

ERIKOISRUOKASUOLOJEN ANALYSOINTI JA KAHDEN
KRISTALLISUOLA-ALUEEN SUOLOJEN BIOSAATAVUUDEN
VERTAILU

Pro gradu-tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyttisen
kemian osasto
15.11.2016
Heidi Kuosmanen

TIIVISTELMÄ

Tämä Pro gradu -tutkielma koostuu kirjallisuuskatsauksesta ja suoritettujen erikoistyön selostuksesta. Puhdistamattoman vuorisuolan, jota kutsutaan myös kristallisuolaksi tai Ruususuolaksi, käyttö on lisääntynyt runsaasti viime vuosina. Käyttöä perustellaan sen sisältämällä monilla alkuaineilla, mutta analyttisiä tutkimuksia eri aineiden pitoisuuksista löytyy kirjallisuudesta niukasti. Puhdistamaton suola voi myös sisältää erilaisia haitallisia ainesosia, joten niiden tutkiminen on erittäin tärkeää.

Työn kirjallisessa osassa käytiin läpi kirjallisuutta ja julkaistuja artikkeleja siitä, miten suolanäytteitä on tutkittu, millä analyysimenetelmillä on mitätkin alkuaineita mitattu ja minkälaisia havaintoja on tehty eri menetelmien haitoista, hyödyistä sekä soveltuvuudesta hyvin suolapitoisten näytteiden tutkimiseen. Mukaan tutkimukseen otettiin myös merivesinäytteet ja vastaavat suolaiset vesipohjaiset näytteet, koska ruokasuolaa tutkittaessa se yleensä liuotetaan veteen.

Kokeellisen osan päämääränä oli mitata kristallisuolanäytteitä Andeilta ja Himalajalta, sekä verrata eri aineiden pitoisuuksia toisiinsa. Vertailun vuoksi mitattiin myös muutamia merisuolanäytteitä. ICP-OES:llä mitattiin suolojen veteen liukenevien alkuaineiden pitoisuuksia, sekä arvioitiin keinotekoisien mahanesteen avulla, kuinka suuren osan ihmisen elimistö kykenee hyödyntämään veteen liukenemattomasta osasta. Myös muuttaman muun analyysimenetelmän soveltuvuutta suolanäytteiden analysoimiseksi tutkittiin.

ESIPUHE

Tämän Pro gradun aiheena on erikoisruokasuolojen analysoiminen ja kahden kristallisuola-alueen suolojen biosaatavuuden vertailu. Ajatus työn aiheelle ja tukea sen tekemiseen saatiin Oy Masajo Ab:lta, joka tuo maahan Ruususuolaa, kristallisuolaa Boliviasta. Työnohjaajana toimi analyttisen kemian lehtori, dosentti Rose Matilainen.

Erikoistyö tehtiin Jyväskylän yliopistossa kemian laitoksella. Kokeellisen osan tutkimustyö tehtiin vuoden 2009 aikana. Kokeellisen osan tietojenkäsittely ja loppuun saattaminen sekä kirjallinen osa tehtiin elokuun 2015 ja marraskuun 2016 välisenä aikana.

Kirjallisuusviitteet on etsitty pääosin SciFinder Scholar –ohjelmalla ja internet-hakukoneella Google Scholar. Lisäksi tutkittiin alan kirjallisuutta Jyväskylän yliopiston kirjastossa.

Haluan kiittää perhettäni tuesta, kärsivällisyydestä ja ajan antamisesta työn tekemiseen sekä työn ohjaajaa hyvistä neuvoista ja tuen antamisesta työn loppuun suorittamiseksi. Kiitos Masajo Oy:lle saamastani taloudellisesta tuesta.

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	i
ESIPUHE	ii
SISÄLLYSLUETTELO	iii
KÄYTETYT LYHENTEET	v
KIRJALLINEN OSA	1
1 JOHDANTO	1
2 SYÖTÄVÄKSI TARKOITETUT SUOLAT	2
2.1 Puhdistettu suola	2
2.2 Merisuola	2
2.3 Vuorisuola	3
3 TUTKITTAVAT ALKUAINHEET	4
3.1 Kivennäis- ja hivenaineet	4
3.1.1 Kloridi	5
3.1.2 Natrium	5
3.1.3 Alumiini	5
3.1.4 Fluori	5
3.1.5 Fosfori	6
3.1.6 Gallium	6
3.1.7 Kalium	6
3.1.8 Kalsium	6
3.1.9 Koboltti	7
3.1.10 Kupari	7
3.1.11 Magnesium	7
3.1.12 Mangaani	7
3.1.13 Rauta	8
3.1.14 Rikki	8
3.1.15 Rubidium	8
3.1.16 Seeleni	8
3.1.17 Pii	9
3.1.18 Sinkki	9
3.1.19 Strontium	9
3.1.20 Tina	9
3.1.21 Titaani	10
3.2 Raskasmetallit	10
3.2.1 Kadmium	10
3.2.2 Nikkeli	11
3.2.3 Lyijy	11
3.3 Alkuaineiden spesiaatio	11
4 NÄYTTEENKÄSITTELY	12
4.1 Neste-neste-uutto	13
4.2 Kiinteäfaasiuutto	14
4.3 Pylväskromatografia	18
4.4 Saostus	19

5	BIOSAATAVUUS.....	20
6	ANALYTIikka.....	22
6.1	Atomiabsorptiospektrometria.....	22
6.1.1	FAAS	22
6.1.2	GFAAS/ETAAS.....	24
6.2	ICP-AES.....	30
6.3	ICP-MS.....	32
6.4	NAA	34
6.5	Kromatografia	35
6.6	Sonoluminesenssi	36
6.7	XRF	36
6.8	Muita menetelmiä.....	37
7	TULOKSIA KIRJALLISUUDESSA ESIINTYNEISTÄ TUTKIMUKSISTA.....	38
	KOKEELLINEN OSA.....	52
8	JOHDANTO	52
9	MITTALAITTEET	53
10	NÄYTTEET JA REAGENSsit	54
11	ESIKOKEET SUOLAN KÄSITTELYSSÄ	60
11.1	Alkututkimukset.....	60
11.2	Reagenssien valmistus	62
11.3	Lioksen määrittäminen.....	62
11.4	Suolan veteen liukenemattoman jäännöksen analysointi.....	63
11.5	Menetelmän testaus.....	64
12	SUOLANÄYTTEIDEN KÄSITTELY	65
12.1	Natriumin ja kaliumin määrittäminen liekkifotometrillä.....	65
12.2	ICP-OES	68
12.2.1	Multistandardi	77
12.2.2	Keinotekoinen mahaneste	77
12.3	FAAS	85
12.4	GFAAS	86
12.5	Kloridin määrittäminen gravimetrisesti hopeakloridisaostuksella.....	87
12.6	Rikin määrittäminen.....	89
12.6.1	EDXRF.....	89
12.6.2	Rikin gravimetrinen määrittäminen.....	90
13	YHTEENVETO	93
14	KIRJALLISUUSLUETTELO.....	95
	LIITTEET	

KÄYTETYT LYHENTEET

ETAAS	Elektroterminen atomiabsorptiospektrometri
INAA	Instrumentaalinen neutroni aktivaatio analyysi
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektroskopia
ICP-AES	Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissio spektroskopia
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio spektroskopia
IC	Ionikromatografia
FAAS	Liekkiatomiabsorptiospektrometria
GFAAS	Grafiitti-uuni atomiabsorptiospektrometria
XRF	Röntgenfluoresenssi
APDC	Ammoniumpyrrolidiiniditiokarbamaatti
MIBK	Metyyli-isobutyryliketoni
Na-DDTC	Natriumdietyyliditiokarbamaattitrihydraatti

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO

Viime vuosien aikana käsittelemättömän ja puhdistetun suolan käyttö on yleistynyt Suomessa. Monessa tapauksessa mainostetaan korkeaa hivenainepitoisuutta ja sanotaan sen tuovan positiivisia vaikutuksia ihmisen terveyteen. Mutta erittäin harvassa tapauksessa kyseisestä suolasta löytyy yksityiskohtainen selvitys hivenaineista ja niiden pitoisuuksista.

Koska natriumkloridi on välttämätön ainesosa ihmisen elimistössä ja sitä pitää saada säännöllisesti, on myös tärkeä tietää, mitä hivenaineita suola sisältää. Ruokasuolan raskasmetallien konsentraatioita tulisi säännöllisesti määrittää, koska niitä esiintyy puhdistamattomassa suolassa. Kadmium ja lyijy ovat usein määritettävien aineiden joukossa, koska niillä on korkea toksisuusaste. Kuitenkin näiden metallien määrittäminen näissä näytteissä on monimutkaista johtuen metallien matalista pitoisuuksista sekä matriisin korkeasta suolapitoisuudesta. Tämän takia spektroanalyttiset menetelmät useimmiten vaativat näytteen esikäsittelyä, jotta menetelmien herkkyys ja tarkkuus olisivat paremmat. Analyytti-ionin esikonsentroimiseen ja erottamiseen erilaisista matriiseista on käytetty monia menetelmiä, joista tässä tutkielmassa käsitellään yleisimmät suolan ja suoloisten vesiliuosten analysoinnissa käytetyt menetelmät.

Suuren natriumkloridi pitoisuuden omaavien näytteiden, kuten ruokasuolan tai meriveden sisältämien hivenaineiden ja mineraalien tutkimiseen on kirjallisuudessa käytetty pääasiassa liekki (FAAS)- tai grafiittiuuni (GFAAS)- atomiabsorptiospektrofotometriä sekä induktiivisesti kytkettyä plasma-massaspektroskopiaa (ICP-MS), joihin myös tässä työssä on perehdytty. Mukaan on otettu muitakin kiinnostavia ja hyväksi havaittuja suolan analysoinnissa käytettyjä menetelmiä.

2 SYÖTÄVÄKSI TARKOITETUT SUOLAT

2.1 Puhdistettu suola

Pöytäsuolan valmistuksessa käytetään tyypillisesti ioninvaihtokalvomenetelmää. Siinä meriveden natrium-ionit (positiiviset ionit) ja kloridi-ionit (negatiiviset ionit) kerätään elektroforeesin ja ionidialyysin avulla ioninvaihtokalvojen väliin, jotta saadaan konsentroitua merivettä, joka sitten haihdutetaan tyhjiössä. Tällä elektrokemiallisella menetelmällä saadaan puhdasta natriumkloridia (NaCl), jonka natriumkloridi-pitoisuus on vähintään 99,5 % ja muita mineraaleja kuten magnesium ja kalsium, on vähemmän kuin 0,5 %. Nuo mineraalit ovat välttämättömiä ja korvaamattomia ihmiselämän ylläpitämisessä. Hyvin puhdistetussa pöytäsuolassa ei juurikaan ole muita mineraaleja. Huomattavaa huolta on alkanut esiintyä, että puhdistetun suolan pitkäaikainen käyttö voisi tuhota elimistön mineraalien tasapainon ja näin aiheuttaa terveysongelmia. Perusta tälle huolelle tulee siitä, että veressä, ruumiin nesteissä ja lapsivedessä on alkuaineita kuten natriumia, magnesiumia, kaliumia, kalsiumia ja klooria melkein samassa suhteessa kuin merivedessä. On lääketieteellisesti todistettu esimerkiksi Ringerin liuoksella, että nuo aineet ja niiden suhteet liittyvät hyvin läheisesti elämän säilymiseen ja ylläpitoon. Väkevää rikkihappoa käytetään johtokyvyn konduktanssin kasvattamiseen ioninvaihtokalvomenetelmässä ja myös vetykloridia käytetään ioninvaihtokalvojen pesemiseen. Näiden vahvojen happojen käytöstä aiheutuvat jätepäästöt ovat aiheuttaneet vakavan ongelman merien saastumisessa. Yllä mainitut mineraalit antavat suolan maulle tietyn täyteläisen ominaisuuden, joka tuo esille paremmin ruoan omaa makua. Puhdistetulla suolalla on vain terävä suolainen maku, joka ei vahvista, eikä tuo esille ruoan luonnollista makua.¹

2.2 Merisuola

Merisuolaa saadaan merivedestä. Kaikista yleisimmät suolat tai ”merisuolat” on alun perin tuotettu rannikon merivedestä kuivaamalla auringon avulla. Kirjallisuudesta löytyy artikkeleita, joista käy ilmi, että meriveri sisältää melkein kaikkia periodisen taulukon alkuaineita, kuitenkin pitoisuudet vaihtelevat % - pg/ml (10^{-12} g/ml) tasojen välillä. Tämän vuoksi on odotettavaa, että puhdistamattomassa merisuolassa on erilaisia alkuaineita.²

2.3 Vuorisuola

Vuorisuolaesiintymät eivät ole koskaan muodostuneet homogeenisesti, koska ne ovat muodostuneet luonnollisen suolaveden haihtumisessa. Tämä on johtanut yhdisteiden perättäiseen saostumiseen, riippuen niiden vesiliukoisuudesta, alkaen kalsiumkarbonaattista ja kipsistä ja päättyen kalium-, magnesium- ja kalsiumklorideihin. Kuvassa 1 on kristallisuolakivi ja siitä voidaan nähdä kuinka epätasalaatuista pienemmätkin suolakiivet ovat. Erityisesti harvinaisten maametallien pitoisuutta voidaan käyttää kemiallisina sormenjälkinä ja niitä voidaan käyttää tuntemattoman näytteen alkuperän määrittämisessä.³



Kuva 1. Kristallisuolakivi.

3 TUTKITTAVAT ALKUAIINEET

Suolanäytteissä olevien alkuaineiden analysoimiseen vaikuttaa niiden pitoisuus tutkittavassa näytteessä. Taulukossa 1 on esitetty alkuaineiden jaottelu eri perusryhmiin.

Taulukko 1. Alkuaineiden jako eri perusryhmiin⁴

Englanniksi	Suomeksi	Mitattu pitoisuus
Major elements	Pääaineet	> 10 mg/l
Minor elements	Aineet	0,1 – 10,0 mg/l
Trace elements	Hivenaineet	< 0,1 mg/l

3.1 Kivennäis- ja hivenaineet

Kivennäisaineilla tarkoitetaan elimistölle tarpeellisia epäorgaanisia alkuaineita. Hivenaineet ovat niin sanottuja mikrokivennäisiä eli tarpeellisia alkuaineita, joita on elimistössä vähemmän kuin 0,01 % kudosten kuivapainosta. Eri alkuaineiden jako kivennäis- ja hivenaineisiin tai raskasmetalleihin ei ole aina yksiselitteinen. Esimerkiksi kupari on raskasmetalli, joka on elimistölle välttämätön hivenaine pieninä annoksina. Kaikki kivennäis- ja hivenaineet ovat elimistölle myrkyllisiä liian suurina määrinä nautittuina. Liikasaanti monipuolisesta ravinnosta on kuitenkin epätodennäköistä. Kivennäis- ja hivenaineet eivät pääsääntöisesti hajoa elintarvikkeiden prosessoinnin aikana, mutta niiden imeytyminen elimistössä riippuu monista eri tekijöistä. Nieltyjen aineiden tai yhdisteiden biosaatavuuteen vaikuttaa merkittävästi niiden liukenevuus mahahappoon.^{3,5}

Monet elämän ylläpidolle välttämättömät toiminnot ovat riippuvaisia tietyistä hivenaineista. Hivenaineet ovat elimistölle tarpeellisia alkuaineita, joiden puute johtaa kuolemaan tai vakaviin elimistön toimintahäiriöihin. 90 luonnollisesta alkuaineesta 26:n on havaittu olevan välttämättömiä ihmisten ja eläinten elämälle. Suurimmalla osalla hivenaineista on useita eri tehtäviä, riippuen niiden kemiallisesta muodosta ja sijainnista ruumiin kudoksissa tai -nesteissä. Hivenaineiden tärkeimmät roolit ovat niiden toiminta esim. proteiinien, luiden ja hampaiden rakennusmateriaalina sekä niiden vaikutus biologisten toimintojen, kuten lihasten supistumisen, säätelijöinä. Jos elimistössä on liikaa

hivenaineita, tai niiden pitoisuudet eivät ole tasapainossa, riski sairastua ateroskleroosiin eli valtimonkovettumatautiin, Parkinsonin tautiin tai muihin ikään yhteydessä oleviin sairauksiin kasvaa.⁶

3.1.1 Kloridi

Kloridi säätelee elimistön happo-emäs tasapainoa natriumin kanssa. Se on myös välttämätön ruoansulatusnesteiden valmistuksessa, jonka osa vetykloridi (HCl) on.⁷

3.1.2 Natrium

Natrium säätelee solunsisäisten nesteiden pH:ta ja lihas- ja hermoärsykeitä sekä kaliumin kanssa elimistön happo-emäs tasapainoa. Natrium ja kloridi ovat välttämättömiä osmoosin ja elektrolyyttitasapainon ylläpitämisessä. Miesten tulisi saada natriumia vuorokaudessa korkeintaan 2,8 ja naisten 2,4 g. Määrä vastaa 7 ja 6 g ruokasuolaa.^{5,7}

3.1.3 Alumiini

Alumiini on monien ruokien luonnollinen ainesosa. Vaikka sitä löydetään pieninä pitoisuuksina kasvi- ja eläinsoluista sekä verestä ja virtsasta, ei ole todisteita, että tämä aine olisi välttämätön missään ihmisen tai eläimen metabolisessa toiminnossa. Tosiasiassa on todisteita, että kohonnut alumiinipitoisuus voi johtaa neurologisiin häiriöihin, luusairauksiin, ruoansulatuksen ärsytykseen sekä ruokahalun ja energian häviämiseen. Koska alumiinia käytetään entistä enemmän farmaseuttisissa ja hygieniä tuotteissa, alumiinin ymmärtäminen voi hyödyttää kaikkia ihmisiä. Terveellä ihmisellä enemmän kuin 98 % kaikesta syödystä alumiinista menee ruoansulatuselimistön läpi.⁷

3.1.4 Fluori

Fluorilla on suora vaikutus kalsium- ja fosfaatti-metaboliaan ja pieninä pitoisuuksina se voi vähentää osteoporoosia. Fluorin hivenainepitoisuudet vahvistavat ja kovettavat hammaskiillettä, ja näin vähentävät hampaiden reikiintymistä. Kuitenkin fluoratun juomaveden kautta saadut kohonneet pitoisuudet voivat potentiaalisesti ylikuormittaa elimistön.⁷

3.1.5 Fosfori

Fosfori osallistuu luuston rakentumiseen, energia-aineenvaihduntaan sekä proteiinisynteesiin. Fosfori toimii elimistössä usein kalsiumin ”parina”, joten niitä tulisi saada ravinnosta suunnilleen saman verran. Aikuisten keskimääräinen fosforintarve on 450 mg/vrk. Suomalaisten fosforinsaanti on runsasta. Päivittäisen saannin ylärajana pidetään 5000 mg fosforia, mutta terveiden ihmisten ei tarvitse olla huolissaan myrkytysoireisiin johtavasta liikasaannista, sillä munuaiset säätelevät tehokkaasti elimistön fosfaatin tasapainoa.⁵

3.1.6 Gallium

Galliumilla ei ole tunnettuja biologisia tehtäviä, vaikka se voi stimuloida metaboliaa. Pieniä määriä galliumia löytyy normaalisti ihmisen kudoksista.⁷

3.1.7 Kalium

Kaliumia esiintyy pääasiassa solunsisäisissä nesteissä. Kalium stimuloi hermoimpulsseja ja lihassupistuksia sekä se on tärkeä osmoottisen paineen ylläpitämisessä. Kalium säätelee elimistön happo-emäs tasapainoa, stimuloi munuaisten ja adrenaliinin tehtäviä sekä auttaa glukoosin muuttamisessa glykokeeniksi. Kalium on myös tärkeä proteiinin biosynteesissä. Kalium osallistuu elimistössä myös verenpaineen säätelyyn. Kaliumia saadaan erityisesti kasviksista ja maitotuotteista. Aikuisten tulisi saada kaliumia vähintään 1600 mg/vrk. Natriumin saanti vaikuttaa elimistön kaliumin tarpeeseen. Mitä enemmän natriumia saadaan, sen suurempi tulisi olla myös kaliumin saanti.^{5,7}

3.1.8 Kalsium

Kalsium on tarpeellinen terveellisten luiden ja hampaiden rakentumisessa ja uusiutumisessa. Kalsium vaikuttaa veren hyytymiseen ja lisäkilpirauhasen toimintaan, stimuloi lihaksia ja hermoja sekä toimii D-vitamiinin kofaktorina. Lihakset eivät voi supistua ilman kalsiumia. Kalsium on välttämätön sydämen sykkeen säätelyssä. Kalsiumin puutos voi näkyä useina oireina, joista yleisin on osteoporoosi, joka johtaa luumassan vähenemiseen sekä luunmurtumien lisääntyneeseen todennäköisyyteen. Aikuisten tulisi saada kalsiumia noin 800 - 900 mg/vrk. Minimisaannin rajana pidetään 400 mg/vrk.^{5,7}

3.1.9 Koboltti

Koboltti on välttämätön ihmisille, eläimille ja kasveille hivenainepitoisuuksina erilaisiin metabolisiin prosesseihin.⁸ Kobolttia kuvataan usein hyvää tekeväksi. Sen toksisuusaste on matala ja sen ajatellaan olevan välttämätön hivenaine ja sitä tarvitaan normaalissa ihmisen ruokavaliossa B12-vitamiinin muodossa.⁹

3.1.10 Kupari

Kupari auttaa raudan imeytymisessä sekä tukee C-vitamiinin imeytymistä. Kupari on myös osallisena proteiinisynteesissä ja tärkeä tekijä RNA:n tuottamisessa. Kupari osallistuu muun muassa solujen hapetusreaktioihin ja punaisten verisolujen rakentumiseen. Ravitsemussuositusten mukaan keskimääräinen vuorokausitarve on 0,7 mg (700 µg). Kupari on liian suurina määrinä myrkyllistä, mutta ravinnosta saatava kuparimäärä ei yleensä ylitä varmuusrajaa. Kupari on välttämätön ja voi päätyä ruokaan maaperästä viljakasvien mineralisaation kautta, ruoan käsittelyvaiheessa tai ympäristön saastumisen vaikutuksesta.^{5,7,9,10}

3.1.11 Magnesium

Magnesium on elimistön ensisijaisen tärkeitä mineraaleja, koska se auttaa adenosiinifosfaatin (ATP) aktivoinnissa, joka on solutoiminnan pääenergian lähde. Magnesium myös aktivoi useita entsyymejä ja on tärkeä RNA:n ja DNA:n synteeseissä. Magnesiumin saanti on välttämätöntä, jotta lihas voi supistua normaalisti sekä se on tärkeä usean aminohapon synteesissä. Magnesium osallistuu moniin aineenvaihduntareaktioihin ja on yksi luuston rakennusaineista. Hyviä magnesiumin lähteitä ovat esimerkiksi täysjyvävilja ja kasvikset. Väestötason suositus on miehille noin 350 ja naisille 280 mg magnesiumia vuorokaudessa. Suomalaiset saavat magnesiumia yleensä riittävästi.^{5,7}

3.1.12 Mangaani

Mangaani on välttämätön glukoosin hyödyntämisessä, rasvasynteesissä sekä rasvametaboliassa. Mangaanilla on tehtävä kolesterolimetaboliassa sekä haiman toiminnoissa ja kehityksessä. Mangaani on osallisena normaalissa luuston kasvussa ja se aktivoi entsyymi toimintoja. Vaikka mangaanilla on suhteellisen matala toksisuus, krooninen yliannostus tai ammatillinen altistus voi aiheuttaa vakavaa haittaa keskushermostoon. Mangaani on runsas alkuaine ympäristössä ja sitä käytetään laajasti teollisuudessa. Kir-

jallisuudesta löytyy tietoa, että perusarvo kokonaismangaanille saastumattomasta syvän meren näytteessä on noin 0,05 µg/l. Rannikolta otetuissa tai saastuneiden vesien näytteissä pitoisuudet ovat korkeampia vaihdellen 0,3 – 50 µg/l.^{7,9,11}

3.1.13 Rauta

Vain raudan hivenainepitoisuudet ovat välttämättömiä kasvien ja eläinten eläville soluille. Raudalla on kyky vuorovaikuttaa reversiibelisti hapen kanssa ja vaikuttaa elektroninsiirtoreaktioihin, mikä tekee siitä biologisesti korvaamattoman alkuaineen. Ravinnon rauta on joko hyvin imeytyvää hemirautaa tai huonommin imeytyvää nonhemirautaa. Lihan raudasta noin 40 % on hemirautaa ja lihan syönti lisää myös nonhemiraudan imeytymistä elimistössä. Aikuisten miesten tulisi saada rautaa 7 mg ja naisten 10 mg vuorokaudessa. Saantisuositusten yläraja on 25 mg/vrk. Veren menetys on yleisin syy raudanpuutokseen. Kalpeus ja väsymys ovat raudan puutoksesta johtuvia anemia oireita.^{5,7}

3.1.14 Rikki

Rikkiä löytyy kaikista soluista, erityisesti ihosta, vastaavista kudoksista ja hiuksista. Ruokavaliosta saatavan rikin vähyys on yhdistetty iho- ja kynsisairauksiin. Ruokavaliosta ylimääräinen rikki joskus auttaa psoriasikseen ja reumaattisiin oireisiin.⁷

3.1.15 Rubidium

Rubidiumilla on läheinen fysiokemiallinen yhteys kaliumiin. Tosiasiassa sillä voi olla kyky toimia kaliumin korvaajana ravinnossa. Vaikka rubidiumin ei ajatella olevan “välttämätön”, on jonkinlaisia todisteita, että rubidiumilla voi olla rooli vapaiden radikaalien patologiassa ja toimia mineraalien kuljettajana viallisissa solukalvoissa, erityisesti ikääntymiseen liittyvissä soluissa. Kliiniset kokeet ovat esittäneet, että rubidium lisää vanhuksilla muistin ja mielen terävyyttä.⁷

3.1.16 Seleeni

Seleeni toimii elimistön rasva-aineenvaihdunnassa ja osallistuu solukalvojen rappeutumista estävän glutationiperoksidaasientsyymin rakentamiseen. Seleeni myös sitoo raskasmetalleja. Miesten tulisi saada seleeniä 35 ja naisten 30 µg vuorokaudessa. Suurin

suositeltava päiväannos on noin 300 µg. Suomalainen väestö saa seleeniä suosituksiin nähden riittävästi. Seleeni on myrkyllistä pieninäkin yliannostuksina. Turvallisen saannin ja myrkyllisen annoksen välinen ero on pienempi kuin muilla hivenaineilla. Pitkään jatkunut noin 5 mg:n vuorokausittainen seleeniannos aiheuttaa selenoosiksi kutsutun myrkytystilan.⁵

3.1.17 Pii

Pii on tarpeellinen luiden normaalille kehitymiselle ja kasvulle. Kalsiumin kanssa pii on avustava tekijä hyvän luuston kokonaisuudessa. Pii on osteoblastien, luun alkusolujen, päärakennusosa. Pii voi auttaa nuorekkaan ihon, hiuksien ja kynsien ylläpidossa.⁷

3.1.18 Sinkki

Vaikka aikuinen tarvitsee keskimäärin sinkkiä vain 15 mg/pvä, sinkki on erittäin tärkeä hivenaine, joka on välttämätön monille biologisille tekijöille. Sinkkiä tarvitaan kasvuun, immuunijärjestelmän toimintoihin ja seksuaaliseen kehitykseen. Sinkki toimii kofaktorina yli 90 entsyymissä. Sinkkiä tarvitaan insuliinin synteesissä. Kunnollista sinkkiä metaboliaa tarvitaan haavojen parantumiseen, hiilihydraatti ja proteiini metaboliaan. Sinkkiä pidetään antibakteerisena tekijänä eturauhasnesteessä ja se voi olla apuna kroonisessa bakteerien aiheuttaman eturauhas tulehduksen ja virtsatietulehduksen ennaltaehkäisemisessä. Sinkki osallistuu aineenvaihduntareaktioihin ja toimii erilaisten entsyymien rakenneosana. Miesten tulisi saada sinkkiä ravinnosta 6 ja naisten 5 mg vuorokaudessa. Suurin suositeltu aikuisten vuorokausisaanti on 25 mg. Sinkki voi päätyä ruokaan maaperästä viljakasvien mineralisaation kautta, ruoan käsittelyvaiheessa tai ympäristön saastumisen vaikutuksesta. Se on myrkyllinen, jos sitä saa liikaa.^{5,7,10}

3.1.19 Strontium

Strontium (ei strontium 90, alkuaineen radioaktiivinen muoto) voi auttaa kovettamaan elimistön kalsium-magnesium-fosfori – rakenteita.⁷

3.1.20 Tina

Pieni määrä tinaa näyttää olevan välttämätön normaalille kasvulle. Koska tina on tavallinen maaperässä, ruoassa ja vedessä, puutostilat ovat harvinaisia. Tinalla on matala

toksisuus, koska se absorboituu huonosti, kerääntyy huonosti kudokseen sekä se kulkeutuu nopeasti kudoksissa.⁷

3.1.21 Titaani

Titaani on mineraali, jota on paikoitellen runsaasti maaperässä, kuitenkin sillä ei näytä olevan mitään tehtävää kasvien ja eläinten elämässä. Yleisesti ottaen ihmiset voivat syödä ja erittää titaania ilman sivuoireita ja sen ajatellaan olevan periaatteessa myrkytön. Titaani voi olla karsinogeeninen, mutta ei sellaisilla pitoisuuksilla, joille ihmiset yleensä altistuvat.⁷

3.2 Raskasmetallit

Ympäristön saastumisessa ruoan turvallisuuteen vaikuttavat eniten raskasmetallit. Termi raskasmetalli tarkoittaa metalleja, joiden tiheys on suurempi kuin 6 g cm^{-3} . Terminä raskasmetallia kuitenkin käytetään kuvaamaan alkuaineita, joilla on todettu olevan saastuttavia ja myrkyllisiä ominaisuuksia. Maaperän, ilmakehän, pohja- ja pintavesien saastumisen tuloksena ruoka ja juoma saastuvat raskasmetalleista. Yleisimpiä saastuneissa kohteissa esiintyviä raskasmetalleja ovat arseeni, kadmium, kromi, kupari, elohopea, nikkeli, lyijy ja sinkki. Raskasmetallien lähteitä ovat geokemialliset lähteet, kaivostointi, maatalous, fossiilisten polttoaineiden polttaminen, metalliteollisuus sekä jätteiden käsittely. Ero niissä hivenmetallien pitoisuuksissa, mikä on välttämätön ja mikä on myrkyllistä elimistölle, on usein hyvin pieni. Raskasmetallien toksisiin vaikutuksiin liittyy olennaisesti sen biosaatavuus. Biosaatavuuden ennustaminen ihmiselle onkin nousemassa yhä tärkeämpään asemaan. Biokemiallisella tasolla raskasmetallien aiheuttamat toksiset vaikutukset johtuvat kilpailusta välttämättömien alkuaineiden kanssa, joista osa korvautuu potentiaalisilla myrkyillä.^{9,10,12}

3.2.1 Kadmium

Kadmium on laajalle levinnyt ympäristösaaste ja se on yksi voimakkaimmin kerääntyvistä ympäristömyrkyistä. Kadmium on mutageeninen ja karsinogeeninen, se voi häiritä entsyymitoimintoja sekä aiheuttaa luustosairauksia. Kadmiumin biologinen puoliintumisaika ihmisissä on 10-30 vuotta, jonka johdosta se rikastuu elimistössä. Ihmisillä pää-

asialliset krooniset vaikutukset johtavat munuaisvaurioihin. Korkein siedettävä aikuisten saanti on 60 µg/vrk.^{5,9,12}

3.2.2 Nikkeli

Nikkeli on kohtuullisen toksinen alkuaine verrattuna muihin metalleihin. Kuitenkin nikkelin ja sen yhdisteiden hengittäminen johtaa vakaviin ongelmiin, kuten hengityselinten syöpään sekä iho-ongelmiin.⁹

3.2.3 Lyijy

Lyijy on ympäristössä oleva luonnollinen ainesosa ja sitä on maaperässä, vedessä, ilmassa, kasveissa ja elämissä. Lyijy luokitellaan ympäristömyrkyksi. Lyijysaasteen päälähteitä ovat autojen pakokaasupäästöt, teollisuuden päästöt, jotkin fosfaattilannoitteet ja torjunta-aineet. Lyijy on myrkyä, mikäli se absorboituu verenkiertoon. Epäorgaaninen lyijy kulkeutuu verenkierron mukana pehmytkudokseen, luihin ja hampaisiin, 95 % elimistössä olevasta lyijystä on luissa ja hampaissa. Lyijyn orgaaninen muoto on rasvaliukoista ja sen vuoksi sillä on erityinen taipumus konsentroitua aivoihin ja vaikuttaa keskushermoston toimintaan. Lyijyn jatkuva absorboituminen pieninä määrinä voi johtaa vakaviin terveydellisiin ongelmiin kuten aivosairauksiin, munuaisvaurioihin sekä muihin elimistön vaurioihin. Korkein siedettävä aikuisten saanti on 200 µg/vrk.^{5,10,13}

3.3 Alkuaineiden spesiaatio

Spesiaatiolla tarkoitetaan alkuaineen eri muotojen ja lajien tunnistamista ja niiden pitoisuuden määrittämistä tutkittavasta materiaalista. Kemiallinen laji määritellään alkuaineen tiettyinä muotona, kuten molekyyllisenä tai kompleksirakenteena tai hapetusasteena.¹⁴ Jotta voimme saada ymmärrystä hivenaineiden tehtävistä, toksisuudesta ja kulkeutumisesta, on tarpeellista määrittää haluttujen alkuaineiden läsnäolon ja pitoisuuden lisäksi myös niiden esiintymismuoto tunnistamalla ja kuvailemalla yhdisteet siinä muodossa kuin ne ovat. On hyvin tunnettu fakta, että alkuaineiden toksisuus, biosaatavuus sekä kulkeutumisominaisuudet riippuvat suuresti sen kemiallisesta muodosta.¹⁵

Spesiaatioanalyysi on välttämätön, jotta voimme paremmin ymmärtää raskasmetallien biosaataavuuden ja riskinarvioinnin tärkeitä kysymyksiä. Alkuaineiden kokonaiskonsentraatiot antavat vajavaista tietoa näistä asioista. Meidän tarvitsee tietää alkuaineiden kemiallisista muodoista, lajeista, jotta voimme ymmärtää alkuaineiden todellisen vaikutuksen ihmisiin tai ympäristöön. Näytteiden keruu ja käsittely ovat kriittisiä vaiheita, jotta voimme varmistaa, että spesiaatio ei muutu ennen analyysiä.¹⁴

Kyky tuottaa spesiaatioanalyysijä on kasvanut samaan aikaan, kun tarve saada ympäristön, biologisten ja kliinisten näytteiden toksikologisia spesiaatiotietoja on kasvanut.¹⁶ Aikaisemmin alkuaineen kokonaiskvantifiointia käytettiin mahdollisten terveysvaarojen tai hyötyjen arviointiin. Viime aikoina yhä useammat tutkijaryhmät ovat myöntäneet, että alkuainekvantifikaatio yksistään ei ole riittävä. Jotta voisimme täysin ymmärtää ne tavat, joilla tietyt alkuaineet vaikuttavat eläviin organismeihin, on tärkeää määrittää ne muodot, joissa alkuaineet esiintyvät.¹⁵ Viranomaiset eri maissa ovat nyt ymmärtäneet, että alkuaineen tai metallin kokonaismäärän ilmoittaminen näytteessä on riittämätöntä ja tieto metallin esiintymismuodosta on erittäin tärkeää.¹⁶

4 NÄYTTEENKÄSITTELY

Hivenainepitoisuuksissa esiintyvien metallien määrittäminen suoraan merivedestä tai suolaliuksesta voi olla hyvin vaikeaa johtuen metallien matalasta pitoisuudesta sekä vesinäytteiden pääainesosien häiritsevästä vaikutuksesta. Monessa tapauksessa on ollut välttämätön käyttää erilaisia saostus- ja esikonsentroidismenetelmiä kuten liuosuttoa, kiinteäfaasiuttoa, ioninvaihtoa, kelatoivat hartseja, elektrolyyttinen saostusta sekä höyrystämistä. Myös märkähajotusta on käytetty. Esikonsentroidi- ja erotusmenetelmät ovat usein aikaa vieviä ja ne voivat sisältää erilaisia virhelähteitä kuten peruuttamaton kontaminaatio ja analyyttiaineen häviö.^{2,8,10,17}

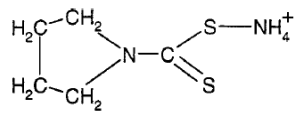
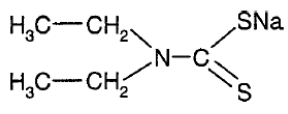
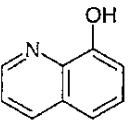
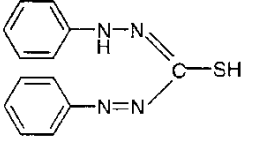
Elektrolyttisissä menetelmissä hivenainemetallit konsentroidaan elektrodille, josta ne siirretään analysoitavaksi esimerkiksi AAS:lle. Tämä voi toimia hyvin merivesien analysoinnissa, mutta alkali- ja maa-alkalimetallit voivat saostua yhtä aikaa.¹⁷

Greenberg ja Kingston¹⁸ konsentroivat 200 tai 500 ml:n luonnonvesi- tai merivesinäyt-
teiden hivenaineet noin 0,5 g kiinteäksi näytteeksi käyttämällä kelatoivaa hartsia.

4.1 Neste-neste-uutto

Neste-neste- tai liotinuutto on menetelmä, jossa kahta toisiinsa liukenematonta nestettä ravistellaan keskenään niin, että toisessa nesteessä oleva yksi tai useampi alkuaine siir-
tyy toiseen nesteeseen. Toinen nestefaasi on tavallisesti näytteen vesiliuos ja toinen or-
gaaninen liuotin. Käyttämällä liotinuuttoa analytytti erotetaan muista aineista, sen kon-
sentraatio kasvaa sekä häiriöiden määrä vähenee. Jotta metallikationit voidaan siirtää
vesifaasista orgaaniseen faasiin, ne täytyy muuttaa ionimuodosta neutraaleiksi yhdis-
teiksi. Kelaattiuutto ja ioninvaihtouutto ovat tavallisia menetelmiä atomispektrometri-
sissä menetelmissä.^{19a} Taulukossa 2 on joitakin yleisimmän kelaattiuutossa käytettyjä
ligandeja, joita on käytetty suolanäytteiden analysointiin.

Taulukko 2. Joitakin yleisiä neste-neste-uutossa käytettäviä kelatoivia aineita

Ligandi	Lyhenne tai triviaali nimi	Rakenne	Viite
Ammoniumpyrro- lidiiniditiokarba- maatti	APDC		17, 20, 21, 22,
Natriumdietyylidi- tiokarbamaatti	NDDC		23
8-hydroksikinoliini	Oxine		17
1,5-difenyylidi- tiokarbatsoni	Dithizone		17, 24

Ligandin ammoniumpyrrolidiiniditiokarbamaatin (APDC) ja orgaanisen liuottimen metyyli-isobutyryliketonin (MIBK) yhdistelmä on paljon käytetty neste-nesteuutto menetelmä atomiabsorptiossa. APDC muodostaa stabiilin metallikompleksin monien metallionien kanssa. Lisäksi MIBK antaa ideaalit palamisominaisuudet liekkiatomiabsorptioon.^{19b,20}

Hivenainemetallit syvänmerennäytteistä määritetään usein liuosuutolla, joka saavutetaan lisäämällä kelaattia ja uuttamalla metallikelaatti orgaaniseen liuottimeen, joka ei sekoitu veteen, jonka jälkeen seuraa takaisinuutto typpihapolla (HNO₃). Tämä erottaa analyyttimetallit merivesitaustasta ja samaan aikaan konsentroi hivenmetallit. On myös olemassa menetelmiä, jotka voivat samanaikaisesti uuttaa useita raskas- ja siirtymämetalleja.¹⁷

Takaisinuutto

Analyytti voidaan uuttaa takaisin vesifaasiin happamalla vesiliuoksella. Tällä tavalla on mahdollista saavuttaa analyytin täydellinen erottuminen matriisin aineista. Määritys suoritetaan sen jälkeen lähes puhtaasta analyytin vesiliuoksesta, jossa ei esiinny juuri mitään häiriöitä.^{19c} MIBK uutto, jota seuraa takaisinuutto typpihapolla metallikompleksien stabiloimiseksi on havaittu hyödylliseksi menetelmäksi Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ja Zn analysoimiseen suodatetusta merivedestä, joiden toteamisrajat vaihtelevat 0,003 ja 0,2 µg/l välillä. Koska lopullisessa uuttoliuoksessa kaikilla näillä metalleilla on erinomainen stabiilisuus, menetelmä on hyödyllinen, kun halutaan analysoida useampi alkuaine merivesinäytteistä alle 1 µg/l pitoisuuksissa.²¹

4.2 Kiinteäfaasiuutto

Kiinteäfaasiuutto on kehitetty pylväskromatografisesta erotuksesta. Se tapahtuu pienemmässä tilavuudessa ja pienemmissä ainemäärissä kuin pylväskromatografiassa.^{25a} Kiinteäfaasiuutossa liuenneet analyyttialkuaineet (jotka ovat yksinkertaisia epäorgaanisia ioneja tai orgaanisia komplekseja) jaetaan kahden liukenemattoman faasin välillä, liuosfaasin ja kiinteän faasin. Epäorgaanisessa analyysissä nestefaasi on usein vesiliuos. Riippuen sitovasta aineesta ja analyytin kemiallisesta muodosta erilaiset mekanismit

vallitsevat faasien välillä. Näihin sisältyvät adsorptio, kompleksin muodostus ja ioninvaihto.^{19d}

Lyhyesti esitettynä kiinteäfaasiuutto suoritetaan seuraavanlaisesti: (1) Kiinteä faasi aktivoidaan sopivalla liuottimella, (2) Näyteliuos ladataan kiinteän faasin läpi esimerkiksi ruiskulla, (3) Häiritsevän matriisin yhdisteet eluoidaan heikolla eluentilla, jotta analyytialkuaineet pysyvät sorbentissa ja (4) Analyyttialkuaineet eluoidaan sopivalla liuottimella. Kiinteässä faasissa käytetään erilaisia sorbentteja. Yleisimmät suolavesinäytteiden analysoinnissa käytetyt kiinteäfaasimateriaalit ovat silikageeli, SiO₂ ja kelatoiva hartsi. Enemmän selektiivisyyttä saavutetaan, kun sorbenttimateriaalia muokataan sopivilla reagensseilla.^{19d} Taulukossa 3 on esitetty yleisimpiä reagensseja, joita on käytetty suolavesinäytteiden analysoinnissa kiinteän faasin silikamateriaalin muokkaukseen. Taulukossa 4 on kirjallisuudesta löytyneitä yleisimpiä suolavesien kiinteäfaasiuutoissa käytettyjä hartseja.

Taulukko 3. Kiinteänä faasina toimivan silikan muokkaukseen käytettyjä reagensseja

Reagenssi	Eluentti	Kelatoiva reagenssi	Soveltuu	Viite
3-Aminopropyyli trietoksisilaani (A-S)	HCl	ei käytetty	Cu, Cd	26
3-Merkaptopropyyli trimetoksisilaani (T-S)	HCl	ei käytetty	Cu, Cd	26
3-Trimetoksi-1- propanitioli	HCl	ei käytetty	Cu, Cd	23
C ₁₈	HNO ₃	2-(5-bromo-2-pyridoliatso)-5-(N-propyyli-N-sulfopropyli-amino)fenoli (5-Br-PAPS)	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	27
C ₁₈	metanoli	0,0-dietyylidithiofosforihapon ammonium suolat (DDTP)	Cu, Cd, Pb, Bi, Au, Ag, As(III), Se(IV)	28

Akman *et al.*²⁶ käyttivät tutkimuksessaan sekä panos- että pylväsmenetelmää. Pylväs- menetelmä on parempi kuin panosmenetelmä hivenainemetalien analysoinnissa ympäristövesinäytteistä kuten merivedestä, koska konsentroimiskerrointa 200 – 300 voidaan tarvita. Panosmenetelmässä näytteitä voidaan konsentroida vain noin 10 kertaisesti.

Taulukko 4. Yleisimpiä suolavesien kiinteäfaasiuutoissa käytettyjä hartseja

Hartsi	Soveltuu	Viite
Metyyliakrylaattihartsi (Chromosorb 105)	Co	8
Chelex-100	Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Co, Al, Sc, La, Ce, Nd, Yb, Eu, Mo, Sn, Th, U, V,	2, 17, 18, 29
Chelamine	Na, Ca, Mg, Cd, Cu, Pb, Zn, Sc	29
Chitosan, kelatoiva polymeeri	Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Co, Al, Ag, Ti, Si	30
Polystyreeni-divinyylibentseeni kompleksoiva reagenssi: bis(karboksyylimetyyli) ditiokarbamaatti	V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Pt, Hg ja Bi	31
Toyopearl TSK-kiinnitetty 8- hydroksikinoliini (TI-8HQ)	Mn, Ni, Cu, Zn, Pb,	32
8-Hydroksikinoliini kiinnitetty polyakrylonitriili (PAN) ontelo- kuitumembraani	Cd, Pb, Cu, Mn, Bi, In, Co, Be, Ag	33
Imminodiasetaatti	Pb(II)	13

On-line kiinteäfaasiuutto menetelmällä on etuja verrattuna tavallisiin pylväs ja panos menetelmiin, kuten moninkertainen herkkyys, suurten näytemäärien läpivienti, automaation yksinkertaisuus ja matala kontaminaatoriski. Karatepe *et al.*⁸ käyttivät metyyliakrylaattihartsia (Chromosorb 105) koboltin hivenainepitoisuuksien määrittämiseen on-line kiinteäfaasiuutolla ja FAAS:lla. Chromosob 105 on resistentti vahvoille mineraalihapoille, vahvoille emäksille sekä orgaanisille liuottimille pitkän aikaa. Sen pinta-

ala, verkon koko ja huokoskoko ovat 600 m² /g, 60-80 mesh ja 40-60 nm vastaavasti. Se on kohtalaisen polaarinen. Sitä käytetään tavallisesti kaasukromatografiassa kiinteänä faasina orgaanisen materiaalin erotuksessa. Chromosorb-105 on käytetty joidenkin raskasmetalli-ionien erotus-esikonsentroimisessa luonnonvesinäytteistä. Tässä tutkimuksessa saatiin nopeita ja tarkkoja tuloksia hanavesi- ja pöytäsuolanäytteistä eikä kontaminaatiota tapahtunut. Menetelmällä todettiin hyvä toistettavuus ja tarkkuus.

Guéguen *et al.*²⁹ tutkivat pääaineiden ja hivenaineiden samanaikaista määrittystä suolaisista vesinäytteistä. Pääaineiden (Na, Ca, Mg) pidättyvyys oli Chelamine-hartsilla matalampi kuin Chelex-100:lla. Hivenaineiden (Cd, Cu, Pb, Zn, Sc) saannot molemmilla hartseilla antoivat saman massatasapainon. Vain Chelex-hartsia mahdollisti harvinaisten maametallien (La, Ce, Nd, Yb) kvantitatiivisen saannon. Pääalkuaineita, hivenaineita ja harvinaisia maametalleja ei voitu mitata yhden hartsin läpikäymisen jälkeen. Tutkimuksessa ehdotettiin Chelamine-hartsia käytettävän hivenaineiden ja pääalkuaineiden mittaamiseen niin, että sen jälkeen sama näyte kulkee vielä Chelex-hartsin läpi, jotta harvinaiset maametallit voidaan mitata.

Y. Zhu *et al.*³⁴ käyttivät hybridimenetelmää (off-line adsorptio) / (on-line eluointi) / (on-line mittaaminen) merivedessä olevien hivenaineiden esikonsentroidiin ja matriisin aineiden poistamiseen. Merivesinäytteet ladattiin off-line ruisku ohjattuun kelatoivaan kolonniin, (syringe-driven chelating column (SDCC)), joka sen jälkeen kytkettiin systeemiin, jossa on venttiilikatkaisija on-line eluointia varten. Rauta, kupari, nikkeli ja sinkki määritettiin on-line ICP-MS -menetelmällä, jossa oli lisänä isotooppi laimennus (ID).

Kelatoivan hartsin adsorptiossa on yleensä kolme päävaihetta, toisin sanoen hivenaineiden adsorptio kelatoivaan hartsiin, hivenaineiden eluointi kelatoivasta hartsista sekä hivenaineiden mittaaminen laitteella. Perinteisesti adsorption, eluoinnin ja mittaamisen yhdistelmä ovat pääasiassa (off-line adsorptio) / (off-line eluointi) / (off-line mittaaminen) tai (on-line adsorptio) / (on-line eluointi) / (on-line mittaaminen). Off-line yhdistelmässä kohdealkuaineen sisältävä eluentti kerätään mittausliuoksena, joka myöhemmin käytetään laitteella kuten ICP-MS:llä mittaamiseen. Off-line mittauksissa saadaan kohdeaineiden jatkuva pysyvä signaali. On-line operaatioiden yhdistelmässä näytteet esikäsitellään mekaanisesti kääntämällä on-line esikonsentroidin sekä mittausjärjestelmän venttiilejä, jossa kohdeaineet pidättyvät kelatoivaan kolonniin. Tämän jälkeen koh-

deaineet eluoidaan ja mitataan järjestyksessä mittauslaitteella. On-line mittaukset tuottavat kohdeaineiden ohimenevän signaalin.³⁴

Esikonsentroitimenetelmän hyvät ja huonot puolet voidaan arvioida perustuen saastumisen hallinnan, monen näytteen yhtäaikaisen esikäsitteilyn, korkeatasoisen esikonsentroidinnin (esikonsentroidinnin taso, analyysiliuoksen alkuperäisen näytetilavuuden sekä lopullisen tilavuuden suhde esikonsentroidimisen jälkeen), on-site esikäsitteilyn sekä peräkkäisen hyvin sensitiivisen mittauksen sopivuuteen. Off-line -yhdistelmä on sopiva monen näytteen samanaikaiselle esikäsitteilylle, korkea asteiselle esikonsentroidinnille sekä on-site esikäsitteilylle, mutta melko epäsopiva perättäiselle hyvin sensitiiviselle mittaukselle ja saastumisen hallintaan. Vastaavasti on-line yhdistelmä on sopiva perättäiselle hyvin sensitiiviselle mittaukselle sekä saastumisen hallintaan ja melko epäsopiva monen näytteen samanaikaiselle esikäsitteilylle, korkea asteiselle esikonsentroidinnille sekä on-site esikäsitteilylle.³⁴

Klemm *et al.*³⁵ kehittivät erotus ja rikastus menetelmän hivenaineiden (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl, U, Zn) analysoimiseen merivedestä ICP-MS:llä. Rikastus tapahtui kompleksoimalla ammoniumpyrrolidineditiokarbamaatti (APDC) / natriumdietyyliditiokarbamaattitrihydraatin (Na-DDTC) kanssa. Erotukseen käytettiin fenyylikolonia. Tällä menetelmällä saatiin korkeita rikastuskertoimia, matalia nollanäytteitä sekä sitä voidaan käyttää suoraan näytteenotto paikalla. Kaikki halutut alkuaineet muodostivat komplekseja Na-DDTC ja APDC kanssa riippuen pH:sta sekä hapetusasteesta. Analyytiset tulokset havainnollistivat hydrotermisen aktiivisuuden vaikutukset raudan ja mangaanin konsentraatioihin.

4.3 Pylväskromatografia

Pylväskromatografiaa käytetään yleensä näytteen puhdistukseen ja fraktiointiin. Pylväskromatografia tapahtuu kolonnissa, joka on stationäärifaasilla täytetty, hanallinen lasiputki. Liikkuva faasi valuu stationäärifaasin läpi yleensä omalla painollaan ja sen virtausta voidaan säätää hanan avulla. Stationäärifaasit voivat olla hyvin monen tyyppisiä, adsorptioon, partitioon, molekyylien siivilöitymiseen tai ioninvaihtoon perustuvia.²⁵

Pylväskromatografia soveltuu suolavesinäytteiden analysoinnissa eri aineiden erotteluun toisistaan.³⁶

4.4 Saostus

Suolaisten vesiliuosten hivenaineanalyysissä analyyttialkuaineet voidaan erottaa muista yhdisteistä keraosaostuksella. Suora saostaminen ei ole mahdollista, koska näyteliuoksessa olevien analyyttien konsentraatio on niin pieni. Kuitenkin joskus suoraa saostusta voidaan käyttää matriisin aineiden poistamiseen. Keraosaostus tapahtuu aina niukka-liukoisten yhdisteiden saostumisen yhteydessä. Liukenemattomalle yhdisteelle vieraat ionit tavallisesti adsorboituvat saostuman pinnalle. Saatu saostuma liuotetaan sopivalla liuottimella, jonka jälkeen suoritetaan mittaukset. Keraosaostus on kvantitatiivinen vain hyvin pienillä pitoisuuksilla.^{19e}

Meriveteen lisätään keraosaostuksessa yleensä kobolttia tai rautaa sisältävää liuosta saostamaan lisätty metalli ja samalla saostuu halutut hivenainemetallit. Saostuma suodetaan ja liuotetaan tavallisesti typpihapolla. Tämän menetelmän haittapuolena ovat mahdolliset ongelmat suodatusprosessin ja saostuksen nollanäytteissä.¹⁷

Keraosaostusta alumiinihydroksidin kanssa voidaan hyvin soveltaa kuparin, kadmiumin ja lyijyn hivenainepitoisuuksien määrittämiseen merivedestä sekä mineraalivesinäytteistä hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistettavuudella. Menetelmä on halpa ja nopea.³⁷

Toinen käyttökelpoinen menetelmä raskasmetallien analysoinnissa suolaisista liuosnäytteistä on keraosaostus tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)bitiosyanaatin (TP-Ni-BT) kanssa. Menetelmän on havaittu olevan nopea, yksinkertainen, tarkka ja taloudellinen, koska käytetään tavallisia kemikaaleja, sillä on myös matala toteamisraja (DL).³⁸ Myös dysprosiumhydroksidia on hyödynnetty raskasmetallien analysoinnissa suolanäytteistä.⁹

Hivenaineiden saostamiseksi vesiliuoksista, täytyy ensin muodostaa kiinteä faasi. Natriumdietyyliditiokarbamaatti (NaDDTC) muodostaa kiinteän faasin koboltin kanssa sekä se reagoi hivenaineionien kanssa vesiliuoksissa muodostaen kelaatteja.³⁹ Elci *et al.*³⁹ tutkimuksessa koboltti valittiin kantajametalliksi, koska se on sopiva tausta haluttujen

aineiden määrittämiseen FAAS:lla. He eivät havainneet merkittävää häiriötä alle 350 µg/ml koboltin pitoisuuksissa. Yhdiste NaDDTC myös muodostaa pysyvemmän kelaatin koboltin kanssa kuin muiden tutkittavien aineiden kanssa. He havaitsivat menetelmän olevan hyvin yksinkertainen, melko nopea, tarkka sekä toistotarkka. Tekniikka on luotettava joidenkin hivenainemetalli-ionien, kuten Cu, Fe, Pb, Mn, Zn, Cd, Ni, Bi ja Cr esikonsentroimiseen korkean suolapitoisuuden vesiliuoksista.

5 BIOSAATAVUUS

Metallin absorpoitunut määrä riippuu yksilöstä, metallin muodosta maaperässä sekä maaperän fysikaalisista ominaispiirteistä. Sen metallimäärän arvioiminen, joka on saatavilla absorptiota varten ravinnonottamisen jälkeen, on avainmuuttuja arvioitaessa potentiaalista ihmisen altistusta. Liukenevan metallin kokonaiskonsentraatio maanäytteesä tavallisesti mitataan uuttamalla maata väkevällä typpihapolla (HNO₃) laboratorion mikroaaltouuniuutto menetelmällä. Tämä menetelmä tai vastaavat eivät anna riittävää mallia sen metallimäärän arvioimiseen, joka absorpoituu elimistössä. Maaperän matriisi vaikuttaa saastuttavan aineen saatavuuteen. Nykyiset menetelmät käyttävät metallisisällön kokonaisuuttuvuutta, jotta voisivat saada pahimman mahdollisen tapauksen. Tämä ei ole kuitenkaan järkevä tapa arvioida biosaatavaa osaa ihmisen ruoansulatuselimistössä, koska korkeat metallipitoisuudet saadaan epätodellisissa fysiologisissa oloissa.⁴⁰

Metallin biokäytettävyys (bioaccessibility) määritellään maksimaalisena metallin määränä, joka on liukoinen synteettiseen ruoansulatusnesteeseen ja sen vuoksi mahdollisesti suoliston saatavilla. Biosaatavuus (bioavailability) määritellään todellisena määränä, joka kulkee solukalvon läpi.⁴⁰

Steinhausser *et al.*³ analysoivat 18 vuorisuoloanäytettä käyttämällä neutroni aktivaatioanalyysiä (NAA). Alkuaineet, jotka he tutkivat olivat Al, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th ja Zn. Hivenaineiden biosaatavuuden arviointiin vuorisuolasta he käyttivät yksinkertaistettua lähestymistapaa. Nieltujen partikkelien tai yhdisteiden saatavuuteen vaikuttaa merkittävästi niiden liukoisuus mahahappoon. He liuottivat 3 g jokaista homogenisoitua vuorisuoloanäytettä laimennettuun vetykloridiin (HCl), joka vastasi mahahapon konsentraatiota, sekoittivat noin 5

minuuttia noin 37 °C:ssa sekä suodattivat kahdesti. Suodos haihdutettiin kuiviin ja näin saatiin käsiteltyä suolaa, joka homogenisoitiin uudelleen jauhamalla. He päättelivät, että käsitellyssä suolassa olevat hivenaineet olivat biosaatavia. Steinhauer *et al.*⁴¹ käyttivät samaa hivenaineiden biosaatavuuden arviointitapaa myös toisessa tutkimuksessaan analysoidessaan meri-, järvi- ja haihdutettuja suolanäytteitä.

*Hamel. et al.*⁴⁰ käyttivät tutkimuksessaan keinotekoisia mahanestettä maanäytteiden biosaatavuuden arviointiin. Mahaneste valittiin, koska se on ruoansulatusnesteistä kaikista happamin sekä sen avulla saadaan todennäköisimmin suurin osan liukoista metalliyhdisteistä tai –komplekseista.

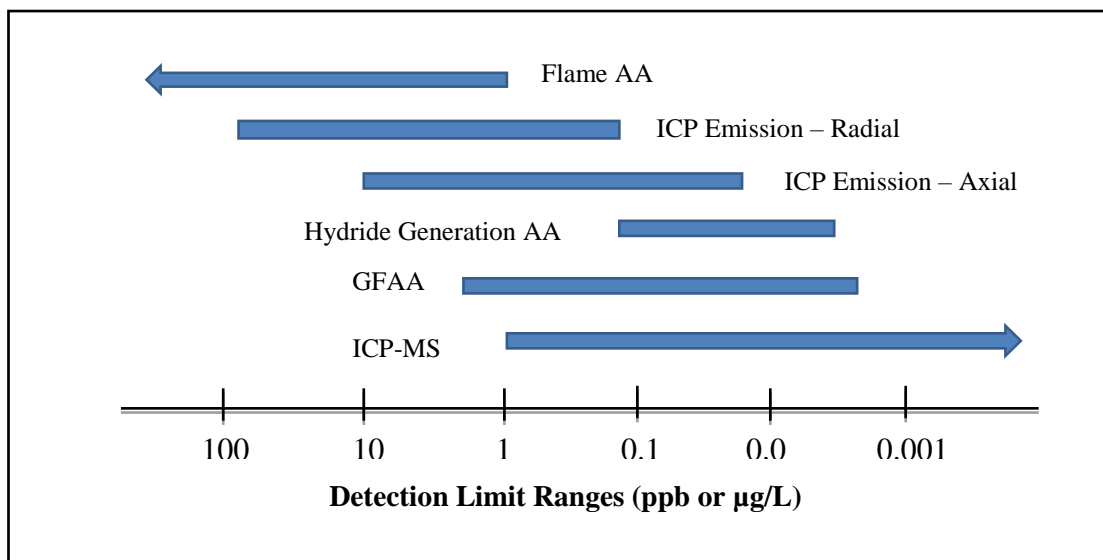
Keinotekoinen mahaneste valmistettiin liuottamalla 2 g NaCl 7 ml:n väkevän ja melkein kiehuvan HCl:n ja noin 250 ml:n ionivaihdetun veden seokseen 1 L:n mittapullossa. Siihen lisättiin 3,2 g pepsiiniä ja täytettiin pullo vedellä 1000 ml:iin. Saatu liuos käytettiin välittömästi valmistuksen jälkeen.⁴⁰

Maanäytteet pantiin Nalgene-muovipulloihin ja lisättiin HCl-pepsiini liuosta. Kontrollinäytteenä toimi 100 ml HCl-pepsiiniliuosta. Pulloihin laitettiin korkit kiinni ja ne asetettiin 37 °C asteiseen vesihauteeseen ravisteltaviksi 2 tunniksi. 10 ml jokaista näytettä kaadettiin koeputkeen ja sentrifigoitiin 3400 rpm 10 minuuttia. Päälliliuos otettiin erilleen ja analysoitiin.⁴⁰

Biokäytettävyysfraktio määritettiin jakamalla mahanesteuutosta saatu metallin massa EPA-menetelmä 3051:llä maanäytteestä saadulla arvolla tai sertifioidun maanäytteen arvolla. Yksittäisten metallien liukoisuus synteettiseen mahanesteeseen vaihteli 2 ja 61 % välillä. Kahdella metallilla, kromilla ja nikkelillä, oli matala biokäytettävyys. Sitä vastoin arseenin ja kadmiumin arvioitiin olevan noin 50 % biokäytettäviä. Tuloksista voidaan päätellä jokaisella metallilla olevan erilainen fysikaalinen ja/tai kemiallinen sitoutumiskapasiteetti maaperään.⁴⁰

6 ANALYTIikka

Jokaiselle alkuaineelle on määritetty tyypillinen toteamisraja eri atomispektroskopisissa analyysitekniikoissa. Tyypilliset toteamisrajat eri laitetekniikoille on esitetty kuvassa 2.



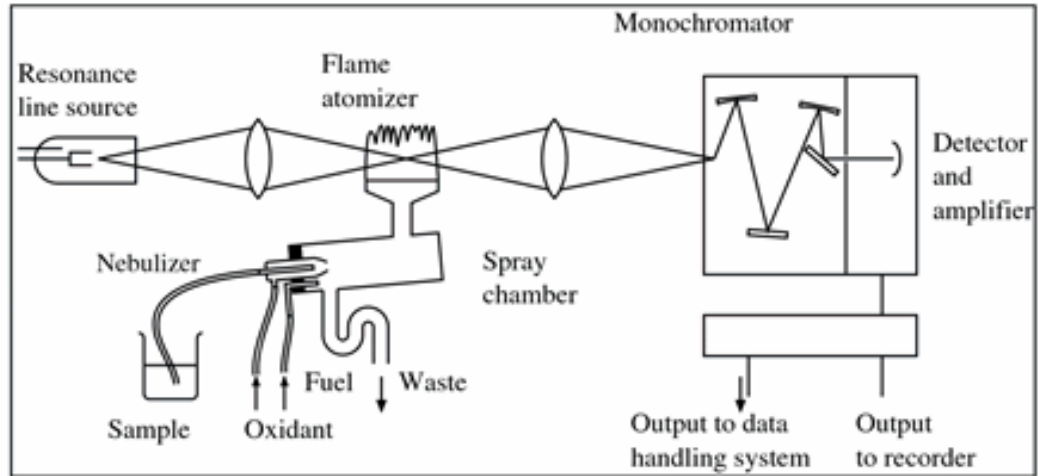
Kuva 2. Tyypilliset toteamisrajat yleisimmin käytetyille atomispektroskopisille analyysitekniikoille.⁴²

6.1 Atomiabsorptiospektrometria

6.1.1 FAAS

Kuvassa 3 on esitetty atomiabsorptiospektrometrin peruskomponentit. Liekkiatomiabsorptiospektrometrissä (FAAS) näyte sumutetaan liekkiin, joka syntyy kahden eri kaasun seoksen palaessa. Tavallisimmin käytetään ilman ja asetyleenin seosta tai typpioksiduulin ja asetyleenin seosta. Syntyneeseen höyrystettyyn näytteeseen suunnataan aallonpituudeltaan tutkittavalle aineelle ominaista saman aineen atomien lähettämää valoa. Valonlähteenä voi toimia onttokatodilamppu (HCL) tai elektroditon purkauslamppu (EDL), joka lähettää määritettävän alkuaineen puhdasta teräväviivaista emissiospektriä. Yleisesti käytetään eri lamppua jokaiselle määritettävälle alkuaineelle lukuun ottamatta joitakin muutaman alkuaineen yhdistettyjä lamppeja. Emissiosignaali moduloidaan joko katkomalla lähetettyä sädettä mekaanisesti n. 200 kertaa sekunnissa tai syyttämällä tai sammuttamalla lamppua jatkuvasti. Moduloitu signaali kulkee atomihöyryn lävitse jol-

loin tutkittavat atomit absorboivat valonlähteen lähettämää säteilyä. Haluttu spektriviiva valitaan monokromaattorin avulla. Erotettu analyyttiviiva ohjataan detektorina toimivalle valomonistinputkelle, missä saapunut valosignaali muutetaan sähkösignaaliksi. Moduloitu signaali vahvistetaan selektiivivahvistimella, jonka jälkeen signaali viimein saadaan ulos tulostusyksiköstä.^{19f,42,43}



Kuva 3. Atomiabsorptiospektrometrin pääkomponentit.^{19f}

Liekkiatomiabsorptiolla vuorisuolasta pääaineita määrittäessä natrium voidaan mitata ilman esikäsitelyä ja kalium voidaan esikäsitellä cesium nitraatilla tai kloridiliuoksella, jottei tapahdu ionisaatiota ilma-asetyleeni liekissä. Kalsiumin mittauksessa on käytetty lantaanikloridi lisäystä häiriöiden peittämiseksi. Magnesiumia on mitattu samalla tavalla kuin kalsiumia paitsi, että 20 mg/l suuremmat konsentraatiot on pitänyt laimentaa.⁴⁴

Jotkut metallit ovat tunnetusti välttämättömiä ihmisen terveydelle ja selviytymiselle, vaikka ne ovat toksisia ja joskus mahdollisesti karsinogeenisia eläville organismeille. Yksi luotettavimmista keinoista määrittää pienissä pitoisuuksissa esiintyviä metalleja on FAAS. FAAS:n toteamisrajat kuitenkin eivät ole useimmiten riittäviä metalli-ioneiden määrittämiseen $\mu\text{g/l}$ pitoisuuksissa. Sen takia useimmiten vaaditaan esikonsentraatiotekniikoita, jotta voidaan parantaa määrittystarkkuutta sekä/tai herkkyyttä.^{17,38}

Havaittuja ongelmia

Köklü ja Akman²³ havaitsivat tutkimuksessaan, että jos suolan konsentraatio kasvaa, absorbanssisignaalista tulee enemmän ja enemmän epästabiili näytteen sumutuksen aikana ja tulokset eivät ole enää toistettavissa. Tämä tapahtuu koska natriumkloridi asettuu polttimon aukolle ja lisääntyvästi tukkii sen aiheuttaen näin, että erimäärä analyyttiä saavuttaa liekin. Toinen syy on, että suurissa suolapitoisuuksissa ei-spektraali ja spektraali häiriöitä ei voida kontrolloida. He huomasivat, että näitä kaikkia vaikutuksia voidaan sietää 0,6 % (w/V) NaCl asti. Toisaalta kun näytteitä laimennetaan 0,6 % asti, tutkittavien analyyttiaineiden konsentraatio tulee liian matalaksi, jotta niitä voitaisiin määrittää. Tutkimuksessa todettiin, ettei ole mahdollista laimentaa näytteitä tarpeeksi ja suorittaa määrittystä suoraan liekki AAS:lla.

6.1.2 GFAAS/ETAAS

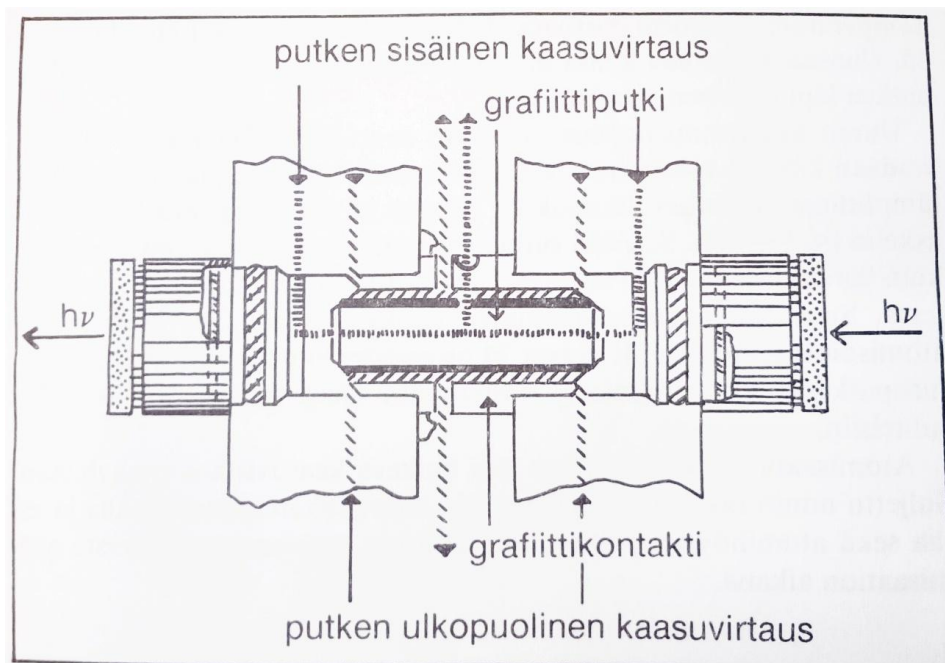
Grafiittiuuni atomiabsorptiota (GFAAS) kutsuttiin aikaisemmin liekittömäksi atomiabsorptioksi. Virallisesti IUPAC on määritellyt kyseisen menetelmän nimeksi elektroterminen atomiabsorptio (ETAAS). Tyypillisesti kaupallinen ETA (elektroterminen atomisoija) koostuu grafiittiputkesta, jonka sisälle näyte annostellaan.⁴⁵

Liekittömistä atomisointitekniikoista grafiittiuunitekniikka on keskeisin. Sen merkittävintä etua liekkitekniikkaan verrattuna on useita kertaluokkia suurempi herkkyys. Se vie kuitenkin enemmän aikaa ja on monivaiheisempi suorittaa.^{25b}

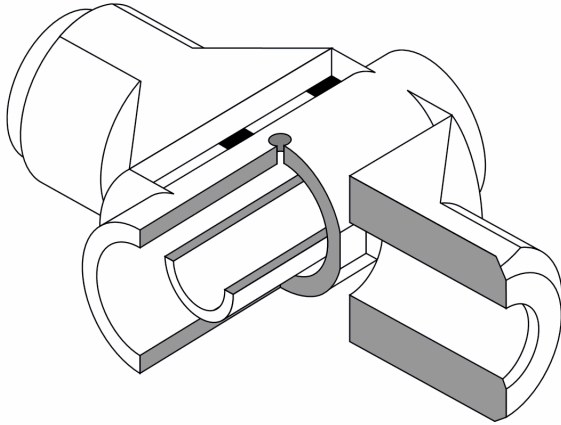
Grafiittiuunin häiriöiden hallinnan vähittäinen kehittyminen on tehnyt vaikeaksi arvioida kirjallisuudesta grafiittiuunin sopivuutta tietyn metallin analysoimiseen tietyistä merivesinäytteistä. Jos käytetään suoraa määrittystä, täytyy käyttää samanaikaisesti taustankorjausta. Nopea lämmitys parantaa esimerkiksi mangaanin, raudan, kuparin ja kromin herkkyyttä ja aiheuttaa vähemmän häiriöitä. Lämpötila-asetusten tarkkuus sallii korkeammat hiiltämislämpötilat ilman analyytin haihtumisen riskiä. Tämä vähentää merisuolataustaa selektiivisellä haihtumisella. Monet metallit muodostavat merisuolan läsnä ollessa haihtuvia klorideja. Matriisin muokkauksessa näytteeseen lisätään materiaalia, joka muuttaa lämpötilaa, jossa analyytti tai matriisi haihtuvat. L'vovin tason käyttö gra-

fiittiuunissa vähentää edelleen kloridien vaikutusta. Zeemanin ilmiön käyttö taustankorjauksessa kasvattaa toteamisrajoja.¹⁷

Tavallinen grafiittiuuni, jonka kaavakuva esitetään kuvassa 4, on noin kolme senttimetriä pitkä, muutaman millimetrin paksuinen suora ja molemmista päistä avonainen putki. Grafiittiputkea kuumennetaan sähkövirran avulla. Grafiitti toimii itse lämmitysvastuksena. Grafiitti kestää korkeita lämpötiloja ja nopeita lämpötilan vaihteluita. Grafiittiputkea kiertää argon- tai typpivirtaus, joka poistaa ilman hapen grafiitin hapettumisen estämiseksi. Siinä on myös vesijähdytys, jotta uunin lämpötila voidaan laskea mittauksen jälkeen nopeasti. Putken sisällä voi olla myös ns. L'vovin taso (kuva 5), jonka päälle näyte pipetoidaan. Tällöin näyte lämpenee tasaisemmin ja näytteen lämpötila seuraa putkessa olevan kaasun eikä putken seinämän lämpötilaa. L'vovin taso vähentää häiriöitä sekä parantaa signaalin laatua.^{25c,43,46}

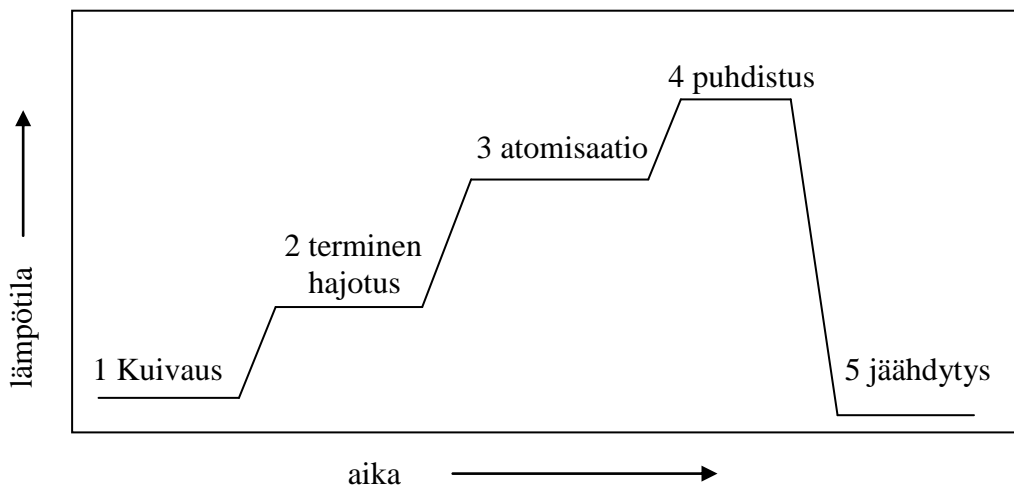


Kuva 4. Grafiittiuuni.⁴³



Kuva 5. Lämpileikkaus grafiittiuunista, johon on integroitu L'vovin taso.^{19g}

Grafiittiuunin toimintaperiaate perustuu kaasumaisten perustilassa olevien atomien kykyyn absorboida sähkömagneettista säteilyä. Atomien absorptio tapahtuu mitattavalle alkuaineelle tyypillisellä aallonpituudella. Grafiittiuunin lämpötila voidaan nostaa 3300 K:iin saakka. Jokaista määritystä varten laaditaan oma lämpötilaohjelma. Yleisesti ohjelmassa on seuraavat vaiheet: (1) Näytteen kuivaus, (2) Matriisi hajotetaan termisesti nostamalla lämpötila tasolle, jossa näyte ei atomisoidu, (3) Analysointi tapahtuu nostamalla lämpötila nopeasti sille tasolle, jossa määritettävä alkuaine atomisoituu, (4) Uuni puhdistetaan nostamalla lämpötila hetkellisesti maksimiarvoon ja (5) Uunin lämpötila lasketaan takaisin huoneenlämpötilaan käyttämällä vesijäähdytystä tai inerttiä kaasu.^{19h,43} Kuvassa 6 on esitetty grafiittiuunin lämpötilaohjelman kaaviokuva.



Kuva 6. Esimerkki grafiittiuunin lämpötilaohjelmasta.^{19h}

Kuivauksen tarkoituksena on haihduttaa liuotin hitaasti ja tasaisesti. Jos liuotin pääsee kiehumään, näyte kuohuu ja roiskuu putken seinälle. Kuivauslämpötilan onkin oltava alhaisempi kuin liuottimen kiehumispiste.^{19h}

Matriisin termisen hajotuksen tarkoituksena on erottaa määritettävästä alkuaineesta häiritsevät ainesosat mahdollisimman hyvin ennen atomisointia. Biologiset näytteet hiiltyvät muodostaen nokea ja savua. Epäorgaaniset yhdisteet tislautuvat, sublimoituvat tai hajoavat sumuksi. Mikäli jokin näistä prosesseista tapahtuu samaan aikaan määritettävän aineen atomisoinnin kanssa, absorptiosignaalin mittaaminen on mahdotonta. Analyysin onnistuminen riippuu termisen hajotuksen oikeista asetuksista. Termisen hajotuksen aikana on varottava määritettävän aineen häviötä. Liian korkean lämpötilan käyttö tai liian pitkä hajotusaika johtaa aineen merkittävään häviöön ennen atomisointi vaihtoa.^{19h}

Suurin osa merivedessä olevasta natriumkloridista haihtuu alle 950 °C. Niin kauan kuin määritettävän metallin atomisointilämpötila on tarpeeksi korkea, suurin osa natriumkloridista voidaan poistaa termisen hajotuksen aikana.¹¹

Atomisaatiolämpötilan tulisi olla tarpeeksi korkea, jotta koko näyte haihtuisi täydellisesti. On suositeltu, että käytettäisiin lämpötilaa, joka on vähän korkeampi kuin analyytin metallin atomisointilämpötila.¹¹ Absorbanssimittaus tehdään tässä vaiheessa. Kun lämpötila kasvaa riittäväksi, tutkittava alkuaine alkaa atomisoitua. Atomisoinnin nopeuteen vaikuttavat sekä lämpötila että tutkittavan alkuaineen kemiallinen sitoutuminen. Absorbanssi on suoraan verrannollinen atomien konsentraatioon, joten se kasvaa atomisoinnin edetessä. Atomit poistuvat grafiittiuunista diffundoitumalla tai inertin kaasuvirtauksen kuljettamina muutamassa sekunnissa. Kaasuvirtauksen voimakkuus vaikuttaa absorptiosignaalin suuruuteen ja määrittelyherkkyyteen. Signaali voi olla kaksiosainen, jos esimerkiksi tutkittava alkuaine atomisoituu kahden eri yhdisteen kautta.^{25d}

GFAAS on laajimmin käytetty analyytin menetelmä hivenainemetallien määrittämiseen merivedestä ja siitä on paljon kirjallisuutta. Erilaisia näytteenkäsittelymenetelmiä on käytetty ja jokaisessa on etuja ja haittoja. Jossain määrin valintaan vaikuttaa määritettävä metalli ja jossain määrin tutkimuksen vaatimukset. Täytyy päättää, halutaanko analysoida metallin kokonaismäärä vai liuennut metalli, joka on saatu suodattamalla.¹⁷

Mangaanin sekä liennut että kokonaismäärä ovat ympäristöllisesti kiinnostavia. Suodattujen näytteiden tai menetelmien, jotka käyttävät kelaatiota tai ioninvaihtoa, analyysi antaa tietoa metallin liuenneista pitoisuuksista. Vastaavasti suorat analyysimenetelmät suodattamattomista näytteistä antavat tietoa kokonaismangaanin pitoisuuksista.¹¹

GFAAS:lla on suuri herkkyys, se on selektiivinen, yksikertainen sekä sillä saavutetaan matala määrittämissrajat. Maaperä- ja merivesinäytteiden suorassa määrittämisessä on jotain vaikeuksia, koska taustan absorptio on suuri ja monimutkaiset epäorgaaniset matriisit sekä suuri suolapitoisuus aiheuttavat häiriöitä.⁴⁶

ETAAS käytetään yleisimmin lyijyn matalien pitoisuuksien toteamiseen. Kuitenkin matriiseissa, joissa on korkea suolapitoisuus, erityisesti alkaaliklorideja, voidaan nähdä korkea taustasignaali sekä analyytin alentunut signaali, joka johtuu haihtuvan lyijykloridin hävikistä tuhkistusvaiheessa. Haihtuvaa lyijykloridia muodostuu matalissa lämpötiloissa sekä kloridia kerrostuu grafiittiputkien viileämpiin päihin. Kun lämpötila nousee, tapahtuu kerrostuneiden kloridien uudelleenhaihtuminen ja atomisaatio lyijyhalidien muodossa, mikä näin vähentää atomisignaalia höyryfaasin häiriöiden johdosta. Lisäksi tapahtuu molekyyliabsorptio ja sironta. Siksi näytteen esikäsittelyssä tulisi käyttää erotusmenetelmiä, kuten uuttamista, sellaisten suolapitoisten näytteiden analysoinnissa, joissa on matalat pitoisuudet analyytti-ioneja.¹³

ETAAS valitaan usein hivenainepitoisten haihtuvien alkuaineiden kuten vismutin, indiumin sekä lyijyn määrittämiseen geologisista ja ympäristönäytteistä. Kemiallisten modifikaattorien käytöstä haihtuvien alkuaineiden stabiloimiseksi esikäsittelyvaiheen aikana on tullut välttämätöntä, jotta voidaan vähentää häiriöitä ja lisätä tarkkuutta. Jos matriisi atomisoidaan analyytin kanssa, tuloksena on iso taustasignaali, jota ei usein voida korjata nykyisillä laitteilla.²²

Modifikaattorin tai modifikaattorisekoituksen käytön päätarkoitus ETAAS:ssa on stabiloida suhteellisen haihtuvia alkuaineita, jotta voitaisiin käyttää korkeimpia sallittuja pyrolyysilämpötiloja näytteen matriisin yhdisteiden tehokkaaseen haihduttamiseen ennen analyytin atomisointia. Käyttämällä korkeimpia mahdollisia pyrolyysilämpötiloja, kohdataan atomisointivaiheessa vähemmän häiriövaikutusta analyyttiin. Ni+Pd+viinihappo (TA)- ja Ni+Pt+TA-modifikaattorisekoitukset on havaittu parhaimmiksi analyyttien analysoimisessa, koska ne kasvattivat pyrolyysilämpötilaa 1200-

1400°C:seen. Prosentuaalinen suhteellinen virhe pieni. Synteettisen meriveden analyysin tarkkuus myös kasvoi.⁴⁷ Muita hyviksi havaittuja matriisin modifikaattoreita ovat Sc+Pb+NH₄NO₃-sekoitus⁴⁶, ammoniumfosfaatti tai ammoniumnitraatti jo läsnä olevan ylimääräisen magnesiumin kanssa²² Kemiallisia häiriöitä on myös poistettu käyttämällä Zeemanin taustankorjausta.^{11,13,22,20}

Koklu ja Akman²⁰ vertasivat vuorisuolan analysoinnissa FAAS- ja GFAAS-menetelmiä. FAAS analysointi suoritettiin APDC/MIBK uuton jälkeen ja GFAAS käytettiin termisesti stabiloidun alustan omaavaa uunia (STPF) L'vov:in tasoa sekä Zeemanin taustankorjausta. Tutkimuksessa käytetty grafiittiuuniohjelma ja määrittäolosuhteet esitetään taulukoissa 5 ja 6. Keinotekoisien näytteiden analyysi osoitti, että molemmilla tavoilla voidaan analysoida häiriöttömästi tässä matriisissa. GFAAS on toistettavampi ja nopeampi ja antaa todenperäisemmän kuvan ilman aikaa vievää näytteen esikäsittelyä sekä mahdollista näytteen saastumista tai häviämistä. Toisaalta matriisin konsentraatioalue sekä analyyttien määrä on rajoitetumpi.

Taulukko 5. Grafiittiuuniohjelma raudan, lyijyn ja sinkin määrittämisessä²⁰

Askel	1	2	3	4	5	6
Lämpötila, °C	90	120	*	**	2650	20
Nousuaika, s	5	5	10	0	1	5
Pitoaika, s	15	10	20	5	5	10
Luku	-	-	-	ON	-	-
Sisäinen virta ml/min (Ar)	300	300	300	0	300	300

* ja** katso taulukko 6

Taulukko 6. Määrittäolosuhteet GFAAS-analyysissä²⁰

Alkuaine	Aallonpituus, nm	Muokkaaja	Tuhkistus/Atomisointi lämpötila °C */**
Fe	248,3	0,05 mg Mg(NO ₃) ₂	1400/2400
Pb	283,3	0,20 mg PO ₄ ³⁻ + 0,01 Mg(NO ₃) ₂	850/1800
Zn	213,9	0,06 mg Mg(NO ₃) ₂	700/1800

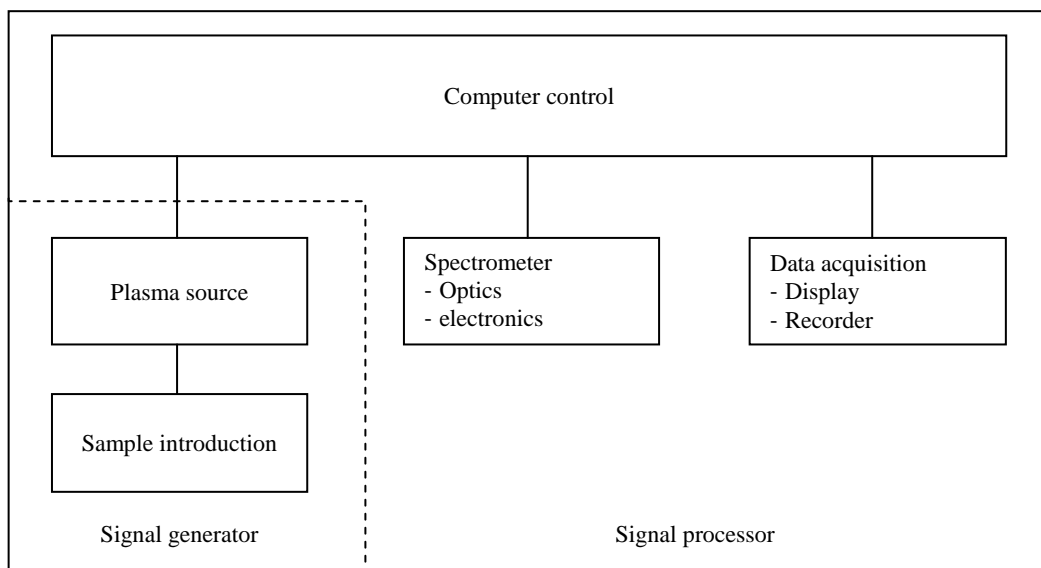
Carrick *et al.*¹¹ käyttivät tutkimuksessaan GFAAS-menetelmää mangaanin analysoimiseen merivedestä. Kun pitoisuus oli yli 2 µg/l, he käyttivät L'vonin tasoa, uusia pyrolyttisesti päällystettyjä grafiittiputkia ja absorbanssisignaalin alueintegraatiota. Näytteissä, joissa pitoisuus oli alle 2 µg/l, käytettiin Zeemanin taustankorjausta, joka tarjosi luotettavat määritysrajat 0,02 µg/l asti. On tärkeää happamoittaa merivesinäytteet, jotta voidaan välttää näytteen hävikki polyetyleenistä tehtyjen näyttekuppien seiniin.

6.2 ICP-AES

Yleisin plasmatyyppe on induktiivisesti kytketty plasma (ICP). Plasma koostuu inertistä kaasusta, argonista, johon tuodaan energiaa muuttuvan magneettikentän avulla. Jotta ulkoinen kenttä voi vaikuttaa plasmaan, siihen on aluksi tuotettava varattuja hiukkasia. Tämä saadaan aikaan argonia ionisoivalla Tesla-purkauksella eli sähkökipinällä. Tällöin syntyy vapaita elektroneja ja positiivisia argonioneja. Elektronit ja argonionit saavat ulkoisesta kentästä energiaa ja törmätessään neutraaleihin argonatomeihin ionisoivat niitä edelleen. Ionisaatioelektronit sitovat ionisoituneen argonikaasun plasmasoihduksi. Näyteliuoksista tehdään sumuttimessa aerosoli. Plasmassa sumuttimien kaasuvirtauksen on oltava alle 1 l/min, joten sumuttimen aukon on oltava pieni. Tästä syystä sumuttimet tukkeutuvat helposti.^{25e}

Induktiivisesti kytketyssä plasma-atomiemissio spektroskopiassa (ICP-AES) näyte atomisoidaan, atomit virittyvät kuumassa plasmassa ja atomien emissio mitataan. Emissioaallonpituus on kullekin alkuaineelle ominainen ja emissiointensiteetti on verrannollinen alkuaineen määrään näytteessä.^{25e}

Plasma-atomiemissiolaitte koostuu kahdesta pääyksiköstä (kuva 7.): (i) signaaligeneraattori ja (ii) signaaliprosessori. Signaaligeneraattori koostuu plasmalähteestä, joka yleisimmin on induktiivisesti kytketty plasma (ICP) soihtu sekä näytteen syöttösystemistä (autosampleri, pumppu, sumutin ja näytteesyöttöputki). Signaaliprosessori sisältää spektrometrin, jossa tapahtuu mittaus, sekä datan hankintayksikön.¹⁹ⁱ

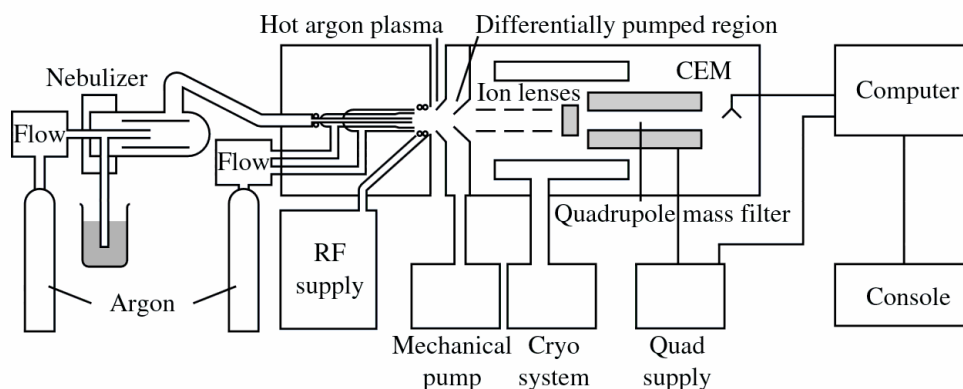


Kuva 7. Plasma-atomiemissiolaitteen perusyksikkö.¹⁹ⁱ

ICP-AES sopii hyvin pohjavesien analysointiin, koska sen avulla voidaan analysoida jopa 20 eri pitoisuuksilla olevaa ainetta. Eri pohjavesien suolapitoisuudet voivat vaihdella suuresti. Speer *et al.*⁴⁸ huomasivat, että joskus suolaisissa liuoksissa (2 % NaCl) seuraavassa näytteessä liuoksen kuljetusnopeus pieneni ja näytteen syöttöletku spontaanisti irtosi Crossflow-sumuttimesta, joka näkyi sisäisen standardiemission pienenemisenä. Syy tähän löytyi sumutus suuttimen tukkeutumisesta. Monien tutkimusten jälkeen havaittiin, että toistamattomuus vaikutus voidaan selittää seuraavasti: jos suolapitoinen näyte lisätään ja sumutin haihduttaa liuottimen, suolapartikkelit saostuvat sumuttimen kaasusuuttimeen ja siten pienentävät kaasun virtausnopeutta. Tutkimuksessa havaittiin myös, että lyhyt pysähdys kaasun virtauksessa ja uusi aloitus avasi suuttimen ja näin saatiin takaisin optimaaliset olosuhteet. Tämä lyhyt käsittely antaa mahdollisuuden analysoida suolapitoisia ja ei-suolapitoisia näytteitä peräjälkeen. Vaikka suolapartikkelien kerrostumista suuttimeen ei voida estää, niin kuitenkin voidaan välttää tuloksiin aiheutuvaa negatiivista vaikutusta.

6.3 ICP-MS

Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS) on hyvin herkkä menetelmä ja se soveltuu hivenaineanalyysiin. Sillä pystytään mittaamaan suurin osa alkuaineista jopa alle ng/l pitoisuuksia. Menetelmällä mitataan säteilyn sijaan ioneja. Tämä mahdollistaa eri isotooppien erottamisen toisistaan, sillä niiden massa on eri, johtuen neutronien vaihtelevasta määrästä.^{25e} Kuvassa 8 on kaavio ICP-MS systeemistä.



Kuva 8. ICP-MS systeemi (Perkin Elmer Corp.).^{19j}

Massa-analysointina käytetään yleisimmin kvadrupolianalysointia. Laitteisto erottaa ionit toisistaan niiden massa-varaussuhteen perusteella. Laitteessa oleva kvadrupoli sisältää neljä sauvaa, joiden tuottama värähtelevä sähkökenttä ohjaa ionien kulkua. Sauvojen läpi pystyy kulkemaan vain tietyn massa-varaussuhteen omaavia ioneja. Ionien erottelu tapahtuu sitä tarkemmin, mitä kauemmin ne viipyvät analysointiosassa. Tähän vaikuttaa niiden lentonopeus. Lentonopeuteen vaikuttaa jännite. Massaspektrometrin detektorit ovat hyvin herkkiä ja ne havaitsevat tehokkaasti erimassaiset ionit. Signaalin suuruus vastaa kyseisten ionien määrää. Massaspekttri kuvaa molekyylin rakennetta, ja spektrin pohjalta yhdiste voidaan tunnistaa.^{25f,49}

ICP-MS:llä on onnistuneesti mitattu suolavesinäytteitä ja menetelmä soveltuu laajalle näyteskaalalle.^{2,27,29,32,36,50} Meriveden erittäin korkea suolapitoisuus on aina ongelma, kun käytetään ICP-MS:ää hivenaineiden määrittämiseen merivedestä. Suolapitoisuus ei vain aiheuta matriisivaikutusta hivenaineiden ionisaatioon, vaan myös polyatomista spektrihäiriöitä sekä näytteenäytösysteemin tukkeutumista.³⁴ Spektrin peittoja tapahtuu, kun polyatomiset ionit muodostuvat matriisin alkuaineista kuten Na, Ca ja Cl.³¹

Raudan toteamisrajaa on parannettu käyttämällä runsaampaa ^{56}Fe -isotooppia ^{57}Fe isotoopin sijaan sekoitetun typpi-argonkaasu-plasman kanssa.²⁷

Hivenainepitoisuudet ovat luonnollisessa merivedessä usein liian matalia, jotta niitä voitaisiin mitata suoraan ICP-MS:llä. Tämän johdosta hivenaineiden esikonsentroidi sekä suolan poistaminen merivesinäytteistä ovat tarpeellisia, jotta merivettä voidaan analysoida ICP-MS:llä. Matriisihäiriöt ICP-MS:llä voidaan helposti voittaa adsorbimalla neutraaleja metallikomplekseja ei-polaariseen hartsialustaan. Samalla analyysin tarkkuus ja toteamisrajat paranevat.^{31,32,34}

Merivedessä olevien hivenaineiden määrittämisessä on käytetty ionikromatografia (IC), kaasukromatografia (GC), nestekromatografia (LC) ja kapillaarielektroforeesia (CE) erilaisissa muodoissaan ICP-MS:ään kytkettynä erotettujen analyyttien analysoimista varten. On-line esikonsentroidi on yksi parhaista näytteen esikäsittelymenetelmistä, kun käytetään ICP-MS. Menetelmä vaatii hyvin vähän näytteen käsittelyä sekä reagenssien lisäystä ja tästä syystä saadaan hyvin matalia nollanäytteiden pitoisuuksia.^{16,36}

Pozebon *et al.*²⁸ vertasivat kahta flow injection (FI) näytteensyöttömenetelmää hivenaineiden (Cu, Cd, Pb, Bi, Au, Ag, As(III) Se(IV)) määrittämisessä ICP-MS:llä merivedestä. Toinen systeemi oli liitetty spektrometrin pneumaattiseen sumuttimeen (PN) ja toinen oli liitetty elektrotermiseen höyrystimeen (ETV), jotka molemmat olivat liitetty samaan spektrometriin. Paljon enemmän taitoa vaadittiin FI-ETV-systeemin asentamiseen ja käyttämiseen kuin FI-PN-systeemin. Myös FI-ETV-systeemi oli kalliimpi, koska tarvittiin ylimääräinen laitteisto, elektroterminen höyrystin. Kuitenkin FI-ETV-systeemillä saavutettiin matalammat toteamisrajat sekä orgaaniseen liuottimeen liittyvät ongelmat voitiin melkein kokonaan poistaa. Näistä syistä tutkimuksessa suositeltiin FI-ETV-systeemin käyttämistä, mikäli elektroterminen höyrystin on saatavilla.

Ultra-hivenainepitoisten alkuaineiden suora määrittäminen ICP-MS:llä ilman näytteen käsittelyä, sekä toteamisrajojen merkittävä parannus, on mahdollista liuoksesta, jossa on 30 g/l natriumkloridia. Kuitenkin tässäkin menetelmässä rajat muodostuvat matriisin yhdisteiden aiheuttamista häiriöistä. Parannukset laitteiden stabiilisuudessa saavutetaan lisäkaasulla, joka lisätään aerosolivirtaan ja näin vältetään suolakertymä soihdun aerosoliputkessa sekä High Matrix Content (HMC) kartion käytöllä, joka ei näytä tukkeutuvan, edes natriumkloridikonsentraation ollessa 50 g/l.⁵¹

6.4 NAA

Neutroniaktivaatio (NAA) perustuu neutronien ja aineen ytimien välisiin vuorovaikutuksiin. Neutronisieppausta seuraavat ytimen emittoimat karakteristiset gammakvantit mahdollistavat ytimen tunnistamisen gammaspektrin avulla. Neutroniaktivaatioanalyysi (NAA) voidaan suorittaa erilaisilla menetelmillä. Näillä on omat nimityksensä. PGNAA (Prompt Gamma Neutron Activation Analysis), jossa gammaspektriä kerätään samalla kun näytettä säteilytetään neutroneilla. DGNAA (Delayed Gamma Neutron Activation Analysis), jossa syntyvä gammasäteily mitataan vasta neutronisäteilytyksen jälkeen. Mikäli aktivointi tapahtuu nopeiden neutronien avulla, käytetään nimitystä FNAA (Fast Neutron Activation Analysis). Muita menetelmiä ovat RNAA (Radiochemical Neutron Activation Analysis) ja INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis).⁵²

INAA on neutroniaktivaatioon perustuva menetelmä, jossa säteilytetään hyvin pientä (luokkaa 100 mg) näytettä voimakkaalla termisten neutronien vuolla ja mitataan aktivaatiogammoja. Koska käytettävä näyte on pieni, saadaan koko näyte katettua homogeenisella neutronivuolla ja aktivaatiogammojen määrä on suoraan verrannollinen kunkin aineen pitoisuuteen. Syntyneet gammat on myös helppo mitata, sillä vaimentumista ei tapahdu ja pieni näyte on helppo ympäröidä ilmaisimilla. INAA-menetelmällä on mahdollista selvittää aineen absoluuttinen koostumus, ilman tarvetta suhteelliselle mitaukselle.⁵²

Suolaa on onnistuneesti määritetty neutroniaktivaatioanalyysillä. NAA on herkkä sekä tarkka, ja se soveltuu useampien tärkeiden hivenaineiden määrittämiseen merivedestä. Kuitenkaan suolavesitausta ei sovellu hyvin aktivaatioanalyysiin, koska natriumkloridi aiheuttaa suuren fotonitaustan. Myös bromi aiheuttaa erittäin suurta taustasäteilyä, joka täysin peittää useimpien alkuaineiden signaalin, joiden aktivaatiotuotteiden puoliintumisaika on vastaavanlainen. Kelatoivaa hartsia käyttämällä oikeastaan kaikki alkalimetallit, maa-alkalimetallit ja kloori voidaan poistaa ja vain alle 0,1 % bromia jää. Neutroniaktivaatio on kallis menetelmä.^{3,17,18,30,41}

Hyvin suolapitoisten vesien esisäteilytyksessä on merkittäviä hyötyjä. Natriumin, kloorin ja bromin poistaminen vähentää taustasäteilyä lyhyiden välipulssien aikana ja näin mahdollistaa alkuaineiden määrittämisen, joka ei olisi muuten mahdollista ilman jonkin tyyppistä erottamista. Chelex-100 käyttö ennen säteilytystä saa aikaan kiinteän näytteen,

joka poistaa säilytys-, säteilytys- ja nestemäisten näytteiden käsittelyongelmia. Chelex-100 hartsi erotus ja esikonsentroidi sovellus on erittäin käyttökelpoinen tekniikka NAA:lle. Al, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sc, Th, U, V sekä Zn ovat alkuaineita, joiden on osoitettu olevat analyttisesti määritettävissä hyvin suolapitoisista vesistä. Natriumin, kloorin ja bromin poistaminen ennen säteilytystä mahdollistaa muiden alkuaineiden määrittämisen, joilla on lyhyt tai keskipitkä puoliintumisaika sekä vähentää suuresti henkilökunnan saamaa säteilyannosta.¹⁸

6.5 Kromatografia

Kromatografiassa näyte jaetaan analyysin aikana komponenteikseen tunnistamista varten. Jakautuminen tapahtuu kromatografiakolonissa tai -levyllä, jossa kaksi toisiinsa liukenematonta faasia, stationäärifaasi ja liikkuva faasi, ovat vuorovaikutuksessa toistensa kanssa. Näytemolekyylit tarttuvat toistuvasti stationäärifaasiin ja irtoavat siitä liikkuvaan faasiin ja ovat näin dynaamisessa tasapainossa faasien välillä. Koska eri yhdisteillä on erilainen tasapaino liikkuvan ja stationäärifaasin välillä, ne kulkeutuvat eri nopeuksilla ja ne voidaan siten erottaa toisistaan. Ionikromatografiassa ionivuorovaikutukset vaikuttavat eri faaseilla yhdisteiden tasapainoon. Ionisoituneet aineet tarttuvat stationäärifaasin pintaan sähköisillä voimilla. Tällöin stationäärifaasissa on varattuja kohtia, joihin vastakkaismerkkiset ionit voivat kiinnittyä.^{25g}

Ionikromatografia (IC) soveltuu alkali ja maa-alkali-ionien analysoimiseen.^{50,53} Hyvin suolapitoisten vesiliuosten analysoimisessa on käytetty IonPac CS12A :ta erotuskolonina ja rikkihappoa eluenttina, kun analyytit ovat olleet samalla pitoisuusalueella. Erittäin suolapitoisten vesiliuosten analysointi on mahdollista, mutta aikaa vievää. Toisaalta menetelmä on erittäin käyttökelpoinen nopeaan semikvantitatiiviseen kationien seulontaan.⁵³

6.6 Sonoluminesenssi

Sonoluminesenssi on ilmiö, jossa nesteessä olevaa kuplaan kohdistettu voimakas ultraäänikenttä saa kuplan lähettämään valoa. Äänikentässä voimakkaan epälineaarisesti kavitoiva kupla romahtaa suurella nopeudella. Samalla kupla kuumenee tuhansien, jopa kymmenien tuhansien asteiden lämpötilaan. Syntyvä valopulssi on erittäin lyhyt. Suuri lämpötila saa ilman kaasut ja vesihöyryn reagoimaan keskenään ja liukenemaan veteen, jolloin kuplaan kertyy vain ilman sisältämiä kemiallisesti inerttejä jalokaasuja, pääasias-
sa argonia. Yleisimmin hyväksytyt teorian mukaan romahdusvaiheessa muodostuu shokkiaaltoja, jotka kohdentuvat kuplan keskellä ja räjähtävät ulospäin kuumentaan kuplan korkeisiin lämpötiloihin. Kuumentunut kaasu muodostaa plasman, jonka lähettämä säteily nähdään valona.⁵⁴

Chmilenko ja Baklanov⁵⁵ tutkivat mahdollisuutta käyttää sonoluminesenssia analyyttisen signaalin lähteenä määrittäessä alkali- ja maa-alkalialkuaineita. Tutkimuksessa käytettiin esimerkkinä natriumin, kalsiumin ja magnesiumin määrittämistä natriumkloridi- ja pöytäsuolaliuoksista.

6.7 XRF

Röntgenfluoresenssimenetelmää (XRF) käytetään sekä kvalitatiiviseen että kvantitatiiviseen analysointiin. Tutkittavaa materiaalia säteilytetään röntgensäteilyn aallonpituudella toimivilla säteilylähteillä, yleensä röntgenputken avulla. Röntgensäteilyn energia riittää sinkoamaan alkuaineiden sisimmältä kuorelta elektronin pois ytimen vaikutuspiiristä. Elektronivajaa atomi pyrkii energiaminiimiin korvaamalla poistuneen elektronin ulommalla kuorella olevalla elektronilla. Elektronin siirtymistä vastaava energiaero on spesifinen, sillä jokaisen alkuaineen elektronirakenne on erilainen. Tällöin syntyy kullekin alkuaineelle karakteristinen säteily, joka on tunnistettavissa. Pitoisuudet voidaan määrittää syntyvän säteilyn intensiteetin määrästä.^{25h,56}

XRF-menetelmällä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä. Menetelmän pitoisuusalue on laaja menetelmästä riippuen 0,0001 %:sta 100 %:iin. Näytteen esikäsittelyksi riittää tavallisesti homogenisointi, sillä analysointi tapahtuu

lähes täysin pinta-analyysinä. Koska mittaus suoritetaan suoraan näytteestä ilman hajotavia toimenpiteitä, kuten liuotusta, näyte ei tuhoudu ja analysointi ei aiheuta käsiteltävää jätettä. Mittauspinnan tulee kuitenkin edustaa koko näytettä. Analysoitavan näytteen tulee olla mahdollisimman homogeeninen, sillä virittyminen näytteestä tapahtuu satunnaisesti ja siihen vaikuttaa huomattavasti säteilyn tunkeutumissyvyys. Lisäksi ylimääräinen (> 25 %) kosteus aiheuttaa virhettä analyysiin. Suositeltava raekoko kvantitatiivista analyysiä varten on 50–70 µm. Tarvittaessa voidaan vähentää tiheyden aiheuttamaa vaihtelua mittaustuloksiin puristamalla näyte sidosaineen kanssa homogeeniseksi briketiksi.^{17,56} Näytteen suuri kokovaatimus voi aiheuttaa ongelmia.

XRF-menetelmää on käytetty mangaanin, raudan, nikkelin, kuparin ja sinkin määrittämiseen merisuolasta, jotka oli jaettu happoliukoisiin ja liukenemattomiin komponentteihin. Mittaukset tehtiin myös samoista näytteistä käyttämällä AAS, ICP-AES tai spektrofotometriä, jonka jälkeen tuloksia verrattiin keskenään. Menetelmä toimi onnistuneesti. Tutkimuksessa huomattiin, että merkittäviä määriä rautaa siirtyi happoon liukenemattomaan jäännökseen ja tämän vuoksi suolanäytteiden liuottamismenetelmät voivat muuttaa happoon liukenevien komponenttien analyttisiä arvoja.⁵⁷

6.8 Muita menetelmiä

Kirjallisuudesta löytyy myös muita menetelmiä suolan analysointiin, kuten: (1) Klooria on käytetty halogeenien ilmaisemiseen.⁵⁸ (2) Gravimetrisesti voidaan määrittää sulfaatteja bariumsulfaatteina.⁵⁸ (3) Elektrometrisellä titrauksella voidaan määrittää näyteliuoksen emäksisyys (CO_3^{2-} ja HCO_3^-).⁴⁴ (4) Argentometrisellä menetelmällä määritetään kloridin konsentraatio. Liuos saostustitrataan hopeanitraatilla käyttämällä kaliumkromaattia indikaattorina.⁴⁴ (5) Turbidimetrisellä menetelmällä määritetään sulfaatin konsentraatio. Sulfaatti-ioni saostetaan vetykloridiliuoksesta bariumkloridilla ja bariumsulfaattisuspension absorbanssi mitataan spektrofotometrillä.⁴⁴ (6) Spektrofotometrillä voidaan mitata nitraatin UV-absorptio aallonpituudella 220 nm ja 275 nm.⁴⁴

7 TULOKSIA KIRJALLISUUDESSA ESIINTYNEISTÄ TUTKIMUKSISTA

Yleisesti ottaen meri-, järvi- ja haihdutettu suola ovat hyvin puhtaita. Määritettyjen aineiden pitoisuudet olivat korkeampia puhdistamattomassa meri- ja järvisuolassa kuin puhdistetussa suolassa. Kuitenkaan meri- ja järvisuolasta ei saada merkittäviä määriä välttämättömiä hivenaineita, koska niiden pitoisuudet suolassa ovat liian matalia tai niiden yhdisteet eivät ole biosaatavassa muodossa. Alumiinin pitoisuuksia suolassa voidaan pitää hyvänä indikaattorina saven epäpuhtauksista.^{3,9,41}

Puhdistamattoman suolan kloridi (natriumkloridina) pitoisuus voi olla liian alhainen eri maiden ruokasuolan vaatimuksiin, kuten Binega⁴⁴ havaitsi tutkimuksessaan. Natriumkloridipitoisuuden 95,22 % todettiin olevan liian alhainen verrattuna Etiopian vaatimukseen, jossa ruokasuolan natriumkloridipitoisuuden tulee olla vähintään 96 %. Pienellä käsittelyllä on mahdollista saada puhdistamattomasta suolasta tavallista suolaa ja vielä lisäkäsittelyllä pöytäsuolaa.

Khaniki *et al.*¹⁰ havaitsivat sekä puhdistamattomasta että puhdistetusta vuorisuolasta mitatuissa hivenainepitoisuuksissa korkeita pitoisuuksia lyijyä ja kadmiumia. Puhdistetussa vuorisuolassa pitoisuudet olivat kuitenkin hieman alhaisempia. Lyijyn, kadmiumin, raudan, kuparin ja alumiinin pitoisuudet olivat suuremmat puhdistamattomassa keittiösuolassa kuin puhdistetussa pöytäsuolassa. FAAS:lla mitatut tulokset esitetään taulukossa 7.

Taulukko 7. Raskasmetallipitoisuudet pakatussa syötävässä suolassa (mg/kg)¹⁰

	Pb	Cd	Zn	Fe	Cu	Al
Keittiösuola	1,60±0,90	0,91±0,32	0,602±2,54	17,80±6,12	1,24±0,91	5,82±0,61
Pöytäsuola	0,87±0,53	0,65±0,34	6,50±4,86	15,30±5,96	1,21±0,80	5,60±0,75

Ji *et al.*² tutkivat merisuolaa, joka oli saatu kuivattamalla auringon avulla rannikon merivedestä, käyttämällä ICP-MS:ää ja ICP-AES:ää. Luonnollisen aurinkokuivatun suolan alkuaineiden pitoisuus vaihteli pääainetasoista hivenainetasoihin. Saannot olivat useimmilla alkuaineilla enemmän kuin 80 %, sen jälkeen, kun ne oli ensin esikonsentroitunut kelatoivalla hartsilla. Al, Fe, Mn, Ti, Pb ja Th pitoisuudet olivat paljon suuremmat

merisuolassa kuin merivedessä, koska ne konsentroituivat aurinkokuivattuun suolaan yhdessä suspensoituneiden partikkelien kanssa. Toisaalta Cd, Mo, V, U, alkali- ja maa-alkalimetallien pitoisuudet olivat matalampia merisuolassa kuin merivedessä. Tämä voi johtua siitä, että kyseiset alkuaineet pysyvät mieluummin liuosfaasissa kristallisoitumisprosessin aikana.

Ji *et al.*² havaitsivat tutkimuksessaan erisuuruisia pitoisuuksia monilla alkuaineilla kuten raudalla, alumiinilla, mangaanilla ja harvinaisilla maametalleilla (REEs), kun suolanäyte oli liuotettuna veteen tai vastaavasti 0,1M typpihappoon. Yleisesti ottaen typpihappoon liuotetun suolan alkuaineiden pitoisuudet olivat korkeammat kuin veteen liuotetun suolan. Tulokset esitetään taulukossa 8. Myöhemmin (taulukko 17) esitetään vastaavanlainen tulos, joka on saatu XRF:llä.

Taulukko 8. Analyyttialkuaineiden konsentraatiot (ng/g) määritettynä ICP-MS:llä ja ICP-AES:lla.²

Alkuaine	Liuotettu 0,1M HNO ₃	Liuotettu puhtaaseen veteen
Na ^a	3,89x10 ⁸	3,84x10 ⁸
K ^a	7,82x10 ⁵	8,02x10 ⁵
Ca ^a	0,96x10 ⁶	0,99x10 ⁶
Mg ^a	1,71x10 ⁶	1,77x10 ⁶
Sr ^a	2,77x10 ⁴	2,86x10 ⁴
Ba ^a	212	196
Al ^b	300	54,9
Mn ^b	1810	974
Fe ^b	1810	87,9
Ti	10,9	1,45
V	2,18	1,02
Co	0,679	0,113
Cu	14,4	5,89
Zn	36,1	6,48
Ga	0,195	0,048
Y	1,72	0,100
Mo	9,80	9,28
Cd	0,969	0,844
Sn	1,15	0,216
La	2,85	0,191
Ce	5,75	0,282
Pr	0,654	0,036
Nd	2,46	0,131
Sm	0,468	0,022
Eu	0,095	0,0047
Gd	0,434	0,018
Tb	0,058	0,0027
Dy	0,310	0,014
Ho	0,059	0,0029
Er	0,151	0,0078
Tm	0,018	0,0012
Yb	0,119	0,0072
Lu	0,017	0,0010
Pb	86,7	38,0
Th	0,171	0,025
U	2,33	1,40

^a Näiden alkuaineiden mittaamiseen käytettiin ICP-AES

^b Näiden alkuaineiden mittaamiseen käytettiin ICP-AES esikonsentroidin jälkeen
Muut mitattu ICP-MS:llä

Steinhauser *et al.*³ analysoivat tutkimuksessaan 18 vuorisuolanäytettä Itävallasta, Saksasta, Pakistanista, Puolasta, Sveitsistä sekä Ukrainasta, joista osa oli kaupallisesti saatavilla. Tutkittujen hivenaineiden biosaatavuutta arvioitiin happokäsittelyllä. Taulukossa 9 on esitetty vuorisuolanäytteiden analysoinnin tulokset. Niiden alkuaineiden, joiden pitoisuuksia voitiin määrittää käsitellystä suolasta, voidaan ajatella olevan biosaatavia.

Taulukko 9. 18 vuorisuolanäytteen hivenainepitoisuudet (mg/kg) määritettynä INAA:lla³

Alkuaine	käsittelemätön suola	käsitelty suola
Al	79 – 3360	-
Sc:	0,01 - 0,64	0,05 - 0,02
Ca: %	0,5 - 1,2	-
Cr:	1,06 - 4,02	-
Mn:	42 – 207	-
Fe:	6 – 1749	5 - 143
Co:	0,01 - 0,75	0,01 - 0,08
Zn:	0,28 - 3,83	-
Br:	2,2 - 97,2	-
Rb:	0,66 - 8,06	-
Sr:	14 – 513	15 - 80
Sb:	0,02 - 0,17	-
Cs:	0,01 - 1,43	0,01 - 0,23
Ba:	7 – 33	-
La:	0,6 - 1,6	-
Ce:	0,72 - 3,43	-
Sm:	0,08 - 0,26	0,12
Eu:	0,004 - 0,056	0,023 - 0,014
Tb:	0,01 - 0,05	0,01
Hf:	0,05 - 0,18	-
Ta:	0,004 - 0,048	-
Th:	0,02 - 0,56	0,09 ja 0,07

Suurimmassa osassa vuorisuolanäytteistä hivenainepitoisuudet olivat liian matalia, jotta niillä olisi biologisia vaikutuksia. Suola voi sen vuoksi lisätä ihmisen ravintoon merkittävästi vain natriumia ja kloridia. Suolan muiden hivenaineiden (pl. sinkki) antama hyöty ihmisen keskimääräisiin tarpeisiin voidaan hylätä. Välttämättömät hivenaineet kuten rauta ja kalsium esiintyvät enimmäkseen liukenemattomassa muodossa, todennäköisesti rautaoksida ja kipsinä, joten niiden ravitsemuksellinen arvo on mitätön. Vaikka joissakin vuorisuolanäytteissä voi olla merkittävä osa kromin ja mangaanin suositellusta päivittäisestä saannista (RDI), ihmiset saavat näitä aineita tarpeeksi tavallisesta ruoasta. Siten analyttisestä näkökulmasta katsottuna, ei ole terveyssyytä käyttää puhdistamattomaa vuorisuolaa ravitsemuksellisessa mielessä. Puhdistamattoman vuorisuolan käyttöön liittyy joitakin haittoja, siinä voi olla hygroskooppisia aineita, kuten magnesium- ja kalsiumkloridi tai raskasmetalleja.³

Köklü ja Akman²³ analysoivat kadmiumin ja kuparin pitoisuuksia suolanäytteistä FAAS:lla käyttämällä kahta näytteen esikäsittelymenetelmää; neste-neste-utto (ekstraktio) ja kiinteäfaasiutto (adsorptio). Taulukossa 10 esitetään tulokset. Molempien metallien saanto tapahtui tyydyttävästi ja toistettavasti kummallakin esikäsittelymenetelmällä. Adsorptiomenetelmän aikaa vievimmät vaiheet ovat näytteen kulku pylvään läpi, adsorboitujen alkuaineiden eluointi sekä silikan pesu jokaisen määrityksen jälkeen. Yksivaiheinen uutto on nopeampi. Se kuitenkin vaatii käyttäjältään enemmän kokemusta ja taitoa. Saastumisriski on suunnilleen samansuuruinen molemmissa menetelmissä. Adsorptiomenetelmän suurin etu on sen erittäin korkea konsentroidumiskerroin.

Taulukko 10. Kadmiumin ja kuparin määrittäminen muutamasta suolaesiintymästä, µg alkuainetta / g kuivattua näytettä²³

Näyte	Cd		Cu	
	Ext.	Ads.	Ext.	Ads.
A ^a	0,29±0,03	0,32±0,04	0,35±0,01	0,39±0,02
B ^a	0,45±0,04	0,41±0,04	0,24±0,01	0,23±0,02
C ^b	0,40±0,03	0,37±0,04	0,31±0,02	0,30±0,03
D ^b	0,24±0,03	0,29±0,03	0,44±0,03	0,45±0,02

^aOpen-pan deposit; ^bRock-salt deposit

Köklün ja Akmanin²⁰ tutkimuksessa mitattiin raudan, lyijyn ja sinkin pitoisuudet suolanäytteissä sekä FAAS:lla APDC-MIBK uuton jälkeen, että suoralla GFAAS menetelmällä. Tulokset esitetään taulukossa 11. Tuloksien muutamaiset poikkeukset johtuvat todennäköisimmin analyytin häviöstä tai saastumisesta näytteen uuttamisen aikana.

Taulukko 11. Raudan, lyijyn ja sinkin pitoisuudet (mg/kg) suolanäytteissä. GFAAS arvot suoran analyysin jälkeen; FAAS arvot uuton jälkeen²⁰

Näyte	Fe		Pb		Zn	
	FAAS	GFAAS	FAAS	GFAAS	FAAS	GFAAS
A	1,8	2,0	2,3	1,5	3,3	3,0
B	5,5	6,0	2,4	2,3	1,9	1,5
C	2,5	2,1	5,5	7,1	2,6	2,2

Amorim ja Ferreira²⁴ analysoivat useita pöytäsuolanäytteitä, jotka oli kerätty Salvador Citystä, Brasiliasta. Menetelmänä käytettiin neste-nesteuuttoa ja FAAS. Saadut kadmiumin ja lyijyn tulokset (taulukko 12) olivat kaikissa näytteissä matalampia kuin Brasilian korkeimmat sallitut arvot, jotka ovat Cd 0,5 ja Pb 2 µg/g.

Taulukko 12. Kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet (ng/g) analysoiduissa suolanäytteissä²⁴

Näyte	Cd	Pb
1	<LQ	62±5
2	<LQ	49±3
3	1,0±0,1	<LQ
4	1,3±0,1	33±1
5	7,3±0,9	<LQ
6	4,3±0,3	85±3
7	2,9±0,3	59±4
8	2,8±0,1	61±4
9	3,8±0,2	83±1
10	1,5±0,1	106±5

Soylak *et al.*⁹ määrittivät kuparin, nikkelin, koboltin, mangaanin, lyijyn ja kadmiumin pitoisuuksia Turkista saaduista puhdistamattomista vuorisuolanäytteistä. Analysointi suoritettiin FAAS:lla dysprosiumhydroksidi keraaostuksen jälkeen. Tulokset esitetään taulukossa 13.

Taulukko 13. Analyytti-ionien pitoisuudet ($\mu\text{g/g}$) puhdistamattomassa vuorisuolassa⁹

Suolanäyte	Cu	Ni	Co	Mn	Pb	Cd
Palas Mavkii	0,23±0,02	0,39±0,10	0,27±0,04	<0,26	0,96±0,30	<0,14
Tuz						
Palas Ömer	0,25±0,04	0,46±0,04	0,30±0,06	<0,26	1,11±0,10	<0,14
Hacili						
Palas Ömer	0,30±0,01	0,63±0,20	0,33±0,06	<0,26	1,26±0,20	0,14±0,01
Hacili 2						
Palas Isik	0,38±0,05	0,66±0,16	0,39±0,05	<0,26	1,32±0,20	0,15±0,01
Tepe						
Kastamonu 1	<0,17	0,60±0,04	<0,22	<0,26	0,60±0,10	<0,14
Nevsehir 2	<0,17	0,38±0,06	<0,22	0,28±0,03	0,71±0,15	<0,14
Nevsehir 3	<0,17	0,43±0,05	<0,22	0,26±0,02	0,80±0,10	<0,14
Konya	0,20±0,09	0,62±0,10	0,24±0,04	0,36±0,04	0,72±0,20	0,17±0,01
Kirsehir	0,17±0,05	0,52±0,10	0,22±0,05	0,52±0,07	0,72±0,20	0,21±0,02

Binega⁴⁴ analysoi pääaineet ja hivenaineet, jotka löytyvät Assalen (Etiopia) vuorisuolaesiintymän suolasta. Esiintymä on yksi suurimmista maailmassa ja tulokset (taulukot 14 ja 15) osoittavat, että suolaesiintymää voidaan pienellä käsittelyllä hyödyntää ruokasuolana. Käsittelemättömänä se ei vielä täytä Etiopian laatuvaatimuksia.

Taulukko 14. Vuorisuolanäytteen pääaineet⁴⁴

Kationi/Anioni	%
Karbonaatti (CO ₃ ²⁻)	0,00
Bikarbonaatti (HCO ₃ ⁻)	1,39
Kloridi (Cl ⁻)	60,86
Sulfaatti (SO ₄ ²⁻)	0,09
Fluoridi (F ⁻)	0,001
Nitraatti (NO ₃ ⁻)	<0,003
Natrium (Na)	37,47
Kalium (K)	0,02
Kalsium (Ca)	0,18
Magnesium (Mg)	0,01
Boori (HBO ₂)	0,05
Silika (SiO ₂)	0,02
Bromidi (Br ⁻)	0,29
Jodidi (I ⁻)	0,004

Taulukko 15. Hivenaineet vuorisuolanäytteessä⁴⁴

Alkuaine	ppm
Lyijy (Pb)	<0,1
Kupari (Cu)	<0,1
Kokonaisrauta (Fe ²⁺ + Fe ³⁺)	44

Chmilenko ja Baklanov⁵⁵ käyttivät sonoluminesenssi spektrofotometriä, joka perustui AAS-3 atomiabsorptionspektrofotometrin käyttöön natriumin, kalsiumin ja magnesiumin määrittämiseen natriumkloridista, vuorisuolasta ja tyhjiöhaidutetusta suolaliuoksesta. Tulokset esitetään taulukossa 16. Tutkimuksessa havaittiin sonoluminesenssi-menettelyn soveltuvan natriumin määrittämiseen natriumkloridista, vuorisuolasta ja tyhjiöhaidutetusta suolaliuoksesta. Tämä johtuu siitä, että tämä menetelmä ei vaadi merkittävää näytteen laimentamista. Näissä näytteissä oleva kalsium ja magnesium voitiin myös määrittää tyydyttävällä analyttisellä tarkkuudella yli 10 g/l pitoisuudella. Menetelmä tarjoaa paremman analyttisen menetelmän korkeiden metallikonsentraatioiden (yli 50 g/l) määrittämiseen kuin atomiabsorptionspektrometri.

Taulukko 16. Natriumin, kalsiumin ja magnesiumin määrittäminen natriumkloridista ja vuorisuolasta⁵⁵

Näyte	Sonoluminesenssi- spektrofotometri			Atomiabsorptio- spektrofotometri		
	Na	Mg	Ca	Na	Mg	Ca
Vuorisuola	143,8	10,1	15,1	134,6	10,9	15,9
	± 7,5	±1,7	± 2,2	± 21,2	± 0,3	± 0,5
Kemiallisesti puhdas NaCl	150,3	-	-	141,5	-	-
	± 6,0			± 20,8		
Tyhjiöhaihdutettu suola	148,2	-	-	140,8	-	-
	± 6,2			± 22,2		

Iwatsuki *et al.*⁵⁷ kehittivät yksinkertaisen menetelmän sekä happoliukoisten että ei-happoliukoisten hivenmetallikomponenttien kuten mangaanin, raudan, nikkelin, kuparin ja sinkin määrittämiseen merisuolasta. Menetelmänä käytettiin röntgenfluoresenssia (XRF) yhdistettynä yksinkertaistettuun keraaostusmenetelmään, joka mahdollistaa analyyttilaisten samanaikaisen määrittämisen. Analyyttiliset tulokset kyseisistä alkuaineista merisuolanäytteissä esitetään taulukossa 17.

Suomessa myytävästä kristallisuolasta on vaikea löytää laajoja tieteellisiä analyysituloksia. Etsittäessä tietoa kristallisuolan alkuainepitoisuuksista ja koostumuksesta, löytyy yleensä kaksi lähdettä,^{59,60} joista jompaan kumpaan moni välittäjä viittaa sekä niiden avulla markkinoivat tuotettaan. Niiden esittämät Himalajan suolan analyysitulokset esitetään taulukoissa 18 ja 19.

Taulukko 17. Vertailevat analyttiset tulokset ($\mu\text{g/g}$), jotka on saatu muutamista merisuoloista käytetyllä XRF menetelmällä ja muilla menetelmillä⁵⁷

Näyte	Menetelmä	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Tavallinen suola	XRF					
	happoliukoinen	0,01	0,35	0,01	0,03	0,79
	ei-happoliukoinen	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	kokonaisarvo	0,01	0,36	0,01	0,03	0,79
	AAS	<0,2	0,6	0,1	0,1	0,9
	ICP-AES	0,03	0,38	<0,2	<0,1	1,0
Meksikolainen merisuola	XRF					
	happoliukoinen	0,16	5,8	0,13	0,03	0,36
	ei-happoliukoinen	0,00	0,78	0,01	0,00	0,01
	kokonaisarvo	0,16	6,6	0,4	0,03	0,37
	AAS	<0,2	-	0,1	-	0,1
	ICP-AES	0,14	7,1	<0,2	<0,1	0,25
	Spektrofotometri	-	4,4	-	0,04	-
Australialainen merisuola A	XRF					
	happoliukoinen	0,41	5,9	0,04	0,04	0,20
	ei-happoliukoinen	0,00	3,5	0,00	0,00	0,00
	kokonaisarvo	0,41	9,4	0,04	0,04	0,20
	ICP-AES	0,42	7,2	-	<0,05	0,16
Australialainen merisuola B	XRF					
	happoliukoinen	0,71	4,67	0,05	0,04	0,20
	ei-happoliukoinen	0,00	2,05	0,00	0,00	0,00
	kokonaisarvo	0,71	6,72	0,05	0,04	0,20
Kiinalainen merisuola	XRF					
	happoliukoinen	9,0	96	0,39	0,14	1,35
	ei-happoliukoinen	0,14	27	0,06	0,07	0,06
	kokonaisarvo	9,1	123	0,45	0,21	1,41
	ICP-AES	20,0	115	-	0,10	0,66

Taulukko 18. Sertifikaatti Himalajan kristallimineraalivuorisuolan analyysistä⁵⁹

Alkuaine	Tulokset	Analyysi- menetelmä	Alkuaine	Tulokset	Analyysi- menetelmä
H	0,30 g/kg	DIN	In	<0,001 ppm	FSK
Li	0,40 g/kg	AAS	Sn	<0,01 ppm	AAS
Be	<0,01 ppm	AAS	Sb	<0,01 ppm	AAS
B	<0,001 ppm	FSK	Te	<0,001 ppm	FSK
C	<0,001 ppm	FSK	I	<0,1 g/kg	Potentiometri
N	0,024 ppm	ICG	Cs	<0,001 ppm	FSK
O	1,20 g/kg	DIN	Ba	1,96 ppm	AAS/TXR
F ⁻	<0,1 g/kg	Potentiometri	La	<0,001 ppm	FSK
Na ⁺	382,61 g/kg	FSM	Ce	<0,001 ppm	FSK
Mg	0,16 g/kg	AAS	Pr	<0,001 ppm	FSK
Al	0,661 ppm	AAS	Nd	<0,001 ppm	FSK
Si	<0,1 g/kg	AAS	Sm	<0,001 ppm	FSK
P	<0,10 ppm	ICG	Eu	<3,0 ppm	TXRF
S	12,4 g/kg	TXRF	Gd	<0,001 ppm	FSK
Cl	590,93 g/kg	Gravimetri	Tb	<0,001 ppm	FSK
K ⁺	3,5 g/kg	FSM	Dy	<4,0 ppm	TXRF
Ca	4,05 g/kg	Titraatio	Ho	<0,001 ppm	FSK
Sc	<0,0001 ppm	FSK	Er	<0,001 ppm	FSK
Ti	<0,001 ppm	FSK	Tm	<0,001 ppm	FSK
V	0,06 ppm	AAS	Yb	<0,001 ppm	FSK
Cr	0,05 ppm	AAS	Lu	<0,001 ppm	FSK
Mn	0,27 ppm	AAS	Hf	<0,001 ppm	FSK
Fe	38,9 ppm	AAS	Ta	1,1 ppm	TXRF
Co	0,60 ppm	AAS	W	<0,001 ppm	FSK
Ni	0,13 ppm	AAS	Re	<2,5 ppm	TXRF
Cu	0,56 ppm	AAS	Os	<0,001 ppm	FSK
Zn	2,38 ppm	AAS	Ir	<2,0 ppm	TXRF
Ga	<0,001 ppm	FSK	Pt	0,47 ppm	TXRF
Ge	<0,001 ppm	FSK	Au	<1,0 ppm	TXRF
As	<0,01 ppm	AAS	Hg	<0,03 ppm	AAS
Se	0,05 ppm	AAS	Ti	0,06 ppm	AAS
Br	2,1 ppm	TXRF	Pb	0,10 ppm	AAS
Rb	0,04 ppm	AAS	Bi	<0,10 ppm	AAS
Sr	0,014 g/kg	AAS	Po	<0,001 ppm	FSK
Y	<0,001 ppm	FSK	At	<0,001 ppm	FSK
Zr	<0,001 ppm	FSK	Fr	<1,0 ppm	TXRF
Nb	<0,001 ppm	FSK	Ra	<0,001 ppm	FSK
Mo	0,01 ppm	AAS	Ac	<0,001 ppm	FSK
Ru	<0,001 ppm	FSK	Th	<0,001 ppm	FSK
Rh	<0,001 ppm	FSK	Pa	<0,001 ppm	FSK
Pd	<0,001 ppm	FSK	U	<0,001 ppm	FSK
Ag	0,031 ppm	AAS	Np	<0,001 ppm	FSK
Cd	<0,01 ppm	AAS	Pu	<0,001 ppm	FSK

g/kg – Grams per kilogram

DIN – German Standards Institute

ICG – Ionchromatography

AAS – Atom absorption spectrometry

TXRF – Total reflection -X-Ray -Floresence-Spectrometry

ppm – Parts per million

FSM – Flamespectrometry

FSK – Frequency Spectroscopy

Taulukko 19. Himalajan valkoisten suolakristallien analyysitulokset (ppm)⁶⁰

Al	0,45	Co	<0,1	Fe	14,2	Pt	<0,05	Ta	0,53
Sb	2,27	Cu	0,69	La	<0,1	K	2900	Te	<0,1
As	<0,5	Dy	<0,1	Pb	0,07	Pr	0,19	Tb	<0,1
Ba	0,18	Er	0,219	Li	0,59	Re	<0,1	Tl	0,69
Be	<0,1	Eu	<0,1	Lu	<0,1	Rh	<0,05	Th	<0,1
Bi	<0,1	F	7,22	Mg	20100	Rb	7,99	Tm	<0,1
B	<0,1	Gd	1,72	Mn	<0,1	Ru	<0,1	Sn	<0,1
Br	4,76	Ga	1,65	Hg	<0,02	Sm	3,87	Ti	0,38
Cd	0,13	Ge	0,39	Mo	<0,1	Sc	<0,1	W	<0,1
Ca	1380	Au	<0,1	Nd	<0,1	Se	<0,05	V	8,78
C	68,0	Hf	<0,1	Ni	<0,1	Si	10,7	Yb	<0,05
Ce	1,87	Ho	<0,1	Nb	<0,1	Ag	0,063	Y	<0,05
Cs	0,82	In	<0,1	Os	<0,05	Na	374000	Zn	4,92
Cl	598000	I	1,42	Pd	<0,05	Sr	6,98	Zr	0,48
Cr	0,191	Ir	<0,05	P	<0,5	S	1680,0		

(< = esitetyn rajan yläpuolella ei havaittu analyyttipitoisuuksia)

Maahantuojat yleensä tutkituttavat oman suolansa elintarvikelaboratoriossa, näin varmistuen, että suola täyttää tiukat elintarvikemääräykset, eikä sisällä mitään elimistölle haitallisia aineita. Nämä analyysit sisältävät vain tärkeimpien alkuaineiden ja yhdisteiden analysoinnin. Taulukoissa 20 - 22 esitetään Suomessa myytävien kristallisuolojen analyysituloksia.

Taulukko 20. ORGANIC HEALTH OY luomuruokatukun ja –maahantuojan Himalajan kristallisuolan analyysitulokset analysoituna GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH, Hampuri Saksa^{61,62}

Kemiallinen testi	Hieno	Karkea	yksikkö	testimenetelmä
Lyijy	0,086	0,064	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Kadmium	<0,010	<0,010	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Elohopea	<0,010	<0,010	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Arseeni	<0,040	<0,040	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Kupari	0,076	0,040	mg/kg	DIN EN 15763, mod., ICP-MS
Natriumkloridi	98,0	99,2	g/100 g DM	Codex Alimentarius
Sulfaatti	0,70	0,66	g/100 g	ISO 2480-1972
Kloridi	59,6	60,4	g/100 g	§ 64 LFGB L 17.00-6, mod.
Kalsium	0,14	0,13	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Magnesium	0,086	0,011	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Kalium	0,17	0,20	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Kosteus	<0,1	<0,1	g/100 g	§ 64 LFGB L 17.00-1, mod.
Natrium	39	39	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES

Taulukko 21. Tuisa Oy:n Himalajan suolan analyysitulokset
GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH, Hampuri Saksa^{63,64,65}

Kemiallinen testi	2011	2014	2016	yksikkö	testimenetelmä
Lyijy	0,095	0,067	0,037	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Kadmium	<0,020	<0,010	<0,010	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Elohopea	<0,010	<0,010	<0,010	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Arseeni	<0,040	<0,040	<0,040	mg/kg	DIN EN 15763, ICP-MS
Kupari	0,28	<0,040	0,067	mg/kg	DIN EN 15763, mod., ICP-MS
Natrium-kloridi	98,5	97,2	98,4	g/100 g DM	Codex Alimentarius
Sulfaatti	1,0	0,80	0,45	g/100 g	ISO 2480-1972
Kloridi	59,9	59,0	59,8	g/100 g	§ 64 LFGB L 17.00-6, mod.
Kalsium	0,14	0,13	0,054	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Magnesium	0,083	0,12	0,070	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Kalium	0,15	0,14	0,15	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Vesi	<0,1	0,2	<0,1	g/100 g	§ 64 LFGB L 17.00-1, mod.
Natrium	37	38	40	g/100 g	DIN EN ISO 11885, ICP-OES
Jodi	-	<1,0	-	mg/kg	§ 64 LFGB L 00.00-93

Taulukko 22. Masajon Bolivian Ruususuolan analyysitulokset Tullilaboratorion röntgenspektrometrianalyysistä 7.11.2002⁶⁶

Alkuaine	Konsentraatio (%)	Abs.virhe (%)
Al	0,2794	0,0072
Si	< 0,021	(0,0)
P	0,2213	0,0073
S	1,969	0,006
Cl	> 34,71	0,03
K	0,482	0,014
Ca	1,110	0,009
Ti	0,00850	0,00041
V	0,0172	0,0012
Cr	< 0,0014	(0,0010)
Mn	0,00159	0,00064
Fe	0,00467	0,00047
Co	0,00086	0,00027
Ni	0,00030	0,00016
Cu	< 0,00025	(0,0)
Zn	0,00022	0,00009
Ga	< 0,00014	(0,0)
Ge	< 0,00011	(0,00003)
As	< 0,00009	(0,0)
Se	0,00006	0,00005
Br	0,00479	0,00009
Rb	0,00014	0,00006
Sr	0,00585	0,00009
Y	0,00041	0,00006
Mo	< 0,0044	(0,0)
Ag	< 0,00059	(0,0)
Cd	< 0,00064	(0,0)
Sn	< 0,00048	(0,0)
Sb	< 0,00097	(0,0)
Te	< 0,00098	(0,0)
I	< 0,0018	(0,0)
Ba	< 0,0036	(0,0019)
W	< 0,00040	(0,00022)
Hg	< 0,00019	(0,00011)
Tl	0,00023	0,00011
Pb	0,00024	0,00012
Bi	0,00020	0,00010
Th	0,00009	0,00008
U	< 0,00016	(0,0)

1% = 10000 mg/kg

KOKEELLINEN OSA

8 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli määrittää erilaisten alkuaineiden pitoisuuksia Andien ja Himalajan vuoristoista saaduista kristallisuolanäytteistä ja tutkia onko niissä merkittäviä eroja. Vertailun vuoksi tutkimukseen otettiin mukaan erilaisia merisuoloja sekä yksi puhdistettu suola. Työssä määritettiin alkuainepitoisuudet suolan vesiliuoksesta eri menetelmillä. ICP-OES:llä määritettiin 21 alkuaineen pitoisuudet (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Pb, Sr, Tl, Zn), liekkifotometrillä määritettiin Na ja K, FAAS:lla Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Ni, Pb, Cd sekä GFAAS:lla Cu, Pb ja Cd. Kloridi määritettiin gravimetrisellä menetelmällä sekä rikki kahdella eri gravimetrisellä menetelmällä. Rikin pitoisuuden määrittämistä testattiin myös XRT-menetelmällä. Koska kristallisuola ei liukene kokonaan veteen, tutkittiin myös liukenemattoman suolafraktion biosaatavuutta keinotekoisella mahanesteellä.

9 MITTALAITTEET

Analysoinnissa käytetyt mittalaitteet ovat taulukossa 23.

Taulukko 23. Käytetyt mittalaitteet

pH	Orion Model 8102-elektrodi
ICP	Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-spektrometri
AAS	Perkin Elmer AAnalyst 300 liekki AAS-laite
GFAAS	Perkin Elmer AAnalyst 800 liekki/grafiittiuuni AAS
Liekkifotometri	FLM3 liekkifotometri
EDXRF	Metorex X- MET920 XRT -laite
Uuni	Laboratoriuuni NABER L3/C
Lämpökaappi	Memmert UM 400, Tamro Finland

10 NÄYTTEET JA REAGENSIT

Työssä käytetyt reagenssit ovat taulukossa 24.

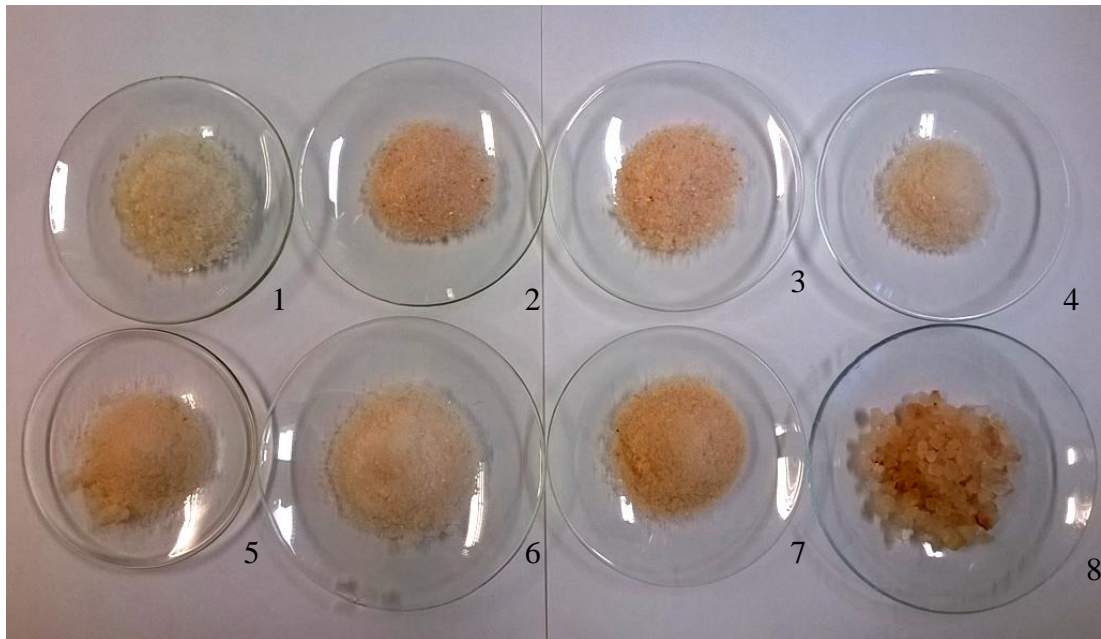
Taulukko 24. Käytetyt reagenssit

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausaste %
Ni-standardiliuos (1000 mg/l)	Merck	CertiPUR
Multi-element standard solution IV (1000 mg/l) 23 elements in diluted nitric acid	Merck	CertiPUR
Nikkelinitraatti ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Merck	min 99
Kaliumtiosyanaatti (KSCN)	Riedel-de-Haën	min 99
Pyridiini ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)		
Typpihappo (HNO_3)		65
Natriumhydroksidi (NaOH)	Oy FF-Chemicals Ab	98
Vetyfluoridi (HF)		
Hopeanitraatti (AgNO_3)		
Rautaoksidi (Fe_2O_3)	J.T. Baker Chemical Noury-Baker N.V. – Deventer (Holland)	99,40
Kalsiumsulfaatti ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	Merck	78,5-79,5
Kalsiumkarbonaatti (CaCO_3)	Riedel-de-Haën	min 99
Bariumkloridi ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	Merck	mi 99
No P-7000 PEPSIN (EC 3.4.23.1) 1:10000 SIGMA 17 gm protein ($E_{280}^{1\%}$) 830 units / mg Solid 1200 units / mg Prot. (Final volume = 16 ml ; light path = 1 cm) One unit produces an increase in A_{280} of 0,001 per minute at pH 2,0 at 37 °C measured as TCA-soluble products using hemoglobin as substate.	Porcine Stomach Mucosa	

Suolanäytteet saatiin joko suoraan maahantuojilta tai ostettiin vähittäismyyntiliikkeistä alkuvuodesta 2009 ja ne on esitetty taulukoissa 25 - 27. Kuvista 9 - 11. voidaan nähdä suolojen väri- ja karkeuseroja.

Taulukko 25. Andien suolanäytteet

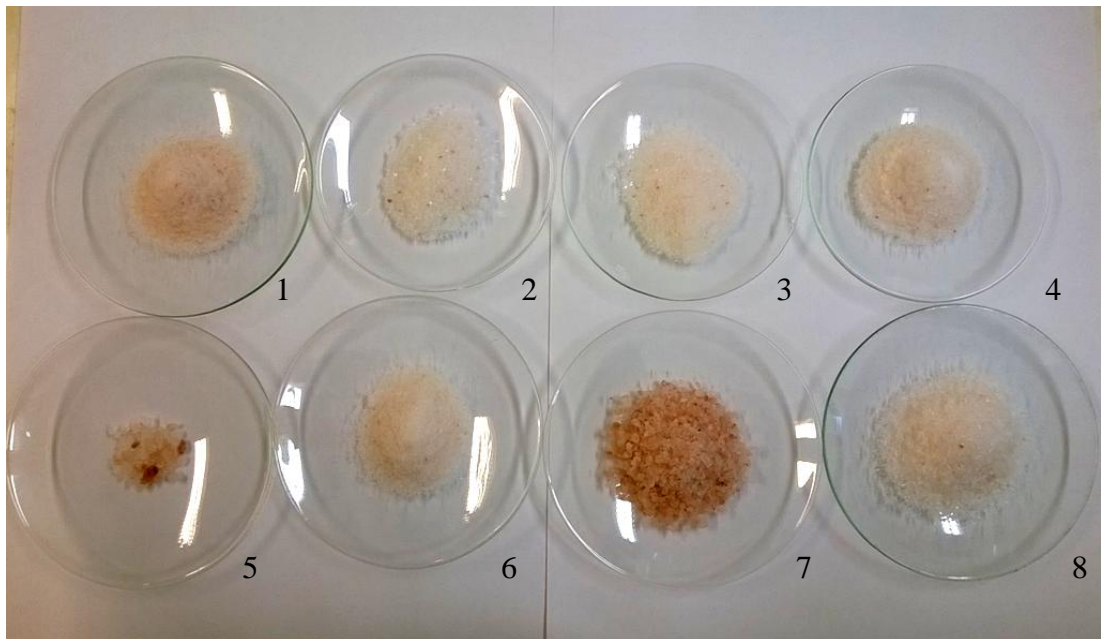
Alkuperämaa	Maahantuoja	Tuotenimi/erä	Tutkimus-lyhenne	Väri
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2004 Tammikuu	04T	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2004 Tammikuu rouhe	04TR	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2004 Heinäkuu	04	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2005 Toukokuu	05	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2007	07	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2008	08	vaaleanpunainen
Bolivia	Takahiro	2008 Japaniin toimitetusta erästä	08T	vaaleanpunainen
Bolivia	Oy Masajo Ab	Ruususuola / 2009	09	vaaleanpunainen
Peru	Ruokakesko Oy	Sal Rosada de los Incas Perulainen Ruususuola	Peru	vaaleanpunainen



Kuva 9. Kristallisuolanäytteet Andeilta: 1. Peru 2. 08T 3. 04 4. 05 5. 07 6. 08 7. 09 8. 04TR.

Taulukko 26. Himalajan suolanäytteet

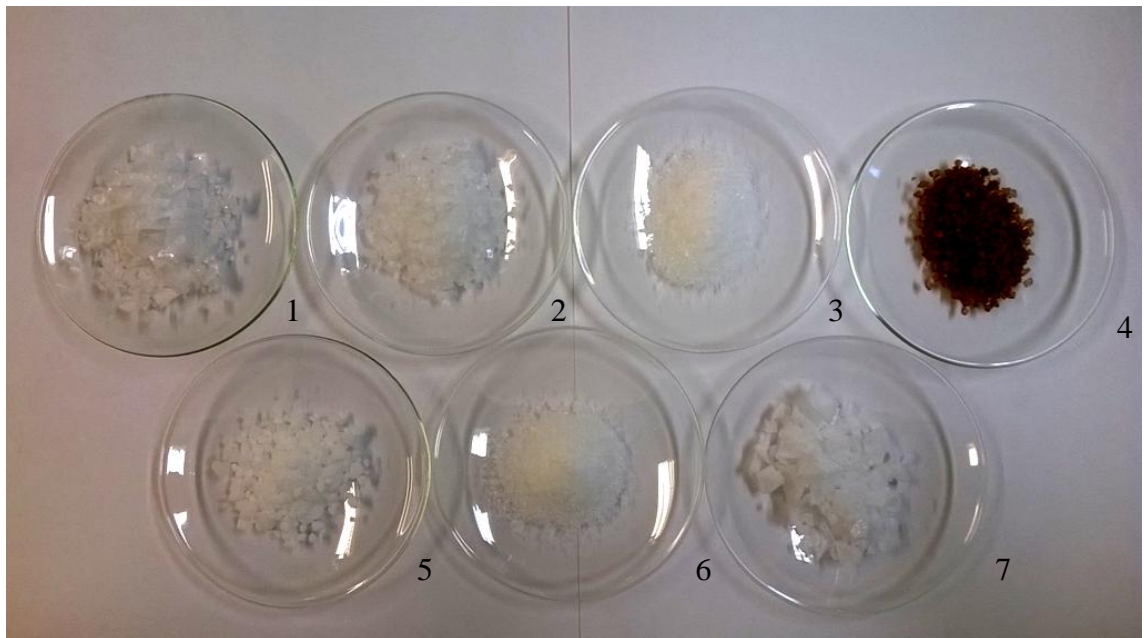
Alkuperämaa	Maahantuojaja	Tuotenimi	Tutkimus-lyhenne	Väri
Pakistan ei sanota	SunSpelt SantaMaria	Himalajasuola Himalaya Pink Salt Vuorisuola	H-SS H-PS	vaaleanpunainen vaaleanpunainen
Pakistan	Planet Pure, Ekolo	Himalajan Kristallisuola	E	vaaleanpunainen
Pakistan	Organic Health Oy	Himalajan Ruususuola	H-R	vaaleanpunainen
Pakistan	Pirtintäysi Oy	Ryytihiypynen Kristallisuola karkea	RK	vaaleanpunainen
Pakistan	Pirtintäysi Oy	Ryytihiypynen Kristallisuola hieno	RH	vaaleanpunainen
Pakistan	Tuisa-Tuote	Himalan Kristallisuola karkea	T-TK	vaaleanpunainen
Pakistan	Tuisa-Tuote	Himalajan Kristallisuola hieno	T-TH	vaaleanpunainen



Kuva 10. Kristallisuolanäytteet Himalajalta: 1. H-SS 2. H-PS 3. E 4. H-R 5. RK 6. RH 7. T-TK 8. T-TH.

Taulukko 27. Vertailunäytteet

Alkuperämaa	Maahantuoja	Tuotenimi	Tutkimus-lyhenne	Väri
Tanska	JOZO salt	Gourmet sormisuola	Sormi	valkoinen
Englanti	JOZO salt	Maldon puhdas merisuola	Maldon	valkoinen
Ranska	A. Vogel Oy	Herbamare Ranskalainen hieno merisuola	Herba	valkoinen
Havaiji	SantaMaria	Hawaiian Red Salt merisuola	HRS	punaruskea
Alankomaat	Meira	Myllysuola	Mylly	valkoinen
Espanja	Meira	Merisuola	Meri	valkoinen
Kypros	SantaMaria	White Flake Salt Merisuola	WFS	valkoinen



Kuva 11. Vertailusuolanäytteet: 1. Sormi 2. Maldon 3. Herba 4. HRS 5. Mylly 6. Meri 7. WFS.

Taulukoissa 28 ja 29 kerrotaan lisätietoa tutkimuksessa olleista suoloista. Tiedot on saatu suolapaketeista tai maahantuojan internetsivuilta.

Taulukko 28. Lisätietoa kristallisuoloista

Suola	Tieto	Viite
Masajo	Ruususuola-kristallisuola louhitaan käsin Bolivian vuoristosta. Ensimmäisen luokan tasalaatuiset Ruusu-suolakimpaleet valikoidaan huolella ja työstetään käsi-työnä ja pilkotaan pienemmiksi, lopuksi huuhdotaan ja jauhetaan.	67
Salineras de Maras – Machu Picchu – Peru	Sijaitsee Perun Andeilla noin 4000 metrin korkeudessa, hyödynnetty jo Inkavaltakunnan aikakaudelta ainakin vuodesta 600 lähtien.	paketti
Organic Health Oy luomuruokatukku ja –maahantuojat	Himalajan kristallisuola, hieno ja karkea. Kristallisuola louhitaan kaivoksista käsin ja sieltä valitaan vain parhaat ja puhtaimmat lohkat. Suola pestään puhtaalla vedellä, kuivataan auringossa ja jauhetaan haluttuun karkeusasteeseen tarkasti valvotuissa olosuhteissa, ruostumattomasta erikoisteräksestä valmistetuissa myllyissä.	68
Planet Pure, Ekolo	Puhdistamaton mineraalisuola, vaaleanpunainen väri tulee suolan sisältämistä mineraaleista.	paketti
Ryytihiippynen	Himalajan kristallisuola valmistetaan käsin vaaleanpunaisesta suolakivestä louhimalla. Huomio, karkean suolan joukossa voi olla kiviä.	paketti
Tuisa-Tuote	Kristallisuola on luonnonsuola: sitä ei käsitellä teollisesti eikä siitä poisteta mitään. Koska esiintymät ovat syvällä kalliassa, Himalajan kristallisuola on ollut suojassa saasteilta ja pysynyt puhtaana. Kristallisuola on luonnonvara, jonka esiintymiä on harvassa ja sen mekaaninen louhinta on mahdotonta.	69

Taulukko 29. Lisätietoa vertailusuoloista

Suola	Tieto	Viite
Herbamare	Valmistetaan perinteisellä menetelmällä, jossa merivesi kerätään suuriin mataliin altaisiin. Auringon ja tuulen lempeällä vaikutuksella vesi haihtuu ja suolakiteet voidaan kerätä talteen. Herbamaressa on tallella merisuolan luontaiset kivennäisaineet.	paketti
Meira Merisuola	Valmistetaan merivedestä haihduttamalla vesi auringon lämmöllä ja puhdistamalla suola. Puhdistukseen ei käytetä kemiallisia menetelmiä. Sisältää paakkuuntumisenestoaineen (E 535, natriumferrosyanidi)	paketti
Meira Myllysuola	Syvältä maan alta nostettua, puhdistettua ja seulottua suolaa. Li-säaineeton.	paketti
Sormisuola	Mariagerin vuonon suolalähteistä saadaan suolaliuos. Se haihdutetaan avoimissa pannuissa, kuten on tehty jo tuhansien vuosien ajan. Tällä tavalla valmistettua suolaa kutsutaan usein pannusuolaksi. Lopputuotteena on hienon makuisia, uniikkeja pyramidin muotoisia suolahiutaleita.	paketti
Maldon	Merivesi suodatetaan ja keitetään, jotta epäpuhtaudet saadaan poistettua ja sen jälkeen kuumennetaan, kunnes suola kristallisoituu.	70

11 ESIKOKEET SUOLAN KÄSITTELYSSÄ

Työssä käytettiin vain erityispuhdasta (elga) vettä sekä happopestyjä laboratoriovälineitä, jotta saatiin kontaminaatiosta aiheutuvat tulokset mahdollisimman pieniksi. Alkututkimuksessa käytettiin Masajon Ruususuolaa. Reilu 25 g suolaa jauhettiin huumareessa hienoksi jauhoksi ja kuivattiin lämpökaapissa yön yli 90 – 100 °C:ssa. Kuivattua suolaa punnittiin 2,0 g ja siihen lisättiin 20 ml vettä. Kaikki suola ei liennut. Astian pohjalle jäi oranssin ruskea jäännös, joka ei liennut edes vesihauteella lämmitettäessä. Tämän johdosta päätettiin tutkia veteen liukenevat ja liukenemattomat osat erikseen.

11.1 Alkututkimukset

Tutkimuksen aluksi analysoitiin semikvantitatiivisesti ICP-OES:llä Masajon Ruususuola, jotta nähtäisiin millä pitoisuustasoilla tutkittavat alkuaineet esiintyvät. Veteen liennut suolaneste ja liukenematon jäännös tutkittiin erikseen. Tulokset esitetään taulukossa 30.

Taulukko 30. ICP-OES:llä saadut semikvantin pitoisuudet mg/l

	5% HNO ₃	Neste	Liukenematon jäännös	Yhteensä
Ag	0	0,004	0,018	0,022
Al	0	0,437	650	650,437
B	0	0	17,7	17,7
Ba	0,001	0,161	9,71	9,869
Be	0	0	0	0
Bi	0,005	0	0	0
Ca	0,011	10,5	77,7	88,178
Cd	0,002	0	0,181	0,179
Co	0,002	0,248	0	0,246
Cr	0	0,005	0,227	0,232
Cs	0	0,011	4,94	4,951
Cu	0	0,025	1,5	1,525
Fe	0,03	0,363	79,3	79,603
Ga	0,04	0,034	0,242	0,196
Hg	0	0	0,012	0,012
In	0,044	0	0	0
K	0	99,4	264	363,4
Li	0	0,001	0,345	0,346
Mg	0	2,15	140	142,15
Mn	0	0,039	1,81	1,849
Mo	0,004	0,034	0,011	0,037
Na	0,155	Saturated	286	
Ni	0	764	0,457	764,457
P	0,013	0	6,07	6,057
Pb	0	0	0,916	0,916
Rb	0,006	0,028	9,05	9,066
S	0,225	1610	7,44	1616,99
Sb	0,004	0	0	0
Se	0,008	0,003	0	0
Si	0,056	58	7390	7447,888
Tl	0	0	0,612	0,612
U	0,009	0,002	0	0
V	0,057	0,051	0,187	0,124
Zn	0,009	0,06	6,91	6,952
Sr	0	0,271	Saturated	
As	0	0	0	0
Sn	0	0	0,012	0,012

11.2 Reagenssien valmistus

Ni(II) perusliuos 50 000 mg/l = 50 g/l = 2,5 g / 50 ml

Perusliuos valmistettiin 50 ml:n mittapulloon

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ni}}} = \frac{2,5 \text{ g} \cdot 290,81 \text{ g/mol}}{58,69 \text{ g/mol}} = 12,3875 \text{ g}$$

Punnittiin nikkelinitraattia (Ni(NO₃)₂·6H₂O) 12,3873 g ja liuotettiin se 1 M HNO₃:lla 50 ml:n tilavuuteen mittapullossa.

KSCN-liuos 5% (w/v) –liuos valmistettiin liuottamalla 2,5005 g kaliumtiosyanaattia 50 ml ionivaihdettua vettä.

11.3 Liuoksen määrittäminen

Näytteen natriumkloridin pitoisuutta täytyy saada selkeästi pienennettyä, tai siitä täytyy päästä eroon, kun suolasta halutaan määrittää siinä olevia muita alkuaineita. Natriumkloridia on ruokasuolassa suurin osa ja se häiritsee määrittämiä. Näytteenesikäsittelymenetelmänä laimentaminen ei yksistään ole riittävä, koska haluttujen määritettävien alkuaineiden pitoisuudet ovat niin pieniä. Jos laimennetaan näytettä paljon, niin pitoisuudet myös alenevat alle määrittämis- ja usein myös alle havaintorajojen. Sahin *et al.*³⁸ käyttivät tutkimuksessaan tetrakis(pyridiini)nikkeli(II) bitiosyanaatti saostusta, jotta tutkittavat alkuaineet saatiin saostettua ja päästiin ylimääräisestä natriumkloridi taustasta eroon. Tätä saostusmenetelmää päätettiin myös käyttää tässä työssä.

Näytesuola liuotettiin veteen ja liuos erotettiin liukenemattomasta osasta varovasti dekanttoimalla. Liuokseen pipetoitiin 0,3 ml Ni(II) perusliuosta, 0,3 ml pyridiiniä ja 2 ml KSCN-liuosta tässä järjestyksessä. Liuokseen muodostui vaaleansininen hyvin höttöinen saostuma. Liuoksen pH asetettiin noin 10:een 6 M natriumhydroksidi liuoksella pH-mittarin avulla. Annettiin seisoa noin 10 min. Saostuma suodatettiin selluloosanitraattisuodattimen (0,45 µm huokoskoko, 47 mm halkaisija) läpi. Natriumkloridi jäi suodokseen ja sitä ei analysoitu. Varsinaisissa määrittämissä saostuma erotettiin liuoksesta

sentrifugoimalla 5 min 3000 rpm, koska membraanisuo-datin meni helposti tukkoon ja oli hyvin työläs. Saostuma liukeni hyvin 2 ml 20 % typpihappoa ja tuloksena oli keller-tävä liuos. Lopullinen tilavuus saatiin laimentamalla vedellä 10 ml:n tilavuuteen.

Saostuksen onnistumisen varmentamiseksi suodattamisen jälkeen otettiin kolmesta Ma-sajon näytesuolasta liuos talteen, jolle tehtiin uudestaan tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)-bitiosyanaatti saostus. Saostuksessa käytettyjen reagenssien määrä myös kasvatettiin kaksinkertaiseksi, jotta saatiin selville, oliko saostusreagenssien määrä riittävä.

Menetelmän soveltuvuuden varmistamisessa käytettiin multi-element-standardiliuosta, jolle tehtiin samanlainen tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)bitiosyanaatti saostus. Multi-element-standardiliuoksessa on tunnetut pitoisuudet tutkittavia alkuaineita.

11.4 Suolan veteen liukenemattoman jäännöksen analysointi

Suolan veteen liukenematon jäännös oli hyvin vaikeasti liukeneva. Siihen lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa, joka haihdutettiin kuiviin posliiniupokkaassa lämpölevyllä. Tämä toistettiin kaksi kertaa. Jäännös ei liuennut pelkkään väkevään typpihappoon, vaan liuo-tuksessa piti käyttää apuna myös vetyfluoridia. Kokeiltiin erilaisia suhteita ja parhaiten veteen liukenematon jäännös liukeni, kun se siirrettiin huolellisesti upokkaasta teflonas-tiaan 2 ml väkevän typpihapon avulla ja siihen lisättiin 7 tippaa vetyfluoridia. Vesihau-teessa lämmitettäessä melkein koko jäännös liukeni. Lopullinen liukeneminen tapahtui kuiviin haihduttamisen jälkeen, kun jäännökseen lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja 1 tippa vetyfluoridia. Saatu liuos oli kirkas ja väritön ja se laimennettiin vedellä 5 ml:ksi mittapullossa.

Jos upokkaassa tapahtunut väkevän typpihapon kuiviin haihdutus tapahtui liian kuumas-sa ja liian nopeasti niin, että jäännös pääsi lopussa räiskymään, lopullinen vetyfluoridin avulla tehty liuotus ei onnistunut kovin hyvin. Vetyfluoridia tarvittiin suurempi määrä ja siitä huolimatta osa veteen liukenemattomasta jäännöksestä ei millään meinannut liueta. Jäännöksen väri muuttui myös oranssin ruskeasta valkoiseen. Liian kuumassa jäännök-sen koostumus muuttui vaikealiukoisemmaksi. Jos räiskymistä pääsi tapahtumaan, niin

siitä tuli myös liuotettavan jäännöksen häviötä. Kun haihdutus tapahtui rauhallisesti, eikä räiskymistä tapahtunut, jäännös liukeni helpommin.

Veteen liukenemattoman suolan jäännöksen liuottamisessa käytetty vetyfluoridi aiheutti ongelmia astioiden suhteen. Koska vetyfluoridi on hyvin reaktiivista, jäännös piti siirtää posliiniupokkaasta teflonastiaan liuottamista varten. Vaikka vetyfluoridia lisättiin pieniä määriä, se riitti liuottamaan upokkaan pintaa ja aiheutti näytteeseen kontaminaatiota. Teflonastia oli käytännössä ainoa, jonka kanssa vetyfluoridi ei reagoanut. Lopullisessa liuotuksessa teflonastiaan tuli lisätä jonkin verran vettä, jottei lasiseen mittapulloon siirrettäessä liian väkevä vetyfluoridi liuottanut lasia pullon pinnasta.

11.5 Menetelmän testaus

Menetelmän testaus suoritettiin ottamalla 15 näytettä yhdestä Masajon Ruususuolaerästä. Näytteet jaettiin kolmeksi mittausnäytteeksi niin, että jokaiseen tuli 5 näytettä. Mittausnäytteissä erotettiin suolaliuos, joka oli muodostunut suolan veteen liuenneesta osasta, ja suolan veteen liukenematon jäännös. Liuoksille tehtiin tetrakis(pyridiini)nikkeli(II) bitiosyanaatti saostus natriumkloridin poistamiseksi. Suolan veteen liukenemattomalle osalle tehtiin typpihappo+vetyfluoridi –liuotus. Molemmat osat mitattiin ICP-OES:llä. Kalibroinnit tehtiin sekä pienen pitoisuuden (0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,6 mg/l ja 0,8 mg/l) että ison pitoisuuden (1,0 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l ja 40 mg/l) kalibrintiliuoksilla. Jokaisen standardin taustaan lisättiin 20 % liuostilavuudesta 20 % typpihappoa. Tulokset esitetään liitteessä 1.

Koboltti oli ainoa tutkittava alkuaine, jonka pitoisuus oli suurempi suolan veteen liukenevassa osassa kuin veteen liukenemattomassa jäännöksessä. Muissa mitatuissa alkuaineissa pitoisuudet olivat suuremmat jäännöksessä kuin veteen liukenevassa suolan osassa. Veteen liukenevan suolan suolaliuoksen saostusreagensseissa oli kaliumia, mistä johtuen kaliumin suolaliuoksesta mitatut tulokset ovat suuria, koska taustaa ei ole vähennetty tuloksista.

12 SUOLANÄYTTEIDEN KÄSITTELY

Jokaista suolaa hienonnettiin huumareessa tarpeen niin vaatiessa ja laitettiin upokkaaseen tai dekanterilasiin 40-60 g. Suolat kuivatettiin lämpökaapissa noin 100 °C:ssa 19-20 tuntia ja jäädytettiin eksikaattorissa. Suolaa punnittiin 2,0 g tai 20,0 g ja liuotettiin vastaavasti 20 ml tai 200 ml vettä. Sekoitettiin hyvin ja jätettiin seisomaan parafilmillä peitettynä.

20 ml suolaliuokset suodatettiin käyttämällä Whatman no. 42-suodatinpaperia, liuos analysoitiin ja liuotusjäännös hylättiin.

200 ml suolaliuoksien liuokset dekantoitiin tai pipetoitiin 250 ml:n muovipulloihin ja veteen liukenemattomat jäännökset kuivatettiin lämpökaapissa yön yli 100 °C:ssa, jonka jälkeen ne jäähtyivät eksikaattorissa noin 19 tuntia. HRS-suolan jäännös oli niin hienojakoista, että se suodatettiin ennen kuivausta.

12.1 Natriumin ja kaliumin määrittäminen liekkifotometrillä

Liekkifotometrimittauksia varten suolaa punnittiin 0,025g joka liuotettiin vedellä 50 ml:ksi ja näin saatiin 0,5 g/l vahvuiset suolaliuokset. Liekkifotometrin mittaustulokset esitetään liitteenä olevissa taulukoissa (Liite 2).

Pitoisuus saatiin seuraavalla verrannolla 1.

$$\frac{c(kalib)}{Na(kalib)} = \frac{c(näyte)}{Na(mitattu)} \quad (1)$$

Esim. sormisuolan ensimmäiselle näytteelle, natriumin kalibrintiliuoksessa käytettiin keskiarvoa

$$c(näyte) = (c(kalib.) * Na(mitattu)) / Na(kalib) =$$

$$\frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 82}{((49 + 48 + 49)/3)} = 8,424658 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Pitoisuudesta saatiin massa kaavalla 2.

$$m(\text{Na}) = c \cdot V \cdot M \quad (2)$$

$$m = 8,424658 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} \cdot 22,991 \text{ g/mol} = 9,684565 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 9,68 \text{ mg}$$

Jaettiin alkuperäisellä massalla 0,025g. Natriumpitoisuudeksi saatiin 387,38 mg/g suola.

Kaliumille samoin näyte

$$c (\text{näyte}) = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 1,8}{((61,1 + 61,0 + 61,1)/3)} = 1,4738 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$m = 1,4738 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} \cdot 39,100 \text{ g/mol} = 2,8813 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 0,28813 \text{ mg}$$

Jaettiin alkuperäisellä massalla 0,025g. Kaliumpitoisuudeksi saatiin 11,53 mg/g suola.

Mittaustulos saatiin suoritettujen mittausten keskiarvona seuraavalla kaavalla:

$$\bar{x} = \sum_i x_i / n \quad (3)$$

missä x_i = yksittäisen näytteen mittaustulos, \bar{x} = mittaustulosten keskiarvo,

n = näytemäärä

Sormisuolan natriumtuloksille näin saatiin mittaustulos kaavalla 3:

$$\bar{x} = 387,38 \text{ mg/g} + 392,11 \text{ mg/g} + 387,38 \text{ mg/g} / 3 = 388,96 \text{ mg/g}$$

Virhe määritettiin mittaustulosten standardipoikkeamana (s) seuraavalla kaavalla:

$$s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / n - 1} \quad (4)$$

Vastaavasti Sormisuolan natriumtuloksille saadaan standardipoikkeama kaavalla 4:

$$s = \sqrt{\frac{((387,38 - 388,96)^2 \text{ mg / g} + (392,11 - 388,96)^2 \text{ mg / g} + (387,38 - 388,96)^2 \text{ mg / g})}{3 - 1}}$$

$$s = 2,7309$$

Kaikki tulokset esitetään taulukoissa 31 - 33. Andien suolanäytteistä (paitsi Peru) oli jokaisesta erästä kolme näytettä, joista jokaisesta tehtiin kolme rinnakkaista mittausta. Andien suolanäytteiden erien erilaisuus selittää tuloksissa esiintyvän suuren hajonnan. Kaikista muista suolanäytteistä oli vain yksi näyte-erä, joista tehtiin kolme rinnakkaista mittausta, eikä hajontaa ollut juuri lainkaan. Näyteryhmien (Andit, Himalaja ja vertailusuolat) välillä ei ollut tilastollisesti merkittäviä eroja natriumin eikä kaliumin tuloksissa.

Taulukko 31. Liekkifotometrin tulokset Andien suolanäytteille

Näyte	Na (mg/g)	K (mg/g)
04T	383,7 ± 2,4	5,1 ± 0,0
04TR	394,8 ± 12,4	4,6 ± 1,8
04	385,8 ± 11,9	4,1 ± 1,2
05	373,2 ± 4,1	3,8 ± 0,6
07	379,5 ± 2,4	2,8 ± 0,4
08	381,6 ± 3,2	3,8 ± 2,0
08T	381,1 ± 2,4	5,2 ± 4,0
09	389,7 ± 12,8	4,3 ± 1,7
Peru	387,4 ± 0,0	2,7 ± 0,0

Taulukko 32. Liekkifotometrin tulokset Himalajan suolanäytteille

Näyte	Na (mg/g)	K (mg/g)
H-PS	382,7 ± 0,0	2,6 ± 0,0
H-SS	382,7 ± 0,0	5,8 ± 0,0
H-R	382,7 ± 0,0	2,8 ± 0,4
T-TK	375,8 ± 0,0	7,0 ± 0,0
T-TH	390,1 ± 0,0	3,2 ± 0,0
RK	366,3 ± 0,0	6,3 ± 0,0
RH	385,3 ± 0,0	3,2 ± 0,0
E	385,3 ± 0,0	5,1 ± 0,0

Taulukko 33. Liekkifotometrin tulokset vertailusuolanäytteille

Näyte	Na (mg/g)	K (mg/g)
HRS	392,1 ± 0,0	7,7 ± 0,0
Maldon	377,9 ± 0,0	5,1 ± 0,0
WFS	382,7 ± 0,0	1,9 ± 0,0
Sormi	389,0 ± 2,8	11,5 ± 0,0
Meri	387,4 ± 0,0	1,9 ± 0,0
Herba	387,4 ± 0,0	3,2 ± 0,0
Mylly	387,4 ± 0,0	1,3 ± 0,0

12.2 ICP-OES

Suurin osa mittauksista suoritettiin induktiivisesti kytketyllä plasma-optinen emissio spektroskopiolla (ICP-OES). Mittauksissa käytettiin Perkin Elmer Optima 4300 DV ICP-spektrometriä, jossa käytettiin argonia plasmakaasuna. Tarkemmat mittaustiedot esitetään taulukossa 34. Taulukossa 35 esitetään käytetyt mittausaallonpituudet, ionisaatioaste sekä plasman mittaussuunta.

Taulukko 34. Käytetyn ICP-OES-laitteiston mittaustiedot

Plasmakaasun virtaus	15 l/min
Apukaasun virtaus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtaus	0,80 l/min
RF Power	1300 watts
View Dist.	15,0
Peristalttinen pumppu	1,5 ml/min
Näytteen syöttönopeus	
Flush time	5 sek
Autosampleri	As-90plus Pesu 30 sek + 10 sek jos näytteen konsentraatio ylittää rajat

Mittauksissa standardina käytettiin Multi-element standard solution IV 1000 mg/l – liuosta. Siitä tehtiin välilaimennos, joka oli pitoisuudeltaan 10 mg/l, pipetoimalla 5 ml ja laimentamalla se vedellä 500 ml:n tilavuuteen. Standardien pitoisuudet 0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,6 mg/l ja 0,8 mg/l saatiin laimentamalla 100 ml:n tilavuuteen aina 2 ml, 4 ml, 6 ml ja 8 ml välilaimennosta. Jokaiseen standardiin lisättiin taustaksi 20 ml 20 % typpi-happoa (HNO₃) ennen lopulliseen tilavuuteen laimentamista.

ICP-OES:llä mitattiin näytesuolojen veteen liukenevan osan pitoisuudet käyttämällä tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)bitiosyanaatti saostusta, jota Sahin *et al.*³⁸ käyttivät tutkimuksessaan. Menetelmä on jo esitelty kappaleessa 11.3. Vertailun vuoksi tehtiin taustana toimineelle pelkälle vedelle ja multi-standardille tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)-bitiosyanaatti saostaminen sekä ajettiin kaikki samat analyysit kuin varsinaisille näytteille. Näytteet jaettiin kolmeen ryhmään, Andien suolat, Himalajan suolat sekä Vertailusuolat.

Taulukko 35. Mitattujen aineiden mittausaallonpituudet ja ionisaatioaste.

Aine*	Mittausaallonpituus (nm)	Plasman suunta
Ag	328,068	Aksiaalinen
Al	396,153	Radiaalinen
B	249,677	Radiaalinen
Ba	233,527	Radiaalinen
Bi	223,061	Aksiaalinen
Ca(II)	393,366	Radiaalinen
Cd	228,802	Aksiaalinen
Co	228,616	Aksiaalinen
Cr	267,716	Aksiaalinen
Cu(I)	327,393	Aksiaalinen
Fe(II)	238,204	Radiaalinen
Ga	417,206	Aksiaalinen
In	230,606	Aksiaalinen
K(I)	766,490	Radiaalinen
Li	670,784	Aksiaalinen
Mg(II)	285,213	Radiaalinen
Mn(II)	257,610	Aksiaalinen
Pb	220,353	Aksiaalinen
Sr	407,771	Aksiaalinen
Tl	190,801	Aksiaalinen
Zn(II)	206,200	Radiaalinen

*Ionisaatioaste: I = virittymisen lähtökohtana atomi

II = virittymisen lähtökohtana +1 ioni

Tulosten analysoinnissa mittaustuloksista vähennettiin taustan mittaustulosten keskiarvo sekä kolminkertainen hajonta. Monien suolanäytteiden rinnakkaisissa mittaustuloksissa oli suurta hajontaa ja jotkin mittausravot näyttivät eroavan kohtuuttomasti toisista arvoista. Tällaiset mahdolliset ns. ulkopuoliset arvot tutkittiin ensin Grubbs'n testillä. Siinä verrataan epäilyn arvon ja keskiarvon eroa suhteessa keskihajontaan. Mikäli laskettu G arvo ylitti kriittisen arvon tai oli lähellä rajaa, epäilty arvo hylättiin ($P = 0,05$). Rinnakkaisia mittauksia tulisi olla enemmän, jotta saataisiin selville paremmin oikea pitoisuustaso.

Tutkimuksen pääajatuksena oli saada selville eroavatko Andien Ruususuolat merkittävästi Himalajan kristallisuoloista sekä mitenkä niiden pitoisuudet eroavat vertailusuoloina käytetyistä merisuoloista. T-testin avulla tehtiin vertailuja tulosten välillä, eli testattiin, poikkeako keskiarvojen erotus merkitsevästi nolasta. Ennen t-testien tekemistä tehtiin kaksisuuntainen F-testi, jotta saatiin selville, voidaanko standardipoikkeamia yhdistää. Kaksisuuntaisten t-testien tulokset ovat liitteessä 3. T-testin arvon kohdalla on viiva, jos jommankumman tai molempien näyteryhmän hajonta oli lähellä tai suurempi kuin keskiarvotulos.

Yksisuuntaisen varianssianalyysin eli ANOVA:n avulla analysoitiin tulosten hajontaa. ANOVA:n avulla laskettiin mittaussarjan sisäinen ja mittaussarjojen välinen hajonta. Mittaussarjojen välinen hajonta oli merkittävää sarjan sisäiseen hajontaan verrattuna, kun ANOVA:ssa $F > F_{kriittinen}$.

Tutkimuksessa oli mukana kolme suolanäytettä, joista oli saatavilla sekä hieno että karkea suola. Näistä suoloista tutkittiin, löytyykö hienon ja karkean suolan väliltä merkittäviä pitoisuuseroja ja näiden tulokset esitetään taulukossa 36. Suurimmassa osassa näytteistä, joissa löytyi eroja hienon ja karkean suolan välillä, karkeassa suolassa pitoisuudet olivat korkeampia.

Taulukko 36. Hienon ja karkean suolan pitoisuuserot

Hieno	Karkea	Ag	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Li	Mg	Sr
04T	– 04TR	ei	<	<	<	ei	ei	ei	ei	<	ei	<
T-TH	– T-TK	ei	ei	ei	<	ei	ei	ei	ei	>	ei	<
RH	– RK	ei	>	ei	<	ei	ei	ei	ei	ei	<	<

Kaikista näytteistä mitattiin kolme rinnakkaista, paitsi 09, josta mitattiin viisi rinnakkaista ja Herba, josta mitattiin vain kaksi. Tulosten käsittelyssä näytteen 09 tuloksista otettiin analysointiin rinnakkaisten korkein, matalin sekä keskimmäisin tulos. Mistään näytteestä ei löytynyt vismuttia, kadmiumia tai indiumia. ICP-OES mittaustulokset suolanäytteistä ja ANOVA - analyysin tulokset ovat liitteessä 4. Tummennetulle pohjalle on merkitty ne tulokset, jotka ovat Grubbs'n testin mukaiset ulkopuoliset arvot tai siinä rajalla olevat.

Hopea

Näytteessä 09 havaittiin olevan yksi ulkopuolinen arvo 0,7596 µg/g. Muut arvot olivat 0,0397 µg/g, 0,0047 µg/g, 0,0297 µg/g, ja 0,0197 µg/g. Grubbs'n testillä saatiin $G = 1,787 > G_5 = 1,715$ ($P = 0,05$). Lisäksi jätettiin 5 muuta arvoa analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Hopean pitoisuus oli noin puolessa Himalajan suolanäytteistä alle mitattavan pitoisuuden. Andien ja Himalajan suolanäytteissä ei kuitenkaan voida sanoa olevan hopeaa, koska hajonnat olivat lähelle keskiarvotuloksia tai jopa suurempia ($0,018 \pm 0,013$ µg/g ja $0,02 \pm 0,03$ µg/g). Vertailusuolanäytteissä oli pieni pitoisuus hopeaa ($0,018 \pm 0,006$ µg/g). Hopealle saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Alumiini

Näytesuolojen rinnakkaisten mittausten tuloksissa oli suuria eroja ja 8 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien, Himalajan sekä vertailusuolojen välillä keskiarvoissa (Andit: $1,6 \pm 0,7$ µg/g, Himalaja: $0,77 \pm 0,13$ µg/g, Vertailu: $2,3 \pm 0,3$ µg/g) ei ollut tilastollisesti merkittäviä eroja parittaisella t-testillä verrattuna. Andien suoloissa ja vertailusuoloissa oli ryhmien sisällä otosten välillä merkittävää satunnaista vaihtelua ANOVA:lla analysoitaessa. Alumiinille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Boori

Booria löytyi vain muutamista suolanäytteistä pitoisuuksien vaihdella 0,06 – 4,22 µg/g välillä. Boorille saadut tulokset esitetään liitteessä 4.

Barium

Näytesuolojen rinnakkaisten mittausten tuloksissa oli suuria eroja ja 7 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä ei ollut bariumin osalta merkittävää eroa parittaisella t-testillä verrattuna. Molemmat erosivat kuitenkin merkittävästi vertailusuolanäytteistä siten, että merisuoloissa oli korkeammat pitoisuudet ($4,26 \pm 0,12$ µg/g) bariumia kuin kristallisuoloissa (Andit: $2,50 \pm 0,13$ µg/g, Himalaja: $1,82 \pm 0,15$ µg/g). Molempien, sekä Andien että Himalajan näyteryhmien sisällä oli otosten välillä merkittäviä pitoisuuseroja ANOVA:lla analysoitaessa, keskiarvopitoisuuksien vaihdella Andien näytteissä 0,33 – 4,52 µg/g välillä ja Himalajan näytteissä 0,42 – 4,28 µg/g välillä. Bariumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Kalsium

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 5 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien suoloissa oli merkittävästi enemmän kalsiumia kuin Himalajan suoloissa (Andit : $216 \pm 15 \mu\text{g/g}$, Himalaja: $108 \pm 8 \mu\text{g/g}$) parittaisella t-testillä verrattuna. Vertailusuolanäytteiden keskimääräinen pitoisuus ($95 \pm 4 \mu\text{g/g}$) ei eronnut merkittävästi Andien tai Himalajan suoloista. Jokaisessa ryhmässä sisäiset vaihtelut olivat merkittäviä ANOVA:lla analysoitaessa. Kun tarkastellaan keskiarvoja, vaihtelut olivat, Andit: $32 - 415 \mu\text{g/g}$, Himalaja: $46 - 180 \mu\text{g/g}$ ja vertailusuolat: $1,0 - 329 \mu\text{g/g}$ välillä. Karkeissa suolanäytteissä oli suuremmat pitoisuudet kalsiumia kuin hienoissa. Kalsiumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Koboltti

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 2 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä ei ollut koboltin osalta merkittävää eroa parittaisen t-testin mukaan. Merisuoloissa oli korkeammat pitoisuuden kobolttia ($1,27 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$) kuin kristallisuoloissa (Andit $0,73 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ ja Himalaja $0,52 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$). Kaikkien ryhmien sisällä oli otosten välillä merkittäviä pitoisuuseroja ANOVA:lla analysoitaessa. Keskiarvoja tarkasteltaessa pitoisuudet vaihtelivat, Andit: $0,012 - 1,45 \mu\text{g/g}$, Himalaja: $0,014 - 1,44 \mu\text{g/g}$ ja vertailusuolat: $1,09 - 1,39 \mu\text{g/g}$ välillä. Koboltille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Kromi

Kromin pitoisuus oli noin puolessa näytteistä alle mitattavan pitoisuuden, eikä merkittäviä pitoisuuseroja esiintynyt minkään näytteen välillä parittaisen t-testin mukaan. Näytteessä 09 oli selkeästi yksi ulkopuolinen arvo $0,08999 \mu\text{g/g}$, joka hylättiin. Muut arvot olivat $0,014998 \mu\text{g/g}$, $0,009998 \mu\text{g/g}$, $0 \mu\text{g/g}$ ja $0 \mu\text{g/g}$. Grubbs'n testillä saatiin $G=1,763 > G_5 = 1,715$ ($P = 0,05$). Kromille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Kupari

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 3 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Himalajan suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden kuparin pitoisuudet vaihtelivat niin, että näytteiden hajonta

oli suurimmassa osassa samaa suuruusluokkaa tai suurempi kuin keskiarvo. Näin ollen ei voida sanoa luotettavasti, että Himalajan näytteissä olisi kuparia. Andien ja vertailusuolanäytteiden pitoisuudet olivat samaa suuruusluokkaa, eivätkä eronneet toisistaan merkittävästi parittaisella t-testillä verrattuna (Andit: $0,16 \pm 0,09$ $\mu\text{g/g}$ ja vertailu: $0,097 \pm 0,011$ $\mu\text{g/g}$). Kuparille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Rauta

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 6 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Raudan pitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet merkittävästi toisistaan ryhmien välillä parittaisen t-testin mukaan (Andit: $1,1 \pm 0,7$ $\mu\text{g/g}$, Himalaja: $0,4 \pm 0,3$ $\mu\text{g/g}$, Vertailu: $1,0 \pm 0,3$ $\mu\text{g/g}$). Andien ja vertailunäytteiden näyteryhmien sisällä oli otosten välillä merkittäviä pitoisuuseroja ANOVA:lla analysoitaessa. Keskiarvoja tarkasteltaessa pitoisuudet vaihtelivat, Andit: $0,014 - 3,42$ $\mu\text{g/g}$ ja vertailu: $0,33 - 2,04$ $\mu\text{g/g}$ välillä. Raudalle saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Gallium

Vertailunäytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 4 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suoloissa noin puolessa näytteistä ei ollut havaittavia pitoisuuksia galliumia. Kun jätettiin huomiotta ne näytteet, joissa analyysin mukaan ei ollut mitattavia galliumpitoisuuksia, suolanäyteryhmien välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa parittaisen t-testin mukaan (Andit: $0,018 \pm 0,010$ $\mu\text{g/g}$, Himalaja: $0,029 \pm 0,010$ $\mu\text{g/g}$ ja vertailu: $0,030 \pm 0,005$ $\mu\text{g/g}$). Kaikkien ryhmien sisällä oli otosten välillä merkittäviä pitoisuuseroja. Tuloksia analysoitiin ANOVA:lla ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat, Andit: $0,003 - 0,035$ $\mu\text{g/g}$, Himalaja: $0,003 - 0,045$ $\mu\text{g/g}$ ja vertailusuolat: $0,015 - 0,045$ $\mu\text{g/g}$ välillä. Galliumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Kalium

Kaliumin pitoisuudet vaikuttivat suurilta. Saostusreagenssin aiheuttama tausta on kuitenkin vähennetty mittaustuloksista pois. Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 2 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä ei ollut kaliumin osalta merkittävää eroa parittaisella t-testillä verrattuna (Andit: 1020 ± 130 $\mu\text{g/g}$ ja Himalaja 840 ± 130 $\mu\text{g/g}$). Molemmat erosivat kuitenkin merkittävästi vertailusuolanäytteistä

siten, että merisuoloissa oli korkeammat pitoisuudet ($2100 \pm 300 \mu\text{g/g}$) kaliumia kuin kristallisuoloissa. Molempien, sekä Andien, että Himalajan näyteryhmien sisällä oli otosten välillä merkittäviä pitoisuuseroja. Tuloksia analysoitiin ANOVA:lla ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat, Andit: $140 - 1830 \mu\text{g/g}$ ja Himalaja: $300 - 1800 \mu\text{g/g}$ välillä. Kaliumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Litium

Näytesuolojen rinnakkaisissa mittauksissa hajontaa oli paljon ja 13 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Litiumin pitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet merkittävästi toisistaan ryhmien välillä parittaisen t-testin mukaan (Andit: $0,035 \pm 0,015 \mu\text{g/g}$, Himalaja: $0,013 \pm 0,002$ ja vertailusuolat: $0,018 \pm 0,004 \mu\text{g/g}$). Andien suolanäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat $0,002 - 0,088 \mu\text{g/g}$ välillä. Litiumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Magnesium

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 4 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä oli tilastollisesti merkittävää eroa parittaisella t-testillä verrattuna siten, että Andien suolanäytteiden magnesiumpitoisuus ($13 \pm 6 \mu\text{g/g}$) oli pienempi kuin Himalajan suolanäytteissä ($73 \pm 5 \mu\text{g/g}$). Kummankaan kristallisuolan pitoisuus ei eronnut vertailusuolanäytteistä ($33 \pm 6 \mu\text{g/g}$). Jokaisessa ryhmässä otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla analysoitaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat, Andit: $3 - 25 \mu\text{g/g}$, Himalaja: $50 - 167 \mu\text{g/g}$ ja vertailusuolat: $1 - 83 \mu\text{g/g}$ välillä. Magnesiumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Mangaani

Vertailunäytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 2 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden mangaanipitoisuudet vaihtelivat niin, että näytteiden hajonta oli suurimmassa osassa samaa suuruusluokkaa tai suurempi kuin keskiarvo. Näin ollen ei voida sanoa luotettavasti, että Andien tai Himalajan näytteissä olisi mangaania. Vertailunäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat $0,007 - 1,09 \mu\text{g/g}$ välillä. Mangaanille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Lyijy

Vain kahdessa näytteessä havaittiin olevan pieni pitoisuus lyijyä: 04-1 (0,11 µg/g) ja Maldon-2 (0,07 µg/g).

Strontium

Näytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 4 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä oli tilastollisesti merkittävää eroa parittaisen t-testin mukaan siten, että Andien suolanäytteiden strontiumpitoisuus ($1,9 \pm 0,3$ µg/g) oli suurempi kuin Himalajan suolanäytteissä ($0,81 \pm 0,04$ µg/g). Kummankaan kristallisuolan pitoisuus ei eronnut vertailusuolanäytteistä ($1,25 \pm 0,06$ µg/g). Jokaisessa ryhmässä suolanäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat Andit: 0,4 – 3,9 µg/g, Himalaja: 0,3 – 1,5 µg/g ja vertailusuolat: 0,015 – 5,3 µg/g välillä. Karkeissa suolanäytteissä oli suuremmat pitoisuudet strontiumia kuin hienoissa. Strontiumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Tallium

Vertailunäytesuolojen rinnakkaisten mittauksista 4 arvoa jätettiin analyysien ulkopuolelle, koska ne erosivat selvästi muista rinnakkaisista mittaustuloksista. Andien ja Himalajan suoloissa noin puolessa näytteistä ei ollut havaittavia pitoisuuksia talliumia. Kun jätettiin huomiotta ne näytteet, joissa analyysin mukaan ei ollut mitattavia talliumpitoisuuksia, Andien suolanäytteiden pitoisuus ($1,0 \pm 0,2$ µg/g) oli merkittävästi korkeampi kuin Himalajan suolanäytteiden pitoisuus ($0,64 \pm 0,10$ µg/g) parittaisella t-testillä verrattuna. Vertailusuolanäytteiden talliumpitoisuus ($0,75 \pm 0,09$ µg/g) ei eronnut kummastakaan kristallisuolaryhmästä. Vertailunäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat 0,3 – 1,2 µg/g välillä. Talliumille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

Sinkki

Sinkkiä löytyi vain muutamista suolanäytteistä pitoisuuksien vaihdella 0,5 – 11,0 µg/g välillä. Sinkille saadut tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 4.

12.2.1 Multistandardi

Vertailun vuoksi tehtiin tetrakis(pyridiini)nikkeli(II)bitiosyanaatti saostaminen multi-element standardiliuokselle samalla menetelmällä (kappale 11.3) kuin varsinaisille näytteille. Standardiliuoksessa oli 23 alkuainetta laimeassa typpihapossa, jossa jokaisen pitoisuus oli 1000 mg/l. Liuoksesta tehtiin laimennos, jossa pitoisuus oli 1,0 mg/l ja tätä laimennosta käytettiin ICP-OES analyysissä.

Tuloksista voidaan havaita, että suurimman osan analyysiaineiden saanto oli huono. Vain 2 ainetta antoi yli 90 % saannon; Fe 97,4 % ja Zn 92,8 %. Tarkemmat tulokset esitetään liitteessä 5.

12.2.2 Keinotekoinen mahaneste

Suolan veteen liukenematonta jäännöstä haluttiin myös tutkia keinotekoisien mahanesteen avulla. Oletettiin, että veteen liuenneet suolan ainesosat ovat myös syödessä elimistön käytettävissä. Keinotekoisien mahanesteen avulla haluttiin analysoida, kuinka paljon liukenemattomasta jäännöksestä elimistö pystyy hyödyntämään ruoansulatuksessa olevien entsyymien ja happojen avulla, kuten Hamel. *et al.*⁴⁰ tutkivat tutkimuksessaan. Jäännös oli useimmiten punaruskea ja sitä esiintyi Andien ja Himalajan kristallisuolassa.

Menetelmää ja sen toimivuutta testattiin ensin yhden suolanäytteen (04) kolmella rinnakkaisella (A, B ja C) näytteellä. 20,00 g suolaa liuotettiin 200 ml vettä ja suolaliuoksesta erotettu veteen liukenematon jäännös kuivattiin. Jäännöstä saatiin 0,0621 g, 0,0743 g ja 0,0652 g. Keskimäärin suolanäytteissä oli veteen liukenematonta jäännöstä 0,34 % suolasta. Jokaisesta jäännöksestä punnittiin noin 0,02 g ja näin saatiin kolme rinnakkaisista näytettä: 0,0206 g, 0,0205 g ja 0,0208 g.

Keinotekoinen mahaneste valmistettiin seuraavasti: 0,2 g NaCl liuotettiin 0,7 ml väkävän ja melkein kiehuvan HCl:n ja 25 ml Elga veden seokseen 100 ml:n mittapullossa. Lisättiin 0,32 g pepsiiniä ja täytettiin pullo vedellä 100 ml:iin. Saatu liuos käytettiin välittömästi valmistuksen jälkeen.

0,02 g suolan liukenematonta jäännöstä pantiin 100 ml:n Nalgene-muovipulloihin ja lisättiin 20 ml HCl-pepsiini liuosta. Kontrollinäytteenä toimi perus HCl-pepsiiniliuos. Pulloihin laitettiin korkit kiinni ja ne asetettiin 37 °C asteiseen vesihauteeseen 2 tunniksi ja ravisteltiin 5 minuutin välein. 10 ml jokaista näytettä kaadettiin koeputkeen ja sentrifugoitiin 3400 rpm 10 minuuttia. Päälliiliuos otettiin erilleen ja analysoitiin ICP-OES:llä käyttämällä samoja parametrejä kuin käytettiin suolan veteen liukenevan osan analysoinnissa. Tulokset esitetään taulukossa 37.

Taulukko 37. Pepsiini-HCl-menetelmän testauksen tulokset (mg/g)

	y-akselin				
	Keskiarvotulos	%-osuus sakasta	leikkauspiste	kulmakerroin	R
Ag	0,007 ± 0,012	0,03 ± 0,06	919,7	67950	0,99957
Al	0,7 ± 0,2	3,5 ± 0,8	34,8	3062	0,99936
B	0	0	8	1186	0,99993
Ba	0,39 ± 0,09	1,9 ± 0,5	-0,2	132	0,99966
Bi	0	0	8,1	1758	0,99989
Ca	1,2 ± 0,3	5,7 ± 1,0	-7,2	1144	0,99964
Cd	0	0	32,8	7472	0,99996
Co	0	0	16,9	4931	0,99996
Cr	0	0	21,9	7473	0,99997
Cu	0,018 ± 0,010	0,09 ± 0,05	114,5	109900	0,99986
Fe	0,4 ± 0,6	1,8 ± 2,7	-15,8	407,1	0,99735
Ga	0	0	-68,4	65800	0,99995
In	0	0	4,5	1239	0,99993
K	0,8 ± 0,6	3,7 ± 2,7	14	1435	0,99903
Li	0,0042 ± 0,0006	0,020 ± 0,003	-64590,3	4581000	0,99962
Mg	1,6 ± 0,4	7,9 ± 1,5	21,6	8076	0,99985
Mn	0,07 ± 0,02	0,32 ± 0,10	-1368,3	101200	0,99971
Pb	0,009 ± 0,009	0,04 ± 0,05	-1,1	1016	0,99997
Sr	0,039 ± 0,008	0,19 ± 0,04	39049,7	8642000	0,99991
Tl	0,004 ± 0,004	0,02 ± 0,02	-0,4	357	0,99999
Zn	0,05 ± 0,05	0,2 ± 0,3	-0,6	47,23	0,99941

Keinotekoisien mahanesteen varsinaisten näytteiden mittauksissa mitattiin pitoisuudet niistä näytesuoloista, joissa suolasta jäi veteen liukenematon jäännös. Suolanäytteistä ei mitattu kaikkia näytteitä vaan Andien näytteistä valittiin neljä näytettä (08, 08T, 09 ja Peru) sekä Himalajan suolanäytteistä mitattiin (H-PS, H-SS, H-R, T-TK, RK ja E). Vertailusuolanäytteissä vain yhdessä (HRS) oli veteen liukenematon jäännös. Jokaisesta valitusta suolanäytteestä otettiin kolme rinnakkaista näytettä. Varsinaiset näytteet käsiteltiin samalla tavalla kuin testinäytteet edellä. Mittauksista saadut tulokset esitetään taulukoissa 38 – 40. Mistään näytteestä ei löytynyt kromia, vismuttia, kobolttia, galliumia eikä indiumia. Suolan veteen liukenemattoman jäännöksen määrä vaihteli eri suoloilla. Taulukossa 41 esitetään suolanäytteiden jäännösten keskimääräiset prosenttiosuudet suolasta.

Taulukko 38. ICP-OES-mittausten keskiarvotulokset keskihajontoineen keinotekoisesta mahanesteestä (mg/g)

Näyte	Al	B	Ba	Ca
08	1,3 ± 0,7	0,04 ± 0,02	0,15 ± 0,12	1,4 ± 1,0
08T	0,68 ± 0,03	0,03 ± 0,008	0,10 ± 0,04	6 ± 3
09	0,26 ± 0,06	0,013 ± 0,004	0,009 ± 0,010	150 ± 30
Peru	0,5 ± 0,3	0,03 ± 0,006	0,019 ± 0,010	260 ± 30
H-PS	0,7 ± 0,3	0,13 ± 0,07	0,012 ± 0,03	20 ± 30
H-SS	0,6 ± 0,3	0,06 ± 0,02	0,005 ± 0,005	0,9 ± 0,3
H-R	0,7 ± 0,2	0,24 ± 0,10	0,05 ± 0,03	1,13 ± 0,08
T-TK	0,4 ± 0,06	0,043 ± 0,003	0,0044 ± 0,0012	16 ± 13
RK	0,43 ± 0,04	0,1316 ± 0,0007	0,022 ± 0,006	0,59 ± 0,05
E	1,7 ± 0,5	0,168 ± 0,013	0,07 ± 0,06	60 ± 20
HRS	0,73 ± 0,03	0,009 ± 0,010	0,014 ± 0,012	2,49 ± 0,14

Taulukko 39. ICP-OES-mittausten keskiarvotulokset keskihajontoineen keinotekoisesta mahanesteestä (mg/g)

Näyte	Cu	Fe	Li	Mg
08	0,010 ± 0,008	0,3 ± 0,3	0,009 ± 0,004	6 ± 5
08T	0,009 ± 0,002	0,109 ± 0,013	0,00493 ± 0,00004	2,63 ± 0,09
09	0,003 ± 0,004	0,11 ± 0,05	0,00291 ± 0,00006	1,0 ± 0,3
Peru	0,0044 ± 0,0007	3,1 ± 0,5	0,030 ± 0,002	3,8 ± 0,8
H-PS	0,037 ± 0,004	0,5 ± 0,4	0,020 ± 0,010	40 ± 20
H-SS	0,013 ± 0,007	0,02 ± 0,02	0,017 ± 0,006	22 ± 7
H-R	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,06	0,05 ± 0,02	90 ± 40
T-TK	0,0026 ± 0,0006	0,02 ± 0,03	0,007 ± 0	13,5 ± 0,8
RK	0,022 ± 0,014	0,013 ± 0,012	0,027 ± 0,001	43 ± 3
E	0,091 ± 0,014	1,963 ± 0,007	0,0264 ± 0,0015	56 ± 4
HRS	0,11 ± 0,03	2,3 ± 0,5	0,00196 ± 0,00003	1,76 ± 0,08

Taulukko 40. ICP-OES-mittausten keskiarvotulokset keskihajontoineen keinotekoisesta mahanesteestä (mg/g)

Näyte	Mn	Pb	Sr	Tl
08	0,09 ± 0,05	0,03 ± 0,03	0,18 ± 0,21	0 ± 0
08T	0,4 ± 0,6	0,017 ± 0,004	0,67 ± 0,3	0,001 ± 0,002
09	0,03 ± 0,03	0,035 ± 0,006	1,1 ± 0,3	0,005 ± 0,007
Peru	0,27 ± 0,05	0,41 ± 0,04	Sat ± Sat	0,011 ± 0,007
H-PS	0,28 ± 0,15	0,015 ± 0,06	0,05 ± 0,06	0,003 ± 0,003
H-SS	0,87 ± 0,03	0,015 ± 0,007	0,012 ± 0,005	0 ± 0
H-R	0,21 ± 0,09	0,03 ± 0,013	0,019 ± 0,003	0 ± 0
T-TK	0,059 ± 0,006	0,009 ± 0,004	0,03 ± 0,02	0,004 ± 0,007
RK	0,106 ± 0,003	0,007 ± 0,004	0,0094 ± 0,0006	0,0003 ± 0,0005
E	0,69 ± 0,08	0,21 ± 0,02	0,103 ± 0,014	0,006 ± 0,005
HRS	1,61 ± 0,12	0,003 ± 0,002	0,0075 ± 0,0007	0 ± 0

Taulukko 41. Suolan veteen liukenemattomien jäännösten keskimääräiset prosentiosuudet suolasta painon mukaan

Näyte	ka %
08	0,409556
08T	0,561763
09	1,163837
Peru	0,631964
H-PS	0,16615
H-SS	0,28281
H-R	0,196629
T-TK	0,847299
RK	0,378817
E	0,214323
HRS	0,60084

Hopea

Vain kahdessa näytteessä havaittiin olevan hopeaa, 09-1 (6,76 µg/g) ja T-TK-2 (6,86 µg/g).

Alumiini

Andien ja Himalajan suolanäytteissä ryhmien keskiarvojen hajonnat ($0,7 \pm 0,3$ mg/g ja $0,8 \pm 0,3$ mg/g) olivat lähellä keskiarvoja, eikä niiden perusteella voida sanoa, että alumiinia oli näytteissä. Yksittäisiä näytteitä tarkasteltaessa voidaan havaita useimmissa olevan alumiinia.

Boori

Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä oli t-testillä verrattuna tilastollisesti merkittävää eroa siten, että Himalajan suoloissa oli enemmän booria ($0,13 \pm 0,04$ mg/g) kuin Andien suoloissa ($0,026 \pm 0,009$ mg/g). Vertailusuolassa ei voida sanoa olevan booria. Himalajan näytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa.

Barium

Suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden bariumin pitoisuudet vaihtelivat niin, että näytteiden hajonta oli suurimmassa osassa samaa suuruusluokkaa tai suurempi kuin keskiarvo. Näin ollen ei voida sanoa luotettavasti, että näytteissä olisi bariumia. Vain RK-suolassa oli bariumia ($0,022 \pm 0,006$ mg/g).

Kalsium

Kalsiumin pitoisuudet vaihtelivat merkittävästi ryhmien sisällä (Andit: 1,4 – 260 mg/g ja Himalaja: 0,6 – 60 mg/g). Näytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa. Vertailusuolan (HRS) pitoisuus ($2,49 \pm 0,14$ mg/g) oli samaa luokkaa kristallisuolojen alempien pitoisuuksien kanssa.

Kadmium

Vain yhden suolanäytteen (Peru) yhdessä otoksessa oli pieni määrä kadmiumia (0,002 mg/g)

Kupari

Andien ja Himalajan suolanäytteiden välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa. Vertailusuolan kuparipitoisuus ($0,11 \pm 0,03$ mg/g) oli t-testillä verrattuna merkittävästi suurempi kuin Andien ($0,007 \pm 0,004$ mg/g) tai Himalajan ($0,04 \pm 0,01$ mg/g) suolanäytteiden keskiarvopitoisuudet, vain yhden yksittäisen näytteen (E) kuparipitoisuus ($0,91 \pm 0,014$ mg/g) ei eronnut merkittävästi vertailusuolan pitoisuudesta. Himalajan eri suolanäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat 0,003 – 0,09 mg/g välillä.

Rauta

Andien ja Himalajan suolanäytteiden rautapitoisuuksien keskiarvojen ($0,9 \pm 0,2$ mg/g ja $0,43 \pm 0,08$ mg/g) välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa. Kummankin ryhmän yhden suolan kuparipitoisuudet (Peru: $3,1 \pm 0,5$ mg/g ja E: $1,963 \pm 0,007$ mg/g) poikkesivat t-testillä verrattuna merkittävästi kaikista muista suolanäytteistä siten, että niiden pitoisuudet olivat suuremmat muihin verrattuna. Toisiinsa verrattuna ne olivat samankaltaiset. Vertailusuolan rautapitoisuus ($2,3 \pm 0,5$ mg/g) oli merkittävästi suurempi kuin Andien tai Himalajan suolanäytteiden keskiarvopitoisuus, mutta ei eronnut merkittävästi näytteiden (Peru ja E) kuparipitoisuuksista.

Kalium

Kaliumia löytyi vain muutamista suolanäytteistä; Peru-2: 1,09 mg/g, H-PS-1: 0,94 mg/g, H-PS-3: 0,11 mg/g, H-SS-3: 0,15 mg/g, T-TK-2: 0,99 mg/g.

Litium

Andien ja Himalajan suolanäytteiden pitoisuuksien ($0,0118 \pm 0,0013$ mg/g ja $0,025 \pm 0,006$ mg/g) välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa. Vertailusuolan litiumpitoisuus ($0,00196 \pm 0,00003$ mg/g) oli t-testillä verrattuna merkittävästi pienempi kuin muiden suolanäytteiden pitoisuudet. Andien suolanäytteiden välisissä keskiarvoissa oli merkittäviä eroja ($0,003 - 0,03$ mg/g). Peru-suola erosi merkittävästi muista Andien näytteistä siten, että sen litiumpitoisuus ($0,030 \pm 0,002$ mg/g) oli suurempi. Himalajan suolanäytteissä otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat $0,007 - 0,05$ mg/g välillä. H-R –suolan pitoisuus ($0,05 \pm 0,02$ mg/g) oli selkeästi suurempi kuin muiden Himalajan suolanäytteiden pitoisuudet.

Magnesium

Himalajan suolanäytteiden magnesiumpitoisuuksien keskiarvo (45 ± 11 mg/g) oli t-testillä verrattuna merkittävästi suurempi kuin Andien suolanäytteiden ($3,4 \pm 1,5$ mg/g) tai vertailusuolassa ($1,76 \pm 0,08$ mg/g). Himalajan suolanäytteiden otosten välinen hajonta oli merkittävää ANOVA:lla tarkasteltaessa ja keskiarvopitoisuudet vaihtelivat $13,5 - 90$ mg/g välillä.

Mangaani

Andien suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden mangaanin pitoisuudet vaihtelivat niin, että näytteiden hajonta oli suurimmassa osassa samaa suuruusluokkaa tai suurempi kuin keskiarvo. Keskiarvopitoisuudet vaihtelivat $0,03 - 0,4$ mg/g välillä. Vain Peru-suolan hajonta oli pieni: $0,26 \pm 0,05$ mg/g. Mangaanin pitoisuudet Andien ja Himalajan ($0,23 \pm 0,06$ mg/g) suolanäytteissä olivat t-testillä verrattuna merkittävästi matalammat kuin vertailunäytteessä ($1,61 \pm 0,12$ mg/g). Keskenään ne eivät eronneet toisistaan. Himalajan suolanäytteissä näytteen E pitoisuus ($0,69 \pm 0,08$ mg/g) oli suurempi.

Lyijy

Lyijyn pitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet merkittävästi toisistaan ryhmien välillä Andit: $0,12 \pm 0,02$ mg/g, Himalaja: $0,07 \pm 0,02$ mg/g, vertailu: $0,003 \pm 0,002$ mg/g. Andien ja Himalajan suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden lyijypitoisuudet vaihtelivat

merkittävästi toisistaan. Perun lyijypitoisuudet poikkesivat t-testillä verrattuna selkeästi kaikista muista korkeammalla arvollaan ($0,41 \pm 0,04$ mg/g).

Strontium

Andien ja Himalajan suolanäytteissä rinnakkaisten näytteiden strontiumpitoisuudet vaihtelivat merkittävästi toisistaan. Näytteen E pitoisuus ($0,103 \pm 0,014$ mg/g) oli t-testillä verrattuna suurempi kuin muut Himalajan suolanäytteet (ka: 0,02 mg/g). Perun strontiumpitoisuudet poikkesivat selkeästi muista korkeammalla arvollaan. Sille ei saatu selkeää arvoa, koska pitoisuus oli suurempi kuin korkein standardiliuos ja näytettä olisi pitänyt laimentaa tuloksen saamiseksi.

Tallium

Talliumia löytyi vain muutamista suolanäytteistä pitoisuuksien vaihdellessa 0,003 – 0,018 mg /g välillä.

Sinkki

Vain kahdessa näytteessä havaittiin olevan sinkkiä, 09-3 (9,64 mg/g) ja H-R-2 (0,142 mg/g).

12.3 FAAS

Liekkiatomiabsorptiospektrometrin (FAAS) soveltuvuutta hivenaineiden/raskasmetallien määrittämiseen suolaliuoksesta tutkittiin määrittämällä sillä kromi, mangaani, koboltti, kupari, rauta, lyijy, kadmium ja nikkeli. Taulukossa 42 esitetään mitattujen alkuaineiden mittauseräparametrit.

Cr, Mn, Co, Cu, Fe, Pb ja Cd määrittämistä varten tehtiin kalibrointiliuokset, joiden pitoisuudet olivat 0,09 mg/l, 0,3 mg/l, 0,6 mg/l ja 0,9 mg/l. FAAS:illa tehdyt määrittäykset eivät onnistuneet, koska kalibrointi epäonnistui kolmesta yrityksestä huolimatta.

Nikkelin määrittämistä varten tehtiin kalibrointiliuokset, joiden pitoisuudet olivat 0,2 mg/l, 0,5 mg/l, 1,0 mg/l ja 1,5 mg/l. Nikkelin määrittäyksessä käytettiin liekkifotometriä varten tehtyjä 0,5 g/l pitoisia suolaliuoksia. Kalibrointi onnistui, mutta nikkelin määrittäyksen tulokset eivät ole luotettavia. Syynä oli todennäköisesti liian vähäinen huuhtelu-aika näytteiden välillä. Näytteiden pitoisuudet kasvoivat tasaisesti jokaisella mittauksella, joten tulokset hylättiin.

Taulukko 42. FAAS-laitteen mittauserätiedot

	Aallonpituus	Rako	Lamp Current
Cr	357,9 nm	0,7	30 mA
Mn	279,8 nm	0,2	30 mA
Co	240,7 nm	0,2	30 mA
Cu	324,8 nm	0,7	15 mA
Fe	248,3 nm	0,2	30 mA
Pb	283,3 nm	0,2	440 mA
Cd	228,8 nm	0,7	4 mA
Ni	232,0 nm	0,2	25 mA

12.4 GFAAS

Grafiittiuuni atomiabsorptiospektrofotometriä testattiin kuparin, lyijyn ja kadmiumin pitoisuuksien määrittämiseksi, koska varsinkin Pb ja Cd esiintyvät yleensä pieninä pitoisuuksina ja GFAAS:lla voidaan mitata pienempiä pitoisuuksia kuin FAAS:lla. GFAAS mittaustiedot esitetään taulukossa 43.

Taulukko 43. GFAAS-laitteen mittaustiedot

	Cu	Pb	Cd
Modifikaattori	Pd 0,1% Mg(NO ₃) ₂ 0,06 %	NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 % + Mg(NO ₃) ₂ 0,06 %	NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 % + Mg(NO ₃) ₂ 0,06 %
Laimennin	HNO ₃ 0,2 %		
Aallonpituus	324,8 nm	283,3 nm	228,8 nm
Rako	0,7	0,2	0,7
Furnace	110, 130 1200, 2300		
	Standardi GFAAS mixcs 1/1000 laim. + 10 ml HNO ₃		

Kupari

Kuparin GFAAS määrittäminen meni pieleen koska kalibrointi epäonnistui. Tehtiin uudet standardi-, laimennus- ja taustankorjausliuokset. Putki puhdistettiin kaksi kertaa nollaliuoksella eli analysointi suoritettiin kaksi kertaa vain nollaliuoksella ja tehtiin uusi kalibrointi. Kalibrointi ei kuitenkaan onnistunut, eikä kuparia voitu mitata.

Lyijy ja kadmium

Lyijyn ja kadmiumin mittaukset onnistuivat. Lyijyä esiintyi mitattavina pitoisuuksina (µg/l) vain Andien suolanäytteissä 05 (8,596 µg/l) ja 07-1 (1,406 µg/l) ja 07-2 (179,5 µg/l). Kadmiumia löytyi pieni määrä vain yhdestä vertailusuolanäytteestä HRS (0,025 µg/g).

12.5 Kloridin määrittäminen gravimetrisesti hopeakloridisaostuksella

Sinttereiden pesu ja puhdistus:

Sintterit pestiin 5 ml:llä väkevää typpihappoa ja annettiin seisoa noin 5 minuuttia. Ne suodatettiin sen jälkeen imulla ja huuhdeltiin 3 kertaa noin 10 ml:llä vettä. Sintterit laitettiin lämpökaappiin kuivumaan yhdeksi tunniksi 120 °C:een, jonka jälkeen niitä jäähdytettiin eksikaattorissa 20 minuuttia ja punnittiin. Sinttereitä uudelleen lämmitettiin 25 min ja jäähdytettiin 20 minuuttia sekä punnittiin välillä, kunnes niiden paino oli $\pm 0,0004$ g edelliseen punnitukseen.

Tehtiin 0,2 M hopeanitraattiliuos punnitsemalla AgNO_3 8,4938 g ja liuottamalla se 250 ml:iin vettä.

Näytteet:

Jokaista suolaliuosta pitoisuudeltaan 0,5 g/l otettiin 25 ml ja laimennettiin noin 100 ml:ksi vedellä ja lisättiin 0,5 ml väkevää typpihappoa.

Näytteisiin (RH, Peru, T-TK, H-SS) lisättiin hitaasti ja hyvin sekoittaen 5 ml 0,2 M hopeanitraattiliuosta ja saatiin harmaa liuos. Lisättiin vielä 3 kertaa 3 ml hopeanitraattiliuosta ja saatiin harmaa saostuma, mutta ei kirkas liuos. Viimeisen hopeanitraattiliuoksen lisäyksen jälkeen saostuma ei enää lisääntynyt eikä vaalean harmaa liuos kirkastunut selvästi edelliseen verrattuna. Lämmitettiin kiehumispisteeseen ja annettiin hiljalleen kiehua noin 10 minuuttia. Saostuma muuttui violetiksi ja liuos kirkastui lähes kirkaaksi.

Näytteisiin (H-R, E, RK, HRS) lisättiin 5 ml + 5 ml + 3 ml 0,2 M hopeanitraattiliuosta ja saatiin harmaa saostuma, mutta ei ihan yhtä kirkas liuos kuin edellisissä. Lämmityksen jälkeen ei muutaman hopeanitraattiliuoksen tipan lisäyksessä muodostunut enempää saostumaa, joten pääteltiin, että hopeanitraatin määrä oli riittävä.

Näytteisiin (T-TH, H-PS, sekä 09:n 5 rinnakkaiseen) lisättiin 5 ml + 5 ml + 3 ml 0,2 M hopeanitraattiliuosta. Lämmitettiin kiehumispisteeseen ja annettiin hiljalleen kiehua noin 10 minuuttia. Kaikkien näytteiden annettiin seisoa peiteltyinä pimeässä seuraavaan päivään.

Saostuman yläpuolinen liuos imusuodatettiin punnittujen sinttereiden läpi. Dekoissa oleva hopeakloridisaostuma pestiin useamman kerran 5 ml :llä 6 M typpihappoa ja pesuliuos imusuodatettiin sinttereiden läpi. Hopeakloridi siirrettiin dekoista sinttereihin erittäin tarkasti pesuliuoksen avulla. Pesua suoritettiin niin kauan, kunnes sintterin läpi tulleeseen pesuliuokseen ei muutaman vetykloriditipan lisäyksessä muodostunut sameutta.

Sintterit saostumiseen annettiin kuivua lämpökaapissa 110 °C :ssa noin 70 minuuttia. Sen jälkeen niitä jäähdytettiin eksikaattorissa 30 minuuttia ja punnittiin. Seuraavat uudelleen lämmitykset ja jäähdytykset olivat molemmat kestoltaan 30 minuuttia. Tätä lämmitys-jäähdytys kiertoa tehtiin, kunnes välipunnituksissa painoero oli enintään 0,0004 g edelliseen punnitukseen.

Saaduista hopeakloridisaostumista laskettiin kloridin pitoisuus ja saadut tulokset esitetään taulukossa 44. Tuloksista nähdään, että Andien suolanäytteissä oli tilastollisesti merkittävästi enemmän kloridia kuin Himalajan suolanäytteissä.

Taulukko 44. Suolanäytteiden kloridipitoisuudet

	Näyte	mg/g
Andien suolanäytteet	09-1	645
	09-2	635
	09-3	679
	09-4	606
	09-5	600
	Peru	653
Himalajan suolanäytteet	H-PS	576
	H-SS	562
	H-R	635
	T-TK	582
	T-TH	588
	RK	578
	RH	606
	E	610
Vertailunäyte	H-RS	611

12.6 Rikin määrittäminen

12.6.1 EDXRF

Energiadisersiivinen röntgenfluoresenssianalyysi (EDXRF) suoritettiin käyttämällä Metorex X- MET920 XRT -laitetta. XRT menetelmässä rikki absorboi röntgensäteitä, jotka on lähetetty röntgensädelähteestä detektorille, mikä tapahtuu energian ollessa 2,308 keV (K-alpha emission line). Tehokasta rikin analyysiä varten täytyy ottaa huomioon myös matala energinen virittymissäteily, joka on mahdollisimman lähellä rikin fluoresenssisaantoa, 2,47 keV.

Punnittiin 10,00 g T-TH suolaa, johon tehtiin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lisäykset 2 g, 4 g ja 6 g rikin suhteen.

$$n = \frac{m}{M} \quad (5)$$

$$\frac{m_S}{M_S} = \frac{m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_S M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_S} = \frac{2 \text{ g} \cdot 172,1696 \text{ g/mol}}{32,066 \text{ g/mol}}$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 10,7385 \text{ g}$$

Jostain syystä on tullut paha ajatusvirhe, jonka vuoksi laskuissa on pilkkuvirhe. Kaava (5) on oikea, miten olisi pitänyt laskea. Virhettä ei huomattu, joten punnittiin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:ta 0,1074 g, 0,2148 g ja 0,3222 g, mutta niissä rikkiä olikin vain 0,02 g, 0,04 g ja 0,06 g, eikä 2 g, 4 g ja 6 g kuten olisi pitänyt olla. Tästä syystä XRT-analyysissä rikki ei erottunut taustasta ja tutkimusta tehdessä todettiin, että standardinlisäysmenetelmä ei ole sopiva.

Koska standardinlisäysmenetelmä ei onnistunut, ajateltiin että natriumkloridi häiritsee mittauksia ja päätettiin poistaa natriumkloridi taustasta. T-TK suolasta tehtiin 3 rinnakkaista 20 ml:n näytettä (2,00 g suolaa / 20 ml vettä). Suolaliuoksille tehtiin tetraakis(pyridiini)nikkeli(II)bitiosyanaatti saostus. Saadut rinnakkaiset saostumat yhdistettiin,

jotta saatiin tarpeeksi suuri saostuma XRT-analyysiä varten. Kokonaissaostumaa kuivatettiin 95 °C:ssa 1,5 tuntia. Tuloksena saatiin määrittystä varten tarpeeksi kuiva saostuma. XRT-analyysissä saatu rikin piikki oli selkeä. Rikin määrittys kuivatetusta saostumasta on hyvä, mutta erittäin työläs menetelmä. Liitteessä 6 esitetään suolanäytteen röntgenspektrit.

12.6.2 Rikin gravimetrinen määrittys

Rikin gravimetrisessä määrittäyksessä käytettiin kahta erilaista saostamista. Ensimmäisessä menetelmässä rikki saostettiin bariumkloridilla ja toisessa määrittys tehtiin bariumsulfaatin avulla. Muodostuneista bariumkloridi- ja bariumsulfaattisaostumista laskettiin kuivatuksen ja punnituksen jälkeen rikin osuus.

Rikin määrittys bariumkloridilla

Punnittiin jokaisesta kuivatusta suolanäytteestä (08T, 09, Peru, H-R, T-TK, H-PS, H-SS, RK, E ja HRS) 3 rinnakkaista 2,00 g näytettä ja liuotettiin kukin 20 ml:iin vettä. Tehtiin BaCl₂ -liuos, jossa 1 ml:ssä on 0,2 g BaCl₂·2H₂O:ta. Punnittiin 10,0003 g BaCl₂·2H₂O, joka liuotettiin 50 ml:iin vettä. Tätä liuosta pipetoitiin 1,5 ml jokaiseen näyteliuokseen.

Näytteisiin syntynyt valkoinen hienojakoinen saostuma suodatettiin suodatinpaperin (Whatman no. 41) avulla. Dekanterilasit huuhdeltiin hyvin 3 kertaa käyttäen noin 2 ml vettä joka kerta ja pesuliuos suodatettiin myös, jotta saatiin saostuma mahdollisimman hyvin talteen. Suodatinpaperilla oleva saostuma ja suodatinpaperi pestiin huolellisesti myös 3 kertaa muutamalla millillä vettä, jotta päästiin mahdollisimman hyvin eroon natriumkloridista. Suodatinpaperilla oleva saostuma kuivatettiin lämpökaapissa 100 °C:ssa 1 tunti, jonka jälkeen ne jäähdytettiin eksikaattorissa 30 minuuttia ja punnittiin. Lämmitettiin uudestaan 30 minuuttia ja annettiin jäähtyä 30 min.

Rikin määrittäminen bariumsulfaattilla⁷¹

Punnittiin jokaisesta kuivatusta suolanäytteestä (08T, 09, Peru, H-R ja T-TK) 3 rinnakkaista 2,00 g näytettä ja liuotettiin kukin 20 ml:iin vettä. Veteen liuennut suola suodatettiin ja suodatinpaperille jäänyt saostuma sekä suodatinpaperi pestiin huolellisesti runsaalla määrällä (noin 100 ml) vettä. Laimennettiin liuos noin 250 ml:ksi ja lisättiin 2 ml väkevää vetykloridia. Liuos lämmitettiin melkein kiehumispisteeseen. Lisättiin hitaasti sekoituksen kanssa 10 ml 10 % bariumkloridiliuosta ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Syntyi saostuma, jonka annettiin asettua hetken aikaa. Testattiin liuoksen kylläisyys, muutamalla tipalla bariumkloridiliuosta. Todettiin, että liuokset olivat kylläisiä, koska mihinkään liuokseen ei syntynyt sameutta. Näytteet olivat yön yli lämpökaapissa 50 °C:ssa. Kellolasit olivat dekanterilasien päällä, jolloin liuos ei päässyt haihtumaan kuiviin.

Suodatettiin näytteet suodatinpaperin läpi (Whatman no.41). Pestiin saostumaa kuumalla vedellä niin kauan, että läpi suotautunut liuos ei sisältänyt enää vetykloridia. Tämä todettiin ottamalla koeputkeen muutama tippa suodosta ja 2 tippaa hopeanitraattia -> ei muodostunut sameutta.

Suodatinpaperit hiillettiin varovasti taaratuissa upokkaissa kolmijalan päällä bunsenlampun liekin yläpuolella niin, ettei paperi syttynyt tuleen. Jos kuitenkin paperi syttyi tuleen, se sammutettiin välittömästi kannella. Näytteet hehkutettiin uunissa 900 °C:ssa 30 minuutin ajan, jonka jälkeen niitä jäähdytettiin eksikaattorissa 30 minuuttia. Punnittiin upokkaat ja niissä oleva jäännös.

Taulukoissa 45 ja 46 esitetään bariumkloridi- ja bariumsulfaattisaostuksilla saadut rikin tulokset. Kummallakin tavalla määritetyt rikin pitoisuudet vaihtelivat eri näytteiden välillä merkittävästi. Määrittämismenetelmiä ei voi verrata suoraan toisiinsa, koska bariumkloridilla saostettaessa suolanäytteen veteen liukenemattomaa osaa ei suodatettu eroon, mutta bariumsulfaattimenetelmässä näin tehtiin. Bariumkloridisaostuksella saadut rikin pitoisuudet olivat parittaisella t-testillä verrattuna merkittävästi suuremmat H-R -näytettä lukuun ottamatta kuin bariumsulfaattisaostuksella saadut rikin pitoisuudet. Osa painoerosta johtuu kuitenkin suolanäytteiden veteen liukenemattomasta osasta.

Taulukko 45. Bariumkloridisaostuksella saadut rikin tulokset (mg/g) keskihajontoineen

Näyte	\bar{x}		s
08T	3,4	±	0,3
09	1,9	±	0,5
Peru	3,57	±	0,01
H-R	4	±	2
T-TK	4,9	±	0,6
H-PS	2,69	±	0,05
H-SS	3,2	±	0,7
RK	6,2	±	0,3
E	5,5	±	0,8
HRS	0,4	±	0,2

Taulukko 46. Bariumsulfaattisaostuksella saadut rikin tulokset (mg/g) keskihajontoineen

Näyte	\bar{x}		s
08T	2,22	±	0,12
09	1,18	±	0,03
Peru	2,7	±	0,3
H-R	1,92	±	0,13
T-TK	3,08	±	0,10

13 YHTEENVETO

Vuorisuola, joka vain kaivetaan ja jauhetaan sopivan kokoiseksi, sisältää kaikki hivenaineet ja mineraalit, jolloin siinä voi olla myös veteen liukenematonta ainesta. Merivedestä haihduttamalla valmistetussa suolassa ja puhdistetussa suolassa on vain veteen liukenevia aineita.

Tämän työn tuloksia ei voi suoraan verrata kristallisuolan maahantuojien teettämiin suola-analyysien tuloksiin, koska niiden tulokset ovat suolan alkuaineiden kokonaispitoisuuksia. Tässä työssä keskityttiin suolan biosaatavaan osaan. On oletettavaa, että veteen liukeneva suola on biokäytettävässä muodossa. Kristallisuola-Ruususuolassa on fraktio, joka ei ole biokäytettävässä muodossa. Suolassa on veteen liukenematon jäännös, jonka osuus koko suolan määrästä vaihtelee eri näytteissä ollen kuitenkin keskimäärin alle 1,0 % luokkaa. Tästä jäännöksestä vain osa on biokäytettävässä muodossa ja pitoisuudet vaihtelevat suuresti.

Kristallisuolojen pitoisuuksissa on suurta vaihtelua. Saman maahantuojan suolanäytteiden pitoisuuksien vaihtelu voidaan osittain selittää sillä, että kristallisuola ei ole tasajakoista louhimispaikalla, vaan suolan eri alkuaineet ovat kiteytyneet eri aikoina. Masajon kuvissa (kuvat 12 ja 13) voidaan nähdä, kuinka suolan väri vaihtelee vuoren seinämässä. Vaikka louhittu suola jauhetaan, suolaeriä ei voi saada arvoiltaan täysin samankaltaisiksi. Tästä syystä eri kristallisuoloja on vaikea verrata keskenään.

Natriumkloridi vaikeuttaa suolassa olevien hivenaineiden ja raskasmetallien analysointia. Tässä työssä testattiin muutamia menetelmiä, joilla haluttuja alkuaineita voitaisiin analysoida. Tämän työn kokeellisessa osuudessa käytetty tetrakis(pyridiini)nikkeli(II) bitiosyanaatti saostus ennen ICP-OES mittauksia, soveltuu lähinnä raskasmetallien analysoimiseen. Muiden analyysiaineiden saanto on huono, eivätkä tässä työssä saadut pitoisuudet ole niiltä osin luotettavia.

Rikin ja kloridin gravimetriset analyysimenetelmä ovat käyttökelpoisia kristallisuolan analysoinnissa. Myös liekkifotometrillä saadaan analysoitua natrium ja kalium. XRT-menetelmä antoi viitteitä sen hyödyllisyydestä ja sen käyttöä suolan alkuaineiden analysoimisessa kannattaa tutkia enemmän.

Suolan analysointi FAAS:lla ja GFAAS:lla on haasteellista suuren natriumkloridipitoisuuden vuoksi. Jotta niitä voitaisiin käyttää mittauslaitteina, pitää löytää sopiva esikäsittelymenetelmä suolataustan poistamiseksi. Myös tutkittavien analyyttiaineiden pienet pitoisuudet aiheuttavat omat ongelmansa, jollei ensin suoriteta aineiden esikonsentrointia.



Kuva 12. Ruususuolan louhintaa.⁶⁷



Kuva 13. Ruususuolaa.⁶⁷

14 KIRJALLISUUSLUETTELO

1. K. Tani ja T. Sakamoto, Method of manufacturing table salt patent, *US Pat.*, 4,334,886, 1982.
2. S. Ji, C. Kimata, T. Yabutani, A. Itoh, E. Fujimori, K. Chiba ja H. Haraguchi, Multielement determination of major -to-trace elements in natural solar salt by ICP-AES and ICP-MS after chelating resin preconcentration, *Biomed. Res. Trace Elem.*, **1997**, 8(1), 37-46.
3. G. Steinhauser, J.H. Sterba, K. Poljanc, M. Bichler ja K. Buchtela, Trace elements in rock salt and their bioavailability estimated from solubility in acid, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **2006**, 20(3), 143-153.
4. R. Matilainen, *Analyttisen kemian syventävä kurssi*, luento moniste, kappale 2, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, 2007.
5. M. Niemi, *Kirjallisuuskatsaus: Poronlihan ja poronmaidon koostumus*, Helsingin yliopisto, Elintarviketeknologian laitos, 2007.
6. M.-Q. Ren, *Nuclear microscopy: development and applications in atherosclerosis, Parkinson's disease and material*, Department of Physics University of Jyväskylä Research Report No. 6, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, matemaattisluonnontieteellinen tiedekunta, fysiikan laitos, Jyväskylä, 2007.
7. Elements in Light Grey Celtic Sea Salt
http://curezone.com/foods/salt/Celtic_Sea_Salt_Analysis.asp (15.11.2016)
8. A.U. Karatepe, M. Soylak ja L. Elci, Cobalt determination in natural water and table salt samples by flame atomic absorption spectroscopy/on-line solid phase extraction combination, *Anal. Lett.*, **2002**, 35(14), 2363-2374.
9. M. Soylak, D.S.K. Peker ja O. Turkoglu, Heavy metal contents of refined and unrefined table salts from Turkey, Egypt and Greece, *Environ. Monit. Assess.*, **2008**, 143(1-3), 267-272.
10. G.R.J. Khaniki, M.H. Dehghani, A. H. Mahvi ja S. Nazmara, Determination of trace metal contaminants in edible salts in Tehran (Iran) by atomic absorption spectrometry, *J. Biol. Sci. (Faisalabad, Pak.)*, **2007**, 7(5), 811-814.
11. G.R. Carnrick, W. Slavin ja D.C. Manning, Direct determination of manganese in seawater with the L'vov platform and Zeeman background correction in the graphite furnace, *Anal. Chem.*, **1981**, 53(12), 1866-1872.
12. A. Väisänen, *Raskasmetallien ympäristökemia ja analytiikka*, luento moniste, kappale 1 ja 2, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, 2007.

13. S. Sahan ja U. Sahin, An automated solid phase extraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Pb(II) in high salt content samples, *Talanta*, **2011**, *86*, 128-132.
14. J.A. Caruso, B. Klaue, B. Michalke ja D.M. Rocke, Group assessment: elemental speciation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2003**, *56*, 32-44.
15. A.L. Rosen ja G.M. Hieftje, Inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray mass spectrometry for speciation analysis: applications and instrumentation, *Spectrochim. Acta Part B*, **2004**, *59*, 135-146.
16. J.A. Caruso ja M. Montes-Bayon, Elemental speciation studies - new directions for trace metal analysis, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2003**, *56*(1), 148-163.
17. W. Slavin, The determination of trace metals in seawater, *At. Spectrosc.*, **1980**, *1*(3), 66-71.
18. R.R. Greenberg ja H.M. Kingston, Trace element analysis of natural water samples by neutron activation analysis with chelating resin, *Anal. Chem.*, **1983**, *55*(7), 1160-1165.
19. L.H.J. Lajunen, P. Perämäki, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2. Painos, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004. a) ss. 306 b) 306-308 c) 311 d) 311-312 e) 313 f) 78 g) 116 h) 130-132 i) 203 j) 259
20. U. Köklü ja S. Akman, Analysis of trace elements in brines by FAAS after APDC/MIBK extraction and Zeeman GFAAS without pretreatment, *Chimica e l'Industria (Milan)*, **1992**, *74*(12), 851-853.
21. T.K. Jan ja D.R. Young, Determination of microgram amounts of some transition metals in seawater by methyl isobutyl ketone-nitric acid successive extraction and flameless atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.*, **1978**, *50*(9), 1250-1253.
22. E. Schonberger, J. Kassovicz ja A. Shenhar, Determination of some heavy metals in the Dead Sea, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1985**, *21*(4), 283-297.
23. U. Köklü ja S. Akman, Comparisons of extraction and adsorption techniques for determination of some trace elements in salt samples by atomic absorption spectrometry, *Acta Chim. Hung.*, **1992**, *129*(6), 825-829.
24. F.A.C. Amorim ja S.L.C. Ferreira, Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, **2005**, *65*(4), 960-964.

25. S. Jaarinen ja J. Niiranen, *Laboratorion analyysitekniikka*, Oy Edita Ab, Helsinki 1996. a) s. 143 b) 74 c) 74-75 d) 76 e) 82-84 f) 116-124 g) 131 h) 125
26. S. Akman, H. Ince ja Ü. Köklü, Determination of some trace elements in sea-water by atomic absorption spectrometry after concentration with modified silicas, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7(2), 187-189.
27. K. Akatsuka, T. Suzuki, N. Nobuyama, S. Hoshi, K. Haraguchi, K. Nakagawa, T. Ogata ja T. Kato, Determination of trace elements in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration by formation of water-soluble complexes and their adsorption on C₁₈-bonded silica gel, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1998**, 13, 271-275.
28. D. Pozebon, V.L. Dressler ja A.J. Curtius, Comparison of the performance of FI-ICP-MS and FI-ETV-ICP-MS systems for the determination of trace elements in sea water, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 438, 215-225.
29. C. Guéguen, J. Dominik ja D. Perret, Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and major elements in small volumes of saline water samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2001**, 370, 909-912.
30. R.A.A. Muzzarelli, G. Raith ja O. Tubertini, Separations of trace elements from sea water, brine, and sodium and magnesium salt solutions by chromatography on chitosan, *J. Chromatogr.*, **1970**, 47(3), 414-420.
31. M. R. Plantz, J. S. Fritz, F. G. Smith ja R. S. Houk, Separation of trace metal complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **1989**, 61(2), 149-153.
32. K.W. Warnken, G. A. Gill, L.-S. Wen, L. L. Griffin ja P. H. Santschi, Trace metal analysis of natural waters by ICP-MS with online preconcentration and ultrasonic nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14(2), 247-252.
33. B. Wen, X.-Q. Shan ja S.-G. Xu, Preconcentration of trace elements in sea water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2000**, 77(2), 95-109.
34. Y. Zhu, K. Inagaki ja K. Chiba, Determination of Fe, Cu, Ni, and Zn in seawater by ID-ICP-MS after preconcentration using a syringe-driven chelating column, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2009**, 24, 1179-1183.
35. W. Klemm, G. Bombach ja K.P. Becker, Investigations of trace elements in high salinity waters by ICP-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, 364(5), 429-432.

36. M. Bettinelli ja S. Spezia, Determination of trace elements in sea water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1995**, 709, 275-281.
37. G. Doner ja A. Ege, Determination of copper, cadmium and lead in seawater and mineral water by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation with aluminum hydroxide, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 547(1), 14-17.
38. U. Şahin, S. Kartal ja A. Ülgen, Determination of heavy metals at sub-ppm levels in seawater and dialysis solutions by FAAS after tetrakis(pyridine)nickel(II)bis(thiocyanate) coprecipitation, *Anal. Sci.*, **2008**, 24(6), 751-757.
39. L. Elçi, U. Şahin ja S. Öztaş, Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation, *Talanta*, **1997**, 44(6), 1017-1023.
40. S.C. Hamel, B. Buckley ja P.J. Lioy, Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(3), 358-362.
41. G. Steinhauser, J.H. Sterba, K. Poljanc, M. Bichler ja K. Buchtela, Neutron activation analysis of sea-, lake-, and evaporated salt, *Czech. J. Phys.*, **2006**, 56(Suppl. D), d165-d175.
42. Atomic Spectroscopy, A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System, http://shop.perkinelmer.com/content/manuals/gde_inorganicanalysis.pdf, (1.2.2016).
43. L. H. J. Lajunen, *Atomispektrometria*, WSOY, Juva, 1986.
44. Y. Binega, Chemical analysis of the Assale (Ethiopia) rock salt deposit, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2006**, 20(2), 319-324.
45. J.A. Holcombe, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.
46. O. Acar, Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NH₄NO₃ chemical modifier, *Talanta*, **2005**, 65(3), 672-677.
47. O. Acar, Z. Kilic ja A.R. Türker, Determination of bismuth, indium and lead in geological and sea-water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry with nickel-containing chemical modifiers, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 382(3), 329-338.

48. R. Speer, P. Hoffmann ja K.H. Lieser, Problems in measuring water samples of different salt content by ICP-AES, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1986**, 325(6), 558.
49. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Decker, Inc., New York, 2004.
50. J. Schijf, Alkali elements (Na, K, Rb) and alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) in the anoxic brine of Orca Basin, northern Gulf of Mexico, *Chem. Geol.*, **2007**, 243(3-4), 255-274.
51. H. Falk, R. Geerling, B. Hattendorf, K. Krenzel-Rothensee ja K.P. Schmidt, Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, 359, 352-356.
52. S. Päiviö, *Neutroniaktivaatio puun kosteuden mittauksessa*, Lisensiaattitutkielma, Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos, Jyväskylä, 2009.
53. R. Kadnar, Determination of alkali and alkaline earth metals in oilfield waters by ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, **1998**, 804(1 + 2), 217-221.
54. M. Voutilainen, *Sonoluminesenssilaitteiston parametrit ja niiden määrittäminen*, Erikoistyö, Teknillinen Korkeakoulu, Teknillisen fysiikan koulutusohjelma, Materiaalifysiikka, 2000.
55. F.A. Chmilenko ja A.N. Baklanov, Determination of alkali and alkaline-earth elements in table salt and sodium chloride by sonoluminescence, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, **2000**, 55(12), 1281-1284. *J. Anal. Chem.*, **2000**, 55(12), 1152-1154.
56. J. Laine-Ylijoki, J.-J. Syrjä ja M. Wahlström, *Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa*, VTT Tiedotteita – Research Notes 2215. 39 s. + liitt. 8 s, Espoo 2003.
57. M. Iwatsuki, M. Ali, T. Kyotani ja T. Fukasawa, Simple simultaneous determination of soluble and insoluble trace metal components in sea salts by a combined coprecipitation/x-ray fluorescence method, *Anal. Sci.*, **1996**, 12(1), 71-75.
58. M.A. Herrador, A. Sayago, D. Rosales ja A.G. Asuero, Análisis tipo de una sal marina procedente del Mediterráneo, *Alimentaria*, **2005**, 360, 85-90.
59. B. Hendel ja P. Ferreira, *Water and Salt: The Essence of life*, Gymona Holding AG, Switzerland 2002 <https://www.biodistributors.com.au/ProdInfFiles/hcs.php> (2.2.2016)
60. White Himalayan Salt Crystals With Pink Inclusions, Report of analysis, http://www.algavital.com/New/Pdfs/WesternAnalysisWhiteHimalayanSaltCrystals_1.pdf (2.2.2016)

61. Organic Health Oy, Himalajan Kristallisuola, hieno, Certificate of analysis
<http://www.luomuruokatukku.fi/pdfpub/suola-analyysi%20hieno%202015%204.pdf> (26.2.2016)
62. Organic Health Oy, Himalajan Kristallisuola, karkea, Certificate of analysis
<http://www.luomuruokatukku.fi/pdfpub/suola-analyysi%20karkea%202015%202.pdf> (26.2.2016)
63. Tuisa Oy, Himalajan suola, Certificate of analysis, 2011,
https://asiakas.kotisivukone.com/files/ekoliina.kotisivukone.com/laatusertifikaatti_00000.pdf (15.11.2016)
64. Tuisa Oy, Himalajan suola, Certificate of analysis, 2014,
<https://tuisa.fi/download/Sertifikaatti-14.pdf> (23.5.2016)
65. Tuisa Oy, Himalajan suola, Certificate of analysis, 2016,
<https://tuisa.fi/download/laatusertifikaatti.pdf> (12.11.2016)
66. Tullilaboratorion röntgenspektrometrianalyysiraportti Intiaanisuola/Masajo Oy
7.11.2002
67. Masajo Oy, Ruususuola, <http://www.masajo.fi/index.php?sivu=ruususuola>
(29.2.2016)
68. Organic Health, Himalajan Ruususuola, Kristallisuola: alkuperä,
<http://himalajanruususuola.fi/> (26.2.2016)
69. Tuisa Oy, Tietoa kristallisuolasta,
https://tuisa.fi/index.php?id_cms=22&controller=cms&id_lang=2 (26.2.2016)
70. How Maldon salt is made, <http://maldonsalt.co.uk/The-Story-How-Maldon-Salt-is-made.html> (26.2.2016)
71. W.J. Williams, Handbook of Anion Determination, Butterworths 1979

LIITTEET

LIITE 1	ICP-testaus isoilla ja pienillä kalibrointiliuoksilla
LIITE 2	Liekkifotometrin mittaustulokset
LIITE 3	ICP-OES mittaustulosten t-testit
LIITE 4	ICP-OES mittausten tulokset
LIITE 5	Multi-element-standard –liuoksen ICP-OES analyysitulokset
LIITE 6	Rikin määrittelyn XRT-röntgenspektrit

ICP-testaus pienillä kalibrintiliuksilla

	liuos 11-15	liuos 16-20	liuos 21-25	\bar{x}	s	saostuma 11-15	saostuma 16-20	saostuma 21-25	\bar{x}	s	y-akselin leikkauspiste	kulmakerroin	R
Ag	0,003	0,002	0,002	0,002	0,0006	0,003	0,003	0	0,002	0,002	-94,3	153700	0,99994
Al	0	0,031	0,049	0,03	0,03	16,7	36,22	24,6	25,8	9,9	-30,2	4005	0,99981
B	0,05	0,057	0,046	0,051	0,006	2,195	56,73	26,21	28,4	27,4	2,4	1308	0,999949
Ba	0,111	0,092	0,105	0,103	0,010	0,827	0,978	0,859	0,89	0,08	-0,4	790,5	0,999823
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0		-2,8	2551	0,99998
Ca	5,078	6,017	6,266	5,8	0,7	15,48	25,02	12,04	17,5	6,8	-5,7	6351	0,999997
Cd	0	0	0	0	0	0,006	0,012	0,008	0,009	0,003	-38,2	21110	0,999967
Co	0,272	0,284	0,288	0,281	0,009	0,003	0	0	0,001	0,002	11,2	14220	0,999958
Cr	0,004	0,003	0,006	0,004	0,002	0,08	0,192	0,254	0,18	0,09	-15,6	29470	0,999931
Cu	0	0	0	0	0	0,015	0,11	0,017	0,05	0,06	-215,6	101500	0,999915
Fe	0,009	0,005	0,015	0,010	0,005	9,475	10,73	10,79	10,3	0,8	-10,5	1530	0,999698
Ga	0,007	0,002	0,003	0,004	0,003	0,042	0,053	0,063	0,053	0,011	-327	57930	0,999868
In	0	0	0	0	0	0,001	0,035	0,014	0,02	0,02	-0,1	2132	0,999977
K	47,07	52,73	54,46	51,4	3,9	5,532	16,2	8,123	10,0	5,6	-56,6	1964	0,997354
Li	0,01	0,01	0,01	0,010	0	0,186	0,259	0,201	0,22	0,04	-42304,2	4572000	0,999701
Mg	0,247	0,335	0,398	0,327	0,08	31,69	33,02	33,63	32,8	1,0	33,4	11400	0,999815
Mn	0,033	0,039	0,041	0,038	0,005	0,128	0,207	0,135	0,16	0,05	222,9	291100	0,999926
Pb	0	0	0	0	0	0,035	0,181	0,05	0,09	0,09	-2,7	2369	0,999952
Sr	0,076	0,1	0,101	0,092	0,015						12996,2	10660000	0,999971
Tl	0,044	0,073	0,056	0,058	0,015	0	0	0	0	0	0,3	567,4	0,999974
Zn	0,112	0,196	0,075	0,128	0,07	0,1	0,295	0,049	0,15	0,13	1,2	159,3	0,999389

ICP-testaus isoilla kalibrintiliuksilla

	liuos 11-15	liuos 16-20	liuos 21-25	\bar{x}	s	saostuma 11-15	saostuma 16-20	saostuma 21-25	\bar{x}	s	y-akselin leikkauspiste	kulmakerroin	R
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	55372,8	146900	0,999047
Al	0	0	0	0	0	16,9	35,26	23,31	25,2	9,4	811,6	4114	0,999817
B	0,41	0,098	0	0,2	0,3	2,294	55,82	25,95	28,0	26,9	148,9	1313	0,999741
Ba	0	0	0	0	0	0,684	0,802	0,659	0,72	0,08	135,6	824	0,9997
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-258,8	2823	0,999956
Ca	5,519	5,995	6,347	6,0	0,5	15,19	23,47	11,04	16,6	6,4	770,8	6986	0,999894
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13932,8	20250	0,999072
Co	0,11	0,094	0,101	0,102	0,008	0	0	0	0	0	3068,5	14760	0,999853
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9535	29000	0,999693
Cu	0	0	0	0	0	0	0,032	0	0,01	0,02	7649	106000	0,999911
Fe	0	0	0	0	0	9,607	10,22	10,25	10,0	0,4	198,2	1602	0,999642
Ga	0,092	0,091	0,09	0,091	0,001	0,115	0,127	0,124	0,122	0,007	-6844	66620	0,999985
In	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	297,2	2217	0,999924
K	58,43	60,46	62,99	60,6	2,3	5,854	17,18	8,278	10,4	6,0	476,9	1786	0,999788
Mg	0	0,05	0,119	0,06	0,06	34,06	33,55	33,62	33,7	0,3	3669,1	11240	0,999721
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	150277,1	278500	0,999544
Pb	0	0	0	0	0	0	0,053	0	0,02	0,04	306,7	2561	0,999953
Tl	0,129	0,115	0,121	0,122	0,007	0,037	0,037	0,028	0,034	0,006	-30,4	639,7	0,999952
Zn	0,045	0,136	0	0,06	0,07	0,041	0,213	0	0,09	0,12	14,6	166,7	0,999872

Liekkifotometrin mittaustulokset 1. näyte-erä.

Näyte	Na	K	Näyte	Na	K
Kalibrointi	49	61,1	08T-3	80	0,5
	48	61,0		80	0,5
	49	61,1		80	0,5
04-1	85	0,8	HPS	81	0,4
	85	0,8		81	0,4
	85	0,8		81	0,4
04-2	80	0,7	Herba	82	0,5
	80	0,7		82	0,5
	80	0,7		82	0,5
04-3	80	0,4	H-SS	81	0,9
	80	0,4		81	0,9
	80	0,4		81	0,9
05-1	78	0,7	WFS	81	0,3
	78	0,7		81	0,3
	78	0,7		81	0,3
05-2	79	0,5	Peru	82	0,4
	79	0,5		82	0,4
	79	0,5		82	0,4
05-3	80	0,6	H-R	81	0,4
	80	0,6		81	0,4
	80	0,6		81	0,5
07-1	81	0,4	Mylly	82	0,2
	81	0,4		82	0,2
	81	0,4		82	0,2
07-2	80	0,4	Meri	82	0,3
	80	0,4		82	0,3
	80	0,4		82	0,3
07-3	80	0,5	Maldon	80	0,8
	80	0,5		80	0,8
	80	0,5		80	0,8
08T-1	81	1,6	HRS	83	1,2
	81	1,6		83	1,2
	81	1,7		83	1,2
08T-2	81	0,3	Sormi	82	1,8
	81	0,3		83	1,8
	81	0,3		82	1,8

Liekkifotometrin mittaustulokset 2. näyte-erä.

Näyte	Na	K	Näyte	Na	K
Kalibrointi	48	61,8	09-1	82	0,8
	48	61,8		83	0,7
	49	61,9		83	0,7
04T-1	80	0,8	09-2	78	0,5
	80	0,8		78	0,5
	80	0,8		78	0,5
04T-2	81	0,8	09-3	85	0,7
	81	0,8		85	0,7
	81	0,8		85	0,7
04T-3	81	0,8	09-4	84	1,1
	81	0,8		84	1,1
	81	0,8		84	1,1
04TR-1	80	1,1	09-5	80	0,4
	80	1,1		80	0,4
	80	1,1		80	0,4
04TR-2	83	0,6	RK	77	1,0
	83	0,6		77	1,0
	83	0,6		77	1,0
04TR-3	86	0,5	RH	81	0,5
	86	0,5		81	0,5
	86	0,5		81	0,5
08-1	81	0,3	T-TK	79	1,1
	81	0,3		79	1,1
	81	0,3		79	1,1
08-2	80	1,0	T-TH	82	0,5
	80	1,0		82	0,5
	80	1,0		82	0,5
08-3	79	0,5	E	81	0,8
	80	0,5		81	0,8
	80	0,5		81	0,8

ICP-OES mittaustulosten t-testit

Andit-Himalaja			Andit-vertailusuolat			Himalaja-vertailusuolat		
Alkuaine	t-testi	t _(kriittinen)	Alkuaine	t-testi	t _(kriittinen)	Alkuaine	t-testi	t _(kriittinen)
Ag	-	-	Ag	-	-	Ag	-	-
Al	1,145	2,306	Al	0,509	2,145	Al	1,100	2,447
B	-	-	B	-	-	B	-	-
Ba	0,748	2,131	Ba	2,700	2,228	Ba	3,739	2,306
Ca	2,058	2,228	Ca	1,669	2,145	Ca	0,239	2,365
Co	0,627	2,131	Co	2,319	2,262	Co	2,988	2,306
Cr	-	-	Cr	-	-	Cr	-	-
Cu	-	-	Cu	1,104	2,145	Cu	-	-
Fe	0,905	2,131	Fe	0,246	2,145	Fe	0,751	2,160
Ga	0,343	2,131	Ga	3,256	2,145	Ga	2,030	2,160
K	0,641	2,131	K	4,167	2,201	K	5,314	2,160
Li	1,789	2,306	Li	1,318	2,228	Li	1,177	2,306
Mg	4,246	2,306	Mg	1,454	2,447	Mg	1,894	2,160
Mn	-	-	Mn	-	-	Mn	-	-
Sr	2,718	2,228	Sr	0,890	2,145	Sr	0,602	2,365
Tl	1,350	2,131	Tl	0,883	2,145	Tl	2,787	2,160

ICP-OES mittausten tulokset
Hopea

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	0,004673	0,024671	0,039663	0,023002	0,017555	
04TR	0,02966	0	0	0,009887	0,017124	
04	0,009667	0,009671	0	0,006446	0,005583	
05	0,004672	0,004669	0,019654	0,004671	2,64E-06	1,155
07	0,004671	0,019667	0,009666	0,011335	0,007636	
08	0,039665	0,009671	0,014667	0,021334	0,01607	
08T	0,019672	0,054667	1,804267	0,03717	0,024745	1,155
09	0,039668	0,019671	0,004672	0,021337	0,017557	09-ylim. 0,759597 0,029667
Peru	0,019671	0,019672	0,029672	0,023005	0,005774	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$					
H-PS	0,009673	0	0	0,003224	0,005585
H-SS	0,004672	0	0	0,001557	0,002698
H-R	0,02467	0	0,009671	0,011447	0,012431
T-TK	0	0	0	0	0
T-TH	0	0	0,004671	0,001557	0,002697
RK	0	0,284659	0	0,094886	0,164348
RH	0,009673	0,004671	0,019344	0,011229	0,00746
E	0,004673	0	0	0,001558	0,002698

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$						
HRS	0,019662	0,019664	0,07463	0,019663	1,46E-06	1,155
Maldon	0,019652	0,014666	0,019655	0,019654	2,08E-06	1,155
WFS	0,004671	0,014671	0,024671	0,014671	0,01	
Sormi	0	0,004669	0	0,001556	0,002695	
Meri	0,044649	0,024668	0,004668	0,024662	0,01999	
Herba		0,029663	0,019669	0,024666	0,007067	
Mylly	0,019653	0,009656	0,019656	0,019655	2,08E-06	1,155
				0,017789	0,00568	

Vesi	0	0	0,0005	0,000167	0,000289
multi	0,033	0,021	0,010742	0,021581	0,01114

ANOVA Vertailusuolat						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,001068	6	0,000178	1,673023	0,225004	3,217175
Within Groups	0,001064	10	0,000106			
Total	0,002131	16				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,004885 \%$

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,000106 \%$

Alumiini

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	0,965	1,194881	0,604849	0,921576	0,297403	
04TR	3,463441	3,078461	3,539292	3,360398	0,247093	
04	5,581651	10,11298	2,918541	6,20439	3,637421	
05	0,784882	1,543534	0,939108	1,089175	0,400971	
07	2,878848	1,004699	11,48639	1,941774	1,325224	1,465
08	0,684866	0,004999	0	0,002499	0,003535	1,1547
08T	0,409982	0,029997	0	0,014998	0,021211	1,1522
09	0,824835	0,544932	0,214976	0,528248	0,305271	09-ylim. 0,814919 0,379939
Peru	0	0	0	0	0	
				1,562562	0,693125	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
H-PS	0,679973	0,849885	0,804899	0,778252	0,088035
H-SS	0,779903	0,594185	0,699643	0,691244	0,093143
H-R	1,159861	0,549832	0,509908	0,52987	0,028231 1,1530
T-TK	0,77495	0,439998	0,499975	0,469986	0,04241 1,138
T-TH	1,219817	0,769731	0,859656	0,949735	0,238181
RK	0,514979	0,064997	0,469981	0,49248	0,031819 1,150
RH	1,589921	1,204398	1,019898	1,271405	0,290859
E	1,229951	0,854962	0,814955	0,966623	0,228925
				0,768699	0,1302

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
HRS	0	0	0,214875	0,071625	0,124058
Maldon	1,623296	1,834175	1,263863	1,573778	0,288363
WFS	10,59417	10,21847	10,33328	10,38197	0,192528
Sormi	2,50475	1,938159	3,079384	2,507431	0,570617
Meri	0,564689	0,564887	0,354628	0,564788	0,00014 1,155
Herba		0,459839	1,069786	0,764813	0,431298
Mylly	0,00999	0,219605	0,19983	0,209717	0,013983 1,150
				2,296304	0,231569

Vesi	0	0	0	0	0
multi	0,54	0,122	0,5875	0,56375	0,033588 1,150

ANOVA Andien ruususuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	96,41035	8	12,05129	6,227997	0,00122	2,640797
Within Groups	29,02529	15	1,935019			
Total	125,4356	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 1,836326\%$

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 1,935019\%$

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1,405852	7	0,200836	6,158717	0,002486	2,832098
Within Groups	0,42393	13	0,03261			
Total	1,829782	2				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,236802\%$

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,03261\%$

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	230,4867	6	38,41445	381,1499	4,2E-12	3,094613
Within Groups	1,108642	11	0,100786			
Total	231,5953	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 3,573684\%$

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,100786\%$

Boori

Andien Ruusu-suolat µg/g

04T	0	0	0
04TR	0	4,224447	0
04	0	0	0
05	0	0,471112	0
07	0	0	0
08	0	0	0
08T	0	0	0
09	0	0	0
Peru	0	0	0

09-ylim. 0 0

Himalajan Kristallisuolat µg/g

H-PS	0	0,336514	0
H-SS	0	0	0
H-R	0	0	0
T-TK	0	0	0
T-TH	0	0	0
RK	0	0	0
RH	0,096554	0	0
E	0,211551	0	0

Vertailusuolat µg/g

HRS	0	0	0,216434
Maldon	0	0,106511	0
WFS	0,086511	0	0
Sormi	0,061553	0	0,09654
Meri	0	0	0
Herba		0	0
Mylly	0	0	0

ka s

Vesi	0,0935	0,085	0,1235	0,0,100667	0,020226
multi	0,049828	0,106328	0	0,052052	0,053199

Barium

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	0,40476	0,39472	0,434651	0,411377	0,020772	
04TR	0,689449	0,57947	0,564647	0,611189	0,06818	
04	4,097301	3,993961	4,392563	4,161275	0,206859	
05	3,924171	3,995964	3,586353	3,835496	0,21873	
07	0	4,143517	4,111676	4,127596	0,022515	
08	0,474667	0,329676	0,199679	0,334674	0,137562	
08T	4,244569	4,72424	4,593726	4,520845	0,248002	
09	0,754684	0,589695	0,364714	0,569698	0,195753	09-ylim. 0,729614 0,524676
Peru	4,404385	3,939523	3,98466	3,962092	0,031917	1,1502
				2,503805	0,12781	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
H-PS	4,059597	4,1442	3,784287	3,996028	0,188189	
H-SS	4,089249	4,759908	3,997721	4,282293	0,416151	
H-R	3,779306	3,733621	3,794077	3,769001	0,031518	
T-TK	0,544724	0,534757	0,434738	0,539741	0,007048	1,1508
T-TH	0,494686	0,419613	0,44958	0,454626	0,03779	
RK	0,669733	0,464736	0,49474	0,54307	0,110715	
RH	0,569731	0,67942	0	0,416384	0,364746	
E	0,549738	0,544735	0,594727	0,563067	0,027533	
				1,820526	0,147961	

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
HRS	0	4,372705	4,25729	4,314998	0,08161	
Maldon	4,355187	4,017952	4,255929	4,209689	0,173308	
WFS	3,862635	3,879178	4,30696	3,870907	0,011697	1,1541
Sormi	4,524307	4,500484	3,624035	4,512396	0,016845	1,1544
Meri	4,627215	4,638832	3,845722	4,633023	0,008215	1,1546
Herba		4,493187	4,178924	4,336056	0,222218	
Mylly	3,736024	4,262088	3,88146	3,959857	0,271653	
				4,262418	0,112221	

Vesi	0,116	0,133	0,1215	0,1235	0,008675	
multi	0,147238	0,139238	0,161738	0,149405	0,011405	

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	84,13226	8	10,51653	390,9068	7,34E-17	2,591096
Within Groups	0,430447	16	0,026903			
Total	84,5627	24				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 1,869905$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,026903$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	68,12967	7	9,73281	204,4143	1,00E-13	2,706627
Within Groups	0,714197	15	0,047613			
Total	68,84387	22				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 1,796775$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,047613$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,997691	6	0,166282	5,664606	0,010807	3,373754
Within Groups	0,264191	9	0,029355			
Total	1,261882	15				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,213641$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,029355$ %

Kalsium

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155
04T	10,93807	83,98967	43,0923	46,00668	36,6129	
04TR	218,5497	204,8956	185,211	202,8855	16,76	
04	481,0095	394,4192	393,1515	393,7853	0,896394	1,1546
05	176,2216	268,6429	179,1779	177,6997	2,090359	1,1542
07	202,4171	201,2377	209,391	204,3486	4,406498	
08	136,5714	29,10065	34,35416	31,7274	3,714791	1,1536
08T	398,1802	470,8463	375,4136	414,8133	49,84322	
09	101,087	87,03937	82,08494	90,07042	9,856956	09-ylim. 96,62874 85,43739
Peru	389,365	370,9758	390,1383	383,493	10,84713	
				216,0922	15,00314	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
H-PS	93,69432	93,33547	92,23654	93,08878	0,759556
H-SS	171,1267	155,3633	168,1623	164,8841	8,377418
H-R	91,4371	81,32327	95,63086	89,46374	7,355093
T-TK	112,4908	138,9974	117,8422	123,1101	14,01654
T-TH	56,18964	44,92235	38,27276	46,46158	9,057074
RK	168,4413	187,4387	183,3907	179,7569	10,00642
RH	89,69359	96,99957	98,06633	94,91983	4,557381
E	74,79508	69,54494	75,49392	73,27798	3,251734
				108,1204	7,172652

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	
HRS	19,10708	17,57481	14,79949	17,16046	2,183486	
Maldon	249,636	253,2341	241,3309	248,067	6,104756	
WFS	298,334	328,6988	328,4346	328,5667	0,186802	1,1547
Sormi	4,717599	0,952166	0,992872	0,972519	0,028783	1,1546
Meri	46,57745	30,02207	23,0239	33,2078	12,09563	
Herba		38,79949	34,19123	36,49536	3,258531	
Mylly	2,185885	2,957747	4,214488	3,119373	1,023914	
				95,36988	3,554557	

Vesi	0,0775	0,072	0,0775	0,075667	0,003175	
multi	0,107904	0,109904	0,201404	0,108904	0,001414	1,1545

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	471901,9	8	58987,74	101,7154	1,15E-11	2,640797
Within Groups	8698,943	15	579,9295			
Total	480600,9	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 139,5323$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 579,9295$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	43028,04	7	6146,862	91,94639	1,01E-11	2,657197
Within Groups	1069,643	16	66,85268			
Total	44097,68	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 45,01855$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 66,85268$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	258582,9	6	43097,16	1217,339	7,25E-15	3,094613
Within Groups	389,4303	11	35,40276			
Total	258972,4	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 119,8078$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 35,40276$ %

Koboltti

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155
04T	0,017712	0,097702	0	0,038471	0,052054	
04TR	0,032697	0,037693	0,027706	0,032699	0,004993	
04	1,326915	1,332445	1,277073	1,312144	0,030498	
05	1,347509	1,236537	1,246527	1,241532	0,007064	1,1509
07	1,272203	1,23734	1,381675	1,297073	0,075313	
08	0	0	0	0	0	
08T	1,392649	1,492547	1,467381	1,450859	0,051958	
09	0,027706	0,007711	0	0,011806	0,0143	09-ylim. 0,01271 0
Peru	1,152614	1,232638	1,26268	1,215977	0,056893	
				0,733396	0,032564	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
H-PS	1,402655	1,367527	1,37254	1,380907	0,019
H-SS	1,447531	1,752456	1,426984	1,437257	0,014529
H-R	1,187569	1,257328	1,327473	1,257457	0,069952
T-TK	0	0,047711	0,017711	0,021807	0,024118
T-TH	0,022708	0,017705	0,05269	0,031035	0,018921
RK	0,04271	0	0,03271	0,02514	0,022339
RH	0,03771	0,052685	0	0,030132	0,027148
E	0,012711	0,02771	0	0,013474	0,013871
				0,524651	0,026235

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
HRS	1,366926	1,402053	1,376913	1,381964	0,0181
Maldon	1,351293	1,357101	1,316527	1,34164	0,021942
WFS	1,341973	1,317514	1,346836	1,335441	0,015715
Sormi	1,477564	1,376404	1,302451	1,385473	0,087908
Meri	1,31199	1,337444	1,166487	1,271974	0,092237
Herba		1,162305	1,017508	1,089906	0,102387
Mylly	0,98173	1,185578	1,096779	1,088029	0,102205
				1,270632	0,062927

Vesi	0,238	0,2365	0,234	0,236167	0,002021
multi	0,803386	0,806386	0,810886	0,806886	0,003775

ANOVA Andien ruususuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	10,80481	8	1,350601	740,5243	4,56E-20	2,547955
Within Groups	0,031005	17	0,001824			
Total	10,83582	25				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,670517$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,001824$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	9,195642	7	1,313663	1274,921	1,19E-19	2,706627
Within Groups	0,015456	15	0,00103			
Total	9,211097	22				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,661471$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,00103$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,268204	6	0,044701	8,810336	0,000576	2,915269
Within Groups	0,065958	13	0,005074			
Total	0,334162	19				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,11493$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,005074$ %

Kromi

Andien Ruusuoluot µg/g				ka	s
04T	0	0	0	0	0
04TR	0	0	0,009998	0,003333	0,005772
04	0	0	0	0	0
05	0	0	0,009991	0,00333	0,005768
07	0	0	0,064951	0,02165	0,0375
08	0	0	0	0	0
08T	0	0,039996	0,059987	0,033327	0,030544
09	0,014998	0,009998	0	0,008332	0,007637
Peru	0,014999	0,029998	0,015	0,019999	0,00866
				0,009997	0,012102

09-ylim. 0,089991 0

Himalajan Kristallisuolat µg/g				ka	s
H-PS	0,014999	0	0	0,005	0,00866
H-SS	0,009999	0	0	0,003333	0,005773
H-R	0	0	0	0	0
T-TK	0	0,03	0	0,01	0,01732
T-TH	0	0	0	0	0
RK	0	0,024999	0,01	0,011666	0,012582
RH	0	0,07996	0,339966	0,139975	0,177752
E	0,005	0	0	0,001667	0,002887
				0,021455	0,048086

Vertailusuolat µg/g				ka	s
HRS	0,044974	0,004998	0,399768	0,149913	0,217302
Maldon	0,014984	0,024989	0	0,013324	0,012577
WFS	0	0	0,069955	0,023318	0,040388
Sormi	0	0	0	0	0
Meri	0,184898	0	0	0,061633	0,106751
Herba		0	0	0	0
Mylly	0	0,014973	0	0,004991	0,008645
				0,036169	0,054561

Vesi	0,005	0,005	0,005	0,005	0
multi	0,7875	0,793	0,7935	0,791333	0,003329

Kupari

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155
04T	0,035	0	0	0,011667	0,020207	
04TR	0,049978	1,149425	0,174965	0,458123	0,601939	
04	0,14991	0,124975	0,214893	0,163259	0,046421	
05	0,254962	0,144862	0,249763	0,252362	0,003676	1,1537
07	0,22491	0,269919	0,27979	0,258206	0,029255	
08	0	0	0	0	0	
08T	0,21499	0,224975	0,159964	0,199977	0,03501	
09	0	0,039992	0,004999	0,014997	0,02179	09-ylim. 0 0
Peru	0,109991	0,129992	0,114997	0,118327	0,010408	
				0,164102	0,085412	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
H-PS	0	0,07499	0,009999	0,02833	0,040717
H-SS	0,034996	0,006752	0,014992	0,018913	0,014524
H-R	0,029996	0	0,009998	0,013332	0,015273
T-TK	0,029998	0,005	0,039998	0,024999	0,018027
T-TH	0,009999	0,079972	0,059976	0,049982	0,036041
RK	0	0,024999	0	0,008333	0,014433
RH	0,024999	0,03998	0,009999	0,024993	0,014991
E	0,074997	0,094996	0,024999	0,064997	0,036054
				0,029235	0,023758

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	
HRS	0,13992	0,134937	0,229867	0,137428	0,003523	1,1534
Maldon	0,064932	0,039982	0,054951	0,053288	0,012558	
WFS	0,099945	0,084987	0,054964	0,079966	0,022907	
Sormi	0,044996	0,029972	0,009998	0,028322	0,017557	
Meri	0,099945	0,09998	0,019979	0,099963	2,47E-05	1,1547
Herba		0,224921	0,214957	0,219939	0,007046	
Mylly	0,06993	0,044919	0,064945	0,059931	0,013238	
				0,096977	0,010979	

Vesi	0	0	0	0	0
multi	0,849	0,8575	0,853	0,853167	0,004252

ANOVA Andien ruususuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,528535	8	0,066067	1,527809	0,219692	2,547955
Within Groups	0,735129	17	0,043243			
Total	1,263665	25				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,087224$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,043243$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,007627	7	0,00109	1,596839	0,206871	2,657197
Within Groups	0,010918	16	0,000682			
Total	0,018545	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,011651$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,000682$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,056844	6	0,009474	43,53308	4,93E-07	3,094613
Within Groups	0,002394	11	0,000218			
Total	0,059237	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,055547$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,000218$ %

Rauta

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155			
04T	1,687267	0,862181	0,197218	0,915555	0,746457	
04TR	1,636531	1,486524	1,496968	1,491746	0,007385	1,1525
04	1,696249	2,88669	1,271631	1,951523	0,837244	
05	0,287224	1,935428	0,711591	0,978081	0,855808	
07	1,431694	2,581493	6,242585	3,418591	2,512313	
08	0,042259	0	0	0,014086	0,024398	
08T	0,367251	1,577094	0,467162	0,417206	0,070648	1,1515
09	0,457176	0,272233	0,127253	0,285554	0,165364	
Peru	0,242247	0	1,557228	0,599825	0,837936	
				1,11913	0,673061	

09-ylim. 0,357231 0,132246

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155			
H-PS	0,242257	2,611915	0	0,121129	0,171302	1,151
H-SS	0	0	0,142195	0,047398	0,082096	
H-R	3,866803	0	0,462184	0,231092	0,326813	1,148
T-TK	0,272249	0,507265	4,102062	0,389757	0,166181	1,1530
T-TH	0,772151	0,402126	0,622018	0,598765	0,186105	
RK	0,027266	0,282253	0,792235	0,367252	0,389504	
RH	0,692233	1,096719	0,304504	0,697818	0,396137	
E	0,852233	0,37225	0,797223	0,673902	0,262682	
				0,390889	0,247603	

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155			
HRS	0,931731	0	0,711854	0,547862	0,487033	
Maldon	1,280922	0,63698	0,711627	0,87651	0,352214	
WFS	1,446472	1,062108	1,661187	1,389922	0,303517	
Sormi	0,347232	0,142132	0,492169	0,327178	0,175878	
Meri	3,440375	2,03686	2,050115	2,043487	0,009373	1,1547
Herba		1,766649	0,852097	1,309373	0,646686	
Mylly	0,192075	0,47641	0,56179	0,410091	0,193574	
				0,986346	0,309753	

Vesi	0,036	0,0385	0,0455	0,04	0,004924	
multi	0,967613	0,975613	0,978613	0,973947	0,005686	

ANOVA Andien ruususuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	25,94089	8	3,242612	2,871188	0,034559	2,591096
Within Groups	18,0698	16	1,129363			
Total	44,0107	24				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,839295$ %Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 1,129363$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	3,638936	7	0,519848	0,558974	0,777455	2,706627
Within Groups	13,95007	15	0,930005			
Total	17,589	22				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,369755$ %Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,930005$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	5,744867	6	0,957478	7,859693	0,001332	2,99612
Within Groups	1,461855	12	0,121821			
Total	7,206722	18				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,52778$ %Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,121821$ %

Gallium

Andien Ruususuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	0	0	0	0	0	
04TR	0	0	0	0	0	
04	0,009667	0,019669	0,004671	0,011336	0,007637	
05	0,01967	0,039635	0,044631	0,034645	0,013207	
07	0,039657	0,019667	0,014662	0,024662	0,013225	
08	0	0	0	0	0	
08T	0,004673	0,009672	0,019669	0,011338	0,007635	
09	0,009672	0	0	0,003224	0,005584	09-ylim. 0 0
Peru	0,029671	0,014672	0,019673	0,021338	0,007637	
				0,011838	0,0126	
				0,017757	0,009154	ka, kun jätetään näytteet 04T, 04TR ja 08 huomiotta
Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$						
H-PS	0,044671	0,039668	0,049667	0,044669	0,005	
H-SS	0,014671	0,046823	0,034655	0,03205	0,016234	
H-R	0,044668	0,024666	0,039666	0,036333	0,010409	
T-TK	0	0	0	0	0	
T-TH	0	0	0	0	0	
RK	0	0	0	0	0	
RH	0	0,009668	0	0,003223	0,005582	
E	0	0	0	0	0	
				0,014534	0,019505	
				0,029069	0,009306	ka, kun jätetään näytteet T-TK, T-TH, RK ja E huomiotta
Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$						
HRS	0,03965	0,029659	0,019662	0,029657	0,009994	
Maldon	0,034637	0,039655	0,034642	0,034639	3,67E-06	1,1547
WFS	0,014665	0,009672	0,014664	0,014664	1,04E-06	1,1547
Sormi	0,039669	0,044631	0,039665	0,039667	2,8E-06	1,1547
Meri	0,039651	0,034666	0,029642	0,034653	0,005005	
Herba		0,034661	0,054662	0,044662	0,014143	
Mylly	0,014658	0,014647	0,034644	0,014653	8,28E-06	1,1547
				0,030371	0,004165	
Vesi						
multi	0,002	0,002	0,0025	0,002167	0,000289	
	0,399484	0,435484	0,415484	0,416817	0,018037	

ANOVA Andien ruususuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,00381	8	0,000476	7,716633	0,00017	2,510158
Within Groups	0,001111	18	0,0000617			
Total	0,004921	26				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,011755$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 6,17E-05$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,007989	7	0,001141	21,33065	5,46E-07	2,657197
Within Groups	0,000856	16	0,0000535			
Total	0,008845	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,019042$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 5,35E-05$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,002076	6	0,000346	5,871318	0,003735	2,915269
Within Groups	0,000766	13	0,0000589			
Total	0,002842	19				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,009782$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 5,89E-05$ %

Kalium

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155			
04T	202,5154	328,9825	230,9576	254,1518	66,34727	
04TR	561,2628	306,862	523,4107	463,8452	137,2625	
04	1813,427	1363,243	1437,297	1537,989	241,3933	
05	1524,287	1652,945	1574,02	1583,751	64,87877	
07	1356,473	1571,544	1737,712	1555,243	191,1417	
08	133,4894	141,4793	246,4156	137,4843	5,649750	1,1524
08T	1672,44	2063,788	1744,123	1826,784	208,3578	
09	452,9656	335,4818	208,482	332,3098	122,2726	09-ylim. 383,4387 284,9798
Peru	1631,377	1423,93	1513,478	1522,928	104,0458	
				1023,832	126,8166	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155			
H-PS	1396,96	1470,817	1302,353	1390,043	84,44482	
H-SS	1716,801	1875,755	1661,668	1751,408	111,1601	
H-R	1362,852	1133,67	1468,251	1321,591	171,0644	
T-TK	536,9805	557,0126	347,998	546,9965	14,16485	1,1503
T-TH	486,9423	361,8887	326,3848	391,7386	84,33826	
RK	283,504	408,495	390,9997	360,9996	67,68079	
RH	368,497	504,763	0	291,0867	261,1335	
E	491,4957	896,975	537,4858	641,9855	222,0214	
				836,9811	127,001	

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$	ka	s	$G_{3(P=0.05)} =$ 1,155		
HRS	2212,243	1981,584	1747,002	1980,277	232,6234
Maldon	2507,882	2521,881	2422,335	2484,033	53,88796
WFS	2078,872	2214,183	2259,047	2184,034	93,79492
Sormi	1969,318	2171,453	2373,587	2171,453	202,1341
Meri	2807,971	1672,681	1199,756	1893,469	826,5287
Herba		1794,387	1490,217	1642,302	215,0807
Mylly	2066,948	2175,1	2430,949	2224,333	186,9278
				2082,843	258,7111

Vesi	68,35	68,3	70,2	68,95	1,08282
multi	40,85077	40,00077	37,05077	39,30077	1,994367

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	10955873	8	1369484	60,79821	5,42E-11	2,547955
Within Groups	382926,3	17	22525,07			
Total	11338800	25				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 670,0644$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 22525,07$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	6577697	7	939671	39,5865	1,48E-08	2,706627
Within Groups	356057,4	15	23737,16			
Total	6933755	22				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 552,5498$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 23737,16$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1114787	6	185797,8	1,424334	0,277803	2,915269
Within Groups	1695790	13	130445,4			
Total	2810576	19				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 135,8337$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 130445,4$ %

Litium

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	0,013006	0,008006	0,008004	0,008005	8,49E-07	1,1547
04TR	0,032992	0,03299	0,033	0,032994	5,3E-06	
04	0,067966	0,137979	0,057977	0,087974	0,043592	
05	0,008005	0,007999	0,012994	0,009666	0,002882	
07	0,032993	0,013003	0,157888	0,067961	0,078518	
08	0,008005	0	0	0,002668	0,004622	
08T	0,018006	0,013005	0,013003	0,013004	1,06E-06	1,1547
09	0,003006	0,003006	0	0,002004	0,001736	
Peru	0,087999	0,083001	0,088004	0,086335	0,002887	
				0,034512	0,014916	

09-ylim. 0,003006 0,003006

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
H-PS	0,013006	0,018004	0,013005	0,013005	7,82E-07	1,1547
H-SS	0,023004	0,010812	0,013	0,015605	0,0065	
H-R	0,018004	0,013002	0,013004	0,013003	1,15E-06	1,1547
T-TK	0,008006	0,008006	0,013006	0,008006	3,4E-07	1,1547
T-TH	0,023003	0,018	0,017999	0,018	6,36E-07	1,1547
RK	0,003006	0,013006	0,013006	0,013006	9,2E-08	1,1547
RH	0,018006	0,022995	0,006012	0,015671	0,008729	
E	0,008006	0,003006	0,008006	0,008006	8,49E-08	1,1547
				0,013038	0,001904	

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
HRS	0,008002	0,008003	0,012999	0,008002	5,94E-07	1,1547
Maldon	0,037967	0,037989	0,032977	0,037978	1,61E-05	1,1547
WFS	0,017997	0,023003	0,022991	0,022997	8,13E-06	1,1547
Sormi	0,013005	0,012994	0,023002	0,013	7,81E-06	1,1547
Meri	0,012999	0,008005	0,007998	0,008001	4,81E-06	1,1547
Herba		0,008004	0,008005	0,008004	8,49E-07	
Mylly	0,007998	0,012983	0,057957	0,026313	0,027518	
				0,017756	0,003937	

Vesi	0,0095	0,009	0,0095	0,009333	0,000289	
multi	0,0889	0,0884	0,0854	0,087567	0,001893	

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,030297	8	0,003787	3,737486	0,011916	2,591096
Within Groups	0,016213	16	0,001013			
Total	0,04651	24				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,030408$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,001013$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,00019	7	2,71E-05	1,143376	0,409475	3,135465
Within Groups	0,000237	10	2,37E-05			
Total	0,000426	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,001064$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 2,37E-05$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,001704	6	0,000284	1,499832	0,290395	3,58058
Within Groups	0,001514	8	0,000189			
Total	0,003218	14				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,005616$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,000189$ %

Magnesium

Andien Ruusu-suolat µg/g				ka	s	$G_{3(P=0.05)} = 1,155$
04T	7,100584	22,00338	14,43697	14,51365	7,451696	
04TR	25,78898	18,58629	24,14576	22,84034	3,77462	
04	12,17328	22,77603	6,787191	13,91217	8,135019	
05	18,97274	35,91646	21,59507	25,49476	9,120205	
07	15,25448	14,22632	40,63511	23,37197	14,95915	
08	4,359734	5,394209	5,71327	5,155738	0,707578	
08T	3,87041	2,955259	2,42004	3,081903	0,733432	
09	7,259858	6,33957	6,079824	6,559751	0,620064	09-ylim. 6,634257 6,249897
Peru	5,030157	4,480315	4,855463	4,788645	0,280945	
				13,3021	5,086968	
Himalajan Kristallisuolat µg/g						
H-PS	53,81843	53,76333	58,41328	53,79088	0,038965	1,15463
H-SS	62,01283	52,76848	60,98948	58,59026	5,067713	
H-R	58,86352	51,95474	59,40989	59,13671	0,386342	1,1522
T-TK	61,11661	73,07022	62,66745	65,61809	6,500146	
T-TH	53,46256	57,25055	32,74749	47,8202	13,19004	
RK	70,41777	77,86669	75,76755	74,684	3,840856	
RH	62,16748	58,24146	52,90588	57,77161	4,648642	
E	167,9139	164,7132	168,7113	167,1128	2,116027	
				73,06557	4,473592	
Vertailusuolat µg/g						
HRS	8,610633	8,181739	7,481245	8,091206	0,570111	
Maldon	62,75469	72,33803	115,3668	83,48649	28,02184	
WFS	116,2566	75,30929	77,12046	76,21487	1,280689	1,1538
Sormi	48,45074	51,42173	45,98639	48,61962	2,721606	
Meri	8,955659	5,014581	4,086294	6,018844	2,58536	
Herba		8,477617	7,549074	8,013346	0,656579	
Mylly	1,189395	0,754227	1,149607	1,169501	0,028134	1,1508
				33,0877	5,123474	
Vesi	0,0255	0,024	0,023	0,024167	0,001258	
multi	0,127029	0,093029	0,125529	0,126279	0,001061	1,1538

ANOVA Andien ruusu-suolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1894,905	8	236,8631	4,796846	0,00276	2,510158
Within Groups	888,8209	18	49,37894			
Total	2783,726	26				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 7,905361$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 49,37894$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	31032,13	7	4433,162	109,7217	3,83E-11	2,764199
Within Groups	565,6517	14	40,40369			
Total	31597,79	21				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 38,26556$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 40,40369$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	19420,69	6	3236,782	22,2341	1,51E-05	3,094613
Within Groups	1601,351	11	145,5774			
Total	21022,05	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 32,09987$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 145,5774$ %

Mangaani

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)}=$ 1,155
04T	0	0	0	0	0	
04TR	0,005113	0,025103	0	0,010072	0,013266	
04	0,030097	0,035108	0,0301	0,031768	0,002892	
05	0	0,030086	0,030086	0,020058	0,01737	
07	0,095077	0,015111	0,105036	0,071741	0,049296	
08	0	0	0	0	0	
08T	0,040113	0,04511	0,030108	0,038444	0,007639	
09	0,000115	0	0	3,84E-05	6,64E-05	09-ylim. 0 0
Peru	0,015114	0	0,170111	0,061742	0,094154	
				0,025985	0,027094	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
H-PS	0,015114	0,125098	0,070106	0,070106	0,054992
H-SS	0	0	0,000115	3,83E-05	6,64E-05
H-R	0,335075	0	0,14009	0,158388	0,168285
T-TK	0	0	0	0	0
T-TH	0,050108	0	0	0,016703	0,02893
RK	0	0	0	0	0
RH	0	0,020105	0	0,006702	0,011608
E	0,035114	0,020114	0,015114	0,023447	0,010408
				0,034423	0,055286

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$				ka	s
HRS	0,13004	0,32996	0,055083	0,171694	0,142094
Maldon	0,484606	0,489895	0,429728	0,48725	0,003739 1,1511
WFS	1,119499	1,074954	1,08441	1,092954	0,02347
Sormi	0,015114	0,000115	0,005114	0,006781	0,007637
Meri	0,110055	0,050105	0,055057	0,052581	0,003502 1,1515
Herba		0,035103	0,050105	0,042604	0,010608
Mylly	0	0	0	0	0
				0,264838	0,027293

Vesi	0,004	0,0045	0,007	0,005167	0,001607
multi	0,779006	0,697006	0,772506	0,775756	0,004596 1,1518

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,017619	8	0,002202	1,674131	0,173093	2,510158
Within Groups	0,023679	18	0,001316			
Total	0,041298	26				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,017193$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,001316$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,064187	7	0,00917	2,262432	0,083563	2,657197
Within Groups	0,064848	16	0,004053			
Total	0,129035	23				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,041298$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,004053$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2,778874	6	0,463146	122,0605	2,05E-09	3,094613
Within Groups	0,041738	11	0,003794			
Total	2,820612	17				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,391302$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,003794$ %

Strontium

Andien Ruusuoluot $\mu\text{g/g}$				ka	s	$G_{3(P=0.05)}=$ 1,155
04T	0,225	0,339966	0,544864	0,369943	0,162025	
04TR	2,593833	2,953523	2,004599	2,517318	0,479067	
04	3,587847	3,134373	3,368316	3,363512	0,226775	
05	1,279808	1,648434	1,213847	1,380696	0,234201	
07	2,039184	2,174348	2,148389	2,12064	0,071727	
08	2,244562	0,319918	0,374848	0,979776	1,095681	
08T	3,76983	4,164542	3,719163	3,884512	0,243833	
09	1,509834	1,379862	1,319835	1,403177	0,097122	09-ylim. 1,369781 1,404719
Peru	1,29489	1,214927	1,459964	1,32326	0,124957	
				1,926982	0,303932	

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$

H-PS	0,539978	0,499933	0,494938	0,511616	0,024689	
H-SS	1,239845	1,222131	1,224376	1,228784	0,009645	
H-R	0,534936	0,494849	0,549901	0,526562	0,028465	
T-TK	0,904941	1,114994	1,00995	1,009962	0,105027	
T-TH	0,349948	0,304893	0,239904	0,298248	0,055322	
RK	1,369945	1,534923	1,544938	1,539931	0,007082	1,1532
RH	0,739963	0,789605	0,869913	0,799827	0,065575	
E	0,589976	0,559975	0,584968	0,578306	0,016072	
				0,811655	0,038985	

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$

HRS	0,219874	0,184913	0,169901	0,191563	0,025641	
Maldon	1,508416	1,549303	1,513638	1,523786	0,022252	
WFS	4,707411	5,369195	5,316544	5,342869	0,037229	1,1517
Sormi	0,074993	0,014986	0,014997	0,014991	7,94E-06	1,1547
Meri	1,219329	0,894821	0,704261	0,93947	0,260421	
Herba		0,744739	0,659868	0,702304	0,060013	
Mylly	0,02997	0,034937	0,03497	0,034954	2,34E-05	1,1547
				1,249991	0,057941	

Vesi	0	0	0	0	0	
multi	0,0565	0,053	0,0645	0,058	0,005895	

ANOVA Andien ruusuoluot

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	31,62117	8	3,952646	21,53121	1,02E-07	2,510158
Within Groups	3,304396	18	0,183578			
Total	34,92557	26				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 1,120873$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,183578$ %

ANOVA Himalajan kristallisuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	3,146114	7	0,449445	166,977	4,46E-13	2,706627
Within Groups	0,040375	15	0,002692			
Total	3,186488	22				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,385899$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,002692$ %

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	43,91073	6	7,318455	512,0266	7,51E-12	3,217175
Within Groups	0,142931	10	0,014293			
Total	44,05366	16				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 1,560359$ %

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,014293$ %

Tallium

Andien Ruusu suolat $\mu\text{g/g}$			ka	s	$G_{3(P=0.05)}=1,155$
04T	0	0	0	0	0
04TR	0	0	0	0	0
04	0,852038	1,262297	1,221938	1,242118	0,028538 1,1501
05	1,342348	0,701883	1,151455	1,065229	0,328824
07	0,812224	1,377136	0,946839	1,0454	0,295071
08	0	0	0	0	0
08T	1,0925	0,777464	0,852358	0,907441	0,164583
09	0	0	0	0	09-ylim. 0 0
Peru	0,81248	0,712507	0,417539	0,647509	0,205337
			0,5453	0,113595	

0,981539 0,204471 ka, kun jätetään näytteet 04T, 04TR, 08 ja 09 huomiotta

Himalajan Kristallisuolat $\mu\text{g/g}$			ka	s
H-PS	0,612525	0,787443	0,702462	0,70081 0,087471
H-SS	0,732458	0,617884	0,56726	0,639201 0,084637
H-R	0,677468	0,62236	0,44247	0,580766 0,122897
T-TK	0	0	0	0 0
T-TH	0	0	0	0 0
RK	0	0	0	0 0
RH	0	0	0	0 0
E	0	0	0	0 0

0,240097 0,036876

0,640259 0,098335 ka, kun jätetään näytteet T-TK, T-TH, RK, RH ja E huomiotta

Vertailusuolat $\mu\text{g/g}$			ka	s
HRS	0,162456	0,432346	0,272391	0,289065 0,135715
Maldon	1,26622	1,062071	0,986661	1,104984 0,144635
WFS	1,21688	0,912413	1,206765	1,211823 0,007152 1,1542
Sormi	1,107439	1,111493	0,827384	1,109466 0,002867 1,1546
Meri	0,457298	0,287492	0,272263	0,279878 0,010768 1,1515
Herba		0,682311	0,412467	0,547389 0,190808
Mylly	0,811738	0,751197	0,627016	0,729984 0,09417
			0,753227	0,083731

Vesi	0,0015	0,0125	0,0105	0,008167	0,005859
multi	0,027127	0,034627	0,035127	0,034877	0,000354 1,1529

ANOVA Vertailusuolat

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2,225368	6	0,370895	27,88783	1,09E-05	3,217175
Within Groups	0,132995	10	0,0133			
Total	2,358364	16				

Näytteiden välinen hajonta $s_1 = 0,345251 \%$

Näytteiden sisäinen hajonta $s_0 = 0,0133 \%$

Sinkki

Andien Ruususuolat µg/g

04T	0	0	0
04TR	0	0	0
04	0	0	0
05	0,523712	0	0
07	0	0	1,003038
08	0	0	0
08T	0	0	0
09	0	0	0
Peru	0	0	0

09-ylim. 0 0

Himalajan Kristallisuolat µg/g

H-PS	0	0	0
H-SS	0	0	0
H-R	0	0	0
T-TK	0	0	0
T-TH	11,02714	2,218014	0
RK	0	0	0
RH	0	0	0
E	0	0	0

Vertailusuolat µg/g

HRS	0	0,938349	0
Maldon	0	0	0
WFS	0	0	0
Sormi	0	0	0
Meri	0	0	0
Herba	0	0	0
Mylly	0	0	0

ka s

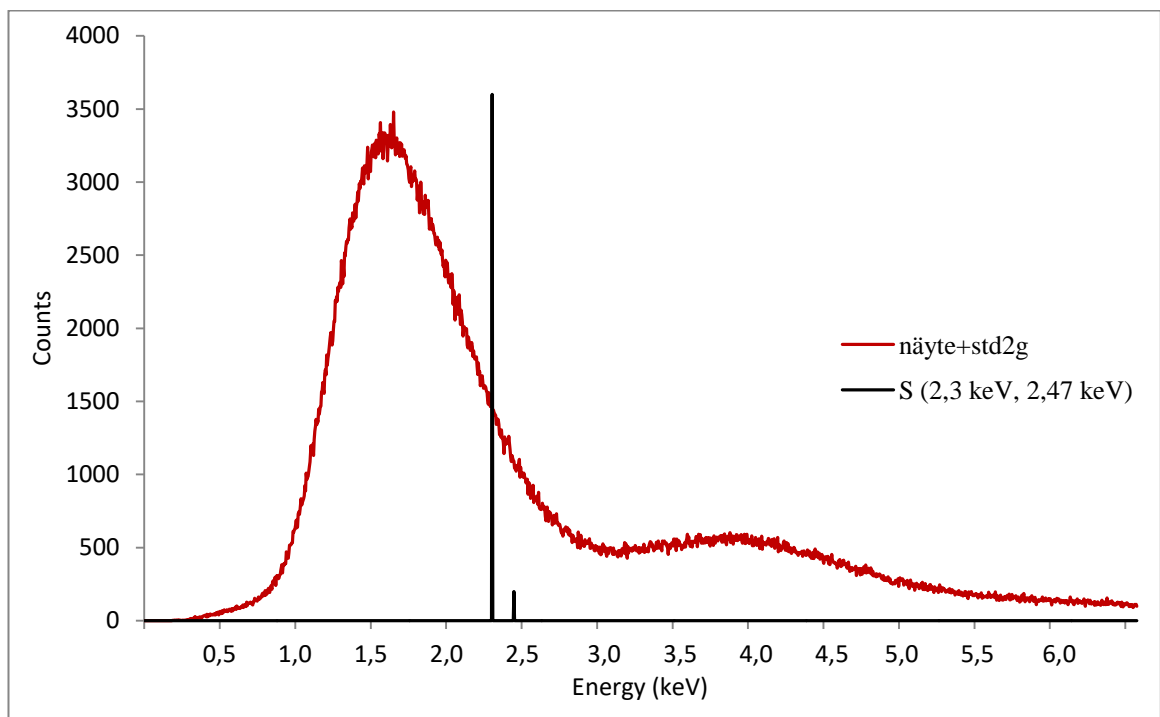
Vesi	0,038	0	0,0335	0,023833	0,020763
multi	0,9125	0,938	0,9345	0,928333	0,013823

Multi-element-standard –liuksen ICP-OES analyysitulokset

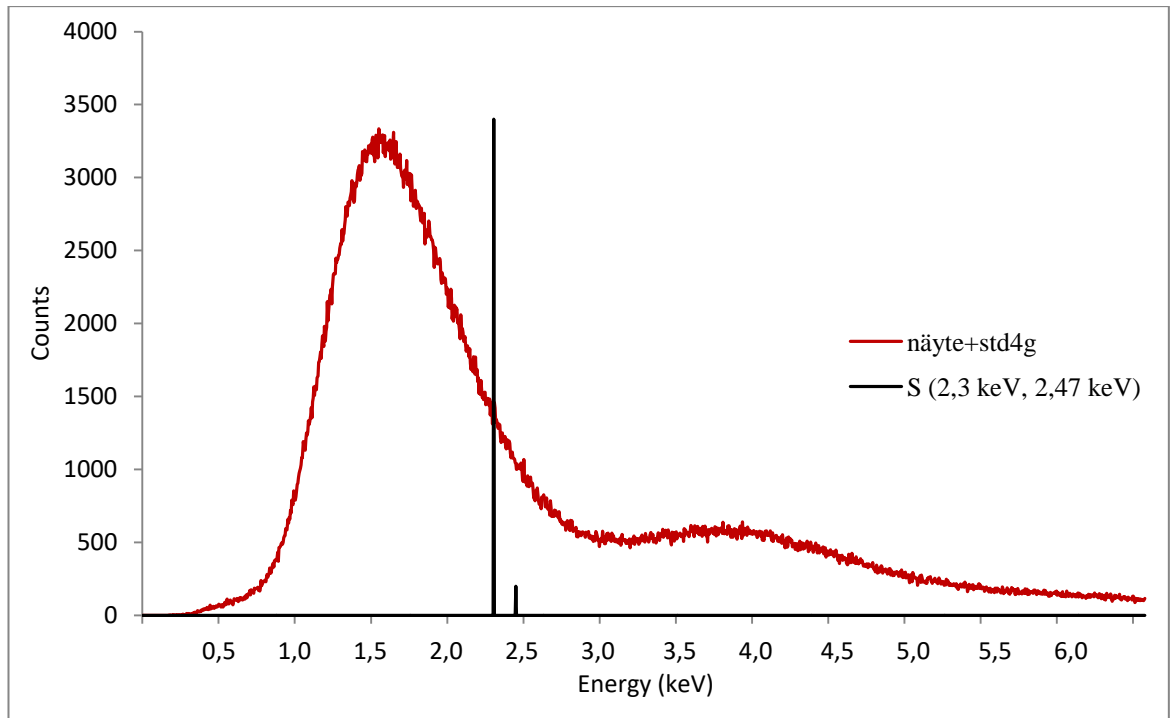
	1	2	3	alkuperäinen			
				\bar{x}	<i>s</i>	arvo	%
Ag	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	1,0	2,2
Al	0,54	0,12	0,59	0,42	0,26	1,0	41,7
B	0,05	0,11	0,00	0,05	0,05	1,0	5,2
Ba	0,15	0,14	0,16	0,15	0,01	1,0	14,9
Bi	0,50	0,47	0,48	0,48	0,01	1,0	48,4
Ca	0,11	0,11	0,20	0,14	0,05	1,0	14,0
Cd	0,77	0,77	0,78	0,77	0,00	1,0	77,1
Co	0,80	0,81	0,81	0,81	0,00	1,0	80,7
Cr	0,79	0,79	0,79	0,79	0,00	1,0	79,1
Cu	0,85	0,86	0,85	0,85	0,00	1,0	85,3
Fe	0,97	0,98	0,98	0,97	0,01	1,0	97,4
Ga	0,40	0,44	0,42	0,42	0,02	1,0	41,7
In	0,24	0,23	0,24	0,24	0,01	1,0	24,0
K	40,85	40,00	37,05	39,30	1,99	1,0	3930
Li	0,09	0,09	0,09	0,09	0,00	1,0	8,8
Mg	0,13	0,09	0,13	0,12	0,02	1,0	11,5
Mn	0,78	0,70	0,77	0,75	0,05	1,0	75,0
Pb	0,40	0,40	0,41	0,40	0,00	1,0	40,2
Sr	0,06	0,05	0,06	0,06	0,01	1,0	5,8
Tl	0,03	0,03	0,04	0,03	0,00	1,0	3,2
Zn	0,91	0,94	0,93	0,93	0,01	1,0	92,8

Rikin määrittelyn XRT-röntgenspektrit

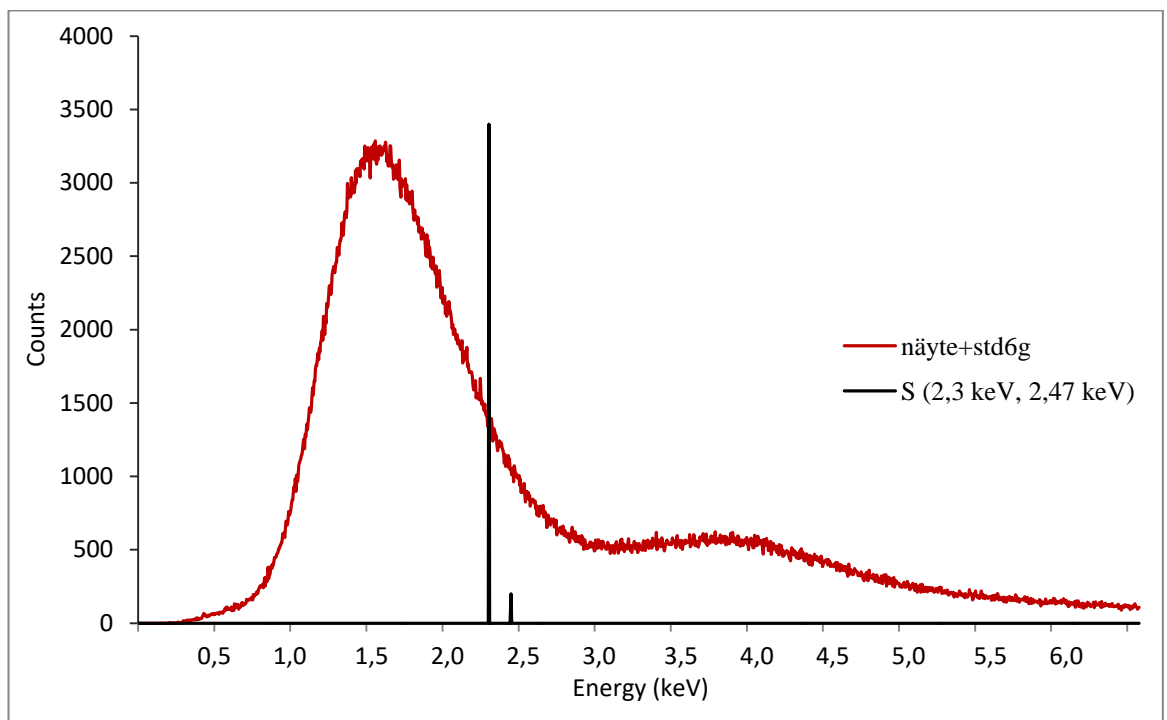
Counting time : 30
Interface id : 1
Probe type : GXPS
Source : XRT 8 0.3 Cu Ti 1.2783108527384956509
Energy ref. A : Al
Ref. A channel : 336.8722457317962835085
Energy ref. B : K
Ref. B channel : 770.6205128205127721351
Intercept : 0.0406472530836732709
Slope : 0.0042905070549120175
Length : 2048



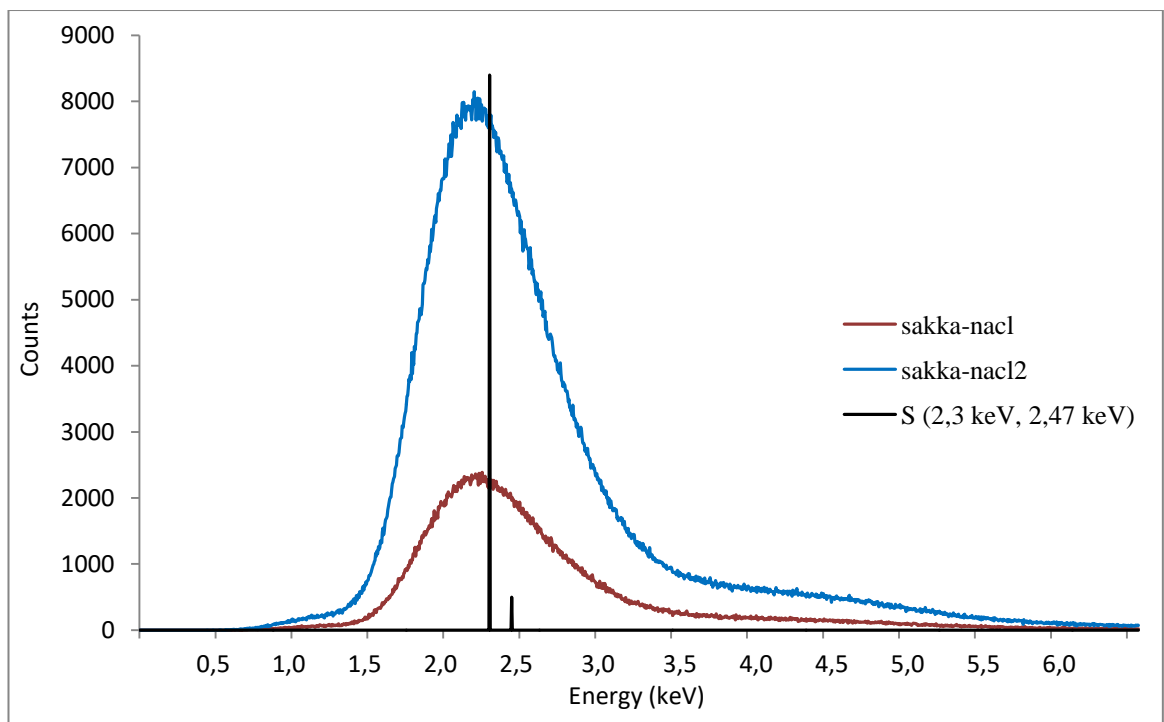
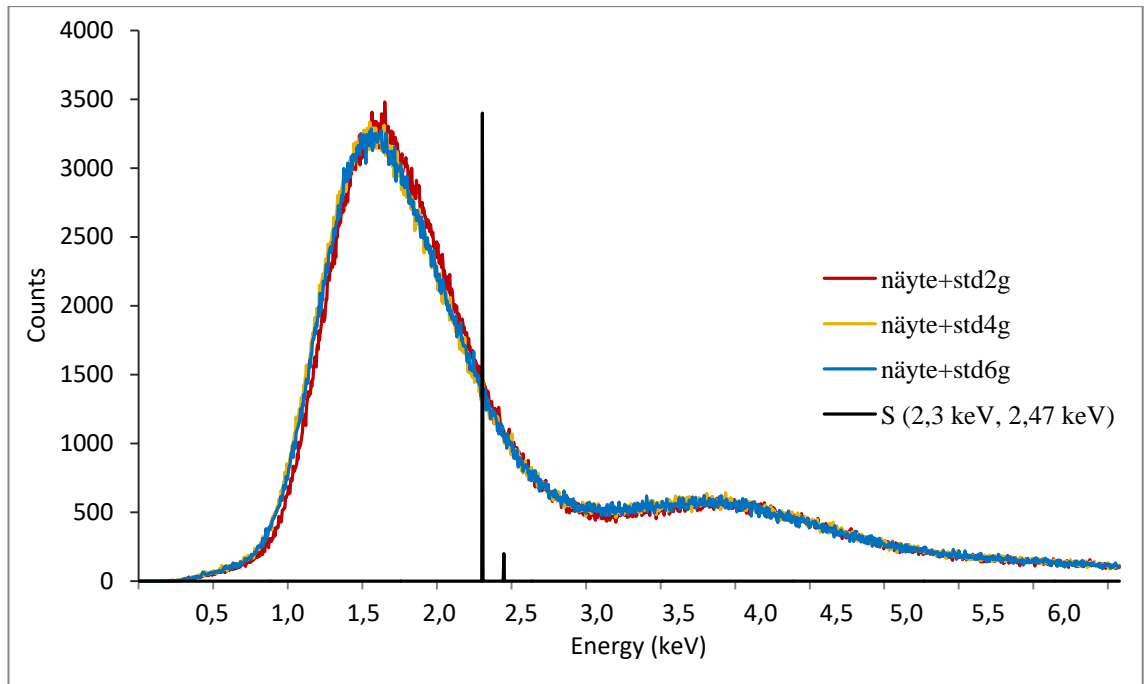
Röntgenspektri suolanäytteestä, johon lisätty 2 g rikkiä.



Röntgenspektri suolanäytteestä, johon lisätty 4 g rikkiä.



Röntgenspektri suolanäytteestä, johon lisätty 6 g rikkiä.



Röntgenspektrit suolanäytteestä, joka on käsitelty Tetrakis(pyridine)nickel(II) bis(thiocyanate) –saostuksella natriumkloriditaustan poistamiseksi, jonka jälkeen rikki on mitattu. Sakka –nacl2 –näytteessä Counting time oli 100.