



Tiina Tyni

## **510P-MENETELMÄN VALIDOINTI ICP-OES-LAITTEISTOLLA**

# **510P-MENETELMÄN VALIDOINTI ICP-OES-LAITTEISTOLLA**

Tiina Tyni  
Opinnäytetyö  
Kevät 2013  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

# TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma, Laiteanalytiikka

---

Tekijä(t): Tiina Tyni

Opinnäytetyön nimi: 510P-menetelmän validointi ICP-OES-laitteistolla

Työn ohjaaja(t): Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Kevät 2013      Sivumäärä: 31 + 7 liitettä

---

Opinnäytetyön aihe oli validoida kuningasvesiuuttomenetelmä 510P. Opinnäytetyön tilaaja oli Labtium Oy:n Sodankylän toimipiste. Menetelmällä määritetään seuraavia alkuaineita: nikkeli Ni, kupari Cu, rauta Fe, koboltti Co sekä rikki S. Validoinnissa kuitenkin keskityttiin nikkeliin ja kupariin, koska muille alkuaineille ei ollut puhtaita standardiliuoksia. Validoinnin lisäksi kokeiltiin uutta standardiliuosta korvaamaan aikaisemmin käytössä olleita standardeja

Validoinnissa määritettiin toteamis- ja määrittäysrajat, lineaarisuusalue, tarkkuus, toistettavuus sekä mittausepävarmuus. Validointia varten ajettiin laitteella sarjoja nollanäytteitä sekä tunnettuja referenssinäytteitä.

Tuloksista voitiin päätellä että menetelmä on pätevä käytettäväksi malmi- ja prosessinäytteiden analysoinnissa. Validointia tulisi kuitenkin laajetaa myös muiden määritettävien alkuaineiden kohdalla. Validointia on helppo jatkaa tämän työn pohjalta.

---

Asiasanat:

atomi, emissio, ICP-OES, kuningasvesi, validointi, kestävä kehitys

## **ALKULAUSE**

Tämän työn tekeminen oli pitkä prosessi, joka alkoi hitaasti. Puolen vuoden aikana tuli epätoivo onnistuuko tai valmistuuko työ koskaan. Kuitenkin olosuhteet muuttuivat ja laiteaikaa löytyi. Samalla työ pääsi aluilleen. Työnteko ja koulunkäynti hidastuttivat kirjoitusprosessia, mutta kaikesta on nyt selvitty. Haluankin kiittää Sodankylän Labtiumin työntekijöitä, ohjaavia kemistejä Toni Malilaa ja Max Lönnngreniä sekä ohjaavaa opettajaani Eija Hakalaa Oulun seudun ammattikorkeakoulusta.

Oulussa 29.4.2013

Tiina Tyni

# SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
ALKULAUSE	4
SISÄLLYS	5
1 JOHDANTO	6
2 ICP-OES	7
2.1 Näytteenäyttö	7
2.1.1 Pumppu	7
2.1.2 Sumutin	7
2.1.3 Sumutuskammio	10
2.1.4 Plasmasoihtu	10
2.2 Optiikka	11
2.3 Detektorit	13
3 HÄIRIÖT ICP-OES-ANALYTIIKASSA	16
4 KUNINGASVESIUUTTO	18
5 MENETELMÄN 510P VALIDOINTI	20
5.1 Toteamis- ja määrittäysrajat	20
5.2 Mittausalue	21
5.3 Toistettavuus	23
5.4 Tarkkuus	24
5.5 Mittausepävarmuus	26
6 YHTEENVETO	29
LÄHTEET	30
LIITTEET	31

# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena on validoida malmi- ja prosessinäytteiden analysoinnissa käytettävä 510P eli kuningasvesiuuttomenetelmä. Työn tilaaja oli Labtium Oy ja työ tehtiin Sodankylän yksikössä. Työn aihe annettiin toteutettavaksi keväällä 2012, mutta työ suoritettiin vasta tammikuussa 2013. Sodankylän yksikkö on kasvanut huomattavasti kaivannaisteollisuuden lisääntyessä paikkakunnalla. Sodankylän yksikkö on keskittynyt tutkimuksissaan geologian ja kaivannaisteollisuuden näytteisiin.

Validoinnin vaiheet olivat toteamis- ja määritysrajojen testaus, lineaarisen mittausalueen testaus, tarkkuus, toistettavuus sekä mittausepävarmuuden määrittäminen. Tuloksista odotetaan hyviä, koska sama menetelmä on käytössä myös muissa Labtiumin toimipisteissä.

## 2 ICP-OES

Plasmaemissiospektrometrisissä (ICP-OES inductively coupled plasma optical emission spectrometry) menetelmissä näyte tuodaan plasmalle, jossa näyte hajoaa vapaiksi atomeiksi ja ioneiksi. Plasman suuri energia pakottaa atomien ja ionien elektronit virittäytymään suuremmille energiatasoisille. Tällöin saadaan aikaiseksi mittaukseen käytettävät emissioviivat. Argonplasma on osittain ionisoitua kaasua, joka on makroskooppisen neutraalia ja hyvä elektronien johdin. (1; 2, s. 202–207.)

### 2.1 Näytteensyöttö

Näytteensyöttö on tärkeä osakokonaisuus ICP-OES-laitteistossa. Näytteensyötössä näyte muutetaan aerosoleiksi ja kuljetetaan plasmalle. Näytteensyöttöön kuuluvat pumppu, sumutin, sumutuskammio sekä plasmasoihtu. (1.)

#### 2.1.1 Pumppu

Pumpun tehtävänä näytteensyötössä on saada näyte kulkemaan tasaisesti kaikkien näytteensyötön osien lävitse. Pumppu muodostuu rullasta jonka kautta näyte- ja jäteletkut kulkevat. Kiristimien avulla pumppu luo letkuihin painetta jotta liuokset kulkeutuvat eteenpäin. (1, s. 3-7.)

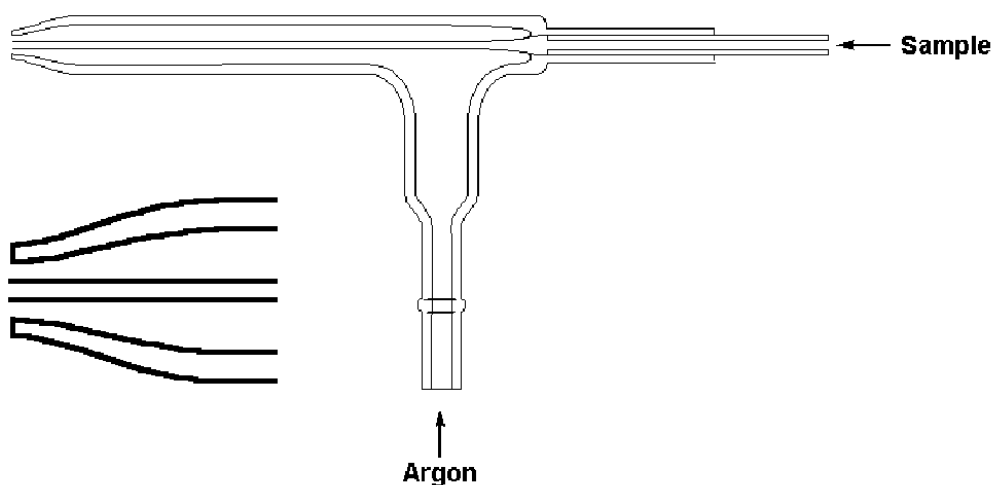
#### 2.1.2 Sumutin

Pumppu kuljettaa näytettä sumuttimeen, jossa argonkaasun avulla muutetaan näyteliuos aerosoleiksi. Sumutus on kriittisin vaihe ICP-OES-laitteistossa. Ideaali näytteen sumuttuminen tapahtuu niin, että näytettä hyödynnetään mahdollisimman edustavasti. Sumuttimesta tulleiden aerosolien täytyy edustaa tasaisesti näyteliuosta, jotta plasma voi toistettavasti erottaa liuoksen sisältämiä molekyyliä höyrystämällä, hajottamalla, ionisoimalla sekä virittämällä atomeja. (1.)

On olemassa monia tapoja saada liuos aerosoleiksi, mutta ICP-OES-tekniikassa käytetään yleisimmin kahta tapaa, paineilma- sekä ultraäänimeka-

niikkaa. Näistä yleisempi on paineilman avulla tapahtuva sumutus. Paineilman avulla tapahtuvassa sumutuksessa käytetään suurta nopeutta kaasuvirtauksessa. Paineilmasumuttimia on yleisimmin käytössä kahdenlaisia. (1.)

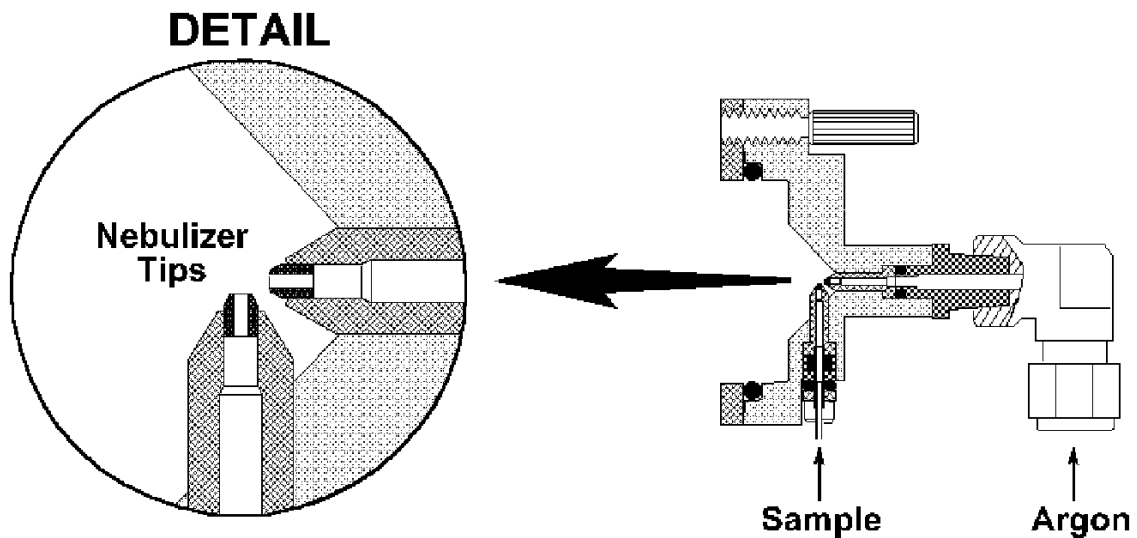
Yleisimmin ICP-OES tekniikassa käytetty sumutin on konsentrinen sumutin (concentric nebulizer). Konsentrisessa sumuttimessa (kuva 1) näyteliuos kulkeutuu sisemmässä kapillaariputkessa alipainealueelle, joka muodostuu nopean kaasuvirtauksen avulla. Alipaine ja nopea kaasuvirtaus hajottavat liuoksen aerosoleiksi. (1, s. 3-1– 3-7.)



*KUVA 1. Konsentrinen sumutin (1, s. 3-3)*

Toinen paineilmaa hyödyntävä sumutin on ristivirtaussumutin (cross-flow nebulizer). Ristivirtaussumutin (kuva 2) ei ole yhtä tehokas tuottamaan pieniä aerosoleja ICP-analyysijä varten kuin esimerkiksi konsentrinen sumutin. Ristivirtaussumuttimessa nopeasti virtaava argonkaasu kulkee kohtisuoraan kammiioon. Näytteesyöttökappilaari tulee 90 asteen kulmassa kaasuvirtausta kohti. Kapillaarin ohittava kaasuvirtaus aiheuttaa kapillaariin alipaineen, jonka ansiosta näyte kulkee kohti kaasuvirtausta. Kun neste saapuu kaasuvirtaan, muuttuu neste aerosoleiksi. (1, s. 3-1–3-7.)





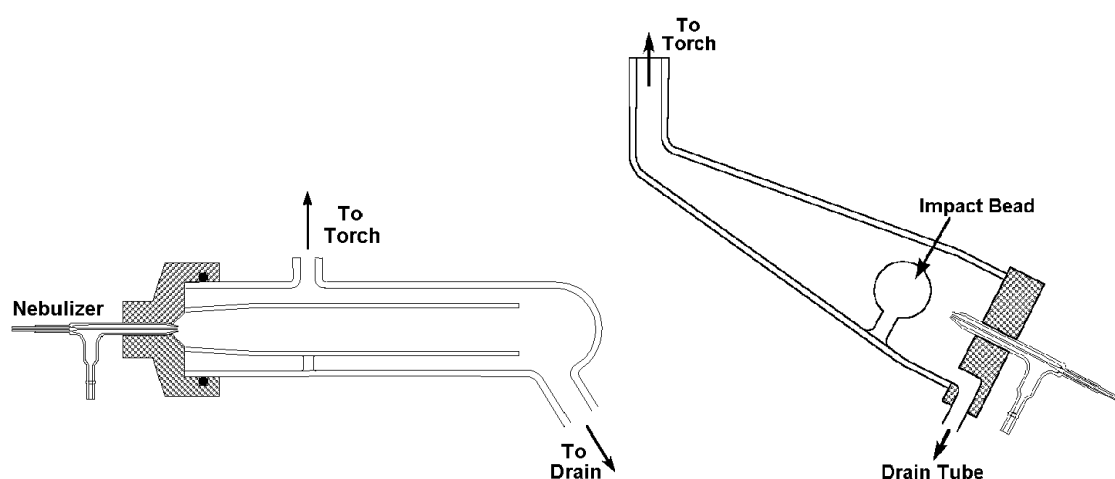
KUVA 2. Ristivirtaussumutin (1, s. 3-4)

Kolmas paineilmaa hyödyntävä sumutin on Babington-sumutin. Babington-sumuttimessa neste tulee lasiputken päälle, jossa on pieniä reikiä. Argonkaasu virtaa lasiputken sisälle ja hajottaa sisälle päässeen nesteen aerosoleiksi. Tämä sumutustapa on erittäin herkkä tukkeutumiselle, mutta sillä voi hajottaa aerosoleiksi erittäin viskooseja nesteitä. Tämä sumutin kehiteltiin, jotta polttoöljyjä voitaisiin muuttaa aerosoleiksi. (1, s. 3-1– 3-7.)

Ultraäänisumuttimessa näyte johdetaan värähtelevälle muuntimelle, joka hajottaa liuoksen aerosoleiksi. Sumutin on erillään kaasuvirtauksesta, ja se on erittäin tehokas aerosolien muodostuksessa. Ultraäänisumutuksessa näytesumun nestepitoisuus on suurempi kuin paineilmasumutuksessa, joten sumuttimen jälkeen käytetään erillistä haihdutusyksikköä. Näin plasman kuormitus pienenee. Koska plasmalle kulkeutuu näytettä enemmän ultraäänisumutuksessa, ovat määrittämissä alhaisempia kuin paineilmasumuttimilla. Ultraäänisumutuksessa on tärkeää, että näyteliuos ei sisällä liukenemattomia näytepartikkeleja. Tämän vuoksi ultraäänisumuttimet ovat hyvin epävakaita, eivätkä ne ole yleistyneet käytössä. (1, s. 3-1– 3-7.)

### 2.1.3 Sumutuskammio

Kun näyte on saatu aerosoleiksi sumuttimessa, kulkeutuvat aerosolit sumutuskammion kautta plamasoihtuun. Sumutuskammiossa suurin osa näytepartikkeleista kulkeutuu jätteisiin ja pienimmät aerosolipisarat menevät plamasoihdulle. Jätteisiin menee 95–99 % näytteestä. Pisarat, jotka ovat halkaisijaltaan alle 10 µm, menevät plamasoihdulle. Sumutuskammion toinen tehtävä on tasata näytevirtausta. Pumpun tekemä pumppausliike aiheuttaa virtaukseen epätasaista liikettä, joka tasoittuu sumutuskammiossa, kun vain murto-osa näytteestä menee plamasoihdulle. Kuvassa 3 on esitetty kaksi tyypillistä sumutuskammio-mallia. (1, s. 3-8.)

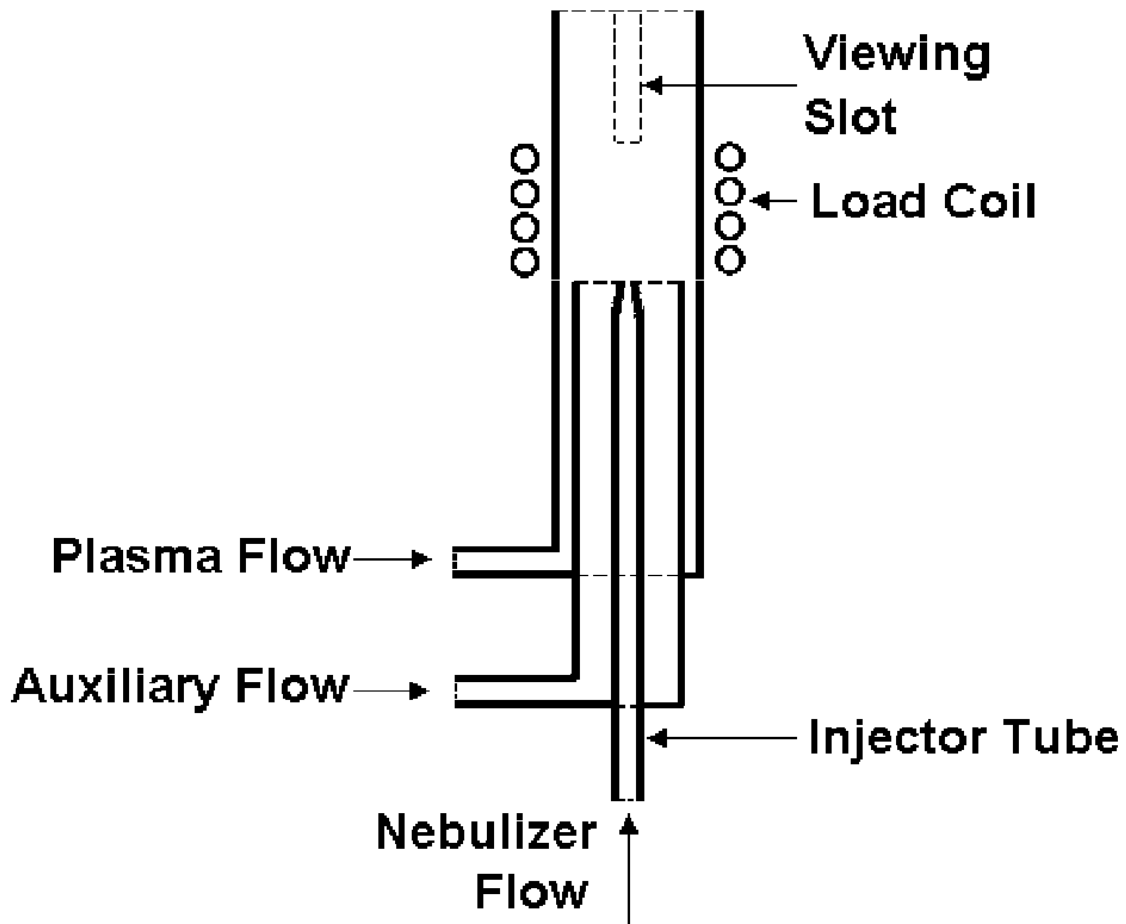


KUVA 3. ICP-OES tyypillisimmät sumutuskammiot (1, s. 3-9)

### 2.1.4 Plasmasoihtu

Plasmasoihdut (kuva 4) ovat nykyaikana erittäin samanlaisia kuin ensimmäisissä laitteistoissa. Plasmasoihtu muodostuu kolmesta sisäkkäin olevasta putkesta. Jokaiseen putkeen tulee oma kaasuvirtaus. Uloimmainen kaasuvirtaus jäähdyttää plasmasoihdun kvartsilasiseiniä, jotta lasi ei lämpene liikaa. Uloin putki on muotoiltu niin, että kaasu kulkee kiertäen lasin reunoja samalla jäähdyttäen. Ulointa virtausta kutsutaan jäähdytysvirtaukseksi. Yleisin kaasuvirtaus on 7–15 l/min.

Keskimmäinen kaasuvirtaus pitää jäähdytysvirtauksen ja näytevirtauksen erillä toisistaan. Keskimmäinen kaasuvirtaus helpottaa näyteaerosolien kulkeutumista plasmalle. Keskimmäistä kaasuvirtausta on nimitetty apukaasuksi, mutta nykyisin sitä kutsutaan intermediaattikaasuksi. Tavallisin virtaus on 1,0 l/min. Sisin kaasuvirtaus kuljettaa näyteaerosolit sumutuskammiosta plasmalle. Kuvassa 4 on esitetty plasmasoihdun yleinen rakenne. (1, s. 3-13.)



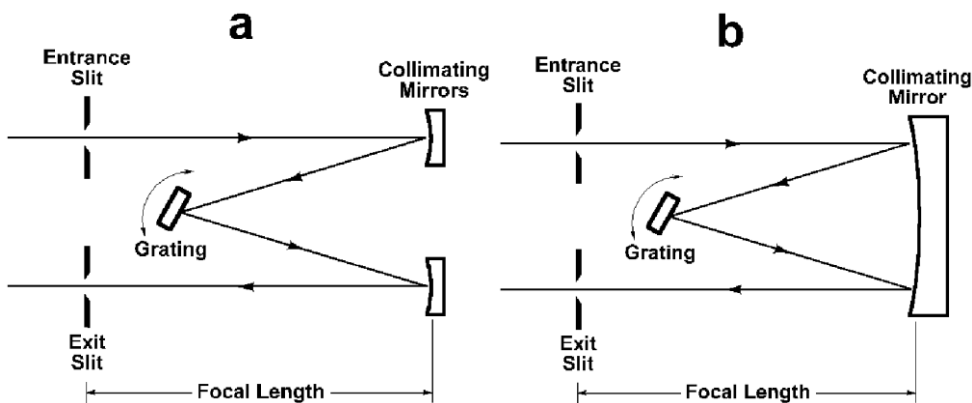
KUVA 4. Plasmasoihdun rakenne (1, s. 3-13)

## 2.2 Optiikka

ICP-analytiikassa käytetään yleisimmin kahdenlaista optiikkajärjestelmää: monokromaattoria ja polykromaattoria. Näissä molemmissa plasmalta tuleva emisiosäteily ohjataan sisääntuloaukon kautta diffraktiohilaan, joka jakaa säteen yksittäisiin aallonpituuksiin. Koska happimolekyylit häiritsevät UV-alueen sätei-

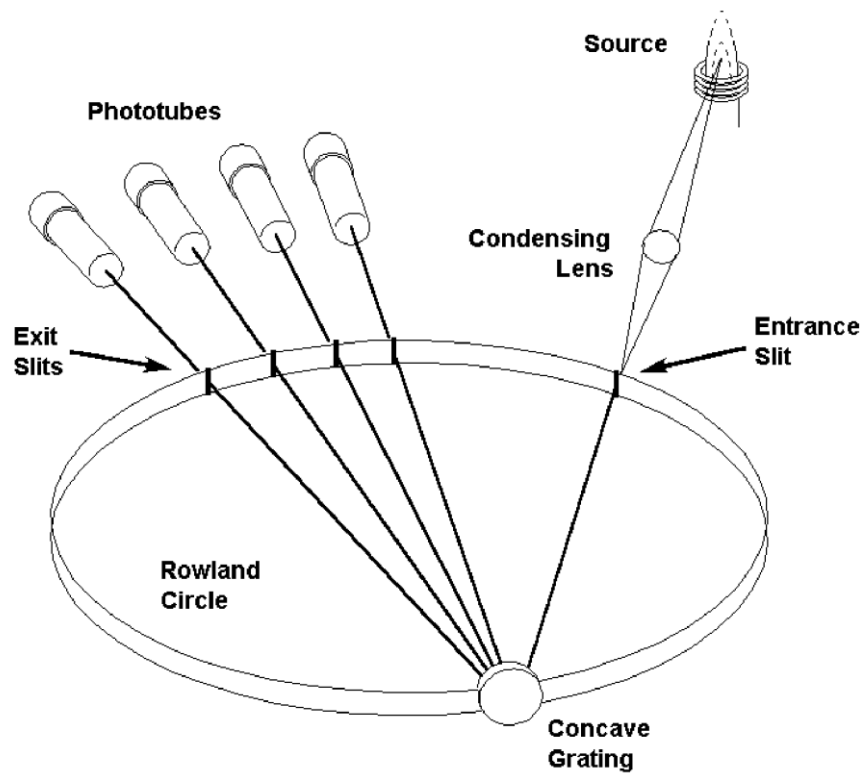
lyä, on optiikkajärjestelmä joko tyhjiössä tai happi on poistettu kaasuvirtauksen avulla. (1.)

Monokromaattorissa emissiosäteilyä mitataan yhden detektorin avulla sekventiaalisesti. Sekventiaalisissa laitteissa aallonpituuksia mitataan peräkkäin, eli koko aallonpituusspektri käydään läpi. Monokromaattorissa emissiosäteily ohjataan diffraktiohilalle, jota ohjataan sähkömoottorilla. Diffraktiohilalta säteily kulkeutuu yhdelle detektorille. Detektoreina käytetään yleisimmin valomonistinputkia. Heikkoutena monokromaattoreilla on hitaus ja suuri näytteen kulutus. Kuvassa 5 on esitelty monokromaattorin rakenne. (1.)



KUVA 5. Monokromaattorin rakenne (1, s. 3-20)

Polykromaattorissa diffraktiohila on aina samassa kulmassa emissiosäteilyyn nähden. Hilan jälkeen yksittäiset säteet kulkeutuvat valomonistinputkille, joita on yksi jokaista mitattavaa aallonpituutta kohden. Tämä ominaisuus rajoittaa mitattavien aallonpituuksien määrää. Polykromaattoreissa kaikki aallon pituudet mitataan yhtä aikaa eli simultatiivisesti. Tämän vuoksi polykromaattorit (kuva 6) ovat nopeita mittauksissa. (1.)



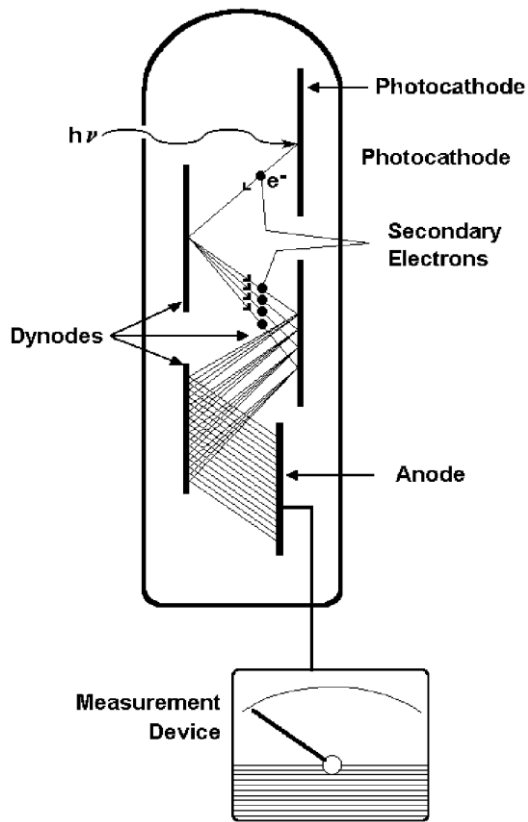
KUVA 6. Polykromaattorin rakenne (1, s. 3-19)

### 2.3 Detektorit

ICP-laitteistossa detektori muuttaa säteilyenergian mitattavaan muotoon. Detektoreita on yleisimmin kahdenlaisia, valomonistinputkia sekä CTD-detektoreita (charge transfer devises). (1; 3.)

Valomonistinputkessa (kuva 7) hilalta tuleva säteily osuu fotokatodiin, josta irtoaa elektroni. Elektroni kulkeutuu dynodille, josta irtoaa kahdesta viiteen sekundääristä elektronia. Nämä elektronit osuvat uudelle dynodille ja lisää elektroneita irtaantuu. Tavallisimmin valomonistinputkessa on kuudesta yhdeksään dynodia. Viimeiseltä dynodilta elektronit kulkeutuvat anodille, ja virtapiiri sulkeutuu. Aikaan saatu sähkövirta mitataan ja sitä käytetään saapuneen säteen intensiteetin määrittämiseen. Valomonistinputkia on joko vain UV-valoon tai näkyvään

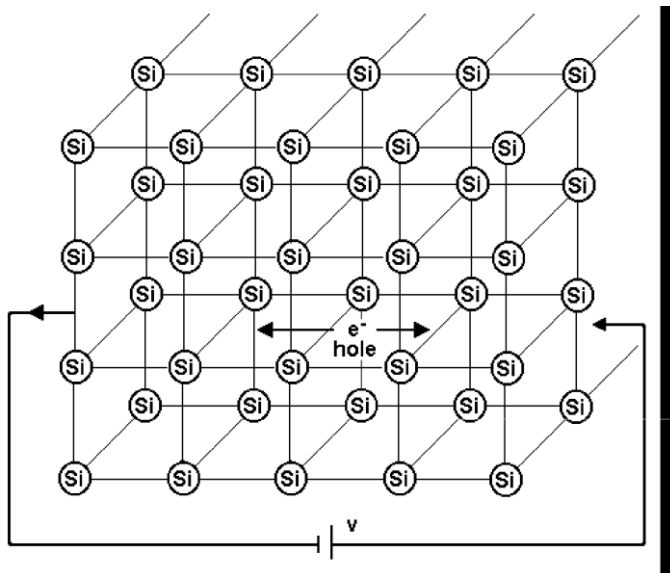
valoon reagoivia tai yhdistelmädetektoreita. Yleisesti käytetään kahta valomonistinputkea, koska yhdistelmäputket ovat suorituskyvyltään heikkoja. (1; 3.)



KUVA 7. Valomonistinputken rakenne (1, s. 3-22)

CTD-detektoreita on kahdenlaisia, CID (charge-injection device) ja CCD (charge-coupled device) -detektoreita. Detektorien toiminta perustuu kiinteän kiderakenteisen piin valonherkkyyteen. Detektorit muodostuvat kolmiulotteisesti järjestäytyneistä piiatomeista, jotka on eristetty piioksidilla. Näitä piiosia kutsutaan pikseleiksi (kuva 8), ja ne on aseteltu levyksi. Piiatomien sidokset hajoavat valon osuessa niihin. Säteen rikkoessa atomien väliset sidokset vapautuu elektroni muodostaen samalla aukon kiderakenteeseen. Rakenteeseen johdetaan virtaa, mikä aiheuttaa elektronien liikkeen sähkövirran vastaisesti ja aukon liikkeen sähkövirran suuntaisesti. Tämä liike aiheuttaa sähkövirran, joka on suoraan verrannollinen detektoriin osuneen säteilyn määrään. (1.)

CID-detektorissa yksittäisiä pikseleitä voidaan tarkkailla mittauksen aikana. Detektorin etuna on nopeus ja mahdollisuus erottaa erilaiset korjaukset mittausprosessista. CCD-detektorissa tulosten analysointia voidaan tehdä vasta mittauksen loputtua. Tässä detektorissa on pienempi taustakohina verrattuna CID-detektoriin, koska CCD-detektorissa tarvitaan vähemmän sähkövirtaa. (1.)



KUVA 8. Piin kiderakenne (1, s. 3-26)

### 3 HÄIRIÖT ICP-OES-ANALYTIKASSA

ICP-OES-analytiikassa esiintyy häiriötekijöitä monessa eri vaiheessa. Yleisesti häiriötekijät jaetaan kahteen eri ryhmään, näytteen syötön häiriöihin sekä spektraalisiin häiriöihin. (4.)

Analyysin toistettavuus on riippuvainen sumutusjärjestelmän toimivuudesta sekä tehokkuudesta. Sumutuksessa vain murto-osa näytteestä menee plasmalle ja suurin osa kulkeutuu suoraan jätteisiin. Tämän vuoksi kalibrointi- ja näyteliuosten matriisien tulee olla hyvin samanlaista, jotta sumuttumisvirhettä ei tapahdu. Kun matriisi muuttuu, samalla muuttuu alkuaineiden virittämiseen tarvittava energia. Tämän vuoksi alkuaineen emissiosignaali muuttuu. (4.)

Kun laitteistosta vaihdetaan osia, kuten letkuja, sumutuskammioita tai plasman osia, on spektrien ulkonäkö tarkistettava tunnetulla liuksella. Spektristä voidaan havaita, ovatko olosuhteet muuttuneet merkittävästi osien vaihdon yhteydessä. (4.)

Erittäin väkevät liuokset aiheuttavat niin sanottuja muistiefektejä. Jos liuos sisältää suuria määriä jotain alkuainetta voi se heijastua vielä seuraavassakin näytteessä. Tämän häiriön korjaukseen helpoin tapa on lisätä näytteiden välistä huuhteluaikaa. Lisäksi huuhteluliuksen valinta ja vanhojen näyteletkujen vaihtaminen poistavat muistiefektiä. (4.)

Spektraalisia häiriöitä aiheuttaa spektrien päällekkäisyys. Spektrit voivat olla joko osittain tai kokonaan päällekkäin. Osittain päällekkäin olevat spektrit voi korjata resoluution eli erotuskyvyn korjauksella tai vaihtamalla mitattavan alkuaineen emissioviivaa. Kokonaan päällekkäin olevat spektrit voidaan korjata interelementtikorjauksella. Interelementtikorjaus suoritetaan mittaamalla puhtas elementtiliuos, joka sisältää mahdollista häiriön aiheuttajaa. Kerroin  $k$  voidaan laskea kaavalla 1. (4.)



$$k = C_1/C_2$$

KAAVA 1

$C_1$  on halutulle alkuaineelle häiritsevän alkuaineen aiheuttama pitoisuus

$C_2$  on häiritsevän alkuaineen pitoisuus

Laitteen metodille syötetään kerroin, jonka avulla laitteisto joko lisää tai vähentää häiriöpitoisuuden mitatusta pitoisuudesta. (4.)

Yksi spektraalinen häiriötekijä on levinnyt emissio. Jokaisella emittoituneella säteellä on poikkeava aallonpituus, koska elektronien virittyminen ja purkautuminen voivat tapahtua yhtäaikaisesti useassa eri värähdys- ja pyörimistilassa. Lisäksi näyteliuoksen sisältämät kemikaalit sekä plasman kaasut voivat säteillä laajoja spektrivöitä ja samalla peittävät tutkittavien alkuaineiden emissioviivoja. (4.)

Heikkoja spektraalisia ionisaatiohäiriöitä aiheuttaa neutraalien atomien ionisointuminen plasmassa. Tällöin emissioviivan aallonpituus muuttuu. Ionisaatiohäiriöt ovat kuitenkin heikkoja vapaiden elektronien konsentraation ollessa suuri. (4.)

Muita häiriötekijöitä ovat absorptiohäiriöt, itseabsorptio sekä lämpötilan muutokset. Absorptiohäiriöksi kutsutaan ilmiötä, jossa emissio absorboituu ennen detektorille pääsyä. Ilmiö voidaan pitää poissa tasaisella argonhuuhtelulla. Itseabsorptiossa alkuaineen emissioviiva absorboi omaa emissiota vahvoissa näytteissä. Häiriö voidaan korjata laimentamalla näytettä. Lämpötilan muutokset aiheuttavat siirtymiä sekä sumuttimessa että optiikassa, tällöin emissiospektrin kohdistus voi muuttua. Laittehuoneen lämpötilan tulee olla mahdollisimman stabiili. (4.)

## 4 KUNINGASVESIUUTTO

Näytteenkäsittelyssä käytetään kuningasvesiuuttoa. Tästä hajotusmenetelmästä käytetään nimeä 510P. Ohjeet menetelmälle ovat peräisin Labtiumin sisäisistä menetelmäohjeista. (5.)

Kuningasvesi on suola- ja typpihapon sekoitus, jossa on 2 osaa suolahappoa ja 1 osa typpihappoa. Kuningasvesiuutossa saadaan liuotettua Fe- ja Mn-oksideihin ja hydroksideihin sitoutuneet sekä maa-aineksen pinnalle sitoutuneet metallit. Menetelmällä saadaan liuotettua 70–90 % kuparin, nikkelin, raudan sekä koboltin kokonaispitoisuuksista. Reagensseina käytetään väkevää suola- ja typpihappoa sekä 20-prosenttista kuningasvettä. (5.)

Jauhettua ja kuivattua näytettä punnitaan 150 mg +/-15 mg lasiseen koeputkeen. Jokaiseen näyte-erään lisätään nollanäyte sekä vähintään yksi laadunvalvontanäyte. Kaikkiin näytteisiin lisätään tarkastetuilla annostelijoilla 2,25 ml suolahappoa sekä 0,75 ml typpihappoa. Näytteet sekoitetaan ravistelijalla ennen lämpöhauteelle asettamista. (5.)

Hauteen lämpötilaa nostetaan 90 °C:seen. Näytteitä pidetään 90 asteessa vähintään tunti joten kokonaisuuতোাika on 1 tunti 50 minuuttia, kun otetaan huomioon hauteen lämpenemisaika. Näytteet nostetaan hauteelta jäähtymään vähintään kymmeneksi minuutiksi. Putkiin lisätään tarkistetulla annostelijalla vettä siten, että kokonaistilavuus on 15 ml. Putket korkitetaan ja näytteet sekoitetaan. Annetaan sakan laskeutua. Uttoliuosta kaadetaan sentrifugiputkiin ja sentrifugoidaan 15 minuuttia kierrosnopeudella 2300 rpm. (5.)

Sentrifugoinnin jälkeen näytteet laimennetaan suhteessa 1:10. Laimennosputkiin laitetaan tarkastetulla annostelijalla 9 ml 20-prosenttista kuningasvettä ja näytettä pipetoidaan 1 millilitra. Näin näytteet saavat laimennuskertoimeksi 1000. Tarvittaessa näytteistä tehdään lisälaimennos suhteessa 1:5. Kuningasvettä annostellaan tarkastetulla annostelijalla 8 ml laimennusputkeen ja valmiik-

si laimennettua näytettä pipetoidaan 2 ml. Laimennuskerroin on tällöin 5000.  
(5.)

## 5 MENETELMÄN 510P VALIDOINTI

Validointi on menettely, jolla osoitetaan analyttisen menetelmän sopivuus käytötarkoitukseen. Validoinnissa arvioidaan analyysimenetelmän epävarmuutta, suorituskykyä sekä menetelmän tieteellistä pätevyyttä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. (6.)

Validointi on tarpeellista kun kehitetään uutta menetelmää tiettyyn tarkoitukseen, käytettyä menetelmää uudistetaan tai laadunvarmistustoimenpiteet osoittavat muutoksia. Validoinnin laajuus riippuu siitä, millaisia muutoksia mittausmenetelmään on tehty. Ennen validoinnin aloittamista tehdään validointisuunnitelma. Tämän työn validointisuunnitelma on liitteenä 1. (6; 7.)

Validoinnissa keskityttiin mittauksen testaukseen, koska toistettavuuden ja tarkkuuden määrittämiseen käytettiin valmiita standardiliuoksia. Validoinnissa käytettiin tunnettuja referenssinäytteitä GBM 311–12, GBM 911–14, GBM 909–15 sekä GBM 310–15. Näiden sertifikaatit ovat liitteenä 2. Lisäksi määrityksissä käytettiin seuraavia standardiliuoksia:

- Nikkelistandardi, 1000 mg/l, 1.19792.0500
- Kuparistandardi, 1000 mg/l, 1.19786.0500
- Inorganic ventures IV GEO-17S, Lot. F2-MEB438147.

Uutta GEO-17S standardia kokeiltiin korvaamaan kolmea aikaisemmin kalibroinnissa käytettyä standardia. Tällä kokeilulla saatiin samanlaisia tuloksia kuin aikaisemmilla standardilla. Uutta standardia käytettiin mittausalueen, tarkkuuden sekä toistettavuuden määrityksissä.

### 5.1 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja kertoo pienimmän pitoisuuden, joka eroaa nollanäytteestä merkittävästi ja joka voidaan todeta luotettavasti. Määritysraja on kvantitatiivisen määrityksen alaraja. Nämä kaksi arvoa voidaan määrittää mittaamalla nollanäytteitä eli näytteitä jotka on käsitelty samalla lailla kuin muutkin näytteet, mutta joihin ei

ole lisätty analyysiä. (6; 7.) Laskentaan otettiin 120 nollanäytteen tulokset, jotka oli saatu rutiinianalytiikassa. Rikkituloksia on huomattavasti muita vähemmän, koska normaalisti rikkituloksia ei mitata 510P-menetelmällä. Nollanäytteistä lasketaan keskiarvo sekä keskihajonta. Toteamisraja saadaan kertomalla keskihajonta kolmella ja määritysraja kertomalla kuudella. Taulukossa 1 on saatujen toteamis- ja määritysrajojen arvot.

*TAULUKKO 1. Toteamis- ja määritysrajat määritettäville alkuaineille*

Alkuaine	Nikkeli Ni mg/kg	Kupari Cu mg/kg	Rauta Fe mg/kg	Koboltti Co mg/kg	Rikki S mg/kg
Nollanäytteiden lukumäärä	120	120	120	120	9
Keskiarvo	2,523	0,158	8,017	-0,075	1,311
Keskihajonta	3,266	2,139	21,817	0,702	14,115
Toteamisraja	9,798	6,418	65,452	2,106	42,346
Määritysraja	19,596	12,837	130,904	4,212	84,692

Määritysrajat ovat melko korkeita. Raudalla ja rikillä on paljon muita korkeammat määritysrajat. Nollanäytteet olivat rutiinianalytiikasta, joten siellä saattaa olla virheellisiä tuloksia muiden joukossa, mitkä nostavat toteamis- ja määritysrajoja.

## **5.2 Mittausalue**

Mittausalue on sellaisten mittausarvojen joukko, jolla mittauslaitteen virhe pysyy spesifioiduissa rajoissa. Mittausalueella tarkoitetaan usein lineaarista mittausaluetta. Lineaarinen mittausalue tutkittiin sekä puhtaille kupari- ja nikkelinäytteille että standardinlisäysmenetelmällä näytematriisille. (6.)

Lineaarisuutta tutkittiin vain kuparille ja nikkelle, koska muille alkuaineille ei ollut puhtaita standardeja. Puhtaita standardeja valmistettiin välille 0–500 ppm taulukon 2 mukaisesti.

*TAULUKKO 2. Standardien valmistus puhtaasta standardista*

Tavoitellut pitoisuudet		2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Ni		0	50	100	150	250	300	350	400	450	500	ppm
Cu		0	50	100	150	250	300	350	400	450	500	ppm
Kantaliuoksen määrä (ml)												
aine	ppm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Kulutus
Ni	1000	0	0,25	0,5	0,75	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5	12,75
Cu	1000	0	0,25	0,5	0,75	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5	12,75
Blankki lisäys (ml)												
Ni		5	4,75	4,5	4,25	3,75	3,5	3,25	3	2,75	2,5	37,25
Cu		5	4,75	4,5	4,25	3,75	3,5	3,25	3	2,75	2,5	37,25

Näytematriisiksi valittiin rutiinianalytiikasta korkeapitoiset nikkeli ja kuparinäytteet. Näistä valmistettiin näytteet lisäämällä tietty määrä standardia taulukon 3 mukaisesti.

*TAULUKKO 3. Standardien valmistus näytematriisista*

Tavoitellut pitoisuudet		1	2	3	4	5	6	7	
Ni		0	30	50	80	120	150	180	ppm
Cu		0	30	50	80	120	150	180	ppm
Kantaliuoksen määrä (ml)									
aine	ppm	1	2	3	4	5	6	7	Kulutus
Ni	1000	0	0.15	0.25	0.4	0.6	0.75	0.9	3.05
Cu	1000	0	0.15	0.25	0.4	0.6	0.75	0.9	3.05
Näyte lisäys (ml)									
aine	näyte	1	2	3	4	5	6	7	Kulutus
Ni	N	5	4.85	4.75	4.6	4.4	4.25	4.1	31.95
Cu	R	5	4.85	4.75	4.6	4.4	4.25	4.1	31.95

Näytteistä mitattiin intensiteetti ja niiden tietojen perusteella piirrettiin Excel-kuvaaja. Kuvaajasta katsottiin, milloin suora alkaa kaartua. Mittausalueen alarajaksi tulee määritysrajaksi saatu arvo. Kun kaikki ajettujen puhtaiden alkuaineiden pisteet olivat suoralla, tuli korrelaatiokertoimeksi nikkeliille 0,9762 ja kuparille 0,9975. Korrelaatiokertoimen tulee olla yksi, kun kuvaajan kaikki pisteet ovat suoralla. Parempia korrelaatio kertoimia etsittiin poistamalla kuvaajalta pisteitä yksitellen. Korrelaatiokertoimet olivat tarpeeksi lähellä yhtä, kun nikkeliillä pisteitä oli 300 ppm asti ja kuparilla 400 ppm asti. Korrelaatiokertoimet olivat nikkeliillä 0,9992 ja kuparilla 0,997. Näytematriisista mitatut tulokset olivat koko mitatulla välillä 0–180 ppm lineaariset, sillä korrelaatiokertoimet olivat nikkeliillä 0,9997 ja kuparilla 0,9993. Liitteessä 3 on puhtaan alkuaineen tulokset ja kuvaajat. Näytematriisista saadut lineaarisuuskuvaajat ja tulokset ovat liitteessä 4. Taulukossa 4 on esitetty alkuaineiden lineaarisuusalueet.

*TAULUKKO 4. Alkuaineiden mitatut lineaarisuudet*

Alkuaine	Lineaarisuusalue puhtaassa alkuaineliuoksessa	Lineaarisuusalue näytematriisissa
Nikkeli	19,60–300 mg/kg	19,60–180 mg/kg
Kupari	12,84–400 mg/kg	12,84–180 mg/kg

### 5.3 Toistettavuus

Toistettavuus määritetään mittaamalla erityyppisistä näytteistä rinnakkaismäärittäyksiä. Toistettavuudella tarkoitetaan täsmällisyyttä, joka saavutetaan lyhyellä aikavälillä toistettavissa olosuhteissa. (6; 7)

Toistettavuutta tutkittaessa mitattiin kymmenen kertaa uutta standardiliuosta, joka sisälsi nikkeliä, kuparia, rautaa, kobolttia sekä rikkiä. Toistojen suhteellista keskihajontaa tarkasteltiin ja huomattiin, että kaikkien alkuaineiden suhteellinen

keskihajonta on alle yhden prosentin. Taulukossa 5 on esitetty alkuaineiden suhteelliset keskihajonnat prosentteina.

*TAULUKKO 5. Alkuaineiden keskihajonnat toistettavuusmittauksissa*

Alkuaine	Nikkeli	Kupari	Rauta	Koboltti	Rikki
RSD %	0,193	0,508	0,486	0,321	0,422

Koska suhteelliset keskihajonnat ovat pieniä, ovat mittaukset toistettavia. Mittauksia on tehty kuitenkin vain yhtenä päivänä, joten päivien välistä hajontaa ei ole otettu huomioon.

#### **5.4 Tarkkuus**

Menetelmän tarkkuus kertoo kuinka lähellä mitattu tulos on oikeaa arvoa. Tulosten tarkkuus määritetään arvioimalla T-testissä saatuja arvoja T-taulukon arvoihin. T-testillä voidaan määrittää, eroaako mittaustulosten keskiarvo tunnetusta arvosta. (7.)

Tarkkuutta tutkittiin mittaamalla neljää eripitoista näytettä satunnaisessa järjestyksessä. Mittaukseen käytettiin puhtaita 100 ppm nikkeli- ja kupariliuoksia sekä standardiliuosta, joka sisälsi nikkeliä, kuparia, rautaa, kobolttia sekä rikkiä. Jokaisesta liuoksesta otettiin kymmenen toistoa. Taulukossa 6 on esitetty standardiliuoksen sisältämät pitoisuudet kutakin alkuainetta. Liuoksesta tehtiin myös satakertainen laimennos.

*TAULUKKO 6. Standardiliuoksen sisältämät alkuainepitoisuudet*

Alkuaine	Pitoisuus (ppm)
Nikkeli	10
Kupari	10
Rauta	100
Koboltti	10
Rikki	20



Mittaustuloksista laskettiin T-testin avulla, onko tarkkuus tilastollisesti poikkeava todellisesta arvosta. T-arvot on laskettu kaavan 2 mukaan ja saatuja arvoja on verrattu t-arvotaulukon vertailuarvoihin. Liitteessä 5 on mitattujen arvojen tulokset.

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{n}}$$

KAAVA 2

Systemaattista virhettä havaittiin korkeimmissa nikkeli- ja kuparipitoisuuksissa. Kuparinäytteissä tarkkuus oli parempi kuin nikkelinäytteissä. Taulukossa 7 on esitetty mitattujen näytteiden t-arvot ja t-kriittiset arvot 95-prosentin luottamuskäytöllä.

TAULUKKO 7. Tuloksista lasketut t-arvot

Mitattuliuos	Alkuaine	Todellinen pitoisuus	Mittausten keskiarvo	Mittausten keskihajonta	t-suure	t-kriittinen (95%)
Nikkeli	Nikkeli	100	98,52	0,412	10,783	2,306
Kupari	Kupari	100	99,05	1,230	2,453	2,262
Standardiliuos	Nikkeli	10	10,01	0,020	1,887	2,262
	Kupari	10	10,00	0,054	0,282	2,262
	Rauta	100	100,18	0,511	1,093	2,262
	Koboltti	10	10,07	0,032	7,243	2,262
	Rikki	20	20,02	0,089	0,746	2,262
Laimennettu standardiliuos	Nikkeli	0,1	0,09	0,031	0,492	2,262
	Kupari	0,1	0,11	0,016	2,036	2,262
	Rauta	1,0	1,00	0,009	0,700	2,262
	Koboltti	0,1	0,09	0,033	0,860	2,262
	Rikki	0,2	0,17	0,086	1,093	2,262

Lasketun t-arvon tulee olla pienempi kuin taulukkoarvon, jos mittaus on tarkka. Kaikki mittaukset olivat tarkkoja, paitsi 100 ppm nikkeli- ja kuparimittaukset sekä 10 ppm kobolttimittaus. Nikkeli- ja kobolttimittauksien t-arvot olivat huomattavasti suuremmat kuin taulukkoarvo.

### 5.5 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kertoo rajat jonka sisällä todellinen arvo on, eli kuinka luotettava mittaus on. Mittausepävarmuuden laskemiseen käytettiin MU-kit-ohjelmaa (Measurement Uncertainty Kit) (8). Ohjelman perustuu Nordtest TR

537 -raporttiin, ja se on erityisesti laboratoriolle suunnattu mittausepävarmuuden arviointiin (9). Mittausepävarmuuden laskemista varten ohjelmaan syötettiin seuraavat tiedot:

- mittausalue
- menetelmä jolla sisäinen uusittavuus  $u(R_w)$  (kaava 3) arvioidaan
  - valittiin kontrollinäyte, joka kattaa koko analyttisen prosessin
- menetelmä jolla menetelmän ja laboratorion harha  $u(bias)$  arvioidaan
  - valittiin varmennettu materiaali
- kontrollinäytteiden tulokset
- referenssimateriaalien tulokset
  - keskihajonta
  - keskiarvo
  - varmennettu pitoisuus  $C_{ref}$  mg/l
  - varmennetun pitoisuuden epävarmuus (kaava 4)  $u(C_{ref})$  %

Ohjelma laskee näiden tietojen perusteella laboratorion sisäisen uusittavuuden  $u(R_w)$  sekä menetelmän ja laboratorion harhan  $u(bias)$  (kaava 5). Laboratorion harhan laskemiseen tarvitaan myös  $RMS_{bias}$  (kaava 6).

$$u(R_w) = s_{R_w} \quad \text{KAAVA 3}$$

$$u(C_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(C_{ref\ i})}{N} \quad \text{KAAVA 4}$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad \text{KAAVA 5}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} \quad \text{KAAVA 6}$$

Nämä saadut komponentit muutetaan standardiepävarmuuksiksi ja lasketaan standardiepävarmuus  $u_c$  (kaava 7). Standardiepävarmuuden avulla lasketaan laajennettu mittausepävarmuus  $U$  (kaava 8).

$$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2}$$

KAAVA 7

$$U = 2 * u_c$$

KAAVA 8

Mittausepävarmuuden laskemiseen käytettiin rutiinianalytiikassa saatujen referenssinäytteiden mittaustuloksia. Referenssinäytteet olivat GBM 311–12, GBM 911–14, GMB 310–15 SEKÄ GBM 909–15. Ohjelman laskuilla saatiin mittausepävarmuudeksi nikkelille 6 % ja kuparille 5 %. MU-kit-ohjelman tulostamat raportit ovat nikkelille liitteessä 6 ja kuparille liitteessä 7.

## 6 YHTEENVETO

Opinnäytetyössä selvitettiin, onko 510P-menetelmä sopiva malmianalytiikkaan. Tulokset olivat odotetusti hyviä ja menetelmä on käyttökelpoinen. Tuloksissa keskityttiin pääsääntöisesti nikkelin ja kuparin validointiin, koska tarvittavia standardeja ei ollut raudalle, koboltille eikä rikille. Tähän mennessä testatuista osa-alueista on helppo jatkaa validointia muillekin alkuaineille. Työssä keskityttiin myös enemmän menetelmän mittaosiosion kuin uutuosiosion. Validointia voidaan jatkaa testaamalla uutetuilla näytteillä toistettavuutta sekä tarkkuutta.

Validoinnin aikana kokeiltiin myös uutta standardia korvaamaan nykyisin käytössä olevia 3 standardia. Tätä kehitystä tulisi jatkaa, jotta voitaisiin olla varmoja että standardiliuos on käyttökelpoinen.

Myöskään interelementtikorjauksia ei ehditty tekemään laiteajan sekä tarvittavien standardien puuttumisen takia. ICP-OES-laitteella olisi ollut mielenkiintoista tehdä interelementtikorjauksia. Kuitenkin työtä tehdessä oppi kehittämään menetelmää ja tuntemaan paremmin ICP-OES-laitteistoa. Työ oli mielenkiintoinen ja validointia jatkaisin mielelläni pitemmällekin kuin tämän työn osalta pääsin suorittamaan.

## LÄHTEET

1. Boss, Charles B – Fredeen, Kenneth J 1997. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical emission Spectrometry. Second Edition. Perkin-Elmer. Printed in U.S.A.
2. Lajunen, L.H.J. – Perämäki, P 2004. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Second Edition. Oulu: University of Oulu.
3. Köymäki, Harri 2013. ICP-koulutus. Powerpoint-diasarja. Hosmed Oy
4. Hämäläinen, Lea. Häiriöt ja niiden eliminointi. Laboratorio-, prosessi-, ja ympäristötekniikka. Plasmaemissiospektrometria Y0932. AEL.
5. Suominen, Meeri 2009. Maaperä-, sedimentti- ja kiviäytteiden analysoinnissa käytettävän kuningasvesiliuotuksen menetelmäkuvaus. Labtium Oy
6. Ehder, Tapio 2005. Kemian metrologian opas. Metrologian neuvottelukunta. Helsinki, Mikes.
7. Välimäki, Ilkka 2012. T440203 Laboratorion laatutoiminta 3 op. Opintojakson oppimateriaali keväällä 2012. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
8. MU-kit ohjelma. 2012. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=27292&lan=fi>. Hakupäivä 1.4.2013.
9. Nordtest. Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille. Raportti TR 537

## **LIITTEET**

Liite 1 Validointiraportti

Liite 2 Sertifikaatit

Liite 3 Puhtaiden standardien lineaarisuuskuvaajat

Liite 4 Näytematriisien lineaarisuuskuvaajat

Liite 5 T-testien laskemiseen käytetyt arvot

Liite 6 Nikkelin mittausepävarmuus -raportti

Liite 7 Kuparin mittausepävarmuus -raportti

Tavoitteena on suorittaa validointi kuningasvesiuutto 510P – menetelmälle. Validoinnin tarkoituksena on testata laitteen toiminta varmuus sekä soveltuminen malminäytteiden analysointiin Labtium Oy:n Sodankylän laboratoriossa. Validointiin käytetään nollanäytteitä, sekä tunnettuja referenssinäytteitä.

**Lineaarinen alue**

Kalibrointisuoran lineaarisuus testataan mittaamalla eripitoisia standardeja. Kokeillaan lineaarisuutta puhtailla alkuaineilla sekä näytematriisilla.

**Systemaattinen virhe (Tarkkuus)**

Mitataan tunnettuja referenssi näytteitä ja lasketaan konsentraatioiden keskiarvo, keskihajonta sekä menetelmän poikkeama.

**Satunnaisvirhe (Toistettavuus)**

Analysoidaan saman näytteen peräkkäisten mittausten paikkaansa pitävyyttä.

**Mittausepävarmuus**

Laskemiseen käytetään MU-kit ohjelmaa



**GEOSTATS PTY LTD**  
Mining Industry Consultants  
Reference Material Manufacture and Sales


Certified Ore Grade Base Metal Reference Material Product Code

**GBM311-12**

Certified Control Values

Ore Grade Base Metal Analyses				
Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	673	28	19	+/- 14
Copper (ppm)	10126	357	196	+/- 50
Zinc (ppm)	14255	497	176	nr
Lead (ppm)	3558	164	180	nr
Cobalt (ppm)	nr	nr	nr	nr
Silver (ppm)	20.5	1.4	180	+/- 0.2
Sulphur (%)	4.4	0.2	140	+/- 0.03

CRM Details

<p><b>Control Statistic Details</b> Control statistics were produced from results accumulated in the :                  October-2012 Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.                  140 laboratories (at least) tested this material for base metal content.</p> <p><b>Source Material</b> Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from Copper Gold ore</p> <p><b>Colour Designation</b> Pale Yellowish Brown</p> <p><b>Usage</b> This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p> <p><b>Preparation and Packaging</b> All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.</p> <p>Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p> <p><b>Assay Testwork</b> All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world using a variety of methods (including AR, 3AD, 4AD and ICP, AAS and XRF). Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.</p>		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: left;">Neutron Activation Analysis Results (ppm)</th> <th colspan="2" style="text-align: left;">Major Elements Fusion / XRF (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Antimony</td><td style="text-align: right;">35.66</td><td>Fe</td><td style="text-align: right;">16.42</td></tr> <tr><td>Arsenic</td><td style="text-align: right;">367</td><td>SiO2</td><td style="text-align: right;">45.69</td></tr> <tr><td>Barium</td><td style="text-align: right;">306</td><td>Al2O3</td><td style="text-align: right;">11.25</td></tr> <tr><td>Bromine</td><td style="text-align: right;">0.5</td><td>TiO2</td><td style="text-align: right;">0.816</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td style="text-align: right;">46.75</td><td>MnO</td><td style="text-align: right;">0.11</td></tr> <tr><td>Cerium</td><td style="text-align: right;">42.5</td><td>CaO</td><td style="text-align: right;">3.17</td></tr> <tr><td>Caesium</td><td style="text-align: right;">7.41</td><td>P</td><td style="text-align: right;">0.051</td></tr> <tr><td>Chromium</td><td style="text-align: right;">660</td><td>S</td><td style="text-align: right;">4.37</td></tr> <tr><td>Cobalt</td><td style="text-align: right;">132.5</td><td>MgO</td><td style="text-align: right;">2.53</td></tr> <tr><td>Europium</td><td style="text-align: right;">0.865</td><td>K2O</td><td style="text-align: right;">1.45</td></tr> <tr><td>Gold ppb</td><td style="text-align: right;">5270</td><td>Na2O</td><td style="text-align: right;">1.4828</td></tr> <tr><td>Hafnium</td><td style="text-align: right;">5.165</td><td>LOI1000</td><td style="text-align: right;">7.38</td></tr> <tr><td>Iridium ppb</td><td style="text-align: right;">&lt;10</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Iron %</td><td style="text-align: right;">15.55</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lanthanum</td><td style="text-align: right;">21.45</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lutetium</td><td style="text-align: right;">0.4</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Molybdenum</td><td style="text-align: right;">18.5</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Nickel</td><td style="text-align: right;">629.5</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Rubidium</td><td style="text-align: right;">139</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Samarium</td><td style="text-align: right;">3.66</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Scandium</td><td style="text-align: right;">14.75</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Selenium</td><td style="text-align: right;">6.415</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Sodium %</td><td style="text-align: right;">1.0216</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tantalum</td><td style="text-align: right;">1.296</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tellurium</td><td style="text-align: right;">=5</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Terbium</td><td style="text-align: right;">0.8775</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Thorium</td><td style="text-align: right;">12.8</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tin</td><td style="text-align: right;">&lt;125</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tungsten</td><td style="text-align: right;">21</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Uranium</td><td style="text-align: right;">2.716</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Ytterbium</td><td style="text-align: right;">1.8</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zinc</td><td style="text-align: right;">14250</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zirconium</td><td style="text-align: right;">&lt;400</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Calcium%</td><td style="text-align: right;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Potassium %</td><td style="text-align: right;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Silver</td><td style="text-align: right;">18.25</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Mercury</td><td style="text-align: right;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Neodymium</td><td style="text-align: right;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Strontium</td><td style="text-align: right;">nr</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Neutron Activation Analysis Results (ppm)		Major Elements Fusion / XRF (%)		Antimony	35.66	Fe	16.42	Arsenic	367	SiO2	45.69	Barium	306	Al2O3	11.25	Bromine	0.5	TiO2	0.816	Cadmium	46.75	MnO	0.11	Cerium	42.5	CaO	3.17	Caesium	7.41	P	0.051	Chromium	660	S	4.37	Cobalt	132.5	MgO	2.53	Europium	0.865	K2O	1.45	Gold ppb	5270	Na2O	1.4828	Hafnium	5.165	LOI1000	7.38	Iridium ppb	<10			Iron %	15.55			Lanthanum	21.45			Lutetium	0.4			Molybdenum	18.5			Nickel	629.5			Rubidium	139			Samarium	3.66			Scandium	14.75			Selenium	6.415			Sodium %	1.0216			Tantalum	1.296			Tellurium	=5			Terbium	0.8775			Thorium	12.8			Tin	<125			Tungsten	21			Uranium	2.716			Ytterbium	1.8			Zinc	14250			Zirconium	<400			Calcium%	nr			Potassium %	nr			Silver	18.25			Mercury	nr			Neodymium	nr			Strontium	nr		
Neutron Activation Analysis Results (ppm)		Major Elements Fusion / XRF (%)																																																																																																																																																																
Antimony	35.66	Fe	16.42																																																																																																																																																															
Arsenic	367	SiO2	45.69																																																																																																																																																															
Barium	306	Al2O3	11.25																																																																																																																																																															
Bromine	0.5	TiO2	0.816																																																																																																																																																															
Cadmium	46.75	MnO	0.11																																																																																																																																																															
Cerium	42.5	CaO	3.17																																																																																																																																																															
Caesium	7.41	P	0.051																																																																																																																																																															
Chromium	660	S	4.37																																																																																																																																																															
Cobalt	132.5	MgO	2.53																																																																																																																																																															
Europium	0.865	K2O	1.45																																																																																																																																																															
Gold ppb	5270	Na2O	1.4828																																																																																																																																																															
Hafnium	5.165	LOI1000	7.38																																																																																																																																																															
Iridium ppb	<10																																																																																																																																																																	
Iron %	15.55																																																																																																																																																																	
Lanthanum	21.45																																																																																																																																																																	
Lutetium	0.4																																																																																																																																																																	
Molybdenum	18.5																																																																																																																																																																	
Nickel	629.5																																																																																																																																																																	
Rubidium	139																																																																																																																																																																	
Samarium	3.66																																																																																																																																																																	
Scandium	14.75																																																																																																																																																																	
Selenium	6.415																																																																																																																																																																	
Sodium %	1.0216																																																																																																																																																																	
Tantalum	1.296																																																																																																																																																																	
Tellurium	=5																																																																																																																																																																	
Terbium	0.8775																																																																																																																																																																	
Thorium	12.8																																																																																																																																																																	
Tin	<125																																																																																																																																																																	
Tungsten	21																																																																																																																																																																	
Uranium	2.716																																																																																																																																																																	
Ytterbium	1.8																																																																																																																																																																	
Zinc	14250																																																																																																																																																																	
Zirconium	<400																																																																																																																																																																	
Calcium%	nr																																																																																																																																																																	
Potassium %	nr																																																																																																																																																																	
Silver	18.25																																																																																																																																																																	
Mercury	nr																																																																																																																																																																	
Neodymium	nr																																																																																																																																																																	
Strontium	nr																																																																																																																																																																	

10A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
 Phone : +61 8 9314 2566, Fax : +61 8 9314 3699  
 e-mail : [pjh@geostats.com.au](mailto:pjh@geostats.com.au), [srr@geostats.com.au](mailto:srr@geostats.com.au)  
 Website <http://www.geostats.com.au>

**GBM311-12**  
Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code :

**GEOSTATS PTY LTD**  
Mining Industry Consultants  
Reference Material Manufacture and Sales

Certified Ore Grade Base Metal Reference Material Product Code

**GBM911-14**

Certified Control Values

Ore Grade Base Metal Analyses				
Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	32361	1246	138	+/- 211
Copper (ppm)	2856	116	186	+/- 17
Zinc (ppm)	180	nr	nr	nr
Lead (ppm)	91	nr	nr	nr
Cobalt (ppm)	nr	nr	nr	nr
Silver (ppm)	1.7	0.6	135	+/- 0.1
Sulphur (%)	10.5	0.4	127	+/- 0.07

CRM Details

<p><b>Control Statistic Details</b> Control statistics were produced from results accumulated in the:                  April-2012      Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.                  127                laboratories (at least) tested this material for base metal content.</p> <p><b>Source Material</b> Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from NI Ore ex Eastern Goldfields</p> <p><b>Colour Designation</b> Medium Dark Gray</p> <p><b>Usage</b> This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p> <p><b>Preparation and Packaging</b> All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.</p> <p>Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p> <p><b>Assay Testwork</b> All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world using a variety of methods (including AR, 3AD, 4AD and ICP, AAS and XRF). Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Neutron Activation Analysis Results (ppm)</th> <th style="text-align: left;">Major Elements Fusion / XRF (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Antimony</td><td>0.9</td></tr> <tr><td>Arsenic</td><td>436.5</td></tr> <tr><td>Barium</td><td>&lt;50</td></tr> <tr><td>Bromine</td><td>4.9</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td>&lt;5</td></tr> <tr><td>Cerium</td><td>3</td></tr> <tr><td>Caesium</td><td>&lt;0.5</td></tr> <tr><td>Chromium</td><td>750</td></tr> <tr><td>Cobalt</td><td>740</td></tr> <tr><td>Europtium</td><td>0.3</td></tr> <tr><td>Gold ppb</td><td>59.2</td></tr> <tr><td>Hafnium</td><td>0.45</td></tr> <tr><td>Iridium ppb</td><td>39</td></tr> <tr><td>Iron %</td><td>18.43</td></tr> <tr><td>Lanthanum</td><td>1.1</td></tr> <tr><td>Lutetium</td><td>&lt;0.1</td></tr> <tr><td>Molybdenum</td><td>&lt;5</td></tr> <tr><td>Nickel</td><td>34200</td></tr> <tr><td>Rubidium</td><td>&lt;10</td></tr> <tr><td>Samarium</td><td>0.55</td></tr> <tr><td>Scandium</td><td>12.46</td></tr> <tr><td>Selenium</td><td>14.5</td></tr> <tr><td>Sodium %</td><td>0.4195</td></tr> <tr><td>Tantalum</td><td>0.1</td></tr> <tr><td>Tellurium</td><td>&lt;10</td></tr> <tr><td>Terblum</td><td>&lt;0.5</td></tr> <tr><td>Thorium</td><td>0.5</td></tr> <tr><td>Tin</td><td>&lt;100</td></tr> <tr><td>Tungsten</td><td>&lt;2</td></tr> <tr><td>Uranium</td><td>&lt;0.2</td></tr> <tr><td>Ytterbium</td><td>0.6175</td></tr> <tr><td>Zinc</td><td>81</td></tr> <tr><td>Zirconium</td><td>&lt;200</td></tr> <tr><td>Calcium%</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Potassium %</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Silver</td><td>&lt;2</td></tr> <tr><td>Mercury</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Neodymium</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Strontium</td><td>nr</td></tr> </tbody> </table>	Neutron Activation Analysis Results (ppm)	Major Elements Fusion / XRF (%)	Antimony	0.9	Arsenic	436.5	Barium	<50	Bromine	4.9	Cadmium	<5	Cerium	3	Caesium	<0.5	Chromium	750	Cobalt	740	Europtium	0.3	Gold ppb	59.2	Hafnium	0.45	Iridium ppb	39	Iron %	18.43	Lanthanum	1.1	Lutetium	<0.1	Molybdenum	<5	Nickel	34200	Rubidium	<10	Samarium	0.55	Scandium	12.46	Selenium	14.5	Sodium %	0.4195	Tantalum	0.1	Tellurium	<10	Terblum	<0.5	Thorium	0.5	Tin	<100	Tungsten	<2	Uranium	<0.2	Ytterbium	0.6175	Zinc	81	Zirconium	<200	Calcium%	nr	Potassium %	nr	Silver	<2	Mercury	nr	Neodymium	nr	Strontium	nr
Neutron Activation Analysis Results (ppm)	Major Elements Fusion / XRF (%)																																																																																
Antimony	0.9																																																																																
Arsenic	436.5																																																																																
Barium	<50																																																																																
Bromine	4.9																																																																																
Cadmium	<5																																																																																
Cerium	3																																																																																
Caesium	<0.5																																																																																
Chromium	750																																																																																
Cobalt	740																																																																																
Europtium	0.3																																																																																
Gold ppb	59.2																																																																																
Hafnium	0.45																																																																																
Iridium ppb	39																																																																																
Iron %	18.43																																																																																
Lanthanum	1.1																																																																																
Lutetium	<0.1																																																																																
Molybdenum	<5																																																																																
Nickel	34200																																																																																
Rubidium	<10																																																																																
Samarium	0.55																																																																																
Scandium	12.46																																																																																
Selenium	14.5																																																																																
Sodium %	0.4195																																																																																
Tantalum	0.1																																																																																
Tellurium	<10																																																																																
Terblum	<0.5																																																																																
Thorium	0.5																																																																																
Tin	<100																																																																																
Tungsten	<2																																																																																
Uranium	<0.2																																																																																
Ytterbium	0.6175																																																																																
Zinc	81																																																																																
Zirconium	<200																																																																																
Calcium%	nr																																																																																
Potassium %	nr																																																																																
Silver	<2																																																																																
Mercury	nr																																																																																
Neodymium	nr																																																																																
Strontium	nr																																																																																



10A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
 Phone : +61 8 9314 2566, Fax : +61 8 9314 3699  
 e-mail : pjh@geostats.com.au, srr@geostats.com.au  
 Website http://www.geostats.com.au

Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code : GBM911-14

**GEOSTATS PTY LTD**  
Mining Industry Consultants  
Reference Material Manufacture and Sales


Certified Ore Grade Base Metal Reference Material Product Code

**GBM310-15**

Certified Control Values

Ore Grade Base Metal Analyses				
Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	293	nr	nr	nr
Copper (ppm)	237854	8084	231	+/- 1050
Zinc (ppm)	11931	499	220	+/- 66
Lead (ppm)	3327	170	216	+/- 23
Cobalt (ppm)	nr	nr	nr	nr
Silver (ppm)	78.8	4.4	216	+/- 0.6
Sulphur (%)	27.6	1.0	175	+/- 0.14

CRM Details

<p><b>Control Statistic Details</b> Control statistics were produced from results accumulated in the:                  April-2011 Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.                  175 laboratories (at least) tested this material for base metal content.</p> <p><b>Source Material</b> Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from Copper Concentrate</p> <p><b>Colour Designation</b> Medium dark gray</p> <p><b>Usage</b> This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p> <p><b>Preparation and Packaging</b> All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.</p> <p>Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p> <p><b>Assay Testwork</b> All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world using a variety of methods (including AR, 3AD, 4AD and ICP, AAS and XRF). Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.</p>		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: left;">Neutron Activation Analysis Results (ppm)</th> <th colspan="2" style="text-align: left;">Major Elements Fusion / XRF (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Antimony</td><td style="text-align: center;">63.1</td><td>Fe</td><td style="text-align: center;">18.43</td></tr> <tr><td>Arsenic</td><td style="text-align: center;">794.6</td><td>SiO2</td><td style="text-align: center;">9.315</td></tr> <tr><td>Barium</td><td style="text-align: center;">223</td><td>Al2O3</td><td style="text-align: center;">1.755</td></tr> <tr><td>Bromine</td><td style="text-align: center;">2.69</td><td>TiO2</td><td style="text-align: center;">0.2085</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td style="text-align: center;">33.475</td><td>MnO</td><td style="text-align: center;">0.05</td></tr> <tr><td>Cerium</td><td style="text-align: center;">39.025</td><td>CaO</td><td style="text-align: center;">0.69</td></tr> <tr><td>Caesium</td><td style="text-align: center;">&lt;1</td><td>P</td><td style="text-align: center;">0.0455</td></tr> <tr><td>Chromium</td><td style="text-align: center;">65.45</td><td>S</td><td style="text-align: center;">26.9</td></tr> <tr><td>Cobalt</td><td style="text-align: center;">766.75</td><td>MgO</td><td style="text-align: center;">0.645</td></tr> <tr><td>Europium</td><td style="text-align: center;">1.165</td><td>K2O</td><td style="text-align: center;">0.361</td></tr> <tr><td>Gold ppb</td><td style="text-align: center;">22975</td><td>Na2O</td><td style="text-align: center;">0.50208</td></tr> <tr><td>Hafnium</td><td style="text-align: center;">1.7</td><td>LOI1000</td><td style="text-align: center;">18.95</td></tr> <tr><td>Iridium ppb</td><td style="text-align: center;">&lt;20</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Iron %</td><td style="text-align: center;">24.7</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lanthanum</td><td style="text-align: center;">25.85</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lutetium</td><td style="text-align: center;">0.16</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Molybdenum</td><td style="text-align: center;">559.25</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Nickel</td><td style="text-align: center;">294.75</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Rubidium</td><td style="text-align: center;">16</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Samarium</td><td style="text-align: center;">2.66</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Scandium</td><td style="text-align: center;">3.7525</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Selenium</td><td style="text-align: center;">112.8</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Sodium %</td><td style="text-align: center;">0.1665</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tantalum</td><td style="text-align: center;">0.444</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tellurium</td><td style="text-align: center;">7</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Terbium</td><td style="text-align: center;">0.336</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Thorium</td><td style="text-align: center;">4.7125</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tin</td><td style="text-align: center;">&lt;121</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tungsten</td><td style="text-align: center;">12.9</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Uranium</td><td style="text-align: center;">8.805</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Ytterbium</td><td style="text-align: center;">1.08</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zinc</td><td style="text-align: center;">12075</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zirconium</td><td style="text-align: center;">~400</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Calcium%</td><td style="text-align: center;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Potassium %</td><td style="text-align: center;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Silver</td><td style="text-align: center;">78.925</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Mercury</td><td style="text-align: center;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Neodymium</td><td style="text-align: center;">nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Strontium</td><td style="text-align: center;">nr</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Neutron Activation Analysis Results (ppm)		Major Elements Fusion / XRF (%)		Antimony	63.1	Fe	18.43	Arsenic	794.6	SiO2	9.315	Barium	223	Al2O3	1.755	Bromine	2.69	TiO2	0.2085	Cadmium	33.475	MnO	0.05	Cerium	39.025	CaO	0.69	Caesium	<1	P	0.0455	Chromium	65.45	S	26.9	Cobalt	766.75	MgO	0.645	Europium	1.165	K2O	0.361	Gold ppb	22975	Na2O	0.50208	Hafnium	1.7	LOI1000	18.95	Iridium ppb	<20			Iron %	24.7			Lanthanum	25.85			Lutetium	0.16			Molybdenum	559.25			Nickel	294.75			Rubidium	16			Samarium	2.66			Scandium	3.7525			Selenium	112.8			Sodium %	0.1665			Tantalum	0.444			Tellurium	7			Terbium	0.336			Thorium	4.7125			Tin	<121			Tungsten	12.9			Uranium	8.805			Ytterbium	1.08			Zinc	12075			Zirconium	~400			Calcium%	nr			Potassium %	nr			Silver	78.925			Mercury	nr			Neodymium	nr			Strontium	nr		
Neutron Activation Analysis Results (ppm)		Major Elements Fusion / XRF (%)																																																																																																																																																																
Antimony	63.1	Fe	18.43																																																																																																																																																															
Arsenic	794.6	SiO2	9.315																																																																																																																																																															
Barium	223	Al2O3	1.755																																																																																																																																																															
Bromine	2.69	TiO2	0.2085																																																																																																																																																															
Cadmium	33.475	MnO	0.05																																																																																																																																																															
Cerium	39.025	CaO	0.69																																																																																																																																																															
Caesium	<1	P	0.0455																																																																																																																																																															
Chromium	65.45	S	26.9																																																																																																																																																															
Cobalt	766.75	MgO	0.645																																																																																																																																																															
Europium	1.165	K2O	0.361																																																																																																																																																															
Gold ppb	22975	Na2O	0.50208																																																																																																																																																															
Hafnium	1.7	LOI1000	18.95																																																																																																																																																															
Iridium ppb	<20																																																																																																																																																																	
Iron %	24.7																																																																																																																																																																	
Lanthanum	25.85																																																																																																																																																																	
Lutetium	0.16																																																																																																																																																																	
Molybdenum	559.25																																																																																																																																																																	
Nickel	294.75																																																																																																																																																																	
Rubidium	16																																																																																																																																																																	
Samarium	2.66																																																																																																																																																																	
Scandium	3.7525																																																																																																																																																																	
Selenium	112.8																																																																																																																																																																	
Sodium %	0.1665																																																																																																																																																																	
Tantalum	0.444																																																																																																																																																																	
Tellurium	7																																																																																																																																																																	
Terbium	0.336																																																																																																																																																																	
Thorium	4.7125																																																																																																																																																																	
Tin	<121																																																																																																																																																																	
Tungsten	12.9																																																																																																																																																																	
Uranium	8.805																																																																																																																																																																	
Ytterbium	1.08																																																																																																																																																																	
Zinc	12075																																																																																																																																																																	
Zirconium	~400																																																																																																																																																																	
Calcium%	nr																																																																																																																																																																	
Potassium %	nr																																																																																																																																																																	
Silver	78.925																																																																																																																																																																	
Mercury	nr																																																																																																																																																																	
Neodymium	nr																																																																																																																																																																	
Strontium	nr																																																																																																																																																																	

10A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
 Phone : +61 8 9314 2566, Fax : +61 8 9314 3699  
 e-mail : [pjh@geostats.com.au](mailto:pjh@geostats.com.au), [srr@geostats.com.au](mailto:srr@geostats.com.au)  
 Website <http://www.geostats.com.au>

Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code : GBM310-15



**GEOSTATS PTY LTD**  
Mining Industry Consultants  
Reference Material Manufacture and Sales

Certified Ore Grade Base Metal Reference Material Product Code

**GBM909-15**

Certified Control Values

Ore Grade Base Metal Analyses				
Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	115901	5301	116	+/- 979
Copper (ppm)	13120	425	152	+/- 68
Zinc (ppm)	26608	1283	148	+/- 209
Lead (ppm)	2120	131	142	+/- 22
Cobalt (ppm)	nr	nr	nr	nr
Silver (ppm)	13.5	1.2	99	+/- 0.24
Sulphur (%)	26.7	0.9	118	+/- 0.17

CRM Details

<p><b>Control Statistic Details</b> Control statistics were produced from results accumulated in the :  <u>April-2011</u>      Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.  <u>99</u>                laboratories (at least) tested this material for base metal content.</p> <p><b>Source Material</b> Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from Nickel Sulphide Concentrate</p> <p><b>Colour Designation</b> Olive gray</p> <p><b>Usage</b> This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p> <p><b>Preparation and Packaging</b> All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.  Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p> <p><b>Assay Testwork</b> All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world using a variety of methods (including AR, 3AD, 4AD and ICP, AAS and XRF). Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Neutron Activation Analysis Results (ppm)</th> <th style="text-align: left;">Major Elements Fusion / XRF (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>Antimony</td><td>4.06</td><td>Fe</td><td>29.72</td></tr> <tr><td>Arsenic</td><td>65.9</td><td>SiO2</td><td>9.73</td></tr> <tr><td>Barium</td><td>nd/nd</td><td>Al2O3</td><td>0.91</td></tr> <tr><td>Bromine</td><td>2</td><td>TiO2</td><td>0.11</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td>69</td><td>MnO</td><td>0.04</td></tr> <tr><td>Cerium</td><td>&lt;2.17</td><td>CaO</td><td>0.71</td></tr> <tr><td>Caesium</td><td>2.496</td><td>P</td><td>0.008</td></tr> <tr><td>Chromium</td><td>276.5</td><td>S</td><td>26.6</td></tr> <tr><td>Cobalt</td><td>2840</td><td>MgO</td><td>4.2</td></tr> <tr><td>Europlum</td><td>&lt;1</td><td>K2O</td><td>0.089</td></tr> <tr><td>Gold ppb</td><td>115.15</td><td>Na2O</td><td>0.1348</td></tr> <tr><td>Hafnium</td><td>&lt;0.646</td><td>LOI1000</td><td>21.5</td></tr> <tr><td>Iridium ppb</td><td>128</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Iron %</td><td>28.5</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lanthanum</td><td>2.336</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Lutetium</td><td>0.2</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Molybdenum</td><td>39</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Nickel</td><td>117000</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Rubidium</td><td>&lt;33.2</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Samarium</td><td>0.4146</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Scandium</td><td>1.58</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Selenium</td><td>10.495</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Sodium %</td><td>0.09635</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tantalum</td><td>&lt;1.04</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tellurium</td><td>&lt;5</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Terbium</td><td>&lt;0.934</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Thorium</td><td>0.964</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tin</td><td>&lt;500</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Tungsten</td><td>&lt;2</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Uranium</td><td>0.7</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Ytterbium</td><td>&lt;1</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zinc</td><td>26800</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Zirconium</td><td>&lt;400</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Calcium%</td><td>nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Potassium %</td><td>nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Silver</td><td>13</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Mercury</td><td>nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Neodymium</td><td>nr</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Strontium</td><td>nr</td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	Neutron Activation Analysis Results (ppm)	Major Elements Fusion / XRF (%)	Antimony	4.06	Fe	29.72	Arsenic	65.9	SiO2	9.73	Barium	nd/nd	Al2O3	0.91	Bromine	2	TiO2	0.11	Cadmium	69	MnO	0.04	Cerium	<2.17	CaO	0.71	Caesium	2.496	P	0.008	Chromium	276.5	S	26.6	Cobalt	2840	MgO	4.2	Europlum	<1	K2O	0.089	Gold ppb	115.15	Na2O	0.1348	Hafnium	<0.646	LOI1000	21.5	Iridium ppb	128			Iron %	28.5			Lanthanum	2.336			Lutetium	0.2			Molybdenum	39			Nickel	117000			Rubidium	<33.2			Samarium	0.4146			Scandium	1.58			Selenium	10.495			Sodium %	0.09635			Tantalum	<1.04			Tellurium	<5			Terbium	<0.934			Thorium	0.964			Tin	<500			Tungsten	<2			Uranium	0.7			Ytterbium	<1			Zinc	26800			Zirconium	<400			Calcium%	nr			Potassium %	nr			Silver	13			Mercury	nr			Neodymium	nr			Strontium	nr		
Neutron Activation Analysis Results (ppm)	Major Elements Fusion / XRF (%)																																																																																																																																																														
Antimony	4.06	Fe	29.72																																																																																																																																																												
Arsenic	65.9	SiO2	9.73																																																																																																																																																												
Barium	nd/nd	Al2O3	0.91																																																																																																																																																												
Bromine	2	TiO2	0.11																																																																																																																																																												
Cadmium	69	MnO	0.04																																																																																																																																																												
Cerium	<2.17	CaO	0.71																																																																																																																																																												
Caesium	2.496	P	0.008																																																																																																																																																												
Chromium	276.5	S	26.6																																																																																																																																																												
Cobalt	2840	MgO	4.2																																																																																																																																																												
Europlum	<1	K2O	0.089																																																																																																																																																												
Gold ppb	115.15	Na2O	0.1348																																																																																																																																																												
Hafnium	<0.646	LOI1000	21.5																																																																																																																																																												
Iridium ppb	128																																																																																																																																																														
Iron %	28.5																																																																																																																																																														
Lanthanum	2.336																																																																																																																																																														
Lutetium	0.2																																																																																																																																																														
Molybdenum	39																																																																																																																																																														
Nickel	117000																																																																																																																																																														
Rubidium	<33.2																																																																																																																																																														
Samarium	0.4146																																																																																																																																																														
Scandium	1.58																																																																																																																																																														
Selenium	10.495																																																																																																																																																														
Sodium %	0.09635																																																																																																																																																														
Tantalum	<1.04																																																																																																																																																														
Tellurium	<5																																																																																																																																																														
Terbium	<0.934																																																																																																																																																														
Thorium	0.964																																																																																																																																																														
Tin	<500																																																																																																																																																														
Tungsten	<2																																																																																																																																																														
Uranium	0.7																																																																																																																																																														
Ytterbium	<1																																																																																																																																																														
Zinc	26800																																																																																																																																																														
Zirconium	<400																																																																																																																																																														
Calcium%	nr																																																																																																																																																														
Potassium %	nr																																																																																																																																																														
Silver	13																																																																																																																																																														
Mercury	nr																																																																																																																																																														
Neodymium	nr																																																																																																																																																														
Strontium	nr																																																																																																																																																														



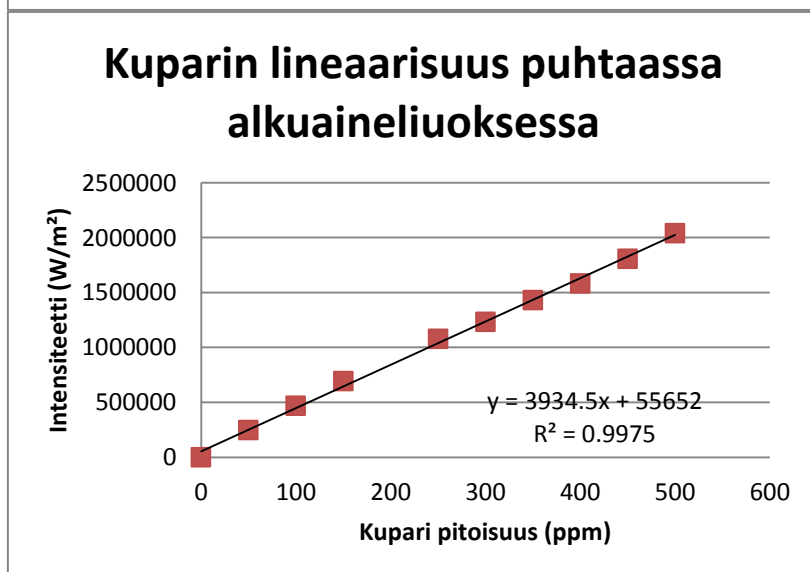
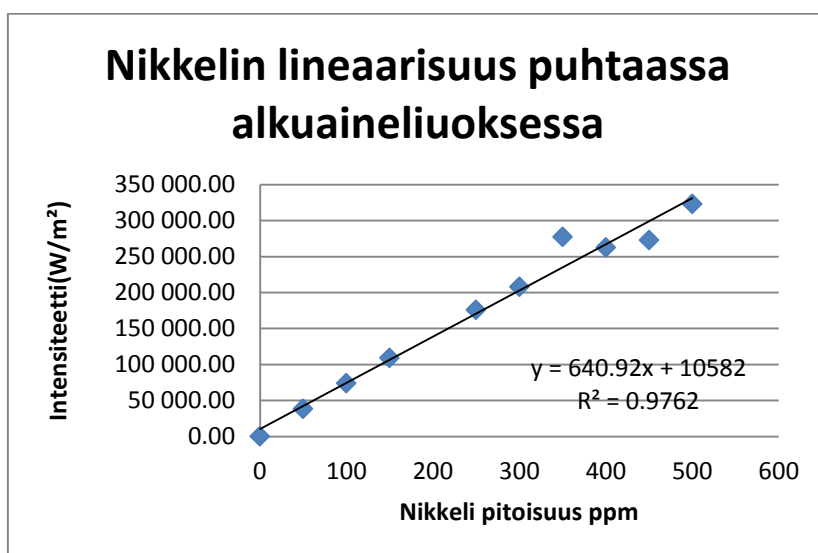
10A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
 Phone : +61 8 9314 2566, Fax : +61 8 9314 3699  
 e-mail : [pjh@geostats.com.au](mailto:pjh@geostats.com.au), [srr@geostats.com.au](mailto:srr@geostats.com.au)  
 Website <http://www.geostats.com.au>

**GBM909-15**  
**Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code :**

Linearisuuskuvaajat kun kaikki mitatut pisteet ovat kuvaajalla.

Nikkeli pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	3.99
50	38 199.000
100	73 941.00
150	109 112.000
250	175 575.00
300	207 638.000
350	277 091.000
400	262 643.000
450	272 921.00
500	323 056.000

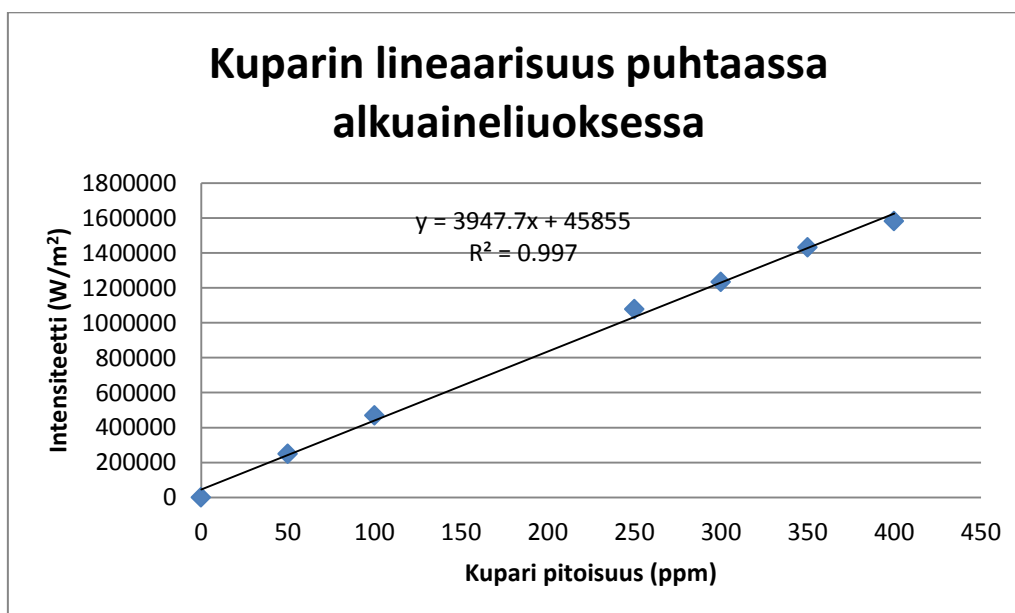
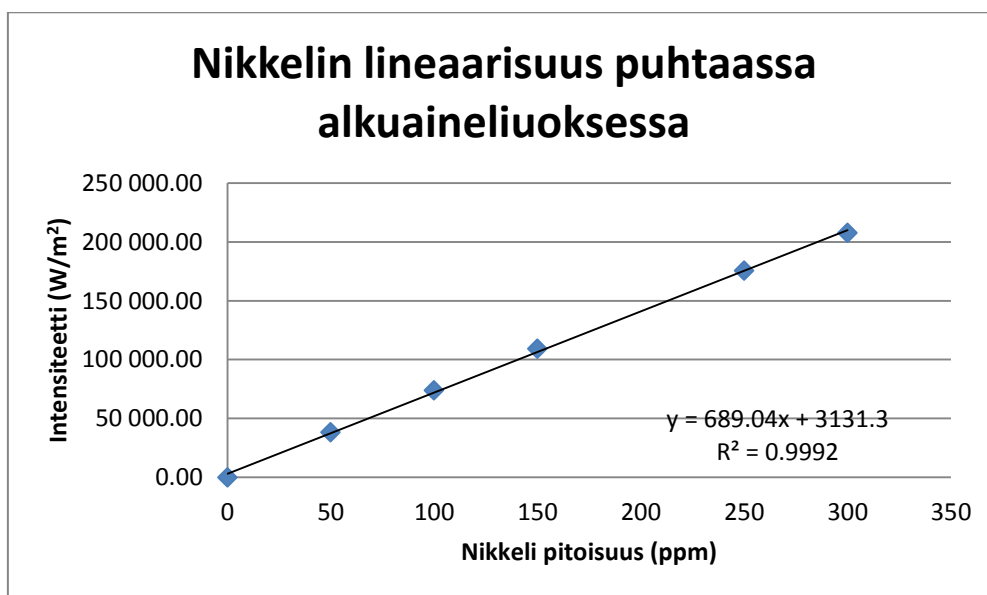
Kupari pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	10
50	249156
100	470272
150	695212
250	1078670
300	1233276
350	1431221
400	1582601
450	1808550
500	2040472



Linearisuuskuvaajat kun vain lineaariset pisteet ovat kuvaajalla.

Nikkeli pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	3.99
50	38 199.000
100	73 941.00
150	109 112.000
250	175 575.00
300	207 638.000

Kupari pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	10
50	249156
100	470272
250	1078670
300	1233276
350	1431221
400	1582601



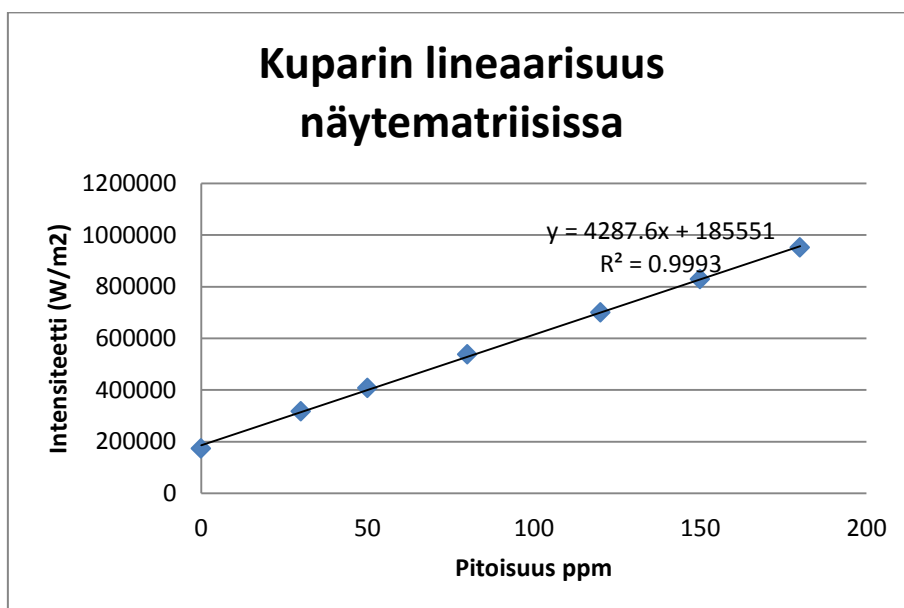
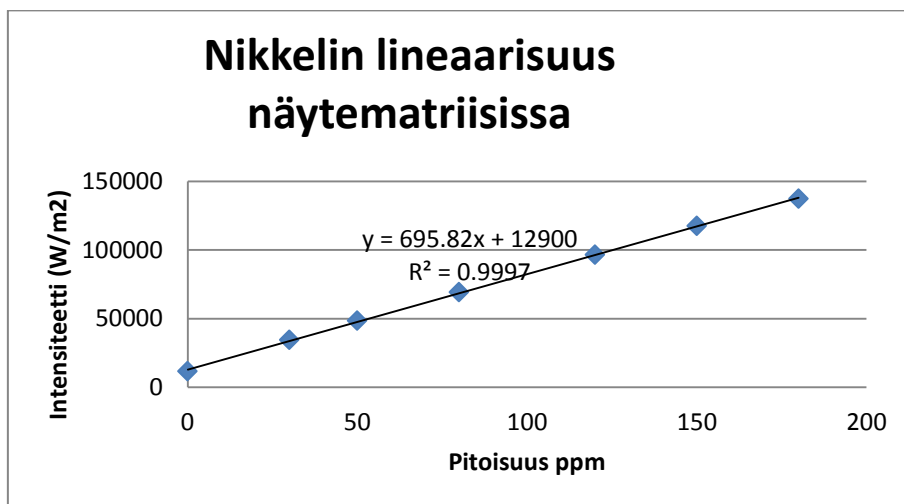
Näytematriisien avulla mitatut standardikuvaajat.

Nikkeli pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	11473
30	34324
50	48451
80	69244
120	96420
150	117486
180	137351

Matriisin pitoisuus	18,539
---------------------	--------

Kupari pitoisuus (ppm)	Intensiteetti (W/m <sup>2</sup> )
0	173173
30	317271
50	407368
80	537152
120	699056
150	828651
180	951626

Matriisin pitoisuus	43,276
---------------------	--------



## Laimeampi standardi

Co mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Ni mg/kg	S mg/kg
0.1041	0.1038	1.009	0.1037	0.2167
0.1014	0.1122	0.9958	0.1054	0.2004
0.1008	0.1003	0.9988	0.1185	0.1853
0.1021	0.1007	0.9965	0.1012	0.1961
0.103	0.1021	0.9859	0.1015	0.1933
0.0025	0.101	1.007	0.0141	-0.0591
0.1024	0.1242	1.014	0.1082	0.1985
0.1021	0.1482	0.9985	0.1027	0.1998
0.1003	0.1014	1.013	0.1014	0.2003
0.1037	0.1031	1.006	0.1026	0.2077

## Vahvempi standardi

Co mg/kg	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Ni mg/kg	S mg/kg
10.04	9.987	100.2	10.01	19.93
10.08	10	100.4	10.02	20.05
10.04	9.925	99.41	9.98	19.92
10.08	10.05	100.5	10.04	20.02
10.08	10.03	100.3	10.01	20.16
10.08	9.944	100.1	9.99	19.97
10.1	10.09	101	10.04	20.12
10.03	9.951	99.38	10.02	19.9
10.13	9.98	100.3	10	20.1
10.11	9.982	100.4	10.01	20.03

## Nikkeli standardi

Ni mg/kg
98.87
98.1
98.58
98.55
97.9
98.04
98.95
98.99
98.7

## Kupari standardi

Cu mg/kg
99.45
98.44
99.55
100.5
97.23
97.26
98.67
99.91
100.4
99.74



MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Kupari	17.4.2013																														
1	Määritetään mittasuure	Pitoisuusalue: 19,6 - 180 mg/l Matriisi: Kuningasvesi Analyysimenetelmä: 510P																															
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$  Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	<b>Kontrollinäytteet:</b> 911-15 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 95 Pitoisuuden keskiarvo: 32,291927 mg/l Keskiahjonta, $S_{Rw}$ : 1,63 %  $u(R_w) = S_{Rw} = 1,63 \%$																															
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, $N$ : 2 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, <math>c_{ref\ i}</math></td> <td>115,901 mg/l</td> <td>32,314 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, <math>u(c_{ref\ i})</math></td> <td>0,43 %</td> <td>0,56 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, <math>c_i</math></td> <td>119,632492 mg/l</td> <td>32,292081 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, <math>S_{bias}</math></td> <td>3,96 %</td> <td>1,64 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, <math>n_i</math></td> <td>43</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%</math></td> <td>3,22 %</td> <td>-0,07 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>GBM909-15 <math>u(Cref) = (0,979/1,96)/115,901 \cdot 100</math></td> <td>GBM911-14 <math>u(Cref) = (0,353/1,96)/32,314 \cdot 100</math></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,49 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 2,28 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 2,33 \%$	i	1	2	Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	115,901 mg/l	32,314 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0,43 %	0,56 %	Mitattu pitoisuus, $c_i$	119,632492 mg/l	32,292081 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, $S_{bias}$	3,96 %	1,64 %	Mittausten lukumäärä, $n_i$	43	95	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	3,22 %	-0,07 %	Ajanjakso	-	-	Matriisi			Lisätieto	GBM909-15 $u(Cref) = (0,979/1,96)/115,901 \cdot 100$	GBM911-14 $u(Cref) = (0,353/1,96)/32,314 \cdot 100$	
i	1	2																															
Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	115,901 mg/l	32,314 mg/l																															
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0,43 %	0,56 %																															
Mitattu pitoisuus, $c_i$	119,632492 mg/l	32,292081 mg/l																															
Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, $S_{bias}$	3,96 %	1,64 %																															
Mittausten lukumäärä, $n_i$	43	95																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	3,22 %	-0,07 %																															
Ajanjakso	-	-																															
Matriisi																																	
Lisätieto	GBM909-15 $u(Cref) = (0,979/1,96)/115,901 \cdot 100$	GBM911-14 $u(Cref) = (0,353/1,96)/32,314 \cdot 100$																															
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1,63 \%$ $u(bias) = 2,33 \%$																															
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 2,85 \%$																															
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 6 \%$																															

## MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Kupari	17.4.2013																														
1	Määritetään mittasuure	Pitoisuusalue: 12,84 - 180 mg/l Matriisi: Kuningasvesi Analyysimenetelmä: 510P																															
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$  Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	<b>Kontrollinäytteet:</b> GBM311-12 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 107 Pitoisuuden keskiarvo: 10,236558 mg/l Keskiahjonta, $S_{RW}$ : 2,22 %  $u(R_w) = S_{RW} = 2,22 \%$																															
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<b>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista:</b> Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, $N$ : 2 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, <math>c_{ref,i}</math></td> <td>10,188 mg/l</td> <td>237,854 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, <math>u(c_{ref,i})</math></td> <td>0,36 %</td> <td>0,23 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, <math>c_i</math></td> <td>10,236558 mg/l</td> <td>239,345384 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, <math>S_{bias}</math></td> <td>2,22 %</td> <td>2,36 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, <math>n_i</math></td> <td>107</td> <td>67</td> </tr> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%</math></td> <td>0,48 %</td> <td>0,63 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>GBM311-12 u(Cref)= (0,071/1,96)/10,18*100</td> <td>GBM310-15 u(Cref)= (1,050/1,96)/237,854*100</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} = 0,29 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,56 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,63 \%$	i	1	2	Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$	10,188 mg/l	237,854 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$	0,36 %	0,23 %	Mitattu pitoisuus, $c_i$	10,236558 mg/l	239,345384 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, $S_{bias}$	2,22 %	2,36 %	Mittausten lukumäärä, $n_i$	107	67	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,48 %	0,63 %	Ajanjakso	-	-	Matriisi			Lisätieto	GBM311-12 u(Cref)= (0,071/1,96)/10,18*100	GBM310-15 u(Cref)= (1,050/1,96)/237,854*100	
i	1	2																															
Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$	10,188 mg/l	237,854 mg/l																															
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$	0,36 %	0,23 %																															
Mitattu pitoisuus, $c_i$	10,236558 mg/l	239,345384 mg/l																															
Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, $S_{bias}$	2,22 %	2,36 %																															
Mittausten lukumäärä, $n_i$	107	67																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	0,48 %	0,63 %																															
Ajanjakso	-	-																															
Matriisi																																	
Lisätieto	GBM311-12 u(Cref)= (0,071/1,96)/10,18*100	GBM310-15 u(Cref)= (1,050/1,96)/237,854*100																															
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 2,22 \%$ $u(bias) = 0,63 \%$																															
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 2,31 \%$																															
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 5 \%$																															