ Asetta ei voitu myöskään sytyttää kunnolla kovassa tuulella tai sateessa, ja tähtääminen oli hankalaa.^{1,2} Tämän takia kehiteltiin uusi tapa sytyttää ruuti, jossa käytettiin narua, joka oli kastettu kaliumnitraattiin ja kuivattu. Kun tämän narun pää sytytettiin, ja laitettiin piippuun, se paloi noin 2,5 senttiä minuutissa. Lopulta ruuti syttyi, kun palava osa saavutti sen. Vaikka tämä tapa oli parempi, kuin aiemmin, oli se silti riippuvainen sääolosuhteista. Lisäksi ruudin sytyttämiseen kului kauan aikaa.¹

Ensimmäinen mekaaninen laite, jolla ruuti sytytettiin, oli niin sanottu lunttulukko (engl. match lock), jossa tikku kiinnitettiin aseeseen pidikkeen avulla, ja painamalla liipaisinta tikun palava pää laskeutui ampuma-astiaan sytyttäen ruudin. Tämä sytytti lopulta pääpanoksen. Vaikkakin tämä oli huomattava parannus edellisiin tapoihin verrattuna, oli se silti riippuvainen sääolosuhteista, kuten tuulesta, joka pystyi esimerkiksi puhaltamaan pannussa olevan ruudin pois. Tämä ratkaistiin asettamalla suojuus ruudin päälle, vaikkakin sääolosuhteet vaikuttivat silti aseiden laukaisuun.^{1,2}

Seuraava suurempi parannus laukaisumekanismiin oli pyörälukko, joka kehitettiin 1700-luvulla. Se toimi samalla tavalla, kuin lunttulukko, mutta ampuma-astioissa oleva ruuti saatiin syttymään piikiven tai pyriitin avulla saaduista kipinöistä. Jousivetoista hammasratasta pyöritettiin kiviä vasten, jolla saatiin aikaiseksi kipinä.^{1,2} Pyörälukosta kehitettiin piilukkoase, jossa kipinät aiheutettiin iskevällä liikkeellä aiemman hiontaliikkeen sijasta. Piikivi oli kiinnitetty vasaraan, jonka pudotessa piikivi osui ampuma-astian kannen yläpintaan, jolloin kansi aukesi ja syntyvät kipinät sytyttivät ruudin ja lopulta pääpanoksen. Nyt aseita voitiin käyttää monissa erilaisissa sääolosuhteissa, mutta mekanismina tämä ei ollut kovinkaan luotettava. Piikivien käyttöikä oli vain muutamia kymmeniä kertoja, ja aseita jouduttiin huoltamaan usein. Usein myös luodit jäivät piippuun, vaikka liipaisinta painettiin, ja ampuma-

astiassa oleva ruuti oli edelleen altis sääolosuhteille. Myös liipaisimen painamisen sekä luodin ampumisen välinen viive oli edelleen iso ongelma.¹

Lopulta 1800-luvulla kehitettiin ensimmäiset nallit käyttäen elohopeafulminaattia. Muutama elohopeafulminaattirae aseteltiin piipun takaosassa olevaan reikään, ja ne sytytettiin iskun avulla. Syntyvät liekit sytyttivät ruudin.¹ Elohopeafulminaattia syntetisoitiin elohopeaoksidin, alkoholin ja typpihapon reaktion avulla. Sitä oli mahdollista valmistaa helposti saatavista materiaaleista hyvinkin yksinkertaisesti ilman monimutkaisia reaktioita. Tästä syystä sen käyttöä jatkettiin hyvinkin pitkään esimerkiksi idässä, jopa halvempien räjähdysaineiden käyttöönoton jälkeen. Lisäksi elohopeafulminaatti riittää yksin räjähdysaineena, kun valmistetaan erittäin räjähdysherkkiä ammuksia.² Elohopeafulminaatin kehittämisen takia kehitettiin monia erilaisia variaatioita ruudin sytyttämiseen. Esimerkiksi alkukantaiset nallit, jotka olivat jauhemuodossa, saatiin syttymään iskun avulla kipinöiden sijasta.^{1,2} Samoihin aikoihin vuonna 1812 kehitettiin hylsy, joka muistuttaa rakenteeltaan nykyisiä hylsyjä. Nykyiset patruunat kehitettiin näiden pohjalta.¹



Kuva 2. Ensimmäisten nalleja käyttävien patruunoiden rakenne.¹

Aseiden kehityksen myötä myös nallien kehitys jatkui, ja nallimassa päätettiin laittaa nallikuppeihin. Nallimassan kehityksessä päätettiin alkaa käyttää erilaisia sekoituksia pelkän elohopeafulminaatin sijasta. Esimerkiksi klooraattiseoksia, natriumnitraattia, ruutia tai rikkiä voitiin lisätä massaan. 1900-lukuun asti seoksien koostumusta ei muutettu juuri ollenkaan. Nallimassa koostui lähinnä elohopeafulminaatista, kaliumklooraattista sekä antimonitrisulfidista, ja lisäksi käytettiin lisäaineina lasi- tai kvartsijauhetta kitkan luomiseen sekä kumia sidosaineena.²

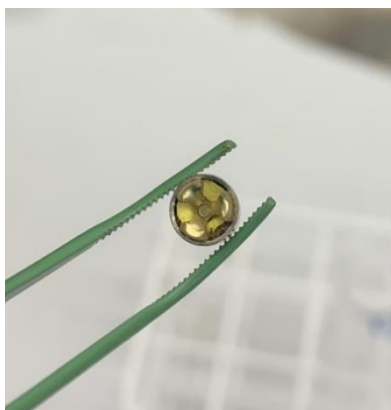
1900-luvulla teknologian kehittymisen myötä huomattiin, että aseissa oli huomattavaa korroosiota. Tämän ajateltiin johtuvan uuden savuttoman nitroselluloosan käytöstä, mutta tutkimuksien jälkeen korroosion huomattiin johtuvan nalleissa olevista kloriiteista. Korroosio-

ongelma ratkaistiin korvaamalla hapettimena toimivat kloriitit bariumnitraatilla. Seuraavana ongelmana oli elohopean myrkyllisyys. Tämä voitiin ratkaista löytämällä uusi räjähdeaine, ja lopulta vuonna 1914 huomattiin, että trinitroresorsinolin lyijysuola (lyijytrisinaatti eli lyijystyfnaatti) toimisi primääriräjähteenä.^{2,12} Se muodosti keltaisenruskeita kiteitä, jotka räjähtivät noin 280 celsiusasteessa. Koska lyijystyfnaatin huomattiin olevan vähemmän iskuherkkää verrattuna elohopeafulminaattiin, päätettiin nallimassaan lisätä toista räjähdeainetta. Täten massaan lisättiin alhaisemman syttymispisteen (135 °C) omaavaa tetratseeniä stabiloimaan seosta.²

Näiden kahden räjähteen kehittäminen johti nykyään käytettävään nallimassan koostumukseen, jota kutsutaan nimellä SINOXID. Tämä yhdistelmä levisi maailmalle, ja siitä tuli eniten käytetty nallimassassa käytetty räjähdemassayhdistelmä. Se on kemiallisesti stabiili, että sitä voitiin säilyttää varastossa jopa hyvinkin kosteissa olosuhteissa ja korkeissa lämpötiloissa. Se takasi myös korkean korroosio- ja eroosioresistenttiyden. Sitä käytettäessä saavutettiin myös erittäin korkeat ammutatarkkuudet, ja nallimassa sytytti ruudin monissa erilaisissa olosuhteissa. SINOXID:a käytettiin suorituskykytesteissä (engl. benchmark) muissa nallimassan kehitykseen liittyvissä testeissä. SINOXID:a sisältävien nallien pohjalta alettiin myös kehittämään lyijyttömiä nalleja ampujien terveyden sekä ympäristön takia. Nallimassan kehityksessä haluttiin korvata lyijyä sisältäviä yhdisteitä sekä raskasmetalleja sisältäviä yhdisteitä, ja tämän pohjalta kehiteltiin uusi koostumus, jota kutsuttiin nimellä SINTOX. Se on toiminut pohjustuksena useille muille uusille koostumuksille, joita on kehitelty lähiaikoina.²

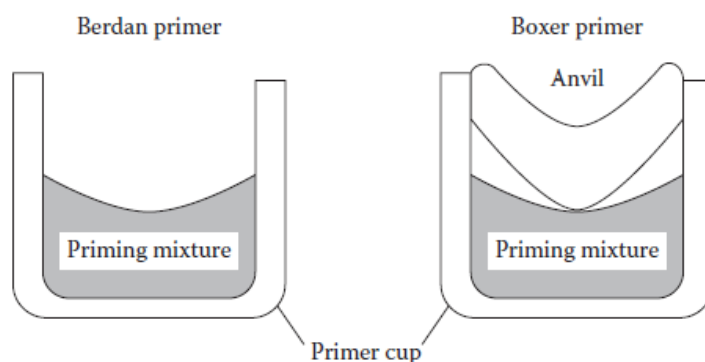
2.3 Nallit

Nallit sijaitsevat hylsyjen pohjan keskiosassa, ja ne koostuvat nallikupista, alasimesta, paperilevystä sekä nallimassasta, joka on sijoitettu kupin sisään. Joskus alasimen päälle voidaan asettaa myös lakka.^{1,11,13,14} Alla olevassa kuvassa 3 on nähtävissä, miltä nallit näyttävät. Nallin päällä on nähtävissä alasin, jonka alla näkyy paperilevy. Alasimen ja paperilevyn alla sijaitsee nallimassa.^{1,15}



Kuva 3. Liuotuskokeissa käytetty kiväärinalli.

Yleisesti käytettyjä nallityyppjä ovat berdan- ja boxer-nallit, jotka ovat nähtävissä kuvassa 4.^{1,15} Ne eroavat rakenteeltaan siten, että berdan-nalleissa ei ole alasinta nallimassan päällä, vaan se on osa hylsyä. Boxer-nalleissa alasin on osa nallia, joka on asetettu kupin sisään. Yleisesti boxer-nallit ovat suositumpia, koska ne voidaan vaihtaa helposti. Berdan-nallikupit lakataan sisältä, täytetään räjähdainemassalla, jonka jälkeen massan päälle asetetaan paperi sekä lopulta lakka.¹



Kuva 4. Berdan- ja Boxer-nallit ja niiden erot.^{1,15}

Nallikupit sekä alasin valmistetaan yleensä messingistä.^{1,11,13} Myös kuparia, nikkelipinnoitettua kuparia tai messinkiä tai sinkkipinnoitettua terästä käytetään kuppien valmistamiseen. Nallikuppien koostumukselle on määritelty tietyt metalliprosentit. Se voi koostua esimerkiksi 95–98 % kuparista, 2–5 % sinkistä, sekä lisäksi se saa sisältää epäpuhtauksina maksimissaan 0,05 % lyijyä, 0,1 % arseenia, 0,002 % vismuttia ja 0,01 % antimonia. Koostumus voi myös olla esimerkiksi 72–74 % kuparia, 26–28 % sinkkiä, ja sekä lisäksi seos ei saa sisältää 0,1 % enempää epäpuhtauksia eikä enempää, kuin 0,1 % lyijyä ja 0,05 % rautaa.¹

Yleisesti nallikuppien koko vaihtelee aseissa käytetyn patruunan mukaan sekä asetyypin mukaan.^{1,11} Nallikuppien halkaisijat, joita käytetään kivääreissä, pistooleissa ja revolvereissa,

vaihtelevat kooltaan 4,4–5,3 mm välillä. Haulikoiden nallikuppien halkaisijat ovat 6,1–6,2 mm välillä. Vaikkakin kiväärien, pistoolien ja revolvereiden nallikuppien halkaisija on samaa luokkaa, kiväärien nallikuppien seinät ovat kuitenkin paksummat, ja nallimassan määrä on suurempi, jonka takia nallit ovat korkeampia. Kiväärinallien seinämien tulee olla paksummat, jotta ne kestäisivät iskurista tulevan iskun ja korkeat paineet, ja nallimassan määrä on suurempi, koska ruutia on patruunassa enemmän.¹

Nallikupin sisällä sijaitsee nallimassa, joka on erittäin iskuherkkää.^{9,11} Tämän räjähdainemassan päälle painetaan kolmion muotoinen kappale, jota kutsutaan alasimeksi.¹¹ Riippuen valmistajasta, joskus myös alasimen päälle voidaan laittaa lakka suojelemaan vielä nallimassaa kosteudelta.^{1,11} Nallimassa asetetaan nallikuppiin märkänä, jonka jälkeen se kuivataan.¹⁵ Nallimassan määrä vaihtelee 0,013 gramman ja 0,352 gramman välillä, mutta tyyppillisesti se voi olla 0,05–0,12 g välillä.¹ Kun aseeseen iskuri osuu nallin pohjaan, nallikupin keskiosa painuu kokoon, ja samalla se puristaa nallimassan sen sisäpinnan ja alasimen väliin.^{1,11} Tämä saa räjähdainemateriaalin syttymään, ja syntyvät liekit sytyttävät hylsyssä olevan ruudin sekä laukausten lopulta luodin.^{1,11,13} Siten ideaalisen nallikupin tulee laajentua helposti, ja olla kaasutiivis ja tarpeeksi vahva, jotta se kestäisi iskun, jonka aseeseen iskuri tuottaa sekä itse nallimassan räjähtämisen. Sen tulee kestää myös kaasujen tuottamat paineet, vaikka iskuri olisi jo osunut sen pohjaan.¹

2.4 Nallimassa

Nalleissa oleva räjähdainemassa sijaitsee nallikupin sisällä.^{1,9,11} Ideaalisesti nallimassa koostuu halvoista, helposti saatavilla olevista ja suhteellisen turvallisista yhdisteistä, jotka hajoavat nopeasti ja eksotermisesti. Ainoa yhdiste, joka sopii tähän, olisi lyijydinitroresorsinaatti, mutta se on aivan liian herkkää.¹ Käytännössä mikään kemiallinen yhdiste ei täytä kaikkia näitä vaatimuksia. Siksi nallimassa on koostumukseltaan yhdisteiden seos, jotka eivät yksittäin ole räjähdysherkkiä, mutta herkistävät toisiaan sen verran, että ne syttyvät ja palavat nopeasti. Erilaisten yhdisteiden lisäyksen tarkoituksena on nopeuttaa räjähdainemateriaalin palamista.^{1,14} Sen takia suurin osa nallimassayhdisteistä koostuu yhdestä tai useammasta räjähdysyhdisteestä, hapettavasta aineesta, palamiseen tarvittavasta polttoaineesta, sekä herkistävästä aineesta.^{1,16,17} Usein näiden lisäksi massassa voidaan käyttää muita yhdisteitä esimerkiksi kitkan lisäämiseen tai sidosaineena.¹

Yleisimmät nallimassoissa käytettävät pääkomponentit ovat (normaali) lyijystyfniaatti (TNR-Pb), bariumnitraatti ja antimonitrisulfidi. Muita yleisesti käytettyjä yhdisteitä ovat tetratseeni

(TRZN), pentriitti (PETN), alumiini, ja lisäksi voidaan käyttää myös lasijauhetta sekä muita erilaisia yhdisteitä.^{1,14,17,18,19,20} Lyijystyfnatti toimii nallimassassa räjähdaineena, joka syttyy iskun vaikutuksesta aseeseen iskurin osuessa nallin pohjaan. Bariumnitraatti toimii hapettajana, joka antaa massan palamiseen tarvittavan hapen, ja antimonitrisulfidi toimii palamisessa tarvittavana polttoaineena, joka palaa erittäin nopeasti.^{16,17} Joissain tapauksissa yhden yhdisteen lisäämisellä voi olla usea eri tarkoitus. Esimerkiksi antimonitrisulfidi voi toimia sekä polttoaineena että herkistävänä aineena (kitkan lisääminen).¹ Nallimassassa olevien yhdisteiden prosentuaalinen määrä vaihtelee valmistajan mukaan, mutta se voi olla esimerkiksi Taulukon 1 mukainen.^{14,15,18}

Taulukko 1. Yleisimmät nallimassassa olevat yhdisteet ja niiden prosentuaalinen määrä.

Komponentti	Prosentuaalinen määrä
Lyijystyfnatti (TNR-Pb)	38 %
Tetratseeni (TRZN)	6 %
Bariumnitraatti Ba(NO ₃) ₂	34 %
Antimonitrisulfidi (Sb ₂ S ₃)	15 %
Pentriitti (PETN)	4 %
Alumiinijauhe	3 %

Nallimassan palamisen tarkoituksena on sytyttää hylsyn sisällä oleva ruuti, joka antaa lopulta luodille vauhdin.^{1,16} Kun nallimassa palaa, se poistuu lopulta aseesta kaasuna mistä tahansa vapaana olevasta reiästä tai raosta. Myös tästä voidaan itse nallin liuotuksen lisäksi analysoida nallimassan koostumusta, kun kaasut muuttuvat pieniksi partikkeleiksi. Näiden partikkeleiden laskeuduttua erilaisille pinnoille ampuma-aseen käyttämisen jälkeen, kuten esimerkiksi vaatteille tai käsille, niistä voidaan mitata aseeseen laukaisun jälkeisiä jäämiä. Näiltä eri pinnoilta voidaan mitata varsinkin nallien kolmea eri pääkomponenttia, lyijyä, antimonia sekä bariumia. Tätä voidaan hyödyntää esimerkiksi rikosteknisissä tutkimuksissa.¹⁶

Palamisnopeudella, kaasujen määrällä, tuotettujen kiinteiden partikkeleiden määrällä sekä liekin kestolla on suuri vaikutus nallimassan tehokkuuteen. Palamisnopeus kasvaa paineen kasvaessa, ja luodin poistuessa aseeseen piipusta paine laskee. Tuotettujen kaasujen tilavuus 0,15 g nallimassalle huoneenlämmössä ja normaalipaineessa on noin 1,5 kuutiosenttimetriä (cm³). Palamisen aikana syntyneet hehkuvat kiinteät hiukkaset kulkevat kaasujen mukana, ja ne edistävät syttymistä lämpösäteilyn avulla. Niiden prosenttiosuus vaihtelee koostumuksen

mukaan, mutta sen on arvioitu olevan noin 70 %. Nallien räjähtämisen takia muodostuvien liekkien purkausten kestot vaihtelevat 400 ja 750 mikrosekunnin välillä, ja kokonaiskestot vaihtelevat 650 ja 1500 mikrosekunnin välillä.¹

Nykyajan nallimassa on erittäin toimintavarmaa ja maailmanlaajuisesti käytettyä, sekä yhdisteiden koostumuksia sekä yhdistelmiä kehitetään jatkuvasti. Nallimassojen reseptit ovat yleensä valmistajien omaa tietoa, joten tarkkoja koostumuksia ei voida juurikaan määrittää tarkasti yhdellä tapaa.^{1,2}

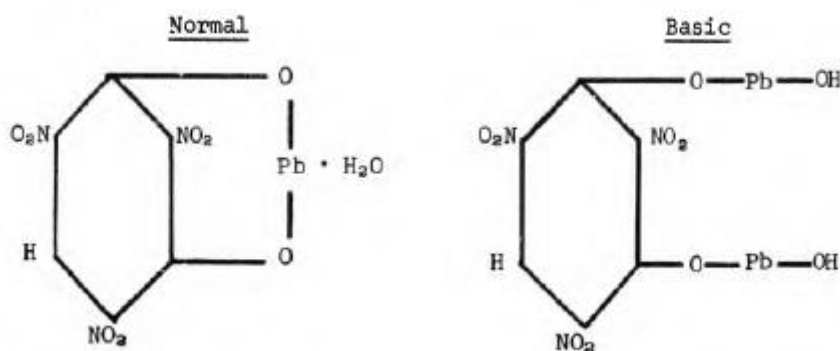
2.4.1. Räjähdeaineet

Räjähdeksi kutsutaan yksittäisiä aineita tai niiden seoksia, jotka esimerkiksi iskun tai lämmön vaikutuksesta räjähtävät, ja vapauttavat lämpöenergiaa ja erilaisia syntyviä kaasuja ympäristöön.²¹ Ne voidaan jakaa erilaisiin ryhmiin, kuten räjähdysten ajoaineisiin, primääri- ja sekundaariräjähdeisiin ja voimakkaisiin räjähdeisiin.^{21,22} Ajoaineet ovat aineita, jotka sisältävät itsessään kaiken niiden hajoamiseen tarvittavan hapen. Ne eivät itsessään räjähdä, vaan palavat. Esimerkkinä ajoaineista voidaan käyttää mustaruutia.²¹ Primääriräjähdeet eli aloiteräjähdeet räjähtävät iskun tai lämmön vaikutuksesta. Ne eivät pala, kuten ajoaineet. Erilaisia primääriräjähdeitä ovat esimerkiksi elohopeafulmiinaatti, lyijyatsidi, tetratseeni ja lyijystyfnaatti. Voimakkaat räjähdeet eli sekundaariräjähdeet räjähtävät joko iskun tai primääriräjähdeiden räjähtämisen vaikutuksesta.^{21,22,23} Ne voimistavat primääriräjähdeiden vaikutusta, eli toimivat niin sanottuina tehosteräjähdeinä.²² Ne ovat voimakkaampia verrattuina primääriräjähdeisiin, mutta vähemmän herkempiä. Sekundaariräjähdeitä ovat muun muassa dynamiitti, trinitrotolueeni (TNT), nitroselluloosa sekä pentriitti.^{21,22,23} Nalleissa räjähdeaineiden tehtävänä on sytyttää hapettajan ja polttoaineiden välinen reaktio.²² Sekundaariräjähdeet räjähtävät primääriräjähdeiden räjähdysten seurauksena, ja heti sen jälkeen ne hajoavat melkein heti stabiileimmiksi yhdisteiksi.²³

Usein nalleissa käytetään räjähdeaineina erilaisia atsideja, fulmiinaatteja, diatsoyhdisteitä ja nitro- tai nitrosyhdisteitä, kuten esimerkiksi lyijy- tai hopea-atsidia, elohopeafulmiinaattia, lyijystyfnaattia. Myös TNT:tä ja pentriittiä voidaan käyttää räjähdeaineina pienissä määrin, mutta niitä käytetään myös herkistäjänä.¹ Yleisimmät räjähdeaineet nallimassoissa ovat normaali lyijystyfnaatti, tetratseeni sekä pentriitti.¹⁴ Nallimassa saadaan syttymään siten, että aseisen iskun osuu nallin pohjaan ja sytyttää primääriräjähdeet eli tetratseenin ja lyijystyfnaatin, jotka sytyttävät voimakkaan räjähdeiden eli pentriitin. Iskurin osumisesta syntynyt mekaaninen energia muunnetaan lämpöenergiaksi, joka sytyttää räjähdeet ja leviää nopeasti joka suuntaan.

Syntyvät liekit koostuvat palavista kaasuista, kiinteistä partikkeleista sekä nestemäisistä pisaroista. Näitä kahta verratessa tetratseeni on iskuherkempi, ja sitä tarvitaankin stabiloimaan nallien herkkyyttä. Nallimassan palamisesta syntyvät liekit ovat seurausta nopeasta palamisesta, eikä itse räjähdyksestä.²²

Lyijystyfnaatti (trinitroresorsinoli, lyijy-2,4,6-trinitroresorsinaatti, TNR-Pb) on yleisin nalleissa käytetty primääriräjähdde.²² Sitä valmistetaan sekoittamalla magnesiumstyfnaattiliuosta ja lyijynitraatti- tai lyijyasetaattiliuosta keskenään, ja lisäämällä laimeaa typpihappoa saatuun liuokseen.^{21,23,24} Lyijystyfnaattia on kahta eri muotoa: emäksistä ja normaalia, joita molempia käytetään primääriräjähteinä.^{14,21,24} Emäksistä muotoa käytetään enimmäkseen Yhdysvalloissa, kun taas Euroopassa käytetään normaalia muotoa.²² Emäksinen sekä normaali muoto eroavat toisistaan rakenteeltaan siten, että emäksisessä muodossa on mukana ylimääräinen lyijy- ja happiatomi. Nämä aiheuttavat eroavaisuuksia molekyylipainossa, palamislämmössä ja kiderakenteessa. Verrattaessa nalleja, joissa on käytetty normaalia sekä emäksistä TNR-Pb:tä, huomattiin, että normaalia TNR-Pb:tä käyttävät nallit voivat siirtää enemmän energiaa ja siten myös suurempia määriä kaasuja korkeammassa lämpötiloissa ja paineissa, kuin emäksistä TNR-Pb:tä käyttävät nallit.¹⁴

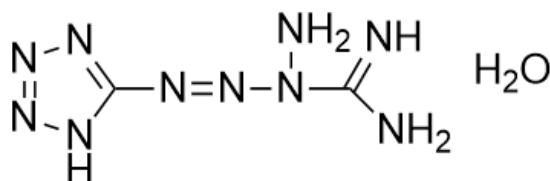


Kuva 5. Vasemmalla normaali ja oikealla emäksinen TNR-Pb.^{12,14,21,22,24}

Lyijystyfnaatin määrä nallimassassa vaihtelee valmistajien mukaan, mutta yleisesti sen määrä on 35–40 % välillä.¹⁴ Vaikkakin lyijystyfnaatin räjähdysnopeus sekä teho ovat hyviä, se yksistään on huono primääriräjähdde.²² Sen takia nalleihin lisätään useampaa räjähddeainetta, kuten tetratseenia tai pentriittiä.^{1,14,21,22} Lyijystyfnaatti ei aiheuta korroosiota eikä reagoi metallien kanssa, ja on tarpeeksi iskuherkkä verrattuna esimerkiksi lyijyatsidiin, joka on erittäin iskuherkkää.^{14,22}

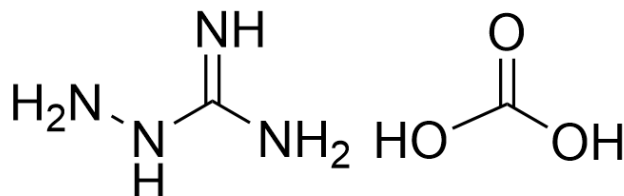
Tetratseenia (1-guanyyli-4-nitrosaminoguanyylitetratseeni, TRZN) on yleisesti noin 2–5 % nallimassassa.^{21,22,25} Se on räjähdysherkkä, ja tuottaa siten suuren määrän kaasuja ja lämpöä

räjähdyksensä.²⁴ Verrattuna elohopeafulmiiniin ja lyijystyfyliiniin, tetraatseni on herkempi iskuille, vaikkakin sillä on sama teho kuin esimerkiksi elohopeafulmiinilla.^{22,24}



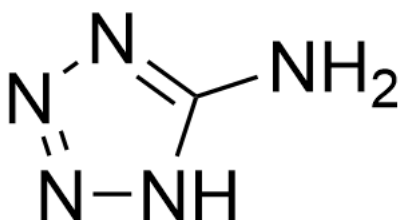
Kuva 6. Tetraatsenin rakenne.^{24,25}

Tetraatsenia voidaan valmistaa yhdistämällä natriumnitriittiliuosta happamoituun aminoguaaniidisulaliuokseen. Aminoguaaniidisulana voidaan käyttää esimerkiksi aminoguaaniidibikarbonaattia tai aminoguaaniidisulfaattia. Happamointiin voidaan käyttää esimerkiksi väkevää etikkahappoa tai typpihappoa.^{21,23} Muodostuneiden tetraatsenikiteiden koko riippuu siitä, kuinka nopeasti aminoguaaniidisulaa lisätään natriumnitriittiliuokseen. Jos se lisätään nopeasti, saadaan pieniä kiteitä, ja jos sitä lisätään hitaalleen, muodostuneet kiteet ovat suurempia. Jotta saataisiin taattua tasainen kiteiden koko, voidaan esimerkiksi dekstriiniä lisätä liuokseen.²³



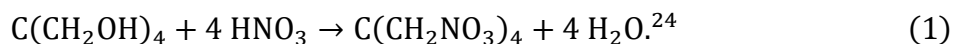
Kuva 7. Aminoguaaniidibikarbonaatti.^{21,26}

Tetraatsenia käytetään laajasti nallimassoissa sekä primääriräjähdeiden herkistäjänä että räjähdeaineena ja tehoeräjähdeineenä. Sitä ei yksinään käytetä räjähdeaineena, vaan muiden primääriräjähdeiden kanssa.^{22,24} Sen lämmönkestävyys on matala verrattuna muihin nallimassan komponentteihin, joten se on hyvä herkistäjä. Tetraatseni on suhteellisen stabiili alle 60°C, jonka jälkeen se alkaa hajoamaan hitaasti. Kokonaan se hajoaa 5-aminotetraatsoliksi noin 90°C noin yhden viikon aikana.^{25,27}

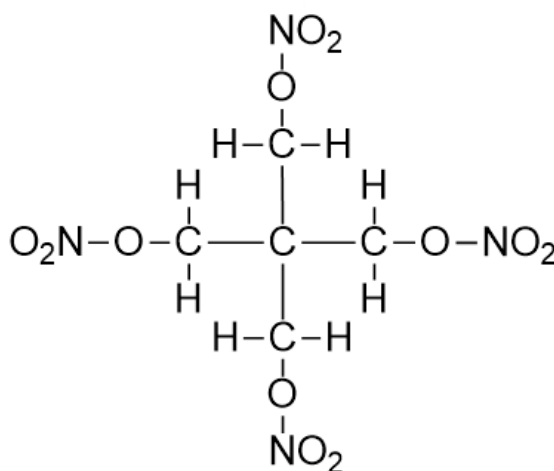


Kuva 8. 5-aminotetratsoli (5-aminotetrazole) ^{21,25,27}

Pentriitti (pentaerytritolitetranitraatti, PETN) on voimakas räjähdde, jota lisätään nallimassaan lisäämään tuotetun lämmön sekä iskun määrää.^{22,23} Se on erittäin laukaisuherkkä, ja voidaan siten saada syttymään jopa pienistä määristä muuta räjähddeainetta. Muuten se ei ole kovinkaan herkkä esimerkiksi iskulle verrattuna muihin primääriräjähteisiin, kuten lyjyatsidiin. Sen takia sitä käytetäänkin sekundaariräjähteinä.^{21,23} Pentriittiä voidaan valmistaa lisäämällä pentaerytritoliin typpihappoa (98 %) sekä konsentroitua rikkihappoa. Yhdysvalloissa pentriittiä valmistetaan pelkällä typpihapolla seuraavasti:



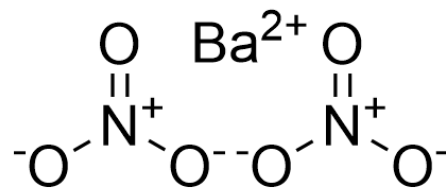
Pentriitti jaetaan neljään eri luokkaan, jotka on nimetty kirjaimilla A, B, C ja D. Luokan A pentriittiä käytetään yleisimmin sytyttimissä ja tehosteräjähteissä, luokan B pentriittiä käytetään nallimassoissa, luokan C pentriittiä käytetään pentoliitin valmistuksessa, sekä luokan D pentriittiä käytetään sytyttimien nalleissa.²⁴ Pentoliitti on TNT:n sekä pentriitin sekoitus.²³ Erona näissä luokissa on muun muassa kiteiden koko.^{21,24}



Kuva 9. Pentriitin rakenne. Kuva muokattu lähteistä. ^{21,24}

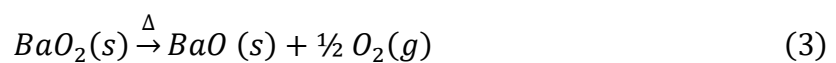
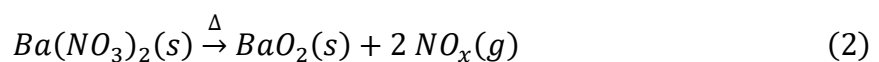
2.4.2 Hapettavat aineet

Koska palaminen tapahtuu todella pienessä tilassa hylsyn sisällä, tarvitaan hapettavia aineita tuomaan polttoaineiden palamiseen tarvittavaa happea.^{1,22} Ne ovat yhdisteitä, joissa on ylimääräistä happea, jota käytetään sen vapautuessa palamiseen. Niiden tehtävänä onkin taata tarvittavan hapen määrä polttoaineiden palamista varten.^{15,22} Hapettavan aineen määrä lasketaan siten, että se tuottaa tarpeeksi happea nallimassan täydelliseen palamiseen. Joskus seoksissa voidaan käyttää esimerkiksi useampaa kuin yhtä räjähdettä tai hapettajaa. Erilaisina hapettajina voidaan käyttää esimerkiksi bariumnitraattia, kaliumkloraattia, lyijydioksidia ja lyijynitraattia.¹



Kuva 10. Bariumnitraatti, $Ba(NO_3)_2$.²⁸

Yleisin nalleissa käytetty hapettaja on bariumnitraatti. Se hajoaa endotermisesti erilaisiksi typpiyhdisteiksi palaessaan, jotka voivat sitten luovuttaa happea kaasufaasissa polttoaineiden palamista varten. Palaessaan se käy läpi erilaisia hajoamisreaktioita, joissa syntyy typpioksidikaasuja (NO_x -kaasuja) sekä bariumperoksidia, joiden reaktioyhtälöt ovat näkyvissä alla.²²



Bariumnitraatti nostaa myös lämpötilaa palaessaan, ja NO_x -kaasut tarjoavat polttoaineille niiden tarvitseman hapen. Bariumperoksidi hajoaa bariumoksidiksi lämmön vaikutuksen takia.²²

2.4.3 Polttoaineet

Nallimassassa olevia polttoaineita tarvitaan pitkittämään palamista tarpeeksi pitkään, jotta ruuti syttyisi.^{1,15} Niiden palaessa myös palavan liekin lämpötila nousee.¹⁵ Ne saavat tarvitsemansa hapen aineilta, jotka toimivat hapettavina aineina.²² Polttoaineina voidaan käyttää erilaisia aineita, kuten antimonisulfidia, arabikumia, nitroselluloosaa, lyijytiosyanaattia ja jauhemaisia

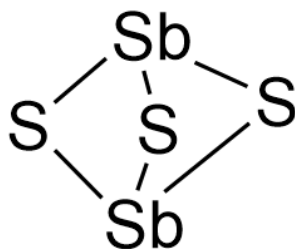
metalleja, kuten alumiini-, magnesium- tai zirkoniumjauheita tai metallisilicidejä, kuten kalsiumsilisidiä (CaSi_2).^{15,22} Polttoaineet voivat olla joko nopeasti tai hitaasti palavia.²²

Alumiinijauhetta käytetään yleisesti nopeasti palavana polttoaineena nallimassoissa. Se palaa erittäin nopeasti. Alumiinin hapettuminen on erittäin eksoterminen reaktio, ja lisää siten tuotetun lämpöenergian määrää.^{22,23}



Alumiinin palamisentalpia nostaa räjähdysen maksimilämpötilaa. Yleensä myös käytetyn alumiinijauheen rakeet ovat pinnoitettu alumiinioksidilla (Al_2O_3).²² Pinnoitteen alla oleva alumiini palaa, kun se tulee kosketuksiin hapen kanssa.^{22,23} Tämä voidaan saada aikaiseksi joko siten, että alumiinirakeiden pinta sulaa tarpeeksi paljastaen sisällä olevan alumiinin, tai sublimaation avulla. Alumiini reagoi vapaana olevan hapen kanssa, ja vapauttaa siten suuren määrän lämpöenergiaa. Kun reaktio on tuottanut tarpeeksi energiaa, hiukkaset höyrystyvät ja lopulta palavat kaasufaasissa.²²

Toinen yleisesti käytetty polttoaine on antimonisulfidi (antimonitrisulfidi, stibniitti). Se on hitaasti toimiva polttoaine, ja pitää siten yllä palamista kauan. Polttoaineena se toimii samalla tavalla, kuin alumiinijauhe, mutta reaktioissa kuluu enemmän aikaa. Kiinteässä muodossa oleva antimonisulfidi sulaa lämmön vaikutuksesta, ja syntyneet nestemäiset pisarat absorboivat enemmän lämpöenergiaa, ja lopulta ne kaasuuntuvat. Kaasumuodossa oleva antimonisulfidi tuottaa antimonioksidia, josta saadaan palamiseen tarvittavaa happea. Antimonisulfidia voidaan lisätä myös kitka-aineeksi tai herkistäjäksi, jolloin nallimassasta tulee iskuherkempi.²²



Kuva 11. Antimonitrisulfidi, Sb_2S_3 .²⁹

2.4.4 Muut aineet

Nalleihin lisätään usein aiempien kolmen pääkomponentin lisäksi myös muita yhdisteitä. Eri yhdisteiden lisäämiset voivat esimerkiksi lisätä tuotettujen kaasujen määrää, estää kaasuja saavuttamasta liian korkeaa lämpötilaa tai ne voivat lisätä hajoamisessa syntyvien hehkuvien

kiinteiden hiukkasten määrää. Myös yksittäisten ainesosien koostumuksien herkkyyttä voidaan vaihdella muuttamalla varovaisesti niiden rakeisuutta. Yleensä muut lisätyt yhdisteet voivat toimia sidosaineina, kitka-aineina tai herkistäjinä. Usein myös yksi yhdiste voi toimia myös muissa tehtävissä, kuten esimerkiksi antimonisulfidi tai kalsiumsilisidi voi toimia sekä kitka-aineena että polttoaineena tai arabikumi sidosaineena ja polttoaineena.¹

Jos nallimassassa olevat yhdisteet pääsevät erottumaan esimerkiksi liiallisen ravistelun takia, se voi johtaa nallin toimintahäiriöihin ja suuriin vaihteluihin herkkyydessä. Nalleihin lisätään usein erilaisia sidosaineita estämään yhdisteiden erottumista, koska sidosaineen tehtävä on kiinnittää nallimassan koostumus nallikuppiin.¹ Se pitää myös nallimassan kasassa, jotta voidaan taata tasainen massan syttyminen. Sidosaineiden tulee olla myös stabiileja sekä sellaisia, jotka eivät reagoi muiden nallimassan reaktiivisten yhdisteiden kanssa. Sidosaineilta vaaditaan myös muita erilaisia ominaisuuksia, kuten riittävän alhaista viskositeettia korkealla kiintoainepitoisuudella, jotta märkään nallimassaan saadaan mahdollisimman paljon sidosainetta ennen sen kuivaamista. Kumin on myös jakaannuttava nopeasti nallimassan kanssa sekoitusprosessin aikana.³⁰ Erilaisina sidosaineina voidaan käyttää erilaisia kumeja, kuten arabikumia, traganttikumia, karavakumia tai kumisementtiä sekä liimaa, dekstriiniä tai natriumalginaattia.¹ Esimerkiksi arabikumia (engl. gum arabic, GA), jota saadaan *Acadia-*puulajeista, on käytetty pitkään sidosaineena.³⁰

Erilaiset kitka-aineet auttavat räjähdeaineita syttymään lisäämällä kitkaa niissä olevien kiinteiden partikkeleiden ansiosta, kun aseisen iskuri osuu nallimassaan.¹⁵ Nallimassassa toimivina kitka-aineina voidaan käyttää esimerkiksi lasijauhetta sekä myös polttoaineena toimivaa alumiinijauhetta.¹ Herkistäjien tehtävänä on auttaa nallimassan räjähdeaineita syttymään. Tämä tapahtuu yksinkertaisesti siten, että ne lisäävät räjähdeaineiden iskuherkkyyttä.^{1,15} Herkistäjinä voidaan käyttää esimerkiksi myös räjähdeaineina toimivia tetratseeniä, TNT:tä tai pentriittiä.¹

2.4.5 Raskasmetallivapaat nallit

Kuten aiemmin mainittiin, SINOXID:a sisältävien nallien pohjalta alettiin kehittämään lyijyttömiä sekä raskasmetallivapaita nalleja, koska esimerkiksi nalleissa käytettävä lyijy on haitallista sekä ampujalle että ympäristölle.^{2,17} Huomattiin, että esimerkiksi ampumaratojen henkilöstö alkoi kärsimään lyijymyrkytyksen oireista. Tämän takia hylsyissä ja luodeissa oleva lyijy korvattiin muun muassa kuparipinnoitetulla teräksellä, vismuttia tai volframia sisältävillä metalliseoksilla sekä erilaisilla kupari- ja sinkkipinnoitteilla.¹⁵ Nalleissa käytettävät lyijy tai

raskasmetalleja sisältävät pääkomponentit, lyijystyfnatti, bariumnitraatti ja antimonisulfidi, haluttiin korvata uusilla yhdisteillä, jotka olisivat vähemmän haitallisia, mutta toimisivat kuitenkin halutulla tavalla. Orgaanisia yhdisteitä ei juurikaan korvattu muilla yhdisteillä. Esimerkiksi tetratseeni pidettiin edelleen herkistäjänä nallimassassa. Uusi koostumus haluttiin pitää perinteisenä, jossa nallimassa koostuisi herkistäjästä, primääriräjähteestä sekä lopuista pyrojärjestelmään kuuluvista aineista, kuten polttoaineesta ja hapettavasta aineesta.²

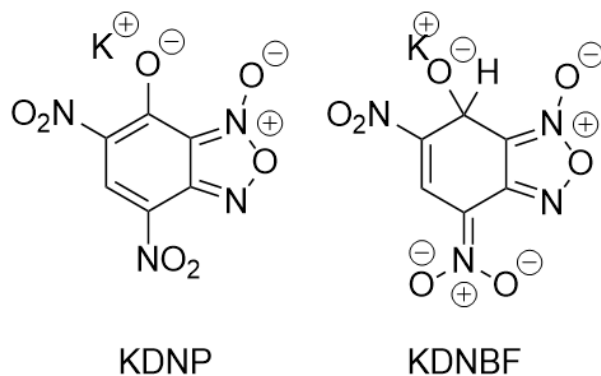
Siten 1980-luvulla kehiteltiin erilaisista orgaanisista yhdisteistä sekä sinkki- ja titaaniyhdisteistä koostuva lyijyvapaa nallimassa, jota kutsuttiin nimellä SINTOX.^{2,15,17} Esimerkiksi primääriräjähteenä toimiva lyijystyfnatti korvattiin 2-diatso-4,6-dinitrofenolilla, eli DDNP:llä.^{2,15} Kemiallisesti se on stabiili, ja palaa aivan kuten ruuti, vaikkakin verrattaessa esimerkiksi elohopeafulminaattiin se on paljon vähemmän herkempi iskulle ja voimakkaampi.^{2,21} Myös esimerkiksi bariumnitraatti sekä antimonisulfidi korvattiin sinkkiperoksidin ja titaanijauheen seoksella.¹ Myös useita muita lyijyvapaita nalleja on kehitelty viime aikoina.^{2,15} Näiden nallien tarkkaa koostumusta ei ole saatavilla, mutta se voi esimerkiksi koostua taulukon 2 mukaisista yhdisteistä.^{1,15}

Taulukko 2. Lyijyvapaita nalleista löytyviä yhdisteitä.^{1,15}

Nallimassan yhdiste	Tehtävä nallimassassa
Diatsonitrofenoli, DDNP	Räjähdeaine / primääriräjähde
Kaliumnitraatti	Hapettava aine
Nitroselluloosa	Polttoaine
Boori	Polttoaine
Nitroglyseriini	Polttoaine
Tetratseeni, TRZN	Räjähdeaine sekä herkistävä aine
Nikkeli	Polttoaine

Lyijystyfnatti voidaan myös korvata kaliumdinitrobensofuroksaanilla (KDNBF).^{24,31,32} Myös aiemmin mainittua DDNP:tä voidaan käyttää herkistäjänä sekä sekundaariräjähteenä.³¹ KDNBF-nalleissa on hyvä räjähdysherkkyys sekä sillä on suhteellisen alhainen lämpöstabiilisuus.^{31,32} Myös kalium-5,7-dinitro-[2,1,3]-bentsoksadiatsol-4-olaatti-3-oksidi (KDNP) on vaihtoehtoinen lyijystyfnatin korvike. Sitä on helppo valmistaa, sekä sillä on korkeampi lämpöstabiilisuus verrattuna KDNBF:ään.³² Riippuen valmistajasta, useat raskasmetallivapaat nallit voivat sisältää erilaisia kalium-, kalsium-, pii- ja alumiiniyhdisteitä.³

Esimerkiksi sinkkioksidia tai -peroksidia voidaan käyttää hapettajina, sekä metallisulfideja, metallisilicidejä tai metallijauheita, kuten esimerkiksi titaania voidaan käyttää polttoaineena.^{2,15} Myös monia erilaisia orgaanisia räjähteitä, kuten tetratseenia tai pentriittiä, löytyy raskasmetallivapaista nalleista.³ Lisäksi erilaisia lisäaineita, kuten kumeja tai lasijauhetta voidaan lisätä sidosaineksi tai lisäämään kitkaa.¹⁵



Kuva 12. KDNP ja KDNBF rakenteet. ^{24,32}

Vaikkakin nykyään käytetään edelleen lyijyllisiä nalleja niiden luotettavuuden takia, ovat lyijy- sekä raskasmetallivapaat nallit sekä vähempipäästöiset nallit yleistyneet nallien kehityksen myötä.¹⁷

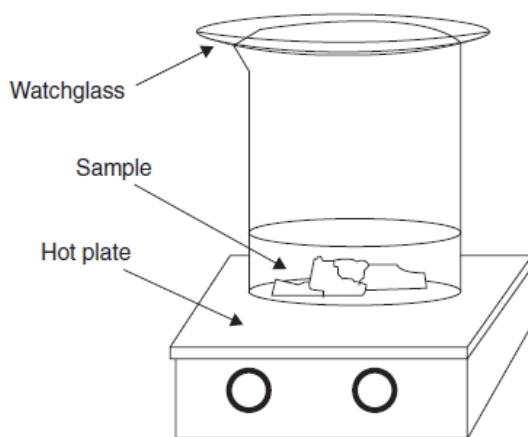
3. Näytteiden liuotusmenetelmät

Jotta näytteet voitaisiin mitata esimerkiksi ICP-OES:lla, niiden täytyy olla nestemäisessä muodossa. ^{4,33} Nestemäisille näytteille ei välttämättä tarvitse tehdä mitään, jotta ne voidaan analysoida, mutta joskus on välttämätöntä käyttää jonkinlaisia esikäsitelymenetelmiä.³³ Näytteistä voidaan poistaa muun muassa kiinteitä partikkeleita suodattamalla, tai sitten käyttää apuna esimerkiksi neste-neste-uuttoa tai ioninvaihtoa, jotta analyysi olisi häiriöttömämpi. ^{33,34} Näytteitä joudutaan usein myös laimentamaan, jotta ne voitaisiin analysoida, jolloin niiden laimentamiseen voidaan käyttää laimennettuja happoja tai ultrapuhdasta vettä. Laimentaminen on tärkeää nestemäisten näytteiden mittaamisessa varsinkin, jos esimerkiksi tiedetään, että näytteessä on korkea suola- tai metallipitoisuus. Jos näytettä ei laimenneta ennen mittauksia, ICP-laitteen sumuttimessa voi esiintyä ongelmia, kuten sumutuksen estymistä kokonaan tai tehokkuuden muuttumista/laitteiden toiminnassa voi esiintyä häiriöitä.³⁵

Kiinteiden näytteiden tapauksessa yleisin menetelmä on hajottaa näytematriisi jollain tavalla, jolloin tutkittavat alkuaineet voidaan vapauttaa näytematriisista nestematriisiin. ^{33,35,36} Erilaisia

tapoja näytteiden liuotukseen ovat esimerkiksi happojen tai emästen käyttäminen joko huoneenlämmössä tai käyttämällä apuna lämmitystä, tai autoklaavia, ultraääni- tai mikroaaltoavusteista liuotusta.

Näistä yksinkertaisin tapa liuottaa näytematriisia on erilaisten happojen tai emästen käyttäminen. Samalla näyteastia voidaan sekoittaa tai ravistella liuotuksen tehostamiseksi tai käyttää korkeita lämpötiloja huoneenlämmön sijasta. Näyteastia voi olla myös avoin tai suljettu. Usein metallien liukoisuus lisääntyy huomattavasti lämmitettäessä näytteitä happoliuoksessa.^{33–39} Happoina voidaan käyttää esimerkiksi vahvoja happoja, kuten vetykloridia (HCl), bromivetyhappoa (HBr), rikkihappoa (H₂SO₄), fluorivetyhappoa (HF) tai typpihappoa (HNO₃).^{34–37,40} Käytettyjen happojen valinta riippuu näytematriisista, jolloin näytteiden liuotukseen voidaan valita jokin tietty happo tai happojen yhdistelmä.^{33,35,39} Esimerkiksi alumiininäytteiden tapauksessa alumiinin päällä on suojaava oksidikerros, joka voidaan poistaa muun muassa käyttämällä typpihappoa, kuumaa ja konsentroitua rikkihappoa tai perkloorihappoa (HClO₄).³⁷ Näytteiden liuottaminen happojen avulla minimoi myös häiriöitä, jotka johtuvat matriisista.³⁸



Kuva 13. Yksi esimerkki näytteen hajottamisesta avoimessa astiassa lämmityksen avulla.³⁹

Erilaisia vahvoja emäksiä, kuten natriumhydroksidia (NaOH) voidaan käyttää liuotuksissa. Sitä on käytetty esimerkiksi erilaisten metallien analysoimisessa sekä näytteiden esikäsitelyssä.^{41,42} Natriumhydroksidi sopii hyvin myös silikaattien liuotukseen.³⁵ Litiumparistoja liuottaessa huomattiin, että esimerkiksi alumiinin liukeneminen parani huomattavasti, kun natriumhydroksidia käytettiin paristojen esikäsitelyyn ennen happokäsittelyä.⁴¹ Usein käytössä on myös erilaiset alkaalisia sulatteita (alkaline fusion), joita käytetään silloin, kun näytteitä ei saada liukenemaan pelkillä hapoilla. Näytettä sekoitetaan lämmittämällä sitä alkalisulatteen kanssa sen sulamispisteen yläpuolelle, jonka jälkeen se jäädytetään huoneenlämpöiseksi.

Tämän jälkeen sulate voidaan liuottaa hapoilla, kuten typpihapolla. Yleisimmin käytettyjä sulatteita ovat natriumhydroksidi-, kaliumhydroksidi- (KOH), natriumkarbonaatti- (Na_2CO_3) tai litiummetaboraattisulate (LiBO_2). Alkalisulatteita käytetään yleisesti esimerkiksi erilaisten epäorgaanisten näytteiden tai geologisten näytteiden kanssa.^{36,38,40} Menetelmänä näytteiden liuottaminen erilaisilla hapoilla tai emäksillä on halpa, sekä se voidaan tehdä monilla eri variaatioilla. Myös liuotusparametrejä, kuten käytettyä aikaa, lämpötilaa tai reagenssien lisäämistä voidaan säädellä helposti.^{35,36}

Riippuen liuotukseen valituista hapoista, näyteastiat tulee valita sopivalla tavalla, jolloin estetään astiamateriaalin liukeneminen näytematriisiin tai astian mahdollinen hajoaminen liuotuksen aikana.^{34,35} Siksi näyteastian pintamateriaali tulisi valita tarkasti.³⁶ Esimerkiksi typpihappo on yleinen hajotuksissa käytetty happo, koska se ei häiritse mittauksia ja sitä on helposti saatavilla korkeissa puhtausprosentteissa. Jotkin muut hapot voivat vaikuttaa mittauksiin, kuten esimerkiksi rikkihapon käyttäminen vaikuttaa mitattavan rikin määrään.³⁵ Astiamateriaalin valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat happojen ja emästen resistenttiys materiaalille, lämmönkestävyys, reaktiivisuus, vahvuus sekä astiasta tulevat mahdolliset kontaminaatiot.³⁶ Valittu näyteastia voi olla esimerkiksi koeputki tai dekanterilasi, mutta astian valintaan vaikuttaa myös hajotusmenetelmä.^{33,35} Esimerkiksi lämmittäessä näytettä korkeisiin lämpötiloihin rikkihapolla, astiamateriaalin tulisi olla jotain muuta, kuin teflonia (polytetrafluorieteeni, PTFE), koska sen sulamispiste on matalampi, kuin rikkihapon kiehumispiste.³³ Borosilikaattilasi, jota kutsutaan myös Pyrex-lasiksi, on resistentti monille hapoille, paitsi fluorivetyhapolle tai fosforihapolle (H_3PO_4). Myös jotkin emäkset voivat liuottaa näyteastiaa, kuten esimerkiksi natriumhydroksidi liuottaa lasiastioista piitä näytteeseen, joka vaikuttaa sen mittaustuloksiin.^{36,43,44} Happoja käsitellessä tulee kiinnittää huomiota myös työturvallisuuteen ja varsinkin, jos niitä käytetään kuumana tai korkeissa konsentraatioissa. Sen takia liuotuksen aikana tulee aina käyttää suojalaseja, hanskoja sekä laboratoriotakkia, ja liuotus tulisi tehdä vetokaapissa, jossa on hyvä ilmanvaihto. Myös happojen yhdistelmiä käytettäessä tulisi olla varovainen mahdollisten reaktioiden tai räjähdysten takia.³⁵

Näytteiden liuotusta voidaan suorittaa myös autoklaavien avulla. Ne ovat reaktoreita, joita voidaan käyttää laboratorioissa reaktioiden edistämiseen, näytteiden hajotukseen tai esimerkiksi erilaisten välineiden steriloimiseen. Autoklaavit voivat liuottaa näytteen nestematriisiin käyttämällä korkeaa painetta sekä lämpötiloja apuna. Yleisimpiä autoklaavien sisämateriaaleja ovat teflon sekä ruostumaton teräs. Autoklaavin luukun sulkemisen jälkeen sen sisälle pumpataan vakuumi, jonka jälkeen pumpattu vesihöyry nostaa sisäosan lämpötilaa. Sen jälkeen näytettä voidaan pitää autoklaavin sisällä haluttu aika, jolloin lämpötila sekä paine

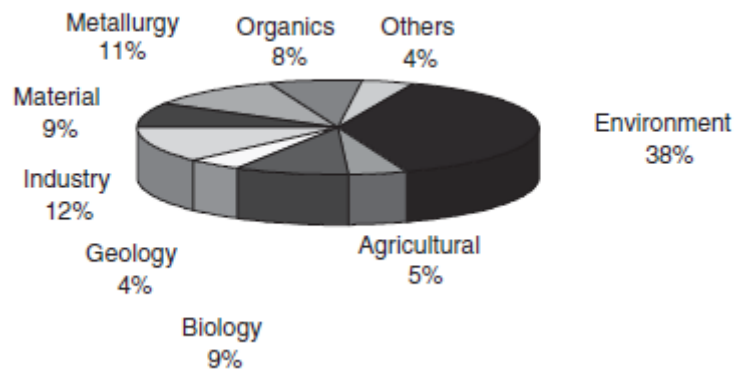
pysyvät samana. Loppuvaiheessa höyry poistetaan pumppaamalla se ulos sekä samalla paine tasataan venttiilin avulla.^{45–48}

Näytematriisin hajotuksen apuna voidaan käyttää myös ultraääntä, joka aiheuttaa liuokseen pienien kavitaatiokuplien syntymisen, jotka lopulta romahtavat. Tällöin liuokseen muodostuu pistemäisesti kova paine sekä lämpötila. Usein ultraäänihajotuksessa käytetään apuna painetta tai erilaisia happoja, kuten typpihappoa, rikkihappoa, perkloorihappoa tai vetykloridia eri konsentraatioissa. Täten hajotukseen käytettävää aikaa saadaan laskettua sekä liuotusta tehostettua. Yleensä näytettä ei tarvitse esikäsitellä ennen ultraääntä, mutta joskus se voi olla tarpeen, jotta näytteestä tulisi mahdollisimman homogeeninen. Ultraääniavusteista hajotusta on käytetty muun muassa maaperänäytteiden tai biologisten näytteiden analysoimiseen. Ultraäänihauteita on saatavilla laajasti erilaisissa kokoluokissa, ja monissa lämpötilaa ja tehoa voidaan säätää. Useimmat laboratorioissa käytettävät ultraäänihauteet käyttävät pietsosähköisiä materiaaleja, eli materiaaleja, jotka laajenevat ja supistuvat mekaanisesti vasteena vaihtuvan sähkökentän takia. Jotkin ultraäänihauteet voivat käyttää tähän myös magneettikenttää, mutta yleensä ne ovat kooltaan isoja, ja niitä käytetään teollisuudessa. Tyypilliset laboratorioissa käytettävät ultraäänihauteet tuottavat värähtelyjä 20–40 kHz taajuusalueella.³⁵

Mikroaaltoavusteisessa liuotuksessa käytetään lämmön tuottamiseen apuna elektromagneettista säteilyä, joka tapahtuu noin 2450 MHz taajuudella. Verrattuna normaaliin lämmitykseen, mikroaaltouuni on monta kertaa tehokkaampi sekä nopeampi. Sen avulla liuokseen saadaan liukenemaan myös mahdollisimman paljon partikkeleita. Suhteellisen korkeihin lämpötiloihin päästään matalilla paineilla, joka on tämän liuotuksen etu.^{36,39,49} Mikroaaltoliuotusta voidaan tehdä sekä avoimissa että suljetuissa astioissa. Suljetuissa astioissa päästään korkeampiin paineisiin sekä lämpötiloihin. Mikroaaltoliuotusta käytetäänkin paljon esimerkiksi maaperänäytteiden sekä geologisten näytteiden kanssa. Lisäksi sitä käytetään nykyään analyttisen kemian lisäksi orgaanisissa sekä epäorgaanisissa synteeseissä sekä katalyyttien valmistamisessa.^{36,40}

4. ICP-spektroskopian perusteet

Induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometria eli ICP-OES (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) on yksi monipuolisimmista ja laajalti käytetyistä analyysimenetelmistä alkuaineanalytiikassa. ICP-OES on laajasti käytössä maailmanlaajuisesti, ja kuvassa 14 on esimerkkinä sen käyttökohteet Saksassa.⁴ Sillä voidaan suorittaa alkuaineanalyysijä monista erilaisista näytteistä, kuten esimerkiksi ympäristö- ja kasvinäytteistä, teollisuusnäytteistä, kudoksenäytteistä tai lääkkeistä monilla eri konsentraatioilla.^{4,50} Sitä voidaan käyttää esimerkiksi raskasmetallipitoisuuksien määrittämiseen vedestä tai maaperästä.⁵ Myös esimerkiksi lääketieteellisyydessä sitä käytetään aktiivisten lääkeaineiden metallipitoisuuksien mittaamiseen. ICP-OES:lla on myös hyvin matalat toteamis- ja määrittäysrajat (ppm-ppb, engl. parts per million-parts per billion), joten mitattavat alkuaineet voidaan analysoida hyvällä herkkyydellä.⁵⁰ Analysoitavat aineet ovat yleensä nestemäisessä muodossa, mutta joskus myös esimerkiksi kaasuja tai kiinteitä aineita voidaan mitata. Näytteiden lisäksi tarvitaan myös kalibraatioliuokset analysoitaville alkuaineille.⁴ Laaja väli mahdollistaa sen, että joskus riippuen näytteistä laimentaminen voidaan jättää väliin, jonka ansiosta mittausaika lyhenee entisestään.⁴



Kuva 14. Esimerkkinä ICP-OES:n käyttökohteet Saksassa vuonna 2021.⁴

ICP-OES:n toiminta perustuu atomeista ja ioneista irtoavien fotonien spontaaniin emissioon, jotka virittyvät radiotaajuudella.⁵⁰ Näytteensyötön avulla nestemäinen näyte sumutetaan aerosolimuodossa argonplasmaan, jossa näyte lopulta atomisoituu ja ionisoituu. Argonplasma on indusoitu radiotaajuudella (RF), ja sen lämpötila on erittäin korkea, jopa 8000–10000 K, jotta näytteet voitaisiin kuivata ja muuttaa aerosoleiksi nopeasti. Atomit ja ionit virittyvät plasman takia, jolloin elektronit siirtyvät ylemmille energiatiloille, jonka purkautuminen aiheuttaa elektromagneettisen säteilyn (valon) emittoimisen. Tämä purkautuminen tapahtuu

kullekin alkuaineelle tyypillisellä aallonpituudella. Emittoitunut valo ohjataan spektrometrin optiselle osalle, jossa se hajotetaan optiikan avulla eri aallonpituuksiin, ja lopulta detektori mittaa emittoituneen valon intensiteetin. Detektorille saapuvia aallonpituuksia käytetään eri alkuaineiden tunnistamiseen, ja intensiteettejä käytetään vastaavalla tavalla pitoisuuksien mittaamiseen. Nämä aallonpituudet vastaavat elektronien viritystilan ja alemman energiatilan energiaeroa.^{4,50,51}

Koska kaikki alkuaineet virittyvät plasmalla samaan aikaan, ja emittoivat siten valoa samaan aikaan, se mahdollistaa alkuaineiden samanaikaisen mittauksen.⁴ ICP-OES:lla voidaankin mitata jopa 70 eri alkuainetta samanaikaisesti.^{4,50} Tämän takia analyysien tulokset voidaan saada erittäin nopeasti, yleensä noin muutaman minuutin kuluttua.⁴ Plasman kuumuuden takia ICP-OES:lla ei juurikaan esiinny kemiallisia häiriöitä, mutta esimerkiksi spektraalihäiriöitä esiintyy paljon ja fysikaaliset häiriöt riippuvat analysoitavista näytteistä.⁵⁰ ICP-OES:lla esiintyvät häiriöt käydään läpi seuraavassa luvussa. Kaiken kaikkiaan ICP-OES-instrumentti koostuu yhteensä neljästä eri peruskomponentista: näytteenäytinjärjestelmästä, plasmasta, spektrometriin kuuluvasta optiikasta ja detektorista.^{50,51}

4.1. Näytteenäytinjärjestelmä

ICP-OES:lla käytettävät näytteet ovat nestemäisessä muodossa, joten ne tulee saada aerosolimuotoon. Näytteenäytinjärjestelmän tehtävä on kuljettaa näytettä eteenpäin sekä muuntaa näytteet aerosolimuotoon. Mitä pienempiä aerosolipisarot ovat, sitä helpompi ne ovat saada kuivaksi plasmassa. Näytteenäytinjärjestelmän muodostavat peristalttinen pumppu, sumutin sekä sumutinkammio.^{4,50,51}

4.1.1 Peristalttinen pumppu

Peristalttinen pumppu on osa näytteenäytinjärjestelmää. Se liikuttaa nestemäistä näytettä tasaisesti eteenpäin sen tuottamien pulssien avulla. Virtausnopeus on yleensä noin 1–1,5 ml/min, ja korkeita nopeuksia käytettäessä herkkyys laskee. Vaikkakin osa sumuttimista toimii Venturi-ilmiön avulla, voidaan silti käyttää pumppua tasaamaan viskositeettieroja ja näytteenäytintä sekä nopeuttamaan analyysiä. Koska pumppu pumppaa nestettä eteenpäin segmentittäin, se voi aiheuttaa pulssittumista, joka vaikuttaa mittauksen tarkkuuteen. Myös korkean viskositeetin nesteet pumppautuvat vähemmän tehokkaasti, joka aiheuttaa matriisihäiriöitä. Pumpun letkujen materiaali vaihtelee käytettyjen liuottimien perusteella.⁴



Kuva 15. Mittauksissa käytetty ICP-OES-laite, PerkinElmer Optima 8300. 1. Peristalttinen pumppu. 2. Autosampler. 3. Sumutin sekä sumutinkammio. 4. Plasma. 5. Optiikka.

4.1.2 Sumutin

Sumuttimen tehtävänä on muuttaa nestemäiset näytteet aerosolimuotoon, jotta näyte voidaan syöttää tasaisena virtauksena plasmaan.^{4,50} Aerosolimudossa oleva näyte kuljetetaan kantajakaasun (argonvirtaus) avulla plasmaan.⁴ Yleensä käytössä on kahdenlaisia sumuttimia, pneumaattinen sumutin sekä ultraäänisumutin.^{4,50} Yleisesti sumuttimet ovat valmistettu lasista tai kvartsista, tai jostakin muusta materiaalista, kuten teflonista, jota käytetään, kun näytteet sisältävät fluorivetyhappoa.⁵⁰

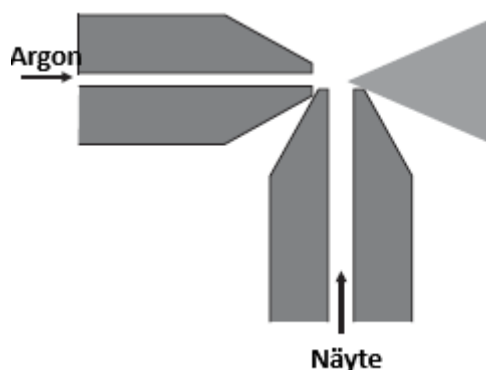
Pneumaattinen sumutin käyttää nopeaa kaasuvirtausta aerosolin tuottamiseen. Kantajakaasu aiheuttaa näytteen muuttumisen aerosolimuotoon muodostamalla negatiivisen painealueen, joka hajottaa nesteen pieniksi pisaroiksi.⁴ Erilaisia pneumaattisia sumuttimia ovat esimerkiksi konsentrinen sumutin, cross-flow- eli ristivirtaussumutin, rinnakkaisvirtaussumutin, mikrovirtaussumutin sekä sumuttimet, joita käytetään korkeita kiintoainepitoisuuksia sisältävissä näytteissä.^{4,50,52}

Yleisin sumutin näistä on konsentrinen, joka koostuu kaasunsyöttöputkesta, jonka sisällä on kapillaariputki näytteenyöttöä varten.^{4,52} Neste imetään kapillaariputken sisälle Venturi- eli kapillaari-ilmiön avulla, joka aiheutuu argonkaasun nopeudesta sekä matalasta paineesta. Näyte kulkee siis itseksensä kohti sumutinta. Lopulta kapillaarin loppuosa sekä nopeasti kulkeva argon hajottavat nestemäisen näytteen aerosolimuotoon.^{4,50} Konsentristen sumuttimien tyypillinen näytteenyöttövirtaus on noin 1 ml/min.⁴ Vaikka konsentroiva sumutin on stabiili ja herkkä, voi kapillaari kuitenkin tukkeutua, jos näytteissä on jäljellä paljon kiinteitä partikkeleita.⁵⁰



Kuva 16. Konsentrinen sumutin.⁵²

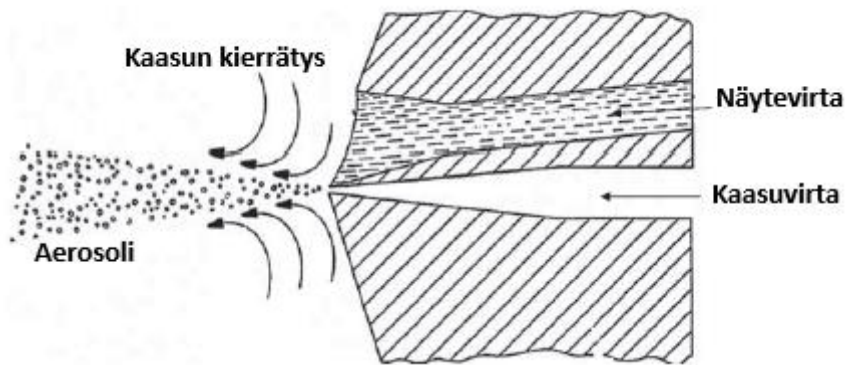
Cross-flow- eli ristivirtaussumuttimessa nestemäinen näyte hajotetaan nopeasti virtaavan argonkaasun avulla, joka osuu näytteeseen suorassa kulmassa.⁴ Kuten konsentrisissa sumuttimissa, myös ristivirtaussumuttimet käyttävät kapillaariputkia, mutta ne ovat hiukan suurempia. Tämän takia ristivirtaussumuttimet eivät tukkeudu niin herkästi.^{50,52} Ristivirtaussumuttimet ovat myös robustisia sekä vähemmän herkempiä muutoksille.⁵² Myös ristivirtaussumuttimien tyypillinen näytteenyöttövirtaus on 1 ml/min.⁴



Kuva 17. Ristivirtaussumuttimen toimintaperiaate. Kuva muokattu lähteestä.⁵²

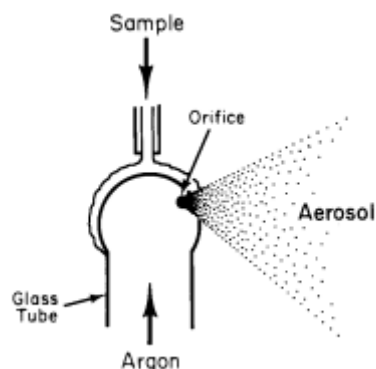
Rinnakkaisvirtaussumuttimessa sekä näytevirta että argonvirta kulkevat lähellä toisiaan, ja molempien ulostuloaukkojen lähellä näytevirta ohjataan kohti argonvirtaa, joka aiheuttaa

aerosolin syntymisen sumuttimen ulkopuolella. Rinnakkaisvirtaussumuttimessa voidaan kierrättää käytetty argon sen jälkeen, kun aerosoli on syntynyt. Näytteen pintajännitys ohjaa näytettä sen ulostuloaukolta kohti kaasun ulostuloaukkoa. Rinnakkaisvirtaussumuttimissa voidaankin käyttää suurempia aukkoja näytteen saamiseen kaasun ulostuloaukolle.⁵²

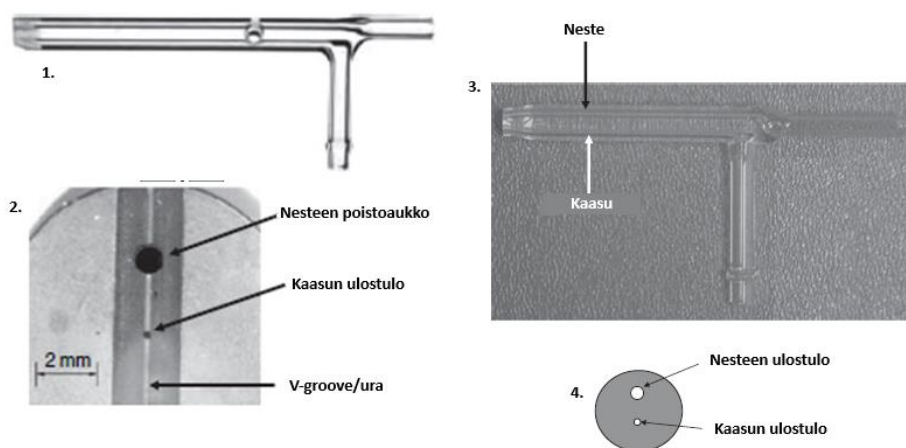


Kuva 18. Rinnakkaisvirtaussumutin. Kuva muokattu lähteestä.⁵²

Kun tiedetään, että näytteissä on liuenneena paljon kiinteitä partikkeleita, voidaan sumuttimena käyttää korkean kiintoainepitoisuuden sumuttimia. Tällaisia näytteitä ovat esimerkiksi merivesinäytteet tai virtsanäytteet, joissa on korkeat suolapitoisuudet. Tällaisia sumuttimia ovat esimerkiksi Babington- ja V-Groove-sumuttimet sekä eksentrinen sumutin, jotka ovat nähtävissä kuvissa X ja X. Babington-sumuttimessa nestemäiset näytteet ohjataan kapillaarin alla olevan ontion pallon päälle, jossa on aukko kaasuvirtaa varten. Kun näyte saavuttaa aukon, aerosoli muodostuu aukosta tulevan nopeasti kulkevan argonkaasun takia. V-Groove-sumutin on yksi versio Babington-sumuttimesta, ja aerosoli muodostetaan samalla tavalla, mutta näyte kulkeutuu kaasuaukolle uraa pitkin.^{50,52} Eksentrinen sumutin on samankaltainen, kuin Babington-sumutin, mutta siinä ei ole esimerkiksi minkäänlaista uraa, vaan näyte poistuu reiän kautta. Reiästä näyte johdetaan kaasusumuttimeen joko painovoiman tai sumuttimen kärjessä olevan kiertävän kaasuvirran ansiosta. Aerosolin muodostumiseen ja sen ominaisuuksiin vaikuttaa sumuttimen suuntaus.⁵²



Kuva 19. Babington-sumutin.⁵³



Kuva 20. 1. V-Groove-sumutin. 2. V-Groove sumutin yläpuolelta katsottuna. 3. Kuva eksentrisestä sumuttimesta. 4. Eksentrisen sumutin etuosasta katsottuna, jossa näkyy molemmat reiät. Kuvat muokattu lähteestä.⁵²

Ultraäänisumuttimella näyte pumpataan peristalttisen pumpun avulla pienelle värähtelevälle tasomaiselle pinnalle. Värähtely tuotetaan pietsosähköisen muuntimen avulla, jonka avulla nestemäinen näyte hajotetaan erittäin hienoksi aerosoliksi.^{4,50} Pisarat kulkeutuvat lautaselta sumutuskammioon, josta kantajakaasu (argon) kuljettaa ne plasmalle.⁴ Ultraäänisumutin on herkempi sekä jopa 20 % tehokkaampi verrattuna muihin sumutintyyppeihin.⁵⁰ Sen käyttö mittauksissa nostaa herkkyyttä ja samalla havaitsemisrajoja. Ultraäänisumutinta käytetään yleensä sellaisissa näytteissä, joissa mitattavaa alkuainetta on erittäin pieniä määriä, mutta sitä voidaan myös käyttää sellaisten näytteiden mittaamiseen, joissa analyyttiä on paljon. Tällaisia näytteitä ovat esimerkiksi hanavesi- tai kiviainekset.⁴

4.1.3 Sumutinkammio

Sumutinkammion tehtävänä on poistaa sumuttimelta tulevat suuremmat pisarat, sekä vähentää sumutuksen aikana esiintyviä peristalttisen pumpun aiheuttamia pulsseja. Se sijaitsee plasman ja sumuttimen välissä, ja päästää vain tarpeeksi pienet pisarat ($<10 \mu\text{m}$) läpi plasmalle. Noin 1–5 % näytteestä kulkeutuu plasmalle, ja loput menevät jätteeseen. Sumutinkammio on valmistettu lasista, kvartsista tai jostain muusta korroosion kestävästä materiaalista, joka mahdollistaa myös fluorivetyhapon käytön näytteissä.^{4,50} Myös esimerkiksi polypropyleenista, Rytonista tai PTFE:stä valmistettuja sumutinkammioita käytetään varsin yleisesti ICP-OES-laitteilla.^{4,52}

Yleisimpiä sumutinkammioita ovat sykloninen sumutinkammio sekä Scott-sumutinkammio. Molemmista on olemassa sekä single pass- ja double pass-rakenteet.^{4,52} Single-pass-kammioissa aerosoli johdetaan putkeen tai kartiomaiseen osaan, josta se päätyy suoraan kohti plasmaa. Double-pass-kammiot ovat yleisimmin käytettyjä sumutinkammioita. Niissä on kaksi konsentroivaa putkea, joista keskimäinen vähentää aerosolipisaroiden turbulenssia sekä heilumista ja hajottaa pisaroita. Sisimmäinen putki erottaa kaksi aerosolivirtaa, ja eristää siten sumutusprosessista ylijääneen aerosolivirran. Double-pass-kammioissa on siis enemmän seinämiä, kuin single-pass-kammioissa, joka lisää siis aerosolin törmäämistä seinämiin.⁵²

Syklonisissa sumutinkammioissa aerosoli saapuu kammioon tangentialisesti, ja osuu kammion seinämiin. Se hyödyntää keskipakoisvoimaa, ja kammioon saapuneet aerosolipisarat joko poistuvat kohti plasmaa kammion yläosassa olevan ulostuloaukon kautta, tai poistuvat pohjassa olevan tyhjennysaukon kautta, josta se päätyy jätteeseen. Sykloniset sumutinkammiot nostavat herkkyyttä sekä laskevat havaitsemisrajoja.^{4,52}



Kuva 21. Sykloninen double pass-sumutinkammio.⁵²

Scott-sumutinkammio koostuu kahdesta konsentroivasta putkesta, joista ulommainen on hiukan sisimmäistä pidempi ja leveämpi, ja jonka päässä sumutin on. Ulommainen putki on toisesta päästä kovera. Aerosoli johdetaan sisäputkeen ja kuljetetaan kantokaasun avulla kohti

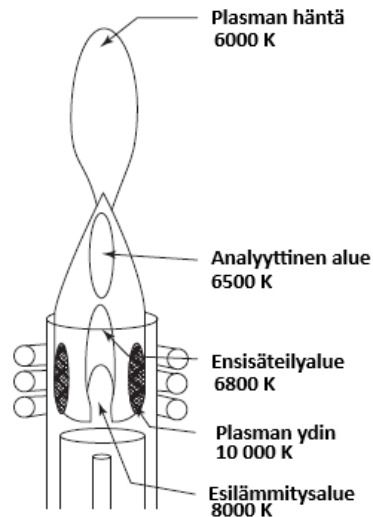
koveraa päätyä, jossa kaasuvirtaus jakaantuu ja isommat pisarat hajoavat törmätessään kammion seinään.⁴



Kuva 22. Scott-sumutinkammio (double pass).⁵⁴

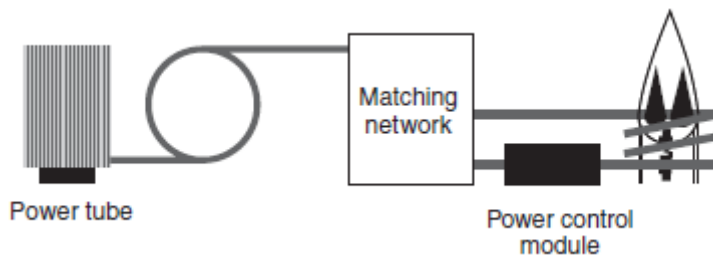
4.2. Plasma

ICP:n plasma muodostetaan plasmasoihdun, radiotaajuusgeneraattorin eli RF-generaattorin, induktiokäämin sekä argonkaasun (Ar) avulla. Plasma on ionisoitua argonkaasua, ja sitä ylläpidetään argonkaasun avulla. Positiivisesti varautuneet argonionit sekä negatiivisesti varautuneet elektronit liikkuvat elektromagneettisessa kentässä.⁴ Plasma ei ole lämpötilaltaan tasainen, vaan sen lämpötilat vaihtelevat paikan mukaan, ja esimerkiksi plasman sisäosissa lämpötilat voivat saavuttaa jopa 10 000 K. Plasman lämpötila riippuu esimerkiksi RF-generaattorin tehosta sekä kaasujen virtausnopeudesta.^{4,34} Plasman sisäosaa, jossa lämpötila on korkein, kutsutaan plasman ytimeksi. Ennen plasman ydintä sijaitsee plasman esilämmitysalue, jossa näyte kuivataan, ja alkaa haihtua. Ensisäteilyalueella molekyyleistä muodostuu atomeja, joista vapautuu elektroneja. Plasman ytimen ulkopuolella on analyttinen alue, jossa tapahtuu myös ionisaatiota. Plasman häntä sijaitsee analyttisen alueen yläpuolella.⁴



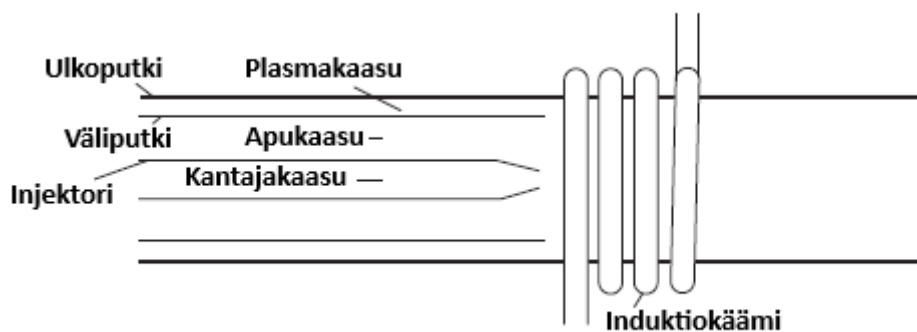
Kuva 23. Plasman lämpötilajakauma. Kuva muokattu lähteistä.^{4,34}

Plasman ylläpitämiseen tarvittava energia tuotetaan elektromagneettisesti induktiokäämillä, joka kytkee tuotetun energian plasmaan. Induktiokäämi saa virtaa RF-generaattorilta.⁴ RF-generaattori tuottaa plasman ylläpitämiseen tarvittavan energian. Generaattoreita on kahta eri tyyppiä: pietsosähköinen sekä vapaasti pyörivä generaattori. Pietsosähköinen generaattori tuottaa värähtelevän signaalin käyttämällä pietsosähköistä kvartsikidettä taajuuden säätämiseen, ja signaalia vahvistetaan plasmalle tarvittavan energian tuottamiseen. Vapaasti pyörivän generaattorin toiminta perustuu värähtelytaajuuteen, jonka määrittää generaattoriin elektroniset komponentit ja plasman purkausolosuhteet. Generaattori säätelee automaattisesti lähtötehoa, jotta plasmassa tapahtuvia muutoksia voidaan kompensoida helpommin. Vapaasti pyörivät generaattorit ovat yleisesti komponenteiltaan yksinkertaisempia, pienempiä sekä halvempia verrattuna pietsosähköisiin generaattoreihin. Ne myös sopeutuvat paremmin plasmassa tapahtuviin muutoksiin. Yleisesti RF-generaattorit toimivat 27–56 megahertsin (MHz) taajuusalueella, ja teholtaan ne voivat olla tyypillisesti 700–1500 W. Taajuuden valinta on tärkeää optimisoinnin takia, jotta taustaemission intensiteettien vahvuutta voidaan vähentää sekä parantaa kytkennän tehokkuutta. Generaattoreilla on kriittinen rooli plasman tuottamisessa sekä ylläpidossa, ja ne edistävät analyysin herkkyyttä sekä tarkkuutta.^{4,34,50}



Kuva 24. RF-generaattori.⁴

Plasmasoihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta, jossa on kolme kaasuvirtausta. Plasmaa ympäröi ulkoputki, jonka tehtävänä on eristää sähkövirrat sekä suojata induktiokäämiä plasmalta. Ulkoputkessa kulkee myös argonkaasuvirtaus, jota kutsutaan plasmakaasuksi. Sen tehtävänä on pitää plasma kauempana soihdusta, ja sen virtausnopeus on 10–20 l/min. Näyte kulkeutuu aerosolina sumutuksen jälkeen keskellä olevassa putkessa plasmalle. Tätä putkea kutsutaan injektioputkeksi tai sisäputkeksi, ja sen sisällä kulkevaa argonkaasua sanotaan kantajakaasuksi, jonka virtausnopeus voi vaihdella 0,3–2 l/min välillä. Kantajakaasun nopeudella on vaikutus siihen, kuinka kauan aerosolimuodossa oleva näyte viipyy plasmassa. Näiden kahden putken välillä sijaitsee kolmas putki, jota kutsutaan väliputkeksi. Väliputkessa kulkee apukaasuvirta, jonka nopeus on 0–2 l/min. Sen tehtävänä on työntää plasmaa tarvittaessa pois injektioputken päästä.⁴



Kuva 25. Plasmasoihdussa kulkevat kaasut sekä osat. Kuva muokattu lähteestä.⁴

Kantajakaasu sisältää näyteaerosolin. Kun näyte saapuu plasmalle, tuotettu energia siirretään näytteeseen. Näyteaerosoli kuivataan, ja jäljelle jäävät kiinteät partikkelit sulavat ja haihtuvat. Näytteessä olevat molekyylit hajoavat atomeiksi, joista irtoaa elektroneja ja täten muodostuu positiivisesti varautuneita ioneja. Plasman korkeissa lämpötiloissa esimerkiksi metallit ovat tyypillisesti ionimuodoissa, ja energiaa käytetään nostamaan atomien ulkokuorien elektronit ylemmälle orbitaalille. Tätä kutsutaan virittämiseksi.^{4,52} Elektronit pysyvät viritetyssä tilassa vain erittäin lyhyen aikaa, ja noin 10^{-8} sekunnin kuluttua ne palaavat takaisin alemmille orbitaaleille.

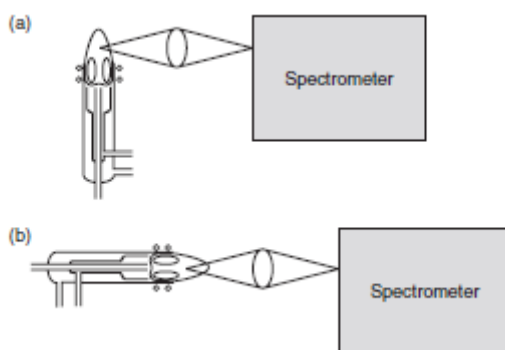
Näiden kahden energiatason välinen energiaero emittoidaan elektromagneettisen säteilyn avulla UV- ja näkyvän valon (vis) avulla (UV 190-380 nm ja näkyvä valo 380–800 nm).⁴

Plasman argonin ionisaatioenergia on 15,76 eV.⁴ Ionisaatioenergialla tarkoitetaan energiaa, joka tarvitaan poistamaan atomista elektroni.³⁴ Tätä lukua lähestyttäessä alkuaineen ionisaatioaste laskee, eli ne ionisoituvat huonommin tai ei ollenkaan, jos ionisaatioenergia kasvaa tarpeeksi korkeaksi. Jokainen alkuaine emittoi säteilyä niille spesifisellä aallonpituudella, ja niille kullekin on olemassa omat ionisaatioenergiat, joista osa on nähtävissä taulukossa 3.⁴

Taulukko 3. Joidenkin alkuaineiden ionisaatioenergioita ja ionisaatioasteita.⁴

Alkuaine	Ionisaatioenergia (eV)	Ionisaatioaste (%)
Li	5,39	99,9
Na	5,14	99,9
Mg	7,65	98
Al	5,99	98
Si	8,15	85
P	10,49	33
S	10,36	14
Cl	12,97	0,9
K	4,34	99,9
Ca	6,11	99
Ti	6,83	99
Fe	7,90	96
Ni	7,64	91
Cu	7,73	90
Zn	9,39	75
Harvinaiset maametallit, REEs	5,5–6,2	91–99,9
Ba	5,21	91
Pb	7,42	97

Kun viritystilat purkautuvat, syntyviä emissiosignaaleja voidaan mitata kahdella eri tavalla, joka tarkoittaa sitä, että plasman paikkaa voidaan vaihdella joko aksiaalisesti tai radiaalisesti. Radiaalisessa mittauksessa mittaus tapahtuu plasmasoihdun sivusta vertikaalisesti, kun taas aksiaalisessa mittauksessa se tapahtuu soihdun suuntaisesti.^{4,34} Näistä kahdesta aksiaalinen mittaus on herkempi, jolloin sillä saadaan paremmat havaitsemisrajat verrattuna radiaaliseen mittaukseen. Aksiaalisessa mittauksessa kuitenkin häiriöiden määrä on suurempi, kuin radiaalisessa mittauksessa. Monilla nykyään käytettävillä ICP-OES-laitteilla voidaan kuitenkin mitata sekä aksiaalisesti että radiaalisesti esimerkiksi käyttämällä peilejä (niin sanottu dual view-laite).^{4,53}



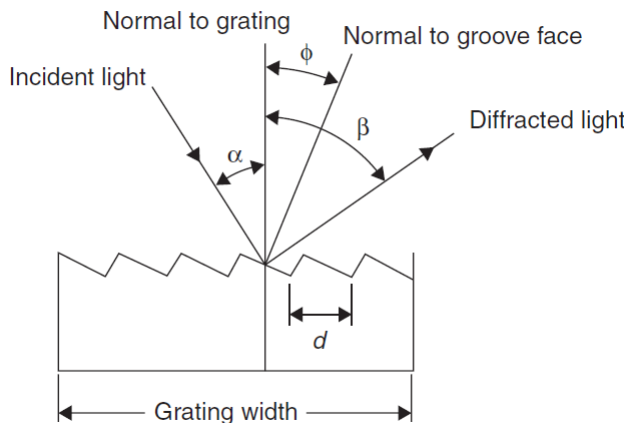
Kuva 26. a) aksiaalinen mittaus ja b) radiaalinen mittaus.³³

4.3 Optiikka ja spektrometria

Optisen osan tehtävänä on hajottaa plasmalta saapuva emittoitu valo eri aallonpituuksiin, jotka voidaan mitata detektorin avulla.^{4,33,50} ICP-OES:n optinen osa koostuu yleisesti sisääntuloraosta, koverista peileistä tai linseistä, diffraktiohilasta, ulostuloraosta sekä detektorista.^{4,33,50,53} Plasmalta saapuva valo kohdennetaan sisääntuloraon kautta peilien ja kollimaattorin avulla eteenpäin. Sisään- ja ulostulorakojen tarkoituksena on poistaa ei-toivottuja aallonpituuksia, ja niiden tulee olla sopivan kokoisia, jotta resoluutio säilyisi hyvänä.^{4,50,51} Emissio voidaan kerätä erilaisten koverien peilien tai linssien avulla ja lisäksi käytetään erilaisia diffraktiohiloja. Hilat ovat peilejä, joihin on sijoitettu useita uria tietyin välein toisistaan, joihin osuessaan valo diffraktoituu sen pinnalta. Uratiheys voi olla yleensä noin 600–4200 uraa per millimetri. Joskus voidaan myös lisäksi käyttää prismoja, kuten esimerkiksi Echelle-hila käyttää prismoja aallonpituuksien hajottamisessa.⁴ Diffraktiohilat hajottavat valon spektriiksi, ja hilalle saapuva valo diffraktoituu hilayhtälön avulla,^{4,33,50,53}

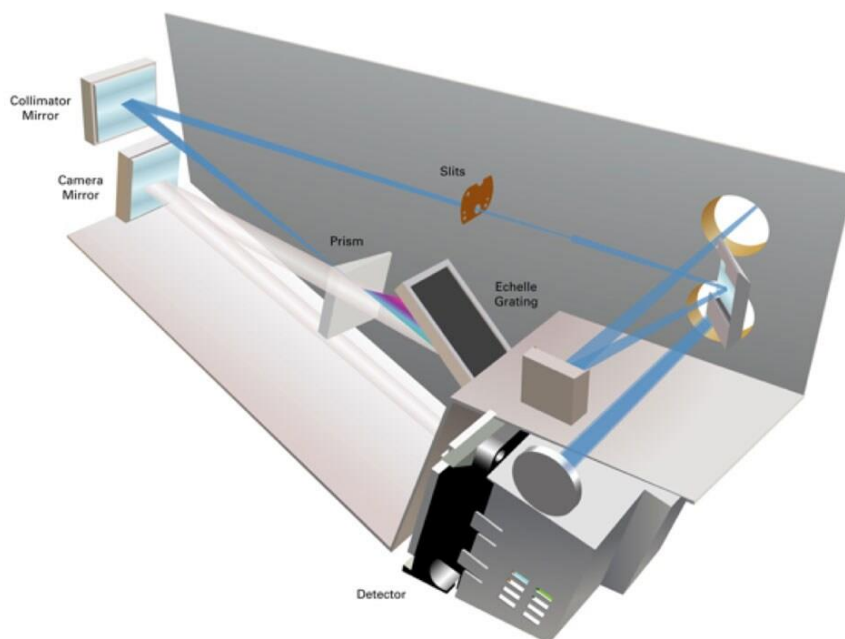
$$n\lambda = d(\sin \alpha \pm \sin \beta) \quad (5)$$

jossa n on kertaluku ($n=0,1,2, \dots$), λ aallonpituus, d etäisyys hilan urien välillä sekä α ja β ovat tulo- ja diffraktiokulmat.^{4,33}



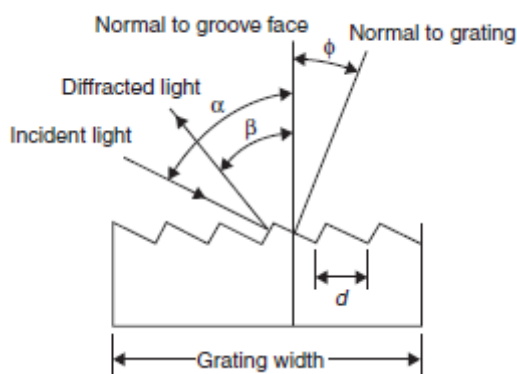
Kuva 27. Diffraktiohila. Valo saapuu vasemmalta muodostaen tulokulman α , ja diffraktoituu oikealta muodostaen diffraktiokulman β . Kuvassa d on hilan urien etäisyys.³³

Echelle-hilassa saadaan aikaiseksi hyvä resoluutio hilalla, jossa on 50–100 uraa millimetriä kohden. Saapuva valonsäde kulkee peilien ja prisman kautta hilalle, joka jakaa valon eri aallonpituuksiin, jotka kerätään detektorille.^{4,33} Valo heijastuu hilalla sen niin sanotusta lyhyemmästä puolesta, jossa se jaetaan eri kertalukuihin, ja prismalla erotellaan eri aallonpituudet.^{4,33,50}



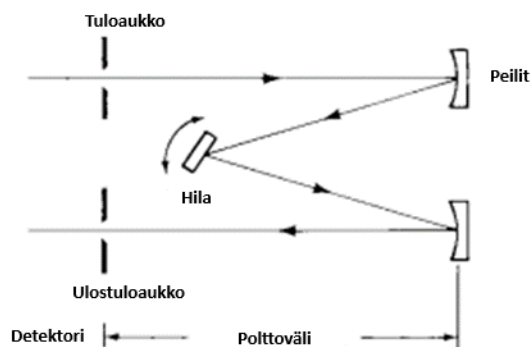
Kuva 28. Valonsäteiden kulku Echelle-hilalla.⁵¹

Myös kertaluku sekä kulma, jossa valonsäteet saapuvat hilalle ovat suurempia verrattuna normaaliin hilaan.^{4,33} Echelle-hila onkin käytössä monissa spektrometreissä.⁴



Kuva 29. Echelle-hila. Verrattuna kuvaan 27 huomataan valon lyhyeltä puolelta heijastuminen.³³

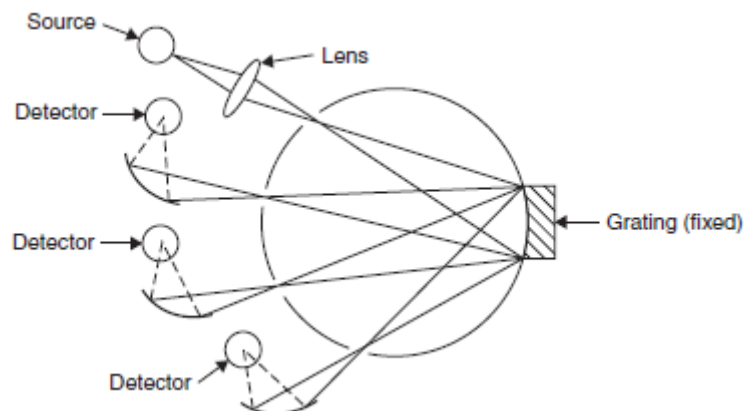
ICP-OES:lla on käytössä kahdentyyppisiä laitteita aallonpituuksien mittaamiseen. Nämä ovat simultaanilaitte ja sekventiaalilaitte. Sekventiaalilaitteessa aallonpituudet mitataan yksi kerrallaan, jonka jälkeen seuraava aallonpituus saadaan mitattua kääntämällä hilaa. Sekventiaalilaitte on hinnaltaan alhaisempi sekä huomattavasti hitaampi verrattuna simultaanilaitteeseen.³³ Sekventiaalilaitteet käyttävät yleensä Czerny-Turner-kiinnitystä (mount) mittaamisessa. Siinä valonsäteet heijastetaan peilien kautta hilalle, jonka paikkaa voidaan siirtää riippuen mitatusta aallonpituudesta.^{4,53}



Kuva 30. Czerny-Turner-kiinnitys sekventiaalilaitteissa. Kuva muokattu lähteestä.⁵³

Simultaanilaitteissa aallonpituudet voidaan mitata samaan aikaan, eli koko spektri saadaan mitattua kerralla. Jokaiselle alkuaineelle aallonpituudet ovat ennalta määrätty mittauksia varten, joita on yleensä useampi jokaiselle alkuaineelle.^{4,33,50} Simultaanilaitteet käyttävät yleensä

Paschen-Runge-kiinnitystä, jossa kaikki tärkeät elementit, kuten tuloaukko, hila ja detektorit ovat aseteltu ympyrälle. Hila on kovera ja heijastaa spektrin detektoreille.^{4,50,53} Simultaanilaitteissa mittaus perustuu Echelle-hilan käyttöön.³³



Kuva 31. Paschen-Runge-kiinnityksen pohjapiirros.³³

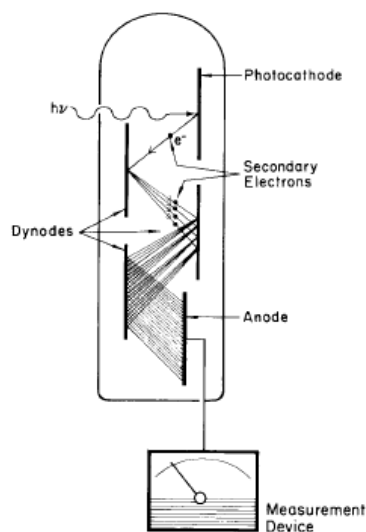
Resoluutiota voidaan parantaa pienentämällä hilojen urien välejä, pienentämällä sisään- ja ulostuloaukkoja, pidentämällä polttoväliä ja nostamalla optista kertalukua. (optical order?)⁴

4.4 Detektori

Hilalta diffraktoituvat valonsäteet saapuvat detektorille, jossa säteilyn intensiteetit mitataan. Intensiteettien mittaamiseen voidaan käyttää valomonistinputkea (engl. photomultiplier tube, PMT), tai puolijohdedetektoreita, kuten CID (engl. charge injection device)- tai CCD (engl. charge coupled device)-detektoreita.^{4,33,50,51,53}

Valomonistinputket muuntavat valoa virraksi, ja ne koostuvat vakuuissa olevista fotokatodista sekä dynodeista.^{4,33,50,53} Valonsäteet kulkevat putken päässä olevan piidioksidikkunan läpi ja osuvat valoherkälle fotokatodille. Fotokatodit koostuvat helposti ionisoituvasta materiaalista, kuten antimoinin sekä alkalimetallien seoksesta, jotka riippuvat siitä, millä aallonpituusvälillä mittaukset suoritetaan. Esimerkiksi antimoni-kalium-cesium-seoksella (Sb-K-Cs) niiden aallonpituusväliksi saadaan noin 150–690 nm. Kun fotoni osuu katodin pinnalle, vapautuu elektroni, joka kulkee dynodille.^{4,33} Seuraavalla dynodilla on edellistä korkeampi potentiaali, ja siihen osuessaan vapautuvien elektronien määrä on suurempi. Useista peräkkäisistä dynodeista muodostuu täten elektronien virta, josta aiheutuvaa virtaa käytetään signaalina.^{4,53} Elektronien määrä riippuu dynodien määrästä, ja joita yleensä on 9–16 kappaletta putken sisällä. Lopulta elektronit kerätään putken toisessa päässä olevalla anodilla, ja syntyvä virta mitataan. Virta on verrannollinen fotokatodille osuneen valon määrään. Tämä virta

muunnetaan digitaaliseen muotoon muuntimen avulla, jolloin se voidaan prosessoida tietokoneella.^{33,50,53}



Kuva 32. Valomonistinputki.⁵³

Nykyään ICP-OES-laitteistot käyttävät puolijohdedetektoreita, kuten CID- ja CCD-detektoreita.⁵¹ Ne perustuvat valoherkkien pikselien käyttöön, jotka keräävät varausta altistuessaan valolle. Kun fotoni osuu pikseliin, vapautuu elektroni, joka liikkuu rakenteessa. Pikselien kerätty varaus mitataan, ja tulkitaan valon määränä. Puolijohdedetektoreja käytettäessä voidaan aallonpituudet valita joustavasti, sekä laajentaa lineaarista aluetta. Myös mittaustarkkuutta saadaan parannettua sekä matriisi- ja spektraalihäiriöitä tunnistettua paremmin. Puolijohdedetektoreiden käyttö mahdollistaa myös kvalitatiivisen analyysin.^{33,53}

CID-detektorit koostuvat valoherkästä pinnasta, joka on jaettu pikseleihin. Jokainen pikseli on erikseen sarake- ja rivielektrodilla, joka mahdollistaa signaalien keräämisen ja lukemisen.⁵¹ CID-detektoreissa varaus liikkuu ja muodostuu sarakkeiden ja rivien yhdistelmästä. Valon osuessa detektorin pinnalle muodostuu varaus, joka jättää puolijohdemateriaaliin positiivisesti varautuneen reiän, joka kulkee kohti negatiivisesti varattuja rivejä. Näiden rivien potentiaalit mitataan. Reikien muodostuminen toistuu, kunnes signaali on tarpeeksi vahva.⁵⁵ Detektoreissa on piirejä, jotka mahdollistavat yksittäisten pikselien lukemisen tietyn valotusajan jälkeen, ja siten jokaisen alkuaineen valotusaikaa voidaan säädellä erikseen.^{33,50,53}

Varaukset voidaan mitata esivahvistimen avulla, ja mittaus toistetaan, jotta lukuvirhettä saataisiin pienennettyä. Mittauksen kesto voidaan myös säätää siten, että varauksen kapasiteetti pysyy mahdollisimman samana, jotta saataisiin hyvä signaali/kohinasuhde (signal to noise ratio). Mittaukset tulee lopettaa ennen kapasiteetin saavuttamista, koska muuten

varaukset menetetään. Pikselien varaukspäsiteetin kynnyksarvona käytetään yleensä noin 80 %, jonka jälkeen pikselit luetaan ja altistumisaika otetaan ylös. Varauksen ja ajan suhteesta saadaan laskettua intensiteetit.⁴ Yleensä CID-detektorit toimivat 160–900 nm aallonpituusalueella.⁵¹

CCD-detektori toimii samalla tavalla, kuin CID-detektori. Detektori koostuu pikseliriveistä, joissa valon aiheuttamat varaukset liikkuvat, kunnes ne saavuttavat lukupisteen.^{4,33,51} Detektori siirtää varauksen peräkkäin kustakin pikselistä eteenpäin, jolloin ne voidaan käsitellä rivien lopussa.⁵¹ Erona CID-detektoreihin on pikselien varauksien lukeminen riveittäin, ja varauksien tuhoutuminen niiden lukemisen yhteydessä.^{4,51} Varauksien kertymistä detektorilla voidaan kuvata pienillä elektroneja keräävillä ämpäreillä, jotka tyhjenevät altistumisen loputtua. Elektronit tyhjennetään lukuprosessin aikana, jolloin ne mitataan.⁵³ Saadut signaalit muutetaan analogisesta digitaalisiksi muuntimen avulla, ja lähetetään tietokoneelle, jossa dataa voidaan muokata ohjelmiston avulla.⁵⁰ Mitä pidemmät rivit detektorilla on, sitä suurempi lukuvirhe saadaan. Pikselien lukemiseen voidaan käyttää täten useita eri tapoja, jolloin lukuvirhettä saadaan pienemmäksi sekä signaali/kohinasuhdetta paremmaksi. Lukemisen apuna voidaan käyttää pikseliryhmää, joilla on lyhin lukuaika. Näille pikseleille voidaan suorittaa esimitaus, jonka avulla voidaan määrittää seuraavia mittauksia varten optimaalinen valotusaika. Täten varauksen suhde mittausaikaan antaa intensiteetin. Toisena vaihtoehtona pikseleitä voidaan valottaa useita kertoja, ja näistä voidaan valita parhain valotusaika, jonka avulla saadaan parhain signaali/kohinasuhde.⁴ Verrattuna CCD-detektoriin, CID-detektori on nopeampi, sekä sen avulla voidaan mitata heikkoja signaaleja.³⁴

5. Matriisi- ja spektraalihäiriöt

Häiriöllä tarkoitetaan mitä tahansa sellaista ilmiötä, jolla on vaikutus mitattavaan signaaliin, kun analyysin pitoisuus pysyy samana. Häiriöitä voidaan korjata poistamalla sen lähde tai valmistamalla standardeja, joissa esiintyy samoja häiriön aiheuttajia. ICP-OES:lla esiintyvät häiriöt voidaan jakaa matriisi- ja spektraalihäiriöihin.^{33,34}

5.1 Matriisihäiriöt

Matriisihäiriöillä tarkoitetaan yleensä sellaisia häiriöitä, jotka liittyvät näytteisiin sekä näytteenottoon. Yleisin näytteisiin liittyvä häiriö liittyy siihen, ettei niiden tausta ole sama, kuin kalibrintiliuosten tausta, joka johtaa mittauksissa esiintyviin virheisiin.^{4,33,34,56} Näytteenottoon liittyviä ongelmia voi olla pumpussa, sumuttimessa tai sumutinkammiossa.⁴

Esimerkiksi sumutin voi tukkeutua, jos näytteessä on korkea kiintoainepitoisuus. Sumuttimen tukkeutuminen vaikuttaa lisäksi sumutettavaan näytemäärään sekä siten määrittelyn herkkyyteen.^{33,52} Myös esimerkiksi tiettyjen happojen käyttö voi nostaa näytteen viskoositeettia, joka vaikuttaa sumutukseen.⁵²

Matriisihäiriöitä voidaan korjata esimerkiksi laimentamalla näytteitä tai parantamalla kiinteiden näytteiden liuotusta tai käyttämällä niin sanottua matrix matching-tekniikkaa, sisäistä standardia, ionisaatiopuskuria tai pinta-aktiivisia aineita.^{4,57} Niin sanottu matrix matching-tekniikka on tehokkain ja yleisin tapa poistaa matriisihäiriöitä. Siinä kalibrointiliuokset sovitetaan vastaamaan näyteliuoksia. Myös standardiliuoksia voidaan lisätä näyteliuoksiin tunnettu määrä, jolloin puhutaan saantokokeesta. Lisäksi näytteiden ja kalibrointiliuoksien taustojen tulisi olla samat, kuten esimerkiksi niillä tulee olla sama happotausta.⁴

Sisäisen standardin (engl. internal standard, ISTD) käyttö voidaan tehdä silloin, kun näytteet ovat liian erilaisia eikä niitä voida laimentaa. Tällöin jokaisiin käytössä oleviin liuoksiin, kuten kalibrointiliuoksiin sekä näytteisiin lisätään samaa pitoisuus sisäisenä standardina toimivaa alkuainetta. Muutos sisäisen standardin intensiteetissä toimii korjauskertoimena muille analyyteille.^{4,34} Esimerkiksi eri viskoosisia näyteliuoksia voidaan korjata kalibraatioliuoksia muuttamalla, esikäsittelemällä näytettä tai käyttämällä sisäistä standardia.^{4,52,57}

Pinta-aktiivisten aineiden lisäämisen voidaan sanoa olevan osa matrix matchingia. Sitä käytetään, kun liuosten pintajännitys tuottaa häiriöitä mittauksessa. Liuoksiin lisätään siis pinta-aktiivisia aineita poistamaan pintajännitystä.⁴ Myös helposti ionisoituvat alkuaineet (engl. easily ionizable elements, EIEs), kuten alkalimetallit, aiheuttavat matriisihäiriöitä johtuen niiden ionisaatiosta plasmassa. Tästä johtuvia häiriöitä voidaan poistaa muuttamalla mittausolosuhteita yksittäisten alkuaineiden kohdalla tai käyttämällä ionisaatiopuskuria, kuten esimerkiksi litium- tai bariumsuoloja tai jotakin muuta ryhmän I alkuainetta.^{4,33,57}

5.2 Spektraalihäiriöt

Matriisihäiriöiden lisäksi ICP-OES:lla esiintyy spektraalihäiriöitä, jotka ovat yksi laitteiston yleisimmistä häiriötekijöistä sekä syistä virheellisiin tuloksiin.⁴ Verrattuna esimerkiksi ICP-MS-tekniikkaan, ICP-OES:lla spektraalihäiriöiden määrä on suurempi.⁵⁷ Spektraalihäiriöillä tarkoitetaan analyyttien signaalien päällekkäisyyksiä toisten alkuaineiden piikkien kanssa.³⁴ Nämä päällekkäisyydet voivat olla osittaisia tai täydellisiä.^{4,33} Esimerkiksi sinkki ja nikkeli

voidaan mitata lähes samalla aallonpituudella (Zn 213,856 nm ja Ni 213,858 nm).³³ Joskus myös plasman argon voi häiritä mitattavien analyyttien emissioviivojen mittausta.^{3,34}

Spektraalihäiriöiden poistamiseksi hyvä resoluutio on tärkeää, eli nostamalla spektrometrin resoluutiota myös spektraalihäiriöiden määrä vähenee. Yhtenä ratkaisuna päällekkäisiin emissioihin on vaihtaa mittausaallonpituus häiriöttömään aallonpituuteen.^{4,33,34} Esimerkiksi eri alkuaineiden vaihtoehtoisia aallonpituuksia voidaan löytää aallonpituustaulukoista.^{4,58} Myös inter-element-korjausta (engl. inter element correction) sekä multilineaarista regressiota voidaan käyttää spektraalihäiriöiden poistamiseen.⁴

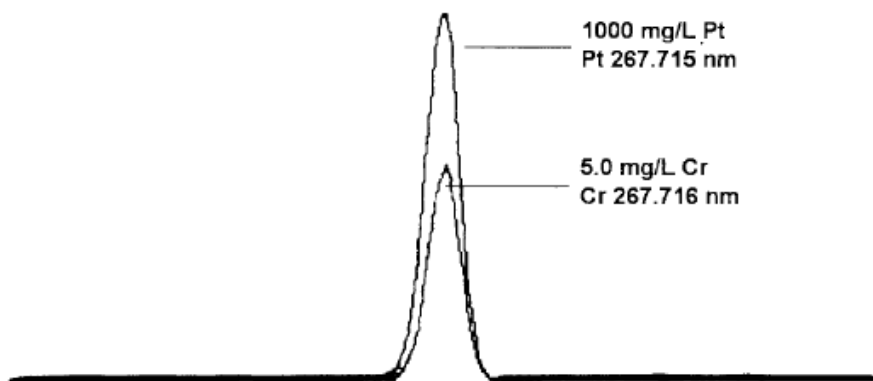
Inter-element-korjauksessa eli IEC-korjauksessa korjataan täydellisiä signaalien päällekkäisyyksiä.⁴ Esimerkki tästä on nähtävissä kuvassa 33. Häiritsevän alkuaineen signaalin osuutta analyytin emissiointensiteetissä korjataan mittaamalla häiriötä aiheuttavan alkuaineen emissiointensiteetti jollakin toisella aallonpituudella. Tällä tavalla näistä kahdesta intensiteetistä saadaan laskettua korjauskerroin, jonka avulla saadaan laskettua tutkittavan analyytin todellinen signaali.^{4,53,59} IEC-korjauskerroin saadaan laskettua seuraavasti:

$$m_{IEC} = \frac{I_{Häiriö \lambda 1}}{I_{Häiriö \lambda 2}}, \quad (6)$$

jossa m_{IEC} on korjauskerroin ja $I_{Häiriö \lambda 1}$ sekä $I_{Häiriö \lambda 2}$ ovat häiriösignaalin intensiteetit aallonpituuksilla 1 ja 2. Aallonpituus 2 on tässä häiriötä aiheuttavan alkuaineen toinen valittu aallonpituus, ja aallonpituus 1 on alkuperäinen aallonpituus, jolla häiriö esiintyi. Tämän korjauskertoimen avulla saadaan laskettua tutkittavan analyytin korjattu todellinen signaali seuraavasti:

$$I_{korjattu \lambda 1} = I_{kok1} - I_{häiriö \lambda 2} \cdot m_{IEC}, \quad (7)$$

jossa $I_{korjattu \lambda 1}$ on korjatun analyytin signaalin intensiteetti aallonpituudella 1, I_{kok1} on kokonaissignaalin summa aallonpituudella 1, eli analyytin sekä häiriösignaalin summa, sekä lisäksi $I_{häiriö \lambda 2}$ on häiriösignaalin intensiteetti aallonpituudella 2 ja m_{IEC} on aiemmin laskettu korjauskerroin. Lisäksi IEC-korjauskerroin on riippuvainen mittausolosuhteista, kuten esimerkiksi plasman lämpötilasta tai sumutuksesta.⁴



Kuva 33. Esimerkkikuva täydellisestä signaalin päällekkäisyydestä.⁵³

Multilinearisella regressiolla korjataan osittaisia päällekkäisyyksiä. Se perustuu siihen, että plasmasta emittoitu valo muodostuu eri komponenteista, joita lisäämällä muodostetaan spektri. Näitä komponentteja ovat plasman yksittäiset alkuainespektrit sekä tausta. Kaikki alkuainespektrit korjataan siten, että niistä vähennetään taustaspektri. Tekniikan avulla periaatteessa uudelleen skaalataan kaikki spektrit, kunnes saadaan hyvä vastaavuus mitattuun spektriin. Näytteistä mitatut spektrit toimivat perustana skaalauskerroimien laskemiselle muiden spektrien sekä taustan ennakkotietojen perusteella, ja näiden skaalauskerroimien avulla voidaan laskea analyytin pitoisuus näytteessä.⁴

6. Menetelmänkehitys ja validointi

Menetelmänkehitys sekä validointi ovat tärkeä osa uusien analyysimenetelmien sekä esimerkiksi lääkkeiden kehitystä. Niiden tavoitteena on varmistaa, että mittaamiseen käytetyt analyysimenetelmät ovat tarkkoja, täsmällisiä, luotettavia ja robusteja sekä sopivia kyseiseen analyysiin.^{6,7} Menetelmänkehitys johtaa lopulta virallisiin testimenetelmiin. Monet laboratoriot käyttävät menetelmänkehityksen menetelmiä päivittäiseen laadunvarmistamiseen, jotta tuotteiden laatu, puhtaus sekä menetelmän tehokkuus voitaisiin tarkistaa. Menetelmänkehitystä tarvitaan uusien mittausmenetelmien tuottamiseen sekä vanhojen menetelmien päivittämiseen.⁶⁰

Menetelmänkehitys on prosessi, jossa valitaan analyyttinen menetelmä tietyn analyytin, kuten esimerkiksi lääkeaineessa olevan alkuaineen tai yhdisteen mittaamiseen ja optimoidaan se, jonka jälkeen analyysimenetelmä voidaan todeta hyväksi erilaisten parametrien avulla.^{6,7} Menetelmänkehityksessä on monia eri vaiheita, ja se voi viedä useita kuukausia riippuen

vaikeusasteesta sekä asetetuista tavoitteista. Yleensä kehitysprosessin eri vaiheita voivat olla esimerkiksi selvittää näytteen koostumus ja menetelmänkehityksen tavoitteet, analyysivaatimusten määrittäminen, analyysitekniikan valitseminen ja tutkiminen, näytteen esivalmistelu, menetelmän kehittäminen ja mittaus sekä sen toiminnan tarkastaminen ja todentaminen ja menetelmän validointi.⁸

Menetelmien validointi on osa menetelmänkehitystä, ja sillä osoitetaan menetelmän olevan tieteellisesti pätevä suunnitelluissa käyttöolosuhteissa.^{4,34,61} Siinä arvioidaan sekä menetelmän suorituskykyä että sen soveltuvuutta harkittuun mittaukseen. Varsinkin kemiallisten mittausten menetelmien validointi on tärkeä toimenpide analyysien antamien tulosten luotettavuuden kannalta.⁶¹ Usein validoinnissa on myös huomioitava mahdolliset viranomaisvaatimukset, jos kyseessä on esimerkiksi lääketieteellinen, farmakologinen tai elintarvikealaan liittyvä tutkimus. Menetelmän validointi on tarpeen, kun esimerkiksi kehitetään uutta menetelmää tiettyyn tarkoitukseen, uusi menetelmä halutaan optimoida, halutaan varmistaa korkealaatuiset mittaukset, nostaa saantoa tai käytössä olevaa menetelmää halutaan uusilla tietyillä parametreilla.^{61,62}

Näytteen koostumusta selvitetessä tulee ottaa huomioon esimerkiksi näytematriisi sekä näytteessä olevan analyytin pitoisuus.^{8,60,62} Olisi myös hyvä varmistaa se, että otettu näyte edustaa koko materiaalia.⁶² Menetelmänkehityksen tavoitteissa tulee ottaa huomioon se, että miksi näytettä analysoidaan. Olisi hyvä myös selvittää, onko näytteessä mitattavaa analyyttiä ja kuinka paljon sitä voisi näytteessä olla. Analyysivaatimusten määrittämiseen kuuluu esimerkiksi mahdollisten näytematriisista johtuvien häiriöiden selvittäminen, millaisia tekniikoita voidaan käyttää näytteen analysoimiseen ja mikä on näytteestä mitattavan analyytin pitoisuus. Lisäksi muun muassa näytteiden määrä, puhtauden määrittämisen valitseminen sekä menetelmän tarkkuuden ja täsmällisyyden valitseminen ovat osa analyysivaatimusten määrittämistä.^{8,60}

Olisi hyvä myös etsiä, onko vastaavaa tutkimusta suoritettu aiemmin, jotta voitaisiin mahdollisesti saada hyvä pohja menetelmänkehitykselle. Näiden pohjalta voidaan valita lopullinen analyysitekniikka, jolla näyte mitataan, kuten esimerkiksi massaspektrometria tai ICP-OES.^{8,60,62} Analyysitekniikkaa valittaessa tulee ottaa huomioon se, että se täyttää sille asetetut vaatimukset, kuten sen, että se on tarpeeksi tarkka ja täsmällinen sekä suhteellisen nopea ja halpa.^{8,60}

Tämän jälkeen voidaan määrittää mittaolosuhteet, esivalmistella näyte sekä mitata se. Esimerkiksi jos näyte mitataan ICP-OES:llä, voidaan valita halutut alkuaineiden

mittausaallonpituudet sekä tarkastaa laitteen toiminta sekä kalibrintiliuokset.⁴ Näytteiden mittauksessa ja esivalmisteluissa tulee ottaa huomioon myös muita asioita, kuten esimerkiksi analyyttien pitoisuus näytteessä ja mahdolliset laimennokset, mittausnopeus sekä hinta. Myös datan käsittelyssä tulee olla huolellinen, koska se antaa tärkeää informaatiota menetelmän validointiin liittyen.⁶² Mittauksessa voidaan muuttaa mahdollisia parametreja halutulla tavalla, jos saadut tulokset eivät ole halutulla tasolla sekä tarkastaa menetelmän toimivuus tai korjata mahdolliset häiriöt sekä lopulta optimoida menetelmä. Sen jälkeen menetelmä voidaan validoida.^{4,8,60}

Validointia sekä mittauksen epävarmuutta suorittaa usein jo menetelmän tai mittalaitteen kehittäjä osana menetelmän kehitystyötä. Mittauksien epävarmuuden arvioimisen lisäksi tarvitaan usein muita tutkimuksia osoittamaan mittauksen tieteellinen pätevyys käyttöolosuhteissa.⁶¹ Validoinnissa tutkittavia asioita ovat muun muassa selektiivisyys, spesifisyys, mittausalue, havaitsemisraja, määrittäysraja, mittauksen harha (engl. bias), saanto, häiriökestävyys, toimintavarmuus, tarkkuus, toistettavuus sekä mittauksen uusittavuus.^{4,34,61}

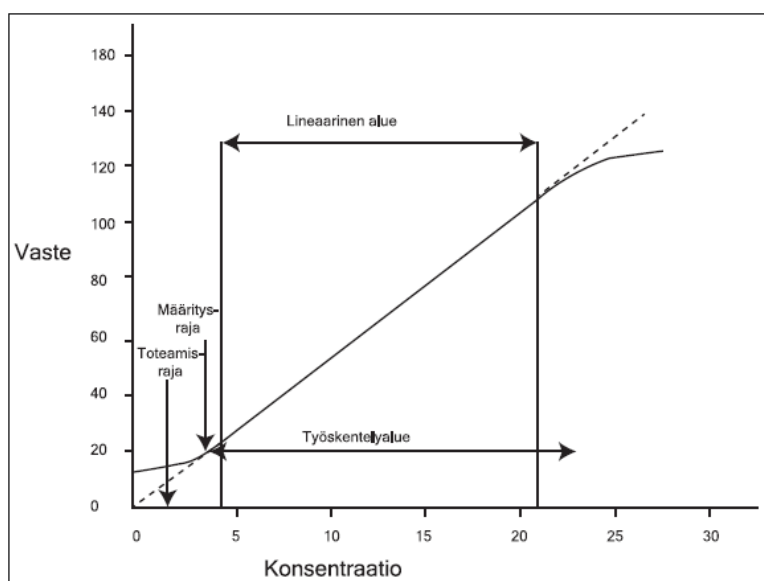
Selektiivisyydellä (engl. selectivity) tarkoitetaan käytetyn mittausjärjestelmän kykyä pitää kaikkien mittaussuureiden arvot riippumattomina toisistaan ja muista liittyvistä suureista, eli missä määrin menetelmällä voidaan määrittää tietty analysoitava aine tai aineet seoksessa siten, että muut komponentit eivät häiritse määrittystä. Mittauksen spesifisyydellä (engl. specificity) tarkotetaan menetelmän kykyä mitata vain tarkoitettua analyyttiä. Spesifinen menetelmä on täysin selektiivinen analysoitavalle aineelle tai aineryhmälle, vaikkakin melko harvat menetelmät ovat täysin spesifisiä.^{34,61}

Mittausalueella eli työskentelyalueella (engl. measuring interval) tarkoitetaan joukkoa saman lajin suureiden arvoja, jotka voidaan mitata tietyllä laitteella tai mittausjärjestelmällä, joille on lisäksi määritetty epävarmuus. Lineaarisuudella (engl. linearity) tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietylle alueelle hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä. Lineaarisuuden varmistamiseksi sen määrittäminen suositellaan tehtäväksi yleensä vähintään viidellä eripitoisella näytteellä nollanäytteen lisäksi, joiden mitattavan aineen pitoisuuden tulisi olla kattava vaaditulla mittausalueella. Lisäksi olisi hyvä tehdä vähintään 10 toistomittausta joka pitoisuudella. Tuloksista laaditaan regressiosuora, ja saadusta kuvaajasta arvioidaan lineaarisuus. Yleensä analyysimenetelmän mittausalue valitaan lineaariselta alueelta.^{34,61,62}

Havaitsemis- tai toteamisrajalla (engl. limit of detection, LOD) tarkoitetaan sitä pitoisuutta, joka eroaa nollanäytteen arvosta. Se on määritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka

voidaan todeta luotettavasti, ja josta voidaan todeta, onko näytteettä määritettävää yhdistettä. Se voidaan laskea seuraavasti: $LOD = 3 \cdot s_B/b$, jossa s_B on kuvaajan leikkauspisteen virhe / vasteen keskihajonta ja b on kulmakerroin.^{34,39,60–63}

Määritysrajalla (engl. limit of quantitation, LOQ) tarkoitetaan sitä pitoisuutta, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella sekä täsmällisyydellä, ja jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Se on tavallisesti kalibrointikäyrällä alin piste, joka ei ole nollanäytteen piste. useim määritysrajan katsotaan olevan kymmenen kertaa nollanäytteen standardipoikkeaman suuruinen. Se lasketaan seuraavalla tavalla: $LOQ = 10 \cdot s_B/b$, jossa s_B on kuvaajan leikkauspisteen virhe / vasteen keskihajonta ja b on kulmakerroin.^{39,60–63}



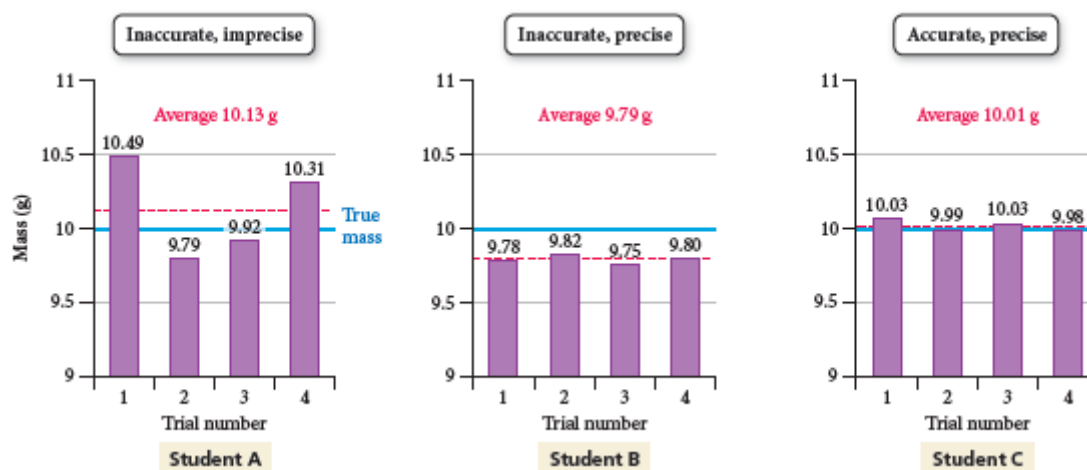
Kuva 34. Havainnollistava kuva lineaarisesta alueesta, mittaus- eli työskentelyalueesta sekä määritys- ja toteamisrajasta.⁶¹

Mittauksen harhalla (engl. bias) tarkoitetaan systemaattisen mittausvirheen estimaattia. Mittauksen systemaattisella virheellä tarkoitetaan mittausvirheen osaa, joka pysyy mittausta toistettaessa vakiona tai muuttuu ennustettavasti. Se on yleensä joko liian pieni tai liian korkea arvo.^{43,61} Tällaisia virheitä ovat muun muassa systemaattinen mittalaitteen väärin lukeminen tai virheellinen kalibrointi.⁶¹ Jokaisessa mittauksessa on läsnä myös satunnaisvirhettä.⁴³ Saannolla (engl. yield) tarkoitetaan koko menetelmän tehoa havaita tutkittavan analyytin kokonaismäärä. Se ilmaisee näytteessä olevan analyytin määrää, joka saadaan määritettyä käytettävällä menetelmällä.⁶¹

Häiriökestävyydellä eli robustisuudella (engl. robustness) tarkoitetaan menetelmän antamien tulosten herkkyyttä esimerkiksi pienille muutoksille.^{34,61} Sen todistamiseksi tulee osoittaa, etteivät pienet vaihtelut mittauksessa vaikuta merkittävästi tuloksiin. Menetelmän robustisuutta

voidaan testata esimerkiksi laadunvalvontatestien avulla.⁴ Robustisuuteen liittyy vahvasti mittausmenetelmän toimintavarmuus, jolla tarkoitetaan menetelmän kykyä tuottaa hyväksyttäviä tuloksia huolimatta poikkeamista menetelmissä. Tällaisia poikkeamia voi olla esimerkiksi henkilön vaihtuminen mittausta suoritettaessa, reagenssien, liuottimien tai muiden käytettävien materiaalien lähteet ja ikä, lämpötila, pH tai lämmitysnopeus.^{61,62}

Tarkkuudella (engl. accuracy) tarkoitetaan suureen mitatun arvon ja mittaussuureen todellisen arvon yhtäpitävyyttä.^{34,43,61,62} Se pyritään määrittämään arvioimalla systemaattisia ja satunnaisia virheitä.⁶¹ Yleensä myös menetelmän aikana ei havaita systemaattisia virheitä, ja vain vähän pieniä satunnaisvirheitä. ICP-OES:lla tarkkuus liitetään usein spesifisyyteen, koska alkuaineet mitataan niiden omilla emissioaallonpituuksilla. Spektraalihäiriöt voivat aiheuttaa virhetuloksia, jonka takia spesifisyys on tärkeää.⁴ Mittauksen täsmällisyydellä (engl. precision) tarkoitetaan sellaisten mitattujen arvojen yhtäpitävyyttä, jotka on saatu toistomittauksilla tutkittaessa samaa tai samankaltaisia kohteita hyvin määritellyissä olosuhteissa.^{34,61} Tällä tarkoitetaan siis sitä, kuinka lähellä mittaussarjan arvot ovat toisiaan. Esimerkiksi mittaukset voivat olla täsmällisiä, mutta eivät tarkkoja, kuten kuvasta 35 huomataan.⁴³ Täsmällisyyteen liittyy vahvasti myös toistettavuus ja uusittavuus.^{34,43,62}



Kuva 35. Mittaukset voivat olla epätarkkoja ja epätäsmällisiä (vasemmanpuoleinen kuva), tarkkoja sekä täsmällisiä (oikeanpuoleinen kuva), tai näiden yhdistelmänä epätarkka mutta täsmällinen (keskimmäinen kuva).⁴³

Toistettavuudella (engl. repeatability) tarkoitetaan mittauksen täsmällisyyttä tiettyjen toistettavuusehtojen täytyessä. Toistomittaus tehdään toistettavissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä, eli käytössä on samat laitteet ja reagenssit ja mahdollisesti myös samat tekijät. Myös useita rinnakkaismäärittäyksiä erityyppisistä näytteistä tehdään eri pitoisuuksilla.^{34,63} Menetelmien tulee olla toistettavissa, ja vaikkakin toistettavuus ei ole tae tarkkuudesta, se on

osoitus tulosten luotettavuudesta.⁴ Uusittavuudella (engl. reproducibility) tarkoitetaan mittauksen täsmällisyyttä mittauksen uusittavuusehtojen täytyessä, eli täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun mittaukset tehdään samasta näytteestä ja samalla menetelmällä, mutta eri laboratorioissa ja eri laitteilla.^{34,61}

Myös esimerkiksi tuntemattomien näytteiden analyysi, menetelmien vertailu toisiin samankaltaisiin menetelmiin sekä menetelmän kestävyuden testaaminen ovat osa validointia.³⁹ Menetelmien validointi on yleisesti viimeinen osa menetelmänkehitystä, jonka lopuksi tulokset dokumentoidaan sopivaan muotoon, josta selviävät muun muassa käytetyt menetelmät sekä parametrit, jotta mittaukset voisivat olla mahdollisimman jäljitettävissä.^{4,61}

KOKEELLINEN OSA

7. Johdanto

Kokeellisen osan tavoitteena oli kehittää menetelmä nallimassan liuotukseen sekä analysointiin, sekä analysoida itse nallien räjähdainemassan kemiallista koostumusta ICP-OES:n avulla. Tutkimuksen kohteena olivat lyijyä sisältävät ja lyijyttömät kivääri- sekä pistoolinallit, ja liuotukset suoritettiin Nammo Vihtavuoren laboratoriotiloissa. Liuotuksessa käytettiin typpi- ja rikkihappoa sekä vetykloridia eri pitoisuuksilla, sekä natriumhydroksidia että natriumkarbonaattia. Natriumkarbonaatti jätettiin myöhemmin pois liuotuksista. Vihtavuoren laboratoriossa käytetyt liuokset valmistivat laboratoriossa työskentelevä henkilökunta. Tavoitteena oli saada käytettävästä liuotusmenetelmästä mahdollisimman yksinkertainen, nopea ja nallimassaa tehokkaasti irrottava. Taulukoissa 4 ja 5 on esitetty käytettyjen happojen ja emästen pitoisuudet, laitteet sekä välineet.

Taulukko 4. Käytettyjen liuottimien pitoisuudet.

Käytetty liuotin	Pitoisuus
Natriumhydroksidi, NaOH	10 m%
Natriumkarbonaatti, Na ₂ CO ₃	5 m%
Rikkihappo, H ₂ SO ₄	1 M ja 5 M
Vetykloridi, HCl	1 M ja 5 M
Typpihappo, HNO ₃	1 M, 5 M ja 6 M
Typpihappo, HNO ₃ (Honeywell, Fluka)	65 %

Taulukko 5. Käytetyt laitteet sekä välineet.

Laite	Merkki
Vaaka	Sartorius Secura225D-1S
Ultraääni	Retsch URG
Automaattipipetti	Finnpipette Labsystems 4500, 1–5 ml
Viallit	Duran Wheaton Kimble 12 ml Sample vials
IR-lämpömittari	Testo 830-T2
ICP-OES	PerkinElmer Optima 8300 / S10 Autosampler

8. Liuotukset

8.1 Liuotusten esikokeet

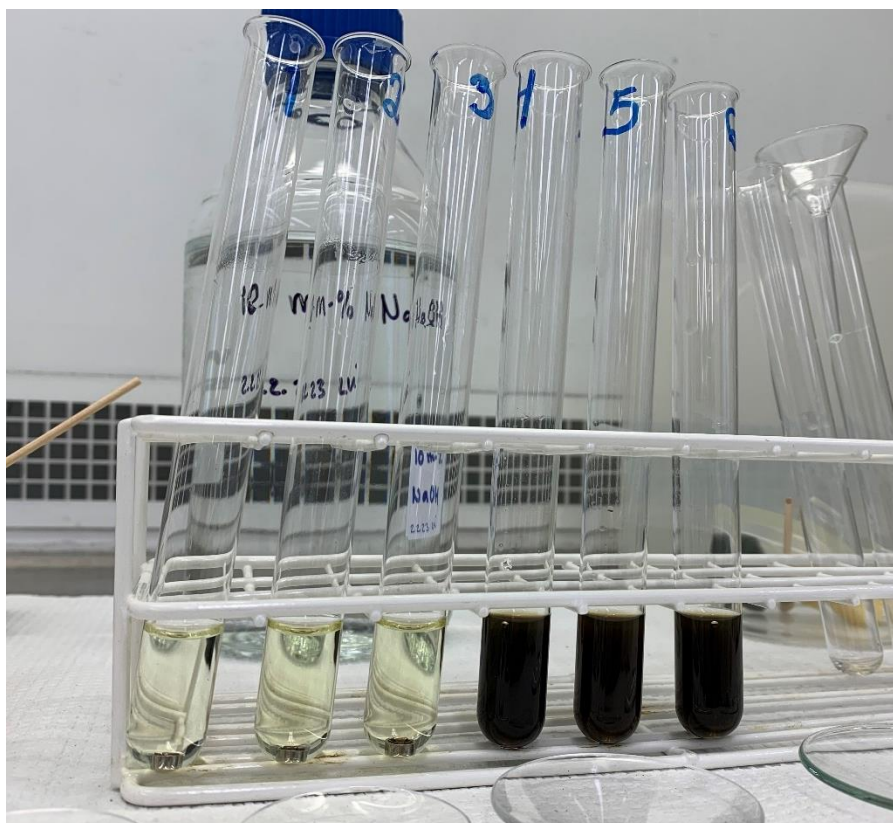
Työt aloitettiin jo valmiiksi aloitettujen liuotusten pohjalle. Nallimerkille A oli jo tehty liuotuksia käyttämällä natriumkarbonaattia sekä natriumhydroksidia, jonka pohjalta testattiin myös 1 M happoja niiden lisäksi yksittäisliuotuksina. Lisäksi samalla alettiin vertailemaan huoneenlämmön merkitystä liuotuksissa ennen ultraääntä verrattuna pelkän ultraäänen käyttämiseen. Näin saatiin kaksi sarjaa, joiden tuloksia voitiin verrata keskenään, jotka ovat nähtävissä taulukossa 6. Nallien liuotukset tehtiin yhteensä kuudella nallilla, huoneenlämpösarjalle kolme nallia ja ultraäänisarjalle kolme nallia.

Taulukko 6. Yksittäisliuotusten sarjat.

Sarja	Vaiheet
Huoneenlämpö (HL-sarja)	Huoneenlämpö 60 min hajotusreagenssi, ultraääni 50 min liuottimessa, ultraääni 50 min ionivaihdettu vesi
Ultraääni (UÄ-sarja)	Ultraääni 50 min hajotusreagenssi, ultraääni 50 min ionivaihdettu vesi

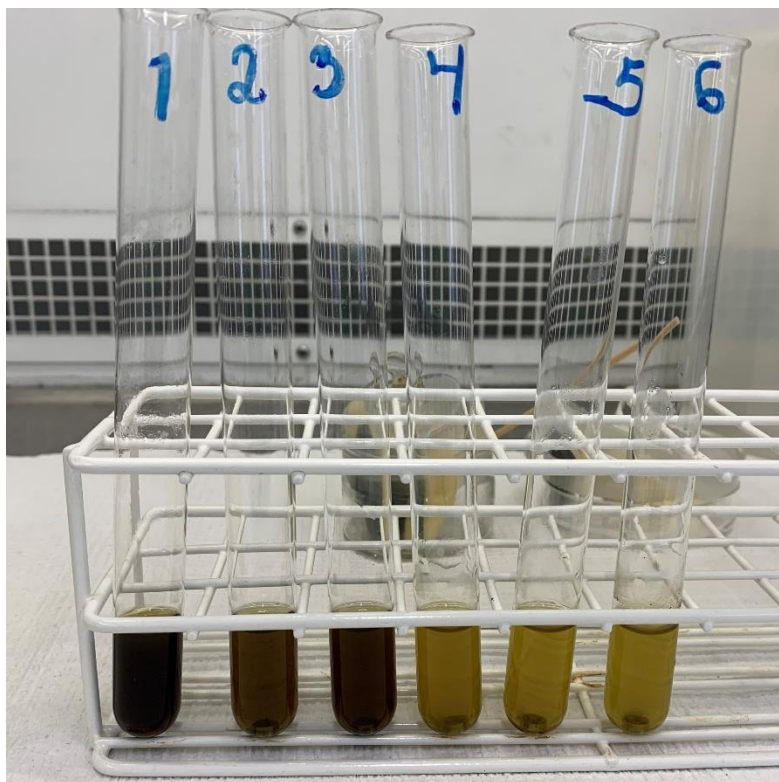
Ensimmäiset liuotukset suoritettiin nallimerkeille A, B sekä C. Täsmälleen sama liuotusmenetelmä tehtiin käyttämällä 10 m% natriumhydroksidia, 5 m% natriumkarbonaattia sekä 1M rikki-, vetykloridi- sekä typpihappoa. Ensiksi nallit punnittiin vaa'alla, jotta niiden

alkumassat saatiin ylös. Nallien päällä oleva mahdollinen lakka yritettiin poistaa mahdollisimman hyvin hankaamalla sitä asetonissa kastetulla pumpulitikulla. Lisäksi nallin annettiin olla vähän aikaa asetonissa ennen hankaamista. Nallit punnittiin uudelleen myös asetonin kuivuttua varmuuden vuoksi. Punnituksen jälkeen ne aseteltiin koeputkiin, joihin pipetoitiin 4 ml liuotinta. Koeputkista kolme jäi pöydälle huoneenlämpöön tunnin ajaksi, ja kolme laitettiin ultraääneen 50 minuutiksi. Huoneenlämmössä olevia koeputkia ravisteltiin hiukan noin 15 minuutin välein liuotuksen aikana. Liuotusajan loputtua koeputkissa olevat liuokset pipetoitiin vialleihin, ja nallit pestiin 4 ml ionivaihdetulla vedellä, joka myös pipetoitiin vialleihin (paitsi nallin A kohdalla pesuvesi pipetoitiin jätteeseen). Nallit laitettiin kellolaseille kuivumaan yön yli, ja seuraavana päivänä ne punnittiin.



Kuva 36. Esimerkkinä nalli A, natriumhydroksidiliuotus. Vasemmalla puolella on kolme nallia, jotka ovat käyneet HL-sarjan ensimmäisen liuotuksen huoneenlämmössä (1 h). Oikealla puolella on vastaavasti UÄ-sarjan nallit, jotka ovat olleet ultraäänessä tunnin verran. Punnituksien jälkeen nallit laitettiin taas koeputkiin, ja huoneenlämmössä olleille nalleille pipetoitiin samaa hajotusreagenssia 4 ml ja ultraäänessä olleisiin koeputkiin pipetoitiin ionivaihdettua vettä 4 ml, jonka jälkeen molempien sarjojen koeputket laitettiin ultraääneen 50 minuutin ajaksi. Liuotusajan loputtua liuokset pipetoitiin uusiin vialleihin ja pestiin ionivaihdetulla vedellä, kuten aiemmin. Nallit aseteltiin jälleen kuivumaan kellolaseille yön yli, ja punnittiin seuraavana päivänä. Punnituksien jälkeen suoritettiin vielä huoneenlämpösarjan

viimeinen liuotus. Nallit laitettiin koeputkiin, ja niihin pipetoitiin 4 ml ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen ne laitettiin ultraääneen 50 minuutin ajaksi. Tämän jälkeen liuokset pipetoitiin vialleihin ja pestiin ionivaihdetulla vedellä, kuten aiemmin. Nallit aseteltiin jälleen kuivumaan kellolaseille, ja seuraavana päivänä ne punnittiin. Punnitustulokset kirjattiin ylös, ja nallit laitettiin pusseihin talteen. Kokonaisuudessaan yksi liuotus yhtä hajotusreagenssia käytettäessä kesti noin kolme päivää, kun nallien annettiin kuivua jokaisen liuotuksen välissä.



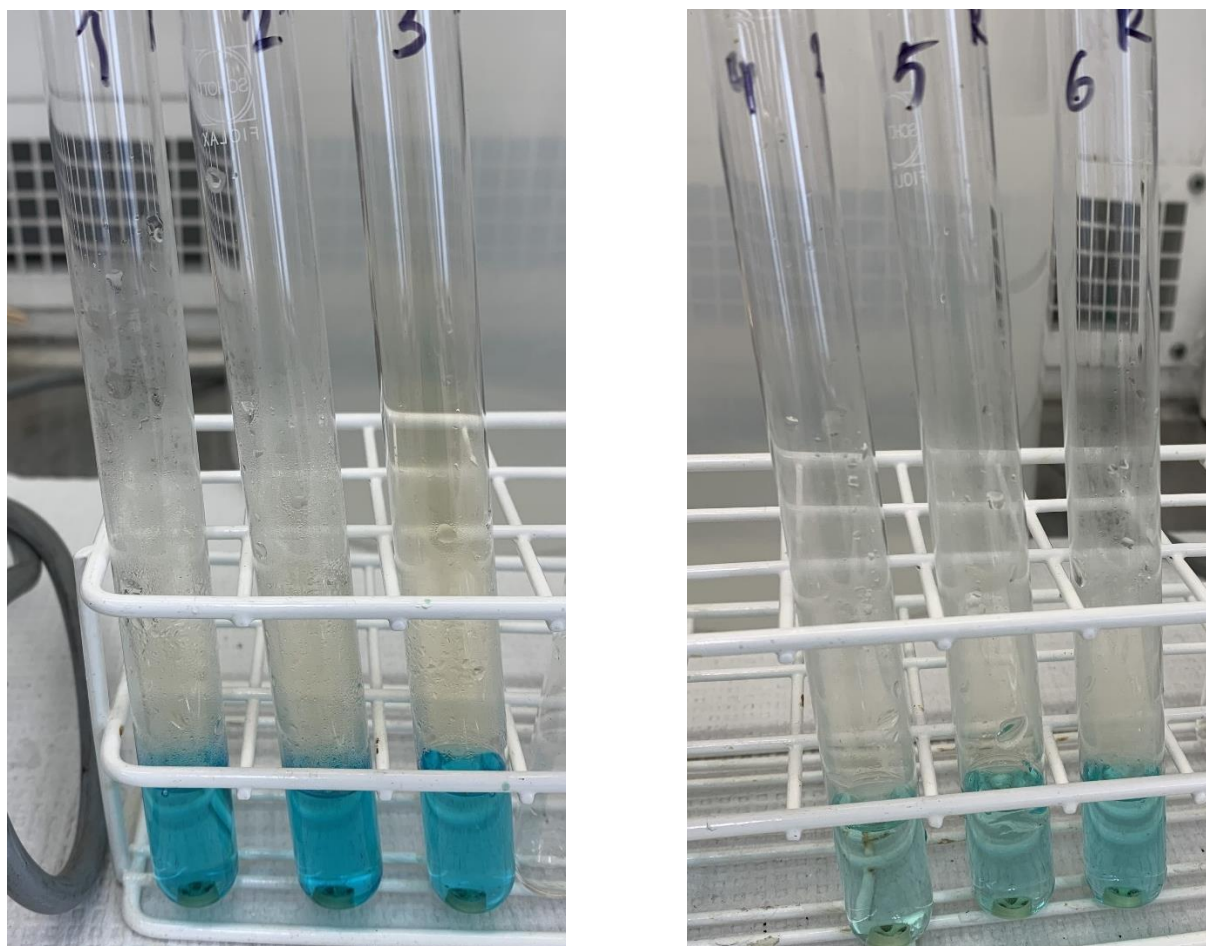
Kuva 37. Esimerkkinä nalli A, natriumhydroksidi/ionivaihdettu vesi. Kaikki kuusi koeputkea ovat olleet ultraäänessä 50 minuutin ajan. Kuvassa vasemmalla olevat koeputket 1–3 ovat liuotettu natriumhydroksidilla (HL-sarjan toinen vaihe) ja kuvassa oikealla olevat koeputket 4–6 ovat liuotettu ionivaihdetulla vedellä (UÄ-sarjan viimeinen vaihe).

Nallimerkkien A, B ja C tulosten pohjalta seuraavista liuotuksista jätettiin natriumkarbonaatti pois, koska nallimassaa ei saatu liukenemaan halutulla tavalla natriumkarbonaattia käytettäessä. Osaa nalleista tarkasteltiin myös mikroskoopilla, jotta saatiin selville, kuinka paljon massaa kupeista oli lähtenyt pois milläkin liuottimella. Mikroskooppitarkastelun tulokset ovat nähtävissä Liitteessä 1. Mikroskooppitarkastelun pohjalta nalleissa todettiin olevan vielä nallimassaa kupin sisällä, jonka takia päätettiin ottaa 5 M sekä 6 M liuotukset käyttöön nallille C. Lisäksi uusille nalleille D-J suoritettiin lyhyempi versio liuotuksista 5M liuottimilla.

8.2 Liuotusten jatko

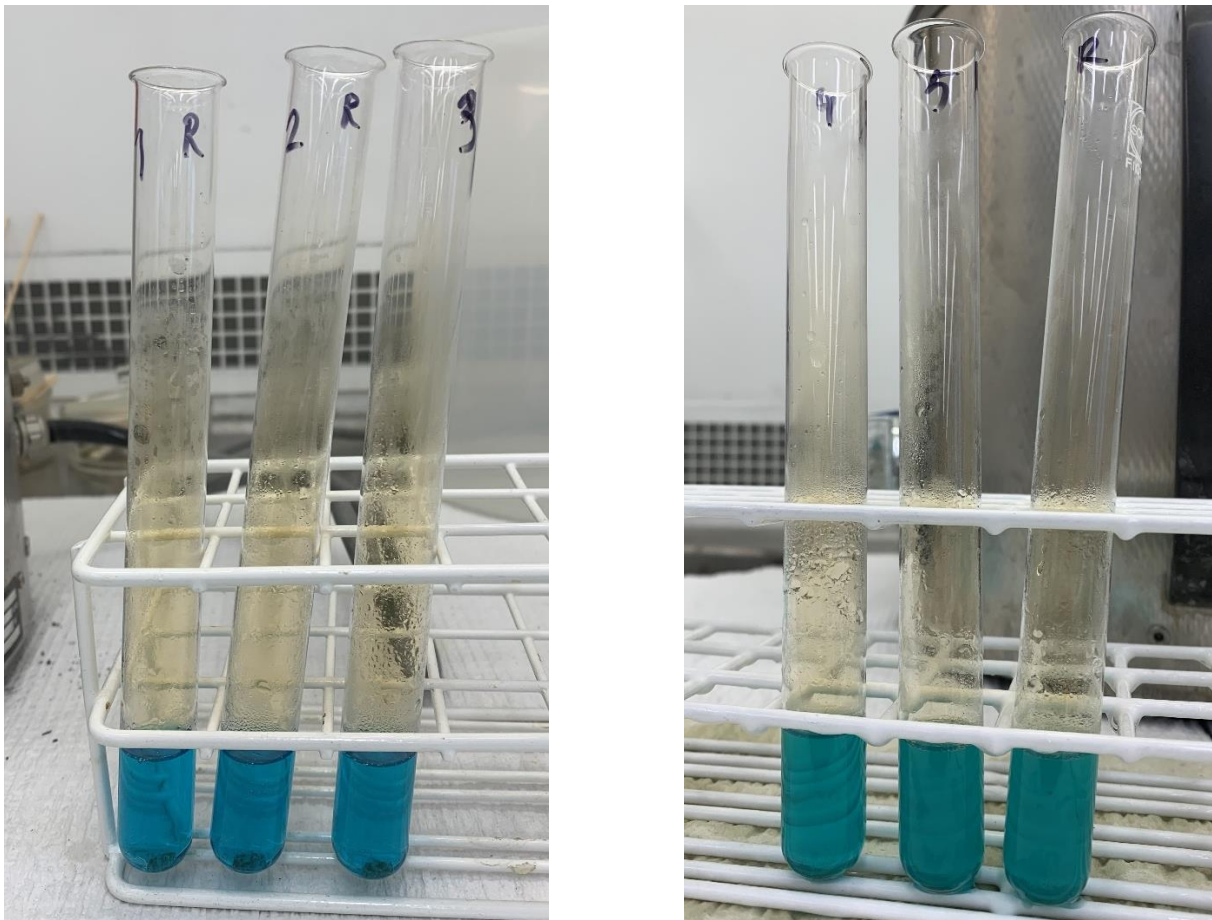
8.2.1 Yksittäisliuotukset sekä totaaliliuotus

Nallille C päätettiin tehdä samanlaiset yksittäisliuotukset 5 M hapoille Taulukon 6 mukaisella tavalla, kuten liuotusten esikokeissa. Liuotusmenetelmä oli siis täysin samanlainen, kuten aiemmin, mutta käytössä oli vahvemmat rikki-, vetykloridi- ja typpihapot. Tämä suoritettiin sen takia, jotta nähtäisiin, irrottavatko vahvemmat hapot nallimassaa kupista paremmin. Näitä yksittäisliuotuksia 5 M hapoilla verrattiin lopulta liuotusten päätteeksi 1 M tehtyihin yksittäisliuotuksiin, jotta voitiin verrata, kuinka paljon paremmin vahvemmat hapot irrottavat nallimassaa verrattuna heikompiin happoihin. Nämä yksittäisliuotukset nimettiin Taulukon 7 mukaan sarjaksi 1P.



Kuva 38. Esimerkkinä yksittäisliuotuksista 5M typpihappoliuotus. Vasemmalla olevat koeputket ovat käyneet HL-sarjan ensimmäisen liuotuksen, eli olleet huoneenlämmössä 40 minuutin ajan. Oikealla olevat koeputket ovat käyneet UÄ-sarjan ensimmäisen liuotuksen, eli olleet ultraäänessä 30 minuutin ajan.

Vertailun vuoksi nallille C suoritettiin myös totaaliliuotus käyttämällä 6 M typpihappoa. Myös tämä liuotus suoritettiin Taulukon 6 mukaisella tavalla, eli kuten liuotusten esikokeissa, ja Taulukossa 7 tämä liuotusmenetelmä esiintyy nimellä sarja 5P. Ainoana muutoksena näissä molemmissa oli muutos liuotusaikaan, joita vähennettiin noin puoleen aiemmista, koska aiempien liuotusten värit olivat samoja liuoksissa vajaasta puolesta tunnista eteenpäin. Huoneenlämmössä nalleja pidettiin 40 minuuttia tunnin sijasta, ja ultraäänessä ne olivat 30 minuuttia 50 minuutin sijasta. Samalla alettiin mittaamaan myös liuosten lämpötiloja lämpömittarin avulla, jotta varmistuttaisiin siitä, ettei lämpötila ultraäänihäuteessa nouse liian korkeaksi.



Kuva 39. Vasemmalla totaaliliuotuksen HL-sarjan ensimmäinen liuotus, eli nallit ovat olleet 40 minuuttia huoneenlämmössä 6 M typpihapossa. Oikealla totalihajotuksen UÄ-sarjan ensimmäinen liuotus, eli nallit ovat olleet 30 minuuttia ultraäänessä 6 M typpihapossa.

Taulukko 7. Liutussarjat sekä muut yksittäisliuotukset.

Sarjan koodi	Tehdyt liuotukset	Nalli	Käytetyt liuottimet ja järjestys liuotuksissa	putkeen
1P	Yksittäisliuotukset hapoilla. HL-sarja sekä UÄ-sarja.	5M C	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ (5M)	
2P	1M vaiheittainen liuotus kolmelle nallille.	C	HL NaOH 10 m%, UÄ NaOH 10 m%, UÄ H ₂ SO ₄ 1M, UÄ HCl 1M, UÄ HNO ₃ 1M, UÄ DI-H ₂ O	
3P	5M vaiheittainen liuotus kolmelle nallille.	C	HL NaOH 10 m%, UÄ NaOH 10 m%, UÄ H ₂ SO ₄ 5M, UÄ HCl 5M, UÄ HNO ₃ 5M, UÄ DI-H ₂ O	
4P	Lyhyempi vaiheittainen liuotus kolmelle nallille, 5 M HNO ₃	D-J	HL NaOH 10 m%, UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO ₃ 5M, UÄ DI-H ₂ O	
5P	Nallien totaaliliuotus. HL-sarja sekä UÄ-sarja.	C	6M HNO ₃	

8.2.2 Vaiheittaiset liuotukset

Samalla kehitettiin aiempien yksittäisliuotusten pohjalta liutussarjat, jotka ovat nähtävissä Taulukossa 7. Sarjojen ideana oli liuottaa samaa nallia vaiheittaisesti natriumhydroksidilla sekä erilaisilla hapoilla, jotta nallimassan komponentteja saataisiin liukenemaan mahdollisimman hyvin. Happoina käytettiin sekä 1 M että 5 M happoja, joista saatiin kaksi erilaista sarjaa: Sarja 2P, jossa käytettiin 1 M happoja, sekä sarja 3P, jossa käytettiin 5 M happoja. Näitä kahta sarjaa voitiin verrata lopuksi keskenään. Näiden kahden sarjan pohjalta kehitettiin myös hiukan lyhyempi sarja (sarja 4P), jossa kaikki muut hapot paitsi typpihappo jätettiin pois. Tässä sarjassa myös ylimääräiset välipunnitukset jätettiin pois, eli nallit punnittiin vain liuotusten alussa sekä lopussa. Näissä putkeen liuotuksissa käytettiin pääasiassa nallia C, paitsi sarjassa 4P, jossa oli mukana seitsemän eri nallimerkkiä: nalli D-J, joista kolme oli lyijyttömiä. Liuotusajat olivat myös samat, kuin edellisessä kappaleessa mainituissa sarjoissa 1P ja 5P: huoneenlämmössä nallit olivat 40 minuuttia ja ultraäänessä 30 minuuttia.

Taulukko 8. Lyhyemmässä vaiheittaisessa liuotuksessa käytetyt nallit.

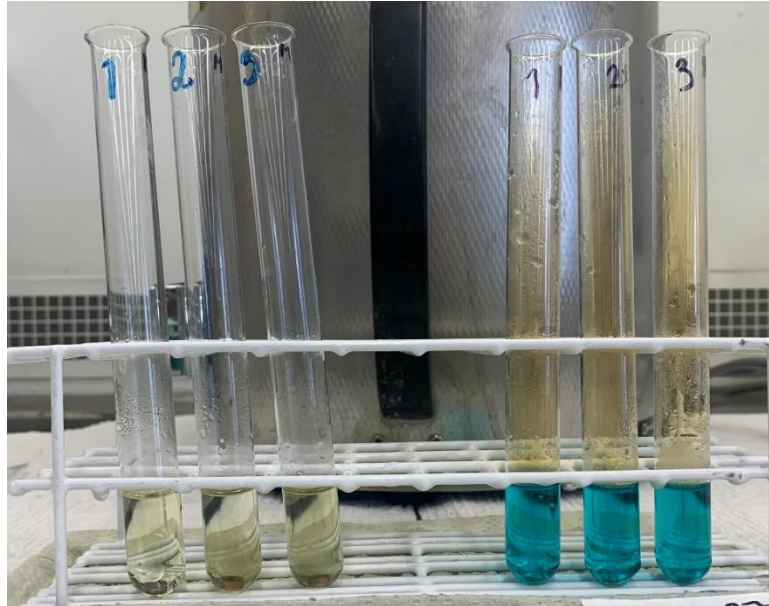
Nalli	Tyyppi	Nallimassa (mg)
D	Pieni kiväärinalli, lyijyllinen	25
E	Iso kiväärinalli, lyijyllinen	35
F	Iso kiväärinalli, lyijytön	35
G	Pieni kiväärinalli (magnum), lyijytön	25
H	Iso pistoolinalli, lyijytön	35
I	Iso kiväärinalli, lyijyllinen	35
J	Pieni kiväärinalli, lyijyllinen	25

Kuten aiemmin, liuotusmenetelmä alkoi nallien punnitsemisella sekä mahdollisen lakan poistamisella asetonin avulla. Asetonin kuivuttua nallit punnittiin uudelleen, jonka jälkeen ne aseteltiin koeputkiin. Koeputkiin pipetoitiin 4 ml natriumhydroksidia, jonka jälkeen niiden annettiin olla 40 minuuttia huoneenlämmössä välillä ravistellen. Liuotusajan kuluttua liuos pipetoitiin vialliin, ja nalli pestiin 4 ml ionivaihdetulla vedellä, kuten aiemmin. Myös pesuvesi pipetoitiin samaan vialliin. Nallin kuivuttua se punnittiin, jonka jälkeen se laitettiin jälleen koeputkeen, johon pipetoitiin toiset 4 ml natriumhydroksidia. Tämän jälkeen koeputket aseteltiin ultraäänihauteeseen, jossa ne olivat 30 minuutin ajan. Liuotusajan kuluttua liuos pipetoitiin vialliin ja nalli pestiin sekä punnittiin sen kuivuttua, kuten aiemmin.

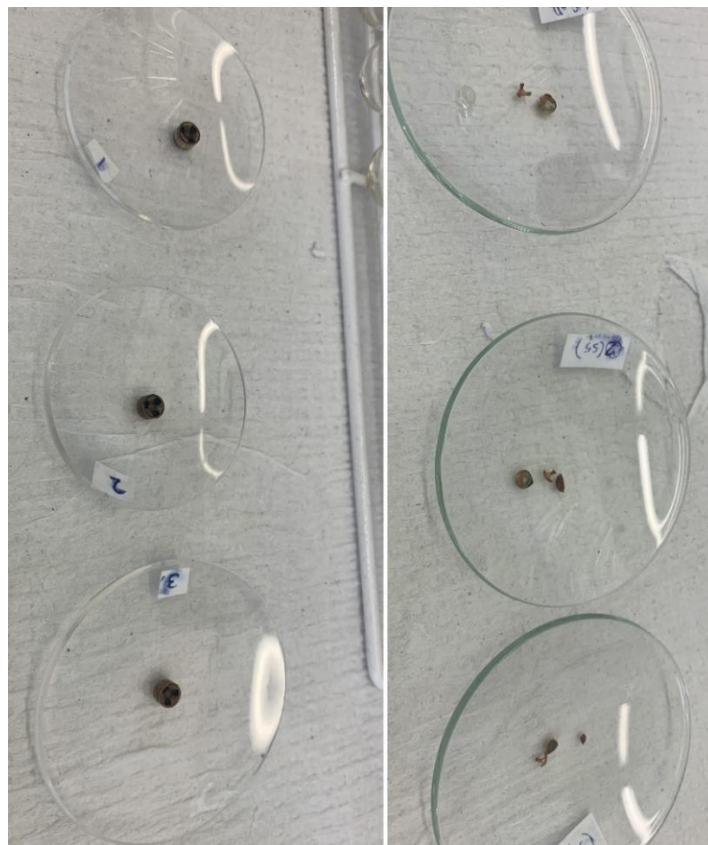
Jälleen nallit aseteltiin koeputkiin, joihin tällä kertaa pipetoitiin 4 ml rikkihappoa. Myös tässä liuotuksessa nallit olivat ultraäänessä 30 minuutin ajan, jonka jälkeen liuos pipetoitiin vialliin, nalli pestiin sekä punnittiin sen kuivuttua. Seuraavaksi nallit aseteltiin jälleen koeputkiin, joihin pipetoitiin 4 ml vetykloridia, jonka jälkeen niiden annettiin olla ultraäänessä jälleen 30 minuutin ajan. Liuokset pipetoitiin vialleihin, nallit pestiin sekä punnittiin, ja kuivumisen jälkeen ne aseteltiin jälleen koeputkiin. Koeputkiin pipetoitiin 4 ml typpihappoa, ja koeputket aseteltiin jälleen 30 minuutin ajaksi ultraäänihauteeseen. Liuotusajan kuluttua liuokset pipetoitiin jälleen vialleihin, nallit pestiin ja punnittiin.

Kuivumisen jälkeen niille suoritettiin vielä viimeinen liuotus. Koeputkiin pipetoitiin 4 ml ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen niiden annettiin vielä olla 30 minuutin ajan ultraäänessä. Liuotusajan kuluttua niille suoritettiin samat pipetoinnit sekä pesut, kuten aiemmin. Nallien kuivuttua ne vielä punnittiin ennen mahdollisten nallin osien talteenottoa. Tässä liuotusmetodissa happojen vahvuudet olivat siis 1 M sarjalle 2P sekä 5 M sarjalle 3P. Sarjan 4P

tapauksessa liuotusmenetelmä oli lyhyempi, eli välistä jäi rikkihappo- sekä vetykloridiliuotus pois. Käytetty typpihappo oli pitoisuudeltaan 5 M. Kokonaisuudessaan käytetyt liuottimet sekä käytetty liuotusjärjestys ovat nähtävissä Taulukossa 7.



Kuva 40. Vasemmalla sarjan 2P 1 M typpihappoliuotus, ja oikealla sarjan 3P 5 M typpihappoliuotus. Kaikki kuusi koeputkea ovat olleet ultraäänessä 30 minuuttia.



Kuva 41. Nallit sarjojen 2P sekä 3P jälkeen. Vasemmalla nähtävissä sarjan 2P nallit, ja oikealla sarjan 3P nallit.

8.2.3 Mittaukset

ICP-OES-mittaukset suoritettiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen tiloissa. Käytetty laite on nähtävissä Kuvassa 15. Mittaukset aloitettiin laimentamalla näytteet sekä siirtämällä ne 10 ml näyteputkiin. Näytettä pipetoitiin 1–2 ml putkiin riippuen näytteestä, ja kaikki näytteet, joiden liuotukseen oli käytetty emäksisiä liuottimia, jouduttiin vielä happamoimaan 65 % typpihapolla, jota pipetoitiin putkiin 1 ml. Sitten putket täytettiin 10 ml merkkiin asti ultrapuhtaalla vedellä. Näytteille suoritettiin tämän jälkeen semikvantitatiivinen määrittäminen, jonka avulla selvitettiin näytteissä olevia alkuaineita ja niiden pitoisuuksia. Nämä saadut pitoisuudet sitten kerrottiin takaisin laimennoskertoimella, joka oli 1:10 tai 1:5 riippuen käytetystä laimennoksesta, sekä näytteen tilavuudella. Tämän jälkeen tuloksia päästiin laskemaan takaisin nallimassan yhdisteiksi. Yleisesti laimennossuhteena käytettiin 1:10, mutta esimerkiksi nallin B ja C kohdalla osa laimennettiin suhteessa 1:5. Mittauksissa käytettiin kalibroitiluuoksina valmiita multistandardeja.

9. Analyysien tulokset

Analyysien jälkeen ICP-OES:lla saaduista tuloksista voitiin laskea valituille alkuaineille niiden massat ($m(\text{ICP})$), sekä muuttaa ne vastaamaan reseptin mukaista molekyylien massaa nalleissa ($m(\text{RM})$). Tätä reseptien molekyylien arvoa voitiin sitten verrata mahdolliseen oletettuun nallimassaan (25 mg tai 35 mg riippuen nallista), jolloin saatiin laskettua reseptin molekyylien massaosuusiksi prosenteiksi laskettuna ($x(\text{RM})$) koko nallimassasta. Nämä arvot voitiin myös laskea yhteen, jotta voitiin nähdä, kuinka lähelle mahdollista 100 % koko nallimassasta liuotuksessa päästiin. Jokaisesta liuotussarjasta laskettiin myös kolmelle nallille keskiarvot sekä keskihajonnat, joiden avulla voitiin nähdä, kuinka paljon tuloksissa oli hajontaa. Tulosten perusteella voitiin myös sanoa, mikä hajotusreagenssi tai liuotussarja liuotti parhaiten nalleissa olevia yhdisteitä tai valittuja yksittäisiä alkuaineita.

Kaikkia kirjallisessa osassa mainittuihin menetelmänkehitykseen sekä validointiin liittyviä kohtia ei toteutettu, mutta menetelmän validoinnissa riittävät toimenpiteet suoritettiin. Tuloksia käsitellessä keskityttiin kymmeneen eri alkuaineeseen ja mahdollisiin nallimassojen yhdisteisiin, jotka näkyvät Taulukossa 9. Nallimassojen arvoiksi valittiin 25 mg pienille nalleille sekä muutamalle isolle nallille, joita oli sarjassa 4P, valittiin nallimassan arvoksi 35 mg. Lisäksi nallimassa sisälsi muita orgaanisia komponentteja, kuten esimerkiksi tetratseeniä tai pentriittiä, joita ei voitu mitata ICP-OES:n avulla. Joidenkin nallien tapauksessa lyijyoksidin määrä on arvioitu TNR-Pb:n määrästä, jos TNR-Pb:n minimimäärä (30 %) ylittyi.

Määrän ylittyessä loppumäärä lyijystä arvioitiin lyijyoksidin määräksi. Myös esimerkiksi kalsiumsilisidissä esiintyvät epäpuhtaudet ovat arvioitu sen määrästä, kuten rikki sekä fosfori. Rikin määrä on arvioitu kokonaisrikin määrästä. Myös käytetyiden liuottimien mukaan jotkin tulokset jätettiin pois, kuten esimerkiksi käytettäessä natriumhydroksidia piin tulokset jätettiin huomioimatta, koska natriumhydroksidi liuotti piitä koeputkista irti vaikuttaen siten mittaustuloksiin. Vastaavasti rikkihappoa käytettäessä rikki jätettiin tuloksista pois johtuen itse liuottimesta.

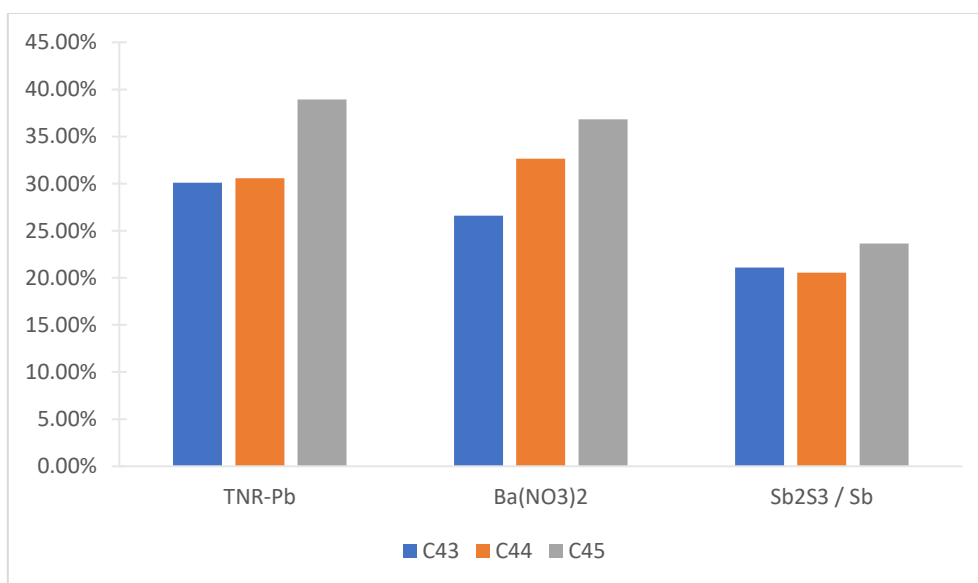
Taulukko 9. Nallien sisältämät mahdolliset yhdisteet, niiden mahdolliset prosenttiosuudet nallimassassa sekä niitä vastaavat alkuaineet.

Alkuaine	Molekyyli	Mahdollinen prosentuaalinen osuus nallimassassa (%)
Lyijy, Pb	Lyijystyfnaatti, TNR-Pb, $C_6H_3N_3O_9Pb$	30–40
	Lyijyoksidi, PbO_2	3–8
Barium, Ba	Bariumnitraatti, $Ba(NO_3)_2$	32–46
Antimoni, Sb	Antimonitrisulfidi, Sb_2S_3	5–15
Alumiini, Al	Alumiini	6–7
Rikki, S	Antimonitrisulfidi, Sb_2S_3	5–15
	Kalsiumsilisidissä $CaSi_2/Ca$ -sil. epäpuhtautena	0,0018–0,009
Kalsium, Ca	Kalsiumsilisidi, $CaSi_2/Ca$ -sil.	3–15
Pii, Si	Kalsiumsilisidi, $CaSi_2/Ca$ -sil.	3–15
Fosfori, P	Kalsiumsilisidissä $CaSi_2/Ca$ -sil. epäpuhtautena	0,0021–0,0105
Kalium, K	Kaliumdinitrobensofuroksanaatti, KDNBF, $C_6H_3N_4O_7K$	15
Titaani, Ti	Titaani	5

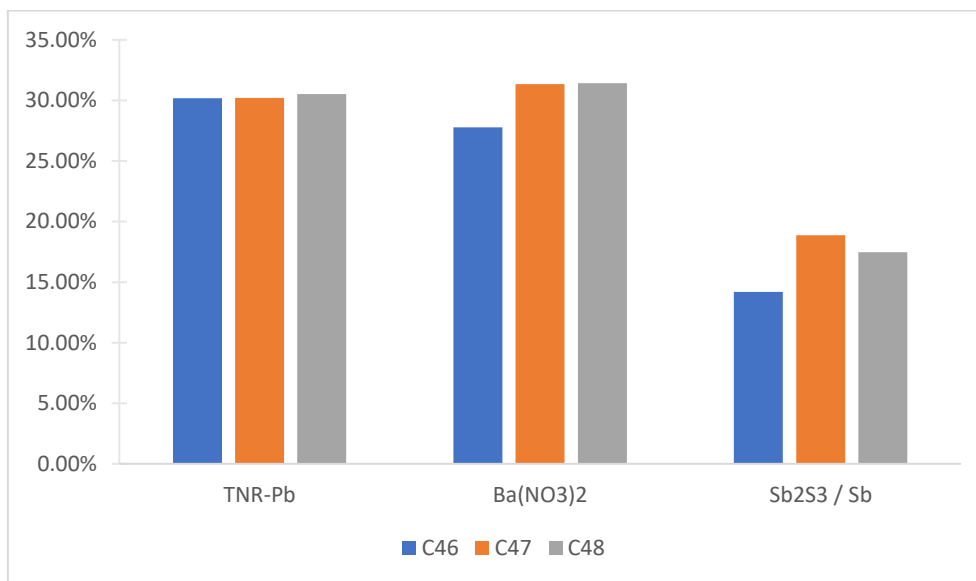
Saaduista tuloksista käydään ensin läpi parhaaksi havaitut liuotusmenetelmät. Ensiksi käydään läpi nallien totaaliliuotusten tulokset 6 M typpihapolla, vaiheittaisten liuotuksien tuloksia sekä 5 M hapoilla että 1 M hapoilla, ja lyhyemmän vaiheittaisen liuotuksen tuloksia. Lopuksi käydään läpi alkupään yksittäisliuotusten tuloksia.

9.1 Nallien totaali-liuotuksen tulokset

Totaali-liuotuksessa eli sarjassa 5P nallit olivat hajonneet liuotuksien lopussa kokonaan paperia sekä pieniä paperikuituja lukuun ottamatta. Fosforille sekä kaliumille saatiin mittauksissa negatiivisia arvoja, eli niiden pitoisuudet jäivät alle toteamisrajan. Tämä voisi johtua esimerkiksi liian pienistä määristä tai siitä, ettei nalleissa ollut mahdollisesti kyseisiä yhdisteitä ollenkaan, ja siksi ne on jätetty pois tuloksien vertailuista. Muuten loput saadut tulokset olivat hyviä. Liuotuksen aikana vapautui myös NO_x-kaasuja noin 15 minuutin kuluttua liuotuksen aloituksesta. Kuvissa 42 ja 43 on nähtävissä HL-sarjan sekä UÄ-sarjan mitattujen pääyhdisteiden tuloksia. Kuvissa 44 ja 45 on esitetty vastaavasti muiden yhdisteiden tuloksia. Tulokset ovat esitetty prosentuaalisina osuuksina arvioidusta nallimassasta, joka on tässä tapauksessa 25 mg. Kuvissa 42 sekä 44 olevat nallit C43-C45 ovat käyneet HL-sarjan, ja vastaavasti kuvissa 43 ja 45 olevat nallit C46-C48 UÄ-sarjan. Kokonaisuudessaan kaikki tulokset ovat nähtävissä taulukossa, joka löytyy Liitteestä 2.

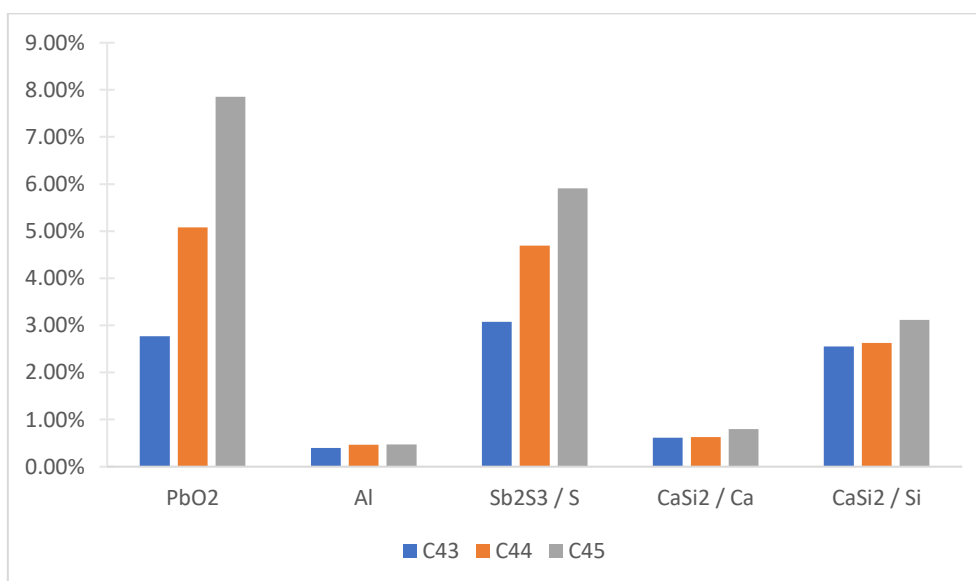


Kuva 42. Nallien pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia, huoneenlämpösarja.

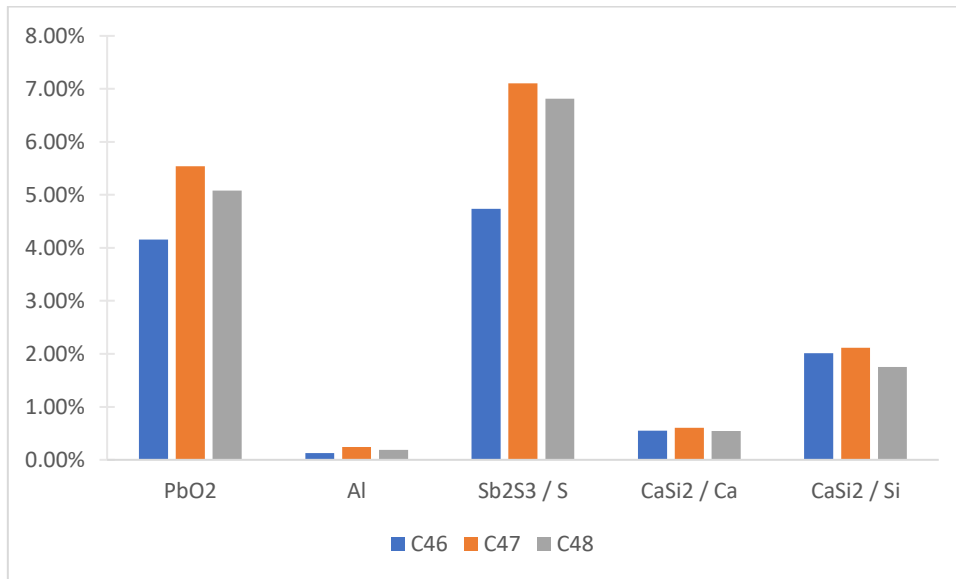


Kuva 43. Nallien pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia, ultraäänisarja.

Kuten kuvaajasta huomataan, huoneenlämpösarja oli hiukan parempi liuottamaan haluttuja pääyhdisteitä, joille saatiin hyviä arvoja verrattuna arvioituihin yhdisteiden määriin, jotka ovat nähtävissä Taulukossa 8. Lyijyn arvoja huoneenlämpösarjalle nosti yhden nallin korkea arvo, joka vaikutti laskettuun keskihajontaan lyijylle, mutta muuten lyijylle saadut arvot olivat suhteellisen samalla tasolla. Varsinkin antimonin tapauksessa huoneenlämpösarja oli huomattavasti parempi. Ultraäänisarja antoi kuitenkin tasaisempia mittaustuloksia, kuten kuvista olevista palkeista voidaan huomata. Kalsiumsilisidissä epäpuhtautena olevan rikin sekä titaanin määrät olivat niin pieniä, etteivät ne näkyneet kuvaajissa, joten ne ovat jätetty pois Kuvista 44 ja 45. Niiden tarkat arvot ovat nähtävissä Liitteessä 2.



Kuva 44. Nallimassan sisältämien muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet, huoneenlämpösarja.



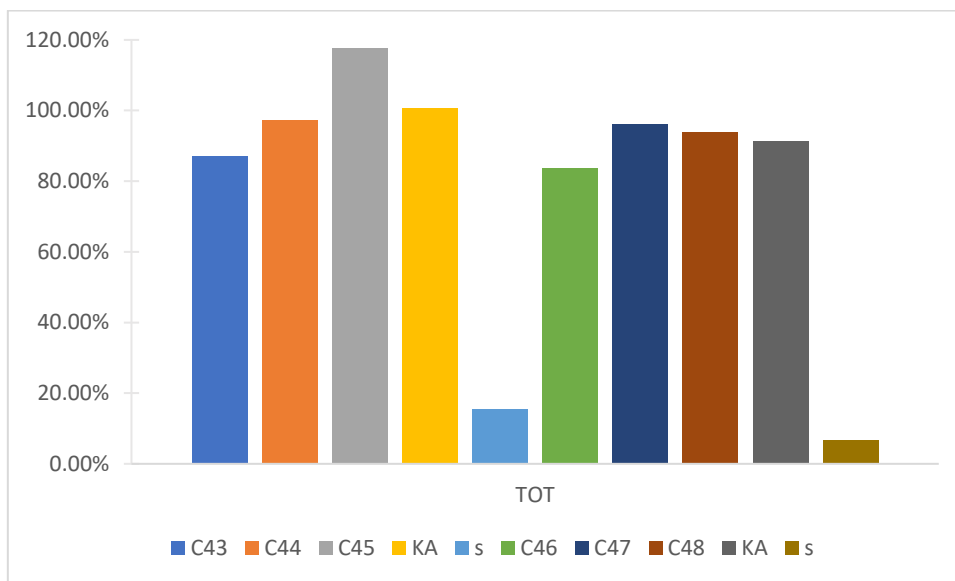
Kuva 45. Nallimassan sisältämien muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet, ultraäänisarja.

Ultraäänisarjalla lasketut lyijyoksidien määrät olivat hiukan korkeammat sekä tasaisemmat verrattuna huoneenlämpösarjan laskettuihin tuloksiin. Myös rikille lasketut arvot olivat korkeammat ultraäänisarjalla. Alumiinin, kalsiumin ja piin arvot olivat huoneenlämpösarjalla korkeammat. Taulukossa 10 on lisäksi nähtävissä vertailun vuoksi yhdisteiden mahdolliset prosentuaaliset osuudet nallimassassa, sekä totaaliliuotuksessa niiden analysoidut prosentuaaliset osuudet nallimassassa.

Taulukko 10. Yhdisteiden prosenttien vertailu.

Alkuaine sekä yhdiste	Mahdollinen prosentuaalinen osuus nallimassassa, %	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, huoneenlämpösarja, %	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, ultraäänisarja, %
Lyijy, TNR-Pb	30–40	33,2	30,3
Lyijy, PbO ₂	3–8	5,2	4,9
Barium, Ba(NO ₃) ₂	32–46	32,0	30,2
Antimoni, Sb ₂ S ₃	5–15	21,8	16,9
Alumiini, Al	6–7	0,4	0,2
Rikki, Sb ₂ S ₃	5–15	4,6	6,2
Rikki, Ca-sil.	0,0018–0,009	0,01	0,01
Kalsium, Ca-sil.	3–15	0,7	0,6
Pii, Ca-sil.	3–15	2,8	2,0
Titaani, Ti	5	0,01	0,01

Näitä prosentteja vertailemalla voidaan huomata suurimman osan osuvan hyvin prosentuaalisiin osuuksiin, mutta jotkin arvot ovat hiukan suurempia jommallakummalla sarjalla, kuten esimerkiksi antimonille mitatut arvot, ja jotkin arvot ovat hiukan pienempiä, kuten kalsiumille mitatut arvot. Lisäksi kuvassa 46 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden prosentuaaliset osuudet yhteenlaskettuna (TOT), joista laskettiin sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten arvoista huomataan, totaaliliuotuksella saadut yhteenlasketut prosentuaaliset arvot ovat hyvin lähellä haluttua arvoa sekä huoneenlämpö- (100,7 %) että ultraäänisarjalla (91,2 %). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 2, jossa on näkyvissä kaikki tulokset.



Kuva 46. Nallien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet. Vasemmalla puolella olevat nallit C43-45 ovat HL-sarjan nalleja, ja oikealla puolella olevat nallit C46-48 ovat ultraäänisarjan nalleja.

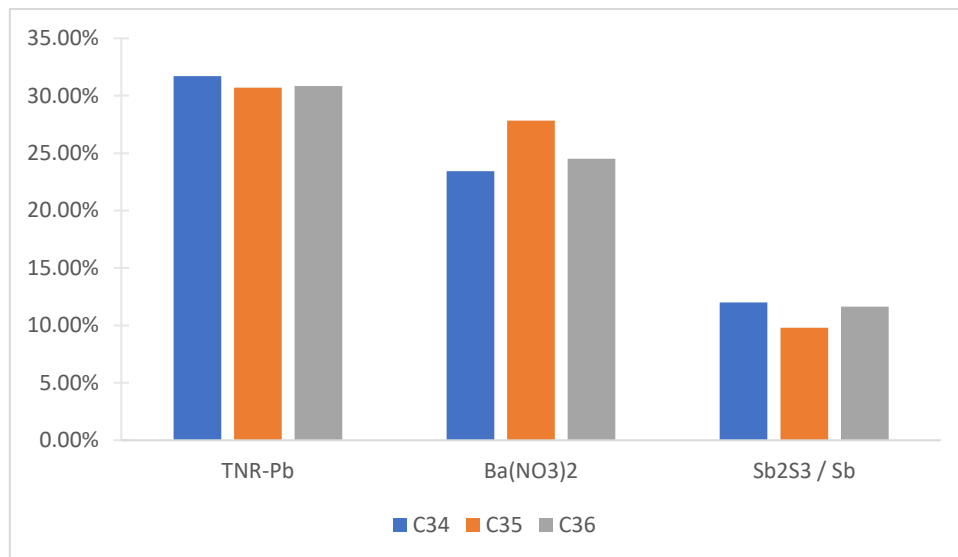
Kuten tuloksista huomataan, totaaliliuotus 6M typpihappoa käyttämällä on hyvä tapa nallien yhdisteiden liuottamiseen. Se on lisäksi suhteellisen nopea sekä varma tapa, koska liuotuksessa koko nallimassa saadaan varmasti liukenemaan.

9.2 Vaiheittaisten liuotuksien tulokset

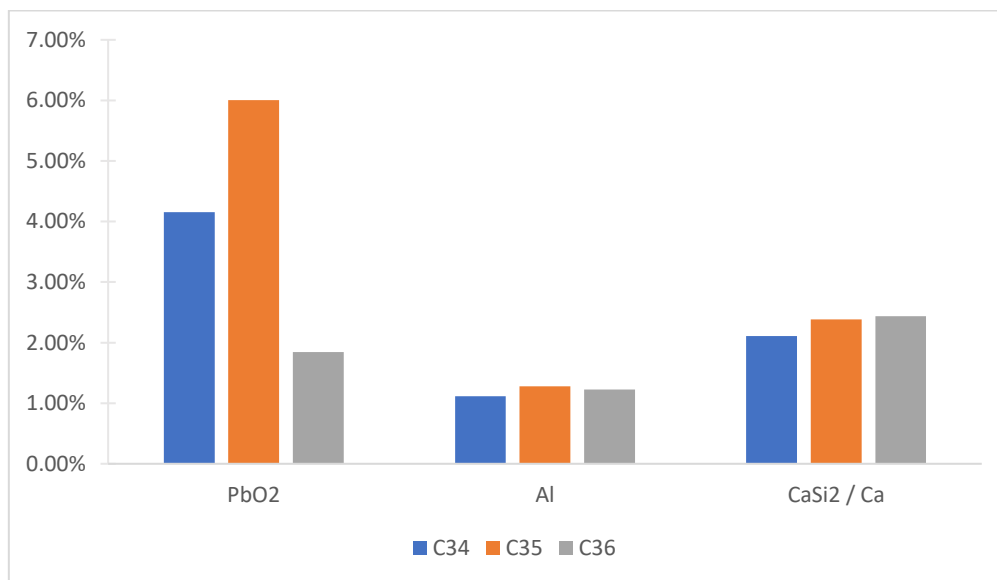
9.2.1 Vaiheittainen liuotus 5 M hapoilla

Vaiheittainen liuotus 5 M hapoilla eli sarja 3P osoittautui myös hyväksi tavaksi liuottaa nallimassaa. Verrattuna totaaliliuotukseen, saadut arvot olivat hiukan pienempiä, mutta nallien pääyhdisteitä saatiin silti liuotettua hyvin nallimassasta. Myös nallikuppi saatiin liukenemaan melkein kokonaan, ja nalleista jäi jäljelle pala paperia sekä vähän kupin pohjaa. Ennen happoja käytettiin natriumhydroksidia, koska liuotusten esikokeissa sen huomattiin liuottavan paremmin joitain yhdisteitä verrattuna pelkkiin happoihin. Kuten totaalihajotuksessa, myös käytettäessä 5 M typpihappoa, koeputken reunoilla huomattiin noin 15 minuutin kuluttua liuotuksen aloituksesta muodostuvan NO_x -kaasuja. Kuvassa 47 on nähtävissä nallien pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia, ja kuvassa 48 on nähtävissä vastaavat tulokset nallien muille yhdisteille. Fosforille sekä kaliumille saadut mittaustulokset olivat korkeita, kuten aiemmin, mutta ne ovat kuitenkin varmuuden vuoksi esitetty Taulukossa 11. Kuvasta 48 ne jätettiin pois, jotta muiden yhdisteiden arvot olisi helpompi lukea kuvaajasta. Nämä suuret arvot voivat johtua esimerkiksi käytetyissä liuottimissa, kuten natriumhydroksidissa olevista

epäpuhtauksista tai mittausvirheistä. Titaanille saadut tulokset olivat niin pieniä, etteivät ne näkyneet kunnolla tehdyissä graafeissa, joten ne ovat jätetty pois kuvasta 48. Ne ovat kuitenkin nähtävissä Liitteessä 3 olevassa taulukossa. Lisäksi nallin C35 tapauksessa antimonille ei saatu liuotuksen viimeiselle vaiheelle mitattua antimonin arvoa, joten sille mitatut arvot puuttuvat antimonin kokonaismäärästä.



Kuva 47. Nallien pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia.



Kuva 48. Nallien muiden yhdisteiden prosentuaalisia tuloksia, fosfori ja kalium jätetty pois kuvaajasta korkeiden arvojen takia.

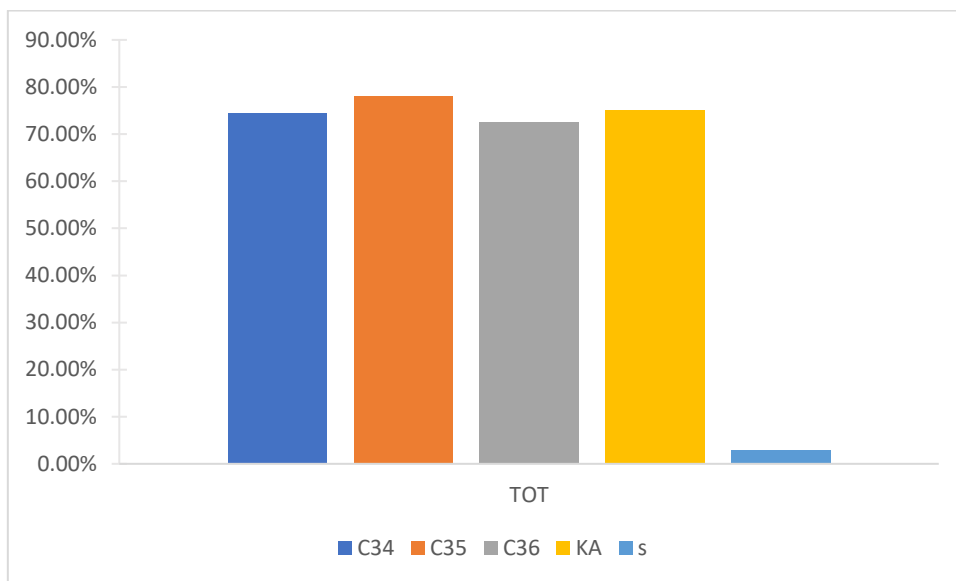
Kuten kuvista huomataan, TNR-Pb:lle lasketut arvot ovat erittäin lähellä toisiaan, ja sama toistuu myös muilla yhdisteillä. Ainoastaan lyijyoksidille lasketut arvot heittävätkin jonkin verran toisistaan, mutta se johtuu lyijyoksidin laskutavasta sekä nallille C36 saadusta hieman pienemmästä kokonaislyijyn määrästä. Bariumille saadut arvot ovat verrattaessa 6M

totaaliliuotukseen hiukan pienemmät, joten ne jäävät myös mahdollisen prosentuaalisen osuuden alle, joka huomataan Taulukosta 11. Taulukossa 11 on lisäksi nähtävissä vertailun vuoksi yhdisteiden mahdolliset prosentuaaliset osuudet nallimassassa, sekä vaiheittaisessa hajotuksessa niiden analysoidut prosentuaaliset osuudet nallimassassa. Kuten aiemmin, fosfori sekä kalium jätettiin pois vertailuista suurien määrien takia, mutta ne ovat kuitenkin varmuuden vuoksi esitetty taulukossa.

Taulukko 11. Yhdisteiden prosenttien vertailu.

Alkuaine sekä yhdiste	Mahdollinen prosentuaalinen osuus nallimassassa, %	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, %
Lyijy, TNR-Pb	30–40	31,1
Lyijy, PbO ₂	3–8	4,0
Barium, Ba(NO ₃) ₂	32–46	25,3
Antimoni, Sb ₂ S ₃	5–15	11,1
Alumiini, Al	6–7	1,2
Kalsium, Ca-sil.	3–15	2,3
Fosfori, Ca-sil.	0,0021–0,0105	40,5
Kalium, K	15	68,3
Titaani, Ti	5	0,02

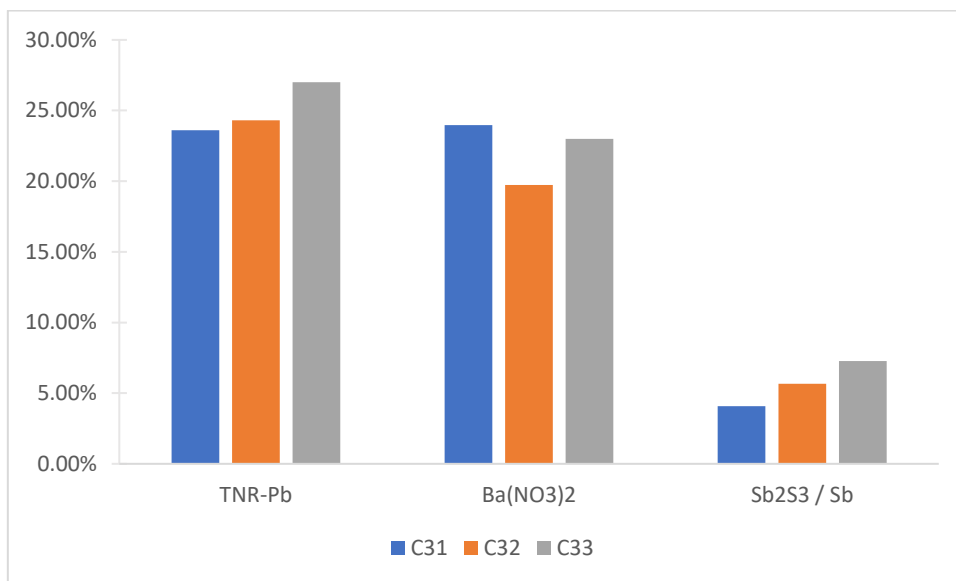
Lisäksi kuvassa 49 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden prosentuaaliset osuudet yhteenlaskettuna (TOT), joista laskettiin sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten arvoista huomataan, tällä vaiheittaisella liuotuksella saadut prosentuaaliset arvot ovat suhteellisen lähellä haluttua arvoa. Ne ovat myös suhteellisen lähellä toisiaan, sekä keskihajonta on pieni, josta voidaan olettaa liuotuksen olevan luotettava. Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 3, jossa on näkyvissä kaikki tähän liuotukseen liittyvät tulokset.



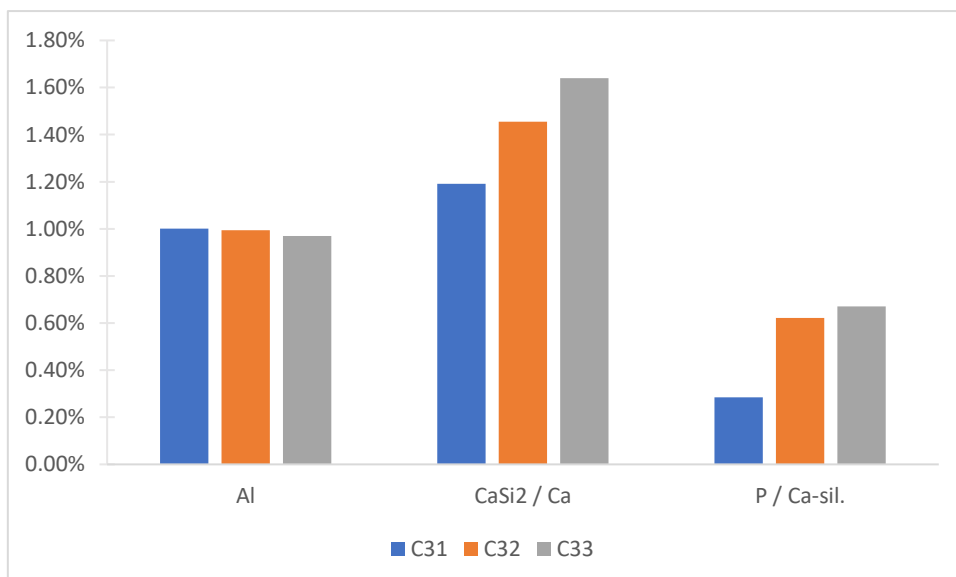
Kuva 49. Nallien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.2.2 Vaiheittainen liuotus 1 M hapoilla

Vaiheittainen liuotus 1 M hapoilla, eli sarja 2P liuotti nallimassaa irti hyvin. Kuten sarjassa 3P, myös tässä sarjassa käytettiin natriumhydroksidia ennen happoja. Nallikuppi ei liennut kokonaan, mutta silti saadut tulokset olivat hyvällä tasolla. Kuvissa 50 sekä 51 on esitelty yhdisteiden prosentuaaliset osuudet kuvaajina. Kuvan 51 tapauksessa kalium on jätetty kuvaajasta pois sen korkeiden arvojen takia, mutta ne kuitenkin löytyvät Taulukosta 12. Titaanille saadut tulokset olivat niin pieniä, etteivät ne näkyneet kunnolla tehdyissä graafeissa. Kuten aiemmin, ne ovat jätetty pois kuvasta 51, mutta ne ovat nähtävissä Liitteessä 4 olevassa taulukossa.



Kuva 50. Nallien pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia.



Kuva 51. Nallien muiden yhdisteiden prosentuaalisia tuloksia

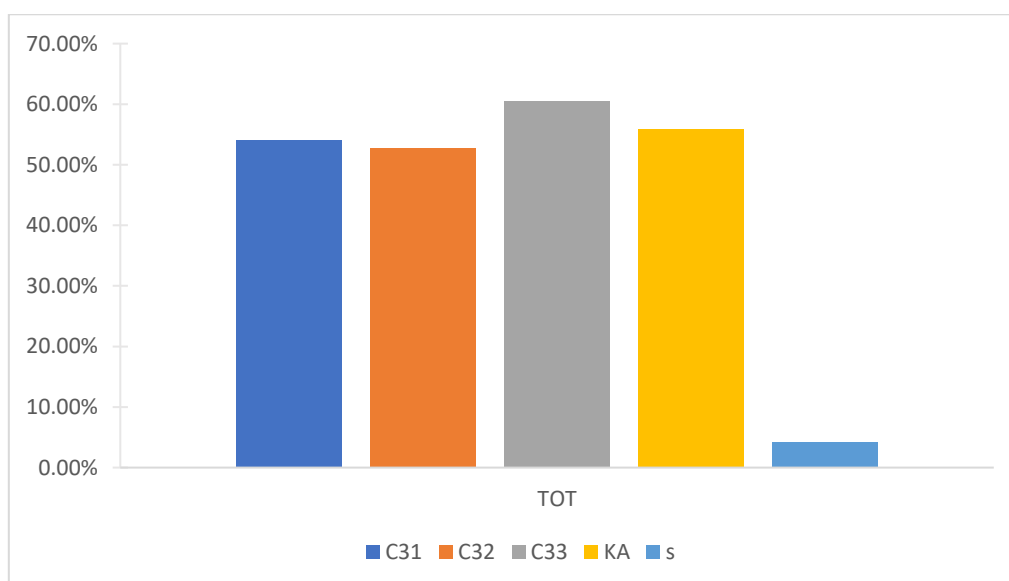
Verrattuna vastaavaan liuotukseen 5 M happoja käytettäessä huomataan, että varsinkin lyijylle saatiin hiukan matalampia arvoja. Ne ovat kuitenkin lähellä toisiaan. Bariumille saadut arvot olivat hiukan matalampia verrattuna aiempiin, mutta esimerkiksi fosfori saatiin mitattua tällä liuotusmenetelmällä.

Taulukossa 12 on nähtävissä vertailun vuoksi yhdisteiden mahdolliset prosentuaaliset osuudet nallimassassa, sekä vaiheittaisessa hajotuksessa niiden analysoidut prosentuaaliset osuudet nallimassassa. Kalium jätettiin pois vertailuista suurien määrien takia, mutta ne ovat kuitenkin varmuuden vuoksi esitetty taulukossa. Lisäksi lyijyoksidille ei laskettu sen määrää, koska lyijystyfnäatin määrää laskettaessa se jäi alle mahdollisen prosentuaalisen osuuden.

Taulukko 12. Yhdisteiden prosenttien vertailu.

Alkuaine sekä yhdiste	Mahdollinen prosentuaalinen osuus nallimassassa, %	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, %
Lyijy, TNR-Pb	30–40	25,0
Lyijy, PbO ₂	3–8	-
Barium, Ba(NO ₃) ₂	32–46	22,2
Antimoni, Sb ₂ S ₃	5–15	5,7
Alumiini, Al	6–7	1,0
Kalsium, Ca-sil.	3–15	1,4
Fosfori, Ca-sil.	0,0021–0,0105	0,5
Kalium, K	15	56,2
Titaani, Ti	5	0,01

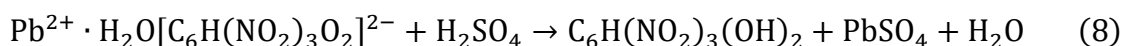
Lisäksi kuvassa 52 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden prosentuaaliset osuudet yhteenlaskettuna (TOT), joista laskettiin sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten arvoista huomataan, tällä vaiheittaisella liuotuksella saadut prosentuaaliset arvot ovat suhteellisen lähellä toisiaan, sekä keskihajonta on suhteellisen pieni, josta voidaan olettaa liuotuksen olevan luotettava. Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 4, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset.



Kuva 52. Nallien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.2.3 Vaiheittaisten liuotusten ja totaaliliuotuksen vertailu

Näitä kahta vaiheittaista liuotusta voitiin myös vertailla keskenään, jotta voitaisiin sanoa, kumpi toimii paremmin. Ne ovat tehty muuten samalla tavalla, mutta käytössä oli eri pitoiset hapot: sarjassa 2P käytettiin 1 M happoja, ja sarjassa 3P käytössä oli 5 M hapot. Liuotukset ovat myös nähtävissä Taulukossa 7. Verrattaessa tuloksia huomattiin sarjan 3P, eli vaiheittaisen liuotuksen 5 M hapoilla olevan noin 1,5 kertaa parempi liuottamaan kokonaisuudessaan nallimassaa irti nallikupista. Jos sarjalla 3P saadut korkeat fosforin arvot lisätään tähän, on sarja 3P noin kaksi kertaa parempi verrattuna sarjaan 2P. Tarkasteltaessa yksittäisiä alkuaineita sekä 1 M että 5 M typpihappo irrotti hyvin nalleista lyijyä. Lisäksi 5 M typpihapolla saatiin mitattua hyvin bariumia, antimonia sekä kalsiumia. Käytetyistä hapoista 5 M vetykloridi irrotti parhaiten rikkiä, piitä sekä fosforia. Huonoin käytetyistä hapoista oli rikkihappo, jolla saatiin irrotettua hyvin vain kaliumia, kun käytetty pitoisuus oli 1 M. Molemmissa tapauksissa rikkihappoliuotusten aikana huomattiin esimerkiksi välipunnituksissa selkeä massan nousu. Tämä johtui mahdollisesti rikkihapon reaktiosta nallimassan kanssa,



, jossa rikkihappo reagoi TNR-Pb:n kanssa, jolloin muodostuu TNR:ää, lyijysulfaattia sekä vettä, jotka nostavat siten kokonaismassaa. Natriumhydroksidiliuotuksella saatiin alumiini sekä titaani liukenemaan hyvin. Lisäksi vaiheittaisia liuotuksia tehdessä 5 M hapoilla nalli saatiin tuhottua melkein kokonaan, kun taas 1 M happoja käytettäessä nalli säilyi ehjänä ulkopuolelta. Tämä aiheutti sen, että punnituksia suoritettaessa nalleille saadut massahäviöt olivat suurempia liuotellessa 5 M hapoilla.

Taulukossa 13 on lisäksi nähtävissä yhdisteiden mahdolliset prosentuaaliset osuudet sekä analysoidut prosentuaaliset osuudet, jotta niitä olisi helpompi vertailla. Kuten taulukosta huomataan, lasketut arvot ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Kuitenkin sarja 3P oli parempi liuottamaan lyijyä, jonka takia TNR-Pb:lle sekä lyijyoksidille saatiin hyviä arvoja. Myös barium, antimoni, alumiini, kalsium ja titaani saatiin liuotettua paremmin sarjan 3P avulla. Kuitenkin sarjalla 2P saatiin näille kaikille suhteellisen hyviä tuloksia, sekä varsinkin fosforille saatiin mitattua järkevä tulos verrattuna sarjan 3P arvoihin. Lisäksi taulukossa on nähtävissä molempien vaiheittaisten liuotuksien yhteenlasketut prosentuaaliset arvot, joita voidaan vertailla keskenään. Kummassakin liuotusmenetelmässä kaliumille saatiin isoja arvoja, jotka jätettiin pois taulukossa näkyvistä laskuista. Näistä liuotuksista rakennettiin myös tarkemmat vertailutaulukot, jotka ovat nähtävissä Liitteessä 5.

Taulukko 13. Vaiheittain liuotusten yhdisteiden prosenttien vertailu.

Alkuaine sekä yhdiste	Mahdollinen prosentuaalinen osuus nallimassassa, %	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, % (Sarja 3P)	Analysoitu prosentuaalinen osuus nallimassassa, % (Sarja 2P)
Lyijy, TNR-Pb	30–40	31,1	25,0
Lyijy, PbO ₂	3–8	4,0	-
Barium, Ba(NO ₃) ₂	32–46	25,3	22,2
Antimoni, Sb ₂ S ₃	5–15	11,1	5,7
Alumiini, Al	6–7	1,2	1,0
Kalsium, Ca-sil.	3–15	2,3	1,4
Fosfori, Ca-sil.	0,0021–0,0105	40,5	0,5
Kalium, K	15	68,3	56,2
Titaani, Ti	5	0,02	0,01
Yhteenlaskettu osuus	100	75,0	55,8
Yhteenlaskettu osuus, fosfori mukana (Sarja 3P)	100	115,5	55,8

Lisäksi näitä kahta liuotusta voitiin verrata samalla tavalla totaaliliuotukseen. Totaaliliuotuksesta laskettiin yhteen sekä huoneenlämpö- että ultraäänisarjan prosentuaaliset arvot. Kuten tuloksista huomataan, totaaliliuotus on huomattavasti parempi liuottamaan nallimassaa kokonaisuudessaan verrattuna vaiheittaisiin liuotuksiin. Yksittäisiä yhdisteitä vertaillessa lyijylle saatiin laskettua arvoja, jotka ovat verrattaessa vaiheittaisien liuotuksien arvoihin suhteellisen samaa tasoa. Lyijyoksidille saatiin laskettua korkeampia arvoja. Myös bariumille sekä antimonille saatiin laskettua totaaliliuotuksella korkeampia arvoja. Totaaliliuotuksella saatiin myös rikille sekä piille mitattua arvoja, koska käytetyt liuottimet vaikuttivat vaiheittaisissa mittauksissa näiden tuloksiin. Vaiheittaisilla liuotuksilla saatiin alumiinille sekä kalsiumille korkeammat arvot verrattuna totaaliliuotukseen. Totaaliliuotuksessa saadut titaanin arvot olivat samaa tasoa vaiheittaisten liuotusten kanssa. Totaaliliuotuksessa jätettiin myös suoraan fosforin sekä kaliumin arvot pois taulukoista negatiivisten arvojen takia, kun taas vaiheittaisissa liuotuksissa niille saatiin korkeita arvoja.

Kaikkien yhdisteiden osuudet ovat nähtävissä Taulukossa 10, ja Taulukossa 14 on esitelty vain yhteenlasketut analysoidut prosentuaaliset osuudet vertailun vuoksi. Tarkempi taulukko on nähtävissä Liitteessä 5, jossa on myös nähtävissä vaiheittaisten liuotusten taulukot.

Taulukko 14. Yhteenlaskettujen analysoitujen prosentuaalisten osuuksien vertailu.

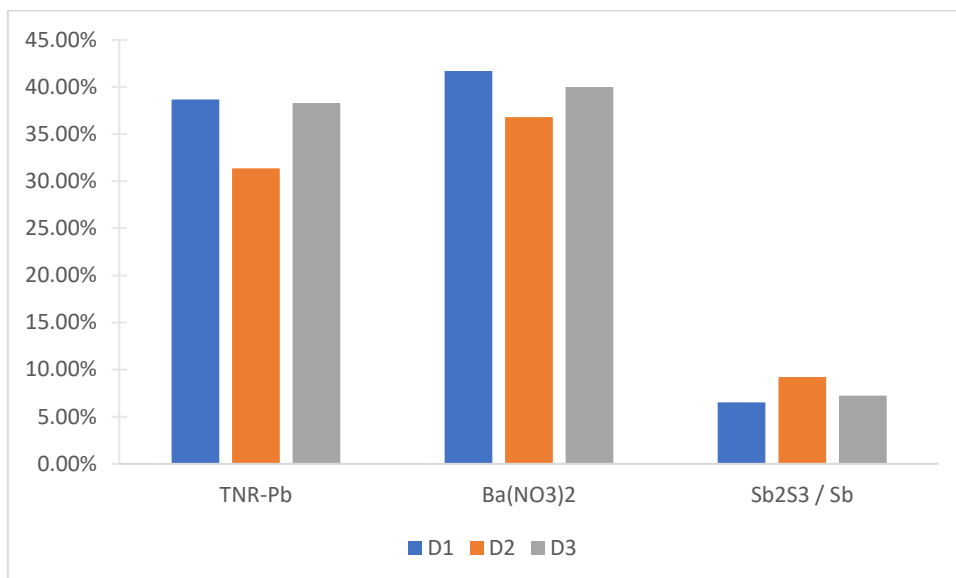
	Vaiheittainen liuotus, 1 M hapot, sarja 2P	Vaiheittainen liuotus, 5 M hapot, sarja 3P	Totaaliliuotus, sarja 5P (HL-sarja)	Totaaliliuotus, sarja 5P (UÄ-sarja)
Yhteenlaskettu osuus, %	55,8	75,0	100,7	91,2
		115,5		

9.3 Lyhyempi vaiheittainen liuotus

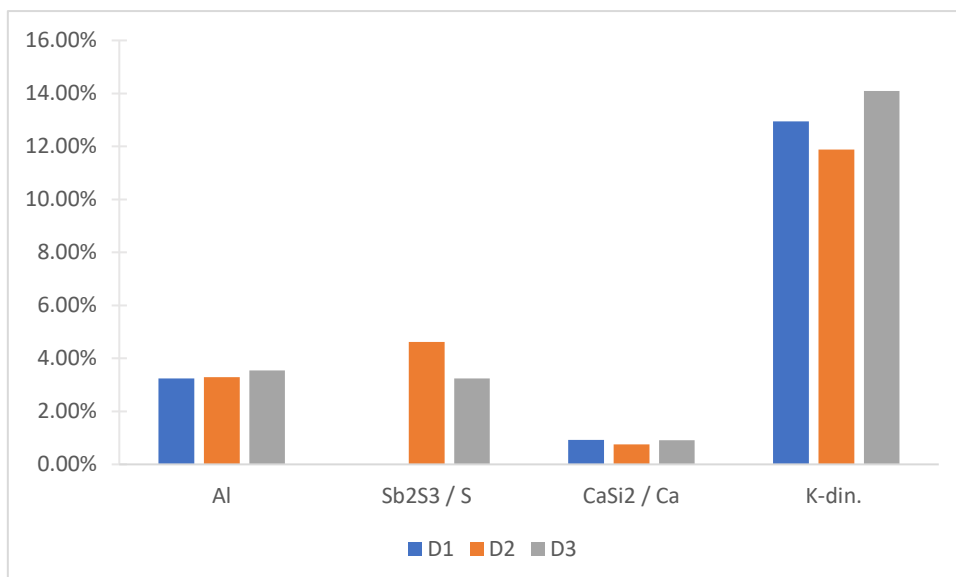
Aiemmista vaiheittaisista liuotuksista kehitettiin lyhyempi liuotus, eli sarja 4P, joka osoittautui tuloksien perusteella yhtä hyväksi, kuin muut vaiheittaiset liuotukset (sarjat 2P ja 3P). Liuotuksen kulku on nähtävissä Taulukossa 7. Lyhyemmässä vaiheittaisessa liuotuksessa käytettiin seitsemää eri nallia, joiden tyypit ovat nähtävissä Taulukossa 8. Liuotuksessa käytettiin yleisesti pieniä sekä isoja kiväärinalleja, joiden seassa oli sekä lyijyllisiä että lyijyttömiä nalleja. Lyijyttömien nallien tarkkaa koostumusta ei tiedetä, joten myös niiden tapauksessa keskityttiin samoihin 10 alkuaineeseen, joille oletettiin myös samat reseptien yhdisteiden prosentuaaliset arvot, jotka ovat nähtävissä Taulukossa 9. Yhdelle pistoolinallille oletettiin nallimassan määräksi sama, kuin isoilla kiväärinalleilla. Yleisesti ottaen nallit hajosivat jokaisessa liuotuksessa melkein kokonaan, ja saadut tulokset olivat hyviä, joten tehtiin oletamus siitä, että lyhyempi liuotus toimii myös. Täten voidaan siis sanoa, että liuotusta voidaan lyhentää hyvin jättämällä vetykloridi sekä rikkihapo pois.

9.3.1 Pienet lyijylliset nallit

Sarjassa liuotettuja pieniä lyijyllisiä nalleja olivat nallit D sekä J. Nallille D lasketulle rikin määrälle, jota löydetään kalsiumsilisidistä epäpuhtautena, saatiin erittäin pieniä arvoja, joten ne on jätetty pois alla kuvasta 53. Myös titaanin arvot olivat pieniä, joten myös ne on jätetty pois kuvasta 54. Pois jätetyt arvot ovat kuitenkin nähtävissä Liitteessä 6 löytyvästä taulukosta. Rikille saatiin myös tuloksia vain kahdelle nallille, koska nallille D1 saadut rikin tulokset olivat negatiivisia. Fosforin tulokset ovat jätetty myös pois negatiivisten arvojen takia. Lyijyoksidin määrää ei tälle nallille laskettu.

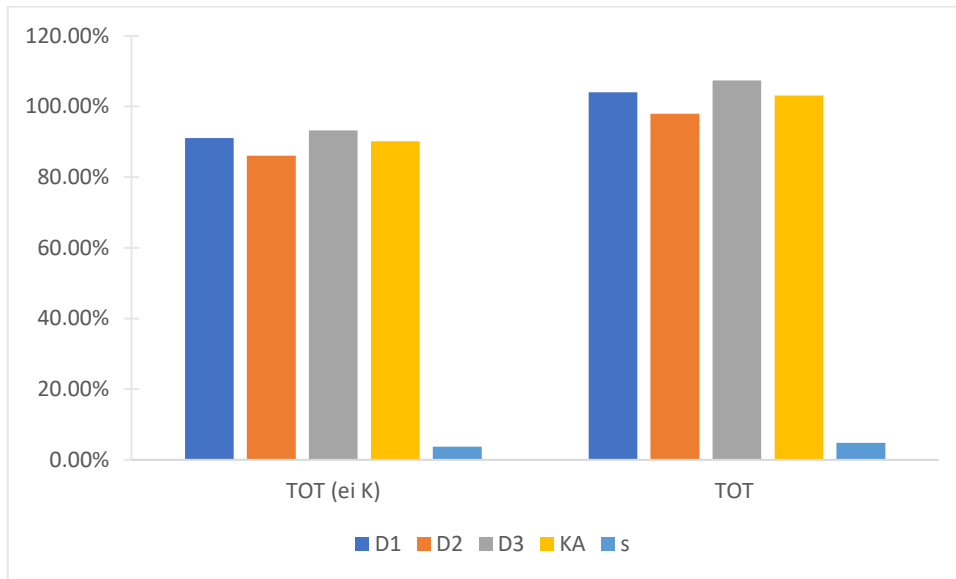


Kuva 53. Nallin D pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia.



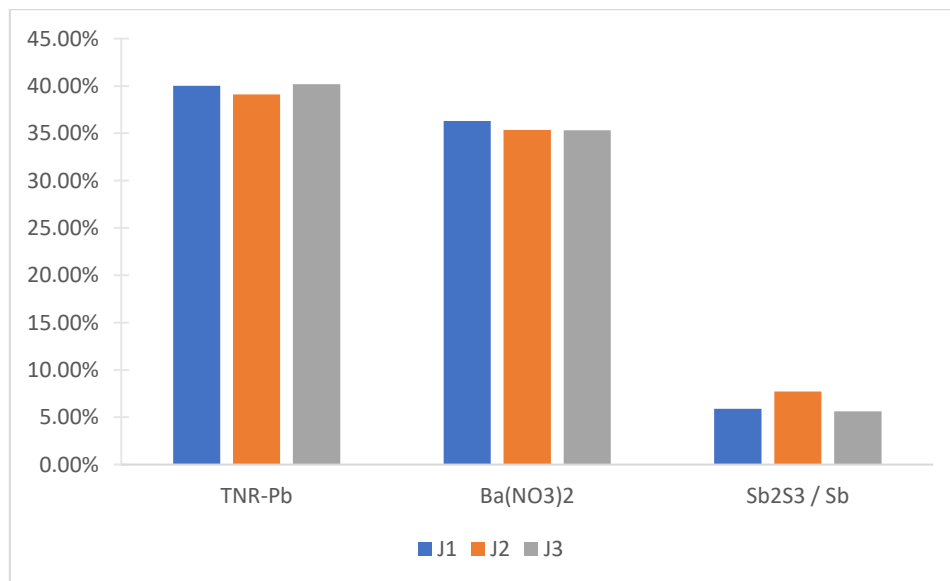
Kuva 54. Nallin D muiden yhdisteiden prosentuaalisia tuloksia.

Kuten kuvista huomataan, lyijylle, bariumille sekä antimonille saadut arvot osuvat niille arvioiduille reseptien prosentuaalisiin määriin. Myös kaliumille saatiin korkeita arvoja. Muut lasketut arvot, kuten esimerkiksi alumiinin ja kalsiumin arvot olivat suhteellisen tasaisia kaikilla kolmella nallilla. Alla olevasta kuvasta 55 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Nallille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 6, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset.

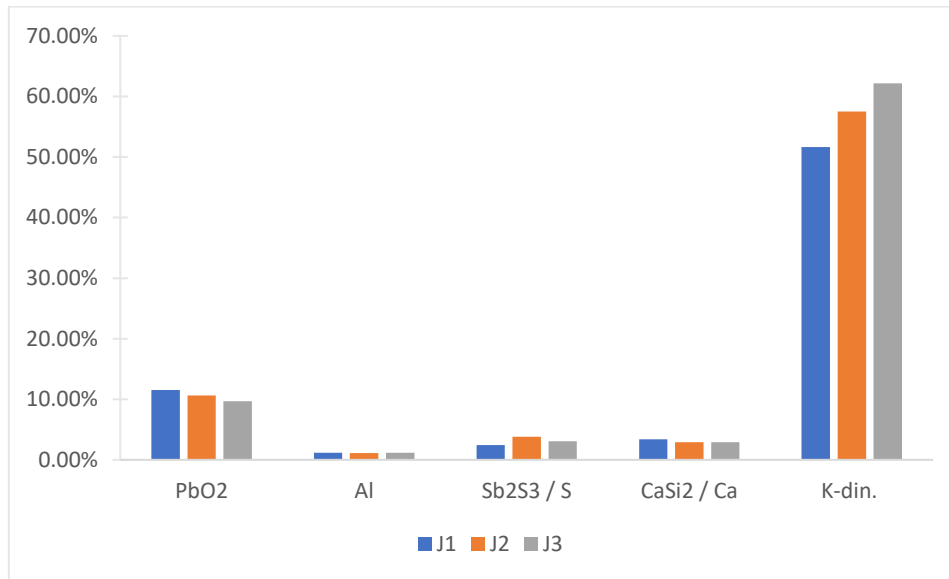


Kuva 55. Nallin D kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

Myös nallin J kohdalla kalsiumsilisidistä löytyvälle rikille sekä titaanille saatiin erittäin pieniä arvoja, joten ne on jätetty pois alla kuvasta 57. Kuten myös aiemmin, pois jätetyt arvot ovat kuitenkin nähtävissä Liitteessä 6 löytyvästä taulukosta. Myös tämän nallin kohdalla fosforin arvot ovat jätetty pois.



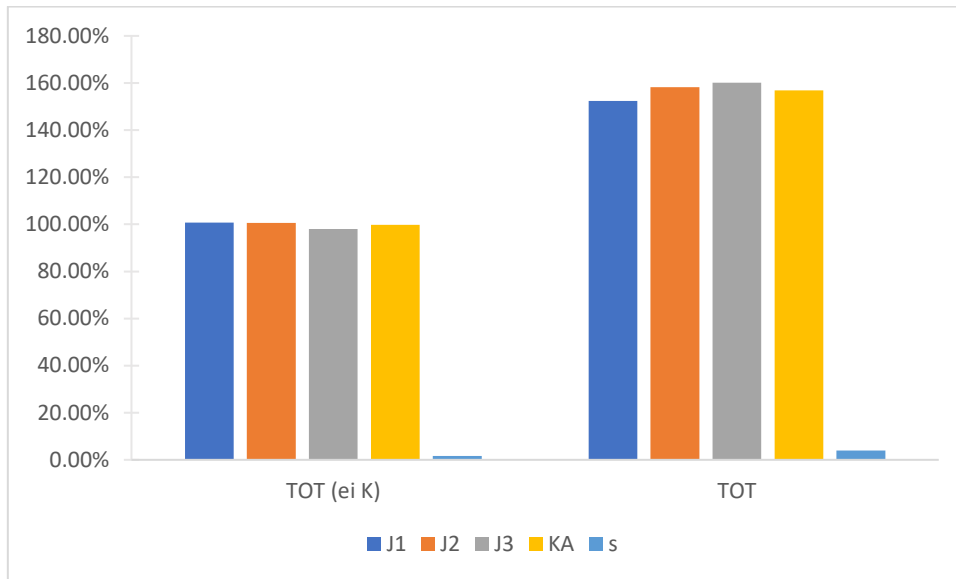
Kuva 56. Nallin J pääyhdisteiden prosentuaalisia tuloksia.



Kuva 57. Nallin J muiden yhdisteiden prosentuaalisia osuuksia.

Tälle nallityypille saatiin mitattua erittäin korkeita arvoja lyijylle, jonka takia myös saadut lyijyoksidin määrät ylittävät sille arvioidun prosenttiosuuden. Kuvasta 56 huomataan TNR-Pb:n arvojen olevan arvioidun prosenttivälin yläpäässä. Bariumille sekä antimonille mitatut arvot osuvat arvioituihin prosenttiväleihin. Alumiinille sekä rikille saatiin hiukan pieniä arvoja, mutta niiden arvot ovat kuitenkin nallien välillä tasaisia. Kuten kuvasta 57 huomataan, kaliumille saadut arvot ovat erittäin suuret. Tämä johtuu todennäköisesti natriumhydroksidissa olevasta kaliumista, jota tavataan epäpuhtautena kyseisessä liuotimessa.

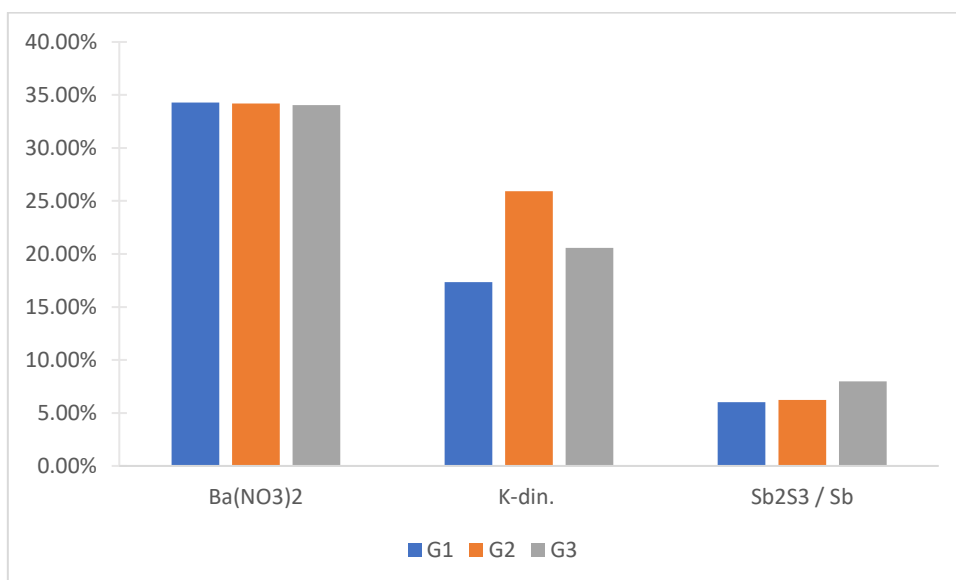
Kuvasta 58 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Nallille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 6, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan lisäksi huomata, että ilman kaliumia lasketut nallimassan yhdisteiden yhteenlasketut arvot ovat todenmukaisempia, sekä lähempänä sataa prosenttia kaikilla kolmella nallilla.



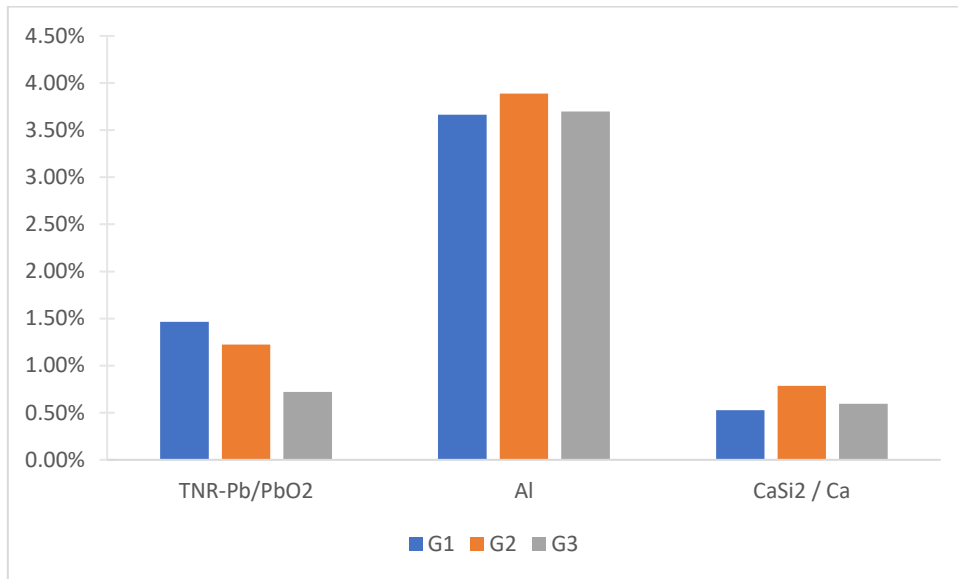
Kuva 58. Nallin J kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.3.2 Pienet lyijyttömät nallit

Nalli G oli ainoa liuotettu pieni lyijytön nalli. Tuloksista on jätetty pois rikki sekä fosfori, koska mitatessa niille saatiin negatiivisia arvoja. Kuten aiemmin, myös tässä tapauksessa titaanille saatiin pieniä arvoja, joten ne ovat jätetty pois kuvasta 60. Pois jätetyt arvot ovat kuitenkin nähtävissä taulukossa, joka löytyy Liitteestä 7. Kaliumin arvot ovat siirretty pääyhdisteiden kuvaajaan, koska kaliumille saatiin mitattua suhteellisen korkeita arvoja, joten ne sopivat paremmin tähän taulukkoon. Lisäksi kuten kirjallisessa osassa mainittiin, on myös mahdollista, että lyijyvapaissa nalleissa on käytetty jotakin kaliumyhdistettä, kuten KDNBF:ää korvaamaan lyijystyfnaattia.

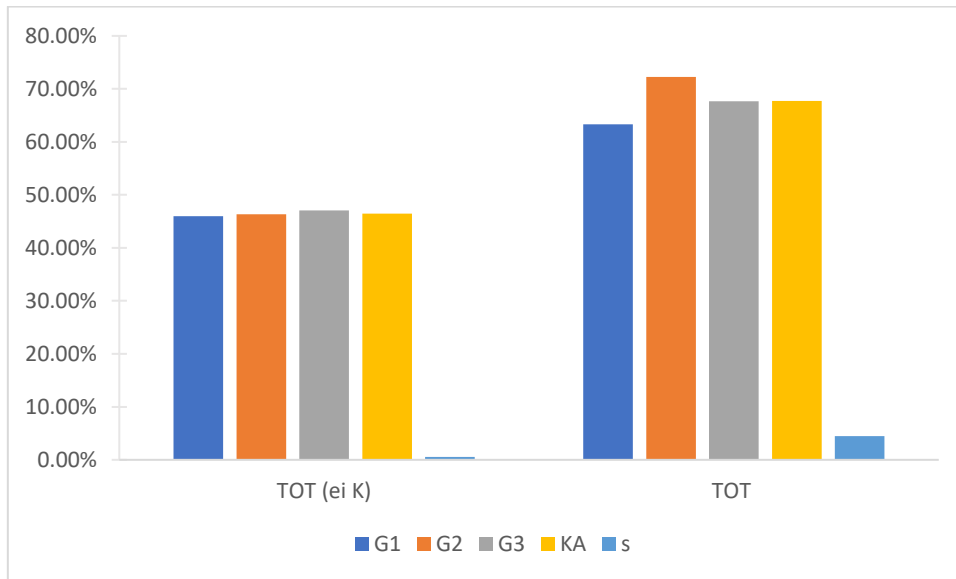


Kuva 59. Nallin G pääyhdisteiden prosentuaaliset osuudet.



Kuva 60. Nallin G muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet.

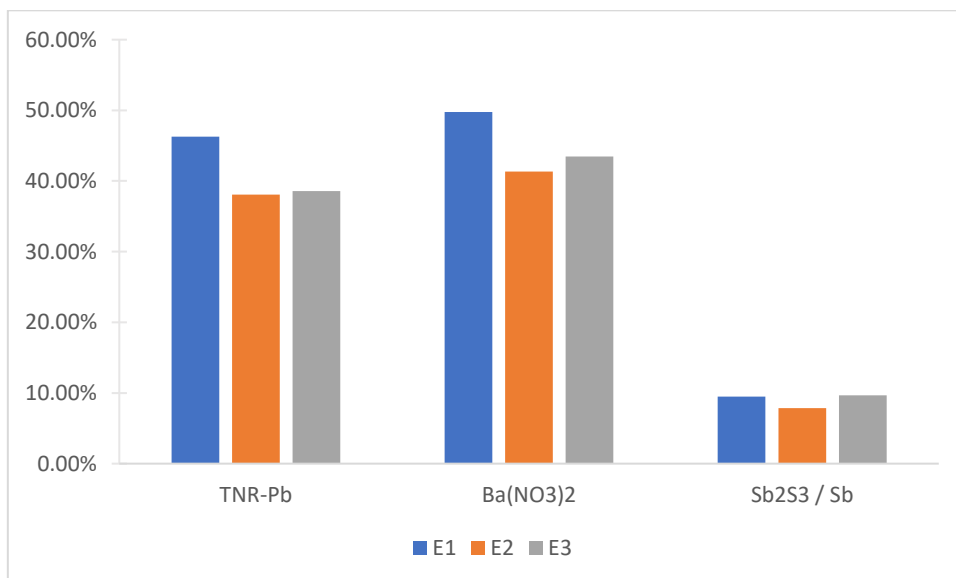
Kuten kuvista voidaan huomata, bariumin sekä antimonin mitatut arvot ovat suhteellisen samaa tasoa jokaisella nallilla. Myös alumiinille saatiin mitattua tasaisia arvoja. Vaikka myös nalli G oli lyijytön, lyijylle saatiin mitattua arvoja, jotka ovat laskujen jälkeen noin prosentin luokkaa. Lisäksi kuvasta 61 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Nallille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty varmuuden vuoksi kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 7, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan lisäksi huomata, että ilman kaliumia lasketut nallimassan yhdisteiden yhteenlasketut arvot ovat tasaisempia, mutta huomattavasti matalampia verrattuna arvoihin, joissa kalium on mukana. Lisäksi saatu keskihajonta on huomattavasti pienempi verrattuna arvoihin, joissa kalium on mukana, mutta se johtuu kaliumin mittaustuloksissa olevasta suuresta heitosta.



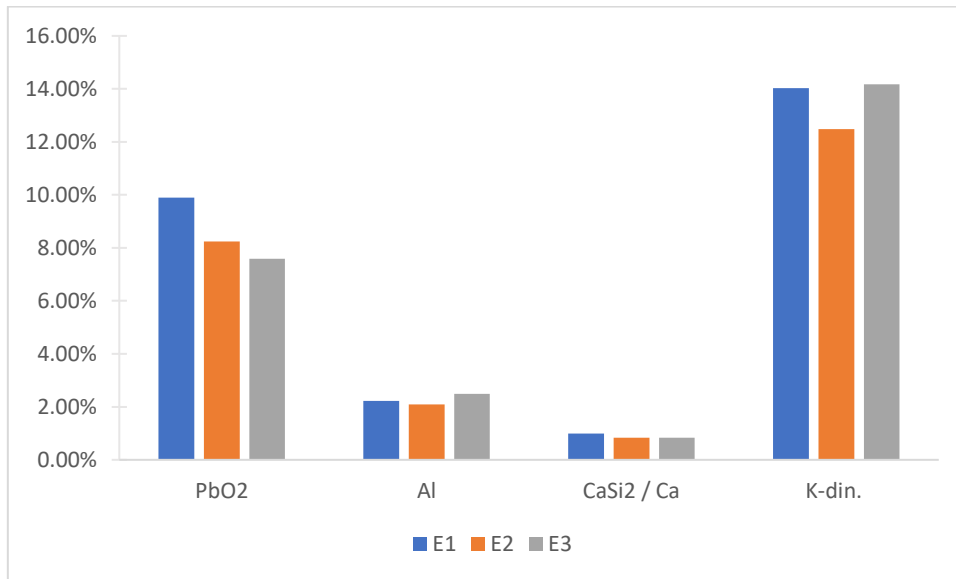
Kuva 61. Nallin G kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.3.3 Isot lyijylliset nallit

Liuotuksissa käytettyjä isoja lyijyllisiä nalleja ovat nalli E sekä nalli I. Nallin E tuloksista on jätetty pois rikki sekä fosfori mittauksissa saatujen negatiivisten tulosten takia. Kuten aiemmin, titaanille saatiin erittäin pieniä arvoja, joten ne ovat poistettu Kuvasta 63, ja esitetty Liitteessä 8 olevassa taulukossa.

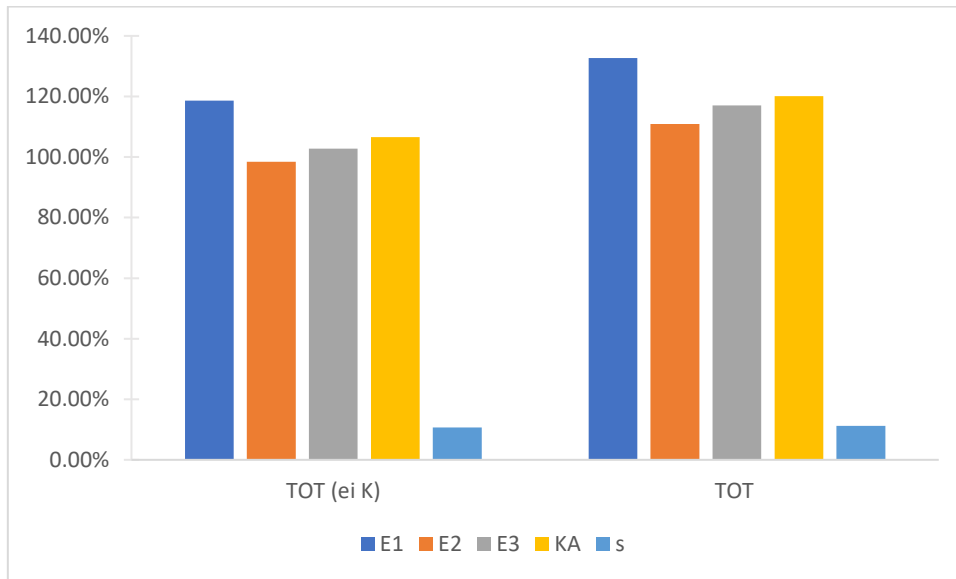


Kuva 62. Nallin E pääyhdisteiden prosentuaaliset osuudet.



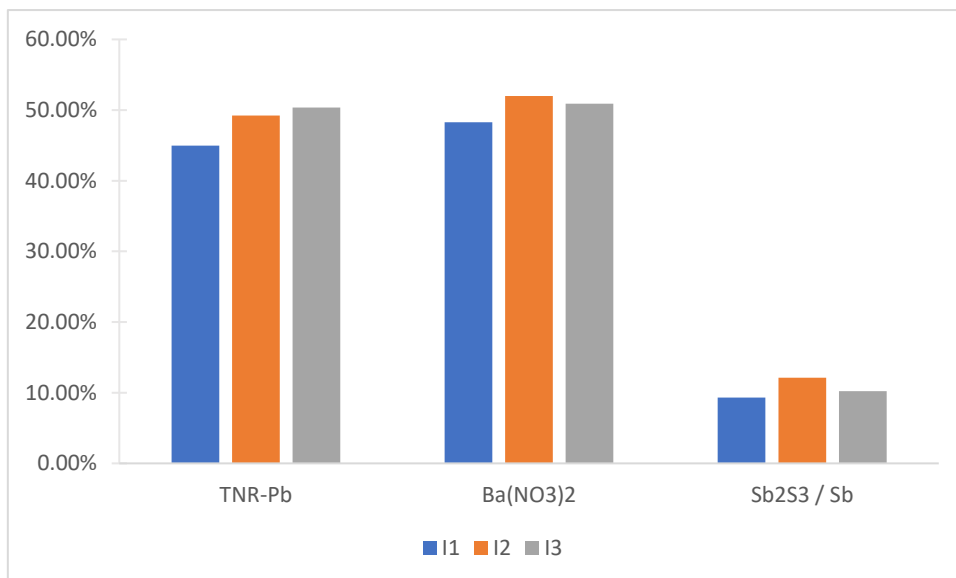
Kuva 63. Nallin E muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet.

Lyijylle saatiin mittauksissa korkeita arvoja, joten voidaan olettaa reseptissä olevan enemmän, kuin 40 % lyijystyfnattia. Lyijystyfnatille saadut arvot ovat 40 % molemmin puolin, ja lyijyoksidin arvioitu määrä on myös arvioidun prosentuaalisen osuuden yläpuolella. Myös bariumnitratille laskettu määrä on suuri, kuten kuvaajasta voidaan huomata. Myös antimonille saadut arvot ovat arvioidun määrän keskivälissä. Kaliumille saatiin myös korkeita arvoja. Kuvasta 64 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Nallille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty varmuuden vuoksi kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 8, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan huomata, että molemmat ovat samankaltaisia muodoiltaan, joten nallien väliset heitot eivät johdu kaliumin arvoista. Lisäksi molemmilla keskiarvot ovat yli 100 %, joka voi johtua esimerkiksi lyijylle mitatuista korkeista arvoista.

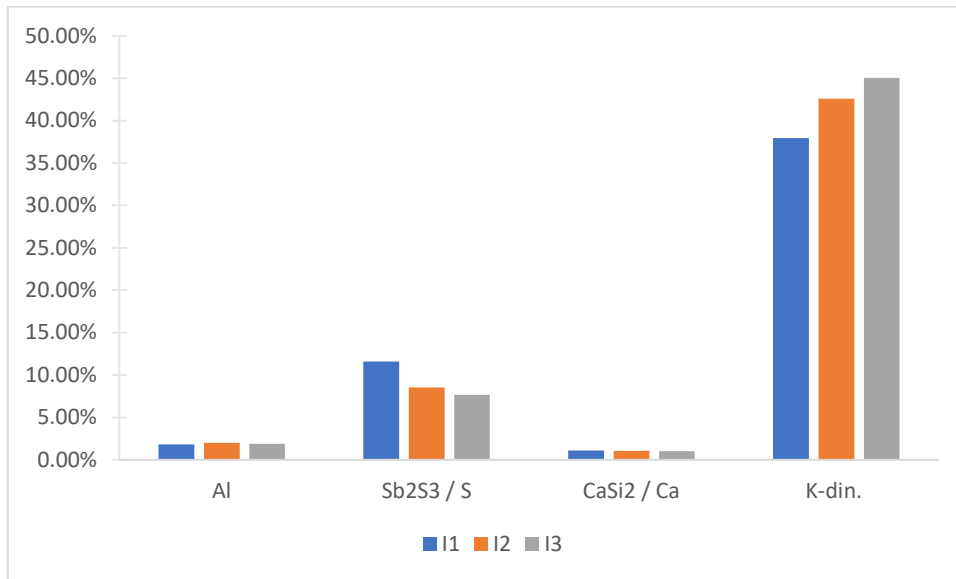


Kuva 64. Nallin G kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

Vastaavasti nallin I tuloksista on jätetty pois fosfori negatiivisten tulosten takia. Kalsiumsilisidissä esiintyvä rikki ja titaani ovat myös jätetty kuvasta 66 pois liian pienien arvojen takia. Molempien arvot ovat kuitenkin nähtävissä Liitteessä 8 esiintyvässä taulukossa.



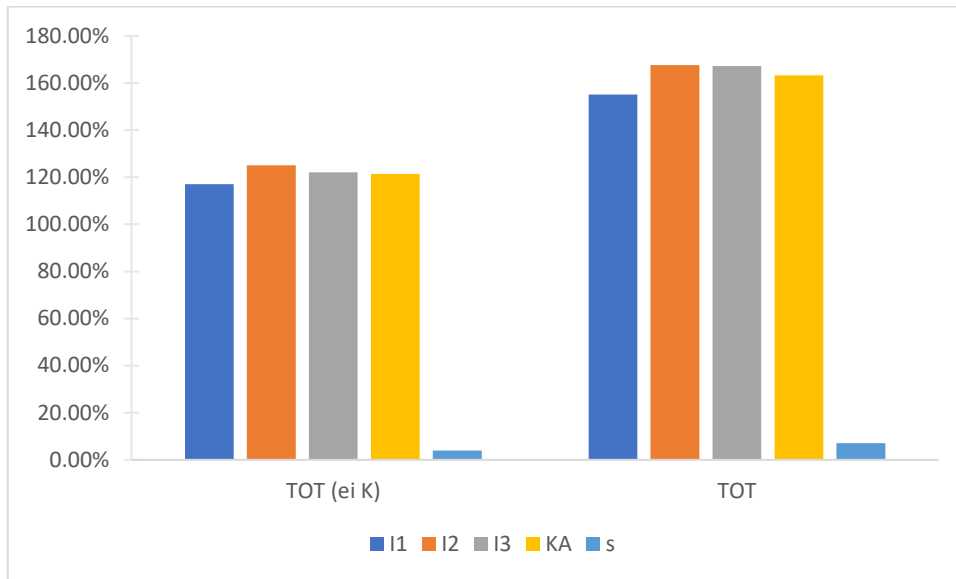
Kuva 65. Nallin I pääyhdisteiden prosentuaaliset osuudet.



Kuva 66. Nallin I muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet.

Kuten myös nallille G, myös nallille I lyijyn mittaustulokset olivat korkeita. Tämän nallin tapauksessa lyijyoksidin määrä päätettiin jättää arvioimatta tästä lyijyn määrästä. Myös bariumille sekä antimonille saadut mittaustulokset olivat korkeita. Rikille saatiin myös korkeita arvoja. Muut tulokset ovat suhteellisen tasaisia. Myös esimerkiksi alumiinille saatiin tällä nallilla hiukan matalammat mittaustulokset verrattuna nalliin G. Kuvasta 67 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten aiemmin, myös näille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty varmuuden vuoksi kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 8, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan huomata, että molemmat ovat samankaltaisia muodoiltaan, joten nallien väliset heitot eivät johdu kaliumin arvoista. Lisäksi molemmilla keskiarvot ovat yli

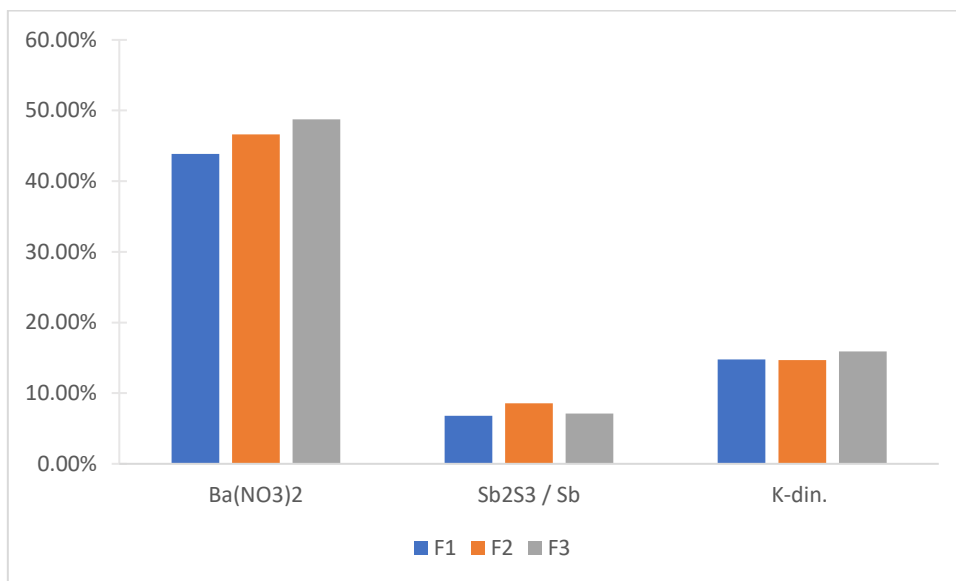
100 %, joka johtuu todennäköisesti korkeista mittaustuloksista.



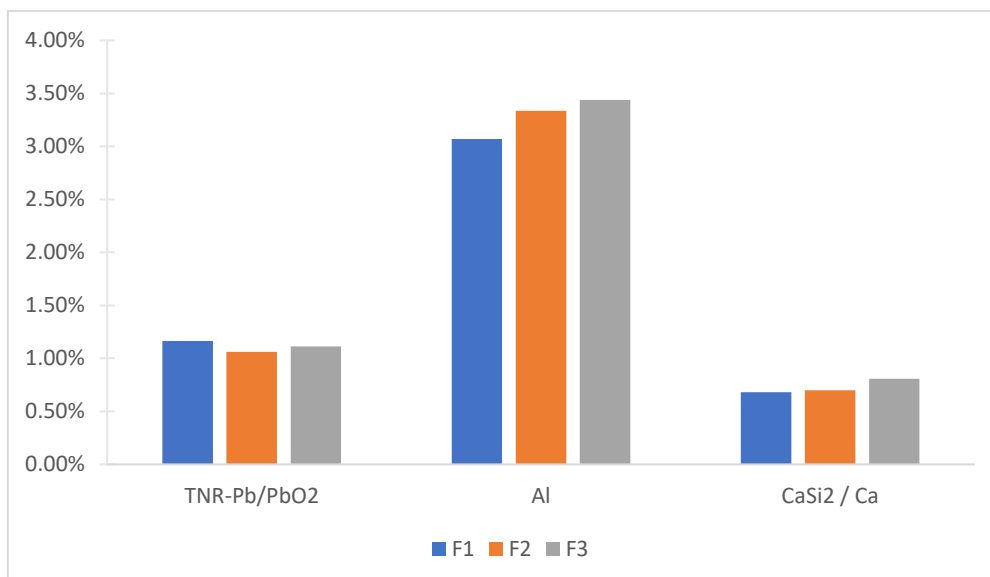
Kuva 67. Nallin G kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.3.4 Isot lyijyttömät nallit

Vastaavasti liuotuksissa käytettyjä isoja lyijyttömiä nalleja ovat nalli F sekä nalli H. Nallin F tuloksista on jätetty pois rikki, koska mitatessa sille saatiin negatiivisia arvoja. Samasta syystä pois jätettiin myös fosfori. Kuten aiemmin, myös tässä tapauksessa titaanille saatiin pieniä arvoja, joten ne ovat jätetty pois kuvasta 69. Pois jätetyt arvot ovat kuitenkin nähtävissä taulukossa, joka löytyy Liitteestä 9. Kaliumin arvot ovat siirretty pääyhdisteiden taulukkoon, koska kaliumille saatiin mitattua suhteellisen korkeita arvoja verrattuna muihin yhdisteisiin, joten ne sopivat paremmin tähän taulukkoon. Lisäksi kuten kirjallisessa osassa mainittiin, on mahdollista, että lyijyvapaissa nalleissa on käytetty kaliumyhdisteitä, kuten esimerkiksi KDNBF:ää korvaamaan lyijystyfnaattia.



Kuva 68. Nallin F pääyhdisteiden prosentuaaliset arvot.



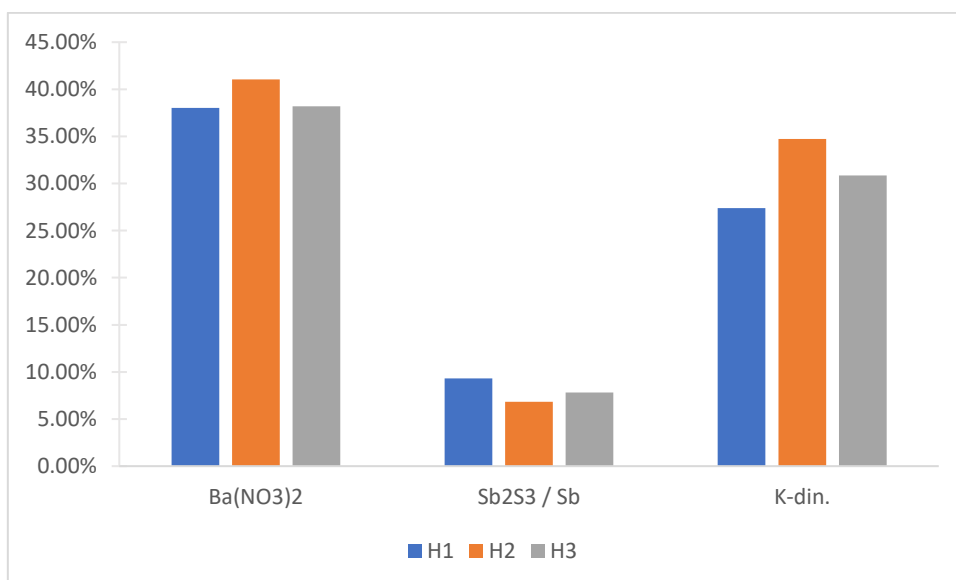
Kuva 69. Nallin F muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet.

Kuten myös pienen lyijyttömän nallin tapauksessa (nalli G), myös nallille F saatiin mitattua lyijylle arvoja. Lasketut arvot ovat suhteellisen tasaisia kaikille kolmelle nallille. Kuvasta 70 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten aiemmin, myös näille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty varmuuden vuoksi kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 9, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan huomata, että molemmat ovat samankaltaisia muodoiltaan, joten nallien väliset heitot eivät johdu kaliumin arvoista.

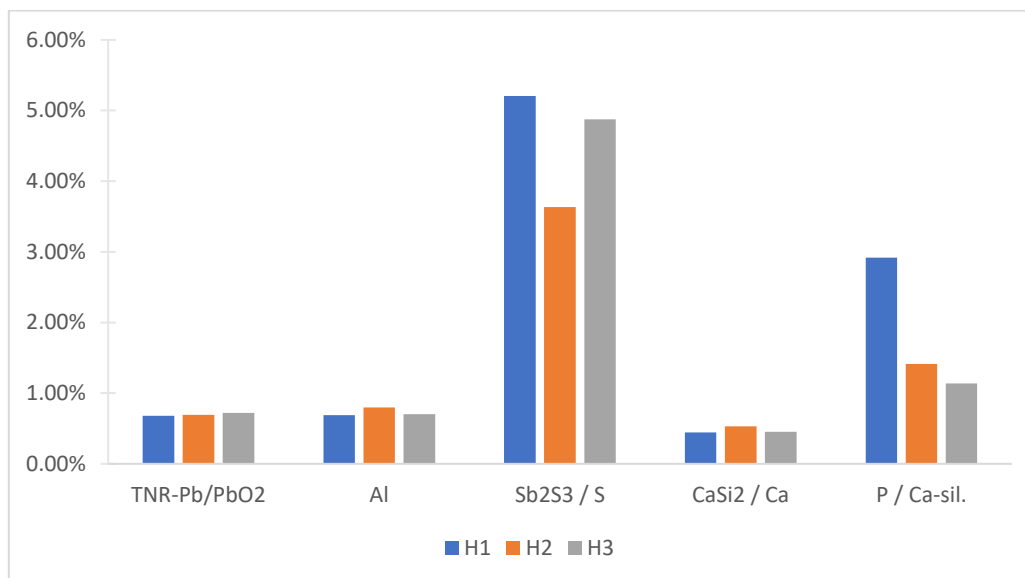


Kuva 70. Nallin F kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

Myös nallin H tapauksessa kaliumin arvot ovat siirretty pääyhdisteiden taulukkoon. Titaani on jätetty pois kuvasta 72 liian pienien arvojen takia.

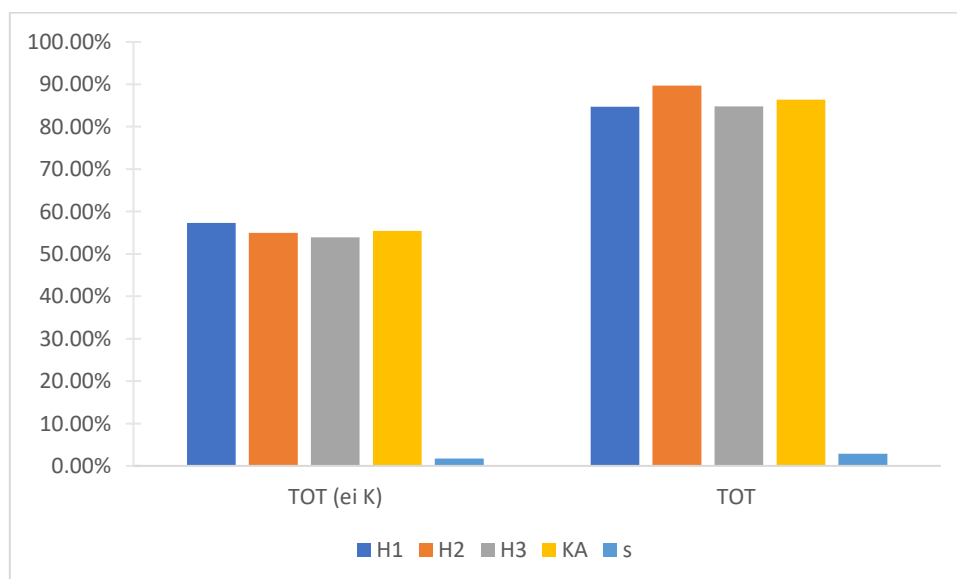


Kuva 71. Nallin H pääyhdisteiden prosentuaaliset arvot.



Kuva 72. Nallin H muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet.

Nallin H tapauksessa kuvaan 72 saatiin enemmän arvoja. Niissä on jonkin verran heittoa nallien välillä, mutta muuten esimerkiksi barium sekä antimoni ovat arvioitujen määrien kanssa hyvällä tasolla. Kaliumille saatiin mitattua korkeita arvoja. Kuvasta 73 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Kuten aiemmin, myös näille on laskettu kaksi keskiarvoa, joista toisesta on jätetty varmuuden vuoksi kaliumin arvot huomioimatta (TOT (ei K)). Lisäksi tuloksista rakennettu taulukko on nähtävissä Liitteessä 9, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Kuvasta voidaan huomata, että kalium nostaa huomattavasti nallien prosentuaalisia osuuksia sekä keskiarvoa. Arvot pysyvät kuitenkin alle 100 %, joten voitaisiin olettaa nallin sisältävän jotakin kaliumyhdistettä, kuten KDNBF:ää.



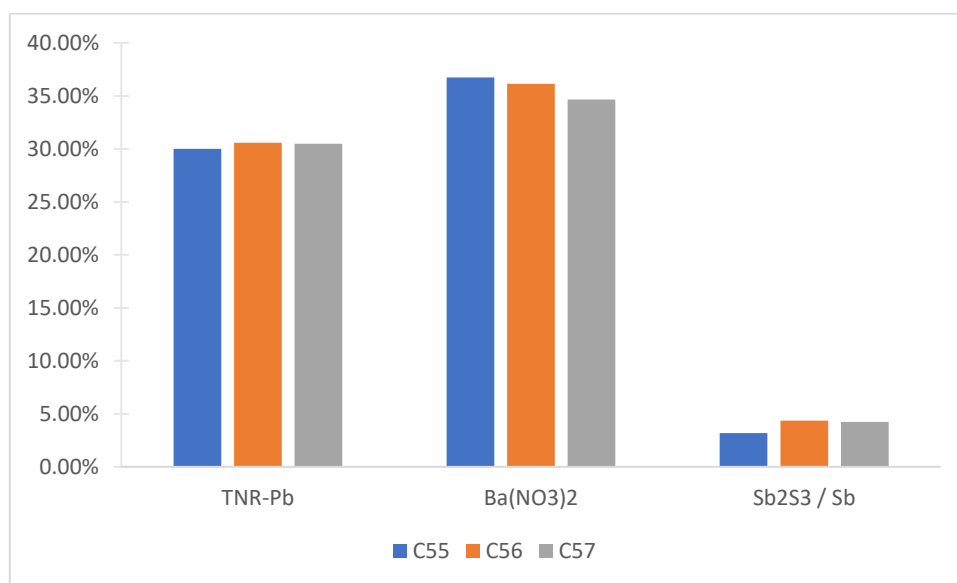
Kuva 73. Nallin H kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet.

9.4 Muiden liuotuksien tulokset

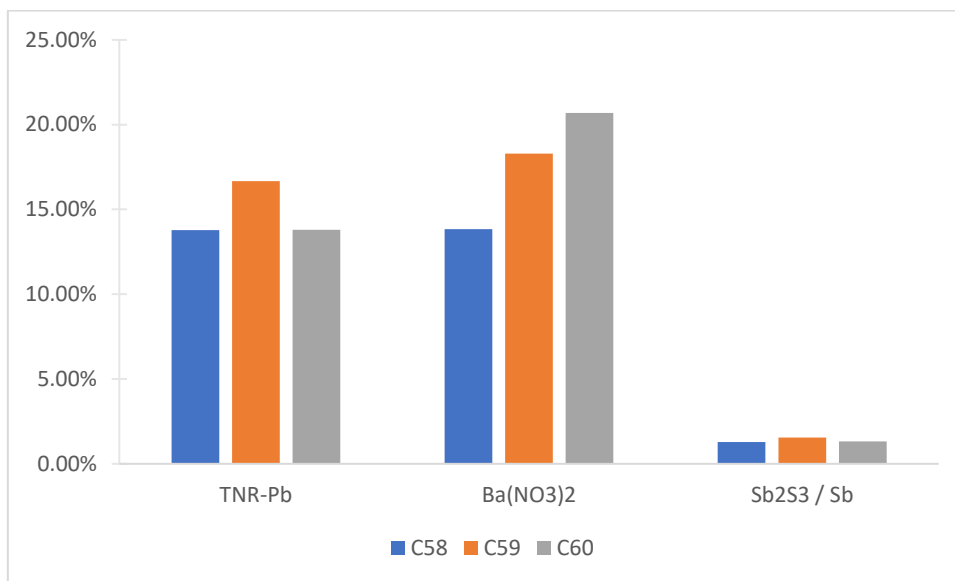
9.4.1 Yksittäisliuotukset 5M hapoilla

Liuotusten esikokeista kehitetyissä yksittäisliuotuksissa testattiin 5 M vetykloridia, rikkihappoa ja typpihappoa sekä huoneenlämpö- että ultraäänisarjoilla. Nämä yksittäisliuotukset 5 M hapoilla nimettiin sarjaksi 1P. 5 M rikkihapolla saatiin erittäin pieniä liuotusarvoja verrattuna muihin happoihin sekä myös eniten negatiivisia arvoja, ja se oli myös huomattavasti huonompi liuottamaan irti nallimassan pääkomponentteja. Myös punnittaessa nalleja huomattiin nallien massan kasvavan punnitusten välissä. Tämä johtui rikkihapon reaktiosta lyijystyfnatoin kanssa, joka on esitetty aiemmin kappaleessa 9.2.3 esiintyvässä reaktioyhtälössä 8. Vastaavasti 5 M vetykloridilla saatiin pienempiä liuotusarvoja verrattaessa typpihappoon, mutta ne olivat kuitenkin hiukan suurempia verrattuna rikkihappoon. Esimerkiksi rikki saatiin liuotettua hyvin irti vetykloridilla, kun nallit kävivät läpi huoneenlämpösarjan. Kaikista parhaimmat liuotustulokset saatiin kokonaisuudessaan 5 M typpihapolla. 5 M typpihapon, rikkihapon sekä vetykloridin tuloksista saadut taulukot ovat nähtävissä Liitteessä 10.

Testattaessa yksittäisliuotuksia vahvemmillä 5 M hapoilla, huomattiin 5 M typpihapon olevan parhain liuottamaan nallimassaa irti. Alla olevissa kuvissa 74 sekä 76 on nähtävissä huoneenlämpösarjalla ja kuvissa 75 sekä 77 ultraäänisarjalla saadut prosentuaaliset osuudet eri yhdisteille. Kuvien nallit C55-57 ovat käyneet huoneenlämpösarjan, ja nallit C58-60 ultraäänisarjan.

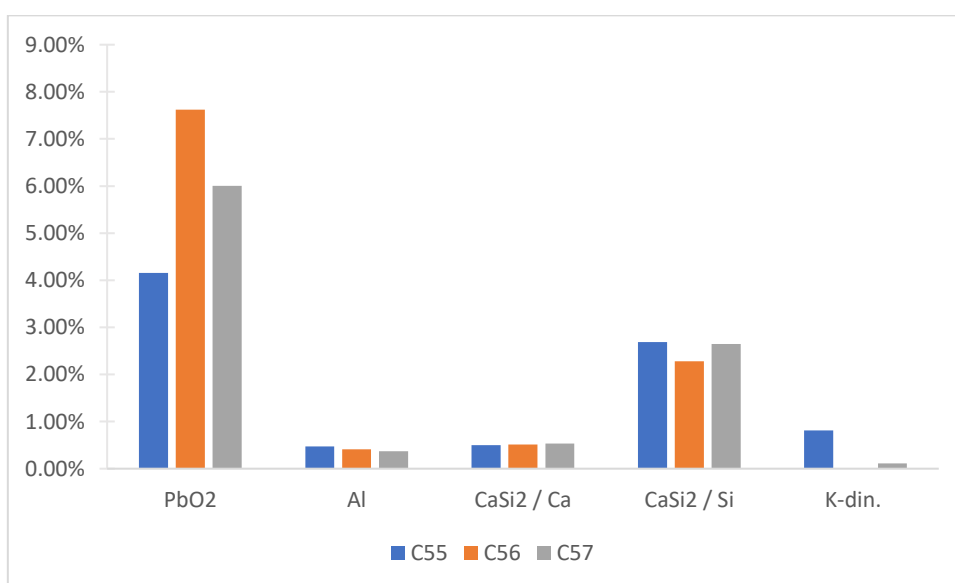


Kuva 74. Nallien pääyhdisteiden prosentuaaliset osuudet, huoneenlämpösarja.

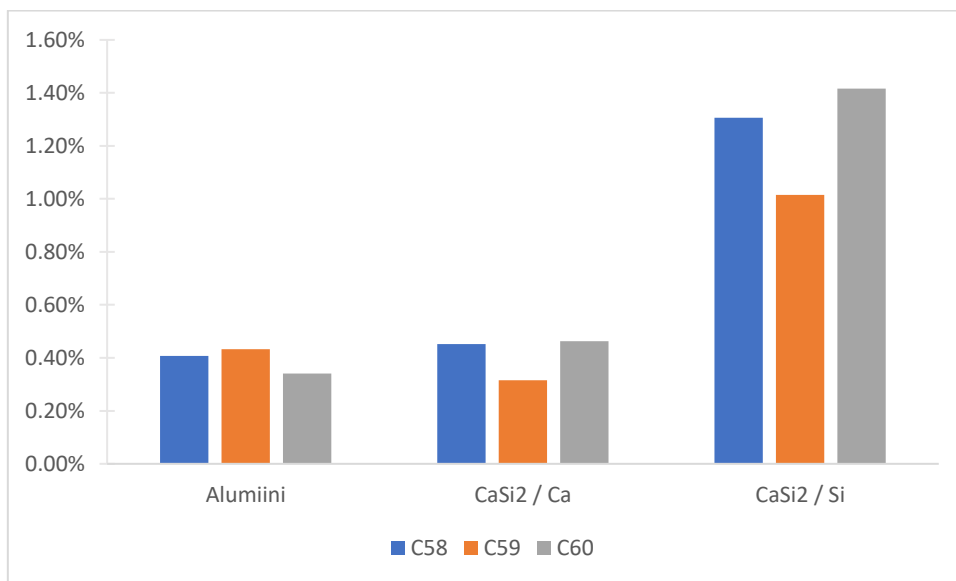


Kuva 75. Nallien pääyhdisteiden prosentuaaliset osuudet, ultraäänisarja.

Tuloksista huomattiin myös huoneenlämpösarjan olevan huomattavasti parempi tuloksiltaan verrattuna pelkkään ultraäänisarjaan. Kaikkien pääyhdisteiden arvot olivat noin kolme kertaa korkeampia huoneenlämpösarjan nalleilla. Muista yhdisteistä kaliumille saatiin negatiivisia arvoja ultraäänisarjalle, sekä yksi negatiivinen arvo huoneenlämpösarjalle, joten sen arvot on jätetty pois ultraäänisarjan alla olevista kuvista. Huoneenlämpösarjaan liittyvässä kuvassa sen negatiivinen arvo on jätetty pois. Samoin myös rikin arvot on jätetty pois kuvista pienien ja negatiivisten arvojen takia. Titaani on jätetty pois kuvista samoista syistä, kuin aiemmin, eli liian pienien arvojen takia. Kaikkien kolmen arvot ovat kuitenkin nähtävissä Liitteestä 10 löytyvästä taulukosta.

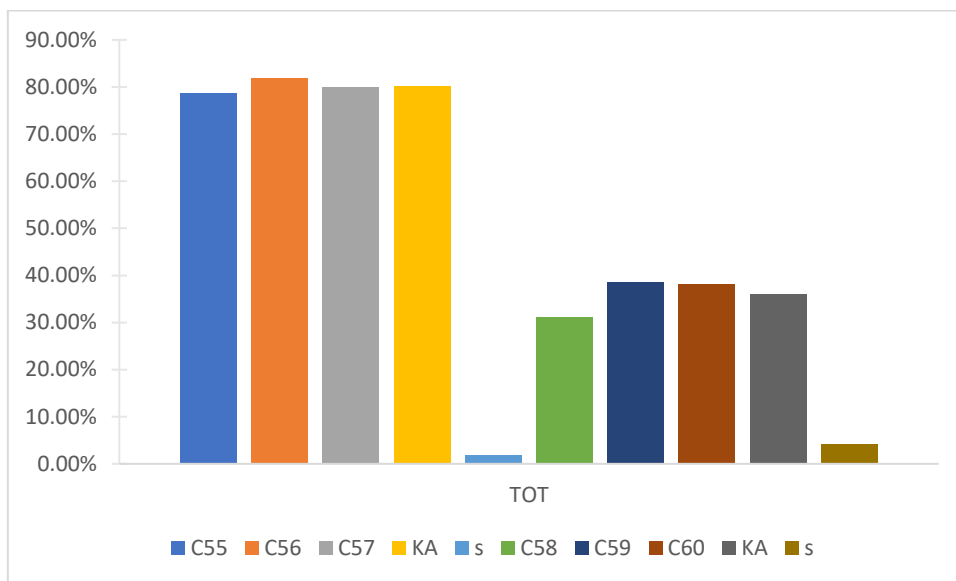


Kuva 76. Nallien muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet, huoneenlämpösarja.



Kuva 77. Nallien muiden yhdisteiden prosentuaaliset osuudet, ultraäänisarja.

Huoneenlämpösarjalle saatiin myös laskettua lyijyoksidille arvoja, kun taas ultraäänisarjan tapauksessa lyijylle mitatut arvot jäivät liian pieniksi, jotta niistä olisi voinut arvioida lyijyoksidin määrää. Alumiinin sekä kalsiumin määrät olivat suhteellisen samalla tasolla molemmissa sarjoissa. Pöille saatiin ultraäänisarjalla matalampia arvoja verrattuna huoneenlämpösarjaan. Kuvassa 78 on nähtävissä kaikkien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet (TOT), joista laskettiin lisäksi sekä keskiarvot (KA) että keskihajonnat (s). Lisäksi isompi tulostaulukko on nähtävissä Liitteessä 10, jossa on näkyvissä kaikki lasketut tulokset. Verrattaessa huoneenlämpösarjan sekä ultraäänisarjan yhteenlaskettuja keskiarvoja voidaan huomata huoneenlämpösarjan olevan huomattavasti parempi liuottamaan nallimassaa irti.



Kuva 78. Nallien yhdisteiden yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet. Vasemmalla puolella olevat nallit C55-57 ovat HL-sarjan nalleja, ja oikealla puolella olevat nallit C58-60 ovat ultraäänisarjan nalleja.

9.3.2 Liutusten esikokeiden tuloksia

Liutusten esikokeiden tuloksista huomattiin, että natriumkarbonaatti ei liuottanut nallimassaa irti halutulla tavalla, joten sen tulokset jätettiin pois. Kolmella eri nallimerkillä suoritettiin täsmälleen samat liuotukset, joiden pohjalta ylemmät liuotukset suoritettiin. Yleisesti parhaimmat tulokset saatiin happojen tapauksessa typpihapolla sekä emäksistä natriumhydroksidilla, jonka avulla saatiin esimerkiksi alumiinille sekä titaanille hyvät tulokset verrattuna muihin liuottimiin. 1 M typpihappo oli parhain liuottamaan nallien pääyhdisteitä, kuten lyijyä, bariumia sekä antimonia, ja myös kalsiumia, alumiinia, piitä, fosforia sekä kaliumia. Yleisesti myös 1 M typpihapolla päästiin suhteellisen lähelle arvioitua nallimassan kokonaisuusmassaa, joka on 25 mg. Natriumhydroksidi liuotti parhaiten alumiinia, rikkiä, titaania sekä fosforia. Joillekin yhdisteille saatiin hyviä tuloksia vetykloridilla sekä rikkihapolla. Esimerkiksi 1 M vetykloridi liuotti kaikista parhaiten kalsiumia, fosforia sekä piitä sisältäviä yhdisteitä, ja vastaavasti 1 M rikkihappo liuotti parhaiten kaliumia sekä piitä sisältäviä yhdisteitä. Liutusten esikokeissa mitattujen kaikkien nallien tulokset ovat nähtävissä liitteissä olevissa taulukoissa. Nallin A tulokset löytyvät Liitteestä 11, nallin B tulokset Liitteestä 12 sekä nallin C tulokset Liitteestä 13. Nallille A ei mitattu antimonia, joten sen tulokset puuttuvat liitteissä olevista taulukoista.

9.3.3 Liutusten esikokeiden sekä muiden yksittäisliuotusten vertailu

Liutusten esikokeet suoritettiin natriumhydroksidilla sekä 1 M hapoilla, joten saatuja tuloksia voitiin verrata muihin samalla tavalla suoritettuihin yksittäisliuotuksiin, kuten esimerkiksi 5 M hapoilla suoritettuihin yksittäisliuotuksiin, sekä totaaliliuotukseen. Täten voidaan helposti nähdä, mikä liuotin on parhain liuottamaan mitään nallimassan reseptien molekyyliä. Tuloksista koottiin taulukko, joka on nähtävissä Liitteessä 14. Taulukossa on vertailtu liuotusten esikokeiden natriumhydroksidiliuotuksien sekä 1 M hapoilla suoritettujen liuotusten tuloksia. Taulukossa esiintyvä $x(RM)$ on reseptin molekyylin massa osuus verrattuna nallimassaan, joka on tässä tapauksessa 25 mg. Symbolilla a) kuvataan valittua parasta happoa huoneenlämpö- tai ultraäänisarjasta. Vastaavasti paras liuotin eli paras happo tai emäs on valittu saatujen arvojen perusteella. Liuotusten esikokeissa esiintyvät arvot ovat huoneenlämpö- sekä ultraäänisarjan keskiarvoja. Kuten taulukosta voidaan huomata, 5 M happojen tapauksessa huoneenlämpösarja oli ylivoimaisesti paras. Verrattaessa näitä liuotusten esikokeisiin, huomataan prosentuaalisten arvojen olevan yleisesti hiukan parempia 5 M hapoilla varsinkin pääyhdisteiden tapauksessa. Arvot eivät kuitenkaan eroa kovinkaan paljoa toisistaan. Nallien B sekä C tarkemmat prosentuaaliset arvot sekä huoneenlämpö- että ultraäänisarjoille on nähtävissä Liitteissä 12 ja 13. Liuotusten esikokeiden 1 M hapot sekä natriumhydroksidi oli kuitenkin parempi vaihtoehto liuottamaan esimerkiksi alumiinia, fosforia, kaliumia sekä titaania.

Samalla tavalla voitiin myös verrata totaaliliuotusta 5 M hapoilla suoritettuihin yksittäisliuotuksiin. Tuloksista koottiin taulukko, joka on nähtävissä Liitteessä 15. Kuten aiemmin mainittiin, taulukossa esiintyvä $x(RM)$ on reseptin molekyylin massa osuus verrattuna nallimassaan, joka on tässä tapauksessa 25 mg. Symbolilla a) kuvataan valittua parasta happoa huoneenlämpö- tai ultraäänisarjasta. Taulukossa on esitetty nallin C huoneenlämpö- ja ultraäänisarjalle niiden erilliset sekä yhteiset keskiarvot, joita voidaan verrata 5 M yksittäisliuotuksien parhaaseen happoon. Arvojen huomataan olevan suhteellisen lähellä toisiaan, ja sekä lyijy että barium saadaan liukenemaan molemmilla menetelmillä hyvin, kun käytössä oli 6 M sekä 5 M typpihappo. Antimoni liukenee kaikista parhaiten totaaliliuotuksen HL-sarjalla, kuten arvoista voidaan todeta. Muista hapoista vetykloridin HL-sarjalla saatiin alumiini sekä rikki liukenemaan parhaiten. Myös piin tapauksessa mittaustulokset olivat happojen välillä erittäin tasaisia. Fosforille sekä kaliumille ei saatu mittaustuloksia, joten ne on jätetty kuvasta pois.

Verrattuna vielä totaaliliuotusta liuotusten esikokeisiin, huomataan edelleen lyijyn sekä bariumin arvojen olevan suhteellisen samaa tasoa, mutta kuitenkin hiukan parempia

totaalihajotuksella. Myös antimoni liukenee paremmin totaaliliuotuksessa. Alla olevassa taulukossa 15 on esitelty jokaiselle reseptin molekyyllissä esiintyvälle mitatulle alkuaineelle muutama parhain vaihtoehto kaikista kolmesta liuotusmenetelmästä nalleille B sekä C. Suluissa on esitetty joko HL- tai UÄ-sarja, jos jompikumpi oli huomattavasti parempi. Yleisesti nallimerkkien välillä saattoi olla heittoa siinä, kumpi sarja tai mikä liuotin oli parhain liuotusmenetelmänä.

Taulukko 15. Parhaimmat liuotusmenetelmät per alkuaine.

Reseptin molekyyli sekä alkuaine	Parhaimmat liuotusmenetelmät
TNR-Pb, lyijy	5M HNO ₃ (HL), 6 M totaaliliuotus (HL, UÄ)
PbO ₂ , lyijy	
Ba(NO ₃) ₂ , barium	5M HNO ₃ (HL), 6 M totaaliliuotus (HL)
Sb ₂ S ₃ , antimoni	6M totaaliliuotus (HL)
Al, alumiini	1 M HNO ₃ (UÄ), NaOH (HL sekä UÄ)
Sb ₂ S ₃ , rikki	5 M HCl (HL), NaOH (HL sekä UÄ) , 6 M
Ca-sil., rikki	totaaliliuotus (UÄ)
Ca-sil., kalsium	1 M HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , NaOH (riippuen
	nallimerkistä, HL sekä UÄ)
Ca-sil., pii	5 M HCl (HL), 6 M totaaliliuotus (HL)
Ca-sil., fosfori	NaOH (HL), 1 M HNO ₃ (HL), 1 M HCl (UÄ)
K-din., kalium	1 M H ₂ SO ₄ (HL), 1 M HNO ₃ (HL)
Ti, titaani	NaOH (HL)

9.4 Liuotusten yhteenveto

Yleisesti voidaan sanoa vahvempien liuottimien toimivan paremmin liuotuksissa, vaikkakin joillakin 1 M liuottimilla saatiin suhteellisen hyviä tuloksia. Varsinkin 5 M yksittäisliuotuksen sekä totaaliliuotuksen 6 M typpihappo toimivat hyvin nallien liuotuksessa, ja tulokset olivat suhteellisen tasaisia. Ainoa alkuaine oli antimoni, jolle saatiin selkeä tulos siitä, että 6 M totaaliliuotuksella saatiin korkein tulos. Yksittäisliuotuksissa saatiin myös idea siitä, että huoneenlämpösarjalla on vaikutusta tuloksiin, koska yleisesti huoneenlämpösarjoilla saatiin parhaimmat tulokset. Myös natriumhydroksidilla oli osansa joidenkin alkuaineiden liuottamisessa. Täten siis vaiheittaisissa liuotuksissa sarja 3P olisi siis hyvä vaihtoehto

nallimassan liuottamiseen. Lyhyempi vaiheittainen liuotus osoitti myös sen, että liuotusta olisi mahdollista lyhentää jättämällä rikkihappo sekä vetykloridi pois liuotuksessa käytettävistä liuotusreagensseista, jolloin jäljelle jäisi ainoastaan ionivaihdetun veden lisäksi 10 m% natriumhydroksidi sekä 5 M typpihappo. Sarja 4P:n liuotusta ei keretty suorittamaan nallilla C, jolla suurin osa liuotuksista suoritettiin, joten ei voida 100 % varmuudella sanoa, onko se parempi liuottamaan nallimassaa esimerkiksi verrattuna sarjaan 3P, mutta muiden nallien saaduilla tuloksilla voidaan olettaa sen toimivan hyvin.

Lisäksi yleisesti verrattuna lyijyllisiä nalleja lyijyttömiin, voidaan esimerkiksi verrata antimonin sekä bariumin määriä keskenään, koska molempien tapauksessa niitä mitattiin korkeita määriä. Huomataan, että niiden määrät ovat suhteellisen samalla tasolla, paitsi esimerkiksi nallin C kohdalla antimonin määrä on korkeampi. Isoissa lyijyllisissä nalleissa on määrällisesti enemmän antimonia verrattuna pienempiin nalleihin, mutta bariumin määrä on suhteellisen samaa luokkaa. Korkein bariumnitraatille laskettu määrä on noin 50 %, joka saadaan isolle lyijylliselle nallille I.

Yhteenvedona voidaan siis sanoa, että 5 M typpihappo, totaaliliuotus 6 M typpihapolla sekä vaiheittainen liuotus sekä 5 M hapoilla että lyhyempänä versiona ovat hyviä vaihtoehtoja nallimassan liuottamiseen. Lisäksi yllä olevia tuloksia vertaamalla voidaan valita jokin tietty liuotusmenetelmä, jos halutaan saada selville vain yhden nallimassan yhdisteen määrä nalleissa. Esimerkiksi titaanin kohdalla kaikista varmin tapa on käyttää joko natriumhydroksidia tai vaihtoehtoisesti pidempää tai lyhyempää vaiheittaista liuotusta, jos samalla halutaan mitata muitakin alkuaineita.

10. Yhteenveto

Patruunoista löytyvä nallimassa on siis erilaisten yhdisteiden seos, joilla kaikilla on oma tehtävänsä nallimassassa. Tällaisia tehtäviä ovat muun muassa räjähdaineena, hapettavana aineena, polttoaineena tai herkistävänä aineena toimiminen. Lisäksi yksi yhdiste voi toimia monessa eri tehtävässä. Näiden lisäksi nallimassassa voidaan käyttää muitakin yhdisteitä lisäämään esimerkiksi kitkaa tai toimimaan sidosaineena. Menetelmänkehityksessä on monia eri vaiheita, ja se voi viedä useita kuukausia riippuen tavoitteista sekä vaikeusasteesta. Yleisesti menetelmänkehitykseen kuuluu muun muassa näytteiden koostumuksien selvitys, tekniikan valitseminen sekä näytteiden esivalmistelu. Myös menetelmän validointi on osa menetelmänkehitystä, ja sillä osoitetaan käytetyn menetelmän olevan pätevä. Samalla

arvioidaan menetelmän soveltuvuutta sekä suorituskykyä. Menetelmän validointia tarvitaan, kun halutaan kehittää esimerkiksi uusi menetelmä johonkin tiettyyn tarkoitukseen.

Kokeellisessa osassa saatiin kehiteltyä menetelmä nallimassan tehokkaaseen liuottamiseen erilaisilla hapoilla sekä natriumhydroksidilla. Käytetty natriumhydroksidi oli pitoisuudeltaan 10 m%, ja käytettyjen happojen pitoisuus vaihteli joko 1 M, 5 M tai 6 M välillä. Yleisesti tuloksia vertaillessa voitiin sanoa, että vaiheittainen liuotus 5 M hapoilla, eli sarja 3P, lyhyempi vaiheittainen liuotus, eli sarja 4P sekä nallien totaaliliuotus 6 M typpihapolla (sarja 5P) olivat parhaimpia vaihtoehtoja nallimassan liuottamiseen kokonaisuutena. Täten varmistettiin, että koko nallimassa saatiin liukenemaan nallikupista. Lisäksi joillakin nallimassan alkuaineilla 1 M tai 5 M yksittäisliuotukset typpihapolla tai natriumhydroksidilla liuottaminen oli tarpeeksi hyvien tulosten saamiseen. Tuloksia vertaillessa saatiin selville eri nallimassan yhdisteille sopivat hajotusreagenssit, joista voidaan valita sopivin, jos halutaan mitata jonkin tietyn alkuaineen pitoisuutta.

Kirjallisuusluettelo

1. Wallace, J. S., *Chemical Analysis of Firearms, Ammunition, and Gunshot Residue, Second Edition*, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2018**.
2. Brede, U., Hagel, R., Redecker, K.H. ja Weuter, W., Primer Compositions in the Course of Time: From Black Powder and SINOXID to SINTOX Compositions and SINCO Booster, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, *21*, **1996**, 113-117.
3. Merli, D., Di Trocchio, C., Capucciati, A., Fabbris, S., Profumo, A., Cucca, L. ja Donghi, M. Bullet contribution to inorganic residue on targets, *Talanta Open* *4*, **2021**.
4. Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 2. painos, Wiley, Wennheim, Saksa, **2021**.
5. ICP-OES-analyysi, Measurlabs, <https://measurlabs.com/fi/menetelmat/icp-oes-analyysi/>
6. EmeryPharma: A Step-by-Step Guide to Analytical Method Development and Validation, <https://emerypharma.com/blog/a-step-by-step-guide-to-analytical-method-development-and-validation/>
7. Eurachem Method Validation Working Group: The Importance of Method Validation, **2021**, https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/mv/mvintro/Eurachem_MV_leaflet_EN.pdf
8. Waters: Method Development: A Guide to Basics, 715003355, https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/715003355_dev_meth.pdf
9. Woodhead Publishing in Materials, edited by Bhatnagar, A., *Lightweight Ballistic Composites – Military and Law-Enforcement Applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, CRC Press, **2006**.
10. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, edited by Bhatnagar, A., *Lightweight Ballistic Composites – Military and Law-Enforcement Applications*, 2. painos, Woodhead Publishing, Elsevier, **2016**.
11. Col. Dr. Koirala, L.R., *Small Arms Ammunition and Its Production Technology*, *NEGAAS's PROFESSIONAL JOURNAL*, Nepal German Academic Association, **2017**, 75-85.
12. PubChem – Lead styphnate. National Library of Medicine, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lead-styphnate>
13. U.S. Army, *Introductory Handbook for Small Arms Ammunition*, Frankford Arsenal, **1967**.

14. Asher, F. ja Atchison N., Primer Selection for Small Arms Ammunition, *Institute for Defence Analyses, Science and Technology Division*, **1970**.
15. Heard, B.J. *Handbook of Firearms and Ballistics, Examining and Interpreting Forensic Evidence*, 2. painos, Wiley-Blackwell, **2008**.
16. Schwoeble, A.J., Powers W.H., A Study of Downrange GSR Deposition as a Function of Firearm Type and Ammunition Caliber, *Microsc. Microanal.*, **2009**, 15, 2, 800-801.
17. Steffen, S., Otto, M., Niewoehner, L., Barth, M., Brožek-Mucha, Z., Biegstraaten, J. ja Horváth, R., Chemometric classification of gunshot residues based on energy dispersive X-ray microanalysis and inductively coupled plasma analysis with mass-spectrometric detection, *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62, 1028-1036.
18. Kara, I., Chemical analysis of components in burned and unburned propellant powders , *Bulg. Chem. Commun.*, **2018**, 50, 2, 204-207.
19. Flynn, J., Stoilovic, M., Lennard, C., Prior, I. ja Kobus, H. Evaluation of X-ray microfluorescence spectrometry for the elemental analysis of firearm discharge residues, *Forensic Sci. Int.*, **1998**, 97, 21-36.
20. Berryman, H.E., Kutyla, A.K. ja Davis, J.R., Detection of Gunshot Primer Residue on Bone in an Experimental Setting – An Unexpected Finding, *J. Forensic Sci.*, **2010**, 55, 2, 488-491.
21. Davis, T.L., *Chemistry of Powder & Explosives*, Angriff Press, **1972**.
22. Morin, M., *Primer mixes composition and behaviour*, **1990**.
23. Akhavan, J., *The Chemistry of Explosives*, 2. painos, London: The Royal Society of Chemistry, **2004**.
24. Department of the Army Technical Manual, *Military explosives*, TM 9-1300-214, **1984**.
25. Fronabarger, J.W., Williams, M.D., Stern, A.G., Parrish, D.A. MTX-1-A Potential Replacement for Tetrazene in Primers, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **2016**, 13, 1, 33-52.
26. Sigma-Aldrich/Merck: Aminoguanidine bicarbonate,
<https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/product/aldrich/109266>
27. Bird, R., Power, A.J., *Thermal Decomposition of Tetrazene at 90 °C*, Department of Defence, MLR-R-710, **1978**.
28. PubChem – Barium Nitrate. National Library of Medicine,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Barium-nitrate>

29. National Toxicology Program/U.S. Department of Health and Human Services: Summary of Data for Chemical Selection: Antimony Trisulfide, https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/antimony_trisulfide_508.pdf
30. Frihart, C.R., Beecher, J.F., Binders for Small-Caliber Gun Primers, Understanding Gum Arabic and Exploring Possible Synthetic Replacements, *U.S. Department of Agriculture, General Technical Report*, **2022**.
31. Khovonskov, V.N., Kolesov, V., Baskakov, Y., Bubnec, N. ja Korolev, V. Ammunition primer composition for small arms, US Patent US20050098248A1, **2004**, <https://patents.google.com/patent/US20050098248A1/en>
32. Fronabarger, J.W., Williams, M.D., Sanborn, W.B., Parrish D.A. ja Bichay M., KDNP-A Lead Free replacement for Lead Styphnate, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **2011**, *36*, 459-470.
33. Dean, J.R., *Practical inductively coupled plasma spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, **2005**.
34. Harris, D.C., *Quantitative chemical analysis*, 8.painos, W.H. Freeman Co Ltd, New York, **2010**.
35. Mester, Z. ja Sturgeon, R.E., *Sample preparation for trace element analysis*, osa 41, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
36. Hu, Z., Qi, L. Sample digestion methods, *Treatise Geochem.*, 2.painos, **2014**, 87-108.
37. Gauglitz, G., Moore, D.S. *Handbook of Spectroscopy*, 2.painos, vol.4, Wiley-VCH, **2014**.
38. Fifield, F.W., Kealey D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 5.painos, Blackwell Science, **2000**.
39. Mitra, S. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, vol.162, Wiley Interscience, **2003**.
40. MARLAP Manual: Sample Dissolution, Volume II, **2004**.
41. Amalia, D., Singh, P., Zhang, W. ja Nikoloski, A.N., Influence of alkaline pre-treatment on acid dissolution of cathode material of 18650 lithium battery, *IOP Conf. Ser.:Earth Environ. Sci.*, **2021**, 882.
42. Nóbrega, J.A., Santos, M.C., de Sousa, R.A., Cadore, S., Barnes, R.M, ja Tatro, M. Sample preparation in alkaline media, *Spectrochim. Acta Part B*, **2006**, *61*, 465-495.

43. Tro, N.J. *Chemistry, A Molecular Approach*, 4. painos, Pearson Global Edition, **2017**.
44. Hubbard, D., Hamilton, E.H., Studies of the Chemical Durability of Glass by an Interferometer Method, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1941**, 27.
45. Bionics Scientific: Autoclave Sterilizers for Hospital & Laboratory, <https://www.bionicscientific.com/autoclave-sterilizer/index.html>
46. Meyers, R.A., *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Chemical Engineering. Reactors in Chemical Engineering*, 3. painos, Elsevier, **2001**, 38.
47. Xu, R., Pang, W., Huo, Q. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, **2011**.
48. Karpov, Y.A., Orlova, V.A., Modern Methods of Autoclave Sample Preparation in Chemical Analysis of Substances and Materials, *Inorg. Mater.*, **2008**, 44, 14, 1501-1508.
49. Balaram, V., Subramanyam, K.S.V., Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance, *Advances in Sample Preparation 1*, **2022**.
50. Khan, S.R., Sharma, B., Chawla, P.A., Bhatla, R. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis, *Food Analytical Methods*, **2022**, 15, 666-688.
51. ThermoFisher Scientific: ICP-OES Systems and Technologies, <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html>
52. Todoli, J-L., Mermet, J-M., *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry, A Practical Guide*, 1. painos, Elsevier, **2008**
53. Boss, C.B., Fredeen, K.J., Concepts, *Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3. painos, PerkinElmer, **2004**.
54. Agilent: ICP-MS Spray Chambers & Spray Chamber Components, <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/icp-ms-spray-chambers-connector-tubes/quartz-spray-chambers-for-icp-ms>
55. ThermoFisher Scientific, Technical Note 40809, Unique Charge Injection Device (CID) Detector Provides Superior Performance for Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP, **2008**.
56. Burgess, C., *Valid Analytical Methods & Procedures*, Royal Society of Chemistry, **2001**.

57. Tyler, G., Yvon, J. ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, *ICP Optical Emission Spectroscopy Technical Note 05*, JY Horiba Group.
58. Inorganic Ventures, Periodic Table, Analytical ICP data, <https://www.inorganicventures.com/periodic-table>
59. ThermoFisher Scientific: ICP-OES Data analysis, <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-data-analysis.html>
60. Ravisankar, P., Naga Navya, C., Pravallika, D., Navya Sri, D., A Review on Step-by-Step Analytical Method Validation, *IOSR J. Pharm.*, **2015**, 5, 10, 7-19.
61. Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. ja Kärhä, P., *Laadukkaan mittaamisen perusteet*, MIKES, **2011**.
62. Sharma, S., Goyal, S., Chauhan, K., A Review on Analytical Method Development and Validation, *Int. J. Appl. Pharm.*, **2018**, 10, 6, 8-15.
63. Armbruster, D.A. ja Pry, T. Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation, *Clin. Biochem. Rev.*, **2008**, 29, 49-52.

Liitteet

Liite 1. Mikroskooppitarkastelun havainnot eri nalleista taulukoituna.

Liite 2. Tuloksien taulukoita: totaaliliuotus eli sarja 5P

Liite 3. Tuloksien taulukoita: vaiheittainen liuotus 5 M hapoilla eli sarja 3P

Liite 4. Tuloksien taulukoita: vaiheittainen liuotus 1 M hapoilla eli sarja 2P

Liite 5. Tuloksien taulukoita: vaiheittaisten liuotusten sekä totaalihajotuksen vertailu

Liite 6. Tuloksien taulukoita: pienet lyijylliset kiväärinallit (nallit D sekä J, sarja 4P)

Liite 7. Tuloksien taulukoita: pienet lyijyttömät kiväärinallit, magnum (nalli G, sarja 4P)

Liite 8. Tuloksien taulukoita: isot lyijylliset kiväärinallit (nallit E ja I, sarja 4P)

Liite 9. Tuloksien taulukoita: isot lyijyttömät kivääri- ja pistoolinallit (nallit F ja H, sarja 4P)

Liite 10. Tuloksien taulukoita: yksittäisliuotukset 5 M hapoilla eli sarja 1P (HNO_3 , HCl , H_2SO_4)

Liite 11. Tuloksien taulukoita: liuotusten esikokeet, nalli A (NaOH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4)

Liite 12. Tuloksien taulukoita: liuotusten esikokeet, nalli B (NaOH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4)

Liite 13. Tuloksien taulukoita: liuotusten esikokeet, nalli C (NaOH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4)

Liite 14. Taulukko: Liuotusten esikokeiden vertailu yksittäisiin 5 M hapoilla suoritettuihin liuotuksiin.

Liite 15. Taulukko: Totaaliliuotuksen sekä 5 M hapoilla tehtyjen yksittäisliuotusten vertailu.

Nalli	Näytteenimi	Liutustapa	Kommentit
A	Tuore nalli	-	Violetti lakka alasimen päällä. Nallimassa sinapin keltaista epätasaisella pinnalla.
	Asetonihangattu tuore	-	Saman näköinen, kuin tuore nalli, mutta vähemmän violetti.
	A1	5 m% Na ₂ CO ₃	Todettiin liuotuksen olleen huono. Kuppi täynnä massaa, joka näytti ”keltaiselta langalta”.
B	B19	1M HNO ₃ (HL)	Nallimassa harmaata verkkorakennetta, jossa kellertäviä kohtia.
C	Tuore nalli	-	Punainen pinta, keltaista huokosta tulee läpi. Kuppi noin 80 % täynnä.
	Asetonihangattu tuore	-	Vähemmän punainen, kuin tuore, muuten sama. Massa hiukan reunoista irti, jossa näkyvissä keltaista massaa.
	C1	10 m% NaOH (HL)	Harmaankeltainen kiintoainerakenne, reunoilta irti.
	C4	10 m% NaOH (UÄ)	Kuppi tyhjempi verrattuna HL-sarjan nalliin (C1). Nallimassa harmaankeltaista, väriltään tasaista sekä massa lankamaista.
	C7	5 m% Na ₂ CO ₃ (HL)	Keltainen kiintoainerakenne, kuppi täynnä massaa.
	C10	5 m% Na ₂ CO ₃ (UÄ)	Verrattuna nalliin C7, väri vähemmän kellertävä. Massa enemmän irti seinistä sekä harmaampaa.
	C13	1M H ₂ SO ₄ (HL)	Juuttisäkkimäinen rakenne, massa harmaankeltaista. Kuppi täydempi verrattuna esimerkiksi nalliin C25.
	C16	1M H ₂ SO ₄ (UÄ)	Verrattuna nalliin C13 väri oli enemmän keltaisempaa, muutoin sama rakenne. Massassa ruskeita ja vihreitä reikiä.
	C19	1M HNO ₃ (HL)	Harmaakeltainen väri, tasainen pinta, huokoinen kiteinen rakenne.
	C22	1M HNO ₃ (UÄ)	Verrattuna C19 nalli oli väriltään harmaampi, ja massa oli rakenteeltaan kuitumaista ja huokoisempaa verkkoa, joka oli enemmän irti seinistä.
	C25	1M HCl (HL)	Valkokellertävä kuiturakenne kahdessa reiässä, reunoilta massa irti. Kuppi oli tyhjempi, kuin C13.
	C28	1M HCl (UÄ)	Verrattuna C25 väriltään nalli oli sama, mutta massa enemmän kiinni seinissä.

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	0.0018-0.009	3-15	3-15	5		
HNO3 6M	Nallimassa 25 mg	ICP:n alkuaine Reseptin molekyyli	Lyijy (Pb)		Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)		Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
HL-UÄ	C43	m(ICP), mg	3.33	0.60	3.49	1.89	0.10	0.07	0.001	0.06	0.19	0.003	9.74	
		m(RM), mg	7.53	0.69	6.65	5.27	0.10	0.77	0.002	0.15	0.64	0.003	21.80	25 mg
		x(RM), %	30.11%	2.77%	26.58%	21.08%	0.39%	3.08%	0.01%	0.62%	2.55%	0.0108%	87.20%	100%
	C44	m(ICP), mg	3.38	1.10	4.29	1.84	0.12	0.11	0.001	0.07	0.19	0.002	11.10	
		m(RM), mg	7.64	1.27	8.16	5.14	0.12	1.17	0.002	0.16	0.66	0.002	24.32	25 mg
		x(RM), %	30.58%	5.08%	32.64%	20.54%	0.47%	4.69%	0.01%	0.63%	2.63%	0.0097%	97.26%	100%
	C45	m(ICP), mg	4.31	1.70	4.84	2.12	0.12	0.14	0.001	0.08	0.23	0.004	13.53	
		m(RM), mg	9.74	1.96	9.20	5.91	0.12	1.48	0.002	0.20	0.78	0.004	29.39	25 mg
		x(RM), %	38.94%	7.85%	36.81%	23.63%	0.47%	5.91%	0.01%	0.80%	3.12%	0.0146%	117.55%	100%
UÄ	C46	m(ICP), mg	3.34	0.90	3.65	1.27	0.03	0.11	0.001	0.06	0.15	0.003	9.51	
		m(RM), mg	7.55	1.04	6.95	3.55	0.03	1.18	0.002	0.14	0.50	0.003	20.94	25 mg
		x(RM), %	30.19%	4.16%	27.79%	14.19%	0.13%	4.73%	0.01%	0.55%	2.01%	0.0107%	83.77%	100%
	C47	m(ICP), mg	3.34	1.20	4.12	1.69	0.06	0.17	0.001	0.06	0.15	0.003	10.80	
		m(RM), mg	7.55	1.39	7.84	4.72	0.06	1.78	0.002	0.15	0.53	0.003	24.02	25 mg
		x(RM), %	30.22%	5.54%	31.36%	18.87%	0.24%	7.11%	0.01%	0.60%	2.12%	0.0105%	96.06%	100%
	C48	m(ICP), mg	3.38	1.10	4.13	1.57	0.05	0.16	0.001	0.06	0.13	0.002	10.57	
		m(RM), mg	7.63	1.27	7.85	4.37	0.05	1.70	0.002	0.14	0.44	0.002	23.45	25 mg
		x(RM), %	30.51%	5.08%	31.42%	17.48%	0.19%	6.82%	0.01%	0.55%	1.75%	0.0096%	93.82%	100%
C43-45	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.67	1.13	4.21	1.95	0.11	0.11	0.001	0.07	0.20	0.003	11.46		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.55	0.55	0.68	0.15	0.01	0.03	0.0000	0.01	0.02	0.001	1.92		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	8.30	1.31	8.00	5.44	0.11	1.14	0.002	0.17	0.69	0.003	25.17	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.24	0.64	1.29	0.41	0.01	0.36	0.0000	0.03	0.08	0.001	3.86		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	33.21%	5.23%	32.01%	21.75%	0.44%	4.56%	0.01%	0.68%	2.76%	0.01%	100.67%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	4.97%	2.54%	5.14%	1.65%	0.04%	1.42%	0.00%	0.10%	0.31%	0.00255 %	15.46%		
C46-48	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.35	1.07	3.97	1.51	0.05	0.15	0.001	0.06	0.14	0.003	10.29		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.02	0.15	0.27	0.22	0.01	0.03	0.0002	0.00	0.01	0.0001	0.69		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.58	1.23	7.55	4.21	0.05	1.55	0.002	0.14	0.49	0.003	22.80	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.04	0.18	0.52	0.60	0.01	0.32	0.001	0.01	0.05	0.0001	1.64		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	30.31%	4.93%	30.19%	16.85%	0.19%	6.22%	0.01%	0.57%	1.96%	0.0103 %	91.22%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.18%	0.71%	2.08%	2.40%	0.06%	1.29%	0.002 %	0.03%	0.19%	0.00056 %	6.55%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)		Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
25 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
Sarja 3P: Putkeen liuotus 5M hapoilla	C34	m(ICP), mg	3.51	0.90	3.08	1.07	0.28	0.22	9.25	1.80	0.01	9.06	
		m(RM), mg	7.93	1.04	5.85	3.00	0.28	0.53	9.25	12.23	0.01	18.63	25 mg
		x(RM), %	31.71%	4.16%	23.42%	11.99%	1.11%	2.11%	36.99%	48.94%	0.0206%	74.52%	100%
HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ H2SO4, UÄ HCl, UÄ HNO3, UÄ DI- H2O	C35	m(ICP), mg	3.40	1.30	3.66	0.88	0.32	0.25	11.08	2.13	0.01	9.80	
		m(RM), mg	7.67	1.50	6.96	2.45	0.32	0.60	11.08	14.42	0.01	19.51	25 mg
		x(RM), %	30.70%	6.00%	27.83%	9.81%	1.28%	2.38%	44.31%	57.67%	0.0263%	78.02%	100%
	C36	m(ICP), mg	3.41	0.40	3.22	1.04	0.31	0.25	10.03	3.62	0.01	8.64	
		m(RM), mg	7.71	0.46	6.13	2.91	0.31	0.61	10.03	24.57	0.01	18.13	25 mg
		x(RM), %	30.83%	1.85%	24.52%	11.63%	1.22%	2.44%	40.12%	98.27%	0.0240%	72.52%	100%
C34-36	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.44	0.87	3.32	1.00	0.30	0.24	10.12	2.52	0.01	9.17		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.06	0.45	0.30	0.10	0.02	0.02	0.92	0.97	0.001	0.59		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.77	1.00	6.31	2.79	0.30	0.58	10.12	17.07	0.01	18.75	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.14	0.52	0.57	0.29	0.02	0.04	0.92	6.58	0.001	0.70		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	31.08%	4.00%	25.26%	11.14%	1.21%	2.31%	40.48%	68.29%	0.02%	75.02%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.55%	2.08%	2.29%	1.17%	0.09%	0.18%	3.67%	26.32%	0.003 %	2.79%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
25 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
Sarja 2P: Putkeen liuotus 1M hapoilla	C31	m(ICP), mg	2.61	3.15	0.37	0.25	0.12	0.07	1.72	0.001	6.57	
		m(RM), mg	5.90	5.99	1.02	0.25	0.30	0.07	11.68	0.001	13.54	25 mg
		x(RM), %	23.61%	23.97%	4.09%	1.00%	1.19%	0.28%	46.72%	0.0050%	54.14%	100%
HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ H2SO4, UÄ HCl, UÄ HNO3, UÄ DI- H2O	C32	m(ICP), mg	2.69	2.59	0.51	0.25	0.15	0.16	2.26	0.001	6.35	
		m(RM), mg	6.08	4.94	1.42	0.25	0.36	0.16	15.30	0.001	13.20	25 mg
		x(RM), %	24.30%	19.74%	5.67%	0.99%	1.45%	0.62%	61.19%	0.0049%	52.79%	100%
	C33	m(ICP), mg	2.99	3.02	0.65	0.24	0.17	0.17	2.24	0.001	7.24	
		m(RM), mg	6.75	5.75	1.82	0.24	0.41	0.17	15.17	0.001	15.14	25 mg
		x(RM), %	27.01%	22.98%	7.28%	0.97%	1.64%	0.67%	60.67%	0.0058%	60.56%	100%
C31-33		m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.76	2.92	0.51	0.25	0.15	0.13	2.07	0.001	6.72	
		m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.20	0.29	0.14	0.004	0.02	0.05	0.30	0.0001	0.47	
		m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	6.24	5.56	1.42	0.25	0.36	0.13	14.05	0.001	13.96	25 mg
		m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.45	0.55	0.40	0.004	0.06	0.05	2.05	0.0001	1.04	
		x(RM) Keskiarvo, KA (%)	24.97%	22.23%	5.68%	0.99%	1.43%	0.53%	56.19%	0.01%	55.83%	100%
		x(RM) Keskihajonta, s (%)	1.80%	2.21%	1.60%	0.02%	0.23%	0.21%	8.21%	0.001 %	4.15%	

Nalli C		Liuotussarja 2P ja 3P: NaOH HL + UÄ; H2SO4 UÄ; HCl UÄ; HNO3 UÄ; DI-H2O UÄ								
		Sarja: 2P (NaOH 10% + 1M Hapot)				Sarja: 3P (NaOH 10% + 5M Hapot)				
		C31	C32	C33	2P:n keskiarvot	C34	C35	C36	3P:n keskiarvot	
ICP:n alkuaine (AA)	Reseptin molekyyli (RM)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(ICP) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(ICP) (mg)	
Lyijy	Pb	TNR-Pb, C6H3N3O9Pb PbO2	5.90 -	6.08 -	6.75 -	2.76 -	7.93 1.04	7.67 1.50	7.71 0.46	4.30 -
Barium	Ba	Ba(NO3)2	5.99	4.94	5.75	2.92	5.85	6.96	6.13	3.32
Antimoni	Sb	Sb2S3	1.02	1.42	1.82	0.51	3.00	2.45	2.91	1.00
Alumiini	Al	Al	0.25	0.25	0.24	0.25	0.28	0.32	0.31	0.30
Rikki	S	Sb2S3 Ca-silisidi	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -
Kalsium	Ca	Ca-silisidi	0.30	0.36	0.41	0.15	0.53	0.60	0.61	0.24
Pii	Si	Ca-silisidi	3.46	-	-	3.46	-	-	-	-
Fosfori	P	Ca-silisidi	0.07	0.16	0.17	-	9.25	11.08	10.03	-
Kalium	K	Kaliumdinitrobensofuroksanaatti	11.68	15.30	15.17	2.07	12.23	14.42	24.57	2.52
Titaani	Ti	Titaani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Liuennut kokonaisuudessa m(tot) (mg)			13.54	13.20	15.14	12.12	27.88	30.58	28.16	11.69
Massaosuus nallimassasta [m(RM)/nallimassa] x(RM) (%)			54.14%	52.79%	60.56%		111.51%	122.34%	112.64%	
Nallimassa (mg)			25	25	25		25	25	25	

		Keskiarvo, KA, m(RM) _{C31-33}		ilman P		Keskiarvo, KA, m(RM) _{C34-36}	
	Keskihajonta, s, m(RM) _{C31-33}	13.96	mg	18.75	mg	28.87	
	Massaosuus nallimassasta. Keskiarvo, KA, m(RM) _{C31-33}	1.04	mg	0.70	mg	1.49	
	Massaosuus nallimassasta. Keskihajonta, s, m(RM) _{C31-33}	55.83%	%	75.02%	%	115.49%	Massaosuus nallimassasta. Keskiarvo, KA, m(RM) _{C34-36}
	Vertailu [KA m(RM) _{C31-33} (mg)/KA m(RM) _{C31-33} (mg)]	4.15%	%	2.79%	%	5.95%	Massaosuus nallimassasta. Keskihajonta, s, m(RM) _{C34-36}
		100.00%	%	134.37%	%	206.87%	Vertailu [KA m(RM) _{C34-36} (mg)/KA m(RM) _{C31-33} (mg)]

Nalli C		Liuotussarja 5P: 6M HNO3, HL-sarja ja UÄ-sarja								
		HL-sarja: 6M HNO3 HL+UÄ; DI-H2O UÄ				UÄ-sarja: 6M HNO3 UÄ; DI-H2O UÄ				
		C43	C44	C45	HL-sarjan keskiarvot	C46	C47	C48	UÄ-sarjan keskiarvot	
ICP:n alkuaine (AA)	Reseptin molekyyli (RM)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(ICP) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(RM) (mg)	m(ICP) (mg)	
Lyijy	Pb	TNR-Pb, C6H3N3O9Pb PbO2	7.53 0.69	7.64 1.27	9.74 1.96	3.67 1.13	7.55 1.04	7.55 1.39	7.63 1.27	3.35 1.07
Barium	Ba	Ba(NO3)2	6.65	8.16	9.20	4.21	6.95	7.84	7.85	3.97
Antimoni	Sb	Sb2S3	5.27	5.14	5.91	1.95	3.55	4.72	4.37	1.51
Alumiini	Al	Al	0.10	0.12	0.12	0.11	0.03	0.06	0.05	0.05
Rikki	S	Sb2S3 Ca-silisidi	0.77 0.00	1.17 0.00	1.48 0.00	0.11 0.00	1.18 0.00	1.78 0.00	1.70 0.00	0.15 0.00
Kalsium	Ca	Ca-silisidi	0.15	0.16	0.20	0.07	0.14	0.15	0.14	0.06
Pii	Si	Ca-silisidi	0.64	0.66	0.78	0.20	0.50	0.53	0.44	0.14
Fosfori	P	Ca-silisidi	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalium	K	Kaliumdinitrobensofuroksanaatti	-	-	-	-	-	-	-	-
Titaani	Ti	Titaani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Liuennut kokonaisuudessa m(tot) (mg)			21.80	24.32	29.39	11.46	20.94	24.02	23.46	10.29
Massaosuus nallimassasta [m(RM)/nallimassa] x(RM) (%)			87.20%	97.26%	117.55%		83.77%	96.07%	93.82%	
Nallimassa (mg)			25	25	25		25	25	25	

		Keskiarvo, KA, m(RM) _{C43-45}		mg		Keskiarvo, KA, m(RM) _{C46-48}	
	Keskihajonta, s, m(RM) _{C43-45}	25.17	mg	22.81	mg	1.64	Keskihajonta, s, m(RM) _{C46-48}
	Massaosuus nallimassasta. Keskiarvo, KA, m(RM) _{C43-45}	3.86	mg	91.22%	%	6.55%	Massaosuus nallimassasta. Keskiarvo, KA, m(RM) _{C46-48}
	Massaosuus nallimassasta. Keskihajonta, s, m(RM) _{C43-45}	100.67%	%	163.39%	%		Massaosuus nallimassasta. Keskihajonta, s, m(RM) _{C46-48}
	Vertailu [KA m(RM) _{C43-45} (mg)/KA m(RM) _{C31-33} (mg)]	15.46%	%				Vertailu [KA m(RM) _{C46-48} (mg)/KA m(RM) _{C31-33} (mg)]
		180.32%	%				

Nalli D

		Vertailu reseptiin %														
		30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	0.0018-0.009	3-15	3-15	15	5					
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)		Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)				
25 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo	
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	D1	m(ICP), mg	4.28	5.48	0.59	0.81	-	-	0.10	4.66	0.48	0.003	11.73	11.25	25 mg	
		m(RM), mg	9.67	10.42	1.63	0.81	-	-	-	0.23	15.98	3.24	0.003	26.00		22.77
		x(RM), %	38.67%	41.69%	6.53%	3.25%	-	-	-	0.92%	63.92%	12.95%	0.0112%	104.01%		91.06%
	D2	m(ICP), mg	3.47	4.83	0.82	0.82	0.11	0.001	0.08	4.22	0.44	0.003	10.58	10.14	25 mg	
		m(RM), mg	7.84	9.20	2.30	0.82	1.15	0.002	0.19	14.45	2.97	0.003	24.48	21.51		
		x(RM), %	31.37%	36.79%	9.20%	3.29%	4.62%	0.01%	0.76%	57.79%	11.88%	0.0115%	97.94%	86.05%		
	D3	m(ICP), mg	4.24	5.25	0.65	0.89	0.08	0.001	0.10	4.77	0.52	0.003	11.72	11.20	25 mg	
		m(RM), mg	9.58	10.00	1.81	0.89	0.81	0.002	0.23	16.36	3.52	0.003	26.84	23.31		
		x(RM), %	38.31%	39.98%	7.24%	3.55%	3.24%	0.01%	0.91%	65.46%	14.10%	0.0117%	107.35%	93.25%		
	D1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	4.00	5.19	0.69	0.84	0.06	0.001	0.09	4.55	0.48	0.003	11.34	10.86	25 mg	
		m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.45	0.33	0.12	0.04	0.02	0.0001	0.01	0.30	0.04	0.0001	0.66	0.63		
		m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	9.03	9.87	1.91	0.84	0.65	0.002	0.22	15.60	3.24	0.003	25.78	22.53		
m(RM) Keskihajonta, s (mg)		1.03	0.62	0.35	0.04	0.24	0.0004	0.02	1.01	0.28	0.0001	1.19	0.92			
x(RM) Keskiarvo, KA (%)		36.12%	39.49%	7.66%	3.36%	2.62%	0.01%	0.86%	62.39%	12.98%	0.01%	103.10%	90.13%			
x(RM) Keskihajonta, s (%)		4.11%	2.48%	1.38%	0.16%	0.98%	0.002 %	0.09%	4.05%	1.11%	0.0002 %	4.77%	3.69%			

Nalli J

		Vertailu reseptiin %															
		30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	0.0018-0.009	3-15	3-15	15	5					
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)		Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)					
25 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo	
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	J1	m(ICP), mg	4.43	2.50	4.77	0.53	0.29	0.06	0.001	0.35	3.82	1.90	0.01	14.83	12.93	25 mg	
		m(RM), mg	10.00	2.89	9.08	1.47	0.29	0.61	0.002	0.85	13.07	12.91	0.01	38.11	25.20		
		x(RM), %	40.02%	11.54%	36.31%	5.88%	1.15%	2.45%	0.01%	3.40%	52.30%	51.63%	0.0334%	152.42%	100.79%		
	J2	m(ICP), mg	4.33	2.30	4.64	0.69	0.27	0.09	0.09	0.001	0.30	3.91	2.12	0.01	14.76	12.64	25 mg
		m(RM), mg	9.78	2.66	8.84	1.93	0.27	0.95	0.002	0.73	13.39	14.38	0.01	39.54	25.16		
		x(RM), %	39.11%	10.62%	35.36%	7.72%	1.09%	3.80%	0.01%	2.92%	53.54%	57.50%	0.0281%	158.15%	100.65%		
	J3	m(ICP), mg	4.44	2.10	4.64	0.50	0.29	0.07	0.07	0.001	0.30	4.09	2.29	0.01	14.65	12.36	25 mg
		m(RM), mg	10.04	2.42	8.83	1.41	0.29	0.77	0.002	0.73	14.03	15.54	0.01	40.04	24.49		
		x(RM), %	40.18%	9.70%	35.31%	5.63%	1.15%	3.07%	0.01%	2.92%	56.11%	62.17%	0.0207%	160.14%	97.98%		
	J1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	4.40	2.30	4.68	0.57	0.28	0.07	0.07	0.001	0.32	3.94	2.10	0.01	14.75	12.64	25 mg
		m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.06	0.20	0.07	0.10	0.01	0.02	0.0001	0.03	0.14	0.19	0.002	0.09	0.29		
		m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	9.94	2.66	8.91	1.60	0.28	0.78	0.002	0.77	13.50	14.28	0.01	39.23	24.95		
m(RM) Keskihajonta, s (mg)		0.14	0.23	0.14	0.29	0.01	0.17	0.0003	0.07	0.49	1.32	0.002	1.00	0.40			
x(RM) Keskiarvo, KA (%)		39.77%	10.62%	35.66%	6.41%	1.13%	3.11%	0.01%	3.08%	53.98%	57.10%	0.03%	156.91%	99.81%			
x(RM) Keskihajonta, s (%)		0.57%	0.92%	0.57%	1.14%	0.04%	0.67%	0.001 %	0.27%	1.95%	5.28%	0.006 %	4.01%	1.59%			

Nalli G

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	15	5			
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo
25 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	G1	m(ICP), mg	0.16	4.50	0.54	0.92	-0.09	0.06	5.17	0.64	0.003	6.82	6.18	
		m(RM), mg	0.37	8.57	1.50	0.92	-0.92	0.13	17.70	4.33	0.003	15.82	11.49	25 mg
		x(RM), %	1.46%	34.28%	6.01%	3.66%	-3.70%	0.53%	70.80%	17.33%	0.0133%	63.29%	45.96%	100%
	G2	m(ICP), mg	0.14	4.49	0.56	0.97	-0.08	0.08	5.02	0.96	0.003	7.20	6.24	
		m(RM), mg	0.31	8.54	1.56	0.97	-0.88	0.20	17.21	6.48	0.003	18.06	11.58	25 mg
		x(RM), %	1.22%	34.18%	6.23%	3.89%	-3.52%	0.79%	68.85%	25.93%	0.0109%	72.25%	46.32%	100%
	G3	m(ICP), mg	0.08	4.47	0.71	0.92	-0.005	0.06	5.91	0.76	0.006	7.02	6.26	
		m(RM), mg	0.18	8.51	1.99	0.92	-0.05	0.15	20.24	5.15	0.006	16.91	11.72	25 mg
		x(RM), %	0.72%	34.06%	7.98%	3.70%	-0.19%	0.60%	80.97%	20.58%	0.0226%	67.65%	47.07%	100%
G1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.13	4.49	0.60	0.94	-0.06	0.07	5.36	0.78	0.004	7.01	6.23		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.04	0.01	0.10	0.03	0.05	0.01	0.47	0.16	0.002	0.19	0.04		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.28	8.54	1.68	0.94	-0.62	0.16	18.39	5.32	0.004	16.93	11.61	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.10	0.03	0.27	0.03	0.49	0.03	1.63	1.09	0.002	1.12	0.11		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	1.14%	34.17%	6.74%	3.75%	-2.47%	0.64%	73.54%	21.28%	0.02%	67.73%	46.45%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.38%	0.11%	1.08%	0.12%	1.97%	0.13%	6.50%	4.34%	0.006 %	4.48%	0.56%		

Nalli E

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	15	5			
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)				
35 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	E1	m(ICP), mg	7.16	3.00	9.16	1.19	0.78	-0.005	0.14	5.99	0.72	0.003	22.16	21.44	
		m(RM), mg	16.19	3.46	17.42	3.32	0.78	-0.05	0.35	20.51	4.91	0.003	46.44	41.53	35 mg
		x(RM), %	46.27%	9.90%	49.78%	9.50%	2.22%	-0.14%	0.99%	58.61%	14.03%	0.0092%	132.69%	118.66%	100%
	E2	m(ICP), mg	5.89	2.50	7.60	0.99	0.73	-0.01	0.12	5.29	0.64	0.004	18.48	17.84	
		m(RM), mg	13.32	2.89	14.46	2.75	0.73	-0.15	0.29	18.13	4.37	0.004	38.81	34.44	35 mg
		x(RM), %	38.06%	8.25%	41.32%	7.85%	2.10%	-0.43%	0.84%	51.81%	12.48%	0.0102%	110.89%	98.41%	100%
	E3	m(ICP), mg	5.98	2.30	8.00	1.22	0.87	0.004	0.12	5.83	0.73	0.004	19.22	18.49	
		m(RM), mg	13.51	2.66	15.22	3.39	0.87	0.04	0.29	19.97	4.96	0.004	40.94	35.98	35 mg
		x(RM), %	38.59%	7.59%	43.48%	9.69%	2.50%	0.12%	0.84%	57.07%	14.17%	0.0114%	116.98%	102.81%	100%
E1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	6.34	2.60	8.25	1.13	0.80	-0.005	0.13	5.70	0.70	0.004	19.95	19.25		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.71	0.36	0.81	0.13	0.07	0.01	0.01	0.36	0.05	0.0004	1.95	1.92		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	14.34	3.00	15.70	3.15	0.80	-0.05	0.31	19.54	4.75	0.004	42.05	37.31	35 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.61	0.42	1.54	0.35	0.07	0.10	0.03	1.25	0.33	0.0004	3.94	3.73		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	40.97%	8.58%	44.86%	9.01%	2.27%	-0.15%	0.89%	55.83%	13.56%	0.01%	120.15%	106.59%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	4.59%	1.19%	4.40%	1.01%	0.20%	0.27%	0.09%	3.56%	0.94%	0.001 %	11.25%	10.65%		

Nalli I

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	0.0018-0.009	3-15	3-15	15	5			
Nallimassa		ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)				
35 mg		Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si/K)	Vertailuarvo
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	I1	m(ICP), mg	6.96	8.88	1.17	0.63	0.38	0.001	0.16	3.72	1.96	0.01	20.15	18.19	
		m(RM), mg	15.74	16.90	3.26	0.63	4.06	0.002	0.39	12.74	13.29	0.01	54.27	40.98	35 mg
		x(RM), %	44.96%	48.28%	9.31%	1.80%	11.61%	0.01%	1.10%	36.41%	37.96%	0.0170%	155.06%	117.09%	100%
	I2	m(ICP), mg	7.62	9.56	1.52	0.70	0.28	0.001	0.16	3.92	2.20	0.02	22.06	19.87	
		m(RM), mg	17.23	18.20	4.24	0.70	2.98	0.002	0.38	13.43	14.91	0.02	58.66	43.75	35 mg
		x(RM), %	49.23%	51.99%	12.11%	2.01%	8.52%	0.01%	1.08%	38.38%	42.59%	0.0518%	167.59%	125.00%	100%
	I3	m(ICP), mg	7.80	9.36	1.28	0.67	0.25	0.001	0.15	4.04	2.32	0.01	21.84	19.52	
		m(RM), mg	17.63	17.82	3.57	0.67	2.69	0.002	0.36	13.84	15.77	0.01	58.50	42.74	35 mg
		x(RM), %	50.36%	50.92%	10.20%	1.90%	7.67%	0.01%	1.03%	39.53%	45.04%	0.0171%	167.14%	122.10%	100%
I1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	7.46	9.27	1.32	0.67	0.31	0.001	0.16	3.89	2.16	0.01	21.35	19.19		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.44	0.35	0.18	0.04	0.07	0.0001	0.01	0.16	0.19	0.01	1.05	0.88		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	16.86	17.64	3.69	0.67	3.24	0.002	0.37	13.34	14.65	0.01	57.14	42.49	35 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.00	0.67	0.50	0.04	0.73	0.0003	0.01	0.55	1.26	0.01	2.49	1.40		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	48.18%	50.40%	10.54%	1.91%	9.27%	0.01%	1.07%	38.11%	41.87%	0.03%	163.26%	121.40%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	2.85%	1.91%	1.43%	0.11%	2.07%	0.001 %	0.04%	1.58%	3.59%	0.020 %	7.11%	4.00%		

Nalli F

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	15	5			
Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT (ei si)	TOT (ei si/K)	Vertailuarvo	
35 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei si)	TOT (ei si/K)	Vertailuarvo	
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi	F1	m(ICP), mg	0.18	8.06	0.85	1.07	-0.08	0.10	5.69	0.76	0.01	11.04	10.27	35 mg
		m(RM), mg	0.41	15.34	2.38	1.07	-0.84	0.24	19.51	5.16	0.01	24.61	19.45	
		x(RM), %	1.16%	43.84%	6.79%	3.07%	-2.39%	0.68%	55.73%	14.75%	0.0155%	70.31%	55.56%	
HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	F2	m(ICP), mg	0.16	8.58	1.07	1.17	-0.07	0.10	6.28	0.76	0.003	11.84	11.09	35 mg
		m(RM), mg	0.37	16.32	2.99	1.17	-0.70	0.24	21.52	5.14	0.003	26.24	21.10	
		x(RM), %	1.06%	46.63%	8.55%	3.34%	-2.00%	0.70%	61.47%	14.68%	0.0093%	74.97%	60.29%	
F3	m(ICP), mg	0.17	8.97	0.89	1.20	0.002	0.12	6.61	0.82	0.004	12.18	11.36	35 mg	
	m(RM), mg	0.39	17.07	2.49	1.20	0.02	0.28	22.65	5.57	0.004	27.01	21.45		
	x(RM), %	1.11%	48.77%	7.10%	3.44%	0.05%	0.81%	64.72%	15.92%	0.0117%	77.17%	61.24%		100%
F1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.17	8.54	0.94	1.15	-0.05	0.11	6.19	0.78	0.004	11.69	10.91	35 mg	
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.01	0.46	0.12	0.07	0.04	0.01	0.46	0.04	0.001	0.59	0.56		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.39	16.25	2.62	1.15	-0.51	0.26	21.22	5.29	0.004	25.95	20.66		
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.02	0.87	0.33	0.07	0.46	0.02	1.59	0.24	0.001	1.23	1.07		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	1.11%	46.41%	7.48%	3.28%	-1.45%	0.73%	60.64%	15.12%	0.01%	74.15%	59.03%		100%
x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.05%	2.47%	0.94%	0.19%	1.31%	0.07%	4.55%	0.70%	0.003%	3.50%	3.04%			

Nalli H

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5			
Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT (ei si)	TOT (ei si/K)	Vertailuarvo	
35 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei si)	TOT (ei si/K)	Vertailuarvo	
Sarja 4P: Putkeen liuotus, lyhyempi	H1	m(ICP), mg	0.10	7.00	1.17	0.24	0.17	0.07	3.32	1.02	1.41	0.01	11.19	9.78	35 mg
		m(RM), mg	0.24	13.31	3.25	0.24	1.82	0.16	11.38	1.02	9.59	0.01	29.64	20.05	
		x(RM), %	0.68%	38.04%	9.30%	0.69%	5.20%	0.45%	32.51%	2.92%	27.39%	0.03%	84.69%	57.30%	
HL+UÄ NaOH 10 m%, UÄ HNO3 5M, UÄ DI-H2O	H2	m(ICP), mg	0.11	7.55	0.86	0.28	0.12	0.08	3.79	0.50	1.79	0.01	11.28	9.49	35 mg
		m(RM), mg	0.24	14.37	2.39	0.28	1.27	0.19	13.00	0.50	12.15	0.01	31.39	19.24	
		x(RM), %	0.69%	41.05%	6.83%	0.80%	3.63%	0.53%	37.15%	1.41%	34.72%	0.02%	89.69%	54.97%	
H3	m(ICP), mg	0.11	7.03	0.98	0.25	0.16	0.07	3.31	0.40	1.59	0.01	10.59	8.99	35 mg	
	m(RM), mg	0.25	13.37	2.73	0.25	1.71	0.16	11.35	0.40	10.80	0.01	29.67	18.87		
	x(RM), %	0.72%	38.20%	7.81%	0.70%	4.88%	0.46%	32.42%	1.14%	30.86%	0.02%	84.78%	53.92%		100%
H1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.11	7.19	1.00	0.26	0.15	0.07	3.48	0.64	1.60	0.01	11.02	9.42	35 mg	
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.003	0.31	0.16	0.02	0.03	0.01	0.28	0.33	0.19	0.002	0.38	0.40		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.24	13.68	2.79	0.26	1.60	0.17	11.91	0.64	10.85	0.01	30.23	19.39		
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.01	0.59	0.43	0.02	0.29	0.02	0.95	0.33	1.28	0.002	1.00	0.61		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	0.70%	39.10%	7.98%	0.73%	4.57%	0.48%	34.03%	1.82%	30.99%	0.02%	86.39%	55.40%		100%
x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.02%	1.69%	1.24%	0.06%	0.83%	0.05%	2.71%	0.96%	3.67%	0.007%	2.86%	1.73%			

5M HNO₃

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	15	5		
HNO ₃	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo	
5M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO ₂	Ba(NO ₃) ₂	Sb ₂ S ₃	Al	Sb ₂ S ₃	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
HL-UÄ	C55	m(ICP), mg	3.32	0.90	4.83	0.28	0.12	-0.01	0.05	0.20	0.03	0.001	9.73	
		m(RM), mg	7.50	1.04	9.19	0.79	0.12	-0.14	0.12	0.67	0.20	0.001	19.64	25 mg
		x(RM), %	30.01%	4.16%	36.75%	3.18%	0.47%	-0.57%	0.50%	2.69%	0.81%	0.0051%	78.56%	100%
	C56	m(ICP), mg	3.38	1.65	4.75	0.39	0.10	0.0001	0.05	0.17	-0.02	0.001	10.49	
		m(RM), mg	7.64	1.90	9.03	1.09	0.10	0.0012	0.13	0.57	-0.14	0.001	20.47	25 mg
		x(RM), %	30.58%	7.62%	36.12%	4.36%	0.41%	0.005%	0.51%	2.28%	-0.54%	0.0048%	81.89%	100%
	C57	m(ICP), mg	3.37	1.30	4.55	0.38	0.09	0.02	0.06	0.19	0.004	0.001	9.97	
		m(RM), mg	7.62	1.50	8.66	1.06	0.09	0.20	0.13	0.66	0.03	0.001	19.97	25 mg
		x(RM), %	30.50%	6.00%	34.66%	4.25%	0.37%	0.80%	0.54%	2.65%	0.11%	0.0058%	79.87%	100%
UÄ	C58	m(ICP), mg	1.52	-	1.82	0.11	0.10	-	0.05	0.10	-0.01	0.0003	3.70	
		m(RM), mg	3.44	-	3.46	0.32	0.10	-	0.11	0.33	-0.09	0.0003	7.76	25 mg
		x(RM), %	13.77%	-	13.83%	1.28%	0.41%	-	0.45%	1.31%	-0.35%	0.0010%	31.06%	100%
	C59	m(ICP), mg	1.84	-	2.40	0.14	0.11	0.01	0.03	0.07	-0.01	0.0003	4.61	
		m(RM), mg	4.17	-	4.57	0.39	0.11	0.06	0.08	0.25	-0.09	0.0003	9.63	25 mg
		x(RM), %	16.67%	-	18.29%	1.56%	0.43%	0.24%	0.32%	1.02%	-0.37%	0.0012%	38.52%	100%
	C60	m(ICP), mg	1.53	-	2.72	0.12	0.09	-	0.05	0.10	-0.01	0.001	4.60	
		m(RM), mg	3.45	-	5.17	0.33	0.09	-	0.12	0.35	-0.06	0.001	9.51	25 mg
		x(RM), %	13.80%	-	20.68%	1.33%	0.34%	-	0.46%	1.42%	-0.26%	0.0022%	38.03%	100%
C55-57	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.36	1.28	4.71	0.35	0.10	0.009	0.05	0.19	0.005	0.0013	10.06		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.03	0.38	0.14	0.06	0.01	0.01	0.002	0.02	0.02	0.0001	0.39		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.59	1.48	8.96	0.98	0.10	0.10	0.13	0.63	0.03	0.0013	20.01	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.08	0.43	0.27	0.16	0.01	0.14	0.005	0.06	0.17	0.0001	0.42		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	30.36%	5.93%	35.84%	3.93%	0.42%	0.40%	0.51%	2.54%	0.13%	0.01%	80.06%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.31%	1.73%	1.07%	0.65%	0.05%	0.56%	0.02%	0.23%	0.68%	0.00048 %	1.68%		
C58-60	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.63	-	2.31	0.12	0.10	0.002	0.04	0.09	-0.01	0.0004	4.30		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.18	-	0.46	0.01	0.01	-	0.01	0.02	0.002	0.0002	0.52		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	3.69	-	4.40	0.35	0.10	0.02	0.10	0.31	-0.08	0.0004	8.95	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.42	-	0.87	0.04	0.01	-	0.02	0.05	0.02	0.0002	1.04		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	14.75%	-	17.60%	1.39%	0.39%	0.08%	0.41%	1.25%	-0.33%	0.0014 %	35.87%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	1.66%	-	3.48%	0.15%	0.05%	-	0.08%	0.21%	0.06%	0.00063 %	4.17%		

5M HCl

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	5		
HCl	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Calcium (Ca)	Pii (Si)	Titaani (Ti)		
5M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
HL-UÄ	RWS49	m(ICP), mg	0.39	1.00	0.01	0.16	0.28	0.15	0.19	-0.0001	2.17	
		m(RM), mg	0.87	1.90	0.04	0.16	2.93	0.36	0.65	-0.0001	6.91	25 mg
		x(RM), %	3.48%	7.61%	0.15%	0.64%	11.71%	1.43%	2.60%	-0.0002%	27.63%	100%
	RWS50	m(ICP), mg	0.83	1.53	0.03	0.16	0.17	0.14	0.21	-0.00005	3.06	
		m(RM), mg	1.87	2.91	0.07	0.16	1.82	0.34	0.70	-0.00005	7.87	25 mg
		x(RM), %	7.46%	11.62%	0.29%	0.66%	7.30%	1.36%	2.81%	-0.0002%	31.50%	100%
	RWS51	m(ICP), mg	1.26	1.53	0.09	0.17	0.24	0.17	0.19	0.0004	3.65	
		m(RM), mg	2.84	2.91	0.26	0.17	2.49	0.41	0.63	0.0004	9.73	25 mg
		x(RM), %	11.37%	11.65%	1.06%	0.69%	9.98%	1.65%	2.54%	0.0016%	38.94%	100%
UÄ	RWS52	m(ICP), mg	1.17	1.48	0.06	0.10	0.13	0.12	0.13	-0.0001	3.18	
		m(RM), mg	2.65	2.81	0.16	0.10	1.33	0.30	0.44	-0.0001	7.79	25 mg
		x(RM), %	10.58%	11.25%	0.63%	0.40%	5.32%	1.19%	1.78%	-0.0003%	31.15%	100%
	RWS53	m(ICP), mg	2.25	2.99	0.08	0.11	0.11	0.17	0.13	-0.0001	5.82	
		m(RM), mg	5.08	5.68	0.22	0.11	1.13	0.40	0.43	-0.0001	13.06	25 mg
		x(RM), %	20.31%	22.73%	0.88%	0.43%	4.52%	1.62%	1.73%	-0.0003%	52.23%	100%
	RWS54	m(ICP), mg	1.47	2.22	0.03	0.09	0.09	0.13	0.12	0.0003	4.16	
		m(RM), mg	3.33	4.23	0.08	0.09	1.00	0.31	0.42	0.0003	9.45	25 mg
		x(RM), %	13.31%	16.91%	0.30%	0.38%	3.98%	1.24%	1.68%	0.0014%	37.81%	100%
RWS49-51	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.82	1.35	0.04	0.17	0.23	0.15	0.19	0.0001	2.96		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.44	0.31	0.04	0.01	0.05	0.02	0.01	0.0003	0.74		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	1.86	2.57	0.12	0.17	2.42	0.37	0.66	0.0001	8.17	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.99	0.58	0.12	0.01	0.56	0.04	0.04	0.0003	1.44		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	7.44%	10.29%	0.50%	0.66%	9.66%	1.48%	2.65%	0.0004 %	32.69%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	3.95%	2.32%	0.49%	0.02%	2.22%	0.15%	0.14%	0.00106 %	5.75%		
RWS52-54	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.63	2.23	0.05	0.10	0.11	0.14	0.13	0.0001	4.39		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.56	0.75	0.03	0.01	0.02	0.02	0.004	0.0002	1.33		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	3.68	4.24	0.15	0.10	1.15	0.34	0.43	0.0001	10.10	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.25	1.43	0.07	0.01	0.17	0.06	0.01	0.0002	2.69		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	14.73%	16.97%	0.61%	0.40%	4.61%	1.35%	1.73%	0.0003 %	40.40%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	5.02%	5.74%	0.29%	0.02%	0.67%	0.23%	0.05%	0.00098 %	10.77%		

5M H₂SO₄

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	3-15	3-15	15	5		
H ₂ SO ₄	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
5M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO ₃) ₂	Sb ₂ S ₃	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	RWS37	m(ICP), mg	0.18	0.02	0.04	0.01	0.03	0.21	0.16	0.0002	0.64	
		m(RM), mg	0.40	0.03	0.11	0.01	0.07	0.71	1.10	0.0002	2.43	25 mg
		x(RM), %	1.59%	0.12%	0.45%	0.04%	0.28%	2.82%	4.42%	0.0008%	9.72%	100%
	RWS38	m(ICP), mg	0.14	0.03	0.04	0.02	0.03	0.17	0.00	-0.0001	0.43	
		m(RM), mg	0.33	0.06	0.10	0.02	0.07	0.57	-0.01	-0.0001	1.15	25 mg
		x(RM), %	1.31%	0.24%	0.40%	0.09%	0.30%	2.29%	-0.03%	-0.0004%	4.62%	100%
	RWS39	m(ICP), mg	0.20	0.02	0.04	0.02	0.03	0.19	0.00	-0.0001	0.50	
		m(RM), mg	0.44	0.04	0.11	0.02	0.07	0.64	0.03	-0.0001	1.35	25 mg
		x(RM), %	1.77%	0.17%	0.44%	0.10%	0.27%	2.55%	0.11%	-0.0004%	5.40%	100%
UÄ	RWS40	m(ICP), mg	0.30	0.02	0.06	0.02	0.02	0.11	0.005	0.00001	0.55	
		m(RM), mg	0.68	0.05	0.18	0.02	0.06	0.37	0.03	0.00001	1.39	25 mg
		x(RM), %	2.71%	0.18%	0.71%	0.08%	0.24%	1.49%	0.13%	0.00004%	5.55%	100%
	RWS41	m(ICP), mg	0.46	0.04	0.09	0.03	0.03	0.12	0.12	-0.0001	0.90	
		m(RM), mg	1.04	0.07	0.26	0.03	0.08	0.40	0.84	-0.0001	2.73	25 mg
		x(RM), %	4.17%	0.28%	1.03%	0.12%	0.33%	1.62%	3.36%	-0.0003%	10.91%	100%
	RWS42	m(ICP), mg	0.27	0.02	0.06	0.02	0.02	0.14	-0.00003	-0.00004	0.54	
		m(RM), mg	0.61	0.05	0.18	0.02	0.06	0.46	-0.00019	-0.00004	1.38	25 mg
		x(RM), %	2.45%	0.18%	0.70%	0.09%	0.22%	1.86%	-0.001%	-0.0001%	5.50%	100%
RWS37-39	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.17	0.02	0.04	0.02	0.03	0.19	0.06	0.00001	0.52		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.03	0.01	0.003	0.01	0.002	0.02	0.09	0.00017	0.11		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.39	0.04	0.11	0.02	0.07	0.64	0.38	0.00001	1.64	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.06	0.01	0.01	0.01	0.004	0.07	0.63	0.00017	0.69		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	1.55%	0.17%	0.43%	0.08%	0.28%	2.55%	1.50%	0.00004 %	6.57%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.23%	0.06%	0.03%	0.03%	0.01%	0.27%	2.53%	0.00070 %	2.75%		
RWS40-42	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.34	0.03	0.07	0.02	0.03	0.12	0.04	-0.00003	0.66		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.10	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.07	0.00004	0.20		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.78	0.05	0.20	0.02	0.07	0.41	0.29	-0.00003	1.83	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.23	0.01	0.05	0.005	0.01	0.05	0.48	0.00004	0.78		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	3.11%	0.22%	0.82%	0.10%	0.26%	1.65%	1.16%	-0.0001 %	7.32%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.93%	0.06%	0.19%	0.02%	0.06%	0.19%	1.90%	0.00016 %	3.11%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5			
NaOH	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	TOT (Ei Si)	Vertailuarvo
10 m%	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani			
HL-UÄ	A8	m(ICP), mg	1.73	4.15	0.72	0.13	0.02	3.48	0.00089	0.49	0.01	10.76	7.27	
		m(RM), mg	3.92	7.90	0.72	1.42	0.06	11.94	0.00089	3.34	0.01	29.32	14.04	25 mg
		x(RM), %	15.66%	31.62%	2.89%	5.70%	0.24%	47.77%	0.0036%	13.36%	0.05%	117.29%	56.16%	100%
	A9	m(ICP), mg	1.00	3.41	0.48	0.08	0.02	3.20	-0.0034	0.47	0.01	8.65	5.45	
		m(RM), mg	2.26	6.48	0.48	0.81	0.04	10.97	-0.0034	3.19	0.01	24.24	10.08	25 mg
		x(RM), %	9.05%	25.92%	1.91%	3.25%	0.15%	43.88%	-0.01%	12.76%	0.04%	96.95%	40.33%	100%
	A10	m(ICP), mg	1.17	3.04	0.60	0.10	0.02	4.04	0.03	0.78	0.01	9.79	5.75	
		m(RM), mg	2.65	5.79	0.60	1.07	0.05	13.85	0.03	5.26	0.01	29.30	10.19	25 mg
		x(RM), %	10.59%	23.17%	2.39%	4.26%	0.19%	55.41%	0.10%	21.03%	0.05%	117.20%	40.75%	100%
UÄ	A11	m(ICP), mg	2.31	5.14	0.61	0.15	0.01	1.29	0.0033	0.31	0.006	9.83	8.54	
		m(RM), mg	5.23	9.77	0.61	1.61	0.03	4.41	0.0033	2.12	0.001	23.78	17.25	25 mg
		x(RM), %	20.91%	39.09%	2.43%	6.45%	0.11%	17.63%	0.01%	8.49%	0.0024%	95.12%	69.01%	100%
	A12	m(ICP), mg	1.73	5.12	0.49	0.13	0.02	1.38	0.01	0.31	0.006	9.18	7.80	
		m(RM), mg	3.90	9.73	0.49	1.40	0.04	4.73	0.01	2.09	0.001	22.39	15.58	25 mg
		x(RM), %	15.61%	38.94%	1.95%	5.60%	0.17%	18.91%	0.03%	8.37%	0.0024%	89.58%	62.30%	100%
	A13	m(ICP), mg	1.76	4.24	0.51	0.14	0.01	1.66	-0.01	0.26	0.006	8.58	6.92	
		m(RM), mg	3.97	8.07	0.51	1.52	0.03	5.70	-0.01	1.74	0.001	21.54	14.11	25 mg
		x(RM), %	15.90%	32.28%	2.02%	6.10%	0.13%	22.82%	-0.02%	6.96%	0.0025%	86.18%	56.42%	100%
A8-10	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.302	3.534	0.599	0.104	0.020	3.58	0.008	0.579	0.012	9.73	6.16		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.383	0.566	0.123	0.029	0.004	0.428	0.016	0.170	0.001	1.05	0.98		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	2.94	6.73	0.60	1.10	0.048	12.26	0.008	3.93	0.012	27.62	11.44	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.87	1.08	0.12	0.31	0.011	1.47	0.016	1.15	0.001	2.93	2.25		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	11.77%	26.90%	2.40%	4.40%	0.19%	49.02%	0.03%	15.72%	0.05%	110.48%	45.74%	100%	
x(RM) Keskihajonta, s (%)	3.46%	4.31%	0.49%	1.23%	0.04%	5.87%	0.06%	4.61%	0.005 %	11.72%	9.02%			
A11-13	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.93	4.83	0.53	0.14	0.014	1.44	0.002	0.29	0.006	9.20	7.75		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.33	0.51	0.07	0.01	0.003	0.20	0.006	0.03	0.00003	0.62	0.81		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	4.37	9.19	0.53	1.51	0.034	4.95	0.002	1.98	0.001	22.57	15.64	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.75	0.97	0.07	0.11	0.008	0.68	0.006	0.21	0.00002	1.13	1.57		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	17.48%	36.77%	2.14%	6.05%	0.13%	19.78%	0.01%	7.94%	0.0185 %	90.31%	62.59%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	2.98%	3.89%	0.26%	0.43%	0.03%	2.70%	0.02%	0.85%	0.0001 %	4.52%	6.30%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HNO3	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	A26	m(ICP), mg	4.46	5.24	0.28	0.01	0.005	0.01	0.11	0.17	0.00015	10.29	
		m(RM), mg	10.07	9.98	0.28	0.16	0.01	0.03	0.11	1.15	0.00015	21.80	25 mg
		x(RM), %	40.28%	39.92%	1.14%	0.62%	0.05%	0.13%	0.44%	4.61%	0.0006%	87.19%	100%
	A27	m(ICP), mg	4.50	4.09	0.24	0.03	0.002	0.01	0.08	0.01	0.00012	8.97	
		m(RM), mg	10.17	7.78	0.24	0.31	0.01	0.03	0.08	0.06	0.00012	18.69	25 mg
		x(RM), %	40.69%	31.13%	0.97%	1.23%	0.02%	0.13%	0.33%	0.24%	0.0005%	74.74%	100%
	A28	m(ICP), mg	3.83	4.48	0.19	0.01	0.003	0.01	0.08	0.01	0.00010	8.61	
		m(RM), mg	8.66	8.53	0.19	0.07	0.01	0.03	0.08	0.09	0.00010	17.66	25 mg
		x(RM), %	34.64%	34.11%	0.76%	0.29%	0.03%	0.12%	0.32%	0.35%	0.0004%	70.62%	100%
UÄ	A29	m(ICP), mg	4.47	4.27	0.20	0.01	0.003	0.01	0.02	0.004	0.00007	8.97	
		m(RM), mg	10.10	8.12	0.20	0.08	0.01	0.02	0.02	0.03	0.00007	18.57	25 mg
		x(RM), %	40.41%	32.49%	0.78%	0.30%	0.03%	0.09%	0.08%	0.10%	0.0003%	74.28%	100%
	A30	m(ICP), mg	6.15	4.57	0.41	0.01	0.004	0.01	0.02	0.04	0.00016	11.21	
		m(RM), mg	13.89	8.70	0.41	0.11	0.01	0.02	0.02	0.26	0.00016	23.42	25 mg
		x(RM), %	55.56%	34.79%	1.65%	0.46%	0.04%	0.08%	0.09%	1.02%	0.0007%	93.69%	100%
	A31	m(ICP), mg	4.59	4.93	0.18	0.01	0.003	0.005	0.02	0.01	0.00009	9.75	
		m(RM), mg	10.36	9.37	0.18	0.07	0.01	0.02	0.02	0.10	0.00009	20.13	25 mg
		x(RM), %	41.45%	37.50%	0.73%	0.27%	0.03%	0.07%	0.09%	0.39%	0.0004%	80.53%	100%
A26-28	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	4.26	4.60	0.24	0.02	0.003	0.01	0.09	0.06	0.00012	9.29		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.37	0.59	0.05	0.01	0.001	0.0003	0.02	0.09	0.00003	0.89		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	9.63	8.76	0.24	0.18	0.01	0.03	0.09	0.43	0.00012	19.38	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.85	1.12	0.05	0.12	0.003	0.001	0.02	0.62	0.00003	2.16		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	38.54%	35.05%	0.96%	0.72%	0.03%	0.13%	0.36%	1.73%	0.0005 %	77.52%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	3.38%	4.47%	0.19%	0.48%	0.01%	0.004 %	0.07%	2.49%	0.0095 %	8.63%		
A29-31	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	5.07	4.59	0.26	0.01	0.003	0.01	0.02	0.02	0.00011	9.98		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.94	0.33	0.13	0.00	0.001	0.001	0.002	0.02	0.00005	1.14		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	11.45	8.73	0.26	0.09	0.01	0.02	0.02	0.13	0.00011	20.71	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	2.12	0.63	0.13	0.02	0.002	0.003	0.002	0.12	0.00005	2.48		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	45.81%	34.93%	1.05%	0.35%	0.03%	0.08%	0.09%	0.51%	0.0004 %	82.84%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	8.46%	2.51%	0.52%	0.09%	0.01%	0.01%	0.01%	0.47%	0.0002 %	9.91%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HCI	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	A32	m(ICP), mg	1.95	3.46	0.22	0.15	0.002	0.01	0.09	0.01	0.0001	5.88	
		m(RM), mg	4.40	6.58	0.22	1.57	0.01	0.02	0.09	0.09	0.0001	12.97	25 mg
		x(RM), %	17.59%	26.30%	0.88%	6.30%	0.02%	0.08%	0.36%	0.35%	0.0006%	51.88%	100%
	A33	m(ICP), mg	1.88	2.67	0.22	0.02	0.01	0.01	0.08	0.01	0.0004	4.89	
		m(RM), mg	4.24	5.09	0.22	0.17	0.02	0.02	0.08	0.10	0.0004	9.94	25 mg
		x(RM), %	16.96%	20.35%	0.89%	0.70%	0.07%	0.08%	0.31%	0.40%	0.0018%	39.76%	100%
	A34	m(ICP), mg	2.36	3.25	0.28	0.01	0.003	0.004	0.12	0.01	0.0002	6.04	
		m(RM), mg	5.34	6.19	0.28	0.10	0.01	0.02	0.12	0.06	0.0002	12.12	25 mg
		x(RM), %	21.37%	24.77%	1.11%	0.39%	0.03%	0.06%	0.47%	0.25%	0.0007%	48.46%	100%
UÄ	A35	m(ICP), mg	2.35	2.79	0.26	0.01	0.004	0.003	0.07	0.01	0.0001	5.49	
		m(RM), mg	5.30	5.31	0.26	0.16	0.01	0.01	0.07	0.04	0.0001	11.15	25 mg
		x(RM), %	21.21%	21.23%	1.04%	0.62%	0.04%	0.04%	0.27%	0.17%	0.0006%	44.62%	100%
	A36	m(ICP), mg	1.99	2.94	0.21	0.02	0.003	0.003	0.07	0.02	0.0001	5.26	
		m(RM), mg	4.51	5.60	0.21	0.20	0.01	0.01	0.07	0.14	0.0001	10.74	25 mg
		x(RM), %	18.02%	22.38%	0.83%	0.80%	0.03%	0.05%	0.28%	0.56%	0.0006%	42.95%	100%
	A37	m(ICP), mg	2.42	3.79	0.28	0.02	0.01	0.003	0.07	0.01	0.0002	6.60	
		m(RM), mg	5.47	7.22	0.28	0.17	0.02	0.01	0.07	0.09	0.0002	13.32	25 mg
		x(RM), %	21.90%	28.86%	1.12%	0.67%	0.06%	0.04%	0.29%	0.34%	0.0006%	53.28%	100%
A32-34	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.06	3.13	0.24	0.06	0.004	0.01	0.10	0.01	0.00025	5.61		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.26	0.41	0.03	0.08	0.003	0.001	0.02	0.003	0.00017	0.62		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	4.66	5.95	0.24	0.62	0.01	0.02	0.10	0.08	0.00025	11.68	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.60	0.77	0.03	0.83	0.01	0.003	0.02	0.02	0.00017	1.56		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	18.64%	23.81%	0.96%	2.46%	0.04%	0.07%	0.38%	0.33%	0.0010 %	46.70%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	2.38%	3.09%	0.13%	3.33%	0.03%	0.01%	0.09%	0.07%	0.001 %	6.25%		
A35-37	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.25	3.17	0.25	0.01	0.005	0.003	0.07	0.01	0.00015	5.78		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.23	0.54	0.04	0.005	0.002	0.0004	0.003	0.01	0.00001	0.72		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	5.09	6.04	0.25	0.15	0.01	0.01	0.07	0.09	0.00015	11.71	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.52	1.03	0.04	0.05	0.005	0.001	0.003	0.05	0.00001	1.39		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	20.38%	24.16%	1.00%	0.60%	0.04%	0.04%	0.28%	0.36%	0.0006 %	46.85%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	2.07%	4.11%	0.15%	0.21%	0.02%	0.01%	0.01%	0.20%	0.00004 %	5.55%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	6-7	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5			
H2SO4	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo	
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani			
HL-UÄ	A20	m(ICP), mg	0.77	1.57	0.06	0.004	0.02	0.02	0.04	0.001	2.48		
		m(RM), mg	1.74	2.99	0.06	0.01	0.06	0.02	0.25	0.001	5.13	25 mg	
		x(RM), %	6.96%	11.96%	0.25%	0.04%	0.23%	0.07%	1.00%	0.0028%	20.52%	100%	
	A21	m(ICP), mg	0.82	2.05	0.04	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0003	2.95	
		m(RM), mg	1.85	3.90	0.04	0.01	0.03	0.01	0.10	0.0003	5.94	25 mg	
		x(RM), %	7.42%	15.59%	0.18%	0.02%	0.11%	0.04%	0.40%	0.0013%	23.76%	100%	
	A22	m(ICP), mg	1.06	3.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.03	0.21	0.001	4.40	
		m(RM), mg	2.39	5.78	0.05	0.01	0.03	0.03	1.40	0.001	9.70	25 mg	
		x(RM), %	9.58%	23.14%	0.19%	0.05%	0.12%	0.14%	5.60%	0.0023%	38.81%	100%	
UÄ	A23	m(ICP), mg	0.84	1.19	0.10	0.003	0.004	0.01	0.01	0.001	2.15		
		m(RM), mg	1.89	2.26	0.10	0.01	0.01	0.01	0.10	0.001	4.38	25 mg	
		x(RM), %	7.56%	9.02%	0.41%	0.03%	0.06%	0.02%	0.40%	0.0032%	17.50%	100%	
	A24	m(ICP), mg	1.02	2.22	0.10	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.001	3.40	
		m(RM), mg	2.30	4.22	0.10	0.05	0.02	0.01	0.21	0.001	6.90	25 mg	
		x(RM), %	9.18%	16.88%	0.39%	0.19%	0.09%	0.04%	0.83%	0.0021%	27.60%	100%	
	A25	m(ICP), mg	0.86	1.33	0.06	0.002	0.004	0.01	0.01	0.0003	2.27		
		m(RM), mg	1.94	2.53	0.06	0.01	0.01	0.01	0.06	0.0003	4.61	25 mg	
		x(RM), %	7.75%	10.12%	0.23%	0.02%	0.05%	0.02%	0.26%	0.0012%	18.46%	100%	
A20-22	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.88	2.22	0.05	0.004	0.01	0.01	0.02	0.09	0.0005	3.28		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.15	0.75	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.10	0.0002	1.00		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	2.00	4.22	0.05	0.01	0.04	0.02	0.58	0.0005	6.92	25 mg		
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.35	1.43	0.01	0.003	0.02	0.01	0.71	0.0002	2.44			
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	7.99%	16.89%	0.21%	0.04%	0.15%	0.08%	2.33%	0.0021 %	27.70%	100%		
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	1.40%	5.70%	0.04%	0.01%	0.07%	0.05%	2.84%	0.001 %	9.76%			
A23-25	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.90	1.58	0.09	0.01	0.005	0.01	0.02	0.0005	2.61			
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.10	0.56	0.02	0.01	0.001	0.002	0.01	0.0002	0.69			
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	2.04	3.00	0.09	0.02	0.02	0.01	0.12	0.0005	5.30	25 mg		
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.22	1.06	0.02	0.02	0.005	0.002	0.07	0.0002	1.39			
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	8.16%	12.00%	0.35%	0.08%	0.07%	0.03%	0.50%	0.0025 %	21.19%	100%		
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.89%	4.25%	0.10%	0.10%	0.02%	0.01%	0.30%	0.0010 %	5.57%			

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5			
NaOH	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	TOT (ei Si, K)	Vertailuarvo
10 m%	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani			
HL-UÄ	B1	m(ICP), mg	0.09	0.41	0.09	0.57	0.10	0.02	7.61	0.05	1.17	0.0013	10.11	1.32	
		m(RM), mg	0.19	0.78	0.26	0.57	1.02	0.05	26.09	0.05	7.96	0.0013	36.97	2.92	25 mg
		x(RM), %	0.77%	3.11%	1.05%	2.29%	4.06%	0.19%	104.35%	0.18%	31.86%	0.0050%	147.87%	11.66%	100%
	B2	m(ICP), mg	0.07	0.29	0.09	0.65	0.09	0.02	9.66	0.03	1.46	0.0016	12.35	1.24	
		m(RM), mg	0.17	0.55	0.24	0.65	0.95	0.05	33.09	0.03	9.91	0.0016	45.64	2.64	25 mg
		x(RM), %	0.67%	2.19%	0.97%	2.59%	3.80%	0.21%	132.37%	0.11%	39.63%	0.0063%	182.55%	10.55%	100%
	B3	m(ICP), mg	0.04	0.29	0.09	0.62	0.09	0.03	9.08	0.09	3.16	0.0018	13.49	1.25	
		m(RM), mg	0.10	0.54	0.26	0.62	0.92	0.07	31.13	0.09	21.43	0.0018	55.16	2.60	25 mg
		x(RM), %	0.39%	2.18%	1.05%	2.47%	3.66%	0.28%	124.52%	0.36%	85.72%	0.0072%	220.64%	10.40%	100%
UÄ	B4	m(ICP), mg	0.05	0.62	0.05	0.33	0.09	0.02	4.35	0.03	0.93	0.0005	6.48	1.20	
		m(RM), mg	0.12	1.19	0.15	0.33	0.93	0.05	14.90	0.03	6.31	0.0005	24.01	2.80	25 mg
		x(RM), %	0.47%	4.74%	0.60%	1.34%	3.73%	0.19%	59.59%	0.13%	25.25%	0.0022%	96.04%	11.20%	100%
	B5	m(ICP), mg	0.24	0.72	0.15	0.52	0.10	0.02	5.73	0.02	1.09	0.0005	8.60	1.78	
		m(RM), mg	0.55	1.38	0.43	0.52	1.07	0.04	19.65	0.02	7.38	0.0005	31.04	4.00	25 mg
		x(RM), %	2.19%	5.51%	1.71%	2.07%	4.29%	0.14%	78.61%	0.09%	29.53%	0.0019%	124.14%	16.01%	100%
	B6	m(ICP), mg	0.36	1.48	0.18	0.50	0.11	0.03	4.42	0.01	0.88	0.0005	7.97	2.67	
		m(RM), mg	0.81	2.82	0.51	0.50	1.16	0.07	15.15	0.01	5.97	0.0005	27.01	5.88	25 mg
		x(RM), %	3.25%	11.30%	2.03%	2.01%	4.64%	0.27%	60.61%	0.02%	23.88%	0.0019%	108.02%	23.53%	100%
B1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.07	0.33	0.09	0.61	0.09	0.02	8.78	0.05	1.93	0.00154	11.99	1.27		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.02	0.07	0.004	0.04	0.005	0.005	1.05	0.03	1.07	0.00027	1.72	0.05		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.15	0.62	0.26	0.61	0.96	0.06	30.10	0.05	13.10	0.00154	45.92	2.72	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.05	0.13	0.01	0.04	0.05	0.01	3.61	0.03	7.28	0.00027	9.10	0.17		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	0.61%	2.49%	1.02%	2.45%	3.84%	0.23%	120.41%	0.22%	52.40%	0.01%	183.69%	10.87%	100%	
x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.20%	0.53%	0.05%	0.15%	0.20%	0.05%	14.46%	0.13%	29.11%	0.001 %	36.40%	0.69%			
B4-6	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.22	0.94	0.13	0.45	0.09	0.02	4.83	0.02	0.97	0.00049	7.68	1.88		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.16	0.47	0.07	0.10	0.01	0.01	0.78	0.01	0.11	0.00004	1.09	0.74		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	0.49	1.80	0.36	0.45	0.97	0.05	16.57	0.02	6.55	0.00049	27.27	4.15	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.35	0.90	0.19	0.10	0.09	0.02	2.67	0.01	0.74	0.00004	3.53	1.55		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	1.97%	7.19%	1.45%	1.81%	3.89%	0.20%	66.27%	0.08%	26.22%	0.0037 %	109.08%	16.59%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	1.40%	3.58%	0.75%	0.41%	0.34%	0.06%	10.70%	0.05%	2.95%	0.0002 %	14.10%	6.21%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HNO3	Nällimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)		Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
HL-UÄ	B19	m(ICP), mg	3.36	0.70	4.22	0.23	0.63	0.09	0.14	0.11	0.01	0.01	0.0001	9.50	
		m(RM), mg	7.60	0.81	8.04	0.64	0.63	0.97	0.33	0.38	0.01	0.05	0.0001	19.45	25 mg
		x(RM), %	30.42%	3.23%	32.14%	2.55%	2.52%	3.87%	1.30%	1.51%	0.02%	0.21%	0.0006%	77.78%	100%
	B20	m(ICP), mg	3.35	0.60	4.35	0.11	0.41	0.09	0.13	0.10	-0.01	0.00	0.0001	9.13	
		m(RM), mg	7.58	0.69	8.27	0.30	0.41	0.98	0.31	0.35	-0.01	-0.01	0.0001	18.87	25 mg
		x(RM), %	30.32%	2.77%	33.08%	1.19%	1.63%	3.90%	1.26%	1.40%	-0.04%	-0.04%	0.0004%	75.47%	100%
	B21	m(ICP), mg	3.37	0.50	3.98	0.21	0.79	0.13	0.13	0.10	-0.02	0.01	0.0001	9.20	
		m(RM), mg	7.62	0.58	7.57	0.58	0.79	1.42	0.31	0.36	-0.02	0.04	0.0001	19.25	25 mg
		x(RM), %	30.50%	2.31%	30.29%	2.30%	3.15%	5.70%	1.26%	1.43%	-0.07%	0.16%	0.0004%	77.02%	100%
UÄ	B22	m(ICP), mg	3.33	0.70	4.16	0.19	0.94	0.06	0.13	0.08	0.00	0.01	0.0001	9.59	
		m(RM), mg	7.53	0.81	7.91	0.52	0.94	0.62	0.31	0.27	0.00	0.07	0.0001	18.98	25 mg
		x(RM), %	30.11%	3.23%	31.64%	2.07%	3.76%	2.50%	1.25%	1.10%	-0.01%	0.29%	0.0003%	75.93%	100%
	B23	m(ICP), mg	3.36	0.40	4.17	0.10	0.49	0.05	0.12	0.06	0.01	0.001	0.0001	8.76	
		m(RM), mg	7.60	0.46	7.94	0.29	0.49	0.51	0.28	0.21	0.01	0.01	0.0001	17.79	25 mg
		x(RM), %	30.38%	1.85%	31.75%	1.17%	1.95%	2.04%	1.12%	0.85%	0.02%	0.04%	0.0003%	71.16%	100%
	B24	m(ICP), mg	3.36	0.55	3.84	0.25	1.27	0.05	0.11	0.06	-0.01	0.001	0.0001	9.49	
		m(RM), mg	7.60	0.63	7.31	0.70	1.27	0.55	0.26	0.22	-0.01	0.005	0.0001	18.54	25 mg
		x(RM), %	30.40%	2.54%	29.25%	2.78%	5.07%	2.22%	1.06%	0.87%	-0.05%	0.02%	0.0004%	74.16%	100%
B19-21	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.36	0.60	4.18	0.18	0.61	0.11	0.13	0.11	-0.01	0.004	0.00012	9.28		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.01	0.10	0.19	0.06	0.19	0.02	0.003	0.004	0.01	0.005	0.00002	0.20		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.60	0.69	7.96	0.50	0.61	1.12	0.32	0.36	-0.01	0.03	0.00012	19.20	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.02	0.12	0.35	0.18	0.19	0.26	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00002	0.30		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	30.41%	2.77%	31.84%	2.02%	2.43%	4.49%	1.27%	1.45%	-0.03%	0.11%	0.0005 %	76.79%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.09%	0.46%	1.42%	0.72%	0.76%	1.05%	0.02%	0.06%	0.06%	0.05%	0.13%	0.00008 %	1.18%	
B22-24	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.35	0.55	4.06	0.18	0.90	0.05	0.12	0.07	-	0.004	0.00008	9.28		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.02	0.15	0.19	0.07	0.39	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.00001	0.45		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.57	0.63	7.72	0.50	0.90	0.56	0.28	0.24	-	0.03	0.00008	18.44	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.04	0.17	0.35	0.20	0.39	0.06	0.02	0.03	-	0.04	0.00001	0.60		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	30.30%	2.54%	30.88%	2.01%	3.59%	2.25%	1.14%	0.94%	-	0.12%	0.0003 %	73.77%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.16%	0.69%	1.41%	0.81%	1.57%	0.23%	0.10%	0.14%	-	0.15%	0.00004 %	2.41%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HCI	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	B25	m(ICP), mg	1.96	3.67	0.03	0.27	0.06	0.10	0.05	0.04	0.07	0.0004	6.24	
		m(RM), mg	4.42	6.98	0.08	0.27	0.64	0.24	0.18	0.04	0.49	0.0004	13.33	25 mg
		x(RM), %	17.68%	27.93%	0.31%	1.08%	2.55%	0.97%	0.71%	0.15%	1.95%	0.0015%	53.32%	100%
	B26	m(ICP), mg	1.65	3.04	0.02	0.38	0.05	0.10	0.06	0.003	-0.004	0.0001	5.30	
		m(RM), mg	3.73	5.78	0.07	0.38	0.51	0.23	0.21	0.003	-0.02	0.0001	10.91	25 mg
		x(RM), %	14.92%	23.13%	0.26%	1.52%	2.03%	0.93%	0.82%	0.01%	-0.10%	0.0004%	43.63%	100%
	B27	m(ICP), mg	1.09	2.42	0.01	0.21	0.05	0.11	0.06	0.03	0.03	0.0001	4.00	
		m(RM), mg	2.47	4.61	0.03	0.21	0.53	0.25	0.20	0.03	0.17	0.0001	8.50	25 mg
		x(RM), %	9.87%	18.44%	0.12%	0.82%	2.14%	1.01%	0.80%	0.11%	0.69%	0.0004%	34.01%	100%
UÄ	B28	m(ICP), mg	2.27	3.48	0.03	0.15	0.04	0.10	0.03	0.02	-0.002	0.0001	6.13	
		m(RM), mg	5.12	6.63	0.09	0.15	0.47	0.25	0.12	0.02	-0.01	0.0001	12.84	25 mg
		x(RM), %	20.49%	26.50%	0.35%	0.60%	1.88%	0.99%	0.48%	0.07%	-0.06%	0.0003%	51.36%	100%
	B29	m(ICP), mg	3.04	4.32	0.11	0.77	0.04	0.10	0.04	0.05	-0.002	0.0001	8.45	
		m(RM), mg	6.87	8.22	0.30	0.77	0.43	0.23	0.12	0.05	-0.01	0.0001	16.98	25 mg
		x(RM), %	27.47%	32.88%	1.18%	3.07%	1.70%	0.92%	0.49%	0.19%	-0.05%	0.0004%	67.91%	100%
	B30	m(ICP), mg	2.81	3.92	0.07	0.38	0.04	0.11	0.04	0.05	0.06	0.0001	7.47	
		m(RM), mg	6.35	7.45	0.20	0.38	0.38	0.25	0.13	0.05	0.40	0.0001	15.60	25 mg
		x(RM), %	25.42%	29.81%	0.82%	1.54%	1.50%	1.02%	0.51%	0.18%	1.59%	0.0003%	62.39%	100%
B25-27	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.57	3.04	0.02	0.28	0.05	0.10	0.06	0.02	0.03	0.0002	5.18		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.44	0.62	0.01	0.09	0.01	0.004	0.004	0.02	0.04	0.0002	1.13		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	3.54	5.79	0.06	0.28	0.56	0.24	0.19	0.02	0.21	0.0002	10.90	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.99	1.19	0.02	0.09	0.07	0.01	0.01	0.02	0.26	0.0002	2.41		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	14.16%	23.17%	0.23%	1.14%	2.24%	0.97%	0.78%	0.09%	0.85%	0.001 %	43.62%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	3.96%	4.75%	0.10%	0.35%	0.27%	0.04%	0.06%	0.07%	1.03%	0.00066 %	9.66%		
B28-30	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.71	3.91	0.07	0.43	0.04	0.10	0.04	0.04	0.02	0.0001	7.35		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.40	0.42	0.04	0.31	0.004	0.01	0.001	0.02	0.03	0.00001	1.17		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	6.11	7.43	0.20	0.43	0.42	0.24	0.12	0.04	0.12	0.0001	15.13	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.90	0.80	0.10	0.31	0.05	0.01	0.004	0.02	0.24	0.00001	2.11		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	24.46%	29.73%	0.78%	1.74%	1.70%	0.98%	0.49%	0.15%	0.49%	0.0003 %	60.52%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	3.59%	3.19%	0.42%	1.25%	0.19%	0.05%	0.02%	0.07%	0.95%	0.00005 %	8.42%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
H2SO4	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	B13	m(ICP), mg	1.70	1.08	0.07	0.93	0.12	0.12	0.01	0.01	0.00016	4.03	
		m(RM), mg	3.83	2.06	0.19	0.93	0.28	0.41	0.01	0.09	0.00016	7.79	25 mg
		x(RM), %	15.34%	8.22%	0.75%	3.71%	1.14%	1.62%	0.02%	0.37%	0.0006%	31.17%	100%
	B14	m(ICP), mg	1.29	0.64	0.04	0.88	0.11	0.11	0.01	0.005	0.00015	3.08	
		m(RM), mg	2.92	1.22	0.11	0.88	0.26	0.38	0.01	0.03	0.00015	5.80	25 mg
		x(RM), %	11.66%	4.89%	0.43%	3.50%	1.05%	1.53%	0.02%	0.12%	0.0006%	23.21%	100%
	B15	m(ICP), mg	0.46	1.24	0.01	0.20	0.11	0.11	-	0.01	0.00015	2.14	
		m(RM), mg	1.04	2.36	0.02	0.20	0.27	0.39	-	0.05	0.00015	4.33	25 mg
		x(RM), %	4.16%	9.43%	0.09%	0.80%	1.07%	1.56%	-	0.22%	0.0006%	17.33%	100%
UÄ	B16	m(ICP), mg	2.39	3.02	0.08	0.73	0.17	0.09	-	0.01	0.00010	6.48	
		m(RM), mg	5.39	5.74	0.23	0.73	0.40	0.30	-	0.05	0.00010	12.85	25 mg
		x(RM), %	21.57%	22.96%	0.91%	2.94%	1.62%	1.22%	-	0.18%	0.0004%	51.40%	100%
	B17	m(ICP), mg	2.40	2.24	0.09	0.73	0.14	0.08	-	0.01	0.00009	5.69	
		m(RM), mg	5.43	4.26	0.25	0.73	0.34	0.28	-	0.04	0.00009	11.33	25 mg
		x(RM), %	21.73%	17.05%	0.99%	2.91%	1.36%	1.12%	-	0.17%	0.0004%	45.33%	100%
	B18	m(ICP), mg	1.36	1.59	0.05	0.74	0.12	0.07	-	0.02	0.00009	3.94	
		m(RM), mg	3.06	3.02	0.13	0.74	0.28	0.25	-	0.14	0.00009	7.63	25 mg
		x(RM), %	12.26%	12.08%	0.52%	2.96%	1.14%	1.01%	-	0.57%	0.0004%	30.54%	100%
B13-15	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	1.15	0.99	0.04	0.67	0.11	0.11	0.01	0.01	0.000153	3.08		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.63	0.31	0.03	0.41	0.005	0.004	0.00	0.005	0.000006	0.94		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	2.60	1.88	0.11	0.67	0.27	0.39	0.01	0.06	0.000153	5.98	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.42	0.59	0.08	0.41	0.01	0.01	0.00	0.03	0.000006	1.74		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	10.39%	7.52%	0.42%	2.67%	1.09%	1.57%	0.02%	0.24%	0.0006 %	23.91%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	5.70%	2.35%	0.33%	1.62%	0.05%	0.05%	0.00%	0.12%	0.00003 %	6.94%		
B16-18	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.05	2.28	0.07	0.73	0.14	0.08	-	0.01	0.000093	5.37		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.60	0.72	0.02	0.01	0.02	0.01	-	0.01	0.000007	1.30		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	4.63	4.34	0.20	0.73	0.34	0.28	-	0.08	0.000093	10.61	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.36	1.36	0.06	0.01	0.06	0.03	-	0.06	0.000007	2.68		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	18.52%	17.36%	0.81%	2.93%	1.37%	1.12%	-	0.31%	0.0004 %	42.42%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	5.42%	5.45%	0.25%	0.03%	0.24%	0.10%	-	0.23%	0.00003 %	10.73%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	15	5				
NaOH	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT (ei Si)	TOT (ei Si, K)	Vertailuarvo	
10 m%	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT (ei Si)	TOT (ei Si, K)	Vertailuarvo	
HL-UÄ	C1	m(ICP), mg	0.72	0.87	0.28	0.40	0.13	0.04	0.99	0.0016	3.4205	2.44	25 mg	
		m(RM), mg	1.63	1.65	0.79	0.40	1.34	0.09	6.68	0.0016	12.5860	5.90		
		x(RM), %	6.53%	6.60%	3.17%	1.58%	5.36%	0.37%	26.73%	0.007%	50.344%	23.61%		100%
	C2	m(ICP), mg	0.47	0.77	0.14	0.36	0.10	0.10	0.03	1.19	0.0016	3.0645	1.88	25 mg
		m(RM), mg	1.06	1.47	0.40	0.36	1.08	0.06	8.05	0.0016	12.4893	4.44		
		x(RM), %	4.24%	5.89%	1.61%	1.44%	4.32%	0.26%	32.19%	0.006%	49.957%	17.77%	100%	
	C3	m(ICP), mg	1.03	1.31	0.39	0.18	0.16	0.16	0.05	1.23	0.0018	4.3539	3.13	25 mg
		m(RM), mg	2.33	2.49	1.08	0.18	1.73	0.12	8.33	0.0018	16.2661	7.94		
		x(RM), %	9.34%	9.96%	4.31%	0.74%	6.93%	0.47%	33.30%	0.007%	65.065%	31.76%	100%	
UÄ	C4	m(ICP), mg	0.56	1.05	0.21	0.20	0.07	0.03	0.71	0.0005	2.8454	2.14	25 mg	
		m(RM), mg	1.27	2.00	0.60	0.20	0.79	0.08	4.80	0.0005	9.7437	4.94		
		x(RM), %	5.08%	8.00%	2.40%	0.81%	3.17%	0.33%	19.20%	0.0018%	38.975%	19.78%		100%
	C5	m(ICP), mg	0.24	0.54	0.08	0.15	0.04	0.01	0.63	0.0005	1.6833	1.05	25 mg	
		m(RM), mg	0.53	1.02	0.23	0.15	0.39	0.03	4.29	0.0005	6.6397	2.35		
		x(RM), %	2.14%	4.08%	0.91%	0.59%	1.57%	0.14%	17.15%	0.0020%	26.559%	9.41%		100%
	C6	m(ICP), mg	0.58	0.86	0.23	0.15	0.08	0.03	0.57	0.0004	2.4810	1.91	25 mg	
		m(RM), mg	1.31	1.63	0.63	0.15	0.79	0.06	3.87	0.0004	8.4439	4.58		
		x(RM), %	5.23%	6.52%	2.53%	0.59%	3.18%	0.25%	15.47%	0.002%	33.776%	18.31%		100%
C1-3	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.74	0.98	0.27	0.31	0.13	0.04	1.13	0.0017	3.61	2.48	25 mg		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.28	0.29	0.12	0.11	0.03	0.01	0.13	0.0001	0.67	0.63			
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	1.68	1.87	0.76	0.31	1.38	0.09	7.69	0.0017	13.78	6.10			
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.64	0.54	0.34	0.11	0.33	0.03	0.88	0.0001	2.15	1.76			
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	6.70%	7.48%	3.03%	1.25%	5.54%	0.36%	30.74%	0.01%	55.12%	24.38%		100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	2.55%	2.18%	1.36%	0.45%	1.32%	0.11%	3.52%	0.001 %	8.61%	7.03%			
C4-6	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.46	0.81	0.17	0.16	0.06	0.02	0.64	0.0005	2.34	1.70	25 mg		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.19	0.26	0.08	0.03	0.02	0.01	0.07	0.00003	0.59	0.57			
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	1.04	1.55	0.49	0.16	0.66	0.06	4.32	0.0005	8.28	3.96			
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.44	0.50	0.23	0.03	0.23	0.02	0.47	0.00003	1.56	1.40			
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	4.15%	6.20%	1.95%	0.66%	2.64%	0.24%	17.27%	0.002 %	33.10%	15.83%		100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	1.75%	1.98%	0.90%	0.13%	0.93%	0.10%	1.87%	0.0001 %	6.24%	5.61%			

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HNO3	Nallimassa	ICP:n alkuaaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo	
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani	TOT	Vertailuarvo
HL-UÄ	C19	m(ICP), mg	3.34	0.15	3.78	0.20	0.06	0.07	0.05	0.15	0.07	0.02	0.00136	7.88	
		m(RM), mg	7.55	0.17	7.19	0.55	0.06	0.72	0.11	0.51	0.07	0.17	0.00136	17.10	25 mg
		x(RM), %	30.20%	0.69%	28.74%	2.21%	0.24%	2.87%	0.44%	2.04%	0.28%	0.67%	0.0054%	68.38%	100%
	C20	m(ICP), mg	3.32	0.09	3.88	0.28	0.03	0.03	0.04	0.11	0.10	0.01	0.00009	7.90	
		m(RM), mg	7.51	0.10	7.39	0.78	0.03	0.36	0.10	0.37	0.10	0.09	0.00009	16.84	25 mg
		x(RM), %	30.05%	0.42%	29.55%	3.12%	0.11%	1.43%	0.39%	1.49%	0.42%	0.37%	0.0004%	67.34%	100%
	C21	m(ICP), mg	3.39	0.70	3.71	0.15	0.03	0.06	0.05	0.12	0.09	0.34	0.00008	8.62	
		m(RM), mg	7.65	0.81	7.06	0.41	0.03	0.60	0.11	0.40	0.09	2.30	0.00008	19.45	25 mg
		x(RM), %	30.61%	3.23%	28.23%	1.63%	0.12%	2.39%	0.43%	1.61%	0.36%	9.21%	0.0003%	77.81%	100%
UÄ	C22	m(ICP), mg	3.32	0.55	3.57	0.19	0.02	0.03	0.04	0.08	0.02	0.01	0.00003	7.83	
		m(RM), mg	7.51	0.63	6.80	0.53	0.02	0.27	0.09	0.26	0.02	0.09	0.00003	16.23	25 mg
		x(RM), %	30.04%	2.54%	27.20%	2.12%	0.08%	1.10%	0.38%	1.04%	0.07%	0.35%	0.0001%	64.92%	100%
	C23	m(ICP), mg	3.33	0.90	4.10	0.17	0.02	0.02	0.04	0.09	0.02	0.02	0.00003	8.71	
		m(RM), mg	7.53	1.04	7.80	0.48	0.02	0.26	0.10	0.29	0.02	0.13	0.00003	17.67	25 mg
		x(RM), %	30.13%	4.16%	31.19%	1.92%	0.09%	1.05%	0.39%	1.18%	0.07%	0.53%	0.0001%	70.70%	100%
	C24	m(ICP), mg	1.51	0.00	2.00	0.04	0.02	0.03	0.03	0.06	0.04	0.01	0.00004	3.73	
		m(RM), mg	3.41	0.00	3.81	0.11	0.02	0.27	0.07	0.19	0.04	0.06	0.00004	7.98	25 mg
		x(RM), %	13.63%	0%	15.24%	0.43%	0.07%	1.10%	0.27%	0.77%	0.17%	0.25%	0.0001%	31.92%	100%
C19-21	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	3.35	0.31	3.79	0.21	0.04	0.05	0.04	0.13	0.09	0.13	0.00051	8.13		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.03	0.34	0.09	0.07	0.02	0.02	0.003	0.02	0.02	0.19	0.00073	0.42		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	7.57	0.36	7.21	0.58	0.04	0.56	0.10	0.43	0.09	0.85	0.00051	17.79	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	0.07	0.39	0.17	0.19	0.02	0.18	0.01	0.07	0.02	1.26	0.00073	1.44		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	30.29%	1.45%	28.84%	2.32%	0.16%	2.23%	0.42%	1.71%	0.35%	3.41%	0.002 %	71.18%	100%	
x(RM) Keskihajonta, s (%)	0.29%	1.55%	0.67%	0.75%	0.07%	0.73%	0.03%	0.29%	0.07%	5.02%	0.00293 %	5.77%			
C22-24	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.72	0.73	3.22	0.13	0.02	0.03	0.04	0.07	0.03	0.01	0.00003	7.00		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	1.05	0.45	1.09	0.08	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.000003	2.66		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	6.15	0.56	6.14	0.37	0.02	0.27	0.09	0.25	0.03	0.09	0.00003	13.96	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	2.37	0.52	2.08	0.23	0.00	0.01	0.02	0.05	0.01	0.04	0.000003	5.23		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	24.60%	2.23%	24.54%	1.49%	0.08%	1.08%	0.34%	1.00%	0.10%	0.38%	0.0001 %	55.84%	100%	
x(RM) Keskihajonta, s (%)	9.50%	2.10%	8.30%	0.92%	0.01%	0.03%	0.07%	0.21%	0.06%	0.14%	0.00001 %	20.92%			

		Vertailu reseptiin %	30-40	3-8	32-46	5-15	6-7	5-15	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
HCI	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)		Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Rikki (S)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	PbO2	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Sb2S3	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	C25	m(ICP), mg	1.18	0.00	2.10	0.05	0.02	0.03	0.10	0.10	0.004	0.02	0.00005	3.60	
		m(RM), mg	2.66	0.00	4.00	0.13	0.02	0.33	0.24	0.34	0.004	0.12	0.00005	7.85	25 mg
		x(RM), %	10.63%	0%	15.98%	0.51%	0.09%	1.30%	0.98%	1.38%	0.02%	0.49%	0.0002%	31.38%	100%
	C26	m(ICP), mg	3.33	0.12	4.01	0.25	0.03	0.01	0.14	0.11	0.10	0.01	0.00009	8.11	
		m(RM), mg	7.52	0.14	7.63	0.70	0.03	0.14	0.34	0.37	0.10	0.09	0.00009	17.05	25 mg
		x(RM), %	30.09%	0.55%	30.52%	2.81%	0.10%	0.56%	1.34%	1.48%	0.39%	0.35%	0.0003%	68.19%	100%
	C27	m(ICP), mg	3.18	0.00	4.03	0.40	0.02	0.09	0.13	0.13	0.07	0.07	0.00009	8.12	
		m(RM), mg	7.18	0.00	7.67	1.11	0.02	0.91	0.32	0.43	0.07	0.48	0.00009	18.20	25 mg
		x(RM), %	28.72%	0%	30.68%	4.44%	0.09%	3.63%	1.29%	1.74%	0.28%	1.94%	0.0004%	72.81%	100%
UÄ	C28	m(ICP), mg	3.10	0.00	3.94	0.22	0.02	0.01	0.16	0.09	0.08	0.07	0.00009	7.68	
		m(RM), mg	7.00	0.00	7.50	0.62	0.02	0.12	0.39	0.29	0.08	0.44	0.00009	16.46	25 mg
		x(RM), %	28.01%	0%	30.01%	2.48%	0.07%	0.46%	1.57%	1.17%	0.30%	1.77%	0.0004%	65.85%	100%
	C29	m(ICP), mg	3.35	1.01	4.52	0.32	0.02	0.01	0.15	0.10	0.10	0.01	0.00005	9.59	
		m(RM), mg	7.57	1.17	8.60	0.89	0.02	0.15	0.36	0.34	0.10	0.08	0.00005	19.28	25 mg
		x(RM), %	30.27%	4.66%	34.42%	3.54%	0.07%	0.61%	1.45%	1.38%	0.39%	0.32%	0.0002%	77.12%	100%
	C30	m(ICP), mg	2.38	0.00	3.07	0.15	0.02	0.01	0.11	0.07	0.07	0.01	0.00004	5.90	
		m(RM), mg	5.38	0.00	5.85	0.41	0.02	0.12	0.27	0.24	0.07	0.07	0.00004	12.43	25 mg
		x(RM), %	21.52%	0%	23.40%	1.66%	0.07%	0.47%	1.09%	0.98%	0.28%	0.27%	0.0002%	49.74%	100%
C25-27	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.56	0.04	3.38	0.23	0.02	0.04	0.13	0.11	0.06	0.03	0.0001	6.61		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	1.20	-	1.11	0.18	0.0013	0.04	0.02	0.01	0.05	0.03	0.00003	2.60		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	5.79	0.05	6.43	0.65	0.02	0.46	0.30	0.38	0.06	0.23	0.0001	14.37	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	2.71	-	2.11	0.49	0.0013	0.40	0.05	0.05	0.05	0.22	0.00003	5.68		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	23.15%	0.18%	25.73%	2.59%	0.10%	1.83%	1.21%	1.53%	0.23%	0.93%	0.0003 %	57.46%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	10.86%	-	8.44%	1.97%	0.01%	1.60%	0.20%	0.19%	0.19%	0.88%	0.00010 %	22.70%		
C28-30	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.94	0.34	3.85	0.23	0.02	0.01	0.14	0.09	0.08	0.03	0.0001	7.72		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.50	-	0.73	0.08	0.0005	0.002	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00003	1.85		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	6.65	0.39	7.32	0.64	0.02	0.13	0.34	0.29	0.08	0.20	0.0001	16.06	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.14	-	1.39	0.24	0.0005	0.02	0.06	0.05	0.01	0.21	0.00003	3.44		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	26.60%	1.55%	29.28%	2.56%	0.07%	0.51%	1.37%	1.18%	0.33%	0.79%	0.0002 %	64.23%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	4.54%	-	5.54%	0.95%	0.002 %	0.08%	0.25%	0.20%	0.06%	0.85%	0.00011 %	13.76%		

		Vertailu reseptiin %	30-40	32-46	5-15	6-7	3-15	3-15	0.0021-0.0105	15	5		
H2SO4	Nallimassa	ICP:n alkuaine	Lyijy (Pb)	Barium (Ba)	Antimoni (Sb)	Alumiini (Al)	Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Fosfori (P)	Kalium (K)	Titaani (Ti)	TOT	Vertailuarvo
1M	25 mg	Reseptin molekyyli	TNR-Pb	Ba(NO3)2	Sb2S3	Al	Ca-sil.	Ca-sil.	Ca-sil.	K-din.	Titaani		
HL-UÄ	C13	m(ICP), mg	2.41	2.46	0.14	0.04	0.04	0.12	0.01	0.03	0.0001	5.24	
		m(RM), mg	5.45	4.69	0.39	0.04	0.09	0.39	0.01	0.17	0.0001	11.23	25 mg
		x(RM), %	21.81%	18.74%	1.57%	0.15%	0.35%	1.58%	0.05%	0.68%	0.0003%	44.94%	100%
	C14	m(ICP), mg	0.73	1.86	0.06	0.04	0.03	0.11	0.01	0.03	0.0001	2.85	
		m(RM), mg	1.64	3.53	0.17	0.04	0.07	0.38	0.01	0.17	0.0001	6.01	25 mg
		x(RM), %	6.56%	14.12%	0.68%	0.14%	0.28%	1.53%	0.05%	0.68%	0.0004%	24.03%	100%
	C15	m(ICP), mg	3.65	3.05	0.16	0.03	0.05	0.12	0.05	0.37	0.0001	7.48	
		m(RM), mg	8.25	5.81	0.44	0.03	0.11	0.41	0.05	2.49	0.0001	17.60	25 mg
		x(RM), %	33.00%	23.25%	1.77%	0.12%	0.45%	1.63%	0.21%	9.94%	0.0004%	70.38%	100%
UÄ	C16	m(ICP), mg	0.59	1.10	0.04	0.02	0.03	0.07	0.01	0.02	0.00003	1.87	
		m(RM), mg	1.32	2.10	0.12	0.02	0.06	0.24	0.01	0.12	0.00003	3.98	25 mg
		x(RM), %	5.30%	8.40%	0.47%	0.08%	0.24%	0.95%	0.04%	0.46%	0.0001%	15.94%	100%
	C17	m(ICP), mg	0.98	1.49	0.08	0.02	0.04	0.07	0.01	0.01	0.00004	2.72	
		m(RM), mg	2.22	2.84	0.23	0.02	0.10	0.25	0.01	0.10	0.00004	5.77	25 mg
		x(RM), %	8.88%	11.36%	0.94%	0.09%	0.38%	1.00%	0.04%	0.38%	0.0001%	23.07%	100%
	C18	m(ICP), mg	0.09	0.02	0.02	0.02	0.03	0.06	0.01	0.02	0.0001	0.26	
		m(RM), mg	0.20	0.03	0.06	0.02	0.06	0.20	0.01	0.14	0.0001	0.73	25 mg
		x(RM), %	0.81%	0.13%	0.25%	0.08%	0.24%	0.78%	0.04%	0.58%	0.0002%	2.92%	100%
C13-15	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	2.26	2.46	0.12	0.03	0.04	0.12	0.03	0.14	0.00009	5.19		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	1.47	0.60	0.05	0.004	0.01	0.004	0.02	0.20	0.00001	2.31		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	5.11	4.68	0.34	0.03	0.09	0.39	0.03	0.94	0.00009	11.61	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	3.32	1.14	0.15	0.004	0.02	0.01	0.02	1.34	0.00001	5.80		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	20.46%	18.71%	1.34%	0.13%	0.36%	1.58%	0.10%	3.77%	0.0004 %	46.45%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	13.27%	4.57%	0.58%	0.01%	0.09%	0.05%	0.09%	5.35%	0.00004 %	23.21%		
C16-18	m(ICP) Keskiarvo, KA (mg)	0.55	0.87	0.05	0.02	0.03	0.07	0.01	0.02	0.00004	1.62		
	m(ICP) Keskihajonta, s (mg)	0.45	0.76	0.03	0.001	0.01	0.01	0.001	0.004	0.00001	1.25		
	m(RM) Keskiarvo, KA (mg)	1.25	1.66	0.14	0.02	0.07	0.23	0.01	0.12	0.00004	3.49	25 mg	
	m(RM) Keskihajonta, s (mg)	1.01	1.46	0.09	0.001	0.02	0.03	0.001	0.02	0.00001	2.55		
	x(RM) Keskiarvo, KA (%)	5.00%	6.63%	0.55%	0.08%	0.29%	0.91%	0.04%	0.47%	0.0002 %	13.98%	100%	
	x(RM) Keskihajonta, s (%)	4.04%	5.82%	0.35%	0.004 %	0.08%	0.11%	0.003 %	0.10%	0.00005 %	10.22%		

Reseptin Molekyyli (RM)	ICP:n Alkuaine (AA)		Yksittäinen liuotus / liuotusten esikokeet/NaOH 10 m% & 1 M hapot						Yksittäinen liuotus/5 M hapot		
			Nalli B			Nalli C			Nalli C		
			Paras liuotin	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)	Paras liuotin	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)	Paras happo ^{a)} (HL/UÄ)	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)
TNR-Pb PbO ₂	Lyijy	Pb	HNO ₃	30.35%	0.13%	HNO ₃	27.44%	6.77%	HNO ₃ (HL)	30.36%	0.31%
				2.66%	0.54%		2.21%	1.62%		5.93%	1.73%
Ba(NO ₃) ₂	Barium	Ba	HNO ₃	31.36%	1.37%	HNO ₃	26.69%	5.77%	HNO ₃ (HL)	35.84%	1.07%
			HCl	26.45%	5.10%	HCl	27.50%	6.68%			
Sb ₂ S ₃	Antimoni	Sb	HNO ₃	2.01%	0.69%	HNO ₃	1.90%	0.88%	HNO ₃ (HL)	3.93%	0.65%
			HCl			HCl	2.57%	1.38%			
Al	Alumiini	Al	NaOH	2.13%	0.45%	NaOH	0.96%	0.44%	HCl (HL)	0.66%	0.02%
			H ₂ SO ₄	2.80%	1.04%	HNO ₃	0.12%	0.06%			
			HNO ₃	3.01%	1.27%						
Sb ₂ S ₃ Ca-sil.	Rikki	S	NaOH	4.03%	0.38%	NaOH	4.09%	1.89%	HCl (HL)	9.66%	2.22%
			HNO ₃	3.37%	1.40%	HNO ₃	1.65%	0.78%			
Ca-sil.	Kalsium	Ca	HNO ₃	1.21%	0.10%	HCl	1.29%	0.22%	HNO ₃ (HL+UÄ)	1.42%	0.19%
Ca-sil.	Pii	Si	HNO ₃	1.19%	0.29%	HNO ₃	1.35%	0.45%	H ₂ SO ₄ (HL)	2.55%	0.27%
			H ₂ SO ₄	1.34%	0.26%	HCl	1.35%	0.26%	HCl (HL)	2.65%	0.14%
									HNO ₃ (HL)	2.54%	0.23%
Ca-sil.	Fosfori	P	NaOH	0.15%	0.12%	HNO ₃	0.23%	0.15%	kaikilla arvot negatiivisia		
			HCl	0.12%	0.07%	HCl	0.28%	0.14%			
K-din.	Kalium	K	H ₂ SO ₄	0.27%	0.17%	H ₂ SO ₄	2.12%	3.83%	osalla arvot negatiivisia/voimakasta vaihtelua		
			HNO ₃			HNO ₃	1.90%	3.59%			
Titaani	Titaani	Ti	NaOH	0.004 %	0.002 %	NaOH	0.004%	0.003%	HNO ₃ (HL+UÄ)	0.0033 %	0.0021 %

Reseptin Molekyylit (RM)	ICP:n Alkuaine (AA)		Totaaliliuotus / yksittäinen liuotus / 6M typpihappo						Yksittäinen liuotus / 5 M hapot			
			HL- ja UÄ sarjat		HL-sarja		UÄ-sarja		Nalli C			
			Nalli C		Nalli C		Nalli C		Paras happo ^{a)} (HL/UÄ)	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)	
			x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)	x(RM) _{KA} (%)	x(RM) _S (%)				
TNR-Pb	Lyijy	Pb	31.76%	3.52%	33.21%	4.97%	30.31%	0.18%	HNO ₃ (HL)	30.36%	0.31%	
PbO ₂			5.08%	1.68%	5.23%	2.54%	4.93%	0.71%		5.93%	1.73%	
Ba(NO ₃) ₂	Barium	Ba	31.10%	3.65%	32.01%	5.14%	30.19%	2.08%	HNO ₃ (HL)	35.84%	1.07%	
Sb ₂ S ₃	Antimoni	Sb	19.30%	3.26%	21.75%	1.65%	0.19%	2.40%	HNO ₃ (HL)	3.93%	0.65%	
Al	Alumiini	Al	0.31%	0.15%	0.44%	0.04%	0.19%	0.06%	HCl (HL)	0.66%	0.02%	
Sb ₂ S ₃	Rikki	S	5.39%	1.52%	4.56%	1.42%	6.22%	1.29%	HCl (HL)	9.66%	2.22%	
Ca-sil.		S	0.01%	0.001 %	0.01%	0.00%	0.01%	0.002 %				
Ca-sil.	Kalsium	Ca	0.62%	0.09%	0.68%	0.10%	0.57%	0.03%	HNO ₃ (HL+UÄ)	1.42%	0.19%	
Ca-sil.	Pii	Si	2.36%	0.50%	2.76%	0.31%	1.96%	0.19%	H ₂ SO ₄ (HL)	2.55%	0.27%	
										HCl (HL)	2.65%	0.14%
										HNO ₃ (HL)	2.54%	0.23%
Ca-sil.	Fosfori	P	kaikilla arvot negatiivisia						kaikilla arvot negatiivisia			
K-din.	Kalium	K	osalla arvot negatiivisia/voimakasta vaihtelua						osalla arvot negatiivisia/vaihtelua			
Titaani	Titaani	Ti	0.011 %	0.002 %	0.012 %	0.003 %	0.010 %	0.001 %	HNO ₃ (HL+UÄ)	0.0033 %	0.0021 %	