



Vesinäytteiden typpihappohajotus autoklaavilla ICP-OES- mitauksia varten

Mirva Miettinen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2023

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

MIETTINEN, MIRVA:

Vesinäytteiden typpihappohajotus autoklaavilla ICP-OES- mittauksia varten

Opinnäytetyö 67 sivua, joista liitteitä 18 sivua
Toukokuu 2023

Opinnäytetyö toteutettiin KVVY Tutkimus Oy:n metalli – ja alkuaineanalytiikan osastolla. Opinnäytetyön tavoitteena oli verifioida ja ottaa käyttöön laboratoriolle uusi standardinmukainen esikäsittelymenetelmä ensisijaisesti luonnonvesinäytteille, joista mitataan niiden sisältämä rautapitoisuus ICP-OES- analyysilaitteella.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli mitata uudella esikäsittelymenetelmällä käsiteltyjen vesinäytteiden sisältämä kokonaisrautapitoisuus ja verrata tuloksia tällä hetkellä käytössä olevalla esikäsittelymenetelmällä saatujen näytteiden tuloksiin. Menetelmien tuloksia verrattiin toisiinsa useiden verifiointiparametrien avulla. Lisäksi vertailussa käytettiin Suomen Ympäristökeskuksen lähettämien pätevyyskoenäytteiden tuloksia.

Tällä hetkellä esikäsittelymenetelmänä on mikroaaltouuniavusteinen typpihappohajotus, joka perustuu standardiohjeeseen SFS-EN ISO 15887-2. Tarkoituksena oli kehittää esikäsittelymenetelmä, jossa käytetään mikroaaltouunin sijasta autoklaavia. Autoklaavin käyttö esikäsittelyssä voi nostaa esikäsittelykapasiteettia ja vähentää näytteiden läpimenoaikaa. Lisäksi näytteenkäsittelystä aiheutuvan kontaminaation riski pienenee ja esikäsittelyvaiheiden määrä vähenee, jolloin voidaan saavuttaa kustannussäästöä. KVVY Tutkimus Oy:n laboratoriossa rautaa analysoidaan myös fotometrisellä menetelmällä

Opinnäytetyön tuloksena todettiin, että verrattaessa uuden menetelmän tuloksia vanhaan, asetetut tavoitteet täyttyivät ja uusi esikäsittelymenetelmä voidaan ottaa käyttöön vanhan menetelmän rinnalle. Uuden esikäsittelymenetelmän ansiosta kontaminaatoriski pienenee, jolloin se lisää myös tulosten luotettavuutta. Koska näytteissä on yleensä analysoitavana myös muita alkuaineita kuin rauta, ei uudella menetelmällä voida vielä täysin korvata vanhaa. Menetelmän kehitysehdotuksina ovat autoklaavin näytetelineen kehittäminen ja näyteputkiin liittyvien ongelmien ratkaisu. Lisäksi menetelmää voidaan laajentaa myös muiden alkuaineiden määrittelyyn.

Asiasanat: esikäsittely, verifiointi, ICP-OES, luonnonvesien rauta

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

MIETTINEN, MIRVA:
Nitric Acid Digestion for Water Samples Using Autoclave for ICP-OES- Analysis

Bachelor's thesis 67 pages, appendices 18 pages
May 2023

This thesis was carried out in the metal and elemental analytics department of KVVY Tutkimus Oy. The aim of the thesis was to verify and implement a new standard pretreatment method for the laboratory, primarily for natural water samples, from which the iron content was measured with an ICP-OES- analysis device.

The purpose of this thesis was to measure the total iron concentration of the water samples treated with the new sample preparation method and compare the results with the concentrations of the samples obtained by the currently used pretreatment method. The results of the methods were compared to each other using several verification parameters. In addition, the results of the qualification samples sent by the Finnish Environment Institute were used in the comparison.

Currently, the pretreatment method is microwave-assisted nitric acid decomposition, which is based on the standard guideline SFS-ISO 15887-2. The purpose was to develop a pretreatment method that uses an autoclave instead of a microwave oven. The use of an autoclave in sample preparation can increase the pretreatment capacity and reduce sample throughput time. In addition, the risk of contamination during sample processing is reduced and the number of pretreatment steps is reduced, allowing cost savings to be achieved. In the laboratory of KVVY Tutkimus Oy, iron is also analyzed using the photometric method.

As a result of the thesis, it was found that when comparing the results of the new method with the old one, the set goals were met, and the new method can be introduced alongside the old method. The contamination risk of the new pretreatment method decreases, which also increases the reliability of the results. Since the samples usually contain elements other than iron to be analyzed, the new method cannot yet completely replace the old one. Development proposals for the method include the improvement of the autoclave sample holder and the problem-solving related to the sample tubes. In addition, the method can also be extended to the determination of other elements.

Key words: pretreatment, verification, ICP-OES, iron of natural waters

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
2	RAUTA LUONNONVESISSÄ	9
3	NÄYTTEIDEN KÄSITTELY EPÄORGAANISESSA ANALYTIIKASSA	12
	3.1 Vesinäytteen kestäväointi ja säilytys	13
	3.2 Kontaminaatio	13
	3.3 Typpihappohajotus	14
	3.4 Näytteenkäsittely fotometristä menetelmää varten.....	15
4	ICP-OES	16
	4.1 Tekniikan periaate	16
	4.2 Näytteensyöttö	16
	4.3 Plasma	17
	4.4 Optiikka ja detektori.....	18
	4.5 Häiriöt.....	18
5	VERIFIOINTI.....	20
	5.1 Verifiointisuunnitelma	20
	5.2 Verifiointiraportti	21
	5.3 Verifiointiparametrit ja käsitteet	21
	5.3.1 Mittausalue ja lineaarisuus	21
	5.3.2 Toteamis- ja määrittämissrajat	23
	5.3.3 Tarkkuus ja todenmukaisuus.....	24
	5.3.4 Mittausepävarmuus	25
	5.3.5 Saanto	27
	5.3.6 Kahden menetelmän toisiinsa vertaaminen	27
	5.3.7 Vertailumittaukset	28
6	KOKEELLINEN OSUUS	30
	6.1 Näytteiden esikäsittely	30
	6.2 Reagenssit	32
	6.3 Laitteisto ja mittausparametrit	33
	6.4 Verifiointimittaukset ja niiden suoritus	34
	6.4.1 Toteamis- ja määrittämissrajan määrittäminen.....	36
	6.4.2 Tarkkuuden ja todenmukaisuuden määrittäminen	36
	6.4.3 Mittausepävarmuuden määrittäminen.....	37
	6.4.4 Saannon määrittäminen.....	37
	6.4.5 Tulosten vertailu esikäsittelymenetelmien välillä	37
	6.4.6 SYKE pätevyyskokeiden suoritus	37
7	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	38

7.1 Toteamis- ja määrittämissrajien tulokset.....	38
7.2 Tarkkuuden ja todenmukaisuuden tulokset.....	39
7.3 Mittausepävarmuuden tulokset	40
7.4 Saannon tulokset	41
7.5 Tulosten vertailu esikäsittelymenetelmien välillä	41
7.6 SYKE pätevyyskokeen tulokset.....	42
8 POHDINTA	44
LÄHTEET	47
LIITTEET	50
Liite 1. Nollanäytteiden tulokset	50
Liite 2. Tarkkuus ja todenmukaisuus- laskentaraaportti	51
Liite 3. Mittausepävarmuusraportti.....	53
Liite 4. Saannon laskemiseen käytetyt tulokset	58
Liite 5. t-testin tulokset	59
Liite 6. t-testin taulukkoarvot	63
Liite 7. Verifiointisuunnitelma	64
Liite 8. Suomalaisten järvien metallipitoisuudet	66
Liite 9. Suositukset metallien määrittämissrajoille ja epävarmuuksille	67

LYHENTEET JA TERMIT

ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria/ <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>
LOD	Toteamisraja/ <i>Limit Of Detection</i>
LOQ	Määrittämisraja/ <i>Limit Of Quantitation</i>
SYKE	Suomen Ympäristökeskus

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi KVVY Tutkimus Oy ja työ toteutettiin Tampereen toimipisteessä metalli – ja alkuaineanalytiikan osastolla. Opinnäytetyön tavoitteena oli verifioida ja ottaa käyttöön laboratoriolle uusi standardinmukainen esikäsitelymenetelmä ensisijaisesti luonnonvesinäytteille, joista mitataan niiden sisältämä rauta. Saatuja tuloksia verrattiin nykyään käytössä olevalla menetelmällä esikäsiteltyihin tuloksiin, sekä KVVY Tutkimus Oy:n puhtasvesiosastolla käytössä olevalla fotometrisellä menetelmällä saatuihin rautapitoisuuksiin.

KVVY Tutkimus Oy on yritys, jonka omistajana on Kokemäenjoen Vesistön Vesiensuojeluyhdistys Ry. Se on suurin suomalainen ympäristö- ja elintarvikelaboratorio ja sen toimipisteet sijaitsevat seitsemällä paikkakunnalla, joista päätoimipaikkana on Tampere. Asiakkaisiin lukeutuu tutkimuslaitoksia ja viranomaisia, yksityisiä henkilöitä, vesihuoltolaitoksia, konsulttitoimistoja, ruoka- ja kalanjalostusteollisuutta, sekä muita yrityksiä. Laboratorioanalyysejä tehdään muun muassa mikrobiologisilla, sekä kemiallisilla menetelmillä. Vesianalyysit kattavat muun muassa luonnon-, jäte-, talous- ja kaivovesien, sekä uimavesien tutkimuksen. KVVY Tutkimus Oy:n laboratorio on FINAS- akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T064. (KVVY Tutkimus Oy 2023.)

Tarkoituksena oli käsitellä vesinäytteet typpihappohajotuksella autoklaavissa ja määrittää luonnonvesinäytteiden sisältämä rauta ICP-OES- analysaattorilla. Tällä hetkellä vesinäytteet esikäsitellään typpihappohajotuksella mikroaaltouunissa ja uudessa menetelmässä mikroaaltouunin sijasta käytettäisiin autoklaavia. Tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jolla saa käsiteltyä enemmän näytteitä kerralla, jolloin näytteiden esikäsitelykapasiteetti kasvaisi. Lisäksi nykyään käytettävässä mikroaaltouunihajotuksessa käytettävien teflonputkien pesuun käytettävä työaika vähenisi, jolloin saavutettaisiin myös kustannussäästöä sekä vähennettäisiin välinehuollon työntekijöiden kuormitusta. KVVY Tutkimus Oy:n laboratoriossa rautaa analysoidaan myös fotometrisellä menetelmällä.

Työssä tutkittiin, voiko uusi esikäsitelymenetelmä korvata ainakin osittain nykyään käytössä olevan menetelmän ja vastaavatko mitatut tulokset nykyisellä menetelmällä esikäsiteltyjen näytteiden tuloksia. KVVY Tutkimus Oy:n asiakkaiden nimet ovat salassa pidettävää tietoa, joten opinnäytetyössä näytteissä käytetään niille annettuja numerosarjoja. Lisäksi fotometrisen menetelmän laitetiedot, reagenssina käytettävän typpihapon tarkat tiedot, sekä näyteputkien merkki halutaan pitää salassa.

2 RAUTA LUONNONVESISSÄ

Rauta (Fe) on yksi yleisimmistä luonnossa esiintyvistä alkuaineista ja sitä on muun muassa kiviaineksessa ja maaperässä, josta se kulkeutuu myös vesistöön. Sitä voi joutua veteen myös esimerkiksi rautaputkien ruostumisen seurauksena, teollisuusjätteiden mukana tai kaivosteollisuudesta. Rautaa esiintyy pohjavesissä kahdessa eri muodossa, kahdenarvoisena ferrorautana (Fe^{+2}) ja kolmenarvoisena ferrirautana (Fe^{+3}). (American Water Work Society 2009, 154.)

Osa veteen liuenneista aineista luetaan hivenaineisiin ja osa kasviravinteisiin. Rauta luetaan myös hivenaineeksi, joka on pieninä määrinä tärkeä eliöille. Se on osa hemoglobiinin ja typen aineenvaihduntaa sääteleviä entsyymeitä ja osallistuu myös elektronien kuljetukseen hengityksessä. Raudan niukkuus vedessä voi myös rajoittaa levien kasvua sisävesissä, varsinkin jos typen yhteytys on voimakasta. (Särkkä 1996, 69.)

Vesistön hivenmetallit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään biokemiallisten ominaisuuksien mukaan. Konservatiiviset hivenmetallit viipyvät vesistössä hyvin pitkän ajan, yli 10^5 vuotta ja niillä on vain heikkoja vuorovaikutuksia partikkeleiden kanssa. Ravinnetyypiset hivenmetallit osallistuvat biologisiin prosesseihin ja niiden pitoisuus kasvaa vesimassassa pohjaan päin mentäessä. Ne voivat viipyä vesistöissä 10^3 – 10^5 vuotta. Kerasaostavat eli scavenging-tyyppiset metallit vuorovaikuttavat voimakkaasti partikkeleiden kanssa, joten niiden viipymäaika vesistössä on lyhyt, 10^3 vuotta. Tämän tyyppisten metallien suurimmat pitoisuudet ovat päästölähteen lähellä ja alenevat nopeasti kauemmas mentäessä. Raudalla on ravinnetyypisiä ja kerasaostavan tyyppisiä ominaisuuksia. Sen viipymäaika vesistöissä on lyhyt, jopa alle 100 vuotta. Raudan pitoisuus on pieni pintavesissä, mutta kasvaa syvemmälle pohjaan mentäessä. (Kunttu 2003, 7.)

Kahdenarvoinen ferrorauta on veteen liukeneva, hapettomassa vedessä esiintyvä raudan muoto, joka voi hapen läsnä ollessa saostua kolmiarvoiseksi ferriraudaksi. Raudan liukoisuus pohjan sedimentistä veteen on riippuvainen redox-potentiaalista ja pH:sta. Rauta pysyy liukoisessa muodossa, jos vesi on lähes hapetonta, vedessä on hiilidioksidia ja veden pH on alle 7,5. Jos alusvedessä on

runsaasti happea, rauta saostuu järven pohjalle ferrihydroksidina (FeOH_3) eli järvimalmiina. Pohjasedimenttiin voi kasautua suuria rautamääriä ja pohjan liete voi sisältää jopa 16 % rautaa. Raudan ohella järvimalmissa on aina jonkin verran mangaania, joka käyttäytyy vesistöissä jotakuinkin raudan tavoin. (Särkkä 1996, 62.)

Vesimassojen sekoittuessa keskenään järvien täyskiertojen yhteydessä rauta hapettuu vapautuessaan ja sitoo osan fosforista sedimenttiin. Mikäli järvi on terve, veden fosforipitoisuus ei nouse haitallisesti, vaan järvien oma systeemi huolehtii tasapainosta. (Oravainen 1999, 22.) Jos olot muuttuvat hapettomiksi ja redoxpotentiaali laskee, myös fosfori vapautuu liukoisessa muodossa. Tämä voi nostaa fosforin pitoisuutta, jonka seurauksena se voi kiihdyttää äkillistä rehevöitymistä. Suomen järvissä raudan käyttäytymiseen vaikuttavat myös humuksessa olevat aineet. Mikäli vedessä on runsaasti humusta, rauta voi olla liukoisessa muodossa, vaikka happea olisi saatavilla. (Särkkä 1996, 62.)

Rautaa on vähiten karuissa ja kirkkaissa vesissä, joissa rautapitoisuus on 50–100 $\mu\text{g/l}$. Koska rauta sitoutuu humukseen, on humuspitoisissa vesissä rautaa selvästi enemmän. Normaali taso on 400–600 $\mu\text{g/l}$, mutta esimerkiksi suoovesissä pitoisuus voi olla jopa 1000 $\mu\text{g/l}$ ja erittäin sameissa jokivesissä 3000–6000 $\mu\text{g/l}$ tai enemmän. Rautapitoisuus nousee myös eroosion vaikutuksesta, koska maa-aineksen mukana rautaa kulkeutuu veteen. (Oravainen 1999, 21.) Suomen vesistöjen pieniä metallipitoisuuksia on tärkeää määrittää, jolloin Itämereen joutuva metallikuormitus esimerkiksi jokivesistä pystytään selvittämään. Suomen Ympäristökeskus ylläpitää ympäristöhallinnon tietokantaa, johon tallennetaan tietoa ympäristön ja vesistöjen tilasta ja jonne useat laboratoriot tuottavat tietoa. (Näykki ym. 2003, 4, 9.)

Rautaa voi liueta myös talousveteen jakeluverkon kautta. Tietyissä olosuhteissa vesilaitteisiin voi syntyä mikrobikasvustoa, joka sitoo rautaa vedestä itseensä ja aiheuttaa saostumia. Mikäli veden paine tai virtaussuunta muuttuu, voi rautasaostumat lähteä liikkeelle ja heikentää vedenlaatua. (Valvira 2020, 33.) Pieninä pitoisuuksina rauta ei aiheuta ihmiselle terveyshaittoja, mutta suurina pitoisuuksina se voi ärsyttää ruuansulatuskanavaa. Talousveden suuri rautapitoisuus voi ai-

heuttaa ruostetahroja ja -kerrostumia sekä haju- ja makuhaittoja. Raudan laatu-tavoite perustuu näihin esteettisiin seikkoihin ja tavoitetta ei saa ylittää. Tervey-teen perustuvaa laatuvaatimusta talous- ja juomavedelle ei ole määritelty, mutta laatutavoitteen katsotaan suojaavan myös terveyshaitoilta. Raudan laatutavoite vesilaitoksen jakamalle vedelle on enintään 200 µg/l ja yksityiskaivoille enintään 400 µg/l. (Terveyden ja hyvinvoinnin laitos 2023.)

3 NÄYTTEIDEN KÄSITTELY EPÄORGAANISESSA ANALYTIKASSA

Näytteiden esikäsittely on yksi tärkeimmistä vaiheista analyysin prosessissa ja se voi vaikuttaa suuresti tulosten tarkkuuteen. Mikäli näytteen käsittelyä ei ole suunniteltu ja toteutettu huolella, tulokset voivat vääristyä ja vaikuttaa systemaattiseen, satunnais- ja kokonaisvirheeseen. Näytteen käsittely on myös kallista ja vie paljon aikaa, joten on tärkeää, että se on toteutettu menetelmän mukaisesti. (Matusiewicz ym. 2017, 6.) Analyysiketjun laadunvalvonta on aina näytteenotosta jatkokäsittelyyn ja analyysiin asti tärkeää. Näytetyyppi, näytteen fysikaalinen ja kemiallinen luonne ja muut näytteessä esiintyvät aineet asettavat tarkat vaatimukset eri vaiheille näytteen käsittelyssä. (Sirén, Perämäki & Laiho 2009, 22.)

Useissa analyysitekniikoissa, kuten spektrometriassa näytteen tulee olla liuosmuodossa. Jos näyte on kiinteä tai se sisältää kiinteitä hiukkasia, tulee se saada sellaiseen muotoon, että analysoitavat aineet voidaan mitata ilman häiriöitä. Kiinteät partikkelit näytteessä voivat aiheuttaa ongelmia määrittämisessä. Paras näytteenkäsittelymenetelmä on sellainen, jolla määritettävä aine pystytään erottamaan muista näytteen sisältämistä aineista ja saattamaan mittausta varten liuokseen. Näyteliuoksen fysikaaliset ja kemikaaliset ominaisuudet riippuvat käytetystä mittaustekniikasta. (Sirén ym. 2009, 34)

Näytteenkäsittelymenetelmät ja -reagenssit valitaan analyysin tarkoituksen mukaan ja näytetyypistä riippuen. Määritettävät alkuaineet on tarkoitus saada liuokseen kvantitatiivisesti riippumatta siitä millaisissa kemiallisissa muodoissa alkuaineet näytteessä ovat. Tämän vuoksi on tärkeää tuntea määritettävien alkuaineiden ja niiden yhdisteiden kemialliset ominaisuudet. Näytteenkäsittelyn aikana näyte ja reagenssit reagoivat keskenään ja tapahtuu kemiallisia reaktioita. Näitä ovat esimerkiksi hapetus-pelkistysreaktiot, happo-emäsreaktiot, kompleksinmuodostusreaktiot ja ioninvaihtoreaktiot. Näytteenkäsittely voidaan tehdä normaalissa tai korotetussa paineessa. (Sirén ym. 2009, 41.)

3.1 Vesinäytteen kestävänti ja säilytys

Näytteenoton ja analyysin aloittamisen välisenä aikana vesinäytteet ovat alttiita kemiallisten, fysikaalisten tai biologisten reaktioiden aiheuttamille muutoksille. Reaktiot voivat vaikuttaa joidenkin analyyttien pitoisuuksiin näytteenoton aikaisista pitoisuuksista. Muutoksiin vaikuttavat esimerkiksi näytteen kemiallinen ja biologinen koostumus, lämpötila, säilytysastia ja näytteenoton ja analyysin välinen aika. Näytteissä tapahtuviin poikkeamiin on useita syitä. Jotkin yhdisteet, kuten kahdenarvoinen rauta ja sulfidit voivat hapettua liuenneen hapen tai ilmakehässä olevan hapen vaikutuksesta. Tietyt metallit ja metalliyhdisteet voivat saostua pois liuosmuodosta tai liuenneet metallit voivat kiinnittyä näytteessä olevien kiintoaineiden tai säilytysastian pintaan. Usein muutokset ovat hyvin nopeita ja on tärkeää huolehtia siitä, että muutokset jäisivät mahdollisimman pieniksi. (Sirén ym. 2009, 23; SFS-EN ISO 5667-3 2018, 11–12.)

Nestemäisten näytteiden kestävänti on menetelmä, jolla näyte saadaan pysymään käyttökelpoisena analyysiä varten ja tutkittavat ominaisuudet pysyvät samoina näytteen keräyksestä analyysinäytteen valmistukseen saakka. Raudan kohdalla paras käytäntö on kestävänti näyte typpihapolla (HNO_3). Happoa lisätään näytteeseen sellainen määrä, että pH on 1–2. Metallianalytiikassa happamaksi säädetty pH vähentää muun muassa adsorptiosta ja saostumisesta johtuvia alkuainehäviöitä. Enimmäissäilytysaika rautaa sisältävillä vesinäytteillä on kuukausi ja säilytyslämpötila laboratoriossa 3 ± 2 °C. (Sirén ym. 2009, 23; SFS-EN ISO 5667-3 2018, 7, 26, 14.)

3.2 Kontaminaatio

Näyte voi kontaminoitua useassa eri vaiheessa näytettä käsiteltäessä ja nostaa tutkittavan aineen pitoisuutta. Välineet, reagenssit, työtilat ja huoneilma ovat yleisiä kontaminaation lähteitä. Laboratorion ilmaan tulee partikkeleita esimerkiksi lattiasta, kalusteista, työvaatteista ja ympäristöstä. Alkuaineet, joita esiintyy maankuoressa paljon ovat myös määrällisesti suuri osa ilmassa leijuvista hiukkasista. Yleisiä alkuaineita, joita ilmassa ovat hiukkaset sisältävät ovat esimerkiksi rauta, alkalit, fosfori ja alumiini. (Matusiewicz ym. 2017, 14)

Kaikissa laboratoriossa käytössä olevissa astioissa on jonkin verran epäpuhtauksia. Yleisimmin laboratoriovälineissä käytetyt materiaalit ovat polyeteeni- ja propeeni, lasi, teflon ja kvartsi. Näytteenkäsittelyn eri vaiheissa käytettävät välineet saattavat aiheuttaa huomattavaakin metallikontaminaatiota analyyseissä. (Sirén ym. 2009, 61–62). Jotta kontaminaatiolta vältytään, tulee käyttää ultrapuhtaita reagensseja ja välineiden tulee olla näytteelle sopivia materiaaleja. (Matusiewicz ym. 2017, 15). Nollakokeen avulla voidaan saada selville mahdolliset laboratoriotarvikkeiden kontaminaatiot tai käytettyjen reagenssien virhelähteet. Nollakokeen näytteessä ei ole analysoitavaa ainetta. (Hiltunen ym. 2011, 65.)

3.3 Typpihappohajotus

Jos näyte sisältää orgaanista ainesta, joka on hajotettava, käytetään liuosreagensseina yleensä vahvoja epäorgaanisia happoja tai niiden seosta. Orgaaninen aines hapettuu vedeksi ja hiilidioksidiksi hapettavan hapon vaikutuksesta. Typpihappo HNO_3 on yleisesti käytetty happo näytteenkäsittelyssä. Se on väkevänä liuoksena voimakas hapetin ja sen hapetustehokkuus kasvaa kuumennettaessa. Typpihapolla voi liuottaa useimpia yleisimpiä metalleja ja sitä käytetään laajalti orgaanisten näytteiden hajotukseen. Happohajotusta voidaan tehdä niin suljettuna kuin avoimessa astiassa. Suljettua astiaa käytettäessä hajotus on tehokkaampaa, koska liuoksen lämpötila saadaan kohonneen paineen avulla huomattavasti korkeammaksi. (Sirén ym. 2009, 36–37, 42, 82)

Mikroaaltouuniavusteista näytteenkäsittelyä on kehitetty voimakkaasti 1970-luvulta lähtien ja se on nykyään paljon käytetty menetelmä alkuaineanalytiikkaa tekevissä laboratorioissa. Se on nopea ja kontrolloitu tapa kuumentaa käsiteltäviä näytteitä. (Laiho ym. 2009, 80.) Mikroaaltouunin avulla voidaan hajottaa monenlaisia näytteitä, kuten elintarvikkeita, biologisia näytteitä, lietteitä ja ympäristönäytteitä. Näyteastianäytetään yleensä synteettistä muovia, joista polytetrafluorieteeni eli PTFE on yleisesti käytetty. Myös tefloniksi kutsuttu materiaali on inertti, kestää hyvin kuumuutta ja sisältää suhteellisen vähän epäpuhtauksia verrattuna muihin materiaaleihin. Näyteastiat tulee pestä hapolla huolellisesti ennen käyttöä. (Matusiewicz ym. 2017, 31–33)

Typpihappohajotusta voidaan tehdä myös autoklaavin avulla. Höryautoklaavin toiminta perustuu ylipaineeseen, lämpötilaan ja vesihöyryyn. Luukun sulkemisen jälkeen ilma poistetaan tyhjiöpumpun avulla ja kammioon muodostuu vakuumi. Kammioon virtaa kyllästettyä vesihöyryä, joka nostaa lämpötilaa. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, höyryventtiilit sulkeutuvat ja kammion lämpötila ja paine pysyvät muuttumattomina ohjelman mukaisen ajan. Tyhjennysvaiheessa tyhjiöpumppu poistaa höyryn kammioista, ilma virtaa kammioon ja paine tasaantuu. Autoklaavia käytetään laajalti esimerkiksi lääketieteessä, mikrobiologiassa ja teollisuudessa muun muassa välineiden ja nesteiden sterilointiin. (Bionics Scientific Technologies 2022.) Autoklaavia voidaan käyttää esikäsittelymenetelmänä orgaanisen aineen typpihappohajotukseen käyttäen samaa standardiohjetta SFS-EN ISO 15887-2, kuin mikroaaltouuniavusteisella hajotuksella.

3.4 Näytteenkäsittely fotometristä menetelmää varten

Rauta voidaan määrittää fotometrisellä menetelmällä esimerkiksi diskreettiansaattorilla. Menetelmä sopii luonnonvesinäytteiden ja melko puhtaiden vesien kokonaispitoisuuden määrittämiseen. Rautaa hapetetaan happamissa olosuhteissa peroksidisulfaatilla, jolloin se saadaan reagoivaan muotoon. Se tapahtuu keittämällä näytettä paineistetussa, suljetussa astiassa, kuten autoklaavissa. Rauta (Fe^{+3}) pelkistetään hydroksyyliammoniumkloridilla rauta (Fe^{+2}):ksi, joka muodostaa 2,4,6-tri (2' pyridyyli) 1,3,5- triatsiinin (TPTZ) kanssa väriltään violetin kompleksiyhdisteen. Yhdisteen absorbanssi mitataan aallonpituudella 593 nm. (SFS-3828 1976, 1–2.)

4 ICP-OES

ICP- OES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) eli induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometria on analyysitekniikka, jolla voidaan määrittää alkuaineita eri näytematriiseista. ICP- OES tekniikan etuna on nopea mittausaika ja yhdellä mittauksella voidaan analysoida useaa alkuainetta kerrallaan pienestä näytemäärästä. Tekniikalla voidaan mitata pieniä pitoisuuksia ja siinä on suhteellisen vähän häiriöherkkyyttä, johtuen muun muassa tekniikassa käytettävästä korkeasta lämpötilasta. (Crouch, Holler & Skoog 2007, 254.) Se sopii esimerkiksi elintarvikkeiden, biologisten ja kliinisten näytteiden, sekä ympäristö- ja vesinäytteiden analysointiin. Vesien analyysi on yleensä yksinkertaisin toteuttaa, riippuen veden laadusta ja määritysrajoista. (Boss & Fredeen 2004, 5–1, 5–5.)

4.1 Tekniikan periaate

ICP-OES tekniikka perustuu aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutukseen. Kun liuosmuodossa oleva näyte johdetaan kaasun virtauksen mukana plasmasoihtuun, liuotin haihtuu, näyte atomisoituu ja osin ionisoituu. Atomin valenssielektronit ovat alimmalla mahdollisella energiatasolla. Jos jokin partikkeli, kuten ioni, toinen atomi tai valokvantti törmää atomiin, siirtyvät atomit ylemmille energiatasoille. Atomit ja ionit virittyvät ja viritystilan purkautuessa kukin alkuaine emittoi valoa sille ominaisilla aallonpituuksilla. Kullakin aallonpituudella on erilainen intensiteetti, joka voidaan havaita detektorilla. Valon intensiteetti mitataan ja alkuaineen pitoisuus näytteestä voidaan mitata. (Kellner ym. 2004, 633–634, Boss & Fredeen 2004, 1–2)

4.2 Näytteensyöttö

Liuosmuodossa oleva näyte syötetään sumuttimen ja sumutinkammion kautta plasmaan argonkaasun mukana. Sumutin muuttaa nesteen aerosoliksi ja sumutinkammio päästää plasmaan vain hienojakoisimman osan sumusta. Isot pisarat

valuvat pois sumutinkammista jätetkua pitkin jätetastiaan. Sumuttimen suuosan on oltava pieni, jotta riittävän pieniä pisaroita saadaan syntymään. Tämä on herkkä tukkeutumaan, joten näytteiden on oltava tarpeeksi puhtaita. Yleisimmät sumutintyytit ovat Cross-flow- sumutin ja konsentrisen sumutin. Cross-flow- sumutin on itseaspiroiva, eli kaasun virtaus saa aikaan imun, jonka avulla neste vedetään näyteletkusta, vaikka peristalttinen pumppu olisi pois päältä. Cross-flow- sumutin ei tukkeudu niin herkästi ja argonvirta osuu näytevirtaan kohtisuoraan. Konsentrisessa sumuttimessa näyte ei pääse kulkemaan sumuttimen läpi ilman pumppausta. Sumuttimessa on kapillaarinen, argonkaasulla saatu alipainalue, joka nopean kaasun virtauksen avulla hajottaa näytteen sumuksi. (Crouch, Holler & Skoog 2007, 256; iCAP PRO käyttöohje 2021, 74, 81; Jaarinen & Niiranen 2005, 86.)

4.3 Plasma

Yleisin plasmatyyppe on ICP eli induktiivisesti kytketty plasma. Plasma saadaan aikaan, kun kaasu, yleensä argon, viritetään sähkömagneettisella säteilyllä. Argonkaasu on inertti ja sillä on korkea ionisaatioenergia. Ensin plasma ionisoidaan sähkökipinällä, eli Teslapurkauksella. Näin saadaan syntymään vapaita elektroneja ja kationeja, jolloin plasmasta saadaan sähköisesti johtava. (Jaarinen & Niiranen 2005, 83; Kellner ym. 2004, 639–640.) Plasma on kytketty korkeataajuisen generaattoriin, joka ylläpitää energiaa plasmassa. Plasmassa muodostuneet argonionit absorboivat energiaa ja säilyttävät korkean lämpötilan, jolloin ionisaatio jatkuu edelleen ja plasma pysyy toiminnassa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 83; Crouch, Holler & Skoog 2007, 255.)

Plasma syntyy plasmasoihdussa, joka koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsi-putkesta. Soihdun tarkoituksena on rajoittaa ja stabiloida plasma näytteen ohjauksista varten. Näyte kulkeutuu soihdun sisimmässä putkessa kaasun virtauksen mukana. Keskimmaisessä putkessa kulkee argonkaasu, jolla voidaan säätää plasman korkeutta. Uloimmassa putkessa kiertää myös argonkaasu, jonka virtaus jäädyttää keskiputken sisäseiniä. Soihdun yläosassa on vesijäädytteinen induktiokäämi. (Crouch, Holler & Skoog 2007, 256.) Tyypillinen lämpötila argonplasmassa, jossa atomisointi tapahtuu, on 4000–6000°C, mutta lämpötila voi olla

jopa 9000°C (Crouch, Holler & Skoog 2007, 224; iCAP PRO käyttöohje 2021, 4.) Korkein lämpötila plasmalla on soihdun yläosan käämien kohdalla. Plasmaa voidaan tarkastella kohtisuorassa plasman akseliin nähden eli radiaalisesti tai akselia pitkin eli aksiaalisesti. Joillain laitteilla voi olla tietokoneohjattu kytkentäjärjestely molemmille katselumenetelmille. (Crouch, Holler & Skoog 2007, 257; Kellner ym. 2004, 640.)

4.4 Optiikka ja detektori

Jokainen alkuaine absorboi ja emittoi valoa sille ominaisella aallonpituudella ja useiden elementtien signaalit menevät usein päällekkäin. Optiikan avulla eri aallonpituudet erotellaan toisistaan, valo ohjataan detektorille ja muutetaan elektroniseksi signaaliksi. Plasmaemissiospektrometrit voidaan jakaa kahteen tyyppiin, sekventaali- ja simultaanilaitteisiin. Sekventaalilaitte mittaa aallonpituus kerrallaan ja on hitaampi kuin simultaanilaitte. Simultaanilaitte mittaa koko spektrin kerralla ja se perustuu usein Echelle-hilaan, joka erottaa eri aallonpituudet toisistaan. (Jaarinen & Niiranen 2005, 87; Kellner ym. 2004, 643.) CID- detektiotekniikalla (Charge Injection Device) aallonpituudet voidaan mitata samanaikaisesti pikselitekniikkaa hyödyntäen ja aikaansaada tarkka mittaustulos (Thermofisher 2023). Echelle- optiikka ja CID- detektori ovat ihanteellisia metallien analysointiin hankalistakin matriiseista.

4.5 Häiriöt

Tekniikassa voi ilmetä erityyppisiä matriisihäiriöitä, jotka voivat vaikuttaa alkuaineiden määrittämisessä epätarkkuutena. Plasmalla tuotettu emissiospektri on hyvin laaja ja se koostuu kaikista näytteessä olevista alkuaineista ja niiden spektriviivoista. Tämän vuoksi spektraalisia häiriöitä ilmenee emissioviivojen päällekkäisyytenä. Esimerkiksi määritettäessä nikkeliä aallonpituudella 349,3 nm voi raudan emissioviiva häiritä määrittäystä aallonpituudella 349,06 nm. Siksi on tärkeää valita kullekin alkuaineelle sopiva aallonpituus, jolla häiriöitä esiintyy vähiten. (EN-ISO 11885:2007, 9; Harvey 2023, 10.7.)

Aksiaalisella mittaustavalla saavutetaan korkea herkkyys, mutta sillä voi olla voimakkaita matriisihäiriöitä. Se soveltuu mittauksiin, joissa tavoitellaan matalia toteamisrajoja. Radiaalinen mittaustapa soveltuu orgaanisille näytteille ja korkeille pitoisuuksille. Sillä on lievemät matriisihäiriöt, mutta matalampi herkkyys. (iCAP PRO käyttöohje 2021, 28.)

Mittauksissa voi esiintyä myös ei-spektraalisia häiriöitä, kuten fysikaalisia, kemiallisia ja ionisaatiohäiriöitä. Fysikaaliset häiriöt johtuvat yleensä laitteiston tai näytteensyötössä tapahtuvista ongelmista. Näytteensyötössä on tärkeää pump-puletkujen kunto ja liitosten tiiviys, sekä sumuttimen ja sumukammion puhtaus. (Jaarinen & Niiranen 2005, 86; iCAP PRO käyttöohje 2021, 83.) Kemialliset häiriöt johtuvat yleensä sellaisten kemiallisten yhdisteiden muodostumisesta, jotka eivät hajoa plasman kuumuuden avulla (Kellner ym. 2004, 651).

5 VERIFIOINTI

Verifiointi ja validointi ovat käsitteitä, joita käytetään usein ristiin ja niiden ero voi olla epäselvä. Verifiointi on suppeampi menettely kuin validointi ja sillä voidaan osoittaa tulosten oikeellisuus ja menetelmän toimivuus esimerkiksi uuden mittausmenetelmän käyttöönotossa. Jos esimerkiksi aiemmin validoituun näytteen käsittelyyn, näyttematriisiin, tietojärjestelmään tai laitteisiin tehdään muutoksia, voidaan suorittaa verifiointi. Verifiointissa esitetään objektiivista näyttöä siitä, että jokin kohde täyttää vaatimukset, jotka sille on määritelty. Verifiointia tarvitaan myös silloin, kun laboratorioissa otetaan käyttöön laitevalmistajan validoima laite tai jos hankitaan uusi laite, jollainen laboratorioissa jo on. Myös jo käytössä olevan menetelmän ottaminen käyttöön saman laboratorion eri yksikössä testataan toimivaksi verifioimalla. (Hägg 2016, 7–9, 12; Magnusson & Örnemark 2004, 11)

5.1 Verifiointisuunnitelma

Ennen työn aloittamista verifiointista laaditaan suunnitelma, joka täytyy dokumentoida ja hyväksyä. Myös mahdolliset muutokset työn edetessä dokumentoidaan. Suunnitelmassa kuvataan verifiointissa oleva laite tai menetelmä ja sen sovellusalue sekä näyttematriisi. Suunnitelmassa tulee ottaa huomioon mahdolliset lain asettamat vaatimukset. Näitä ovat muun muassa analyysi- ja esikäsittelymenetelmä, määrittämissuoritustarve ja herkkyys. (Hägg 2016, 9.)

Verifiointisuunnitelmassa kerrotaan verifiointin tavoitteet, jotka voivat olla viranomaisilta tai asiakkailta tulevia tai laboratorion itsensä asettamia. Nämä määräävät tulosten tarkkuuden ja kuinka pieniä pitoisuuksia täytyy määrittää. Verifiointin kannalta oleellista on keskittyä tulosten kannalta tärkeisiin tekijöihin ja parametreihin, jolloin verifiointia ei tehdä liikaa tai liian vähän. Suunnitelmaan kuvataan mitattavat näytteet ja niiden käsittely, säilytys ja mahdollisia häiriöitä aiheuttavat tekijät. (Hägg 2016, 9–10.)

Verifiointisuunnitelmaan tulee merkitä verifiointiin osallistuvat henkilöt ja heidän vastualueensa, sekä tavoiteaikataulu. Käytettävät laitteet kirjataan suunnitelmaan ja varmistetaan että ne ovat käyttökunnossa ja kalibroitu jäljitettävästi. (Hägg, 2016, 11.)

5.2 Verifiointiraportti

Verifiointimittauksista laaditaan lopuksi raportti, josta selviää työn tavoite ja toteutus, sekä mitä laitteita, välineitä ja materiaaleja työssä on käytetty. Verifiointiraporttiin kirjataan verifioitavat ominaisuudet, sekä miten tuloksia on tarkasteltu ja kuinka mahdollisia häiriötekijöitä ja mittausepävarmuutta on arvioitu. Yhteenvedossa todetaan, soveltuuko menetelmä aiottuun käyttötarkoitukseen ja täyttääkö se sille asetetut vaatimukset. Raportti allekirjoitetaan laboratorion vastuuhenkilön toimesta ja raportti sekä tulokset arkistoidaan. (Hiltunen ym. 2011, 27.)

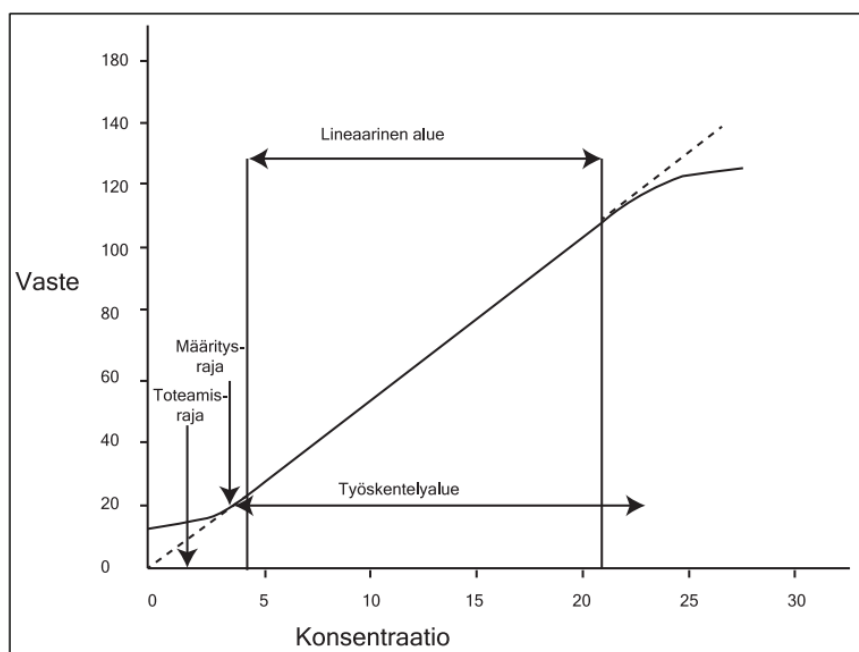
5.3 Verifiointiparametrit ja käsitteet

Verifioinnin laajuudesta riippuu, mitä parametrejä tarvitsee mitata ja tarkastella. Mittauksissa on mahdollista saada useita eri tuloksia yhdellä, hyvin suunnitellulla koejärjestelyllä. Verifiointia tehtäessä täytyy tietää validointiparametrien tulosvaatimukset, joiden tulee täytyä. Menetelmältä vaadittu tarkkuus ja tulosten luotettavuusvaatimukset vaikuttavat kokeiden laajuuteen, määrään ja laatuun. (Mäkinen ym. 1996, 7.)

5.3.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Menetelmää kalibroitaessa määritetään yhteys tutkittavan analyytin pitoisuuden ja mittalaitteen antaman vasteen välillä. Kvantitatiivisissa menetelmissä tulee määrittää, millä pitoisuusalueella menetelmää voidaan käyttää tietyllä tarkkuudella. Mittausalueen alkupäässä rajoittavana tekijänä on menetelmän määrittäminen tai toteamisraja ja loppupäässä mittalaitteen detektio-ominaisuudet, eli sen kyky

havainnoida pitoisuuden muutoksia. Yleensä mittausalueeksi valitaan lineaarinen alue, jonka pienin pitoisuus on luotettavasti saavutettava määrittärajana, mutta toisaalta samalla mittausalueella voi olla useita lineaarisuusalueita. Tällöin pienille ja suurille pitoisuuksille voidaan käyttää eri kalibrointisuoria, kunhan hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys saavutetaan myös epälineaarilla alueella. (Hägg 2016, 23; Mäkinen ym. 1996, 16). Kuviossa 1 nähdään analyysimenetelmän lineaarinen alue ja työskentely- eli mittausalue, sekä toteamis- ja määrittärajat.



KUVIO 1. Analyysimenetelmän lineaarinen alue ja mittaus- eli työskentelyalue (Hiltunen ym. 2011, 12.)

Analyttisessä menetelmässä mitataan sen kykyä antaa hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tutkittavan aineen ja tulosten pitoisuuksien välillä. Lineaarinen alue määritetään tekemällä useita toistoja standardinäytteillä, joissa on tunnetut toisistaan poikkeavat pitoisuudet. Näytteitä on yleensä vähintään viisi nollanäytteen lisäksi ja näytteet tulee valmistaa jäljitettävästi puhtaista reagensseista. Tuloksista laaditaan regressiosuora käyttäen ensisijaisesti pienimmän neliösumman menetelmää. (Hiltunen ym. 2011, 12; Hägg 2016, 23; Mäkinen ym. 1996, 16.)

Lineaarisuutta voidaan arvioida regressiosuoran graafisesta esityksestä, josta silmäämääräisesti nähdään, kulkeeko suora kaikkien pisteiden kautta. Regressioanalyysillä saadaan regressiokerroin, joka kertoo suoran sovituksen hyvyydestä. Lisäksi tulee tutkia residuaali- eli jäännösarvojen jakautumista, joista piirretään kuvaaja. Residuaalit ovat regressiosuoralta laskettujen ja mitattujen y- arvojen erotuksia kullekin x:n arvolle. Jäännösarvojen jakautuessa tasaisesti nollassa molemmiin puolin ilman säännönmukaisuutta, voidaan todeta kalibroitisuoran olevan lineaarinen. Jos kuvaajaan muodostuu selkeä käyrä, voidaan pitoisuus- aluetta pienentää, käyttää suoran sovituksessa toisen asteen yhtälöä tai korvata vaste logaritmisella asteikolla (Hiltunen ym. 2011, 12; Hägg 2016, 23; Mäkinen ym. 1996, 16–18).

5.3.2 Toteamis- ja määritysrajat

Toteamisraja eli LOD (Limit Of Detection) on aineen pienin pitoisuus, joka voidaan havaita luotettavasti ja joka eroaa selkeästi nollanäytteen arvosta. Tällöin voidaan katsoa, että määritetty pitoisuus ei johdu taustan satunnaisvaihtelusta. Määrityksessä nollanäytettä analysoidaan toistuvasti ja tuloksista lasketaan näytteiden keskihajonta ja keskiarvo. Rinnakkaismäärityksiä suositellaan tehtävän vähintään kymmenen, jolloin saadaan riittävän luotettavia tuloksia. (Hiltunen ym. 2011 13; Magnusson & Örnemark 2004, 22)

Menetelmän toteamisrajaa määritettäessä nollanäytteiden tulee olla käsitelty samoin kuin näytteiden. Sekä toteamis- että määritysrajan määrittämiseen käytettävien näytteiden tulee olla joko nollanäyte, eli se ei sisällä analysoitavaa ainetta, tai näytettä, jossa on analyyttiä LOD- odotusarvon verran tai alle. (Magnusson & Örnemark, 2004. 21.) Toteamisraja voidaan laskea kaavalla 1, jossa x_0 on nollanäytteiden keskiarvo ja s_0 nollanäytteiden vasteiden keskihajonta (Hiltunen ym. 2011, 13.)

$$LOD = x_0 + 3 \cdot s_0$$

Määrittäysraja eli LOQ (Limit of quantification) on kvantitatiivisessa määrittäyksessä pienin pitoisuus, jolle voidaan antaa epävarmuusarvio. Nollanäytettä suositellaan mitattavan 6–10 kertaa. Tavallisesti määrittäysraja lasketaan kaavalla 2, jossa x_0 on nollanäytteiden keskiarvo ja s_0 on nollanäytteiden keskihajonta. Useimmiten määrittäysrajan katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteiden keskihajonta, riippuen mitä menetelmää käytetään. Mikäli mitattavan analyytin pitoisuus jää määrittäysrajan ja toteamisrajan välille, voidaan todeta näytteessä olevan analyyttiä, mutta se sisältää huomattavan epävarmuuden. (Hiltunen ym. 2011, 13; Magnusson & Örnemark 2004, 24)

$$LOQ = x_0 + 10 \cdot s_0 \quad 2$$

5.3.3 Tarkkuus ja todenmukaisuus

Analyysimenetelmässä pyritään mahdollisimman tarkkoihin ja todenmukaisiin tuloksiin, jolloin systemaattista virhettä ei tulisi olla ja satunnaisvirheen tulisi olla mahdollisimman pieni. Tulosten tarkkuus pyritään määrittämään systemaattisen ja satunnaisen virheen avulla ja menetelmän tarkkuutta arvioidaan todenmukaisuutta tutkimalla. (Hiltunen ym. 2011, 17; Mäkinen ym. 1996, 24.)

Yleensä mittauksen todenmukaisuus ilmaistaan poikkeamana eli verrataan menetelmällä saatuja tuloksia referenssiarvoon. Referenssiarvo voi olla tunnetun vertailumateriaalin tai tunnetun menetelmän avulla saatu arvo. Ihanteellinen referenssimateriaali olisi samanlaisen matriisin omaava, sertifioitu vertailumateriaali. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää itse tehtyjä vertailumateriaaleja, jossa tunnettu määrä sertifioitua vertailumateriaalia lisätään tarkoituksenmukaiseen matriisiin. Myös laboratorioden välisillä vertailumittauksilla voidaan tutkia mittausten todenmukaisuutta. (Hiltunen ym. 2011, 18.)

Systemaattinen virhe on mittausvirheen osa, joka säilyy mittauksen toistoissa vakiona tai vaihtelee ennustettavasti (SFS-ISO 11352 2013, 7). Todenmukaisuus kuvaa systemaattisen virheen osuutta. Todenmukaisuuden määrittäyksessä ana-

lysoidaan useita, esimerkiksi 6–10 kpl sertifioituja rinnakkaisnäytteitä menetelmäohjeen mukaisesti ja niiden pitoisuus määritetään. Poikkeama *bias* voidaan laskea kaavalla 3, jossa c_i on mitattujen pitoisuuksien keskiarvo ja $c_{ref\ i}$ referenssimateriaalien keskiarvo. (Hiltunen ym. 2011, 14, 18.) Tuloksesta saadaan prosentuaalinen arvo kertomalla se sadalla.

$$bias = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\% \quad 3$$

Satunnaisvirhe on mittausvirheen osa, joka mittauksista toistettaessa vaihtelee tavalla, jota ei voida ennustaa (SFS-ISO 11352 2013, 7). Satunnaisvirhe voidaan laskea mitattujen pitoisuuksien keskihajonnalla (Nordtest 2017, 20).

5.3.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on arvio, jolla ilmoitetaan rajat, joiden sisällä todellinen arvo tietyllä todennäköisyydellä on. Myös tulosten laatua voidaan tarkastella mittausepävarmuuden avulla. Menetelmässä se on riippuvainen näytteen matriisista ja pitoisuudesta. Mittausepävarmuuden arvoa tarvitaan muun muassa silloin kun verrataan tuloksia keskenään ja arvioidaan kuinka luotettavia ne ovat. (Mäkinen ym. 1996, 53.)

Systemaattinen virhe saadaan selville varmennettujen vertailumateriaalien tai kontrollinäytteiden avulla. Satunnaisvirhettä arvioidaan rinnakkaisnäytteiden hajonnan avulla. Mittausepävarmuus koostuu eri vaiheiden epävarmuustekijöistä. Kun nämä tekijät yhdistetään, saadaan yhdistetty mittausepävarmuus eli kokonaisepävarmuus u_c . Tämän laskemiseen tarvitaan laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ ja menetelmän ja laboratorion harha $u(bias)$ (Mäkinen ym. 1996, 53.) Laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ voidaan laskea kaavalla 4, jossa s_{RW} on kontrollinäytteiden keskihajonta ja s_r mittauksen toistettavuuskeskihajonta, joka voidaan määrittää sarjasta rinnakkaismäärittämisistä (Nordtest 2017, 15).

$$u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + s_r^2} \quad 4$$

Menetelmän ja laboratorion harhaa $u(bias)$ voidaan tarkastella sertifioidujen referenssimateriaalien avulla. Vertailunäytteitä tulisi mitata vähintään viitenä eri mitauspäivänä tai -sarjana. Harha voidaan laskea kaavalla 5, jossa $bias$ on mitatun ja vertailunäytteen poikkeama, s_{bias} satunnainen virhe eli mitattujen pitoisuuksien keskihajonta, n näytteiden määrä, c_{ref} vertailunäytteen pitoisuus ja $u(c_{ref})$ referenssimateriaalin epävarmuus. (Nordtest 2017, 19–20.)

$$u(bias) = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(c_{ref})^2} \quad 5$$

Yhdistetty epävarmuus u_c lasketaan kaavalla 6, jossa $u(R_w)$ on laboratorion sisäinen uusittavuus ja $u(bias)$ menetelmän ja laboratorion harha (Nordtest 2017, 51).

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad 6$$

Tästä voidaan laskea vielä laajennettu epävarmuus U kaavalla 7. Laajennetulla epävarmuudella päästään yleensä 95 % luottamustasolle. (Nordtest 2017, 2.)

$$U = 2 \cdot u_c \quad 7$$

5.3.5 Saanto

Saannolla mitataan analyysimenetelmän kykyä havaita analysoitavan aineen kokonaismäärää. Sitä voidaan tutkia muun muassa vertaamalla saatua tulosta tunnetun menetelmän tuloksiin tai vertaamalla sertifioidulla vertailumateriaalilla saattuihin tuloksiin. Saantoa voidaan tutkia myös lisäämällä tunnettu pitoisuus analyyttiä näytteeseen eli lisäyksen avulla. Saanto R ilmoitetaan yleensä saantoprosenttina kaavalla 8, jossa C_1 on todellinen saanto ja C_2 teoreettinen saanto. (Ehder 2005, 32–33.)

$$R (\%) = \frac{C_1}{C_2} \cdot 100 \% \quad 8$$

5.3.6 Kahden menetelmän toisiinsa vertaaminen

Uuden menetelmän verifiointissa tulee saatuja tuloksia verrata jo validoidun menetelmän tuloksiin. Menetelmien samanarvoisuutta voidaan tutkia t-testillä. t-testiä käytetään tilastolliseen tarkkuuden tarkasteluun, jossa tutkitaan ovatko saadut tulokset yhtä suuria vai eroavatko ne toisistaan. Ensin lasketaan kaavalla 9 kahden menetelmän tulosten erotusten keskiarvo d , jossa d_i on tulosten erotus ja n näytteiden lukumäärä. Varianssi s_d^2 lasketaan kaavalla 10 ja t -arvo kaavalla 11, jossa sd on neliöjuuri s_d^2 :sta. (Mäkinen ym. 1996, 63.)

$$d = \frac{\sum d_i}{n} \quad 9$$

$$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n - 1} \quad 10$$

$$t = \frac{d}{\sqrt{\frac{s_d^2}{n}}} = \frac{d\sqrt{n}}{s_d} \quad 11$$

Laskettua tulosta verrataan t- testin kriittisiin arvoihin. Mikäli saatu tulos on pienempi kuin taulukon teoreettinen arvo, voidaan katsoa, että eri menetelmillä saadut tulokset eivät eroa tietyllä todennäköisyydellä ja tietyllä luottamusvälillä toisistaan. (Mäkinen ym. 1996, 64.)

5.3.7 Vertailumittaukset

Vertailumittauksia tekemällä voidaan tehdä laboratorion ulkoista laadunvarmennusta. Niiden tarkoituksena on osoittaa, että mittaustulokset ovat oikeita ja vertailukelpoisia. Laboratorion akkreditoinnille vaatimuksena on, että se osallistuu laboratorioden välisiin pätevyyskokeisiin ja menestyy niissä vaadittavalla tasolla. Kun laboratorion pätevyyttä arvioidaan, toimitetaan mittausta varten näyte, jonka pitoisuus tunnetaan. (Hiltunen ym. 2011, 68.) Pätevyyskokeisiin osallistujien suoriutumista arvioidaan ennalta määritetyin ehdoin ja laboratorio saa riippumattoman arvion analytiikan laadusta (SYKE 2022). Suomessa toimivista pätevyyskokeiden järjestäjistä yksi on Profitest Syke, joka on akkreditoitu pätevyyskokeiden ja vertailumittausten järjestäjä (SYKE 2023).

Vertailukokeiden järjestäjänä voivat olla alallaan tunnetut ja arvostetut järjestäjät tai kansainväliset kriteerit täyttävät kansalliset tai kansainväliset järjestäjät. Järjestäjien tulee noudattaa kansainvälisiä standardeja. Näistä keskeisin on standardi SFS-EN ISO/IEC 17043. (2010.)

Tulosten vertailussa ja tulosten tulkinnassa käytetään tilastollisia menettelyjä. Tuloksista voidaan laskea oman laboratorion poikkeamaa vertailuarvosta kaavalla 12, jossa X on asetettu tavoitearvo ja x on oman laboratorion arvo. (Hiltunen ym. 2011, 71.)

$$\frac{(x - X)}{X} \cdot 100 \% \quad 12$$

Pätevyyden arviointia tehdään myös z- arvon avulla kaavalla 13, jossa s on keskihajonnan asetettu tavoitearvo kyseisellä pitoisuusalueella. Z-arvon perusteella voidaan arvioida laboratorion menestystä vertailukokeessa. (Mäkinen, Kauppi, Huhtala, Suortti, Kalevi & Vänni 1999, 11).

$$z = \frac{x - X}{s} \quad 13$$

Tuloksen hyväksyttävyydelle on olemassa tietyt raja-arvot, jotka ovat taulukossa 1 (Proftest Syke 2022).

TAULUKKO 1. Raja-arvot z- arvolle

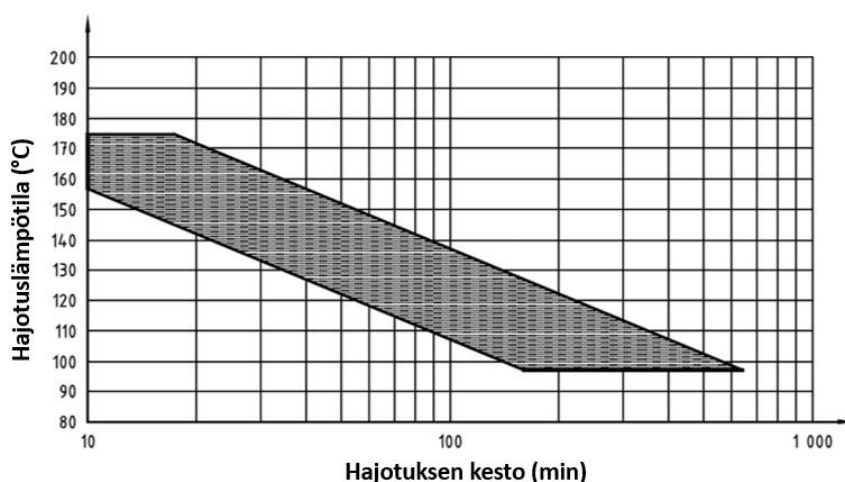
$ z < 2$	Hyväksyttävä
$2 \leq z \leq 3$	Arveluttava
$ z > 3$	Hylätty

6 KOKEELLINEN OSUUS

Typpihapolla kestäväidyt vesinäytteet esikäsiteltiin autoklaavissa ennen määrittystä, koska luonnonvesinäytteet sisälsivät kiintoainetta eivätkä olleet kirkkaita. Tarkoituksena oli saada kaikki kiintoaineeseen sitoutunut rauta analysoitavaan muotoon. Suodattamattomasta, happokäsitellystä näytteestä määritettiin kokonaisrautapitoisuus ICP-OES analysaattorilla. Saatuja tuloksia verrattiin nykyään käytössä olevan mikroaaltouuniavusteisella menetelmällä esikäsiteltyjen näytteiden tuloksiin. Lisäksi vertailua tehtiin fotometrisellä menetelmällä saatuihin raudan pitoisuuksiin.

6.1 Näytteiden esikäsitely

Vesinäytteet esikäsiteltiin typpihappohajotuksella, jolloin orgaaninen aines liukeni näytteeseen. Hajotus tehtiin autoklaavissa ja standardin SFS-EN ISO 15887-2 mukaan. Tarkoituksena oli löytää lämpötilaohjelma, jossa esikäsitelyyn käytetty aika olisi mahdollisimman lyhyt, mutta lämpötila nousisi tarpeeksi, jotta hajoaminen tapahtuisi. Näyteputket, joita käytettiin näytteiden säilömiseen esikäsitelyn aikana, kestävät 121°C lämpötilan ja tämä tuli ottaa huomioon lämpötilaohjelmassa. Putkien tuli olla myös inerttejä, eli niistä ei saanut liueta näytteeseen ylimääräisiä aineita.



KUVA 1. Sallittu lämpötila-alue ja kesto typpihappohajotuksessa (SFS-EN ISO 15887-2 2002, muokattu)

Standardiohjeen mukaisesti vesi-happoseoksen kiehumispisteessä (103°C, 101,3 kPa) ohjelman vähimmäiskesto on 120 minuuttia, jotta orgaaninen aines hajoaa. Kestoa voidaan kuitenkin lyhentää nostamalla lämpötilaa, jolloin joka 15°C lämpötilan nousu puolittaa ohjelman keston. Standardissa olevasta kuvasta (kuva 1) näkee koko sallitun alueen, jonka sisällä lämpötilan tulee olla ja miten se korreloi ohjelman keston kanssa.

Standardin SFS-EN ISO 15887-2 2002 mukaisesti polypropeenista valmistettuihin näyteputkiin pipetoitiin 20 ml hyvin sekoitettua vesinäytettä ja lisättiin 5 ml typpihappoa. Nollanäytteissä oli 20 ml ultrapuhdasta (MilliQ) vettä ja sama määrä typpihappoa. Pipetointeihin käytettiin automaattipipettiä. Kontrollinäyte M9 valmistettiin Merck Multielementtiliuoksesta (M1.15474). Perusliuosta pipetoitiin 1,25 ml 100 ml:aan ultrapuhdasta vettä. Tätä kontrollia otettiin näytettä vastaava määrä 20 ml ja lisättiin typpihappoa 5 ml. Kontrollinäytteessä raudan pitoisuus oli 190 µg/l.

Näyteputket punnittiin ja korkit jätettiin löyhästi auki autoklaavin paineen takia. Näytteitä autoklavoitiin Systec VX-55 autoklaavissa 118°C:ssa 60 minuuttia. Autoklaaviohjelman lämmitysvaiheen kesto oli noin 20 minuuttia, pitovaiheen 60 minuuttia ja jäähdytysvaiheen 10 minuuttia, eli yhteensä 90 minuuttia. Näytteet jäähdytettiin huoneenlämmössä ja näyteputket punnittiin, jotta nähtiin, onko näytteissä tapahtunut haihtumista.

Mikroaaltouuniavusteisessa typpihappohajotuksessa käytettiin CEM MarsX tai Mars6 mikroaaltouuneja. Näytteet, nollanäytteet ja kontrolli valmistettiin samoin kuin edellä PTFE:stä valmistettuihin näyteputkiin. Putkien pesusta huolehtii välihuolto menettelyohjeen LM07 mukaisesti. Mikroaaltouunin teho vaihteli 1030–1800 W välillä, lämpötila nousi 20–25 minuutin aikana 175°C:een ja pysyi siellä 10 minuuttia. Lopuksi oli vielä jäähdytysvaihe, joka kesti 15 minuuttia. Mikroaaltouunihajotuksen kokonaiskesto näytteille oli 50 minuuttia, jonka jälkeen näytteet täytyy vielä jäähdyttää huoneenlämmössä. Näytteitä voidaan käsitellä mikroaaltouunissa kerralla 40 kappaletta.

6.2 Reagenssit

Näytteiden esikäsitelyssä, kalibroinnissa ja analysoinnissa käytettiin analyysipuhtaita reagensseja ja ultrapuhdasta vettä (Milli-Q). Väkevää, 69–70 % typpihappoa (laatu erityispuhdas) käytettiin typpihappohajotukseen esikäsitelyssä, nollanäytteisiin, sekä näytteiden laimennoksissa. Vesinäytteiden kestäväntiin käytettiin noin 7 mol/l typpihappoa, joka valmistettiin väkevästä typpihaposta laimentamalla 1:1. Kestävöitäviin näytteisiin lisättiin 1 ml happoa 100 ml:aan näytettä.

Kalibrintiliuokset raudalle olivat seoskalibrintiliuoksia, joissa on mukana myös muita alkuaineita. Kalibrintiliuoksiin käytettiin Merck Fe M1.70326 perusliuosta, jonka pitoisuus raudalle on 1000 ± 2 mg/l. Kalibrintiliuokset ovat pitoisuudeltaan 1 mg/l ja 10 mg/l. Pitoisuudeltaan 10 mg/l BC10 liuos valmistettiin lisäämällä 10 ml kutakin metallin perusliuosta 1000 ml:n mittapulloon ja täyttämällä vedellä merkkiin. Toinen kalibrintiliuos BC1, jonka pitoisuus on 1 mg/l tehtiin lisäämällä 10 ml:aa kalibrintiliuos 10 mg/l 100 ml:n mittapulloon. Raudan lisäysliuos valmistettiin samasta perusliuksesta kuin kalibrintiliuos lisäämällä 5 ml metallin perusliuosta 100 ml:n mittapulloon, jolloin raudan pitoisuus liuoksessa oli 50 mg/l.

Raudan kontrolliliuokset tehtiin Merckin multielementtiliuoksesta I M1.15474, jossa on useita eri alkuaineita. Raudalle käytetään neljää kontrolliliuosta, joiden pitoisuudet ovat 11,4 µg/l, 22,8 µg/l, 190 µg/l ja 1368 µg/l. Pipetointilavuudet ovat taulukossa 2. Kahta pienintä kontrollia varten tarvittiin välilaimennos M1, jonka rautapitoisuus oli 750 µg/l ja tehtiin lisäämällä 5 ml perusliuosta 100 ml:n mittapulloon täyttäen vedellä merkkiin.

TAULUKKO 2. Kontrollien pitoisuudet ja pipetointilavuudet

Fe kontrolli	Fe pitoisuus µg/l	Pipetoitava liuos	Pipetoitava tilavuus ml/100 ml
M17	11,4	M1	1,5
M3	22,8	M1	3,0
M9	190,0	Perusliuos	1,25
M6	1368,0	Perusliuos	9,0

Typpihappokäsiteltyjä näytteitä varten kontroleihin ja kalibroitiliuoksiin lisättiin 5 ml väkevää typpihappoa 20 ml:aan näytettä, jolloin liuoksille saatiin sama happotausta kuin näytteille. Kalibrointi- ja kontrolliliuokset säilytettiin huoneenlämmössä muovipulloissa.

APA-liuosta käytettiin Auto Peak- toiminnon yhteydessä ja sillä voidaan hienosäätää emissiosignaalien mittauskohtaa. Signaalit tarkistettiin joka päivä ennen varsinaisten mittausten aloittamista. APA- liuos valmistettiin kalibroitiliuosten perusliuoksista lisäämällä 10 ml perusliuosta ja 10 ml 7 M typpihappoa 1000 ml:aan vettä.

Kaikki lasiset välineet olivat happopestyjä välinehuollossa käytössä olevan menetelmäohjeen mukaisesti. Kantokaasuna ICP-OES- laitteessa käytettiin AGA argonia, laadultaan nestemäinen argon High Tech 5.0.

6.3 Laitteisto ja mittausparametrit

Vesinäytteiden määritykset tehtiin Thermo Scientific iCAP PRO ICP-OES- analyysilaitteella (laitenumero 21-0098), johon oli liitetty Cetax ASX-560 automaattinen näytteenvaihtaja. Käytettävällä menetelmällä mitataan optisella spektrometrillä alkuaineiden atomiemissiota. Näyte pumpataan konsentriseen sumuttimeen, neste muuttuu hienoiksi aerosolipisaroiksi sumutinkammiossa, josta pienimmät pisarat siirtyvät argonplasmaan. Alkuaineiden atomit virittyvät, spektri hajotetaan echelle-hilalla ja viivojen intensiteetit mitataan CID-detektorilla. Tietokoneohjelma Qtegra prosessoi signaalit ja muuttaa ne pitoisuuksiksi. Laitetta ja näytteenyöttäjää ohjataan myös ohjelman avulla. Näytteenyöttö on sijoitettu erilliseen kaappiin, jolloin happohöyryt ja hajut eivät pääse huoneilmaan. Lisäksi laitteistoon kuuluu plasman vesijähdyttävä Thermoflex 900.

ICP-OES laite mittaa raudan pitoisuutta kolmella eri aallonpituudella, mutta pitoisuus otetaan yhdeltä aallonpituudelta, joka on määritelty ensisijaiseksi laitevalmistajan ohjeiden ja standardin SFS-EN ISO 11885 perusteella. Raudan ensisijainen aallonpituus, josta mittaus tapahtuu, on 238,204 nm ja se mitataan aksi-

aalisella mittaustavalla. Muiden aallonpituuksien avulla voidaan arvioida mahdollisia matriisin aiheuttamia häiriöitä. Määrittämissä käytettävät plasmaolosuhteet on määritelty laitevalmistajan ohjeiden mukaan.

Mittausohjelmaan on määritelty määrittämissuhteet, kuten mitattava spektriviiva, pohjaviivan korjaus, intensiteettiviivan mittaustaikapaikka, kalibrointiliuosten pitoisuudet, rinnakkaisten mittausten määrä ja mittauksen aloituksen ajoitus. Laite mittaa määrittelyjen spektriviivojen intensiteetin kaksi kertaa peräkkäin. Näytteiden mittausten välillä laitteeseen imetään huuhteluliusta, jossa on Milli Q- vettä ja typpihappoa suhteessa 1 ml typpihappoa/ 100 ml vettä. ICP-OES- laitteistossa käytetyt asetukset ja muut tiedot ovat taulukossa 3.

TAULUKKO 3. ICP-OES- laitteistossa käytetyt asetukset

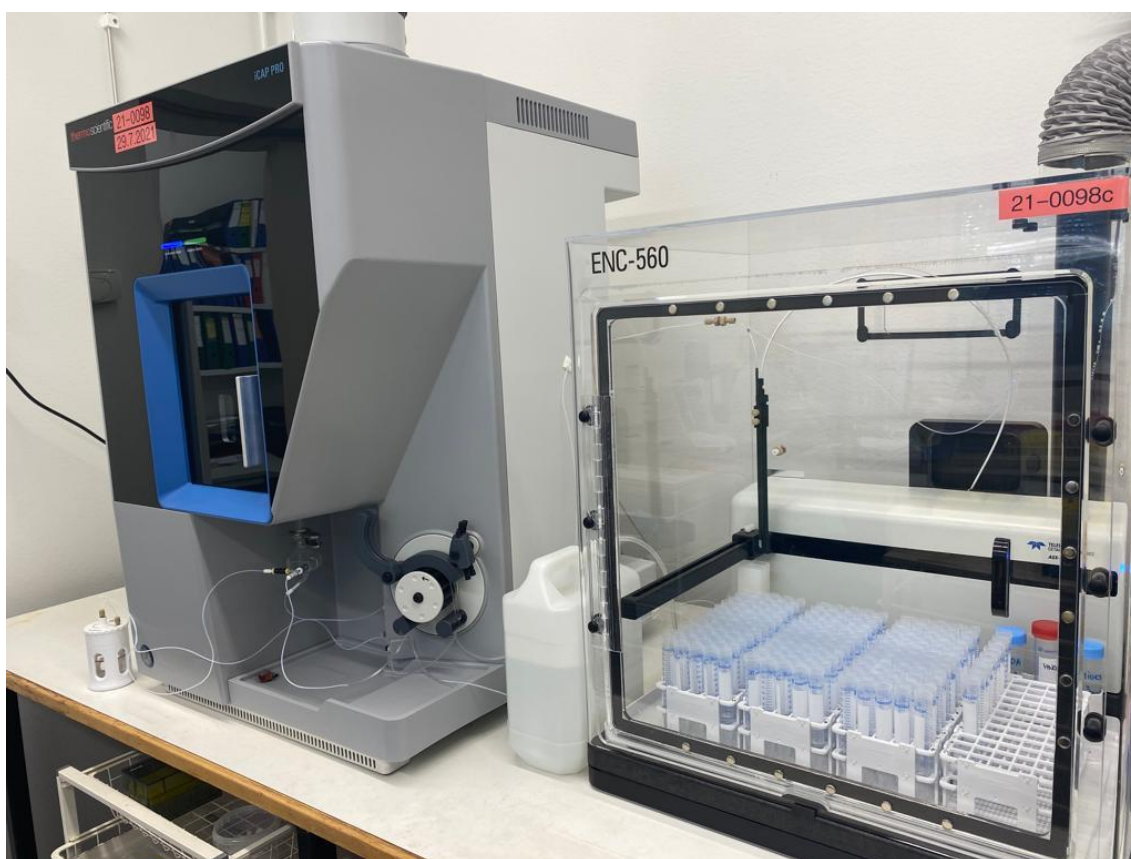
Kalibrointi	Lineaarinen
Plasman tarkastelu	Aksiaalinen
Toistomittaukset	2
Näytteen syöttöaika	20–40 s
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,60 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,50 l/min
Jäähdytyskaasun virtausnopeus	12 l/min
Sumuttimen kaasun paine	2,58 bar
RF- teho	1150 W
Pumpun nopeus	45 rpm
Kaasu	AGA argon
Huuhteluliuos	0,5 % HNO ₃ - liuos

6.4 Verifiointimittaukset ja niiden suoritus

Verifiointisuunnitelman mukaan tarkoituksena oli määrittää menetelmälle määrittämis- ja toteamisraja, tarkkuus ja todenmukaisuus, mittausepävarmuus ja saanto. Lisäksi verrattiin kahdella eri esikäsittelymenetelmällä saatuja tuloksia toisiinsa ja autoklaavissa käsiteltyjen näytteiden tuloksia SYKE- vertailunäytteisiin. Vesinäytteiden mittaukset perustuivat standardiin SFS- EN ISO 11885: Water quality- Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission

spectroscopy. Vesinäytteiden analysointiin iCAP PRO- laitteella oli jo laboratoriossa käytössä ollut validoitu ja optimoitu menetelmä, jota käytettiin mittauksissa. Verifiointisuunnitelma on liitteessä 7.

Kaikki verifiointimittausten näytteet, kontrollinäytteet ja nollanäytteet käsiteltiin samoin ja analysoitiin iCAP PRO- laitteella (kuva 2). Autoklaavissa käsitellyt näytteet määritettiin yksinkertaisella ja viisinkertaisella laimennoksella. Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaismääritys, johon oli lisätty tunnettu pitoisuus raudan standardinlisäysliuosta. Lisäysliuosta pipetoitiin 40 µl 4 ml: aan näytettä. Happokäsiteltyjen vesinäytteiden näytesarjassa oli mukana myös kontrollinäyte, joka käsiteltiin samoin kuin näytteet, eli se oli näytteiden mukana autoklaavissa.



KUVA 2. Määrityksessä käytetty iCAP PRO ICP-OES- laitteisto ja automaattinen näytteenvaihtaja Cetax ASX-560

Laitteen herkkyys testattiin toimintatestillä ennen määrittämisen aloittamista. Herkkyyttä seurataan APA-liuoksen rikin (S), natriumin (Na) ja magnesiumin (Mg) avulla. Rikin avulla seurataan, että plasman ja optiikan välinen ikkuna on puhdas. Natriumin ja magnesiumin signaalia seuraamalla varmistetaan, että soihdun si-
vikkunan ikkuna on riittävän puhdas luotettavaa mittausta varten. Alkuaineiden mittauksissa käytettyjen aallonpitoisuuksien häiriöttömyyttä tarkasteltiin saatujen spektriviivojen avulla. Raudan määrittämisessä mahdollisia häiriöitä voi aiheuttaa koboltti (Co). Onnistuneessa toimintatestissä integrointipaikkojen tulee peittää signaalien huiput. Lisäksi tarkastellaan valittujen alkuaineiden intensiteetit ja suhteellinen keskihajonta (RSD).

Kalibrointi suoritettiin ennen näytteiden määrittämistä kolmen pisteen kalibroinnilla, joka on laitevalmistajan suositus. Käytettävällä menetelmällä kalibrointipisteet ovat 0 mg/l, 1 mg/l ja 10 mg/l. Korrelaatiokerroin r kalibroinnissa tulee olla $>0,995$. Kalibroinnin hyvyttä arvioidaan myös kontrolliliuoksilla, joiden tulosten tulee olla niille asetetuissa rajoissa. Nollanäyte ja kontrolliliuokset määritetään aina ajosarjan alussa ja lopussa, sekä 15 näytteen välein.

6.4.1 Toteamis- ja määrittämisen raja-arvojen määrittäminen

Toteamis- ja määrittämisen raja-arvojen määrittämistä varten mitattiin 25 nollanäytettä ja rajat laskettiin raudan pitoisuuksien avulla. Nollanäytteissä oli Milli Q- vettä ja typpihappoa samassa suhteessa kuin muissa näytteissä ja ne esikäsiteltiin autoklaavissa samoin kuin muut mitattavat näytteet ja analysoitiin ICP-OES laitteistolla.

6.4.2 Tarkkuuden ja todenmukaisuuden määrittäminen

Tarkkuutta ja todenmukaisuutta tutkittiin neljän eripitoisen kontrollinäytteen avulla. Kontrolliliuokset olivat rautapitoisuuksiltaan 11,4 µg/l, 22,8 µg/l, 190 µg/l ja 1368 µg/l. Tuloksista laskettiin MUKIT- ohjelman avulla systemaattinen ja satunnainen virhe.

6.4.3 Mittausepävarmuuden määrittäminen

Laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ määritettiin kontrolliliuoksia apuna käyttäen ja rinnakkaismittauksista. Menetelmän ja laboratorion harha määritettiin kontrolliliuosten avulla. Näistä komponenteista laskettiin laajennettu mittausepävarmuus U . Mittausepävarmuuden tarkastelussa käytettiin apuna MUKIT-ohjelmistoa.

6.4.4 Saannon määrittäminen

Vesinäytteisiin tehtiin 625 µg/l standardilisäys. Verifioinnin aikana tehtiin yhteensä 52 standardilisäystä. Raudan standardilisäysliuosta lisättiin 40 µl 4 ml:aan näytettä.

6.4.5 Tulosten vertailu esikäsittelymenetelmien välillä

Tulosten vertailussa esikäsittelymenetelmien välillä käytettiin 36 näytteen tuloksia. Tuloksia verrattiin myös laboratorion puhdasvesiosastolla käytössä olevalla fotometrisellä menetelmällä, eli diskreettiallyysillä saatuihin tuloksiin. Tähän vertailuun käytettiin 18 näytteen tuloksia. Murtovesistä otetut näytteet poistettiin, koska tulokset erosivat toisistaan selkeästi, joten ne eivät olleet luotettavia.

6.4.6 SYKE pätevyyskokeiden suoritus

Käytössä oli viisi SYKE vertailunäytettä ja matriisina luonnonvesi. Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaismittaus ja jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi laimennosta, kuten muillekin näytteille.

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

Työn tavoitteena oli saavuttaa nykyisen menetelmän mukaiset määritysrajat ja mittausepävarmuudet, jotka on määritetty laitteen käyttöönottoverifioinnin yhteydessä. Määritysraja raudalle ICP-OES- mittauksissa on 10 µg/l. Koska esikäsitelymenetelmän vaihdon ei tule vaikuttaa ICP-OES- mittauksiin, tulee mittausalueen ja lineaarisuuden pysyä samana kuin laitteen validoinnin yhteydessä on määritetty.

Näytteet punnittiin ennen ja jälkeen typpihappohajotusta autoklaavissa. Näytteen massa oli lisääntynyt hieman kaikissa muissa näyteputkissa, paitsi sellaisissa, jotka olivat vääntyneet ja painuneet sisään. Tämä ei kuitenkaan näyttänyt vaikuttavan tuloksiin, koska massan poikkeama oli kaikissa alle prosentin verran. Autoklaavihajotuksen kokonaiskesto oli 90 minuuttia ja mikroaaltohajotuksen 50 minuuttia.

7.1 Toteamis- ja määritysrajan tulokset

Toteamisrajana tällä hetkellä käytössä olevassa menetelmässä on 3,33 µg/l. Menetelmän verifioinnissa toteamisraja laskettiin käyttämällä kaavaa 1.

$$\begin{aligned} LOD &= 0,456622 \frac{\mu g}{l} + 3 \cdot 0,938588 \frac{\mu g}{l} \\ &= 3,272385 \frac{\mu g}{l} \\ &= 3,27 \frac{\mu g}{l} \end{aligned}$$

Määritysrajana tällä hetkellä käytössä olevassa menetelmässä raudalle on 10 µg/l. Määritysraja laskettiin kaavalla 2, poikkeuksena kerroin 9, jota käytettiin käytössä olevan menetelmäohjeen mukaisesti. Mitatut nollanäytteet ovat liitteessä 1.

$$\begin{aligned}
 LOQ &= 0,456622 \frac{\mu g}{l} + 9 \cdot 0,938588 \frac{\mu g}{l} \\
 &= 8,90391 \frac{\mu g}{l} \\
 &= 8,90 \frac{\mu g}{l}
 \end{aligned}$$

Nollanäytteet, joissa oli selkeästi suuri pitoisuus, voitiin poistaa tuloksista, mikäli rinnakkainen nollanäyte oli pienempi. Poistettuja nollanäytteitä oli kolme kappaletta. Nollanäytteen suuri rautapitoisuus oli mahdollisesti kontaminoitunut tai sen edellä oli analysoitu suuren rautapitoisuuden omaavaa näytettä, joka näkyi muistiefektinä mittauksessa.

7.2 Tarkkuuden ja todenmukaisuuden tulokset

Mittausten todenmukaisuus ilmaistaan poikkeamana ja se kuvaa systemaattisten virheiden osuutta. Mittauksissa käytettiin kontrolliliuoksia eri pitoisuuksilla ja niistä laskettiin poikkeama kaavalla 3. Esimerkkinä laskettu poikkeama (*bias*) kontrollinäytteelle M17, jonka todellinen arvo on 11,4 $\mu\text{g/l}$. Kaikkien kontrollinäytteiden tulokset tarkkuudelle ja todenmukaisuudelle ovat taulukossa 4.

$$bias = \frac{11,5546 \frac{\mu g}{l} - 11,4000 \frac{\mu g}{l}}{11,4000 \frac{\mu g}{l}} \cdot 100\% = 1,36\%$$

TAULUKKO 4. Kontrollinäytteiden tulokset tarkkuudelle ja todenmukaisuudelle

Kontrolli	M17	M3	M9	M6
Mittausten määrä	164	200	225	194
Keskiarvo $\mu\text{g/l}$	11,55	22,54	187,84	1323,16
Todellinen arvo $\mu\text{g/l}$	11,4	22,8	190	1368
Poikkeama %(<i>bias</i>)	1,36	-1,12	-1,14	-3,28
Satunnaisvirhe % s_{bias}	5,78	4,41	2,15	2,19

Tarkkuuden laskemiseen käytettiin arvoja pidemmältä aikaväliltä. Kontrollinäytteiden systemaattiset virheet ovat välillä -3,28–1,36 % ja satunnaisvirheet välillä 2,15–5,78 %. Kontrollinäytteiden poikkeamat ovat osa mittausepävarmuuden laskentaa ja tulokset löytyvät liitteestä 3.

7.3 Mittausepävarmuuden tulokset

Mittausepävarmuuden tarkastelussa käytettiin apuna MUKIT-ohjelmistoa. Laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$ määritettiin kontrolliliuoksia apuna käyttäen ja rinnakkaismittauksista. Menetelmän ja laboratorion harha u (bias) määritettiin kontrolliliuoksia käyttäen. Näistä komponenteista laskettiin laajennettu mittausepävarmuus U käyttäen kerrointa 2. Mittausepävarmuusraportit ovat liitteessä 2.

Verifiointissa tarkasteltiin 68 luonnonvesinäytteen rinnakkaismäärittämiä kolmella eri pitoisuusalueella. MUKIT-ohjelmalla tehdyn mittausepävarmuusarvioinnin pohjalta saatiin alla olevassa taulukossa 5 esitetyt tulokset.

TAULUKKO 5. Laboratorion sisäinen uusittavuus ja harha, sekä niistä laskettu laajennettu mittausepävarmuus U

Luonnonvesi	10–20 µg/l	20–100 µg/l	>100 µg/l
$u(R_w)$	10,97 %	4,76 %	2,24 %
$u(\text{bias})$	2,88 %	2,76 %	3,76 %
U	23 %	11 %	9 %

Verrattaessa uuden menetelmän laajennettua epävarmuutta käytössä olevan menetelmän epävarmuuteen, nähdään että uudella menetelmällä saadut tulokset ovat pienempiä eli asetettu mittausepävarmuustavoite täyttyy (taulukko 6).

TAULUKKO 6. Laajennettu epävarmuus nykyään käytössä olevalle ja uudelle menetelmälle

Luonnonvesi	10–20 µg/l	20–100 µg/l	>100 µg/l
Vanha menetelmä U	30 %	21 %	14 %
Uusi menetelmä U	23 %	11 %	9 %

7.4 Saannon tulokset

Verifioinnissa tehtiin yhteensä 52 standardinlisäystä. Lisäysten keskimääräinen saantoprosentti oli 107 % ja saantoprosentit vaihtelivat välillä 90–125 %. Näytteiden saantoprosentit ovat liitteessä 4. Laboratorion asettama tavoite saannolle on 70–120 %. Liian suuri saanto on yleensä pipetoinnissa tapahtunut virhe tai näytteessä on niin pieni pitoisuus analysoitavaa alkuainetta, että analyysin tarkkuus kärsii. Koska näytteet määritettiin jo validoidulla menetelmällä, ei syynä liian suu-
relle saannolle todennäköisesti ole matriisihäiriö. Menetelmän aallonpituus on va-
littu sellaiseksi, jossa häiriöitä ei juurikaan esiinny. Rautamäärityksessä matriisi-
häiriöitä aiheuttaa yleensä koboltti (SFS-EN ISO 11885 2009, 7.) mutta sitä ei
puhtaissa luonnonvesissä suurissa määrin esiinny (liite 8).

7.5 Tulosten vertailu esikäsitelymenetelmien välillä

Eri menetelmillä saatuja tuloksia verrattiin keskenään t- testin avulla. Autoklaa-
villa esikäsiteltyjen näytteiden tuloksia verrattiin mikroaaltouunihajotuksella esi-
käsiteltyjen näytteiden tuloksiin. Lisäksi niitä verrattiin saman laboratorion puh-
dasvesiosaston diskreettialyysillä saatuihin rautapitoisuuksiin. Tuloksista las-
kettiin excelillä t- arvo kaavan 11 avulla. Laskettua tulosta verrattiin 2-suuntaisen
t-testin kriittisiin taulukkoarvoihin 5 % merkitsevyytasolla. Taulukossa 7 on t- ar-
von avulla vertailtu autoklaavilla esikäsiteltyjen näytteiden tuloksia mikroaaltouu-
nissa esikäsiteltyjen näytteiden tuloksiin.

TAULUKKO 7 Autoklaavissa ja mikroaaltouunissa esikäsiteltyjen tulosten vertailu t- arvon avulla

Autoklaavi vs. mikrous	
Näyttemäärä	36
t- testin tulos	-0,167
t- taulukkoarvo	2,030

Taulukossa 8 tuloksia on vertailtu diskreettialyysillä saatuihin tuloksiin. Kaikki näytekohtaiset tulokset ovat liitteessä 5.

TAULUKKO 8. Autoklaavissa esikäsiteltyjen ja diskreettialyysillä saatujen tulosten vertailu t- arvon avulla

Autoklaavi vs. diskreettialyysi	
Näyttemäärä	18
t- testin tulos	0,236
t- taulukkoarvo	2,110

Molempien vertailujen lasketut t- arvot ovat pienempiä kuin taulukossa annetut t- arvot, joten t- testin perusteella voidaan todeta, että menetelmien tulokset eivät eroa toisistaan tilastollisesti 5 % merkitsevyystasolla. t-testin taulukkoarvot löytyvät liitteestä 6.

7.6 SYKE pätevyyskokeen tulokset

Verifiointissa tarkasteltiin pätevyyskokeiden tuloksia ja eroavatko uudella menetelmällä esikäsiteltyjen näytteiden tulokset järjestäjän ilmoittamasta tuloksesta. Tuloksista laskettiin poikkeamat ja z- arvot järjestäjän hajonnan sekä laboratorion hajonnan perusteella (taulukko 9). Kaikkien tulosten z- arvot olivat alle 2, joten tuloksia voidaan taulukon 1 raja-arvojen mukaan pitää hyväksyttävänä. Kaikkien näytteiden tulosten poikkeama oli vähemmän kuin menetelmälle asetettu mittausepävarmuus on. Menetelmälle asetetut mittausepävarmuudet kullekin pituusalueelle ovat taulukossa 5.

TAULUKKO 9. Näytteiden tulosten vertailu SYKE- vertailunäytteisiin

Näyte	lk	Lab. tu- los	Järj. tu- los	Poik- keama %	Lab. ha- jonta	Järj. ha- jonta	Lab z	Järj. z
N3M	5	301,711	300	0,570	7	7,5	0,081	0,076
N3M	1	321,427	300	7,142				
G3M	5	19,521	17,5	11,551	15	10	0,770	1,155
G3M	1	18,201	17,5	4,007				
G3M	5	68,201	66,4	2,524	10,5	7,5	0,240	0,336
G3M	1	67,576	66,4	1,771				
N2M	5	255,627	247	3,493	7	5	0,499	0,699
N2M	1	260,751	247	5,567				
N3M	5	353,310	315	12,162	7	7,5	1,737	1,622
N3M	1	350,071	315	11,134				

8 POHDINTA

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin, soveltuuko autoklaavissa tehty typpihappohajotus luonnonvesinäytteiden esikäsittelymenetelmäksi ja voidaanko se ottaa käyttöön nykyisen menetelmän rinnalle. Tuloksia tarkasteltiin vesien sisältämän raudan osalta. Toiveena oli, että uusi menetelmä toisi tehokkuutta esikäsittelyyn, vähentäisi kuormitusta välinehuollon osalta ja poistaisi kontaminaation riskiä. Mikroaaltouunissa käytettävät Teflonputket täytyy pestä hapolla, joten pesujen väheneminen pienentäisi työkuormaa ajallisesti ja fyysisesti, sekä vähentäisi käytettävän hapon määrää ja sitä kautta välinehuollon työntekijöiden altistumista typpihapolle.

Nykyisessä mikroaaltouunissa käytettävien putkien korkit täytyy kiristää ja avata siihen tarkoitettulla laitteella. Tämä on aikaa vievä vaihe ja rasittaa myös käsiä, mikäli putkia on paljon. Uudessa menetelmässä näyte ja happo pipetoidaan suoraan kertakäyttöisiin, muovisiin putkiin, jotka menevät autoklaaviin. Näin ollen näyte on valmiina putkissa seuraavaa vaihetta, eli määrittystä varten. Vanhassa menetelmässä näyte täytyy kaataa Teflonputkesta näyteputkeen, joten tämän vaiheen poisjäänti nopeuttaa esikäsittelyä. Tämän ansiosta myös kontaminaation riski voi pienentyä, koska näyte ei kosketa kuin yhtä astiaa. Kontaminaatio voi lisätä näytteen pitoisuutta ja vääristää tuloksia.

Näytteiden käsittelyyn käytetty aika erosi menetelmien välillä mikroaaltouunihaajotuksen ollessa nopeampi. Autoklaavissa käsiteltävien näytteiden määrää on kuitenkin mahdollista kasvattaa, koska autoklaaviin mahtuu kerralla enemmän näyteputkia kuin mikroaaltouuniin. Voitiin arvioida, että autoklaaviin mahtuu kerralla noin 60–80 näytettä. Mikäli näytteitä mahtuisi autoklaaviin 80 kappaletta eli puolet enemmän kuin mikroaaltouuniin, tulisi autoklaavi ajallisesti noin 10 % nopeammaksi.

Toteamis- ja määritysrajan osalta tavoitteet täyttyivät ja tuloksissa päästiin vanhalla menetelmällä käytössä olevien määritys- ja toteamisrajojen alle. Metallipitoisuudet ovat luonnostaan Suomen luonnonvesissä yleensä erittäin pieniä (liite

8, taulukko 16). Pienissä pitoisuuksissa vesien happokäsittely voi vaikuttaa määrittämissä nostavasti ja lisätä mittausepävarmuutta (Näykki ym. 2003, 32). Ympäristöhallinnon laatimat määrittämissäsuositukset metalleille on liitteessä 9, taulukossa 17. Taulukon tulokset ovat ilman esikäsittelyä tehtäviä määrittämissä. Mikäli kyseessä on happokäsittely näyte, on määrittämissäsuositus kymmenen kertaa suurempi (Näykki ym. 2003, 32).

Tarkkuutta ja todenmukaisuuden arvoja käytettiin mittausepävarmuuden laskentaan. Tulosten laatua voidaan tarkastella mittausepävarmuuden avulla. Menetelmässä se on riippuvainen näytteen matriisista ja pitoisuudesta. Mittausepävarmuuden arvoa tarvitaan muun muassa silloin kun verrataan tuloksia keskenään ja arvioidaan kuinka luotettavia ne ovat. (Mäkinen ym. 1996, 53.) Laajennetun mittausepävarmuuden tulokset olivat kaikilla mittausalueilla pienemmät kuin käytössä olevan menetelmän mittausepävarmuudet, joten tavoitteet täyttyivät. Mikäli uusi esikäsittelymenetelmä otetaan käyttöön, katsotaan mittausepävarmuuden rajoiksi korkeammat, eli vanhalle menetelmälle asetetut arvot. Tällöin saadaan liikkumavaraa mittausepävarmuudessa myös likaisemmille näytteille, kuten jätevesille, joille käytetään samaa esikäsittely- ja määrittämissämenetelmää.

Nollanäytteistä, sekä kontrollinäytteestä voidaan päätellä, että kontaminaatiota ei ole tapahtunut, koska nollanäytteiden tulokset ovat pieniä (liite 1). Kontrollinäytteen pitoisuuden poikkeama eli systemaattinen virhe on 2,77 % ja sen avulla laskettu laajennettu mittausepävarmuus on 9 % (liite 3, 4(5)). Vanhalla menetelmällä saatu mittausepävarmuus samalla pitoisuusalueella on 14 % (taulukko 6). Liitteen 9 taulukossa 17 on ympäristöhallinnon suositukset metallien mittausepävarmuuksille. Taulukon tulokset ovat ilman esikäsittelyä tehtäviä määrittämissä. Luonnonvesistä tehtäville määrittämissä sisältyy epävarmuutta ja se on huomioitu suosituksissa niin, että laajennettu epävarmuus voi olla enintään 100 % tavanomaista korkeampi (Näykki ym. 2003, 32). Raudan laajennettu mittausepävarmuus on näiden suositusten mukaan yli 20 µg/l pitoisuuksilla 15 %. Tässä työssä mittausepävarmuudeksi samalla pitoisuusalueella saatiin 11 % (taulukko 5).

Saannon osalta keskimääräinen saanto oli 107 %, joka asettuu laboratorion antamaan 70–120 % tavoitteeseen. Suurin saantoprosentti oli kuitenkin 125 %, joka on yli tavoitteen. Luonnonvesinäytteissä raudan pitoisuus oli osassa näytteistä

pieni, joka voi vaikuttaa osaltaan saannon suuruuteen, koska virheen osuus kasvaa pienemmissä pitoisuuksissa, kuten taulukosta 5 käy ilmi. Verrattaessa menetelmien tuloksia t-testin avulla, voidaan todeta, että uusi esikäsittelymenetelmä on yhtä tehokas kuin vanha. t-testin avulla voidaan tarkastella menetelmien samanarvoisuutta ja eroavatko saadut tulokset toisistaan tilastollisesti. (Mäkinen ym. 1996, 64.) Myös SYKE- vertailunäytteiden tulokset olivat hyväksyttäviä verrattaessa tuloksista saatua z- arvoa järjestäjän antamiin raja-arvoihin (taulukko 1).

Tulosten osalta uusi esikäsittelymenetelmä voitaisiin ottaa käyttöön laboratoriossa. Menetelmä vaatii kuitenkin vielä testausta pidemmällä aikavälillä, jolloin voidaan laskea esimerkiksi mahdollisia kustannussäästöjä. Säästöä voi tulla välinehuollossa Teflonputkien pesuun käytettävän hapon ja veden määrän vähentämisestä, sekä työvoimakustannusten pienentämisestä. Lisäksi Teflonputket ovat kalliita ja niitä täytyy silloin tällöin hankkia lisää.

Menetelmää verifioidessa tarkasteltiin tuloksia ainoastaan raudan osalta, joten käyttökelpoisuutta lisäämään täytyisi määrittää myös muita alkuaineita, kuten mangaania. Kehitettäessä menetelmää lisää, tulisi autoklaavin näytetelineeksi saada sellainen, johon näytteitä mahtuu mahdollisimman paljon kerralla. Myös näyteputkien osalta täytyisi vielä pohtia, mikä olisi paras tapa saada korkit pysymään tarpeeksi auki, jotta paine autoklaavissa ei litistä näyteputkea kasaan. Vaihtoehtoisesti tulisi löytää toisenlaiset näyteputket, jotka olisivat käyttötarkoitukseen soveltuvampia.

LÄHTEET

American Water Works Association. 2009. Fourth Edition. Water Quality. Principles And Practices of Water Supply Operations. Viitattu 14.3.2023.

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/reader.action?docID=3116743>

Bionics Scientific Technologies (P) LTD. ISO 9001:2008 Certified Company.

2022. Viitattu 30.3.23. <https://www.bionicsscintific.com/autoclave-sterilizer/index.html>

Boss, C.- B., Fredeen, K.- J. 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. 3. painos. Viitattu 10.5. 2023.

Crouch, S-T., Holler, F-J. & Skoog, D-A. 2007. Principles of Instrumental Analysis. 6. painos. Viitattu 10.5.2023.

Harvey, D. 2023. Analytical Chemistry 2.1. Atomic Emission Spectroscopy. De-Pauw University. Libre Texts. Viitattu 10.5.23. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.07%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.07%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy)

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Viitattu 15.3.2023. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>

iCAP PRO- käyttöohje. Versio 1.7. 2021. Viitattu 15.6.2023.

Jaarinen, S., Niiranen, J. 2005. Laboratorion Analyysitekniikka. 5. Uudistettu painos. Edita Prima Oy. Viitattu 10.5.2023.

Kellner, R., Mermet, J.-M., Otto, M., Valcárcel, H., Widmer, M. 2004. Analytical Chemistry. A Modern Approach to Analytical Science. 2. painos. Wiley- VCH. Viitattu 10.5. 2023.

Kunttu, K. 2003. MERI - Report Series of the Finnish Institute of Marine Research No. 47, Metallien Esiintymismuotojen Määrittäminen Maa-, Sedimentti- Ja Vesinäytteistä. Kirjallisuusselvitys. Merentutkimuslaitos. Vantaa: Dark Oy. Viitattu 14.3.2023. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/157949/Meri%20No%2047%202003%20OCR.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

KVVY Tutkimus Oy. 2023. Viitattu 7.5.2023. <https://kvvy.fi/>

Leivuori, M., Grönroos, P., Sara-Aho, T., Näykki, T., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. 2022. Proficiency Test 05/2022. Ground And Natural Water Metal Analyses. Viitattu 23.3.2023. https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/347852/SYKEre_35_2022_Proftest_05-

[2022 Ground and natural water metal analyses.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)

Magnusson, B. & Örnemark, U. 2014. Second Edition. The Fitness for Purpose of Analytical Method. A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Viitattu 15.3.2023. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf

Magnusson, B., Näykki, T., Krysell, M., Sahlin, E. 2017. Edition 4. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest. Viitattu 16.3.2023.

Matusiewicz, H., Dmitruk, W., Bulska, E., Vassileva, E., Mandjukov, P., Wrobel, K., Escobosa, ARC., Ojeda, A-G., Ruszczynska, A., Kurek, E. 2017. Inorganic Trace Analytics: Trace Element Analysis and Speciation. Walter de Gruyter GmbH. Viitattu 20.3.2023. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/reader.action?docID=4943384>

Metrologian neuvottelukunta. MIKES. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Viitattu 20.3.23. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Mäkinen, I., Kauppi, S., Huhtala, S., Suortti, A-M., Kalevi, K., Vänni, T. 1999. Laboratorioiden välinen vertailukoe. Suomen Ympäristökeskuksen monisteita. Viitattu 23.3.23. <https://core.ac.uk/download/pdf/78566644.pdf>

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Suomen Ympäristökeskus. Moniste. Viitattu 16.3.2023. <https://core.ac.uk/download/pdf/78563645.pdf>

Näykki, T., Kyröläinen, H., Witick, A., Mäkinen, I., Pehkonen, R., Väisänen, T., Sainio, P., Luotola, M. 2003. Laatusuosituksien ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyyttien määrittämisrajat, mitausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Ympäristöhallinnon ohjeita. Suomen Ympäristökeskus. Viitattu 15.5. 2023. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10138/40920/OH_4_2013.pdf?sequence=2&isAllowed=y

Oravainen, R. 1999. Kokemäenjoen Vesistön Vesiensuojeluyhdistys Ry. Vesistötulosten tulkinta- opasvihkonen. Viitattu 14.3.2023. <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>

Sirén, H., Perämäki P & Laiho, J. 2009. Esikäsittelyn käsikirja. Ohjeita vesi-, ympäristö- ja prosessitekniikan sekä lääketeollisuuden laboratorioille. Viitattu 20.3.2023.

Sosiaali- ja terveysalan Lupa- ja Valvontavirasto. Valvira. 2020. Talousvesiaseutuksen soveltamisohje. Osa 3. Enimmäisarvojen perusteet. Viitattu 14.3.2023.

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2018. SFS-EN ISO 5667-3: Veden laatu. Näytteenotto. Osa 3: Vesinäytteiden kestävöinti ja käsittely. Viitattu 20.3.2023.

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2002. SFS-EN ISO 15887-2: Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämistä varten vedestä. Osa 2: Typpi-happohajotus. Viitattu 20.3.2023.

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2009. SFS-EN ISO 11885: Water quality- Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy ICP-OES. Viitattu 22.3.2023.

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 2013. SFS-ISO 11352: Veden laatu. Validointiin ja laadunvarmistusaineistoon perustuva mittausepävarmuuden arviointi. Viitattu 22.3.2023.

Suomen Standardisoimisliitto SFS Ry. 1976. SFS- 3028: Veden raudan määrittäminen. Fotometrinen menetelmä. Viitattu 10.5.2023

Suomen Ympäristökeskus. 2023. Viitattu 22.3.23. https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ ja_laboratoriopalvelut/Patevyyskokeet_ ja_vertailumittaukset

Särkkä, J. 1996. Järvet ja ympäristö. Limnologian perusteet. Tampere: Tammer-Paino Oy. Viitattu 14.3.2023.

Terveyden ja Hyvinvoinnin Laitos. 2023. Ympäristöterveys. Viitattu 14.3.2023. <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/vesi/kaivovesi/kaivoveden-kemiallinen-laatu/kaivovedessa-luonnostaan-esiintyvät-kemialliset-aineet/rauta>

ThermoFisher Scientific. 2023. The Thermo Scientific iCAP 7000 Plus Series ICP-OES unique charge injection device (CID) detector. Viitattu 16.5.2023. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-43335-icp-oes-cid-detector-tn43335-en.pdf>

ThermoFisher Scientific. iCAP PRO Series ICP-OES. 2023. Viitattu 16.5.2023. https://www.pragolab.cz/documents/2_BR-44428-iCAP-PRO-Series-ICP-OES-BR44428-EN-LR.pdf

LIITTEET

Liite 1. Nollanäytteiden tulokset

TAULUKKO 10. Nollanäytteiden tulokset

	Fe nolla
1	0,478762
2	0,387418
3	0,919819
4	1,258976
5	0,461856
6	0,313621
7	0,454568
8	0,83418
9	1,583942
10	0,557199
11	0,220756
12	-0,49635
13	-0,73029
14	2,5466
15	2,575522
16	0,312043
17	0,278333
18	-0,07967
19	-0,62061
20	-0,93331
21	-0,61584
22	-0,81097
23	1,479943
24	0,095195
25	0,943865
Keskiarvo	0,456622
Keskihajonta s	0,938588
Määrittäysraja DL KA+9*Snolla	8,90391
Toteamisraja TR KA+3*Snolla	3,272385

Liite 2. Tarkkuus ja todenmukaisuus- laskentaraaportti

1(2)

Summary

Page 1 of 1

9.3.2023

Summary of the method's measurement uncertainties**Method information**

Method name Fe tarkkuus

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range ($\mu\text{g/l}$)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
0-99999999	Control sample covering the whole analytical process	5,78 %	Certified reference material / Control Sample	3,17 %	6,59 %	14 %

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Fe tarkkuus	9.3.2023																																																		
1	Specify Measurand	Concentration range: 0-99999999 µg/l																																																			
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples MM17 Number of control samples: 164 Average concentration: 11,55462 µg/l Standard deviation, S_{RW} : 5,78 % $u(R_w) = S_{RW} : 5,78 \%$																																																			
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, $N : 4$ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>11,4 µg/l</td> <td>22,8 µg/l</td> <td>190 µg/l</td> <td>1368 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>11,55462 µg/l</td> <td>22,54407 µg/l</td> <td>187,84227 µg/l</td> <td>1323,15894 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>5,78 %</td> <td>4,41 %</td> <td>2,15 %</td> <td>2,19 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>164</td> <td>200</td> <td>225</td> <td>194</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$</td> <td>1,36 %</td> <td>-1,12 %</td> <td>-1,14 %</td> <td>-3,28 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>MM17</td> <td>MM3</td> <td>MM9</td> <td>MM6</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} : 2,50 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 1,95 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 3,17 \%$		i	1	2	3	4	Certified concentration, $c_{ref i}$	11,4 µg/l	22,8 µg/l	190 µg/l	1368 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %	2,50 %	2,50 %	2,50 %	Measured concentration, c_i	11,55462 µg/l	22,54407 µg/l	187,84227 µg/l	1323,15894 µg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	5,78 %	4,41 %	2,15 %	2,19 %	Number of Measurements, n_i	164	200	225	194	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	1,36 %	-1,12 %	-1,14 %	-3,28 %	Period of measurements					Sample Type (Matrix)					Additional information	MM17	MM3	MM9	MM6
i	1	2	3	4																																																	
Certified concentration, $c_{ref i}$	11,4 µg/l	22,8 µg/l	190 µg/l	1368 µg/l																																																	
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %	2,50 %	2,50 %	2,50 %																																																	
Measured concentration, c_i	11,55462 µg/l	22,54407 µg/l	187,84227 µg/l	1323,15894 µg/l																																																	
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	5,78 %	4,41 %	2,15 %	2,19 %																																																	
Number of Measurements, n_i	164	200	225	194																																																	
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	1,36 %	-1,12 %	-1,14 %	-3,28 %																																																	
Period of measurements																																																					
Sample Type (Matrix)																																																					
Additional information	MM17	MM3	MM9	MM6																																																	
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 5,78 \%$ $u(bias) = 3,17 \%$																																																			

5	standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 6,59 \%$
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 14 \%$

Liite 3. Mittausepävarmuusraportti

1(5)

Summary

Page 1 of 1

9.3.2023

Summary of the method's measurement uncertainties**Method information**

Method name Raudan määrittäminen

Measurand Rauta

Calculated Uncertainties at Different Measurand Levels

Concentration range (µg/l)	Within-lab Reproducibility Data	u (Rw)	Bias Data	u (bias)	Combined standard uncertainty	Expanded uncertainty
10-20	Control sample and routine sample replicates	10,97 %	Certified reference material / Control Sample	2,88 %	11,34 %	23 %
20-100	Control sample and routine sample replicates	4,76 %	Certified reference material / Control Sample	2,76 %	5,50 %	11 %
100-999999999	Control sample and routine sample replicates	2,24 %	Certified reference material / Control Sample	3,76 %	4,38 %	9 %
100-999999999	Control sample and routine sample replicates	2,54 %	Certified reference material / Control Sample	3,50 %	4,32 %	9 %

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Raudan määrittäminen	9.3.2023																				
1	Specify Measurand	Measurand: Rauta Concentration range: 10-20 µg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples MM17 Number of control samples: 164 Average concentration: 11,55462 µg/l Standard deviation, S_{Rw}: 5,78 %</p> <p>B: Routine replicate samples Number of routine replicate series: 11 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 11,4945-21,1178 µg/l Pooled standard deviation, S_r: 9,33 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} : 10,97 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, N: 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>11,4 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>11,55462 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>5,78 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>164</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>1,36 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>mm17</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} :$ 2,88 %		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	11,4 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %	Measured concentration, c_i	11,55462 µg/l	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	5,78 %	Number of Measurements, n_i	164	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	1,36 %	Period of measurements		Sample Type (Matrix)		Additional information	mm17
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	11,4 µg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %																						
Measured concentration, c_i	11,55462 µg/l																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	5,78 %																						
Number of Measurements, n_i	164																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	1,36 %																						
Period of measurements																							
Sample Type (Matrix)																							
Additional information	mm17																						
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 10,97 \%$ $u(bias) = 2,88 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 11,34 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 23 \%$																					

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Raudan määrittäminen	9.3.2023																				
1	Specify Measurand	Measurand: Rauta Concentration range: 20-100 µg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples MM3 Number of control samples: 200 Average concentration: 22,54407 µg/l Standard deviation, S_{RW}: 4,41 %</p> <p>B: Routine replicate samples Number of routine replicate series: 26 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 20,35718-90,62835 µg/l Pooled standard deviation, S_r: 1,79 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} : 4,76 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, $N : 1$</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>22,8 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>22,54407 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>4,41 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>200</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1,12 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>MM3</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2} + u(c_{ref_1})^2 : 2,76 \%$		i	1	Certified concentration, $c_{ref i}$	22,8 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %	Measured concentration, c_i	22,54407 µg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	4,41 %	Number of Measurements, n_i	200	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,12 %	Period of measurements		Sample Type (Matrix)		Additional information	MM3
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref i}$	22,8 µg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,50 %																						
Measured concentration, c_i	22,54407 µg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	4,41 %																						
Number of Measurements, n_i	200																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-1,12 %																						
Period of measurements																							
Sample Type (Matrix)																							
Additional information	MM3																						
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 4,76 \%$ $u(bias) = 2,76 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 5,50 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 11 \%$																					

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Raudan määrittys	9.3.2023																				
1	Specify Measurand	Measurand: Rauta Concentration range: 100-99999999999 µg/l																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples M-K4 Number of control samples: 14 Average concentration: 184,73904 µg/l Standard deviation, S_{RW}: 1,79 %</p> <p>B: Routine replicate samples Number of routine replicate series: 37 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 121,4722-6369,03939 µg/l Pooled standard deviation, S_r: 1,35 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} : 2,24 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, N: 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>190 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>184,73904 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>1,79 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>-2,77 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>M-K4</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} :$ 3,76 %		i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	190 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %	Measured concentration, c_i	184,73904 µg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,79 %	Number of Measurements, n_i	14	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,77 %	Period of measurements		Sample Type (Matrix)		Additional information	M-K4
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	190 µg/l																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %																						
Measured concentration, c_i	184,73904 µg/l																						
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	1,79 %																						
Number of Measurements, n_i	14																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-2,77 %																						
Period of measurements																							
Sample Type (Matrix)																							
Additional information	M-K4																						
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 2,24 \%$ $u(bias) = 3,76 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,38 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 9 \%$																					

5(5)

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Raudan määrittäminen	9.3.2023																														
1	Specify Measurand	Measurand: Rauta Concentration range: 100-999999999 µg/l																															
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	<p>A: Control samples MM9 Number of control samples: 225 Average concentration: 187,84227 µg/l Standard deviation, S_{Rw}: 2,15 %</p> <p>B: Routine replicate samples Number of routine replicate series: 37 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 121,4722-6369,03939 µg/l Pooled standard deviation, S_r: 1,35 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} : 2,54 \%$																															
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<p>Method and laboratory bias from certified reference material Different certified reference materials count, N: 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td> <td>190 µg/l</td> <td>1368 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>2,50 %</td> <td>2,50 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>187,84227 µg/l</td> <td>1323,15894 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>2,15 %</td> <td>2,19 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>225</td> <td>194</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1,14 %</td> <td>-3,28 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td>MM9</td> <td>MM6</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} : 2,50 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} : 2,45 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} : 3,50 \%$		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	190 µg/l	1368 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %	2,50 %	Measured concentration, c_i	187,84227 µg/l	1323,15894 µg/l	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	2,15 %	2,19 %	Number of Measurements, n_i	225	194	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1,14 %	-3,28 %	Period of measurements			Sample Type (Matrix)			Additional information	MM9	MM6
i	1	2																															
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	190 µg/l	1368 µg/l																															
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	2,50 %	2,50 %																															
Measured concentration, c_i	187,84227 µg/l	1323,15894 µg/l																															
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	2,15 %	2,19 %																															
Number of Measurements, n_i	225	194																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1,14 %	-3,28 %																															
Period of measurements																																	
Sample Type (Matrix)																																	
Additional information	MM9	MM6																															

about:blank

9.3.2023

4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 2,54 \%$ $u(bias) = 3,50 \%$
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,32 \%$
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 9 \%$

Liite 4. Saannon laskemiseen käytetyt tulokset

TAULUKKO 11. Saannon laskemiseen käytetyt tulokset

	Näyte	Matriisi	lk	Tulos	lisäys	Saanto-%
1	22VV21577Rkokx5§2		5	55,79556	749,4762	119,9162
2	22VV21577Rkok§2		1	51,19291	656,7013	105,0722
3	22VV21578Rkokx5§2		5	42,38949	782,1521	125,1443
4	22VV21578Rkokx5§2		1	38,30048	674,1455	107,8633
5	22VV21579Rkok§2		1	18,9133	681,6713	109,0674
6	22vv21580Rkokx5§3		5	56,55396	733,4485	117,3518
7	22vv21580Rkok§3		1	49,0123	647,6817	103,6291
8	22vv21581Rkokx5§3		5	31,40164	731,527	117,0443
9	22vv21581Rkok§3		1	28,35041	645,2763	103,2442
10	22vv21596Rkok§3		1	133,4842	671,9996	107,5199
11	22VV21597rkokx5§1		5	37,66475	756,5721	121,0515
12	22VV21597rkok§1		1	34,61205	654,949	104,7918
13	22VV21598rkokx5§1		5	31,04045	749,3715	119,8994
14	22VV21598rkok§1		1	28,24339	646,9515	103,5122
15	22VV21602rkokx5§1		5	41,99321	752,1354	120,3417
16	22VV21602rkok§1		1	38,01034	657,4398	105,1904
17	22VV21603rkokx5§2		5	35,55844	748,8682	119,8189
18	22VV21603rkok§2		1	31,50513	648,047	103,6875
19	22VV21604rkokx5§2		5	20,41422	743,2769	118,9243
20	22VV21604rkok§2		1	20,23346	650,1795	104,0287
21	22VV21605rkokx5§2		5	21,37274	748,5529	119,7685
22	22VV21605rkok§2		1	20,62084	650,9026	104,1444
23	22VV21606rkokx5§1		5	13,22732	756,3417	121,0147
24	22VV21606rkok§1		1	16,53233	653,1209	104,4993
25	22VV21611rkokx5§1		5	18,40413	753,0096	120,4815
26	22VV21611rkok§1		1	20,61637	652,1996	104,3519
27	22VV21612rkokx5§1		5	7,148627	761,7427	121,8788
28	22VV21612rkok§1		1	11,61299	658,8683	105,4189
29	22VV21613rkok§2		1	21,70963	634,3313	101,493
30	22VV21614rkokx5§2		5	21,24053	783,4161	125,3466
31	22VV21614rkok§2		1	18,09762	657,0291	105,1247
32	22PV02740rkok§2		1	217,8071	762,6351	122,0216
33	22VV23277rkokx5§4		5	10,46252	627,2426	100,3588
34	22VV23277rkok§4		1	7,759022	613,5537	98,1686
35	22VV23311rkokx5§4		5	1106,455	641,425	102,628
36	22VV23311rkok§4		1	1066,836	656,3409	105,0145
37	22VV23313rkokx5§4		5	3008,575	623,8079	99,80927
38	22VV23313rkok§4		1	2926,836	599,0495	95,84792
39	22VV23335Rx5		5	2621,3	560,6539	89,70462
40	22VV23335R		1	2458,07	664,9255	106,3881
41	22VV23342Rx5		5	1755,717	641,3373	102,614
42	22VV23342R		1	1647,506	589,2981	94,2877
43	22VV23360Rx5		5	2825,142	621,3904	99,42246
44	22VV23360R		1	2655,867	608,3899	97,34238
45	22VV23361Rx5		5	2408,747	639,5664	102,3306
46	22VV23361R		1	2248,494	610,9463	97,75141
47	22VV23373Rx5		5	737,8819	649,728	103,9565
48	22VV23373R		1	623,8614	600,3006	96,0481
49	22VV23394rkokx5§4		5	135,8372	631,7757	101,0841
50	22VV23394rkok§4		1	133,9746	631,2489	100,9998
51	22VV23399rkokx5§4		5	3268,147	628,4512	100,5522
52	22VV23399rkok§4		1	3182,886	582,3605	93,17767
					x	107 %
					Min	90 %
					Max	125 %
					Yht.	52

Liite 5. t-testin tulokset

TAULUKKO 12. t-testin tulokset

AUTOKLAAVI vs. MIKROUS								
1x								
	Näyte	Matriisi	lk	Tulos autoklaavi	Mikrous ICP	Ero-%	d	d ²
1	22VV21577kokx\$2		1	50,4429593	46	9,658607165	4,442959	19,73989
2	22VV21578kok\$2		1	38,43968735	34	13,05790396	4,439687	19,71082
3	22VV21579kok\$2		1	19,52036496	19	2,738762961	0,520365	0,27078
4	22vv21580kok\$3		1	48,33728811	45	7,416195809	3,337288	11,13749
5	22vv21581kok\$3		1	27,76784312	27	2,843863422	0,767843	0,589583
6	22vv21596kok\$3		1	133,8169183	130	2,936090963	3,816918	14,56886
7	22VV21597kok\$1		1	34,34152176	34	1,004475771	0,341522	0,116637
8	22VV21598kok\$1		1	28,47333721	27	5,456804475	1,473337	2,170723
9	22VV21602kok\$1		1	38,47966568	39	-1,334190561	-0,52033	0,270748
10	22VV21603kok\$2		1	31,91860875	31	2,963254018	0,918609	0,843842
11	22VV21604kok\$2		1	20,48089132	19	7,794164839	1,480891	2,193039
12	22VV21605kok\$2		1	20,98484818	22	-4,614326469	-1,01515	1,030533
13	22VV21606kok\$1		1	24,35860541	17	43,28591419	7,358605	54,14907
14	22VV21611kok\$1		1	20,59746458	19	8,407708319	1,597465	2,551893
15	22VV21613kok\$2		1	22,04570192	20	10,22850961	2,045702	4,184896
16	22VV21614kok\$2		1	18,64258931	18	3,569940586	0,642589	0,412921
17	22PV02740kok\$2		1	217,6054155	275,7773665	-21,09380902	-58,172	3383,976
18	22pv02741kok\$2		1	3561,763593	3669,471445	-2,935241574	-107,708	11600,98
19	22vv22845kok\$2		1	2031,217733	2047,254809	-0,783345378	-16,0371	257,1878
20	22vv22877kok\$2		1	122,1375301	124,2531231	-1,702647712	-2,11559	4,475734
21	22vv23006kok\$3		1	270,0046346	276,2754403	-2,269765875	-6,27081	39,323
22	22vv23155kok\$3		1	4881,375671	4959,850416	-1,582199835	-78,4747	6158,286
23	22vv23198kok\$3		1	90,27872073	93,03085601	-2,958303726	-2,75214	7,574249
24	22vv23217kok\$3		1	2908,926496	2921,229779	-0,421167929	-12,3033	151,3708
25	22vv23241kok\$3		1	6168,668692	6199,668287	-0,50002021	-30,9996	960,9749
26	22vv23255kok\$3		1	910,1905691	904,4886043	0,630407589	5,701965	32,5124
27	22VV23277kok\$4		1	8,081871087	13,24848285	-38,99776164	-5,16661	26,69388
28	22VV23311kok\$4		1	1084,122686	1091,345286	-0,661807099	-7,2226	52,16596
29	22VV23313kok\$4		1	2924,247205	2947,928293	-0,803312899	-23,6811	560,7939
30	22VV23335		1	2449,580394	2433,567396	0,658005113	16,013	256,4161
31	22VV23342		1	1637,601024	1618,454148	1,183034771	19,14688	366,6028
32	22VV23360		1	2670,627491	2627,64309	1,635853856	42,9844	1847,659
33	22VV23361		1	2265,345465	2214,685045	2,28747737	50,66042	2566,478
34	22VV23373		1	618,4842663	619,8917876	-0,227059193	-1,40752	1,981116
35	22VV23394kok\$4		1	134,181864	136,946348	-2,018662097	-2,76448	7,642372
36	22VV23399kok\$4		1	3177,441161	3187,440144	-0,313699469	-9,99898	99,97966
						Summa	-198,919	39568,92
						Keskiarvo	-5,52554	30,53157
						n	36	
						Varianssi(sd²)	39537,51	
						sd	198,8404	
						t	-0,16673	
						t-taulu	2,030108	

2(4)

TAULUKKO 12. t-testin tulokset

AUTOKLAAVI vs. MIKROUS							
5x							
Näyte	Matriisi	lk	Tulos autoklaavi	Mikrous ICP	Ero-%	d	d ²
22VV21577kokx5§2		5	55,77505103	46	21,25011094	9,775051	95,55162
22VV21578kokx5§2		5	42,9603024	34	26,35383058	8,960302	80,28702
22VV21579kokx5§2		5	21,15343108	19	11,33384777	2,153431	4,637265
22vv21580kokx5§3		5	73,92540014	45	64,27866698	28,9254	836,6788
22vv21581kokx5§3		5	30,40615421	27	12,61538595	3,406154	11,60189
22vv21596kokx5§3		5	148,5829347	130	14,29456519	18,58293	345,3255
22VV21597kokx5§1		5	36,25981982	34	6,646528891	2,25982	5,106786
22VV21598kokx5§1		5	31,85199813	27	17,97036346	4,851998	23,54189
22VV21602kokx5§1		5	42,05606245	39	7,836057576	3,056062	9,339518
22VV21603kokx5§2		5	33,65612824	31	8,568155611	2,656128	7,055017
22VV21604kokx5§2		5	21,64647471	19	13,92881427	2,646475	7,003828
22VV21605kokx5§2		5	22,61112011	22	2,7778187	0,61112	0,373468
22VV21606kokx5§1		5	20,72217091	17	21,89512299	3,722171	13,85456
22VV21611kokx5§1		5	22,36039376	19	17,68628296	3,360394	11,29225
22VV21613kokx5§2		5	23,76639236	20	18,83196181	3,766392	14,18571
22VV21614kokx5§2		5	20,99507034	18	16,63927968	2,99507	8,970446
22PV02740kokx5§2		5	226,8207738	279,3768464	-18,81189269	-52,5561	2762,141
22pv02741kokx5§2		5	3748,889888	3812,926221	-1,679453764	-64,0363	4100,652
22vv22845kokx5§2		5	2072,860272	2076,539697	-0,177190205	-3,67942	13,53817
22vv22877kokx5§2		5	173,5345672	126,5601838	37,11624143	46,97438	2206,593
22vv23006kokx5§3		5	263,0896603	280,7200344	-6,28041175	-17,6304	310,8301
22vv23155kokx5§3		5	4879,283904	4909,972589	-0,625027631	-30,6887	941,7954
22vv23198kokx5§3		5	84,38395483	102,9590635	-18,0412564	-18,5751	345,0347
22vv23217kokx5§3		5	2907,344399	2964,102828	-1,914860316	-56,7584	3221,519
22vv23241kokx5§3		5	6258,11813	6415,150059	-2,447829387	-157,032	24659,03
22vv23255kokx5§3		5	913,6023487	914,5263339	-0,101034291	-0,92399	0,853749
22VV23277kokx5§4		5	9,100174995	13,9980925	-34,98989239	-4,89792	23,9896
22VV23311kokx5§4		5	1094,251449	1089,71068	0,416694938	4,540769	20,61859
22VV23313kokx5§4		5	2971,14535	3016,675569	-1,509284548	-45,5302	2073,001
22VV23335x5		5	2550,033271	2433,569889	4,785701137	116,4634	13563,72
22VV23342x5		5	1681,38952	1605,872876	4,702529451	75,51664	5702,764
22VV23360x5		5	2834,364615	2671,767926	6,085733982	162,5967	26437,68
22VV23361x5		5	2333,744429	2441,749105	-4,423250339	-108,005	11665,01
22VV23373x5		5	754,7603756	746,8138311	1,064059626	7,946544	63,14757
22VV23394kokx5§4		5	132,5566583	270,7184593	-51,03523468	-138,162	19088,68
22VV23399kokx5§4		5	3313,510528	3420,45435	-3,126596954	-106,944	11436,98
					Summa	-289,651	83897,97
					Keskiarvo	-8,04587	64,73609
					n	36	
					Varianssi(sd²)	83831,38	
					sd	289,5365	
					t	-0,16673	
					t-taulu	2,030108	

TAULUKKO 13. t-testin tulokset

AUTOKLAAVI vs. DISKREETTI							
1x							
Näyte	Matriisi	lk	Tulos autokla	Diskreettiansaattori	Ero-%	d	d ²
22pv02741kok§2		1	3561,763593	3600	-1,062122411	-38,2364	1462,023
22vv22845kok§2		1	2031,217733	1900	6,906196485	131,2177	17218,09
22vv22877kok§2		1	122,1375301	71	72,0246903	51,13753	2615,047
22vv23006kok§3		1	270,0046346	240	12,50193108	30,00463	900,2781
22vv23155kok§3		1	4881,375671	4700	3,859056821	181,3757	32897,13
22vv23198kok§3		1	90,27872073	110	-17,9284357	-19,7213	388,9289
22vv23217kok§3		1	2908,926496	2700	7,738018357	208,9265	43650,28
22vv23241kok§3		1	6168,668692	6400	-3,614551682	-231,331	53514,17
22vv23255kok§3		1	910,1905691	850	7,081243426	60,19057	3622,905
22VV23311kok§4		1	1084,122686	1000	8,41226857	84,12269	7076,626
22VV23313kok§4		1	2924,247205	2900	0,836110507	24,2472	587,9269
22VV23335		1	2449,580394	2400	2,065849738	49,58039	2458,215
22VV23342		1	1637,601024	1600	2,350063979	37,60102	1413,837
22VV23360		1	2670,627491	2600	2,716441963	70,62749	4988,242
22VV23361		1	2265,345465	2200	2,970248393	65,34546	4270,03
22VV23373		1	618,4842663	620	-0,24447318	-1,51573	2,297449
22VV23394kok§4		1	134,181864	130	3,216818432	4,181864	17,48799
22VV23399kok§4		1	3177,441161	3200	-0,704963717	-22,5588	508,9012
					Summa	685,1952	469492,5
					Keskiarvo	38,0664	1449,051
					n	18	
					Varianssi(sd²)	467958,2	
					sd	684,0747	
					t	0,236088	
					t-taulu	2,109816	

TAULUKKO 14. t-testin tulokset

AUTOKLAAVI vs. DISKREETTI							
5x							
Näyte	Matriisi	lk	Tulos auto	Diskreettialysoattori	Ero-%	d	d ²
22pv02741kokx5§2		5	3748,89	3600	4,135830224	148,8898881	22168,2
22vv22845kokx5§2		5	2072,86	1900	9,097909056	172,8602721	29880,67
22vv22877kokx5§2		5	173,5346	71	144,4148834	102,5345672	10513,34
22vv23006kokx5§3		5	263,0897	240	9,620691804	23,08966033	533,1324
22vv23155kokx5§3		5	4879,284	4700	3,814551149	179,283904	32142,72
22vv23198kokx5§3		5	84,38395	110	-23,28731379	-25,61604517	656,1818
22vv23217kokx5§3		5	2907,344	2700	7,679422185	207,344399	42991,7
22vv23241kokx5§3		5	6258,118	6400	-2,216904213	-141,8818696	20130,46
22vv23255kokx5§3		5	913,6023	850	7,482629259	63,60234871	4045,259
22VV23311kokx5§4		5	1094,251	1000	9,425144948	94,25144948	8883,336
22VV23313kokx5§4		5	2971,145	2900	2,453287947	71,14535047	5061,661
22VV23335x5		5	2550,033	2400	6,251386278	150,0332707	22509,98
22VV23342x5		5	1681,39	1600	5,086845031	81,3895205	6624,254
22VV23360x5		5	2834,365	2600	9,014023646	234,3646148	54926,77
22VV23361x5		5	2333,744	2200	6,079292247	133,7444294	17887,57
22VV23373x5		5	754,7604	620	21,73554445	134,7603756	18160,36
22VV23394kokx5§4		5	132,5567	130	1,96666021	2,556658273	6,536502
22VV23399kokx5§4		5	3313,511	3200	3,547204011	113,5105283	12884,64
					Summa	1745,863322	3048039
					Keskiarvo	96,99240678	9407,527
					n	18	
					Varianssi(sd²)	3038077,829	
					sd	1743,00827	
					t	0,236088341	
					t-taulu	2,109815578	

Liite 6. t-testin taulukkoarvot

TAULUKKO 15. t-testin taulukkoarvot (Mäkinen ym. 1999, 80)

t-testin kriittiset arvot

Vapaus- asteet	1-suuntainen testi merkitsevyystasolla			2-suuntainen testi merkitsevyystasolla		
	5%	1%	0.1%	5%	1%	0.1%
1	6.314	31.82	318.3	12.71	63.66	636.6
2	2.920	6.965	22.33	4.303	9.925	31.60
3	2.353	4.541	10.21	3.182	5.841	12.92
4	2.132	3.747	7.173	2.776	4.604	8.610
5	2.015	3.365	5.894	2.571	4.032	6.869
6	1.943	3.143	5.208	2.447	3.707	5.959
7	1.895	2.998	4.785	2.365	3.499	5.408
8	1.860	2.896	4.501	2.306	3.355	5.041
9	1.833	2.821	4.297	2.262	3.250	4.781
10	1.812	2.764	4.144	2.228	3.169	4.587
11	1.796	2.718	4.025	2.201	3.106	4.437
12	1.782	2.681	3.930	2.179	3.055	4.318
13	1.771	2.650	3.852	2.160	3.012	4.221
14	1.761	2.624	3.787	2.145	2.977	4.140
15	1.753	2.602	3.733	2.131	2.947	4.073
16	1.746	2.583	3.686	2.120	2.921	4.015
17	1.740	2.567	3.646	2.110	2.898	3.965
18	1.734	2.552	3.610	2.101	2.878	3.922
19	1.729	2.539	3.579	2.093	2.861	3.883
20	1.725	2.528	3.552	2.086	2.845	3.850
21	1.721	2.518	3.527	2.080	2.831	3.819
22	1.717	2.508	3.505	2.074	2.819	3.792
23	1.714	2.500	3.485	2.069	2.807	3.768
24	1.711	2.492	3.467	2.064	2.797	3.745
25	1.708	2.485	3.450	2.060	2.787	3.725
26	1.706	2.479	3.435	2.056	2.779	3.707
27	1.703	2.473	3.421	2.052	2.771	3.689
28	1.701	2.467	3.408	2.048	2.763	3.674
29	1.699	2.462	3.396	2.045	2.756	3.660
30	1.697	2.457	3.385	2.042	2.750	3.646
31	1.696	2.453	3.375	2.040	2.744	3.633
32	1.694	2.449	3.365	2.037	2.738	3.622
33	1.692	2.445	3.356	2.035	2.733	3.611
34	1.691	2.441	3.348	2.032	2.728	3.601
35	1.690	2.438	3.340	2.030	2.724	3.591
36	1.688	2.434	3.333	2.028	2.719	3.582
37	1.687	2.431	3.326	2.026	2.715	3.574
38	1.686	2.429	3.319	2.024	2.712	3.566
39	1.685	2.426	3.313	2.023	2.708	3.558
40	1.684	2.423	3.307	2.021	2.704	3.551
41	1.683	2.421	3.301	2.020	2.701	3.544
42	1.682	2.418	3.296	2.018	2.698	3.538
43	1.681	2.416	3.291	2.017	2.695	3.532
44	1.680	2.414	3.286	2.015	2.692	3.526
45	1.679	2.412	3.281	2.014	2.690	3.520
46	1.679	2.410	3.277	2.013	2.687	3.515
47	1.678	2.408	3.273	2.012	2.685	3.510
48	1.677	2.407	3.269	2.011	2.682	3.505
49	1.677	2.405	3.265	2.010	2.680	3.500
50	1.676	2.403	3.261	2.009	2.678	3.496
51	1.675	2.402	3.258	2.008	2.676	3.492
52	1.675	2.400	3.255	2.007	2.674	3.488
53	1.674	2.399	3.251	2.006	2.672	3.484
54	1.674	2.397	3.248	2.005	2.670	3.480
55	1.673	2.396	3.245	2.004	2.668	3.476
56	1.673	2.395	3.242	2.003	2.667	3.473
57	1.672	2.394	3.239	2.002	2.665	3.469
58	1.672	2.392	3.237	2.002	2.663	3.466
59	1.671	2.391	3.234	2.001	2.662	3.463
60	1.671	2.390	3.232	2.000	2.660	3.460

14.12.2022

Verifiointisuunnitelma alkuaineiden määrittämiseksi autoklavoiduista vesinäytteistä iCAP PRO ICP-OES:llä



Verifioitavana menetelmänä on menetelmä numero LA76, VEDEN LAATU. ALKUAINEN MÄÄRITTÄMINEN INDUKTIIVISESTI KYTKETYLÄ PLASMA ATOMIEMISSIONSPEKTROMETRILLA. Verifiointi suoritetaan alkuaineiden määrittämiseksi vesinäytteistä (luonnon- ja jätevesi) autoklavoinnin jälkeen. Verifiointi suoritetaan otettaessa käyttöön näytteiden esikäsittelymenetelmäksi typpihappopohjainen autoklaavihajoitus. Uusi esikäsittelymenetelmä otetaan käyttöön mikroaaltouunihajotuksen rinnalle. Tavoitteena on luoda lisää näytteiden esikäsittelykapasiteettia erityisesti luonnonvesi raudan määrittämisessä. Tavoitteena on osoittaa menetelmän toimivuus ja luotettavuus vertaamalla uudella esikäsittelymenetelmällä saatuja tuloksia niin mikroaaltohajotettuihin kuin myös diskreettianalysointilaitteilla mitattuihin autoklavoitujen näytteiden tuloksiin.

1. Laitteistot

- Thermo iCAP PRO ICP-OES analysointilaitteisto (laitteisto 21-0098)
- Automaattinen näytteenvaihtaja CETAX ASX-560
- Jäähdytintä ThermoFlex900
- Autoklaavi System

2. Menetelmästandardit

- SFS-EN ISO 11885: Water quality- Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy ICP-OES (2009)
- SFS-EN ISO 15887-2 Veden laatu. Hajotus tiettyjen alkuaineiden määrittämistä varten vedestä. Osa 2: Typpihappohajoitus (2002)

3. Verifiointi ominaisuudet

Verifiointissa määritetään

- toteamis- ja määrittämissuorat (esikäsittelyt nollanäytteet)
- mittausepävarmuus (laboratorion sisäinen uusittavuus ja systemaattinen virhe): kontrolliliuokset, reaalisten näytteiden rinnakkaismäärittäykset
- menetelmän luotettavuus ja oikeellisuus (vertailukoe näytteet, rinnakkaismittaukset akkreditoitu ICP-OES-menetelmä)

Esikäsittelymenetelmän vaihtaminen ei tule vaikuttaa ICP-OES mittauksiin, joten mittausalueen ja lineaarisuuden tulisi pysyä samana (määrittämissuora voi mahdollisesti muuttua).

4. Verifiointi tavoitteet

Tavoitteena on nykyisen menetelmän mukaiset määritysrajat ja mittausepävarmuudet, jotka on määritetty laitteen validoinnin yhteydessä. Määritysraja raudalle ICP-OES mittauksissa sekä diskreettiantalyysillä on 10 µg/l.

Mittausepävarmuudet taulukossa alla.

Fe/ ICP	10–20 µg/l	20–100 µg/l	>100 µg/l
Mittausepävarmuus	30 %	21 %	14 %

Mittausepävarmuudessa pyritään samaan kuin ICP-OES:llä mitatuilla näytteillä mikroaaltohajotuksen jälkeen.

5. Verifiointissa käytettävät näytteet

Vähintään 3 mittauspäivää.

- Mikrottuja nollanäytteitä (≥20)
- Kontrolliliuoksia useilla pitoisuuksilla, mikrottuja kontrolleja (n. 15 kpl)
- Reaalisia vesinäytteitä, joista mikrottu rinnakkainen
 - o Luonnonvesiä (n. 20 kpl)
 - o Lisäyksiä (n. 20 kpl)
 - o Valitaan näytteitä, jotka mitattu myös akkreditoidulla ICP-OES-menetelmällä sekä diskreettiantalyysaattorilla. Jos diskreettiantalyysaattorilla sekä ICP-OES:llä mitattuja näytteitä ei ole tarpeeksi, voidaan niille tehdä mikroaaltohajotus ja ICP-OES mittaus verifiointia varten.
- SYKE:n vertailukoenäytteitä

14.12.2022 MMi/SPö

Liite 8. Suomalaisten järvien metallipitoisuudet

TAULUKKO 16. Suomalaisten järvivesien metallipitoisuudet, mediaani ja vaihteluväli (Näykki ym. 2003, 33)

Analyytti		Yksikkö	Mediaani	Minimi	Maksimi
Alumiini	Al	µg/l	60	1,7	2500
Arseeni	As	µg/l	0,26	< 0,05	4,1
Boori	B	µg/l	2	< 0,5	320
Barium	Ba	µg/l	6,3	0,6	98
Beryllium	Be	µg/l	< 0,15	< 0,15	1,1
Kadmium	Cd	µg/l	< 0,03	< 0,03	0,23
Koboltti	Co	µg/l	0,05	< 0,03	20
Kromi	Cr	µg/l	0,27	< 0,10	2,8
Kupari	Cu	µg/l	0,42	< 0,07	13
Rauta	Fe	µg/l	310	< 1	3900
Mangaani	Mn	µg/l	17	< 1	2600
Nikkeli	Ni	µg/l	0,36	< 0,04	48
Lyijy	Pb	µg/l	0,14	< 0,03	2,8
Vanadiini	V	µg/l	0,23	< 0,03	8,3
Sinkki	Zn	µg/l	1,8	< 0,3	55

Liite 9. Suositukset metallien määrittämissä ja epävarmuuksille

TAULUKKO 17. Suositukset metallien määrittämissä ja laajennetuille mit-tausepävarmuuksille luonnonvesistä (Näykki ym. 2003, 33)

Analyytti	Yksikkö	SUOSITUS					
		Määrittä-määrä	Pitoisuus-alue	Mittaus-epävarmuus	Pitoisuus-alue	Mittaus-epävarmuus	
Alumiini	Al	µg/l	10	10-20	± 3	>20	15 %
Antimoni	Sb	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Arseeni	As	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Barium	Ba	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Beryllium	Be	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Boori	B	µg/l	1	1-6,6	± 1	>6,6	15 %
Elohopea	Hg	µg/l	0,005	0,005-0,033	± 0,005	>0,033	15 %
Hopea	Ag	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kadmium	Cd	µg/l	0,01	0,01-0,066	± 0,01	>0,066	15 %
Koboltti	Co	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kromi	Cr	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Kupari	Cu	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Lyijy	Pb	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Mangaani	Mn	µg/l	¹⁾ 10	¹⁾ 10-20	± 3	>20	15 %
Molybdeeni	Mo	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Nikkeli	Ni	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %
Rauta	Fe	µg/l	¹⁾ 10	¹⁾ 10-20	± 3	>20	15 %
Seleeni	Se	µg/l	0,2	0,2-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Sinkki	Zn	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Strontium	Sr	µg/l	0,5	0,5-3,3	± 0,5	>3,3	15 %
Tallium	Tl	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Tina	Sn	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Titaani	Ti	µg/l	0,1	0,1-0,66	± 0,1	>0,66	15 %
Uraani	U	µg/l	0,01	0,01-0,066	± 0,01	>0,066	15 %
Vanadiini	V	µg/l	0,05	0,05-0,33	± 0,05	>0,33	15 %

1) Tarvittaessa tulee päästä alempaan määrittämissä.