

Juuso Perkinen

fDOM-anturin kalibrointimenetelmät
Selvitys fDOM-anturin kalibroinnista ja
kalibrointiliuoksien säilyvyydestä

Opinnäytetyö

Insinööri (AMK)

Ympäristötekniologia

2020



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkintonimike	Aika
Juuso Perkinen	Insinööri (AMK)	10.6.2020
Opinnäytetyön nimi		30 sivua
fDOM-anturin kalibroitimenetelmät Selvitys fDOM-anturin kalibroinnista ja kalibroitiliuoksien säilyvyydestä		
Toimeksiantaja	Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu/Huky-hanke	
Ohjaaja	Marjatta Lehesvaara	
Tiivistelmä	<p>Tässä opinnäytetyössä tutkitaan kalibroitistandardina käytettävän kiniinisulfaatti- rikkihapoliuoksen ja vaihtoehtoisen kalibroitimenetelmän, Pepsi-laimennoksen käyttöä liunneen orgaanisen materian fluoresenssia (fDOM) mittaavien antureiden kalibroinnissa. Työ tehtiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Huky-hankkeelle. Huky-hankkeessa on käytetty saadun ohjeen mukaan Pepsillä kalibroituja fDOM-antureita liunneen orgaanisen materian määrän mittaamisessa vesistöistä, jonka vuoksi tuloksien tarkkuutta lähdettiin selvittämään. Kiniinisulfaattia fluoresoi samalla tavalla kuin liunnut orgaaninen materia, mutta aine on erityisen herkkä olosuhteiden muutoksille, UV-valolle ja mittalaitteen kuparia sisältäville osille, jonka vuoksi kalibroitiliuoksien säilyvyyttä tutkitaan.</p> <p>Työ tehtiin käyttämällä mittalaitteessa kahta anturia, joista toinen oli kalibroitu kiniinisulfaatin standardiliuoksella ja toinen Pepsi-laimennoksella. Pepsillä kalibroidun anturin tarkkuutta suhteessa standardikalibroituun anturiin tutkittiin vertailemalla antureiden tuloksia keskenään. Tarkkuuden vertailua varten valmistettiin eri kiniinisulfaattipitoisuuksia sisältäviä liuoksia, jotta varmistuttiin kalibroinnin toimivan anturin koko mitta-alueella. Liuoksien säilyvyyttä testattiin valmistamalla kalibrointiin käytettäviä liuoksia ja säilyttämällä niitä kahdeksan päivän ajan. Kahdeksan päivän säilytyksessä testattiin liuoksien säilyvyyttä tavallisissa säilytysolosuhteissa sekä kuparille altistettuna. Säilytyksien aikana liuoksia mitattiin eri ajankohtina sekä jatkuvatoimisesti, jotta mittalaitteen kontaktin muutos saatiin myös näkyviin tuloksissa.</p> <p>Pepsi-laimennoksella kalibroidun anturin antama mittaustulos oli keskimäärin 87 % kiniinisulfaattilla kalibroidun anturin mittaustuloksesta. Erityisen pienissä pitoisuuksissa tarkkuus on alhaisempi. Kalibroinnissa käytettävät liuokset säilytetään noin 22°C lämpötilassa suoralta auringonvalolta suojattuna. Standardiliuoksen säilyvyys on noin kaksi päivää ja Pepsi-laimennoksen vähintään kahdeksan päivää. Mittalaitteiden kontakti sekä kuparin kontakti aiheuttavat liuoksissa selviä muutoksia jopa muutamissa minuuteissa, minkä vuoksi kalibroinnissa tulee kullekin kalibroitalle anturille käyttää omaa liuostaan.</p> <p>Näiden tulosten perusteella on syytä aina tarkistaa kalibrointiin käytettävän Pepsi-laimennoksen todellinen mittatulos, jotta se voidaan kalibroitaessa ilmoittaa anturille oikein. Kalibrointiin käytettäviä liuoksia tulee myös säilyttää suositelluissa olosuhteissa. Kalibroitaessa jokaiselle anturille tulee valmistaa oma kalibroitiliuos tulosten luotettavuuden vuoksi.</p>	
Asiasanat	fluoresenssi, kiniinisulfaatti, anturi, orgaaninen aines	

Author (authors)	Degree	Time
Juuso Perkinen	Bachelor of Engineering	June 2020
Thesis title Calibration methods of fDOM-sensor Study of calibrating fDOM-sensor and preservability of calibration solutions		30 pages
Commissioned by South-Eastern Finland university of applied sciences/Huky-project		
Supervisor Marjatta Lehesvaara		
Abstract <p>The objective of this thesis was to study the use and preservability of quinine sulphate- sulphuric acid solution and Pepsi-dilution in the calibration of fluorescent dissolved organic matter (fDOM) sensors. This thesis was written for the South-Eastern Finland University of Applied Sciences Huky-project. fDOM-sensors used in the Huky-project have been calibrated with Pepsi-dilution following a certain method obtained from a company. There was no background of how well the Pepsi-method works, for which the accuracy of the sensors was needed to be determined. Quinine sulphate used in standard calibration is very delicate to direct exposure of UV-light sources and copper. These are found in the parts of the sonde, for which there was a need to study how fast the changes occur in the solutions.</p> <p>This study was conducted by using two differently calibrated sensors in the sonde. One was calibrated with standard-solution and the other with Pepsi-dilution. The accuracy of Pepsi-calibrated sensor was measured by comparing its results to the results of the standard-calibrated sensor. To ensure the functionality and the accuracy of the Pepsi-calibrated sensor across the sensors whole range of measure tests were made by preparing solutions with different quinine-sulphate concentrations. The preservability of both calibration solutions was determined by preparing sets of calibration solutions and storing them for eight days with and without exposure to copper. The solutions were measured at different times during the period, but also continuously to see the effects caused by contact of the sonde.</p> <p>The values measured by the Pepsi calibrated sensor were 87% of the quinine sulphate-calibrated sensor values. Small concentrations had a lower percentage of accuracy. Calibration solutions should be preserved in close to 22°C temperature covered from direct sunlight. Preservability for the standard-calibration liquid is approximately two days, and for the Pepsi-dilution at least 8 days. The contact of the sonde or copper causes rapid changes in the calibration solutions. That's why there should always be own calibration solutions for each sensor.</p> <p>According to these results, exact calibration values measured by standard-calibrated sensor should always be measured before calibrating fDOM- sensors with Pepsi-dilution. Calibration solutions should be stored in recommended conditions to ensure the best results.</p>		
Keywords fluorescence, quinine sulphate, sensor, organic matter		

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	FLUORESENSSI	6
2.1	DOM	7
2.1.1	fDOM	7
3	SPEKTROFOTOMETRIN JA FDOM ANTURIN KÄYTTÖ	8
3.1	Spektrofotometri	9
3.2	YSI fDOM Anturi	9
4	KALIBROINTILIUOKSET	11
4.1	Kiniinisulfaatti	11
4.1.1	Kiniinisulfaatilla kalibrointi	12
4.1.2	Kiniinisulfaatin laadulliset muutokset	13
4.2	Kolajuomat	14
5	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	14
5.1	Mitattujen liuosten valmistaminen	15
5.2	Kalibrointiliuosten laadullisten muutoksien testaaminen	16
5.3	Kuparin vaikutus liuosten laatuun	17
6	TULOKSET	18
6.1	Kalibrointien välinen tarkkuus mittauksissa	19
6.2	Kalibrointistandardin laadun muutokset	20
6.3	Kuparin vaikutus laatuun	21
6.4	Pepsi-laimennoksen laadun muutokset ja tuotantoerien vertailu	25
7	TULOSTEN TARKASTELU	27
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	28
	LÄHTEET	29

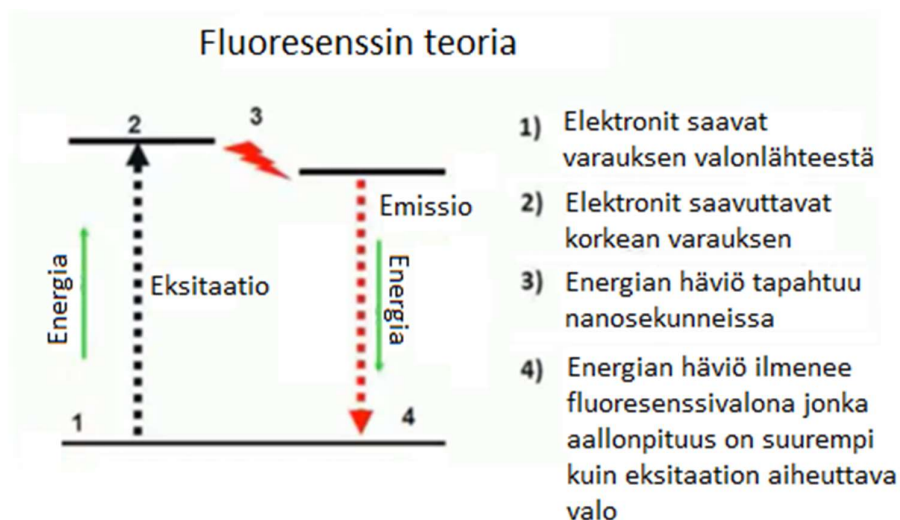
1 JOHDANTO

Orgaanisen aineen määrien kasvua sekä vesistöjen tummumista on havaittu viimeisen parin vuosikymmenen aikana Pohjois-Euroopassa ja -Amerikassa. Sama ilmiö on havaittu myös Suomessa. (Vesistöjen orgaaniset aineet 2014.) Vesistöjen tummumiseen vaikuttaa moni tekijä, joista suurimpien joukossa on liennut orgaaninen aines. Liennut orgaaninen aines (DOM) käsittää suuren osan bioreagoivista orgaanisista varastoista maan päällä. DOM-mittauksien avulla voidaan jatkuvatoimisesti seurata jätevesien päästömääriä sekä luonnonvesien terveydentilaa. Mitattava fluoresoivan orgaanisen aineksen (fDOM) arvo vastaa orgaanisen hiilen kokonaismäärää (TOC), joka antaa kuvan purkuveden laadusta jäteveden käsittelyn jälkeen sekä luonnonveden terveydentilasta. fDOM-arvon avulla voidaan seurata tietyn orgaanisen aineen päästön leviämistä, kulkeutumista ja sekoittumista. (A Closer look at fDOM measurement 2015).

Tässä opinnäytetyössä tutkitaan mittalaitteita myyvän yrityksen YSI:n (entinen Yellow Springs Instrument Company) fluoresenssiin perustuvan fDOM anturin standardikalibrointimenetelmää sekä mahdollisuutta vaihtoehtoisen kalibrointimenetelmän käytölle. Standardikalibroinnissa käytetään kiniinisulfaattia sisältävää rikkihappoliuosta, joka on valokemiallisesti erittäin herkkä liuos. Vaihtoehtoisen kalibrointimenetelmän soveltuvuutta tutkitaan, jotta laitteiden kalibrointi myös maastossa käyttöpaikallaan olisi mahdollista. Standardikalibrointiin tarkoitettu liuos vaatii kalibroinnin suorittamista mahdollisimman hallituissa olosuhteissa, sekä liuksen valmistuksen tarkoilla välineillä. Liuos ei valokemiallisen herkkyytensä vuoksi sovellu kuljetettavaksi pitkiä matkoja. Kiniinisulfaatin nopeiden laadullisten muutosten vuoksi selvitetään vaihtoehtoisen kalibrointimenetelmän tarkkuutta suhteessa kiniinisulfaattikalibrointiin. Vaihtoehtoisena kalibrointiliuksena toimii laimennos kolavirvoitusjuomasta Pepsi. Pepsi sisältää punaruskeaa väriainetta E150d (ammoniumsulfittimenetelmän sokerikulööri), joka aiheuttaa fluoresoivan ilmiön. (Ayuga & Aina 2014.) Pepsin mahdollisuuksia fDOM-anturien kalibroinnissa ei ole aikaisemmin tutkittu, joten tällä tutkimuksella saadut tulokset ovat sen osalta uutta tietoa.

2 FLUORESENSSI

Fluoresenssi on valokemiallinen ilmiö, jolla kuvataan virittyneen elektronin purkautuessa vapautuvaa matalaenergisempää fotonia. Mittaustilanteessa UV-valo absorboituu materiaan lyhyellä aallonpituudella ja tuottaa muutaman nanosekunnin päästä emissiovalon pidemmällä aallonpituudella. Fluoresenssin mittaaminen perustuu emission tuottaman valon mittaamiseen. Fluoresenssianturia käytettäessä UV-säteet, jotka ovat anturissa olevasta ledistä peräisin, toimivat virittävänä valona, jonka avulla reaktio saadaan aikaiseksi. (Exo User Manual 2019.) Kuvassa 1 havainnollistetaan fluoresenssireaktion eri vaiheet.



Kuva 1. Fluoresenssin teoria. Suomennettu lähteestä (A Closer look at fDOM measurement 2015)

Fluoresenssimittauksella pystytään havaitsemaan hyvin pieniä ainemääriä. Fluoresenssin määrän ja aineen pitoisuuden välillä on suora riippuvuus, kun kyseessä ovat laimeat liuokset ja kun näyte on valokemiallisesti vakaa. Fluoresenssin mittaus tehdään 90 asteen kulmassa suhteessa viritysvaioon, vaikka fluoresenssia emittoituu kaikkiin suuntiin, joten vain pieni osa kokonaisfluoresenssista on havaittavissa. Lisäksi fluorometrien laitekohtaiset ominaisuudet, kuten peilit, suodattimet ja monokromaattorit, vaikuttavat laitteen anturille tulevan fluoresenssin määrään. Fluoresenssin absoluuttisen kokonaismäärän mittaus on vaikeaa, eikä fluoresenssille voidakaan antaa fysikaalista yksikköä, vaan se ilmoitetaan suhteellisina yksiköinä, joita ovat tyypillisesti an-

turin mittaama jännite (voltti), sen muunto digitaaliseksi (bitti) tai "relative fluorescence units, RFU" eli suhteellinen fluoresenssiyksikkö. Kvantitatiivisissa analyyseissa fluoresenssi kalibroidaan standardien avulla vastaamaan fyysikaalisia yksiköitä, kuten µg/l. (Seppälä ym. 2014,18.)

2.1 DOM

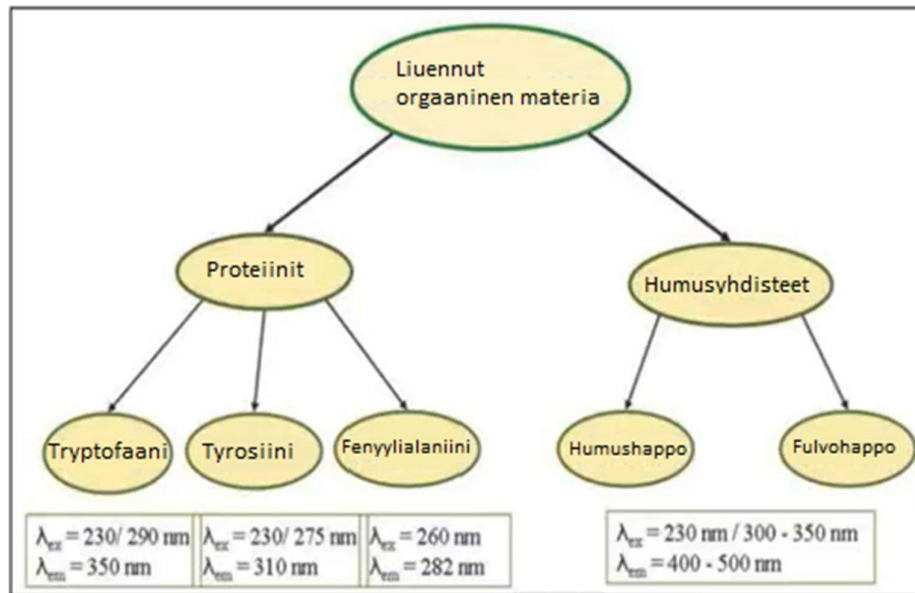
DOM lyhenteenä viittaa liuenneeseen orgaaniseen materiaan, eli lyhenne tulee sanoista Dissolved Organic Matter. Liennut orgaaninen aine edustaa yhtä suurimmista bioreagoivista orgaanisista varastoista maan pinnalla. DOM:in pääasiallisena lähteenä vesistöissä on valuma-alueilta huuhtoutunut orgaaninen aines sekä kasviplanktoni. Valuma-alueilta huuhtoutuva liennut orgaaninen aine on peräisin veden vaivaamilta maa-alueilta, joilla tapahtuu hapettomuudesta johtuvaa orgaanisen aineen epätäydellistä hajoamista. (Vesistöjen orgaaniset aineet 2014.) Kasviplankton tuottaa liennutta orgaanista materiaa orgaanisten yhdisteiden vapauttamisen kautta. (Para ym. 2010).

CDOM viittaa UV-säteilyä absorboivaan osaan DOM:ista, jonka ominaisuuksiin kuuluu tietyillä valon aallonpituuksilla esiintyvä UV-absorbanssi. CDOM on yksi suurimmista tekijöistä, joka hallitsee UV-säteilyn läpäisyä vesistöissä. CDOM on erittäin fotoreaktiivista, jonka myötä se hajoaa tehokkaasti auringon säteilylle altistuessaan. (Para ym. 2010.)

2.1.1 fDOM

Fluoresoivaan osaan cDOM:ista käytetään termiä fDOM, eli fluorescence of Dissolved Organic Matter. Suomennettuna se on liunneen orgaanisen materiaan fluoresenssi. fDOM on yksi ainesosa, jonka avulla on mahdollista jäljittää liennutta orgaanista ainetta luonnollisissa vesissä. (Chromophoric Dissolved Organic Matter 2017.) Fluoresenssi tunnustetaan mitattavasta nesteestä UV-säteilyn avulla, jolloin absorboidessaan UV-valoa liunneen orgaanisen materiaan elektronit virittyvät ja alkavat viritystilan purkautuessa fluoresoida. Anturi tunnustaa UV-säteiden tuottaman fluoresenssireaktion ja mittaa fDOM- arvon fluoresenssireaktion tuottamasta säteilystä. Kuvassa 2 on esitetty liunneen orgaanisen materiaan jaottelu eri ryhmiin, sekä kuvan alareunassa on esitetty

eri ryhmien virittymisen (λ_{ex}) ja emission (λ_{em}) aallonpituudet (A Closer look at fDOM measurement 2015.)



Kuva 2. Liuenneen orgaanisen materian jako ryhmiin. Suomennettu lähteestä (A Closer look at fDOM measurement 2015)

Liuennut orgaaninen aines koostuu suurimmaksi osin humusyhdisteistä. (Suomen ympäristökeskus 2019). Sisävesien sisältämä humus on pääosin peräisin kasvillisuuden ja lehtien hajoamisesta sekä maaperän orgaanisista hajoamistuotteista. Sisävesiin suurin osa liuenneesta orgaanisesta materiasta päätyy syksyllä, johon vaikuttaa suuri kasvijätteen määrä. (Shin-Ah & Guebuem 2018.) Jätevesien sisältämä orgaaninen aines koostuu suurimmaksi osin hiilihydraateista, proteiineista ja rasvoista. (Biology of wastewater treatment 2nd edition 2004).

3 SPEKTROFOTOMETRIN JA FDOM-ANTURIN KÄYTTÖ

Spektrofotometri ja fDOM-anturi ovat kummatkin optisia mittalaitteita, joissa hyödynnetään valon eri aallonpituuksia. Eri aallonpituuksilla saadaan aikaan erilaisia reaktioita liuksissa, joita voidaan käyttää hyväksi mittaamaan aineiden pitoisuuksia ja niiden valokemiallisia ominaisuuksia. Tässä työssä tarkastellaan absorptiota ja emissiota. Absorptio kuvaa näytteeseen "imeytyneen" valon määrää. Absorption mittaaminen perustuu Lambert-Beerin lakiin, jonka määritelmä on esitetty yhtälössä 1. Emissiolla tarkoitetaan aallonpituutta, jolla

tarkasteltava liuos purkaa sen absorboiman valon pidemmällä aallonpituudella.

$$A = \epsilon cl \quad (1)$$

jossa	A	Absorbanssi	[-]
	ϵ	Molaarinen absorptiokerroin	[-]
	c	Konsentraatio	[M]
	l	Näyteastian pituus	[cm]

Kullakin aineella on sille ominainen kyky imeä itseensä valon energiaa eli absorboida. Tätä kuvaa molaarinen absorptiokerroin ϵ . Absorbanssi on suoraan verrannollinen valon kulkemaan matkaan aineessa ja aineen konsentraatioon.

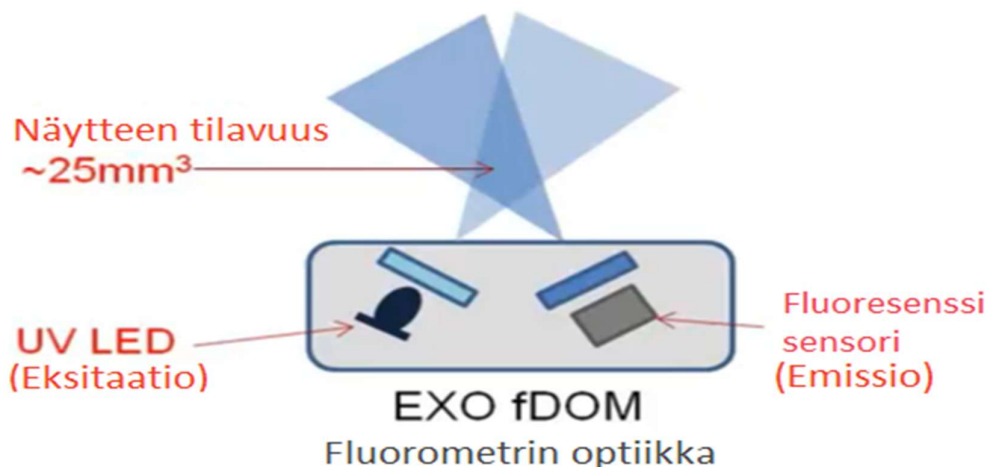
3.1 Spektrofotometri

Spektrofotometri on optinen instrumentti, jolla voidaan mitata, kuinka paljon kemiallinen aine absorboi valoa mittaamalla valon intensiteettiä sen läpäisessä mitattavan liuoksen. Peruseriaatteena on, että jokainen liuos absorboi, tai levittää valoa tietyillä aallonpituuksilla. Tämän periaatteen perusteella voidaan selvittää, millä valon aallonpituuksilla on vaikutuksia aineeseen. (Spectrophotometry 2019.)

Spektrofotometrillä pystytään myös skannaamaan liuoksen absorbanssispektri, joka piirtää kuvaajan eri aallonpituuksilla tapahtuvasta absorbanssista. Absorbanssispektrin avulla saadaan kokonaiskuva eri aallonpituuksien vaikutuksesta aineeseen. (Spectrophotometry 2019.)

3.2 YSI fDOM -anturi

YSI:n fDOM-anturi toimii tuottamalla yhtä aallonpituutta ja mittaamalla toista aallonpituutta. Absorbanssin aiheuttava valonlähde tuottaa valoa, jonka eksitaatiofiltri rajaa aallonpituudelle 365 ± 5 nm. Emissiota mittaava anturi mittaa valoa, jonka emissiofiltri rajaa aallonpituudelle 480 ± 40 nm. Kuvassa 3 on esitetty YSI:n fDOM-anturin toimintaperiaate.

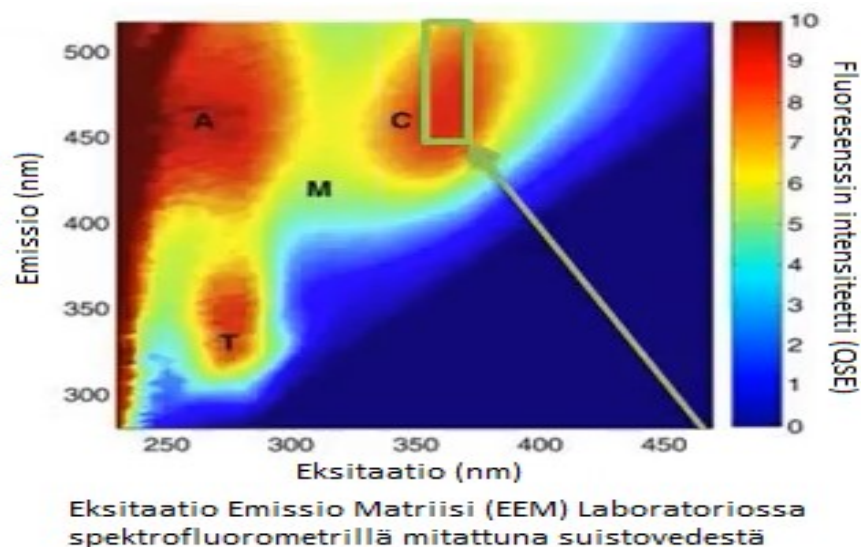


Kuva 3. YSI fDOM -anturin toimintaperiaate. Suomennettu lähteestä (A Closer look at fDOM measurement 2015)

fDOM-sensoreiden toimintasäde rajoittuu tietyille aallonpituuksille, koska anturit on suunniteltu tunnistamaan vain tietyille orgaanisille aineille ominaista fluoresenssia. Valonlähteen ja sensorin risteyskohta muodostaa mitattavan alueen fluoresenssille. Risteyskohdassa led-valon tuottama UV-valo suodattuu eksitaatiofilterin läpi aiheuttaen absorbanssin kautta virittyneen tilan elektroneille, jotka purkavat virittyneen tilan pidemmällä valon aallonpituudella, jonka sensori mittaa emissiofilterin läpi. (Exo User Manual 2019.)

fDOM-anturin kalibrointiin käytetään kiniinisulfaattia rikkihappoliuoksessa. Kiniinisulfaatti fluoresoi samalla tavalla kuin liennut orgaaninen materia, jonka vuoksi sitä käytetään sensoreiden kalibroinnissa. YSI:n fDOM-anturi käyttää mittayksikkönään kiniinisulfaattiyksikköä (QSU), joka kuvaa liuoksessa olevan lienneen orgaanisen materian määrän kiniinisulfaatin miljardisosina (ppb) tilavuuteen nähden. Toisena mittayksikkönä anturi käyttää relatiivista fluoresenssiyksikköä (RFU), joka laskee fluoresoivien partikkeleiden kokonaismäärän. YSI:n fDOM anturi kykenee mittaamaan pitoisuuksia mitta-alueella 0 – 300QSU. (Exo User Manual 2019.)

Kuvassa 4 on esitetty YSI:n fDOM-anturin valokemiallinen kohdealue mitattuna spektrofluorometrillä suistovedestä.



Kuva 4. YSI:n fDOM anturin fotokemiallinen kohdealue eksitaatio emissiomatriisissa mitattuna suistovedestä. Suomennettu lähteestä (A Closer look at fDOM measurement 2015)

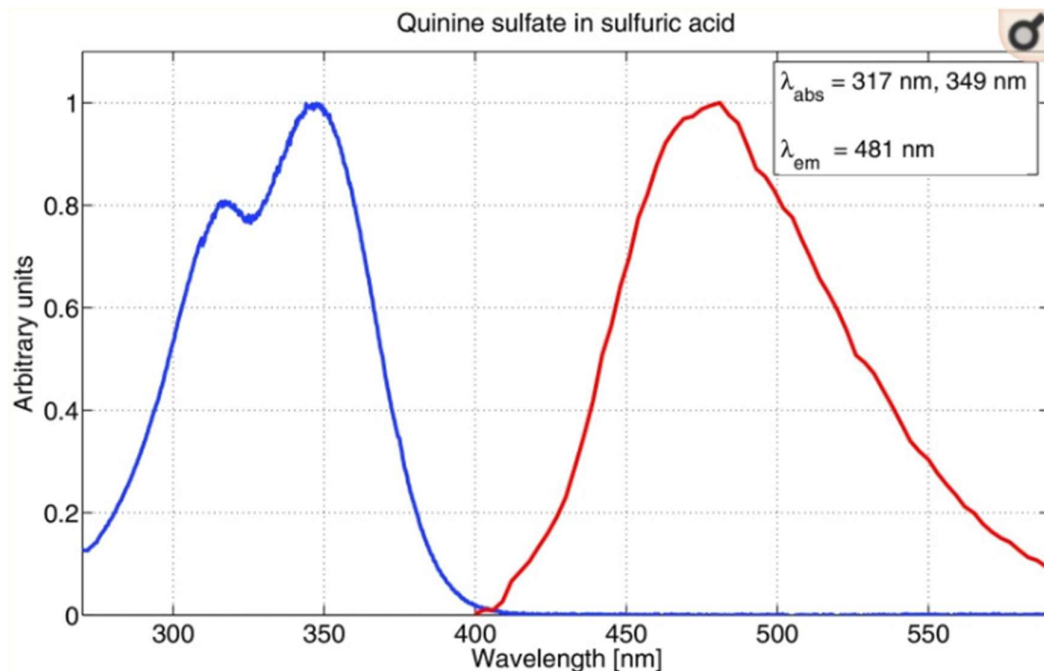
Kuva 4 havainnollistaa yleisimpien fDOM sensoreiden toiminta-alueita. Alempi akseli kuvaa absorptioreaktiota tuottavia aallonpituuksia ja vasen akseli emissio tuottamia valon aallonpituuksia. Vihreällä rajattu osa kuvaa toiminta-alueita ja sille ominaista fluoresenssin intensiteettiä voidaan tarkastella oikealla olevan intensiteettimittarin avulla.

4 KALIBROINTILIUOKSET

Kalibrointiliuoksiksi sopivat liuokset määritellään niiden uv-absorbanssin ja emission aallonpituuksien mukaan. Aallonpituuksien tulee mukaila anturin tuottaman virittävän valon aallonpituutta sekä emission aallonpituutta, jota anturi mittaa. Kalibrointiliuoksiksi sopivat standardina käytettävä kiniinisulfaattirikkihappoliuos sekä laimennos virvoitusjuomasta Pepsi.

4.1 Kiniinisulfaatti

Kiniinisulfaatti ($C_{20}H_{24}O_2N_2$) on laajalti käytössä oleva aine, jota käytetään fluoresenssimittareiden kalibrointistandardina. Kiniinisulfaattia käytetään sen otollisten ominaisuuksien vuoksi, joita ovat korkea fluoresointi sekä oikeille valon aallonpituuksille sijoittuvat absorptio ja emissio. Kuvassa 5 on 1 molaariseen rikkihappoon liuotetun 10^{-5} M kiniinisulfaatin absorptio- ja emissiospektrit. (Kristoffersen ym. 2018.)



Kuva 5. Kiniinisulfaatin absorptio- ja emissiospektrit (Kristoffersen ym. 2018)

Spektrin sininen käyrä kuvaa aallonpituuksia, joilla kiniinisulfaatti absorboi eniten valoa, ja punainen käyrä kuvaa aallonpituuksia, joilla emissiot ovat suurimmillaan.

4.1.1 Kiniinisulfaatilla kalibrointi

Kiniinisulfaatilla kalibroituina saadaan anturilla mitattua tarkimmat tulokset, minkä vuoksi kiniinisulfaattia myös käytetään kalibrointistandardina fluorometreille. YSI:n fDOM-anturi kalibroidaan kiniinisulfaatin 0,05 M rikkihappoliuoksella, jossa kiniinisulfaattipitoisuus on 300 µg/l. Tämä pitoisuus vastaa mittalaitteen antamaa 300QSU/100RFU-mittaustulosta. Kalibroitaessa laitteelle syötetään liuoksen laskennallinen arvo, jonka perusteella laite osaa jatkossa tunnistaa fluoresoivan materian määrän nesteestä kalibrointiin verrattuna. Kalibrointiliuoksen pitoisuuden tulee olla mahdollisimman tarkasti tiedossa kalibroinnin onnistumiseksi. (Exo User Manual 2019.)

4.1.2 Kiniinisulfaatin laadulliset muutokset

Kiniinisulfaattia käytettäessä täytyy ottaa huomioon, että liuoksessa tapahtuu muutoksia säilytyksen aikana, jotka voivat pahimmillaan huonontaa fDOM-anturin kalibrointia. Kalibrointi täytyy suorittaa mahdollisimman nopeasti, sillä jotkut EXO Sondien osista sisältävät kuparia, johon kiniinisulfaatti aiheuttaa korroosioreaktion, jonka myötä liuoksen QSU-arvot pienentyvät. (Rabald 1968.) Kiniinifluoresenssiin vaikuttaa myös kloridi- tai halogenidi-ionit, joita löytyy suisto- ja merivesistä. Laadun muutoksiin vaikuttaa myös valolle altistaminen, joka aiheuttaa absorbanssireaktiota heikentäen kalibrointituloksia, etenkin jos valonlähde tuottaa aallonpituudeltaan kiniinisulfaatin absorptiospektrille sijoituvaa valoa. Laadun muutoksien vähentämiseksi ennen kalibrointia tulee sondit ja anturit puhdistaa sekä säilyttää kiniinisulfaattia pimeässä noin 22°C lämpötilassa. Lisäksi jokaiselle sondille olisi suositeltavaa käyttää omaa kalibrointiliuostaan, jotta aikaisemman kalibroinnin tuottamat mahdolliset laadulliset epävarmuustekijät saadaan eliminoitua kalibrointituloksesta. (Exo User Manual 2019.)

Laadullisiin muutoksiin vaikuttaa oleellisena osana myös kalibrointistandardin lämpötila. Taulukossa 1 on listattuna eri lämpötiloissa mitattuja standardiliuoksia. (Exo User Manual 2019.)

Taulukko 1. Lämpötilan vaikutus kalibrointistandardien arvoihin (Exo User Manual 2019)

Temp (°C)	RFU	QSU	Temp (°C)	RFU	QSU
30	96.4	289.2	18	101.8	305.4
28	97.3	291.9	16	102.7	308.1
26	98.2	294.6	14	103.6	310.8
24	99.1	297.3	12	104.6	313.8
22	100	300	10	105.5	316.5
20	100.9	302.7	8	106.4	319.2

Taulukossa 1 huomataan, että 22°C lämpötilan omaava kalibrointiliuos tuottaa kalibroinnille otollisen 300QSU-mittatuloksen. Mentäessä yli tai ali 22°C huomataan tuloksissa jo useamman yksikön muutoksia.

4.2 Kolajuomat

Tiedossa on, että joissain tilanteissa fDOM-antureiden kalibroinnissa kiniinisulfaatti on korvattu kolajuomalla. Kolajuomat sisältävät väriainetta E150d, jonka on todettu fluoresoivan lähellä samoja aallonpituuksia, joita fluoresenssianturit käyttävät mittauksissa. (Ayuga & Aina 2014.) Kolajuomat ovat potentiaalinen korvike kiniinisulfaattikalibroinnille, sillä elintarvikkeina niiden laadunvalvonnan myötä laatu saattaa vaihdella vain muutamia prosentteja erien välillä.

Kolajuomista tehtyjen liuoksien laadun muutoksia fluoresenssimittauksissa ei ole vielä tutkittu aiemmin. Muutoksia laadussa testataan samoilla menetelmillä kuin kiniinisulfaatilla. Tarkoituksena on verrata mitattujen QSU-arvojen muutoksia identtisissä säilytysolosuhteissa ja testeissä, kuin kiniinisulfaattiliuoksia, jotta tulokset ovat sovellettavissa myöhempään käyttöön kalibroinnin tarkkuuden määrittämiseksi.

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Spektrofotometrillä tarkistetaan työssä käytettävien liuoksien soveltuvuus jatkokotesteihin selvittämällä aallonpituudet, jotka aiheuttavat absorbanssia liuokseen. Selvittämällä aallonpituudet, joilla liuos absorboi, voidaan niitä suoraan verrata fDOM-anturin käyttämiin aallonpituuksiin. Tämän perusteella voidaan tutkia vaihtoehtoisen kalibroitiliuoksen fluoresoivia ominaisuuksia, kun on varmistuttu absorbanssin tapahtuvan fDOM-anturin tuottamilla aallonpituuksilla.

Pepsillä kalibroidun anturin tarkkuutta mittauksissa selvitettiin käyttämällä YSI:n EXO 3 -mittaussondia sekä kahta YSI:n fDOM-anturia. Kummatkin anturit ovat kiinnitettynä sondiin, ja ne mittaavat yhtä aikaa samaa liuosta. Toinen anturi on kalibroitu kiniinisulfaattistandardilla ja toinen Pepsi-laimennoksella, jotta mittatuloksia voidaan verrata keskenään identtisissä mittaustilanteissa.



Kuva 6. Kalibrintitilanne ja olosuhteet, joissa kaikki testit suoritettiin

Kuvassa 6 suoritetaan antureiden kalibrointia. Kuvassa näkyvät siniset lieriöt ovat kalibrintikuppeja, joissa kaikki mittaukset ja kalibroinnit suoritettiin.

5.1 Mitattujen liuosten valmistaminen

Sensoreiden välisen tarkkuuden testausta varten valmistettiin useita eri pitoisuuksia sisältäviä kiniinisulfaatti + rikkihappo -liuoksia. Pepsillä kalibroidun anturin mittatuloksien tarkkuutta tarkastellaan vertaamalla sen tuottamia tuloksia standardikalibroidun anturin tuloksiin. Sarjalaimennoksien tavoitteena on selvittää prosentuaalinen mittatarkkuus Pepsi-laimennoksella kalibroidun anturin, sekä kiniinisulfaattistandardilla kalibroidun anturin välillä, anturin koko mittausalueella.

Testissä käytettiin 0.05M rikkihappoa (Reagecon) sekä puhtaudeltaan yli 99 % kiniinisulfaattia (ACROS Organics). Testiä ennen toinen anturi kalibroitiin kiniinisulfaattistandardilla vastaamaan kalibrointiohjeen mukaan 300QSU-arvoa. Toinen anturi kalibroitiin käyttämällä Pepsi-laimennosta vastaamaan saamiemme ohjeiden mukaan 84QSU-arvoa. Testiä varten valmistettiin liuokset taulukon 2 pitoisuuksien mukaan, joita mitattiin käyttämällä sondissa 5 sekunnin mittausintervallia 10 minuutin mittauksen ajan. Näistä tuloksista laskettiin viimeisien 60 tuloksen keskiarvo. Taulukon 2 liuoksien valmistamista varten

tehtiin perusliuos, joka sisälsi 6000µg/l kiniinisulfaattia 0.05M rikkihapossa. Perusliuoksesta tehtiin laimennokset 500 ml:n mittapulloihin.

Taulukko 2. Mittauksissa käytettyjen liuoksien pitoisuudet ja QSU-arvot.

Perusliuosta (ml)	Pitoisuus (µg/l)	Arvo (QSU)
2.5	30	30
5	60	60
10	120	120
20	240	240
25	300	300

Laadullisten muutoksien monitorointia varten käytettiin neljässä eri erässä tuotettua Pepsi-virvoitusjuomaa, joista erät 1 ja 2 olivat tilavuudeltaan 1,5 l pulloissa ja erät 3 ja 4 olivat tilavuudeltaan 0,5 l pulloissa. Pepsi-virvoitusjuoman lisäksi laadun muutoksia seurattiin standardikalibroinnissa käytettävissä 300QSU-arvoisissa liuoksissa.

Kolajuomilla kalibroitua olemme tehneet käyttämällä virvoitusjuomaa Pepsi™. Kalibroitua varten Pepsi™ virvoitusjuomaa on laimennettu 50 ml määrä 450 ml puhtaaseen veteen. Tämä laimennos tuottaa arvoltaan 84QSU-liuoksen, joka myös ilmoitetaan kalibroitiliuoksen arvoksi anturille. Varsinaista tutkimuspohjaa ei 84QSU-arvolle ole, mutta tämä arvo on peräisin saamastamme ohjeistuksesta Pepsi-kalibrointiin. Kyseistä ohjetta on noudatettu myös kaikissa Pepsistä tehdyissä mittauksissa.

5.2 Kalibroitiliuosten laadullisten muutoksien testaaminen

Kalibroitiliuosten laatuun vaikuttaa valo, lämpötila ja mittaussondin metallit (etenkin kupari). Kiniinisulfaatin kalibroitiliuosta ja Pepsi-laimennosta säilytettiin huoneen lämpötilassa noin 22°C QSU-arvon muutosten mittaamiseksi.

Laadullisten muutoksien monitorointi suoritettiin tekemällä kahdeksan päivän pituisia mittajaksoja. Jokainen jakso sisälsi neljä identtistä liuosta, joista yhdestä mitattiin aloitusarvot liuosten valmistuspäivänä. Kahdessa mittajaksossa suoritettiin yhden liuoksen monitorointi jatkuvatoimisesti kahdeksan päivän ajan mittaussondilla, jonka mittausintervalli oli 15 minuuttia. Kahdeksan päivän

mittausjaksot suoritettiin noin 22°C lämpötilassa suojattuna päivänvalolta laboratorio-olosuhteissa.

Jokainen mittausjakso sisälsi jatkuvatoimisen mittauksen lisäksi eri ajankohtina mitattavat liuokset. Liuosten mittaus suoritettiin siten, että ensimmäinen liuos mitattiin kolmena ajankohtana, toinen liuos kahtena ja kolmas liuos yhtenä. Liuokset mitattiin käyttämällä sondissa 5 sekunnin mittausintervallia 10 minuutin mittauksen ajan, ja tuloksista laskettiin viimeisien 60 tuloksen keskiarvo. Tällä menetelmällä pyrittiin selvittämään mittaussondin kontaktin aiheuttamat muutokset kalibrointiin käytettävissä liuoksissa. Taulukossa 3 on esitetty menetelmän mittausjärjestys testeissä kaikille kalibrointiliuoksille.

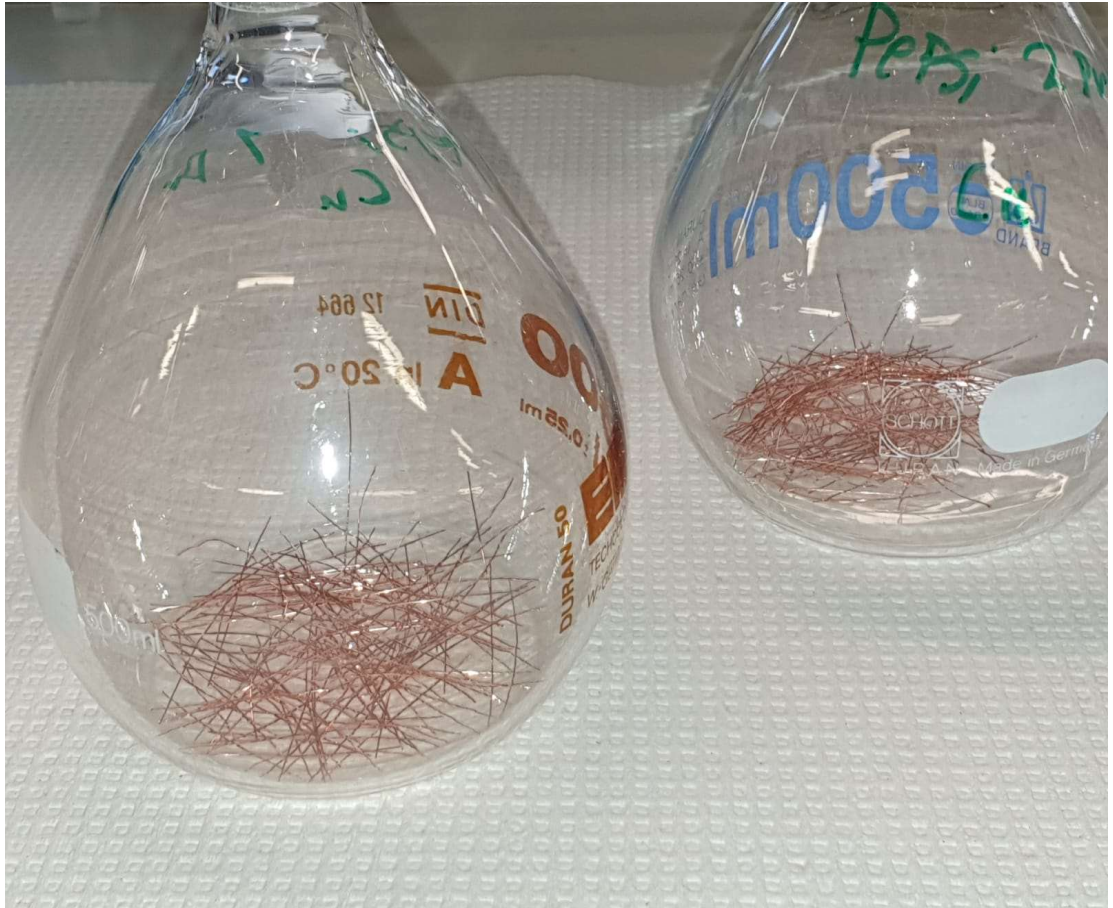
Taulukko 3. Laadun muutoksien mittauksien aikavälit

Liukset	24h	48h	192h
Liuos 1	Mittaus	Mittaus	Mittaus
Liuos 2		Mittaus	Mittaus
Liuos 3			Mittaus

Taulukossa 3 esitettyjä mittausvälejä käytettiin kaikissa laadun muutoksiin liittyvissä testeissä. Kummankin kalibrointiliuoksen laadullisia muutoksia sekä mittaussondin kontaktin vaikutusta tarkastellaan tuloksissa vertailemalla näiden mittausajankohtien tuloksien välisiä muutoksia.

5.3 Kuparin vaikutus liuosten laatuun

Mittalaitteiden rakenteet sisältävät pienissä määrin kuparia, jonka on todettu heikentävän kalibrointistandardin laatua jopa muutamissa minuuteissa kosketuksesta. Kuparin vaikutusta liuoksien laatuun tutkitaan 5.2 kohdan mukaisella kahdeksan päivän menetelmällä. Menetelmässä valmistetaan identtiset pitoisuudet omaavat kalibrointiliuokset 500 ml mittapulloihin, jonka jälkeen kuhunkin liuokseen lisätään 2,5 g kuparia. Liuoksiin lisätty kupari on peräisin 3x1,5 mm² MMJ-sähkökaapelin johdinten säikeistä. Kuvassa 7 on kuparin määrä mittapullossa.



Kuva 7. Testeissä käytetyn kuparin määrä mittapullossa havainnollistettuna

Kuparin määrä testeissä on liuoksen määrään nähden suuri, jotta muutokset ilmenevät mahdollisimman selkeästi. Mittaussondi ei sisällä yhtä paljon näkyvää kuparia kuin testeissä käytetty määrä.

6 TULOKSET

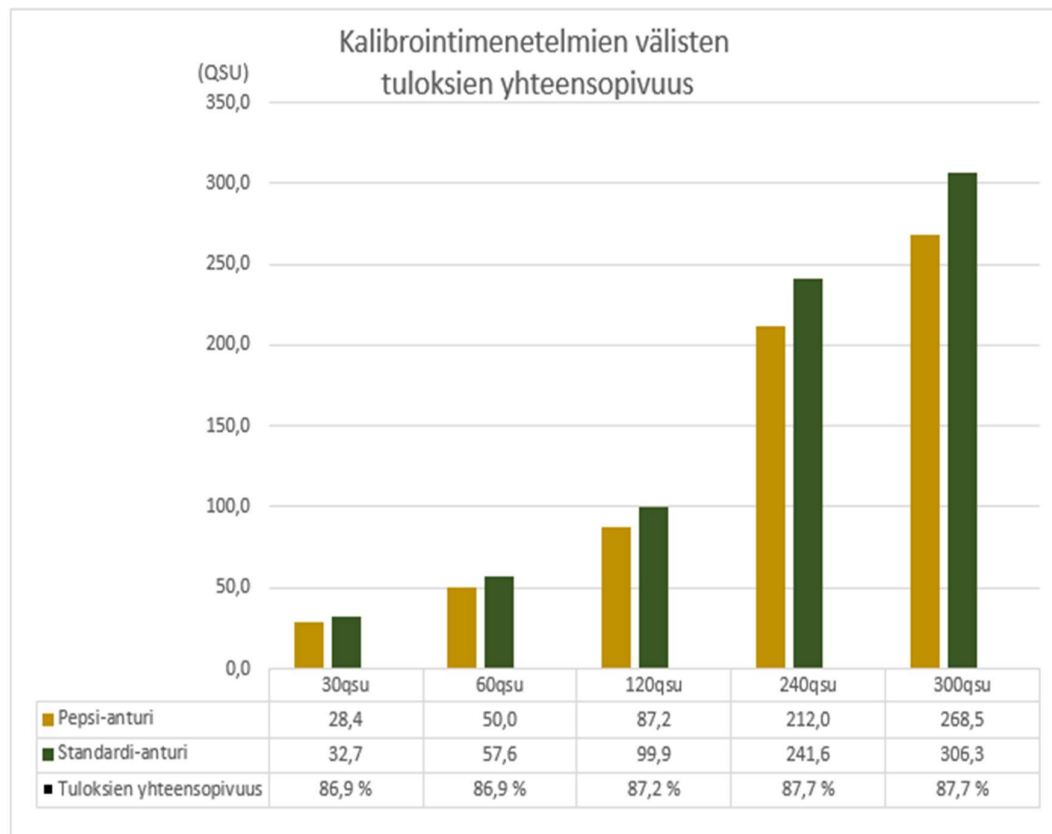
Tuloksissa Pepsillä kalibroituun anturiin ja sen tuottamiin mittaustuloksiin viitataan käyttämällä nimeä Pepsi-anturi. Kiniinisulfaatilla kalibroituun anturiin viitataan käyttämällä nimeä Standardi-anturi.

Tuloksissa kahden anturin tuottamien mittaustuloksien yhteensopivuus ilmoitetaan prosentuaalisena arvona. Prosentuaalinen arvo saadaan jakamalla Pepsi-anturin antama mittatulos Standardi-anturin mittatuloksella. Käytetyt arvot laskennoissa perustuvat kummankin anturin 60 viimeisen mittatuloksen keskiarvoista.

Muiden kuin jatkuvatoimisten mittausten tuloksista on laskettu keskiarvot 60 viimeisen mittatuloksen mukaan. Mittauksissa 60 viimeistä mittatulosta olivat tarkimmat, jonka vuoksi niiden keskiarvoa käytetään tulosten analysoinnissa.

6.1 Kalibrointien välinen tarkkuus mittauksissa

Kohdan 5.1 taulukon 2 mukaisten liuoksien tarkkuusmääritys nähtävissä kuvassa 8. Pepsi-laimennoksella kalibroidun anturin mittaamat tulokset ovat keskimäärin 87 % kiniinisulfaattistandardilla kalibroidun anturin tuloksista. Erot tuloksissa vaihtelivat 86,7 % ja 87,7 % välillä.

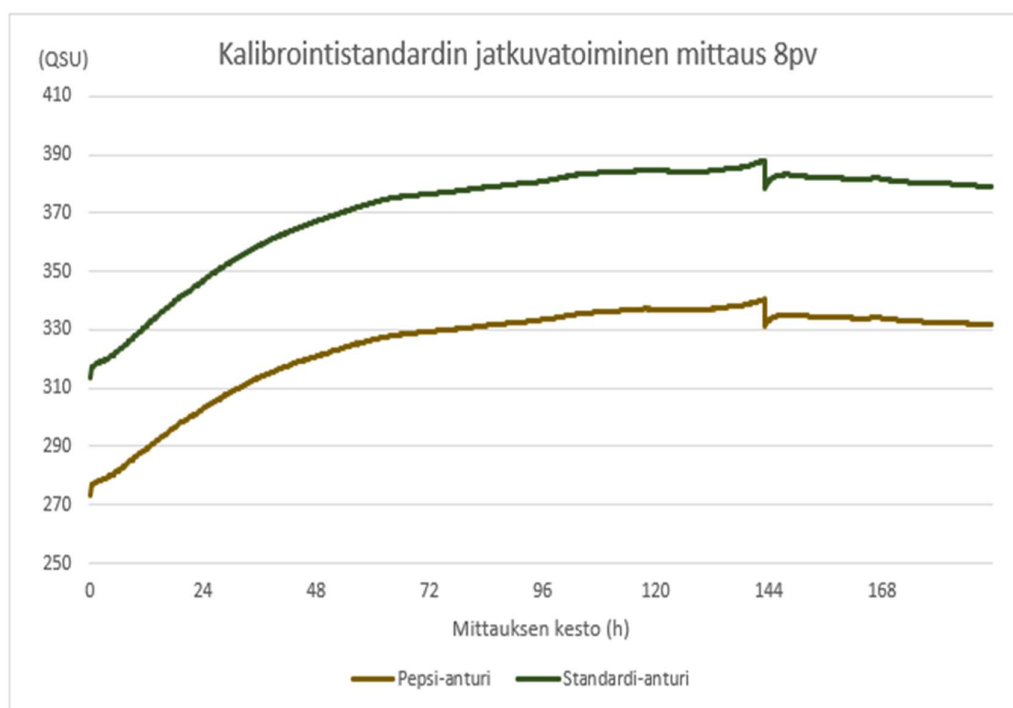


Kuva 8. Standardi-anturin ja Pepsi-anturin tuottamien tuloksien eroavaisuus eri pitoisuuksilla

Kuvassa 8 nähdään Pepsi-anturin toimivan yhtä hyvin koko anturin mitta-alueella (0 – 300QSU). 120QSU-pitoisen liuoksen mittaukset tuottivat noin 100QSU-mittatuloksen. Tämä voi johtua liuoksen valmistuksessa sattuneesta mittavirheestä.

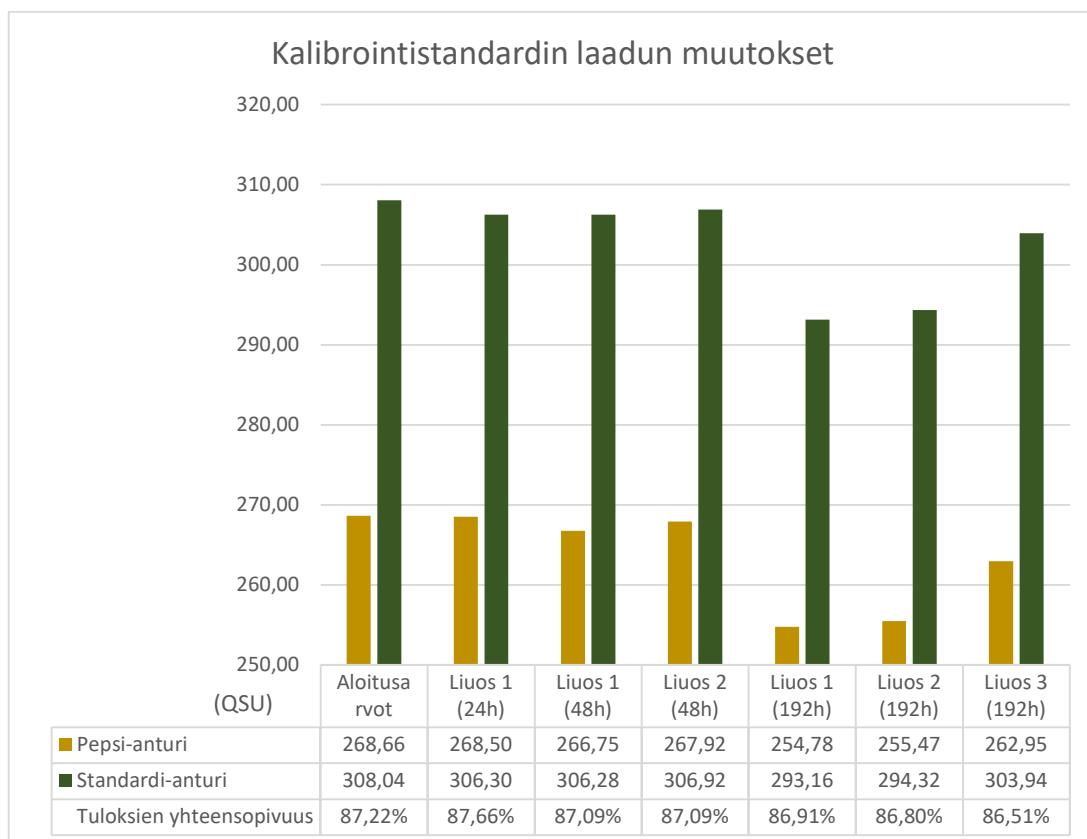
6.2 Kalibroitistandardin laadun muutokset

Kahdeksan päivän jatkuvatoiminen mittausjakso nähdään kuvassa 9. Kalibroitistandardin arvot nousevat mittaussondin läsnäolon vaikutuksesta. Vaikutukset huomataan jo heti muutaman tunnin sisällä mittauksen aloituksesta, jolloin kuvassa 9 oleva käyrä alkaa nousta. Anturin huippulukemat saavutetaan jo muutaman päivän jälkeen, jolloin tulos ei kasva standardi-anturilla n.380QSU-arvoa korkeammaksi, eikä Pepsi-anturilla n.340QSU-arvoa korkeammaksi. Kuvan 9 käyrästä voidaan myös nähdä 144 h kohdalla, kun mittaus on keskeytetty hetkeksi, jolloin arvot ovat pudonneet muutamalla yksiköllä. Käyrien muodostamiseen käytetyistä noin 800 mittatuloksesta, saatiin antureiden välisien tulosten yhteensopivuuden keskiarvoksi 87,5 %.



Kuva 9. Kalibroitistandardin jatkuvatoiminen mittaus kahdeksan päivän ajan

Eri ajankohtina mitattavien kalibroitistandardien 10 minuuttia kestävässä mittausjaksoissa ei ilmennyt suuria eroja liuosten pitoisuuksissa mittaussondin lyhyen läsnäolon vaikutuksesta. Erot olivat korkeimmillaan muutaman prosentin luokkaa liuoksien lähtöarvoon verrattuna, mutta mittaussondin läsnäolo osoittaa lievästi nopeuttavan hajoamisreaktiota. Antureiden välisien tuloksien yhteensopivuus noudattaa samaa kaavaa aikaisempien tuloksien kanssa mukailleen 87% yhteensopivuutta antureiden mittatulosten välillä.

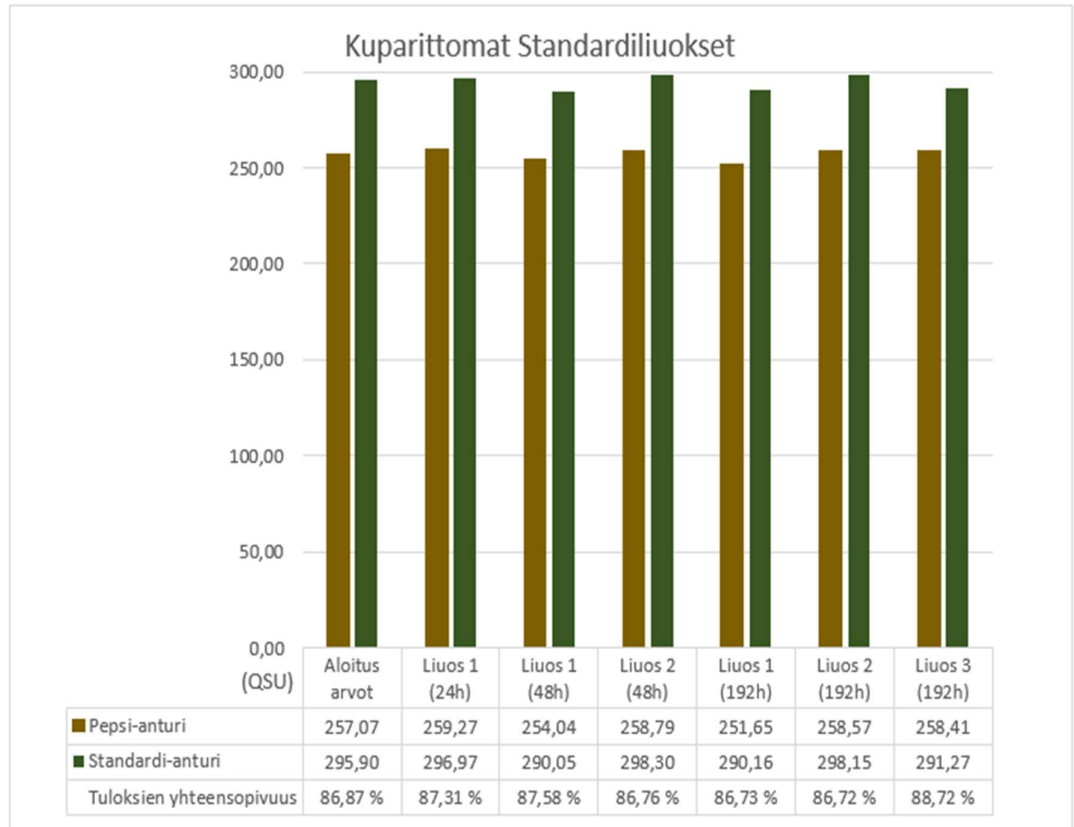


Kuva 10. Kalibroitistandardin laadun muutokset

Kuvan 9 jatkuvatoiminen mittaus sekä kuvan 10 ajoitetut mittaukset osoittavat mittaussondin kontaktilla olevan vaikutusta standardikalibroinnissa käytettäviin liuoksiin. Kuvassa 9 liuoksen arvot muuttuvat suuremmiksi jatkuvan kontaktin myötä, mutta kuvassa 10 arvot pienenevät. Kuvan 9 tuloksissa vaikuttaa siltä, että mittaussondista irtoaa useampia fluoresenssiin vaikuttavia materiaaleja jatkuvassa kosketuksessa liuokseen, mikä nostaa fDOM-arvoa ajan myötä. Kuva 10 osoittaa mittaussondin aiheuttavan arvojen vähenemistä kiihdyttävän reaktion liuoksessa lyhyen kontaktin vaikutuksena.

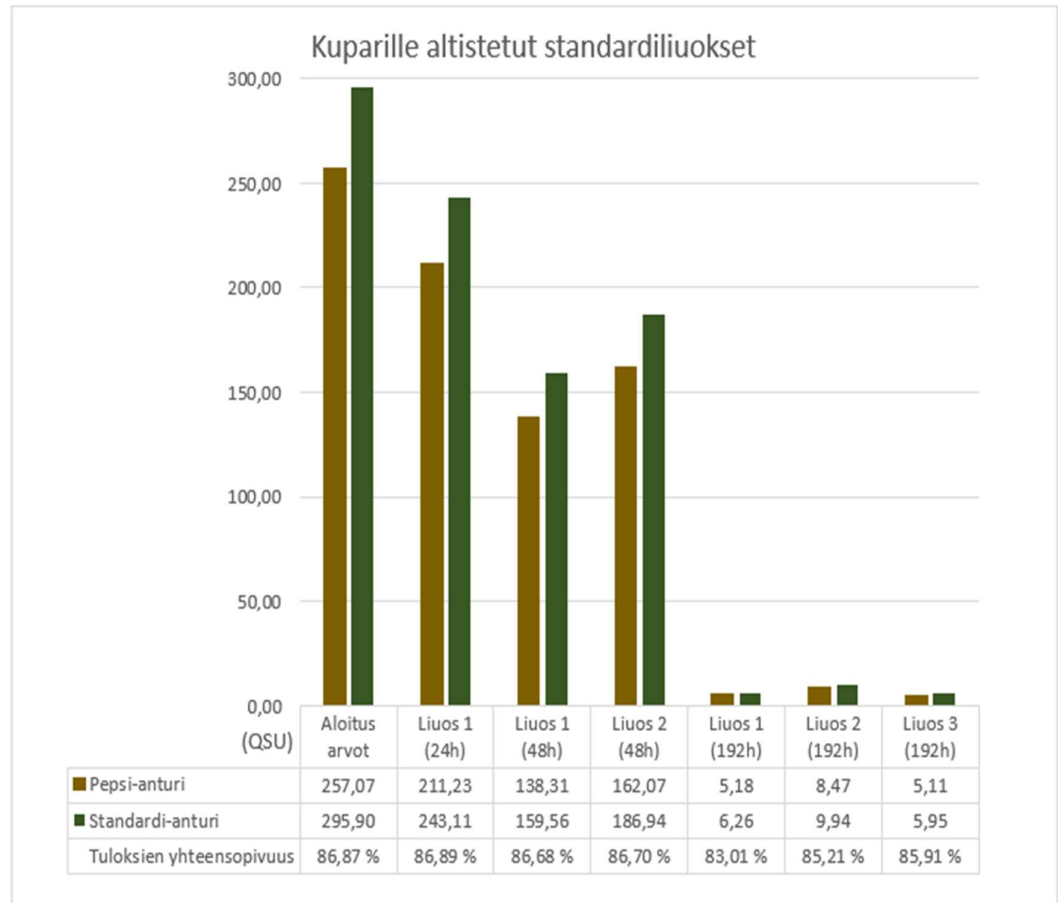
6.3 Kuparin vaikutus laatuun

Standardiliuoksille suoritettujen taulukon 3 mukaiset mittaukset kuparitestin ilman kuparia tehdyistä vertailuliuoksista nähtävissä kuvassa 11. Liuoksien laatu pysyi lähes samana koko mittausperiodin ajan. Antureiden välisten mittatulosten yhteensopivuus mukailee 87 %:n arvoa kaikkien kuvan 11 mittauksien keskiarvolla 87,24 %. Tulokset toimivat vertailuna kuvan 12 tuloksien muutosten havainnoinnissa.



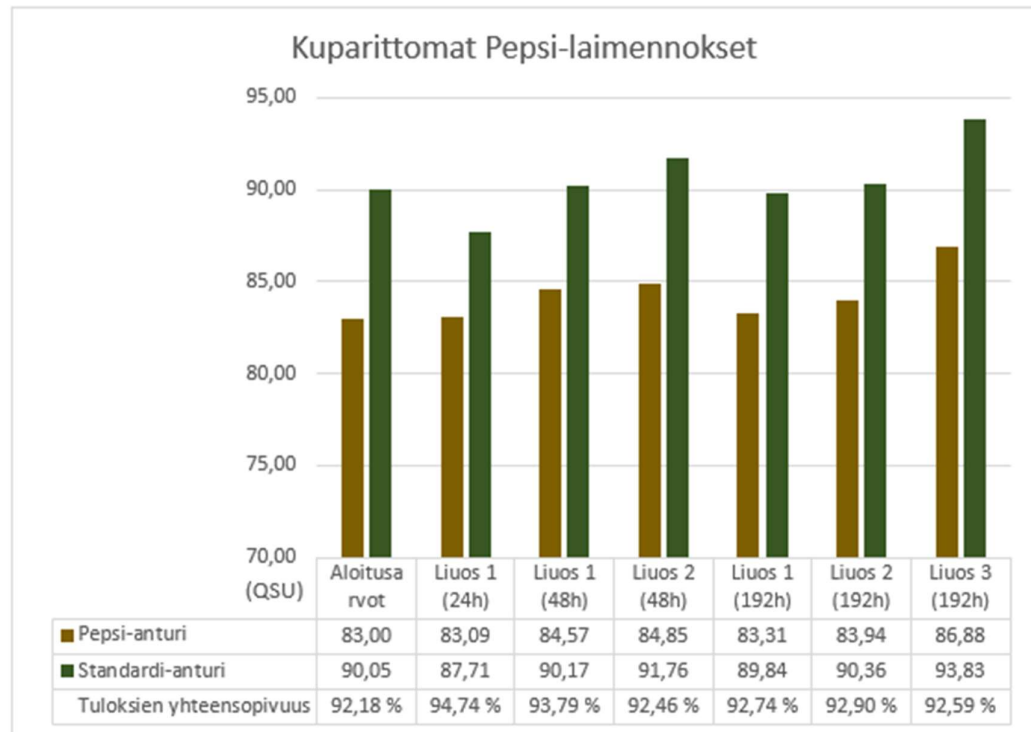
Kuva 11. Kuparittomat standardiliuokset vertailukohteena

Standardiliuoksille suoritettujen taulukon 3 mukaisesti kupaaritestin kuparia sisältävistä liuoksista nähtävissä kuvassa 12. Liuoksien laatu alkoi heikentyä heti niiden valmistuksen jälkeen. Ensimmäisenä mittausajankohtana (24h) liuoksien arvot olivat pudonneet jo lähes 20 % aloitusarvosta. Toisena mittausajankohtana (48 h) liuoksien arvot olivat pudonneet jo alle puoleen aloitusarvosta. Kolmantena mittausajankohtana (192 h) kaikkien liuoksien arvot olivat pudonneet jo lähes minimiin. Kuparin vaikutus kalibrointistandardin laadulliseen säilyvyyteen on tulosten perusteella hyvin suuri. Antureiden välisten mittatulosten yhteensopivuus mukaiilee 87 %:n arvoa myös näissä standardiliuoksien tuloksissa kaikkien kuvan 12 mittatulosten keskiarvolla 85,89 %. Poikkeuksellisen matalissa arvoissa Pepsi-anturin tuloksien tarkkuus laskee hieman.



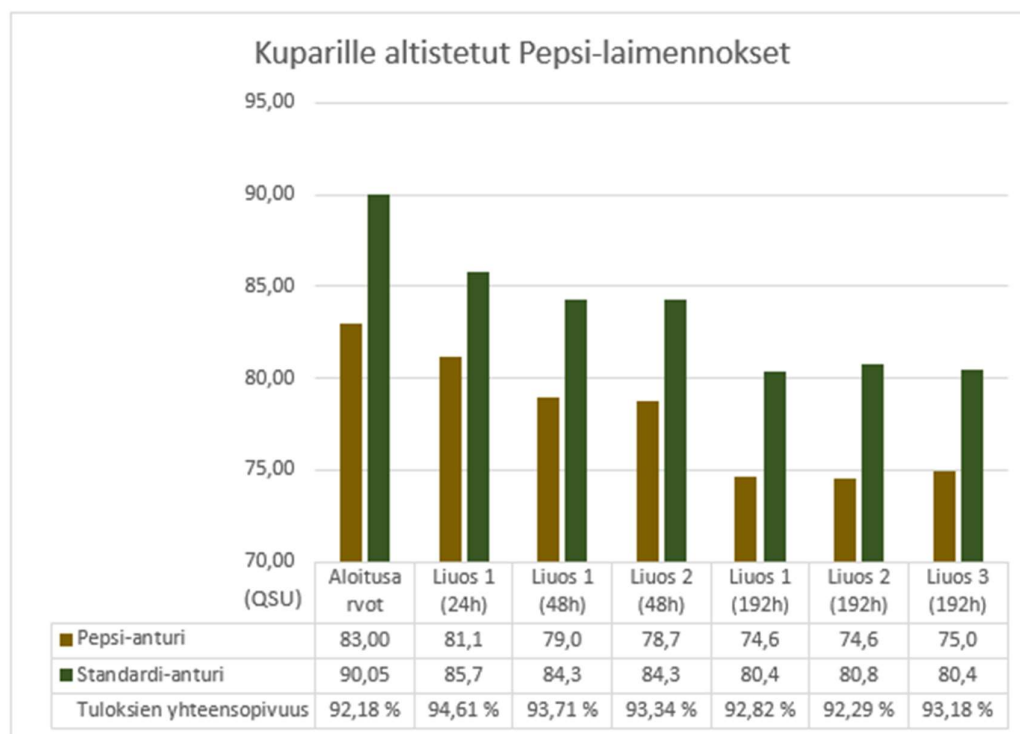
Kuva 12. Kuparille altistetut standardiliuokset

Pepsi-laimennoksille suoritettujen taulukon 3 mukaisesti mittausten kuparitestin ilman kuparia tehdyistä vertailuliuksista nähtävissä kuvassa 13. Liuoksien laatu pysyi lähes samana koko mittausperiodin ajan. Antureiden välisten mittatulosten yhteensopivuus kaikkien kuvan 13 mittatuloksissa antoi keskiarvon 93,01 %. Tulokset toimivat vertailuna kuvan 14 tuloksien muutoksien havainnoinnissa.



Kuva 13. Kuparittomat Pepsi-laimennokset vertailukohteena

Pepsi-laimennoksille suoritettujen taulukon 3 mukaisesti mitattujen kuparitestin kuparia sisältävistä liuoksista nähtävissä kuvassa 14. Liuoksien laatu heikkeni mittausperiodin aikana muutamalla prosentilla. Kuparin vaikutus Pepsi-laimennoksiin on tulosten pieni. Antureiden välisten mittatulosten yhteensopivuus kaikissa kuvan 14 mittatuloksissa on 93,16 %.



Kuva 14. Kuparille altistetut Pepsi-laimennokset

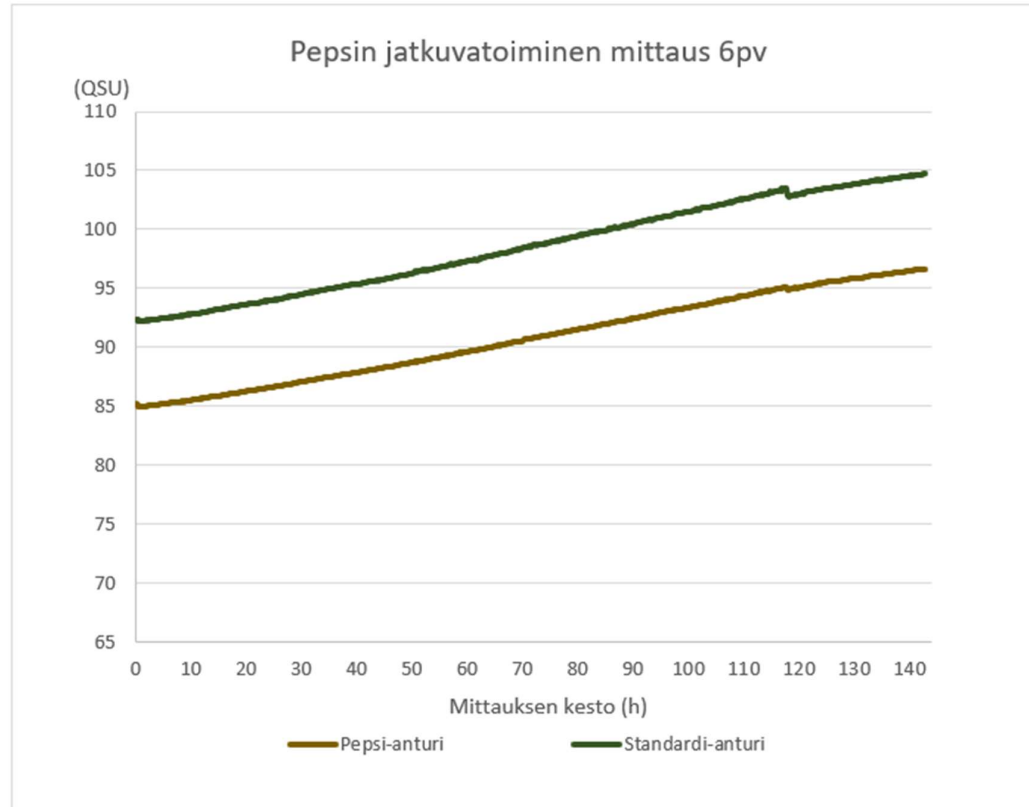
Kummatkin liuostyytit reagoivat kuparin läsnäoloon. Kiniinisulfaattia sisältävät liuokset reagoivat selvästi Pepsi-laimennoksia vahvemmin.

6.4 Pepsi-laimennoksen laadun muutokset ja tuotantoerien vertailu

Tuotantoerät 1 ja 2 ovat alkuperäiseltä pakkaustilavuudeltaan 1,5 l muovipulloista peräisin. Tuotantoerien väliset erot mittatuloksissa ovat vain muutamien yksiköiden suuruisia. Mittauksien mukaan kalibrointiin käytettävän Pepsi-laimennoksen laatuun ei juurikaan ole vaikuttanut kontakti mittaussondin kanssa. Pepsi-laimennoksista tehdyissä mittauksissa antureiden tuloksien yhteensopivuus mukailee 93 %:n arvoa. Kaikkien mittatulosten yhteensopivuuden keskiarvot ovat 93,04 % erässä 1 ja 92,41 % erässä 2

Kuuden päivän jatkuvatoiminen mittausjakso erästä 1 nähdään kuvassa 15. Pepsi-laimennoksen arvot nousevat hieman mittaussondin läsnäolon vaikutuksesta. Arvojen kasvu alkaa muutaman tunnin jälkeen mittauksen alkamisesta ja jatkuu tasaisesti kasvua. 120 h kohdalla voidaan huomata mittauksen kes-

keytyneen muiden mittauksien suorittamista varten. Testi osoittaa samankaltaisuutta kuvan 9 testin kanssa, minkä myötä on todennäköistä, että sondista irtoaa fluoresoivia partikkeleita liuoksiin.



Kuva 15. Pepsi erä 1 jatkuvatoiminen mittaus

Tuotantoerät 3 ja 4 ovat alkuperäiseltä pakkaustilavuudeltaan 0,5 l muovipulloista peräisin. Puolen litran pulloissa hankitut erät 3 ja 4 osoittavat mittauksissa sisältävän vähemmän fluoresoivia aineita, sillä niistä saadut mittatulokset ovat lähes 20 yksikköä vähemmän kuin 1 ja 2 erän isommissa pakkauksissa hankitut erät. Erien 3 ja 4 väliset arvot toisiinsa nähden olivat muutaman mittayksikön suuruisia, eivätkä mittaukset osoittaneet mittaussondin kontaktin laskevan arvoja. Erien 3 ja 4 mittauksissa antureiden tuloksien yhteensopivuus mukaillee 93 %:n arvoa. Kaikkien mittatulosten yhteensopivuuden keskiarvot ovat 93,01 % erässä 3 ja 92,85 % erässä 4.

7 TULOSTEN TARKASTELU

Monen eri aineen läsnäolo liuoksissa voi hieman vääristää tuloksia anturin ollessa herkkä kaikenlaisille heijastuksille. Mitatut arvot voivat myös poiketa todellisesta arvostaan muutaman yksikön verran johtuen lämpötilanmuutoksista säilytystiloissa. Kaikissa jatkuvatoimisissa mittauksissa on käytetty magneettisekoittajaa mittakupin pohjalla, mikä voi vaikuttaa tulokseen myös.

Pepsi-laimennoksella kalibroidun mittarin mittatarkkuuden keskiarvo kaikissa mittauksissa standardiliuoksista on noin 87 % standardikalibroidun mittarin tuloksesta sekä noin 93 % kaikissa mittauksissa Pepsi-laimennoksista. Suurempi yhtäläisyys Pepsi-laimennoksista mitatuissa tuloksissa voi johtua laimennoksen sisältämistä lukuisista eri ainesosista, kun taas standardikalibrointiin käytettävä liuos sisältää ainoastaan kiniinisulfaattia ja rikkihappoa. 87 % mittatarkkuutta tukee myös se, että kohdan 6.2 mittauksien jälkeen anturit vaihdettiin keskenään ja kalibroitiin uudestaan kummallakin menetelmällä. Tulokset ovat osoittaneet samaa tarkkuutta myös uudelleenkalibroinnin jälkeen.

Pepsissä tuotantoerien välillä huomattiin pieniä vaihtelevuuksia mittatuloksissa kummassakin pakkauskoossa. Oletettavissa on, että Pepsiä valmistetaan hyvinkin suuria määriä kerralla, eikä kaikkia ainesosia mitata tarkasti pakkaamattoman painon mukaan. Tästä voi johtua muutaman prosentin mittatulosten poikkeavuus tuotantoerien välillä. Mittauksien perusteella vaikuttaisi siltä, että pienemmässä 0,5 l pakkauskoossa myytävä Pepsi sisältäisi vähemmän fluoresoivia ainesosia kuin isommassa 1,5 l pakkauskoossa myytävä.

Kuparin vaikutusta testattiin vertailemalla kuparittomia liuoksia kuparia sisältäviin liuoksiin suorittamalla taulukon 3 mukaiset mittaukset. Kuparittomien liuoksien arvot eivät juurikaan muuttuneet mittausjakson aikana. Kuparittomat standardiliuokset mitattiin samalla tavalla kuvan 10 standardiliuoksiin nähden sekä sisälsivät samankaltaista pitoisuuden hidasta laskua mittausjakson loppua kohden. Kuparin vaikutukset liuoksiin ovat ilmeiset kummankin tyyppisissä liuoksissa. Kiniinisulfaattia sisältävissä standardiliuoksissa kuparin vaikutus korostuu huomattavasti mittatulosten arvojen pudotessa noin prosenttiin aloitusarvoihin nähden. Pepsi-laimennoksissa kuparin vaikutus liuokseen on huomattavissa, mutta reaktio ei ole yhtä vahva verrattaessa standardiliuoksiin.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyössä tutkittiin mahdollisuutta käyttää fDOM-antureiden kalibrointiin Pepsi-laimennosta standardikalibroinnissa käytetyn kiniinisulfaattiliuoksen sijaan. Kalibrointimenetelmien lisäksi selvitettiin liuoksissa säilytyksen aikana tapahtuvien muutosten vaikutusta mitattuun QSU-arvoon.

Laatuun keskittyvissä mittauksissa standardikalibroinnissa käytettävät liuokset osoittivat suurempia muutoksia mitatuissa pitoisuuksissa kuin kalibrointiin käytettävät Pepsi-laimennokset. Kiniinisulfaatin ollessa erittäin valokemiallisesti herkkä aine korostuu näissä mittauksissa myös sen olevan yleisesti olosuhteiden muutoksille herkkää. Standardikalibroinnissa käytettävä kiniinisulfaatti-rikihappoliuos säilyy noin 22°C lämpötilassa suoralta auringonvalolta suojattuna kaksi päivää. Suositeltavaa on kuitenkin valmistaa kalibrointiliuokset aina juuri ennen kalibroinnin suorittamista.

Pepsi-laimennoksilla kalibroidun anturin mittaama QSU-Arvo oli lähes kaikissa mittauksissa n. 87 % standardikalibroidun anturin antamasta arvosta. Kiniinisulfaatin tuottama fluoresenssi vastaa kuitenkin paremmin luonnossa olevan liunneen orgaanisen materian fluoresenssia. Tämän perusteella voidaan Pepsillä kalibroittujen antureiden korjauskertoimeksi asettaa 1.15, jolla kerrottuna mitatut tulokset saadaan vastaamaan kiniinisulfaatilla kalibroittujen antureiden tuloksia.

LÄHTEET

A Closer Look at fDOM Measurement. 2015. YSI Incorporated. Webinaari. Saatavissa: <https://video.ysi.com/ysi-webinar-a-closer-look-at-fdom-measurement> [viitattu 5.10.2019].

Ayuga, C. & Luis, A. 2014. Fluorescence in cola drinks and caramel. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/258628158_Fluorescence_in_cola_drinks_and_caramel [viitattu 15.12.2019].

Chromophoric Dissolved Organic Matter. 2017. Fondriest Environmental Incorporated. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/chromophoric-dissolved-organic-matter/> [viitattu 17.4.2019].

Exo User Manual. 2019. YSI Incorporated. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ysi.com/File%20Library/Documents/Manuals/EXO-User-Manual-Web.pdf> [viitattu 15.9.2019].

Gray, N. 2004. Biology of wastewater treatment 2nd edition. E-Kirja. Singapore: World Scientific. Saatavissa: https://books.google.fi/books?id=Ae23CgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=fi&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false [viitattu 23.4.2020].

Kristoffersen, A., Erga, S., Hamre, B. & Frette, Ø. 2018. Testing Fluorescence Lifetime Standards using Two-Photon Excitation and Time-Domain Instrumentation: Fluorescein, Quinine Sulfate and Green Fluorescent protein. Tutkimus-artikkeli. Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30046998> [viitattu 2.12.2019].

Para, J., Coble, P.G., Charrière, B., Tedetti, M., Fontana, C. & Sempéré, R. 2010. Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. Tutkimus-artikkeli. Saatavissa: <https://www.biogeosciences.net/7/4083/2010/> [viitattu 23.9.2019].

Rabald, E. 1968. Corrosion Guide. E-Kirja. Amsterdam: Elsevier. Saatavissa: https://books.google.fi/books?id=JRJBAQAAQ-BAJ&pg=PA640&lpg=PA640&dq=quinine+and+copper&source=bl&ots=4MtZbxhmjU&sig=ACfU3U2d2vETexoHQWfy4IoxoX-DOzUoBw&hl=fi&sa=X&ved=2ahUKewjlxY_fz7XpAhXzwcQ-BHYPfBqkQ6AEwB3oECAkQAQ#v=onepage&q=quinine%20and%20copper&f=false [viitattu 5.5.2020].

Shin-Ah, L. & Guebuem, K. 2018. Sources, fluxes, and behaviors of fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the Nakdong River Estuary, Korea. Tutkimus artikkeli. Saatavissa: <https://www.biogeosciences.net/15/1115/2018/> [viitattu 20.10.2019].

Spectrophotometry. 2020. Libretexts. WWW-dokumentti. Päivitetty 19.5.2020. Saatavissa: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry) [viitattu 19.5.2020].

Uusimmat mittaustulokset. 2019. Suomen ympäristökeskus. WWW-dokumentti. Päivitetty 27.6.2019. Saatavissa: https://www.syke.fi/fi-FI/Tutkimus_kehittaminen/Tutkimus_ja_kehittamishankkeet/Hankkeet/Jatkuvatoimisten_vedenlaatuasemien_valtakunnallisen_verkoston_toteuttamissuunnitelma_JatkuvaLaatu/Uusimmat_mittaustulokset [viitattu 16.10.2019].

Vesistöjen orgaaniset aineet. 2014. Suomen Vesiyhdistys ry. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.vesitalous.fi/wp-content/uploads/2014/12/Vesitalous_1406_netti.pdf [viitattu 3.5.2020].