



MITTAUSEPÄVARMUUKSIEN MÄÄRITTÄMINEN MUKIT- OHJELMALLA JA OHJELMAN KÄYTTÖÖNOTTO

Juho Hakkarainen

Opinnäytetyö
Joulukuu 2014
Laboratorioalan koulutusohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

HAKKARAINEN, JUHO:

Mittausepävarmuuksien määrittäminen MUKit-ohjelmalla ja ohjelman käyttöönotto

Opinnäytetyö 66 sivua, joista liitteitä 27 sivua
Joulukuu 2014

Tampereen Vesi toimii yhteistyössä Suomen ympäristökeskuksen, SYKE, kanssa ja osallistuu SYKE:n pätevyyskokeisiin, osoittaakseen pätevyytensä toteuttaa analyysejä oikein. Aikaisemmin pätevyyskokeisiin käytetyt menetelmien mittausepävarmuudet on laskettu Tampereen Vedellä käsin matemaattisten kaavojen avulla, mutta laskemista haluttiin helpottaa ottamalla käyttöön SYKE:n tarjoama MUKit mittausepävarmuusohjelmisto.

Opinnäytetyön aiheena oli MUKit mittausepävarmuusohjelmiston käyttöönotto. Tavoitteena oli helpottaa ja selkeyttää laboratorioden analyysimenetelmien mittausepävarmuuksien laskentaa. Lisäksi tavoitteena oli yhtenäistää menetelmää SYKE:n kanssa, selkeyttäen analyysimenetelmien mittausepävarmuuksien raportointia. Työn tarkoituksena oli suorittaa MUKit-ohjelman käyttöönotto, laskea yleisimpien analyysimenetelmien mittausepävarmuudet sekä suorittaa mahdollisista analyysimenetelmistä saantokokeet ja laskea niiden perusteella myös mittausepävarmuudet, laatia ohjelmalle suomenkielinen käyttöohje ja opettaa henkilökunnalle ohjelman käyttö.

Ohjelman käyttöönotto ja menetelmien mittausepävarmuuksien laskeminen suoritettiin käyttäen hyväksi laboratorioden kirjausjärjestelmään kirjattuja kontrolli- ja rutiinirinnakkaistuloksia, joiden avulla analyysimenetelmistä saatiin varsin kattava laajuus. Lisäksi suoritettiin saantokokeet valituista analyysimenetelmistä talousvesilaboratoriosta ja jätevesilaboratoriosta mittausepävarmuuksien laskemista varten. Selkeä, suomenkielinen käyttöohje MUKit-ohjelmalle laadittiin yhteistyössä henkilökunnan kanssa ja sitä käytettiin apuna henkilökunnan koulutuksessa. Koulutus toteutettiin ohjatun käytännön harjoittelun kautta.

Menetelmille kontrollinäytteiden avulla laskettuja mittausepävarmuuksia voidaan pitää realistisina ja kuvaavina tutkitun laajuuden perusteella. Saantokokeiden avulla saadut mittausepävarmuudet eivät olleet yhtä hyviä kuin kontrollinäytteiden avulla lasketut, johtuen todennäköisesti suppeammasta laajuudesta sekä saantokokeiden toteutuksessa olleista epätarkkuuksista. Voidaankin pitää mittausepävarmuuksien laskemista kontrollinäytteiden avulla sopivampana Tampereen Veden laboratorioden käyttöön yksinkertaisemmän toteutuksen ja paremman laajuuden takia. MUKit-ohjelman saaminen henkilökunnan käyttöön onnistui hyvin ja sitä käytettiin jo SYKE:n pätevyyskokeiden suorittamisen apuna harjoittelun loppupuolella.

Asiasanat: mittausepävarmuus, saantokoe, Tampereen Vesi, SYKE, MUKit

ABSTRACT

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

HAKKARAINEN, JUHO:

Determination of Measurement Uncertainties with MUKit Program and Program's Introduction

Bachelor's thesis 66 pages, appendices 27 pages
December 2014

Tampere Water works together with Finnish Environment Institute, SYKE, and takes part in SYKE's proficiency tests to demonstrate their ability to execute analysis in an appropriate way. Earlier measurement uncertainties used in proficiency tests at Tampere Water were calculated by hand with the help of mathematical formulas but they wanted to make calculations easier and unified by introducing the MUKit measurement uncertainty kit provided by SYKE.

The subject of this bachelor's thesis was introduction of MUKit program. The objective of the thesis was to make calculation of measurement uncertainties for laboratories' methods easier and more fluid as well as unify the calculation method with SYKE to clarify reporting. The purpose was to perform introduction of the program, calculate measurement uncertainties of the most common analytical methods used as well as perform recovery test from chosen methods and use the results to calculate measurement uncertainties, to formulate a clear Finnish introduction manual for the program and to train personnel to use the MUKit program.

The introduction of the program and calculation of measurement uncertainties to methods were performed by using control and routine replicate results documented in laboratories' own result recording program. Because of these results used, the scope of each method was rather extensive. In addition recovery tests were performed on chosen methods in both clean water and sewage laboratory. A clear Finnish introduction manual was planned by using user experience in co-operation with the personnel and it was used as an aid in training of personnel. Training was implemented by personal practical training.

The calculated measurement uncertainties of the methods used with the control samples can be considered realistic and comprehensive because of the scope of the utilized results. Measurement uncertainties calculated from results of recovery tests weren't as good as the ones calculated from control samples. This is most likely because of the limited extent of measurements as well as inaccuracies in execution of recovery tests. Calculation of measurement uncertainties by using routine control samples is considered more fitting for Tampere Water's laboratories use because of simpler execution and better scope. Introduction of the MUKit program to personnel succeeded and it was taken into use by the end of the internship to aid with proficiency tests from SYKE.

Key words: measurement uncertainty, recovery test, Tampere Water, SYKE, MUKit

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TAMPEREEN VESI	7
3	SYKE.....	9
4	TEORIA	10
4.1	Epävarmuus mittauksissa ja mittausvirheet	10
4.1.1	Systemaattinen ja satunnaisvirhe	10
4.1.2	Sisäinen ja ulkoinen tarkkuus	11
4.2	Mittausepävarmuus	11
4.2.1	Mittausepävarmuuden arviointi	12
4.2.2	Epävarmuustekijöiden kvantitatiivinen määrittäminen ja mittausepävarmuuden laskeminen.....	14
4.3	Saantokokeet.....	15
4.3.1	Analyyttiliuos.....	16
4.3.2	Rinnakkaiset.....	16
4.3.3	Tulokset ja niiden laskenta.....	17
5	MUKIT MITTAUSEPÄVARMUUSKITTI	18
6	TYÖN SUORITUS	19
6.1	Ohjelman käyttöönotto	19
6.2	Mittausepävarmuuksien määrittäminen	20
6.3	Saantokokeiden suoritus	24
6.4	Käyttöohjeen laatiminen ja henkilökunnan koulutus.....	26
7	MÄÄRITETYT MITTAUSEPÄVARMUUDET	28
7.1	Mittausepävarmuudet kontrollinäytteiden perusteella.....	28
7.2	Mittausepävarmuudet saantokokeiden perusteella	31
8	POHDINTA.....	36
	LÄHTEET.....	38
	LIITTEET	40
	Liite 1. MUKit-ohjelman käyttöohje.....	40
	Liite 2. 2 Alkaliteetti Nordtest raportti	47
	Liite 3. 3 Alumiini Nordtest raportti.....	48
	Liite 4. 3 Alumiini saantokokeet Nordtest raportti.....	49
	Liite 5. 53 Rauta Nordtest raportti.....	50
	Liite 6. 53 Rauta saantokokeet Nordtest raportti.....	51
	Liite 7. 95 TOC Nordtest raportti	52
	Liite 8. 95 TOC saantokokeet Nordtest raportti	53
	Liite 9. 2 Alkaliteetti (Jätevesilaboratorio) Nordtest raportti	54

Liite 10. 4 NH ₄ -N Ionikromatografi Nordtest raportti.....	55
Liite 11. 4 NH ₄ -N Fotometri Nordtest raportti	56
Liite 12. 7 BOD7 Nordtest raportti	57
Liite 13. 23 COD(Cr) Nordtest raportti	58
Liite 14. 23 COD(Cr) saantokokeet Nordtest raportti	59
Liite 15. 28 Kiintoaine Nordtest raportti	60
Liite 16. 32 Kok-P Nordtest raportti.....	62
Liite 17. 32 Kok-P saantokokeet Nordtest raportti.....	63
Liite 18. 51 pH Nordtest raportti	64
Liite 19. 54 Kuiva-aine lietteestä Nordtest raportti	65
Liite 20. 54 Kuiva-aine vedestä Nordtest raportti	66

1 JOHDANTO

Suomen ympäristökeskus (SYKE) suorittaa ympäristötutkimusta ja seurantaan, sekä toimii kansallisena vertailulaboratoriona, jonka asiakkaina kuuluvat ministeriöt, ELY-keskukset, Lynet-laitokset, muut ympäristölaboratoriot ja -tutkimuslaitokset, mukaan lukien Tampereen Vesi, yliopistot, korkeakoulut ja yritykset. Tampereen Vesi toimii säännöllisesti yhteistyössä SYKE:n kanssa ja osallistuu pätevyyskokeisiin osoittaakseen kykynsä toteuttaa analyyskejä oikein. SYKE suunnittelee, toimittaa näytteet sekä raportoi pätevyyskokeiden onnistumisesta osallistujille. Saadut tulokset esitetään Inspectalle tarvittaessa auditointien yhteydessä. Tätä toimintaa helpottamaan Tampereen Vesi halusi ottaa käyttöön MUKit mittausepävarmuusohjelmiston. Ohjelman käyttöönotto ja henkilökunnan koulutus ohjelman käytöstä suoritettiin opinnäytetyönä kesällä 2014. Opinnäytetyön työpaikkaohjaajana toimi Sinikka Vilenius.

Työn tavoitteena oli helpottaa ja virtaviivaistaa Tampereen Veden laboratorioden analyysimenetelmien mittausepävarmuuksien laskentaa, yhtenäistää niiden määrittystä SYKE:n kanssa sekä selkeyttää mittausepävarmuuksien raportointia. Työn tarkoituksena oli suorittaa MUKit-ohjelman käyttöönotto, laskea yleisimpien menetelmien mittausepävarmuudet olemassa olevien tulosten perusteella ja suorittaa mahdollisista menetelmistä saantokokeet sekä laskea niiden perusteella myös mittausepävarmuudet, laatia ohjelmalle suomenkielinen käyttöohje ja kouluttaa henkilökunta ohjelman käyttöön.

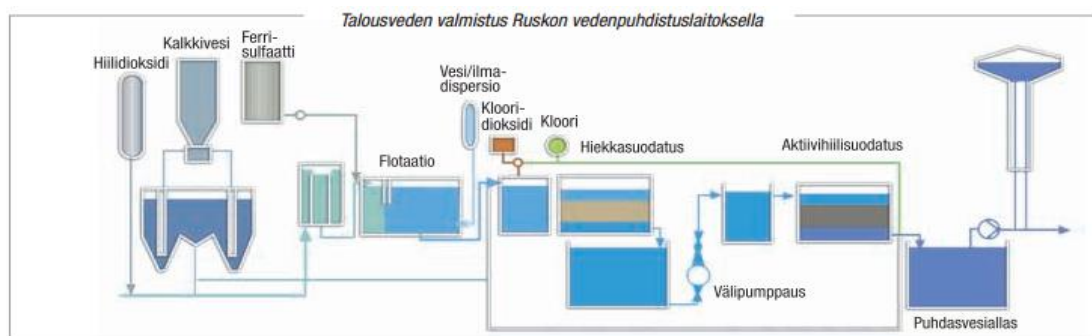
MUKit (Measurement Uncertainty Kit) on, laskennaltaan Nordtest TR 537 – raporttiin perustuva, laboratorioden käyttöön suunniteltu tietokoneohjelma mittausepävarmuuksien laskemiseksi. Mittausepävarmuuden määrittäminen on tärkeää tulosten vertailukelpoisuuden vuoksi. Yhtenäinen mittausepävarmuuden arviointi parantaa analyysitulosten vertailua laboratorioden välillä. Aikaisemmin mittausepävarmuudet Tampereen Vedellä oli laskettu analyysille matemaattisten kaavojen avulla käsin, joten ohjelman käyttöönotto nopeuttaa ja selkeyttää mittausepävarmuuksien laskentaa.

2 TAMPEREEN VESI

Tampereen Vesi on vuonna 1898 toimintansa aloittanut Tampereen kaupungin liikelaitos, joka vastaa Tampereen vesihuollosta. Tampereen Vesi vastaa toiminta-alueensa talousveden tuotannosta asukkaille ja teollisuudelle sekä huolehtii jätevesien viemäroinnistä ja puhdistuksesta. Tampere toimii yhteistyössä ympäristökuntiansa kanssa toimittaen vettä Pirkkalaan, sekä tarvittaessa Nokialle, Lempäälään ja Kangasalle. Lisäksi Tampere ostaa vettä Ylöjärveltä ja vastaa Kangasalan, Ylöjärven ja Pirkkalan jätevesien käsittelystä Tampereen Veden puhdistamoilla. (Tampereen Vesi, 2014 (3).)

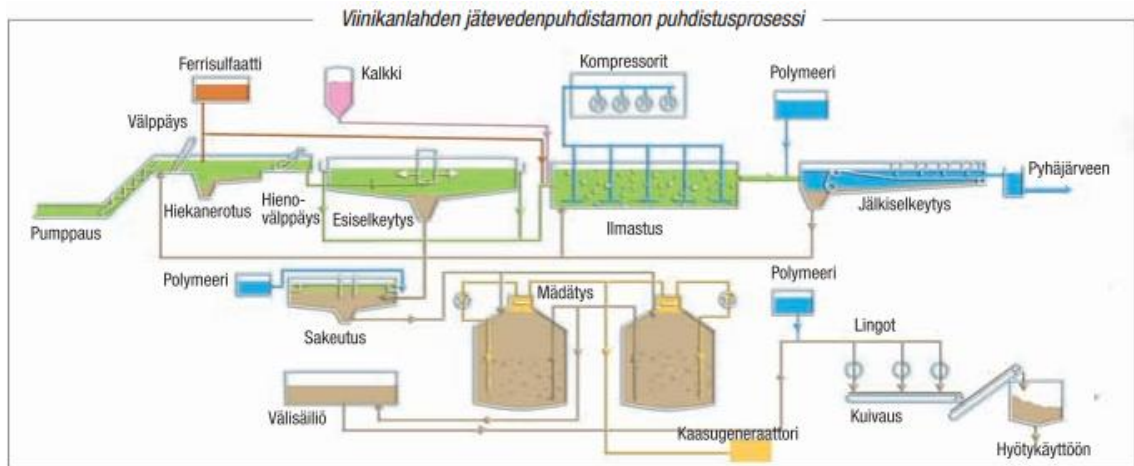
Ulkopuolelta Tampereen Veden ympäristötoimintaa ohjaavat raakavedenoton ja jätevedenpuhdistuksen osalta viranomaisten myöntämät luvat sekä lisäksi puhtaan veden osalta sosiaali- ja terveystieteiden asettamat talousveden laatuvaatimukset. Lisäksi toimintaa ohjaavat kaupunginvaltuuston ja ympäristöjärjestelmän tavoitteet. Tampereen Vedellä on sertifioitua ISO 14001 ja ISO 9001 -standardien mukaiset ympäristöjärjestelmä ja laatujärjestelmä. (Tampereen Vesi, 2014 (3).)

Suurin osa Tampereella käytetystä talousvedestä, kaksi kolmasosaa, on valmistettu pintavedestä ja loput pohjavedestä. Suurin osa pintavedestä tulee Roineesta ja puhdistetaan Ruskon vedenpuhdistuslaitoksella, loput otetaan Näsijärvestä Kämmenniemen ja Polson sekä Kaupin vedenpuhdistuslaitosten kautta, joista Kauppi toimii varalaitoksena. Pohjavettä otetaan Messukylän, Hyhkyn, Mustanlammen, Julkujärven ja Pinsiön pumppaamoilla. Kuvassa 1 on talousveden valmistuksen prosessikaavio Ruskon vedenpuhdistuslaitoksella. (Tampereen Vesi, 2014 (3).)



KUVA 1. Talousveden valmistus Ruskon vedenpuhdistuslaitoksella (Tampereen Vesi, 2014 (3).)

Jätevedet käsitellään neljällä puhdistamolla; Viinikanlahden puhdistamolla, joka on laitoksista suurin, Raholan puhdistamolla sekä Polson ja Kämmenniemen puhdistamoilla. Kuvassa 2 on kaavio Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon puhdistusprosessista. (Tampereen Vesi, 2014 (3).)



KUVA 2. Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon puhdistusprosessi (Tampereen Vesi, 2014 (3).)

Talousveden ja jäteveden laatua seurataan Ruskon vedenpuhdistamon laboratorioissa. Talousveden osalta veden laatua seurataan näytteistä, joita otetaan raakavesilähteistä, puhdistusprosessin eri vaiheista sekä verkostosta. (Tampereen Vesi, 2014 (1).) Viemäri-laboratorio valvoo jätevesien laatua tekemällä puhdistamoiden käytönohjauksen ja ympäristölupien edellyttämiä analyysejä puhdistamoilta tuoduista näytteistä sekä lisäksi järvien, ojien, hulevesien ja teollisuuden jätevesien tarkkailuun liittyviä analyysejä. (Tampereen Vesi, 2014 (2).)

3 SYKE

SYKE eli Suomen ympäristökeskus on vuonna 1995 vesi- ja ympäristöhallituksen tilalle perustettu ympäristöalan tutkimus- ja kehittämiskeskus, joka toimii ympäristöministeriön alaisuudessa. SYKE arvioi ja tutkii ympäristön tilan muutoksia, muutoksiin vaikuttavia tekijöitä ja muutosten yhteiskunnallisia sekä taloudellisia vaikutuksia. (Tieteen termipankki, 2014.)

SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun hyväksymä testauslaboratorio, joka toimii kansallisena vertailulaboratoriona. SYKE:m asiakkaita kuuluvat ministeriöt, ELY-keskukset, Lynet-laitokset, ympäristölaboratoriot ja – tutkimuslaitokset, yliopistot, korkeakoulut ja yritykset. Kansallisen vertailulaboratorion tehtäviin kuuluvat koulutus ja asiantuntija-apu, menetelmästandardointi, pätevyyskokeiden järjestäminen sekä viranomaistoiminnan tukeminen. Laboratorio analysoi vesi-, maa- ja eliöstönäytteistä orgaanisia ja epäorgaanisia haitta-aineita, sekä lisäksi kehittää biologisia ja kemiallisia testaus- ja mittausmenetelmiä, joita sovelletaan ympäristötutkimukseen. (SYKE, 2014.)

4 TEORIA

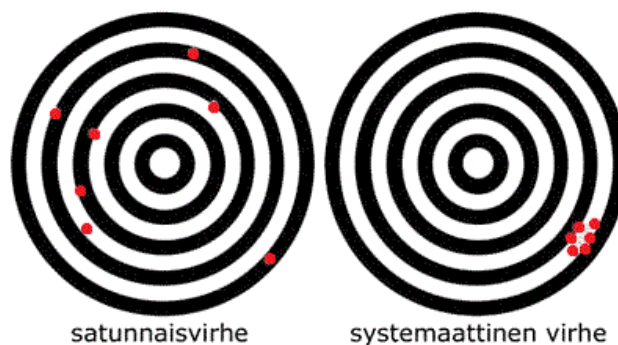
4.1 Epävarmuus mittauksissa ja mittausvirheet

Kaikissa mittauksissa esiintyy epävarmuutta mittausten sisäisestä ja ulkoisesta tarkkuudesta riippumatta. Tämä johtuu kahdesta syystä, mittausvälineiden tarkkuuden rajallisuudesta, eli systemaattisesta virheestä, ja mittausta tekevän henkilön taidoista, eli satunnaisesta virheestä. Lisäksi on karkea virhe eli virhe, joka johtuu toimintahäiriöstä tai mittaajan tekemästä lasku- tai lukuvirheestä. (Meikle, P. 2001.)

4.1.1 Systemaattinen ja satunnaisvirhe

Systemaattinen virhe johtuu mittausvälineistä tai mittausmenetelmästä ja on yleensä johdonmukainen aiheuttaen tulosten poikkeamista tiettyyn suuntaan. Systemaattista virhettä on kahta spesifistä tyyppiä, nolla- ja kerroinvirhettä. Nollavirheessä mittausväline ei pysty lukemaan nollaa kun mitattava yksikkö on nolla, kun taas kerroinvirheessä mittausväline antaa johdonmukaisesti pienempää tai suurempaa tulosta kuin mitä todellinen muutos on. (Kirkup, L. & Frenkel, B. 2006.)

Satunnainen eli inhimillinen virhe on virhe, joka yleensä riippuu tutkijan taidoista, kyvystä suorittaa tutkimusta ja lukea tuloksia. Tämän tyyliset virheet ovat sattumanvaraisia, sillä tulokset voivat olla liian suuria tai pieniä, aiheuttaen tulosten hajontaa. Yleensä satunnainen virhe määrittää tutkimuksen tarkkuuden tai tarkkuuden rajat. Esimerkki systemaattisen ja satunnaisen virheen hajonnasta kuviossa 1. (Dunn, P. F. 2010.)



KUVIO 1. Esimerkki satunnais- ja systemaattisen virheen hajonnasta (Tuomisto, J. 2002, muokattu).

4.1.2 Sisäinen ja ulkoinen tarkkuus

Sisäinen tarkkuus tarkoittaa yleensä toistettavuutta ja uusittavuutta. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että saadut tulokset ovat lähellä toisiaan, vaikkeivät välttämättä lähellä tavoiteltua tulosta. Jos tulokset ovat sisäisesti tarkkoja, tulokset pysyvät samankaltaisina useista toistoista huolimatta. Sisäistä tarkkuutta voidaan parantaa parantamalla mittaus tai koejärjestelyjä, esimerkiksi kalibroimalla mittauslaite. (Harris, D. C. 2010.)

Ulkoinen tarkkuus kuvastaa kuinka lähellä saadut tulokset ovat hyväksytyä arvoa. Ulkoisessa tarkkuudessa hajonta voi olla suurempi, mutta tulokset ovat lähellä hyväksytyä arvoa ja niiden keskiarvo on parempi kuin ulkoisesti epätarkassa mutta sisäisesti tarkassa menetelmässä. Ulkoista tarkkuutta voidaan parantaa tarkentamalla määrittystä tai rinnakkaisten keskiarvoja käyttämällä. Kuviossa 2 on esimerkki sisäisen ja ulkoisen tarkkuuden eroista. (Harris, D. C. 2010.)



KUVIO 2. Esimerkki ulkoisen ja sisäisen tarkkuuden eroista (Suitian tuotantoympäristön tutkimusyksikkö, 2014, muokattu).

4.2 Mittausepävarmuus

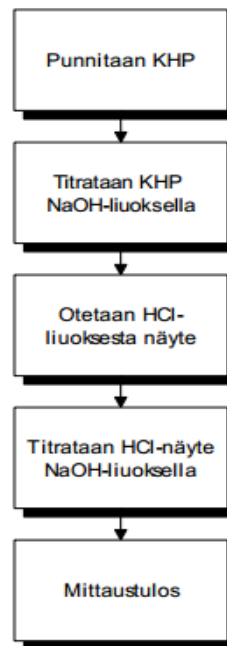
Mittausepävarmuus on tulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä voidaan todellisen arvon katsoa olevan valitulla todennäköisyydellä. (Viander, M. 2007.) Mittausepävarmuus on tärkeä osa tulosten raportointia, sillä kaikissa mittauksissa esiintyy virheitä. Mittausepävarmuus kertoo, kuinka iso mittausvirhe saattaa olla. (Nordtest-projekti 1589–02, 2003.) Yleensä mittausepävarmuus ilmaistaan laajennettuna epävarmuutena (U). Tämä saadaan kertomalla yhdistetty mittausepävarmuus peittävyyskerroimella $k = 2$, joka vastaa suunnilleen 95 %:n luottamusväliä, mikä tarkoittaa että 95 % tuloksista on määritettyjen mittausepävarmuusrajojen sisällä. (Dunn, P. F. 2010.)

Laboratorio ja asiakas tarvitsevat molemmat tietoa mittausepävarmuuden suuruudesta. Asiakas tarvitsee sitä tulosten ohessa päätöksenteossa ja mittausepävarmuus on olennaista esimerkiksi sallittujen pitoisuusrajojen seurannassa. Laboratorio taas tarvitsee mittausepävarmuutta omien mittausten laadun valvontaan ja vaadittavan laatutason parantamiseksi. Lisäksi mittausepävarmuutta vaaditaan muun muassa standardissa SFS-EN ISO/IEC 17025, joka määrittelee testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyyttä. (Nordtest-projekti 1589-02, 2003.)

4.2.1 Mittausepävarmuuden arviointi

Mitattujen tulosten mittausepävarmuuden arviointi koostuu neljästä vaiheesta; mittaus- tulosten määrittelystä yksityiskohtaisen mittausmenetelmäkaavion avulla, kaikkien mahdollisten epävarmuuslähteiden identifioinnista, epävarmuustekijöiden kvantitatiivisesta määrittämisestä sekä yhdistetyn mittausepävarmuuden laskemisesta. (MIKES, 2005.)

Mittaustuloksen määrittelyssä mittausmenetelmäkaavion avulla tarkoituksena on kirjoittaa selkeä kaavio kaikista mittauksen vaiheista sekä mitattavan asian mittaus- tulosten ja lähtöarvojen välisistä riippuvuuksista, kuten mitattavat suureet, vakiot, kalibrointistandardit jne. Tämä voidaan tehdä joko laatimalla yksityiskohtainen laskentakaava mittaus- tulokselle, jossa kaikki vaiheet on otettu huomioon tai prosessikaaviolla, jossa jokainen vaihe on merkitty järjestyksessä peräkkäin. Esimerkki kyseisenlaisesta prosessikaavios- ta kuviossa 3. (MIKES, 2005.)

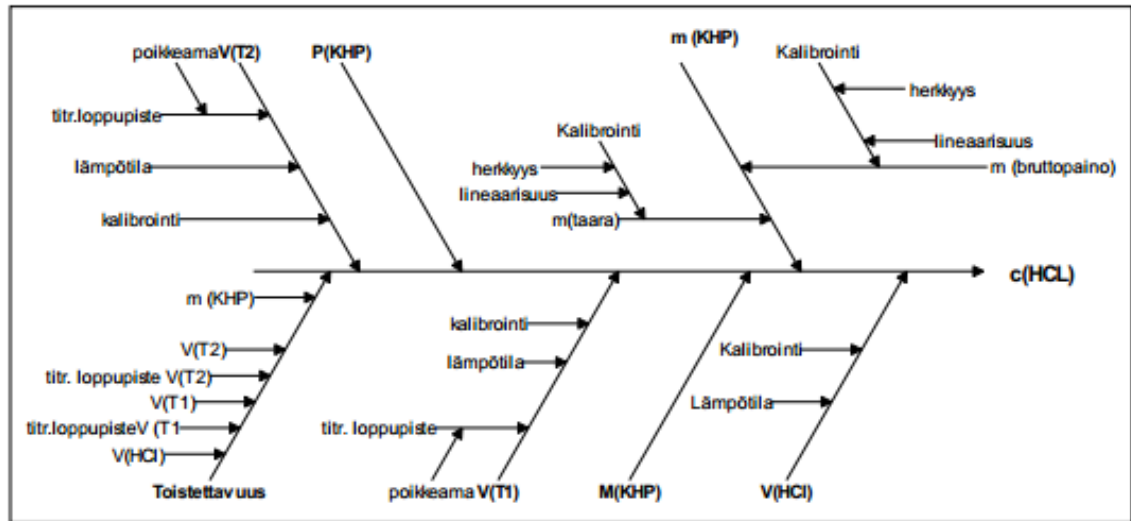


KUVIO 3. Esimerkki mittausmenetelmän prosessikaaviosta happo-emästitraukselle (MIKES, 2005.)

Mittausmenetelmän eri vaiheiden lisäksi tulee selvittää otetaanko näytteenotto huomioon epävarmuusarviossa vai ei. Mikäli näytteenotto otetaan huomioon, tulee myös huomioida näytteenottoon liittyvät mittausepävarmuusarviot. (MIKES, 2005.) Tähän liittyen on tärkeää analyttisissä määrityksissä tehdä ero rationaalisten ja empiiristen määritysmenetelmien välillä. Rationaalisessa menetelmässä saadaan samanlaisia tuloksia samoissa mittayksiköissä ilmaistuna. Lisäksi menetelmä on tarkoin määritetty ja se voidaan toistaa useita kertoja samalla tavalla. Empiirisessä menetelmässä taas tulokset ovat riippuvaisia olosuhteiden valinnasta. Tämän takia tuloksia ilmoitettaessa viitataan käytettyyn menetelmään. Mittausepävarmuuden kannalta eron tekeminen rationaalisten ja empiiristen määritysmenetelmien välillä on olennaista koska mittausepävarmuusarvioon otetaan mukaan vain ne tekijät, jotka vaikuttavat analyysitulokseen. (MIKES, 2005.)

Epävarmuuslähteiden määrittämisessä tehdään luettelo kaikista mahdollisista epävarmuuslähteistä, jota varten analyysiprosessi on hyvä jakaa osiin seuraavasti; näytteenotto, näytteen valmistus, sertifioitujen vertailumateriaalien käyttö mittauksissa, mittauslaitteiden kalibrointi, analyysi virhelähteistä, tulosten muokkaus, tulosten raportointi ja tulosten tulkinta. Näistä näytteenotto on olennainen vaihe määritysketjussa, sillä siinä aiheutunutta virhettä ei voi korjata myöhemmissä vaiheissa. (MIKES, 2005.) Epävarmuuslähteiden arvioinnissa voi käyttää apuna niin sanottua syy-seuraus- tai kalanruoto-

kaaviota (Nordtest-projekti 1589–02, 2003). Esimerkki syy-seurauskaavio happo-emästitraukselle kuviossa 4.



KUVIO 4. Esimerkki epävarmuuslähteiden määrittämisestä happo-emästitraukselle syy-seuraus-kaavion avulla. (MIKES, 2005.)

4.2.2 Epävarmuustekijöiden kvantitatiivinen määrittäminen ja mittausepävarmuuden laskeminen

Epävarmuustekijöiden kvantitatiivisessa määrittämisessä arvioidaan tai mitataan syy-seuraus-kaaviossa todetut merkittävät epävarmuustekijät. Mittausepävarmuuden määrittämisen apuna käytetään tietolähteinä sertifioitujen vertailumateriaalien sertifikaatissa mainittua epävarmuutta, menetelmän validoinnissa saatua informaatiota, menetelmän laadunvarmistuksen tuloksia, laboratorioden välisten vertailumittausten tuloksia, laite-toimittajien spesifikaatioiden antamia tietoja sekä teoreettisia malleja ja kirjallisuustietoja. (MIKES, 2005.) Komponenttien määrittelyn jälkeen lasketaan niiden standardiepävarmuudet $u(x_i)$ eli määritysten tulokset ilmaistuna keskihajontana kaavan 1 mukaisesti, sekä suhteelliset standardiepävarmuudet $u(x)/x$. (Kirkup, L. & Frenkel, B. 2006.)

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Suhteellisten standardiepävarmuuksien laskennan jälkeen lasketaan yhdistetty mittausepävarmuus u_c ottamalla neliöjuuri standardiepävarmuuksien neliöiden summasta kaavan 2 mukaisesti. (Nordtest-projekti 1589–02, 2003.)

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} \quad (2)$$

Mittausepävarmuudesta lasketaan vielä lopuksi laajennettu epävarmuus U kertomalla saatu standardimittausepävarmuuden arvo kahdella. Laajennettu epävarmuus lasketaan, jotta saavutettaisiin riittävän korkea luotettavuus sille, että todellinen arvo sisältyisi annetulle välille. Näin todellinen arvo on välillä saatu tulos \pm laskettu epävarmuus, joka voidaan ilmaista prosentteina tai tuloksessa käytettynä yksikkönä. Laajennetun mittausepävarmuuden hajontavälin sisällä tulisi olla 95 % saaduista tuloksista. Laajennetussa mittausepävarmuudessa käytetään peittävyyskerrointa $k = 2$, koska se antaa realistisemmän arvion oikeasta vaihtelusta tuloksissa ja laboratorioiden välillä. (Nordtest-projekti 1589–02, 2003.) Mittausepävarmuuden laskemiseen voidaan käyttää joko valmiita ohjelmia tai taulukkolaskentaa (MIKES, 2005).

4.3 Saantokokeet

Saantokokeen tarkoituksena on tutkia menetelmän suhteellista systemaattista virhettä. Tämän tyyppisen virheen suuruus kasvaa analyytin konsentraation mukana. Virheen aiheuttaa yleensä aine näytematriisissa, joka reagoi tutkittavan aineen kanssa ja näin kilpailee analyyttisen reagentin kanssa. Lisäksi koe saattaa auttaa käytettyjen instrumenttien kalibraatioliuosten tutkimisessa. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Koetta varten valmistellaan kaksi rinnakkaista näytettä tutkittavaa menetelmää varten. Toiseen näytteeseen lisätään tunnettu pitoisuus analysoitavaa ainetta, yleensä standardia tai kalibrointiliuosta, ja toinen näyte tasataan samaan pitoisuuteen puhtaalla liuottimella tai laimennosliuoksella. Tämän jälkeen molemmat näytteet analysoidaan tutkittavalla menetelmällä. Saantokokeissa huomioitavia asioita ovat standardin lisäys, pipetointitarkkuus, lisätyn analyytin konsentraatio, standardiliuoksen konsentraatio, rinnakkaisten määrä per näyte, tutkittavien näytteiden määrä ja vertailumenetelmät. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

4.3.1 Analyyttiliuos

Standardin lisäyksessä on olennaista pitää lisättävän standardin määrä pienenä verrattuna alkuperäisen näytteen määrään, näytematriisin laimentumisen vähentämiseksi. Muissa tapauksissa tutkittava virhe saattaa muuttua näyteliuoksen laimentuessa. Suositeltavaa olisi käyttää alle 10 % lisäystä kokonaistilavuudesta. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Pipetointitarkkuus on kriittinen osa saantokokeissa, sillä lisätyn analyytin konsentraatio lasketaan standardin lisäyksen ja alkuperäisen näytteen tilavuuksista. Pipetointi tulee hoitaa tarkasti ja huolella, sekä olisi hyvä käyttää korkealaatuisia pipettejä ja kiinnittää huomiota niiden puhtauteen, täyttöön ja pipetointitekniikkaan. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Huomiota tulisi kiinnittää lisätyn analyytin sekä standardiliuoksen konsentraatioihin. Konsentraatioissa tulisi ottaa huomioon riittävä suuruus huomioiden menetelmän havainnointirajat, sekä menetelmän mittausrajat. Suositeltavaa olisi että lisätty pitoisuus olisi samaa kokoluokkaa näytteen kanssa. On otettava myös huomioon että pieni lisätty konsentraatio on herkempi menetelmän virheille kuin suurempi lisäys. Standardissa suositellaan käyttämään suurikonsentraatioisia liuoksia, ottaen huomioon pienten tilavuuksien käyttö, laimentamisen vaikutuksen vähentämiseksi. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

4.3.2 Rinnakkaiset

Rinnakkaismittausten määrä vaikuttaa olennaisesti tuloksiin. Rinnakkaismittaukset tulisi tehdä kaikista näytteistä satunnaisten sekä mittausvirheiden vaikutuksen vähentämiseksi. Normaalisti tulisi tehdä ainakin yksi rinnakkaismittaus, mutta joissain tapauksissa olisi suositeltavaa tehdä jopa kolme tai neljä mittaus, varsinkin jos lisätty konsentraatio on matala verrattuna näytteen konsentraatioon. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Tutkittavien näytteiden määrä riippuu mahdollisista kilpailevista reaktioista tai näytteen epäpuhtauksista, jotka voivat aiheuttaa systemaattista virhettä. Jos kaikki näytteet ovat hyvin samankaltaisia, eri näytteitä ei tarvita montaa, mutta jos näytteet eroavat toisis-

taan runsaasti on suositeltavaa tehdä mahdollisimman monia mittauksia erilaisista näytteistä. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Jos mahdollista, olisi hyvä tehdä vertailukokeita samoista näytteistä eri menetelmällä varmistamaan kokeen suorituksessa tapahtuneet mahdolliset virheet. Näitä virheitä voi aiheutua standardiliuoksen epävakauudesta, näytteiden valmistelusta, näytteiden sekoittumisesta tai tulosten laskuissa. Vertailumenetelmän tulosten eroavaisuudet varsinaisen menetelmän tuloksista kertovat mahdollisista virheistä menetelmässä. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

4.3.3 Tulokset ja niiden laskenta

Saadut saantokokeiden tulokset tulisi esittää prosentteina, sillä saantokokeen tarkoituksena on arvioida menetelmän suhteellista systemaattista virhettä, joka on prosenttityyppinen virhe. Haluttu saanto on 100,0 % ja prosentuaaliset erot sen ja saadun saannon välillä ovat suhteellista systemaattista virhettä. Esimerkiksi 95 % vastaa 5 % suhteellista virhettä. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

Saantokokeen tulos lasketaan vaiheittain. Ensin lasketaan lisätyn analyytin määrä lisätyn tilavuuden ja kokonaistilavuuden avulla kertomalla konsentraatio laimennuskertoimella. Sen jälkeen lasketaan rinnakkaisten tulosten keskiarvot jokaiselle näytteelle. Seuraavaksi lasketaan erotus käsittelemättömän näytteen ja lisäyksellisen näytteen välillä. Tästä tuloksesta lasketaan saanto näytteille vertaamalla saatua tulosta lisätyn analyytin määrään, jolloin saadaan prosentuaalinen saanto. Prosentuaalisen saannon laskeminen yksinkertaistettuna kaavassa 3.

$$Saanto\% = \frac{Lisäyksellinen\ näyte - näyte}{Lisätty\ määrä} \quad (3)$$

Lopuksi lasketaan saantojen keskiarvo ja muutetaan se suhteelliseksi virheeksi vähentämällä saatu prosenttiosuus sadasta. (Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009.)

5 MUKIT MITTAUSEPÄVARMUUSKITTI

MUkit (Measurement Uncertainty Kit) on laskennaltaan Nordtest TR 537 – raporttiin perustuva, laboratorioille suunnattu, tietokoneohjelma mittausepävarmuuden arviointiin. MUkit-ohjelma on tarkoitettu kemian laboratorioille helpottamaan ja sujuvoittamaan mittausepävarmuuden arviointia. Analyysitulosten mittausepävarmuuden tunteminen on oleellista tulosten vertailukelpoisuudelle. Lisäksi mittausepävarmuuden yhtenäinen arviointitapa parantaa laboratorioiden välistä analyysitulosten keskinäistä vertailua. (SYKE, 2013.)

Ohjelman avulla laboratoriot voivat arvioida mittausepävarmuuksia kontrollinäytteiden tulosten, rutiininäytteiden rinnakkaistulosten, laboratorioiden välisten vertailukokeiden ja pätevyyskoetulosten sekä saantokokeiden tulosten avulla. MUkit-ohjelma on lähdekoodeineen ladattavissa ilmaiseksi SYKE:n sivuilta. (SYKE, 2013.)

Nordtest TR 537 – raportti, johon MUkit perustuu, on Pohjoismaisille ympäristölaboratorioille tarkoitettu ohjekirja mittausepävarmuuksien määrittämiselle rutiinimittauksissa, käyttäen hyödyksi jo olemassa olevaa laadunvalvonta ja validointimateriaalia. Raportin tarkoituksena on tarjota käytännöllinen, ymmärrettävä ja yleinen tapa laskea mittausepävarmuuksia sekä edistää ja kehittää yhtenäistämistä laboratorioiden välillä pohjoismaissa. Nordtest TR 537 – raportti perustuu Euroopan akkreditointiohjeistukselle, Euro-lab Terchincal Report No. 1 ja ISO/DTS 21748 ohjeeseen. (Nordtest, 2014.)

6 TYÖN SUORITUS

Työn suoritus koostui neljästä osasta. Ensimmäinen vaihe oli MUKit-ohjelman käyttöönotto. Toinen vaihe oli mittausepävarmuuksien määrittäminen valituille laboratorioiden analyysimenetelmille käyttäen hyödyksi laboratorion ohjelmiston, Vekan, kontrollien (X-kortti) ja rutiinirinnakkaisten (r%-kortti) tietoja. Kolmannessa vaiheessa suunniteltiin ja toteutettiin saantokokeet valituille menetelmille ja laskettiin mittausepävarmuudet niiden perusteella. Viimeinen vaihe oli suomenkielisen selkeän käyttöohjeen kirjoittaminen ohjelmalle ja henkilökunnan koulutus MUKit-ohjelman käyttöön.

6.1 Ohjelman käyttöönotto

Työ aloitettiin tutustumalla ohjelman perusteena toimivaan kirjallisuuslähteeseen, Nordtest raportti TR 537, ”Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille”. Lisäksi taustatyötä varten tutustuttiin ylipäättensä mittavirheisiin ja mittausepävarmuuteen, sekä saantokokeisiin.

Seuraavaksi haettiin MUKit-ohjelma SYKE:n sivuilta ja asennettiin se tietokoneelle tutustumista ja työn suoritusta varten. Samalla ladattiin ohjelman englanninkielinen käyttöohje, joka löytyy samalta sivustolta kuin itse ohjelma. Ohjelman asennuksen jälkeen tutustuttiin ohjelmaan käyttöohjeen kanssa ja suoritettiin harjoitusmääritys kokonaisfosforin spektrofotometrisen määrittämisen tuloksia käyttäen.

Kun ohjelman käyttö ja siihen liittyvät taustatiedot olivat tulleet pääosin tutuiksi, käytiin henkilökunnan kanssa läpi, mille analyysimenetelmille mittausepävarmuudet määritetään. Analyysimenetelmiä valittiin Tampereen Veden Ruskon laitoksen jätevesilaboratoriossa ja talousvesilaboratoriossa eniten käytettyjen menetelmien joukosta, joista oli riittävästi tarvittavaa materiaalia laboratorioiden Veka-ohjelmistossa.

Valitut menetelmät talousvesipuolelta olivat alkaliteetin määrittäminen, alumiinin spektrofotometrinen määrittäminen, raudan spektrofotometrinen määrittäminen sekä TOC määrittäminen eli Total Organic Carbon, suomeksi kokonaisorganisen hiilen määrittäminen. Jätevesipuolelta valitut menetelmät olivat alkaliteetin määrittäminen, kokonaistypen spektrofotometrinen sekä ionikromatografinen määrittäminen, BOD₇ eli biologinen hapenkulutus 7 päivän ajalta, COD_{Cr}

eli kemiallinen hapenkulutus COD-kromi-menetelmällä, kiintoaineen määrittäminen, kokonaisfosforin spektrofotometrinen määrittäminen, pH:n määrittäminen sekä kuiva-aineen määrittäminen lietteistä sekä vesistä. Valitut menetelmät on esitetty myöhemmin käytettyjen tunnuksiensa kanssa taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Mittausepävarmuuden määrittämistä varten valitut menetelmät ja niiden käytetyt tunnuksat.

Talousvesilaboratorio	
Alkaliteetti	2 Alkaliteetti
Alumiini	3 Alumiini
Rauta	53 Rauta
Kokonaisorgaaninen hiili	95 TOC
Jätevesilaboratorio	
Alkaliteetti	2 Alkaliteetti
Ammoniumtyppi	4 NH ₄ -N
Biologinen hapenkulutus	7 BOD ₇
Kemiallinen hapenkulutus	23 COD(Cr)
Kiintoaine	28 Kiintoaine
Kokonaisfosfori	32 Kok-P
pH	51 pH
Kuiva-aine	54 Kuiva-aine

6.2 Mittausepävarmuuksien määrittäminen

Ensimmäinen vaihe mittausepävarmuuksien määrittämisessä MUKit-ohjelmalla oli tarvittavien tietojen siirto jokaisesta valitusta menetelmästä laboratorion Veka-ohjelmistosta Exceliin, joista tiedot voitiin taas siirtää MUKit-ohjelmaan mittausepävarmuuksien laskemista varten. Käytettyjä tietoja jokaisesta menetelmästä olivat ruutiinirinnakkaisten arvot (r%-kortti) ja määritysten päivämäärät sekä kontrollien mittaus tulokset (X-kortti) ja määritysten päivämäärät. Lisäksi käytettiin kontrollien X-kortin keskihajontaa, joka kopioitiin myös Exceliin.

X- ja r%-korttien arvot kopioitiin Exceliin hakemalla niiden tulokset ensin järjestelmästä ja sen jälkeen painamalla hiirellä Kopioi-nappulaa auki olevan ikkunan vasemmasta alareunasta. Tämän jälkeen kopioidut tiedot voitiin liittää tehtyyn Excel-tilukkuun Ctrl+V komennolla näppäimistöä. Tällä tavalla ohjelma kopioi automaattisesti 50 viimeisimmän määrittäksen tulokset. Keskihajonta kopioitiin Veka-ohjelmistosta käsin. Tällä menetelmällä tehtiin Excel tilukku tuloksista, jokainen menetelmä omalle välilehdelle.

Kun tiedot oli siirretty Exceliin, oli mahdollista aloittaa mittausepävarmuuksien määrittäminen MUKit-ohjelman avulla. Ohjelman aloitusikkunasta valittiin kahdesta vaihtoehdosta, ”Uusi määrittäminen” ja ”Avaa määrittäminen”, ensimmäinen, jolloin päästiin varsinaiseen mittausepävarmuuden laskemisosuuteen. Ensimmäisessä ikkunassa, ”Menetelmän tiedot” (Kuva 3), kirjattiin menetelmän nimi Veka:n perusteella sekä käytetty mittayksikkö. Ensimmäisessä ikkunassa oli myös tarvittaessa mahdollisuus kirjata muuta tietoa menetelmästä, kuten analyysimenetelmä, analyytti, matriisi, esikäsittely ja muuta mitattavasta suureesta. Jokaiselle vaihtoehdolle on oma avoin kirjoitusalueensa, mutta työn suorituksen osalta olennaisia olivat vain menetelmän nimi ja mittayksikkö. Muihin kohtiin olisi mahdollista tehdä lisäyksiä niin halutessa. Tämän jälkeen valittiin ”Lisää”, joka aloittaa mittausepävarmuuden laskemisen. MUKit-ohjelman Menetelmän tiedot -ikkuna kuvassa 3.

KUVA 3. MUKit-ohjelman Menetelmän tiedot -ikkuna.

”Lisää” komennon jälkeen aukesi Yleistiedot -ikkuna, jossa valittiin menetelmät, joilla sisäinen uusittavuus sekä menetelmän ja laboratorion harha arvioitiin mittausepävarmuuden laskemista varten. Tämä vaihe määrittää seuraavat vaiheet määrittämisessä. Käytetyiksi menetelmiksi mittausepävarmuuden määrittämiseen valittiin ohjelmasta kontrol-

linäytyt ja rutiininäytteiden rinnakkaistulokset sisäiseen uusittavuuden määrittämiseen sekä varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteiden tulosten perusteella tehty määrittäminen menetelmän ja laboratorion harhan arviointiin. Lisäksi olisi ollut mahdollista määrittää pitoisuusalueen ala- ja ylärajat, mutta sitä ei katsottu tarpeelliseksi. Tämän jälkeen määrittäminen koostui kolmesta vaiheesta, rutiinireplikaatit, kontrollinäytteet ja vertailumateriaalit sekä tuloksista, joista jokainen avautui järjestyksessä omassa ikkunas- saan.

Rutiinireplikaatit -ikkunassa valittiin ”Tuo taulukosta” jolloin päästiin ikkunaan, jossa voitiin tuoda tiedot menetelmän Excel taulukosta. Ikkunassa oli mahdollista säätää rep- likaattien määrää, sekä poistaa tai korjata tuotuja arvoja. Itse arvot tuotiin Excel- taulukosta painamalla näppäinyhdistelmää Ctrl+C ja sitten painamalla MUKit- ohjelmasta ”Liitä”-näppäintä, jolloin tulokset tuotiin ohjelmaan ja se laski automaatti- sesti keskimääräisen vaihteluvälin (r%), vaihteluvälistä arvioitun keskihajonnan (%) ja rutiininäytteiden määrän. Lopuksi lisäys hyväksyttiin ja palattiin rutiininäytteet ikku- naan, jossa oli näkyvillä vaihteluvälistä arvioitu keskihajonta, mittaustulosten lukumää- rä, minimi- ja maksimipitoisuus sekä rinnakkaismittausten lukumäärä. Lisäksi ikkunas- sa oli mahdollista lisätä ensimmäisen ja viimeisen mittauksen päivämäärä ja tarvittaessa lisätietoja. Rutiinireplikaatit – ikkuna on esitetty kuvassa 4. Lopuksi siirryttiin alareunan näppäimestä seuraavaan ikkunaan.

KUVA 4. MUKit-ohjelman Rutiinireplikaatit -ikkuna.

Seuraavassa ikkunassa lisättiin ohjelmaan kontrollinäytteiden tiedot Excel-tilukosta samalla tavalla kuin rutiininäytteissä. Tietojen tuonti-ikkunassa olevat tiedot olivat keskihajonta (%), keskipitoisuus sekä lukumäärä ja samat tiedot olivat myös nähtävissä kontrollinäytteet ikkunassa tietojen hyväksymisen jälkeen. Tämän jälkeen oli taas mahdollista lisätä ensimmäisen ja viimeisen mittauksen päivämäärä ja tarvittaessa tietoja matriisista tai muuta lisätietoa. Lopuksi siirryttiin jälleen alareunan näppäimestä seuraavaan ikkunaan.

Viimeisessä mittausepävarmuuden määrittämisen ikkunassa eli ”Vertailumateriaalit” (Kuva 5) valittiin ”Tuo taulukosta” ja sieltä ”Tuo kontrollinäytteistä”, sillä vertailumateriaalina käytettiin kontrolleina käytettyjen standardien tuloksia. Tässä vaiheessa olisi myös ollut mahdollista käyttää jotain muuta vertailumateriaalia kopioimalla sen tiedot Excel-tilukosta ja valitsemalla ”Liitä”. Tämän jälkeen ohjelma laski automaattisesti mittaustulosten keskihajonnan (%), mittaustulosten keskiarvon valittuna pitoisuuden arvona ja mittausten lukumäärän. Vertailumateriaalit -ikkuna kuvassa 5.

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusalueelle

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusvälille
Vertailumateriaalit

Tallenna Peruuta Asetukset Yleistiedot > Rutinireplikaatit > Kontrollinäytteet > Vertailumateriaalit > Laskentatulokset

ENVICAL MUKIT

Uusi CRM: Tuo taulukosta

Mittaustulosten keskihajonta (%) *
Mittausten lukumäärä *
Vamennettu pitoisuus Cref (mg/l) *Vamennetun pit. epävarmuus u(Cref) (%) *
Mittaustulosten keskiarvo (mg/l) *
Ensimmäisen mittauksen pvm **
Viimeisen mittauksen pvm **
Lisätieto

1. lokakuu ta 2014
1. lokakuu ta 2014

Matrissi **

Lisää Peruuta

CRM:t

	Vamennettu pitoisuus	Vamennetun pit. epävarmuus u(Cref) (%)	Mittaustulosten keskiarvo	Mittaustulosten keskihajonta (%)	Mittauste lukumäärä	Ensimmäisen mittauksen pvm	Viimeisen mittauksen pvm	Matrissi	Lisätieto
▶	0,05	2,21	0,050582	4,09381378...	50				

Poista Muokkaa

Edellinen Seuraava

* Pakolliset kentät laskemista varten.
** Nordtest raporttia varten täytettävät kentät.

KUVA 5. MUKIT-ohjelman Vertailumateriaalit – ikkuna.

Itse lisättäviä tietoja olivat kontrollin varmennettu pitoisuus ja varmennetun pitoisuuden epävarmuus. Varmennettuna pitoisuutena käytettiin valitun kontrollin pitoisuutta ja varmennetun pitoisuuden epävarmuus laskettiin ohjelman antaman kaavan (4) perusteella.

$$u(Cref) = (\text{luottamustason epävarmuus}) / (\text{luottamustason kattavuuskerroin}) \quad (4)$$

Laskemiseen käytetty luottamustaso oli 95 % ja ohjelman sille antama kattavuuskerroin 1,96. Luottamustason epävarmuutena käytettiin kullekin metodille sen kontrollin X-kortin Vekassa saamaa keskihajontaa. Näin ollen varmennetun pitoisuuden epävarmuus laskettiin kaavan 5 mukaisesti.

$$u(Cref) = \frac{\text{keskihajonta}}{1,96} / \text{varmennettu pitoisuus} * 100\% \quad (5)$$

Näiden lisäksi lisättiin ensimmäisen ja viimeisen mittauksen päivämäärä. Muita mahdollisia lisättäviä tietoja olisivat olleet matriisin tiedot ja muu lisätieto. Lopuksi valittiin ”Lisää” ja ruudun alareunasta ”Laske mittausepävarmuus”, josta päästiin raportti-ikkunaan, jossa olivat nähtävissä mittausepävarmuuden laskemisen välivaiheiden tiedot ja niiden tulokset. Viimeisestä ikkunasta tulokset tallennettiin, jonka jälkeen ohjelma palasi ensimmäiseen ruutuun, josta menetelmä tallennettiin MUKit-tiedostona mahdollista myöhempää muokkausta varten sekä Nordtest raportti pdf-tiedostona ”Raportit” ikkunasta.

6.3 Saantokokeiden suoritus

Saantokokeisiin valittiin menetelmät, joilla saantokokeen suoritus oli helpoin toteuttaa, ja ne suunniteltiin yhdessä henkilökunnan kanssa. Menetelmiksi valittiin kokonaisorganen hiili, alumiinin spektrofotometrinen määrittely ja raudan spektrofotometrinen määrittely talousvesilaboratoriosta, sekä kemiallinen hapenkulutus COD(Cr) ja kokonaisfosforin spektrofotometrinen määrittely jätevesilaboratoriosta. Menetelmistä tehtiin 6 saantokoetta kaksine rinnakkaisineen, kemiallista hapenkulutusta lukuun ottamatta, josta tehtiin 8 saantokoetta ja 3 rinnakkaista. Kuusi saantokoetta oli minimimäärä, jonka MUKit-ohjelma vaati mittausepävarmuuden laskemiseksi. Saantokokeiden lisäysten suuruus suunniteltiin kunkin menetelmän tutkittavien pitoisuuksien suuruusluokan mukaisesti.

Kokonaisorgaanisen hiilen määrittämisessä näytteitä otettiin 100 ml mittapulloon ja saantokokeessa mittapulloon pipetoitiin 1 ml 100 mg/l standardiliuosta 1 mg/l lisäyksen aikaansaamiseksi, jonka jälkeen mittapullo täytettiin merkkiin näytteellä ja käsiteltiin sekä mitattiin normaalisti rinnakkaisineen. Näytteet olivat talousvesiä ja käytetyn pipetin mittausvirhe $\pm 0,02$ ml.

Raudan spektrofotometrisessä määrittämisessä näytteet otettiin 25 ml mittapulloon ja saantokokeissa mittapulloon pipetoitiin 1 ml 2,5 mg/l rautastandardia, joka oli laimennettu 100 mg/l varastoliuoksesta, 0,1 mg/l lisäyksen aikaansaamiseksi. Tämän jälkeen mittapullo täytettiin merkkiin näytteellä ja käsiteltiin sekä mitattiin normaalisti rinnakkaisineen. Myös tässä näytteet olivat talousvesiä ja käytetty pipetti oli sama kuin kokonaisorgaanisessa hiilessä. Alumiinin spektrofotometrisen määrittämisen suoritus tehtiin vastaavalla tavalla kuin raudankin.

Kemiallisen hapenkulutuksen määrittämisessä jätevesinäytteet laimennettiin sopivaan pitoisuuteen 100 ml mittapulloon, johon lisättiin näytteen lisäksi 10 ml 250 mg/l standardiliuosta 25 mg/l lisäyksen aikaansaamiseksi ja laimennettiin merkkiin MilliQ-vedellä. Tämän jälkeen näytteet käsiteltiin ja mitattiin normaalin menetelmän mukaisesti rinnakkaisineen. Käytetyn 10 ml lasipipetin mittausvirhe oli $\pm 0,02$ ml.

Kokonaisfosforin spektrofotometrisessä määrittämisessä jätevesinäytteet laimennettiin sopivaan pitoisuuteen 100 ml mittapulloon, johon lisättiin näytteen lisäksi 10 ml 1 mg/l standardiliuosta 0,1 mg/l lisäyksen aikaansaamiseksi ja laimennettiin merkkiin MilliQ-vedellä. Tämän jälkeen näytteet käsiteltiin ja mitattiin normaalin menetelmän mukaisesti rinnakkaisineen. Standardin lisäykseen käytetty pipetti oli vastaava kuin kemiallisessa hapenkulutuksessa.

Kun saantokokeet oli suoritettu, saadut tulokset kirjattiin Excel-taulukkoon ja niistä laskettiin saanto- % vähentämällä standardilisäyksellisten rinnakkaisten näytteiden tulosten keskiarvosta lisäämättömien näytteiden keskiarvon tulos ja vertaamalla sen poikkeamaa lisäystä pitoisuudesta. Tämän jälkeen menttiin MUKIT-ohjelmaan, josta valittiin kontrollinäytteet ja rutiininäytteiden rinnakkaistulokset sisäiseen uusittavuuteen sekä saantokoe menetelmän ja laboratorion harhan arviointiin. Rutiinireplikaattien ja kontrollinäytteiden ikkunat olivat samat kuin aikaisemmassa mittausepävarmuuksien määrittäminen osiossa, mutta vertailumateriaalien ikkunan tilalle tuli saantokokeet-ikkuna. Täs-

sä ikkunassa lisättiin ensin standardiliuoksen pitoisuuden epävarmuus samalla tavalla kuin aikaisemmin ja laskettiin lisäksi lisätyn tilavuuden epävarmuus muuttamalla tiedetty pipetin epävarmuus prosenteiksi lisäystä tilavuudesta. Saantokokeet – ikkuna kuvassa 6.

KUVA 6. MUKIT-ohjelman Saantokokeet -ikkuna.

Seuraavaksi lisättiin lisätiedoiksi lisätyn standardiliuoksen pitoisuus ja yksikkö sekä lisätietoihin laimennuspitoisuus. Tämän jälkeen lisättiin saantokokeiden saantoprosentit yksitellen ja tarvittaessa mittauksen päivämäärä sekä näytteen pitoisuus standardilisäyksen jälkeen yksiköineen ja lisäyksen määrä yksiköineen, jonka jälkeen valittiin ”Lisää”. Kun kaikki saantokokeiden saantoprosentit oli lisätty, laskettiin mittausepävarmuus painamalla alareunan ”Seuraava” näppäintä, jolloin päästiin raportin tietoihin samoin kuin aikaisemminkin. Lopuksi tallennettiin menetelmä ja raportti.

6.4 Käyttöohjeen laatiminen ja henkilökunnan koulutus

MUKIT-ohjelmasta laadittiin selkeä suomenkielinen käyttöohje henkilökunnan käyttöön. Käyttöohje suunniteltiin pääasiallisesti käyttökokemuksen pohjalta ja niiltä osin kuin käyttö pääosin tapahtuu, käyttäen tukena englanninkielistä ohjelman käyttöohjetta (Virtanen, A. 2012.). Lisäksi käyttöohje laadittiin yhteistyössä henkilökunnan kanssa, jotta se olisi mahdollisimman ymmärrettävä ja selkeä. Pohjana käyttöohjeelle toimi Tampe-

reen Veden laboratoriodien käytössä oleva toimintaohje-pohja, jotta se vastaisi tyylliltään muita käytössä olevia toiminta- ja menetelmäohjeita.

Alun perin ohje koostui kolmesta osasta: ohjelman asetukset, tietojen siirto ohjelmaan ja mittausepävarmuuden määrittäminen, joka oli jaettu määrittämiseen rutiinirinnakkaisten ja kontrollinäytteiden osalta sekä määrittämiseen saantokokeiden avulla. Lopulliseen versioon kuitenkin lisättiin henkilökunnan pyynnöstä ensin alkuun ohjelman asennusohje ja lopuksi myös yleistä osio, jossa kerrottiin ohjelman tarkoituksesta. Lisäksi ohjetta käsiteltiin henkilökunnan kanssa koulutuksen ohessa, minkä perusteella ohjeeseen tehtiin tarkennuksia ja muutoksia niiltä osin kun katsottiin se vajavaiseksi. Esimerkiksi varmennetun pitoisuuden epävarmuuden laskukaava selkeytettiin ja lisättiin huomio keskihajonnan käytöstä laskennassa. Valmis käyttöohje on nähtävissä liitteessä 1.

Henkilökunnasta ohjelman käyttöön koulutettiin sen käyttöä todennäköisesti eniten tarvitsevat, sillä ohjelman käyttö on tarkoitettu pääasiallisesti pätevyyskokeiden tulosten laskentaan ja ilmoittamiseen SYKE:lle. Koulutus tapahtui yksitellen tietokoneella, käytännön kautta harjoitellen, käyttäen apuna esimerkkimäärittystä ja laadittua käyttöohjetta. Koulutus suoritettiin yksitellen käytännön kautta, koska katsottiin sen olevan tehokain ja paras tapa oppia ohjelman käyttö.

Koulutukseen kului aikaa noin 1 tunti henkilöä kohden. Koulutuksessa ohjelman käyttö opetettiin vaiheittain. Ensin katsottiin ohjelman asetukset, jonka jälkeen siirryttiin itse mittausepävarmuuden määrittämiseen vaihe kerrallaan kokonaisfosforin määrittämisen tuloksia käyttäen. Harjoitus tehtiin sekä rutiinirinnakkaisten ja kontrollitulosten, että saantokokeiden perusteella, jotta molemmat menetelmät tulisivat tutuiksi. Jokainen sai itse suorittaa määrittämiset ohjeistuksen perusteella ja samalla käytiin läpi käyttöohjetta sekä otettiin huomioon tarvittavat parannukset.

7 MÄÄRITETYT MITTAUSEPÄVARMUUKSET

7.1 Mittausepävarmuudet kontrollinäytteiden perusteella

MUkit-ohjelmalla tehtyjen mittausepävarmuusmäärittelyjen jälkeen MUkit-ohjelmalla jokaisesta määrittelystä pystyi tallentamaan Nordtest -raportin, jossa näkyivät menetelmän tiedot ja määrittelyksen välivaiheet (Liitteet 2, 3, 5, 7, 9–13, 15, 16 ja 18–20). Laboratorion sisäiseen uusittavuuteen, $u(R_w)$, ohjelma laski keskihajonnan, s_{Rw} , ja keskihajonnan arvion vaihteluväleistä, s_r , kun taas menetelmän ja laboratorion harhan, $u(bias)$, alle kuuluivat varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(C_{ref})$, mitatun pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} , ja harha, $bias_I$. Menetelmien mittausepävarmuuden välikomponenttien prosentit, taulukoituna Nordtest -raporteista, ovat talousvesilaboratorion osalta taulukossa 2 (Liitteet 2, 3, 5 ja 7) ja jätevesilaboratorion osalta taulukossa 3 (Liitteet 9–13, 15, 16 ja 18–20).

TAULUKKO 2. Talousvesilaboratorion määrittelyjen mittausepävarmuuksien välikomponenttien prosentit jaettuna laboratorion sisäisen uusittavuuden sekä menetelmän ja laboratorion harhan alle.

Määrittely	Laboratorion sisäisen uusittavuus $u(R_w)$		Menetelmän ja laboratorion harha $u(bias)$		
	s_{Rw} (%)	s_r (%)	$u(C_{ref})$ (%)	s_{bias} (%)	$bias_I$ (%)
2 Alkaliteetti	0,87	0,82	0,87	0,87	0,28
3 Alumiini	4,09	3,31	2,35	4,09	1,16
53 Rauta	1,12	1,50	0,67	1,12	-1,25
95 TOC	2,46	2,17	0,76	2,46	0,81

TAULUKKO 3. Jätevesilaboratorion määritysten mittausepävarmuuksien välikomponenttien prosentit jaettuna laboratorion sisäisen uusittavuuden sekä menetelmän ja laboratorion harhan alle.

Määrittys	Laboratorion sisäisen uusittavuus $u(R_w)$		Menetelmän ja laboratorion harha $u(bias)$		
	s_{R_w} (%)	s_r (%)	$u(C_{ref})$ (%)	s_{bias} (%)	$bias_1$ (%)
2 Alkaliteetti	0,61	0,80	0,24	0,61	0,96
4 NH ₄ -N IC	3,31	5,56	2,23	3,31	2,88
4 NH ₄ -N Foto	1,99	2,47	1,43	1,99	-3,52
7 BOD ₇	4,86	6,75	1,88	4,86	-0,65
23 COD(Cr)	1,28	5,52	1,09	1,28	0,80
28 Kiintoaine 50	3,44	9,00	1,67	3,44	-1,59
28 Kiintoaine 500	3,44	9,00	1,83	4,07	-2,00
32 Kok-P	1,75	2,90	0,97	1,75	-0,04
51 pH	0,08	0,20	0,04	0,08	0,12
54 Kuiva-aine l.	8,45	1,24	0,16	8,45	0,96
54 Kuiva-aine v.	8,45	5,25	0,16	8,45	0,96

Ohjelma laski laboratorion sisäisen uusittavuuden $u(R_w)$ saaduista keskihajonnan, s_{R_w} , ja keskihajonnan arvion vaihteluvälien, s_r , tuloksista kaavan 6 mukaisesti.

$$u(R_w) = \sqrt{s_{R_w}^2 + s_r^2} \quad (6)$$

Lisäksi ohjelma laski menetelmän ja laboratorion harhan, $u(bias)$, saaduista varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(C_{ref})$, mitatun pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} , ja harha, $bias_1$, tuloksista kaavan 7 mukaisesti, jossa n on vertailumateriaalista tehtyjen mittausten määrä.

$$u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(C_{ref})^2} \quad (7)$$

Lopuksi ohjelma laski välikomponenteista laskettujen sisäisen uusittavuuden, $u(R_w)$, sekä menetelmän ja laboratorion uusittavuuden, $u(bias)$, perusteella yhdistetyn standardiepävarmuuden, u_c , kaavan 8 mukaan, josta laajennettu epävarmuus, U , saatiin kertomalla tulos kahdella ja pyöristämällä kokonaisiksi prosenteiksi.

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (8)$$

Taulukoista 2 ja 3 kaavojen 5, 6 ja 7 avulla lasketut sisäisen uusittavuus, $u(R_w)$, menetelmän ja laboratorion uusittavuus, $u(bias)$, yhdistetty standardiepävarmuus, u_c , ja laajennettu epävarmuus, U , ovat taulukoituna talousvesilaboratorion osalta taulukossa 4 ja jätevesilaboratorion osalta taulukossa 5.

TAULUKKO 4. Talousvesilaboratorion menetelmien määritetyt mittausepävarmuudet

Määrittäminen	$u(R_w)$ (%)	$u(bias)$ (%)	u_c (%)	U (%)
2 Alkaliteetti	1,20	0,92	1,51	4
3 Alumiini	5,27	2,69	5,91	12
53 Rauta	1,87	1,42	2,35	5
95 TOC	3,28	1,17	3,48	7

TAULUKKO 5. Jätevesilaboratorion menetelmien määritetyt mittausepävarmuudet

Määrittäminen	$u(R_w)$ (%)	$u(bias)$ (%)	u_c (%)	U (%)
2 Alkaliteetti	1,01	0,99	1,41	3
4 NH ₄ -N IC	6,46	3,67	7,43	15
4 NH ₄ -N Foto	3,17	3,81	4,96	10
7 BOD ₇	8,32	2,10	8,58	18
23 COD(Cr)	5,66	1,36	5,82	12
28 Kiintoaine	9,00	2,52	9,35	19
32 Kok-P	3,39	1,00	3,53	8
51 pH	0,22	0,13	0,25	1
54 Kuiva-aine I.	8,54	1,54	8,68	18
54 Kuiva-aine v.	9,95	1,54	10,07	21

Taulukoissa 4 ja 5 näkyvät laajennetut mittausepävarmuudet, U , olivat työn pääasiallinen haluttu tulos ja niitä käytetään esimerkiksi pätevyyskokeisiin ja menetelmien laadun seuraamiseen. Saaduista tuloksista näkee hyvin kuinka menetelmäkohtaisia mittausepävarmuudet ovat. Kaikkien mittausten laajuus oli 50 kontrollia ja 50 näyterinnakkaista, eli varsin riittävästi antamaan realistinen kuva menetelmien mittausepävarmuuksista. Kaikki saadut tulokset ovat nähtävissä Nordtest-raportteina liitteissä (Liitteet 2, 3, 5, 7, 9–13, 15, 16 ja 18–20).

Saatuja mittausepävarmuuksia menetelmille voidaan pitää hyväksyttävänä ja varsin hyvinä. Pääasiallisesti mittausepävarmuuksien laadun arviointi riippuu menetelmästä ja laatua seuraavasta tahosta, joka määrittää hyväksytyyn mittausepävarmuuden rajat. Voidaan kuitenkin sanoa, että menetelmästä riippuen hyväksytty tulos voi olla laajennetulta mittausepävarmuudeltaan 20 % luokkaa tai joissain tapauksissa jopa enemmän. (Björklöf, K. et al. 2013) Kaikki saadut tulokset olivatkin lähellä 20 % tai reilusti alle. Yleensä

myös kovin matalat mittausepävarmuudet ovat epärealistisia. Menetelmät, alkaliteetit ja pH, joista alhaisia mittausepävarmuuksia saatiin, ovat hyvin yksinkertaisia, vähäisillä muuttujilla ja tuloksiltaan pienellä vaihteluvälillä, mikä lisää tarkkuutta.

7.2 Mittausepävarmuudet saantokokeiden perusteella

Saantokokeiden suorittamisen jälkeen niiden tulokset taulukoitiin Exceliin, josta niille laskettiin saantoprosentit, joita käytettiin mittausepävarmuuksien laskemiseen MUKit-ohjelmassa. Saantoprosenttien laskemiseen käytettiin näytteen ja lisäyksellisen näytteen tuloksia, sekä lisättyä pitoisuutta.

Raudan saantokokeissa näytteenä toimi Ruskon vedenpuhdistamon raakavesi, RR, eli talousvedeksi puhdistettava luonnonvesi. Näytteiden saantokokeiden tulokset raudasta ovat nähtävissä taulukossa 6, sekä liitteissä (Liite 6).

TAULUKKO 6. Raudan saantokokeiden tulokset

Pvm	Näyte (Nimi)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Lisätty pitoisuus (mg/l)	Saanto-%
11.7.	RR	0,1999	0,2865	0,1000	86,6
	RR	0,1994	0,2846	0,1000	85,2
14.7.	RR	0,1901	0,2845	0,1000	94,4
	RR	0,1893	0,2846	0,1000	95,3
15.7.	RR	0,1677	0,2644	0,1000	96,7
	RR	0,1712	0,2681	0,1000	96,9

Saaduissa saannoissa ilmeni jonkin verran heittoa. Suositeltavaa olisi, että tulokset poikkeaisivat 100 %:sta alle 5 %, mutta saaduista tuloksista kolme, eli puolet, poikkiesivat yli tämän. Kaksi tuloksista poikkiesi lähes 10 % kun taas yksi vain 0,6 %. Virheet johtuivat mitä todennäköisimmin toistettavuudesta, sillä näytteet olivat melko tasalaa-tuisia rautapitoisuuksiltaan. Suurin syy poikkeamalle on todennäköisesti pipetointi, sillä näytettä lisättiin vain 1 ml ja pipetin virhe oli 2 %. Parempia tuloksia olisi todennäköi- sesti mahdollista saada tarkemmalla pipetoinnilla ja pipetillä.

Alumiinin määrityksen saantokokeissa näytteinä toimi Kämmenniemen puhdas, KnP, joka on talousvesikäyttöön lähtevä vesi eli hyvin tasalaatuinen näyte. Näytteiden saantokokeiden tulokset alumiinista nähtävissä taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Alumiinin saantokokeiden tulokset

Pvm	Näyte (Nimi)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Lisätty pitoisuus (mg/l)	Saanto-%
9.7.	KnP	0,0361	0,1216	0,1000	85,5
	KnP	0,0349	0,1299	0,1000	95,0
18.7.	KnP	0,0576	0,1401	0,1000	82,5
	KnP	0,0577	0,1437	0,1000	86,0
24.7.	KnP	0,0434	0,1311	0,1000	87,7
	KnP	0,0432	0,1310	0,1000	87,8

Kaikki saadut saantoprosentit olivat tasaisesti huomattavasti liian matalia ja huomattiin että työn suorituksessa oli sattunut virhe ja lisätty standardi oli pipetoitu näytteen päälle, jolloin kokonaistilavuus oli 26 ml 25ml sijaan. Tämän takia laskettiin saantokokeiden saanto uudestaan korjauskertoimen avulla (Taulukko 8). Lisäksi tulokset ovat nähtävissä liitteissä (Liite 4).

TAULUKKO 8. Alumiinin saantokokeiden tulokset korjauskertoimella

Pvm	Näyte (Nimi)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Korjauskerroin	Saanto-%
9.7.	KnP	0,0361	0,126464	25/26	90,36
	KnP	0,0349	0,135096	25/26	100,20
18.7.	KnP	0,0576	0,145704	25/26	88,10
	KnP	0,0577	0,149448	25/26	91,75
24.7.	KnP	0,0434	0,136344	25/26	92,94
	KnP	0,0432	0,136240	25/26	93,04

Korjauskertoimesta huolimatta kaikki tulokset olivat liian matalia yhtä lukuun ottamatta, vaikka olivatkin lähempänä tavoiteltua 5 % poikkeamaa. Työssä käytettiin vastaavaa pipettiä kuin raudan saantokokeissa, joten se on mahdollinen virhelähde samoin kuin pipetointihuolellisuus.

Kokonaisorgaanisen hiilen, TOC, määrittämisessä näytteenä toimi Ruskon puhdas, eli Ruskon puhdistamolalta talousvesikäyttöön lähtevä vesi. Näytteiden saantokokeiden tulokset alumiinista nähtävissä taulukossa 9, sekä liitteissä (Liite 8).

TAULUKKO 9. Kokonaisorgaanisen hiilen saantokokeiden tulokset

Pvm	Näyte (Nimi)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Lisätty pitoisuus (mg/l)	Saanto-%
3.7.	RP	2,203	3,216	1,000	101,3
	RP	2,162	3,246	1,000	108,4
4.7.	RP	2,234	3,219	1,000	98,5
	RP	2,224	3,191	1,000	96,7
8.7.	RP	2,309	3,274	1,000	96,5
	RP	2,354	3,288	1,000	93,4

Saaduista tuloksista neljä oli oikein hyviä pysyen 5 % poikkeaman sisällä 100 %:sta. ja joista kahden poikkeama oli vain 1,5 % luokkaa, kun taas kaksi tuloksista jäi rajan ulkopuolelle, toinen jääden alle ja toinen menen yli. Käytetty pipetti oli jälleen vastaava kuin raudan ja alumiinin määrittämisissä. Näytteiden kokonaistilavuus taas oli suurempi samoin kuin lisätyn pitoisuuden konsentraatio.

Jätevesipuolelta tutkittiin kokonaisfosforin määrittämisessä saantoa. Näytteinä toimi neljä eri jätevesinäytettä: Raholan tuleva RT, eli puhdistamolalle tuleva jätevesi, Raholan esiselkeytetty RE, eli puhdistamalla esiselkeytetty jätevesi, sekä vastaavat näytteet Viinikanlahden puhdistamolalta, eli VT ja VE. Näytteiden saantokokeiden tulokset kokonaisfosforista nähtävissä taulukossa 10, sekä liitteissä (Liite 17).

TAULUKKO 10. Kokonaisfosforin saantokokeiden tulokset

Näyte (Nimi ja laimennos)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Lisätty pitoisuus (mg/l)	Saanto-%
2316 RT 40x	0,233	0,348	0,100	114,5
2317 RE 10x	0,236	0,339	0,100	103,5
2300 VE 10x	0,172	0,272	0,100	100,0
2275 VT 40x	0,144	0,242	0,100	97,5
2275 VT 40x	0,144	0,246	0,100	102,0
2275 VT 40x	0,144	0,245	0,100	100,5

Kokonaisfosforin saantokokeet onnistuivat tehdyistä parhaiten, vain yhden tuloksen ylittäessä halutun 5 % poikkeaman ja muiden ollessa verrattain lähellä 100 %. Tuloksiin vaikutti todennäköisesti tarkempi ja suurempi 10 ml lasipipetti, jonka virhe oli vain 0,2 %, kun taas raudan, alumiinin ja kokonaisorgaanisen hiilen määrittämisissä käytettiin epä-

tarkempaa ja pienempää pipettiä. Lisäksi tarkkuuteen vaikutti myös se että lisäykset tehtiin laimennoksiin.

Kokonaisfosforin lisäksi jätevesipuolelta tutkittiin kemiallisen hapenkulutuksen saantoa COD_{Cr}-menetelmällä. Näytteinä toimi kaksi eri Raholan tulevaa ja Viinikanlahden tulevaa jätevesinäytettä. Näytteiden saantokokeiden tulokset kemiallisesta hapenkulutuksesta nähtävissä taulukossa 11, sekä liitteissä (Liite 14).

TAULUKKO 11. Kemiallisen hapenkulutuksen saantokokeiden tulokset

Näyte (Nimi)	Näyte (mg/l)	Saantokoe (mg/l)	Lisätty pitoisuus (mg/l)	Saanto-%
VT	102	120	25	72
	102	128	25	104
RT	133	161	25	112
	133	164	25	127
VT	64	90	25	103
	64	90	25	103
RT	115	147	25	127
	115	148	25	132

Näytteistä tehtiin 8 saantokoetta, joista vain kolme pysyi halutun rajan sisällä ja pahimmillaan poikkeamat olivat lähes 30 %. Saantokokeiden epätarkkuuteen vaikuttivat todennäköisesti menetelmän ja näytteiden luonteet. Menetelmässä näytelaimennoksesta, johon tässä tapauksessa myös standardilisäykset oli tehty, pipetoidaan 10 ml koeputkeen jossa reagenssit ovat. Lisäksi koska tutkittavat näytteet ovat jätevesiä, niin tulokset saatavat heitellä voimakkaasti jopa rinnakkaisten kesken. Tästä johtuen tutkittu laajuus ei ollut todennäköisesti riittävä antamaan realistista kuvaa menetelmästä.

Saaduista saantokokeiden tuloksista laskettiin MUKit-ohjelmalla mittausepävarmuudet menetelmille, joita voi verrata kontrollinäytteiden avulla saatuihin tuloksiin samoille menetelmille. Saadut standardi mittausepävarmuudet, u_c , ja laajennetut mittausepävarmuudet, U , kummallakin tavalla laskettuna, verrattuna toisiinsa taulukossa 12. Lisäksi tulokset ovat nähtävissä liitteissä (Liitteet 3-8, 13, 14, 16 ja 17).

TAULUKKO 12. Menetelmille kontrollinäytteiden ja saantokokeiden perusteella lasketut standardi- ja laajennetut mittausepävarmuudet.

Menetelmä	Kontrollinäytteet		Saantokokeet	
	u_c (%)	U (%)	u_c (%)	U (%)
3 Alumiini	5,91	12	10,2	21
53 Rauta	2,35	5	9,31	19
95 TOC	3,48	7	6,23	13
23 COD(Cr)	5,82	12	21,54	44
32 Kok-P	3,53	8	7,16	15

Saaduista mittausepävarmuuksista kaikissa menetelmissä saantokokeiden mittausepävarmuudet olivat huonompia kuin vastaavat kontrollinäytteiden avulla saadut. Tähän vaikuttavia tekijöitä olivat todennäköisesti huomattavasti pienempi laajuus saantokokeissa, pipetointitarkkuus ja käytetyt pipetit, sekä epätarkkuus menetelmässä. Tulokset voisivat olla parempia jos rinnakkaisia ja näytteitä tutkittaisiin enemmän, jolloin yksittäiset virheet vaikuttaisivat vähemmän lopputulokseen. Lisäksi talousvesinäytteissä tulisi pipetointi mieluummin suorittaa tutkitun tilavuuden päälle ja lisätä saman verran MilliQ-vettä näytteisiin tilavuuden tasaamiseksi, samoin kuin käyttää tarkempaa pipettiä. Rajoitettu tutkimuksen laajuus kuitenkin lienee suurin yksittäinen tekijä huonompiin tuloksiin.

8 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli helpottaa ja virtaviivaistaa Tampereen Veden laboratorioden analyysimenetelmien mittausepävarmuuksien laskentaa sekä yhtenäistää niiden määrittystä SYKE:n kanssa. Työn tarkoituksena oli suorittaa MUKit-ohjelman käyttöönotto, laskea yleisimpien menetelmien mittausepävarmuudet ja suorittaa saantokokeet sekä laskea niiden perusteella myös mittausepävarmuudet, laatia ohjelmalle suomenkielinen käyttöohje ja kouluttaa henkilökunnalle ohjelman käyttöä.

Mittausepävarmuuksien määritykset tehtiin sekä kontrollinäytteiden että saantokokeiden perusteella. Kontrollinäytteiden perusteella analyysimenetelmille laskettuja mittausepävarmuuksia voidaan pitää varsin kuvaavina ja realistisina tutkitun laajuutensa tähden, eikä ohjelman toiminnassa tai käytössä vaikuttanut olevan ongelmia tai epä johdonmukaisuuksia. Saantokokeiden avulla saadut mittausepävarmuudet taas olivat huomattavasti heikommat kuin vastaavat kontrollinäytteiden avulla lasketut, mikä johtunee suuremmasta laajuudesta sekä epätarkkuuksista työn suorituksessa. Mikäli mittausepävarmuuksia haluttaisiin tulevaisuudessa laskea saantokokeiden avulla, tulisi tehdä enemmän mittauksia kuin MUKit-ohjelman vaatima minimimäärä kuusi. Kuitenkin Tampereen Veden laboratorioden käyttöön soveltuu todennäköisesti paremmin mittausepävarmuuksien laskeminen kontrollinäytteiden perusteella, sen yksinkertaisemman toteutuksen ja paremman laajuuden takia.

MUKit-ohjelman käyttöönotto mittausepävarmuuksien laskemisen helpottamiseen, yksinkertaistamiseen ja yhtenäistämiseen sujui hyvin ja ohjelma otettiin harjoittelun loppupuolella jo käyttöön SYKE:n pätevyyskokeissa. Ohjelman käyttö selkeytti ja nopeutti mittausepävarmuuksien laskemista sisäisesti, sillä mittausepävarmuudet oli aikaisemmin laskettu käsin. Lisäksi ohjelman käyttö yhtenäisti mittausepävarmuuksien määrittämistä myös ulkoisesti, koska kyseinen ohjelma on SYKE:n tarjoama ja heidän käytössään. Tämä lisäsi tulosten ja laskentamenetelmien yhteneväisyyttä, lisäten näin vertailukelpoisuutta muiden laboratorioden kanssa.

Laadittu käyttöohje ja MUKit-ohjelman käyttöönotto toteutettiin yhdessä henkilökunnan kanssa, joten ohjelman käyttöohjeesta on saatu mahdollisimman selkeä ja helppolukuisen. Kommunikaatio eri vaiheiden toteutuksessa oli tärkeä osa MUKit-ohjelman käyt-

töönnoton helpottamista henkilökunnalle. Suoritettu ohjelman käyttöönotto ja lasketut mittausepävarmuudet sujuvoittavat tulevaisuudessa pätevyyskokeiden suoritusta ja laboratorioden menetelmien sisäistä laadunvalvontaa, antaen niille vertailukohdan ja hyvän pohjan mittausepävarmuuksien seuraamiselle ja laskemiselle.

LÄHTEET

Björklöf, K. Korhonen-Ylönen, K. Näykki, T. Turunen, M. Sara-Aho, T. Tervonen, K. Lanteri, S. & Ilmakunnas, M. 2013. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 3/2013. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 23 | 2013. Luettu 9.11.2014.

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/40078/SYKEra_23_2013.pdf?sequence=1

Dunn, P. F. 2010. Measurement and data analysis for engineering and science. 2. painos. USA: CRC Press.

Harris, D. C. 2010. Quantitative Chemical Analysis. Kansainvälinen painos. 8. painos. New York: W.H. Freeman and Company.

Kirkup, L. & Frenkel, B. 2006. An Introduction to Uncertainty in Measurement. 1. painos. UK: Cambridge University Press.

Meikle, P. 2001. Measurements and Errors.

Julkaistu 01.2001

Luettu 4.12.2014.

<http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/7290480.DOC>

MIKES, Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä, 2005. Kemian metrologian opas.

Julkaistu 6.2005.

Luettu 9.11.2014.

http://www.mikes.fi/mikes/Oppaat/j6_05_b5_nettiin.pdf

Nordtest, 2014. Handbook for environmental laboratories.

Luettu 9.11.2014.

<http://www.nordtest.info/index.php/component/content/article/27-technical-reports/environment/33-calculation-of-measurement-uncertainty.html>

Nordtest-projekti 1589-02, 2003. Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille.

Versio 1.3 elokuu 2003. Suomenkielinen käännös kesäkuu 2007.

Julkaisija Suomen ympäristökeskus.

Suitian tuotantoympäristön tutkimusyksikkö, 2014. Mittaamiseen ehdot.

Luettu 28.11.2014.

<http://www.helsinki.fi/mm/suitia/mittaus/teoria3.htm>

SYKE, 2013. Mittausepävarmuusohjelmisto (MUkit).

Päivitetty 8.10.2013.

Luettu 9.11.2014.

[http://www.syke.fi/fi-](http://www.syke.fi/fi-fi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma)

[fi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma](http://www.syke.fi/fi-fi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma)

SYKE, 2014. Laboratorion asiakkaat.
Julkaistu 1.11.2013. Päivitetty 12.2.2014.
Luettu 9.11.2014.
http://www.syke.fi/fi-FI/Laboratorion_asiakkaat

Tampereen Vesi, 2014 (1). Vedenlaatu.
Päivitetty 15.5.2014.
Luettu 9.11.2014.
<http://www.tampere.fi/vesi/toiminta/talousvesi/vedenlaatu.html>

Tampereen Vesi, 2014 (2). Jäteveden puhdistus.
Päivitetty 21.10.2014.
Luettu 9.11.2014.
<http://www.tampere.fi/vesi/toiminta/jatevedet/puhdistus.html>

Tampereen Vesi, 2014 (3). Tampereen Veden yleisesite.
Luettu 9.11.2014.
http://www.tampere.fi/material/attachments/t/5vg0ErvO1/Tampereen_Veden_yleisesite.pdf

Tieteen termipankki, 2014. SYKE | Suomen ympäristökeskus.
Päivitetty 1.9.2014.
Luettu 9.11.2014.
<http://tieteentermipankki.fi/wiki/Geofysiikka:SYKE>

Tuomisto, J. 2002. Tutkimustulosten tulkinta.
Julkaistu 28.02.2002.
Luettu 28.11.2014.
http://wanda.uef.fi/tkk/avoin/ymp_terveys/tutkimus/tutkim5_tulkinta.html

Viander, M. 2007. Mittausepävarmuudesta.
Julkaistu 02.11.2007.
Luettu 9.11.2014.
[http://www.labquality.org/LQ/Pdf.aspx?dir=1&path=A\)%202007%20Mb-laboratorioi-den%20edustajien%20kokous%2FMittausepavarmuus_Viander_.pdf&type=file&vuosi=2009](http://www.labquality.org/LQ/Pdf.aspx?dir=1&path=A)%202007%20Mb-laboratorioi-den%20edustajien%20kokous%2FMittausepavarmuus_Viander_.pdf&type=file&vuosi=2009)

Virtanen, A. 2012. MUKit – Measurement Uncertainty Kit. User's Manual. Version 0.5. PDF
Julkaistu 2.5.2012. Päivitetty 12.12.2012.
Luettu 9.11.2014.
<http://www.syke.fi/download/noname/%7B7F744357-166B-4401-81B6-6A17B821E0EC%7D/39982>

Westgard, J. O. & Quam, E. F. 2009. Interference and Recovery Experiments.
Luettu 9.11.2014.
<https://www.westgard.com/lesson27.htm>

LIITTEET

Liite 1. MUKit-ohjelman käyttöohje

1(7)

KÄYTTÖOHJE MITTAUSEPÄVARMUUKSIEN MÄÄRITTÄMISEEN MUKIT-OHJELMALLA

1 YLEISTÄ

MUKit (Measurement Uncertainty Kit) on, laskennaltaan Nordtest TR 537 – raporttiin perustuva, laboratorioden käyttöön suunniteltu tietokoneohjelma mittausepävarmuuksien laskemiseksi. Mittausepävarmuuden määrittäminen on tärkeää tulosten vertailukelpoisuuden vuoksi ja yhtenäinen mittausepävarmuuden arviointi parantaa analyysitulosten vertailua laboratorioden välillä. Ohjelman tarkoituksena on nopeuttaa ja selkeyttää mittausepävarmuuksien laskentaa.

2 OHJELMAN ASENNUS

MUKit-ohjelma voidaan hakea SYKE:n sivustolta osoitteesta:

http://www.syke.fi/fi-fi/Palvelut/Kalibroitipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuusohjelma

Sivustolla on linkki jossa lukee: ”[MUKit measurement uncertainty kit - Asennuspaketti](#) (msi, 3 Mt).” Linkkiä klikkaamalla asennusohjelma latautuu tietokoneelle.

Ensimmäisessä ruudussa klikataan ”Tallenna tiedosto”. Seuraavaksi suoritetaan tiedosto joko internet-selaimen latausikkunasta tai mennään kansioon johon tiedosto ladattiin. Tämän jälkeen painetaan ”Suorita”-nappulaa. Seuraavista ikkunoista painetaan ”Next”, valitaan ”I agree” ja ”Next”. Tämän jälkeen tulee ikkuna jossa valitaan asennuksen kohde kansio, mutta voidaan käyttää myös oletuskansiota, jonka jälkeen painetaan ”Next”, ”Next” ja lopuksi ”Close”. Lopuksi mennään asennuksen kohdekansioon

(...\SYKE\MUkit\bin) klikataan hiiren oikealla näppäimellä SofideClient.exe ja luo pikakuvake, joka voidaan sitten siirtää työpöydälle.

3 OHJELMAN ASETUKSET

Ohjelman avausikkunasta on mahdollista muokata ohjelman asetuksia yläreunan Settings valikosta. Heti ensimmäisestä avautuvasta valikosta voidaan vaihtaa ohjelman käyttökieli suomeksi tai englanniksi Language-kohdasta (vaihtoehtoisesti Kieli). Lisäksi ohjelmaan voidaan asettaa tietoja, kuten yritys ja käyttäjä. Lisäksi voidaan säätää desimaalien lukumäärä halutuksi. Lisäksi ohjelmaan voidaan lisätä pätevyyskokeita Pätevyyskokeet-välilehdestä lisäämällä pätevyyskokeiden web-palvelun hyperlinkki, sekä käyttäjänimi ja salasana.

4 TIETOJEN SIIRTO OHJELMAAN

4.1 Tietojen kopiointi Vekasta Exceliin

Tarvittavat tiedot analyyseistä tulee siirtää MUkit-ohjelmaan Excelin kautta. Tämän voi tehdä joko kirjaamalla tulokset suoraan Exceliin, mikäli kyseessä on yksittäinen koe, tai siirtämällä tiedot Vekasta Exceliin tutkittaessa analyysimenetelmän mittausepävarmuutta. MUkit-ohjelmaa varten tarvittavia tietoja Vekasta ovat kontrollinäytteen X-kortti sekä näytteen R-kortti.

Vekassa mennään ensimmäisenä Laatu-korttiin, josta valitaan haluttu määrittys kirjoittamalla määrittelyn numero sille kuuluvaan ikkunaan. Tämän jälkeen valitaan joko kontrollin X-kortti tai näytteen R-kortti ja lopuksi painetaan sivun alakulmasta Kopioi-nappulaa. Seuraavaksi siirrytään haluttuun tai tyhjiin Excel-tiloihin, valitaan hiirellä ruutu, josta halutaan taulukon alkavan ja painetaan näppäinyhdistelmää Ctrl + V. Sama tehdään myös toiselle taulukolle. Siirretyistä taulukoista voi halutessaan poistaa muut osiot kuin päivämäärä ja tulokset, sillä niille ei tarvita ohjelman käytössä.

4.2 Tietojen kopiointi MUKit-ohjelmaan

Kopiointi Excel taulukosta MUKit-ohjelmaan tapahtuu maalaamalla halutut tiedot vetämällä hiiren vasemmalla näppäimellä ja painamalla näppäinyhdistelmää Ctrl + C. Tämän jälkeen tiedot voidaan liittää ohjelmaan MUKit-ohjelman kautta.

5 MITTAUSEPÄVARMUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

5.1 Määrittäminen rutiininäytteen ja kontrollien avulla

Ensimmäisessä ikkunassa on kohdat metodin nimeämiseksi, mittausyksikölle, menetelmälle, analyysille, matriisille, esikäsittelylle sekä mahdolliselle muulle tiedolle mitattavasta suureesta. Ikkunoihin voi täyttää haluamansa tiedot tarvittavalla laajuudella. Suositeltavaa on täyttää ainakin menetelmän nimi ja mitattausyksikkö. Tämän jälkeen voidaan klikata hiirellä ”Lisää”-näppäintä ruudun alakulmasta.

Menetelmän tiedot

Raportit

Määritä mittasuure

Menetelmän nimi Mittausyksikkö

Analyysimenetelmä Analyytti Matriisi

Esikäsittely Muuta mitattavasta suureesta

Pitoisuusalueet, joille määritetty mittausepävarmuus

	Alaraja	Yläraja	Uusittavuuden määrittäminen*	Harhan määrittäminen**	u(Rw) (%)	u(bias) (%)	Laajennettu mittausepävarmuus (%)

Lisää Muokkaa Poista

* Laboratorion sisäinen uusittavuus, u(Rw) ** Menetelmän ja laboratorion harha, u(bias)

4(7)


Seuraavassa ikkunassa voidaan määrittää pitoisuusalue, mutta se ei ole pakollinen tieto. Ensimmäisestä valikosta valitaan alin vaihtoehto: Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista. Toisesta valikosta valitaan ensimmäinen vaihtoehto: Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteiden tuloksista. Tämän jälkeen klikataan ruudun alakulmasta ”Seuraava”-näppäintä.

Rutiinireplikaatit ruudussa tuodaan ohjelmaan rutiinireplikaattien tiedot Excelistä. Ensin klikataan ”Tuo taulukosta” – näppäintä, jonka jälkeen kopioidaan näytteiden R-kortin tulokset Excel taulukosta aikeisemmin neuvotulla tavalla ja lisätään ne ohjelmaan painamalla ”Liitä”- näppäintä. Lisäksi samasta ikkunasta voidaan säätää replikaattien määrää. Näytteitä voi poistaa taulukosta klikkaamalla näytteen kohtaa ja painamalla näppäimistöstä Delete-nappulaa. Kun tulokset on lisätty ohjelmaan, laskee ohjelma niistä tarvittavat tiedot automaattisesti. Rutiinireplikaatit ikkunasta voidaan lopuksi asettaa ensimmäisen ja viimeisen mittauksen päivämäärät ja lisätä tarpeen tullen lisätietoja. Lopuksi painetaan alakulmasta ”Seuraava”-näppäintä.

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusalueelle

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusvälille
Rutiinireplikaatit

Tallenna keskenäinen Peruuta Asetukset Yleistiedot > Rutiinireplikaatit > Kontrollinäytteet > Vertailumateriaalit > Laskentatulokset

Rutiinireplikaatit 

Vaihteluvälistä arvioitu keskihajonta (%) *

Mittaus tulosten lukumäärä **

Minimipitoisuus (mg/l) **

Maksimipitoisuus (mg/l) **

Rinnakkaimittausten lukumäärä **

Ensimmäisen mittauksen pvm **
 ▼

Vimeisen mittauksen pvm **
 ▼

Lisätieto

* Pakolliset kentät laskemista varten.
** Nordtest raporttia varten täytettävät kentät.

Kontrollinäytteet ikkunassa lisätään ohjelmaan Kontrollinäytteiden tiedot Excel taulukosta kopioimalla kontrollinäytteen X-kortin tiedot samalla tavalla kuin edellisessäkin, jolloin ohjelma jälleen automaattisesti laskee tarvittavat tiedot. Molemmissa kohdissa taulukkoa pääsee muokkaamaan ”Muuta taulua” – kohdasta ja sen voi poistaa kokonaan ”Poista taulukko” – kohdasta. Lopuksi painetaan taas ”Seuraava”-näppäintä.

Seuraavassa ikkunassa lisätään ohjelmaan loput tarvittavat tiedot. Klikataan ”Tuo taulukosta” kohtaa, josta voidaan klikata ”Tuo kontrollinäytteistä” kohtaa jolloin ohjelma kopioi aikaisemmin lisätyn kontrollinäytteen taulukon tähänkin kohtaan. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää jotain muuta vertailumateriaalitulukkoa niin haluttaessa, jolloin taulukko kopioidaan Excelistä kuten aikaisemmissa kohdissa. Tämän jälkeen lisätään tyhjiin kohtiin kontrollin varmennettu pitoisuus, sekä lasketaan varmennetun pitoisuuden epävarmuus $u(Cref)$. $u(Cref)$ laskemiseksi tarvittava kaava saadaan laittamalla hiiren osoitin kyseisen kohdan punaisen huutomerkin yläpuolelle.

6(7)

$u(Cref)$ lasketaan sertifikaatin luottamusvälistä muuttamalla se hajontaa kuvaavaksi tekijäksi.

$$u(Cref) = [standardin keskihajonta (X-kortti) / 1,96] / pitoisuus$$

Keskihajonta voidaan katsoa Vekasta käytetyn standardin X-kortin keskihajonnasta. Saatu tulos laitetaan ikkunaan prosentteina (x 100).

Lopuksi voidaan lisätä vielä ensimmäisen ja viimeisen mittauksen päivämäärä ja tietoja matriisista tai muita lisätietoja haluttaessa. Kun halutut tiedot on lisätty, painetaan ”Lisää” – näppäintä Lisätieto-ikkunan alapuolelta. Tämän jälkeen tietoja voidaan muokata alakulman ”Muokkaa” -näppäimestä. Oikean alakulman näppäimestä voidaan nyt laskea mittausepävarmuus ja pääsee tulokset ikkunaan. Tässä vaiheessa kannattaa tallentaa tiedosto yläkulman ”Tallenna” – näppäimestä.

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusalueelle

Mittausepävarmuuden määrittäminen tietylle pitoisuusvälille
Vertailumateriaalit

Tallenna Peruuta Asetukset Yleistiedot > Rutinireplikaatit > Kontrollinäytteet > Vertailumateriaalit > Laskentatulokset

ENVICAL MUKIT

Uusi CRM: Tuo taulukosta

Mittausulosten keskihajonta (%) *
Mittausulosten keskiarvo (mg/l) *
Mittausten lukumäärä *
Vamennettu pitoisuus Cref (mg/l) *
Vamennetun pit. epävarmuus u(Cref) (%) *
Ensimmäisen mittauksen pvm **
Viimeisen mittauksen pvm **
Lisätieto

1. lokakuu ta 2014
1. lokakuu ta 2014

Matrissi **
Lisää Peruuta

CRM:t

	Vamennettu pitoisuus	Vamennetun pit. epävarmuus u(Cref) (%)	Mittausulosten keskiarvo	Mittausulosten keskihajonta (%)	Mittausten lukumäärä	Ensimmäisen mittauksen pvm	Viimeisen mittauksen pvm	Matrissi	Lisätieto
▶	0,05	2,21	0,050582	4,09381378...	50				

Poista Muokkaa

Edellinen Seuraava

* Pakolliset kentät laskemista varten.
** Nordtest raporttia varten täytettävät kentät.

Nyt aloitusikkunasta pääsee raporttiin ”Raportit”-näppäimestä. Raportit ikkunassa voi valita valikosta joko suppeamman yleisen raportin tai Nordtest-raportin. Samaisesta ikkunasta voidaan myös tulostaa raportit tai tallentaa ne raporttimuodossa näin

halutessa. Aloitusikkunassa valitaan vielä ”Tiedosto”-kohta ja sieltä ”Tallenna” menetelmän tallentamiseksi MUKit-tiedostona.

5.2 Määrittys saantokokeiden avulla

Saantokokeiden avulla määrittys tapahtuu pääosin samalla tavalla kuin edellisessä, mutta Yleistiedot ikkunassa valitaan alemmasta valikosta Saantokokeet -kohta. Kontrollinäytteen ikkunan jälkeen avautuu Saantokokeet ikkuna. Standardiliuoksen pitoisuuden epävarmuus lasketaan samalla tavalla kuin aikaisemmassa kohdassa tai vaihtoehtoisesti teoreettisesti itsevalmistetusta liuoksesta. Lisäksi tarvitaan lisätyn tilavuuden epävarmuus, joka saadaan pipetin teknisistä tiedoista.

Saanto (%) kohtaan tulokset kannattaa laskea Excel taulukon avulla ja kopioida vain tiedot sitten kohtaan. Saantokokeen tulos lasketaan:

(Saantokokeellinen näyte – Näyte) / Lisätyn aineen määrä

Lisäksi voidaan lisätä viereisiin kohtiin näytteen pitoisuus lisäyksen jälkeen ja lisäyksen määrä. Tämän jälkeen klikataan ”Lisää” – näppäintä. Saantokoe tuloksia tulisi olla ainakin 6 kappaletta. Kun on lisätty haluttu määrä saantokokeiden tuloksia, klikataan oikeasta alakulmasta ”Laske mittausepävarmuus” – näppäintä. Lopuksi klikataan jälleen ”Tallenna” kohtaa ja uudestaan aloitusikkunan ”Tiedostot” kohdasta.

Liite 2. 2 Alkaliteetti Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	2 Alkaliteetti	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 21.2.2014 - 8.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.61674 mmol/l Keskihajonta, S_{Rw} : 0.87 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 23.5.2013 - 8.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.405500 - 0.746500 mmol/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 0.82 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 1.20 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>0.615 mmol/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0.87 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>0.61674 mmol/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>0.87 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>0.28 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>21.2.2014 - 8.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 0.92 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.615 mmol/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.87 %	Mitattu pitoisuus, c_1	0.61674 mmol/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.87 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.28 %	Ajanjakso	21.2.2014 - 8.5.2014	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.615 mmol/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.87 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	0.61674 mmol/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.87 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.28 %																						
Ajanjakso	21.2.2014 - 8.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1.20 \%$ $u(bias) = 0.92 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 1.51 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 4 \%$																					

Liite 3. 3 Alumiini Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	3 Alumiini	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 10.7.2013 - 14.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.050582 mg/l Keskiahajonta, S_{Rw} : 4.09 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 11.1.2013 - 28.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.0041 - 0.706 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 3.31 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 5.27 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>0.05 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>2.35 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>0.050582 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}</td> <td>4.09 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>1.16 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>10.7.2013 - 14.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 2.69 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.05 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	2.35 %	Mitattu pitoisuus, c_i	0.050582 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	4.09 %	Mittausten lukumäärä, n_i	50	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	1.16 %	Ajanjakso	10.7.2013 - 14.5.2014	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.05 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	2.35 %																						
Mitattu pitoisuus, c_i	0.050582 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	4.09 %																						
Mittausten lukumäärä, n_i	50																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	1.16 %																						
Ajanjakso	10.7.2013 - 14.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 5.27 \%$ $u(bias) = 2.69 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 5.91 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 12 \%$																					

Liite 4. 3 Alumiini saantokokeet Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	3 Alumiini	30.10.2014																																			
1	Määritetään mittasuure																																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 10.7.2013 - 14.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.050582 mg/l Keskiahjonta, s_{Rw} : 4.09 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 11.1.2013 - 28.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.0041 - 0.706 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 3.31 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 5.27 \%$																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: Näytteen ja standardin kokonaistilavuus on 25 ml. Standardiliuospitoisuus: 2.5 mg/l Standardiliuosoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 2.35 % Standardiliuosoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 2.00 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 6</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>90.36 %</td> <td>100.20 %</td> <td>88.10 %</td> <td>91.75 %</td> <td>92.94 %</td> <td>93.04 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0.1265 mg/l</td> <td>0.1351 mg/l</td> <td>0.1457 mg/l</td> <td>0.1494 mg/l</td> <td>0.1363 mg/l</td> <td>0.1362 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>9.7.2014</td> <td>9.7.2014</td> <td>18.7.2014</td> <td>18.7.2014</td> <td>24.7.2014</td> <td>24.7.2014</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 3.09 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 8.17 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 8.74 \%$	i	1	2	3	4	5	6	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	90.36 %	100.20 %	88.10 %	91.75 %	92.94 %	93.04 %	Pitoisuusarvio	0.1265 mg/l	0.1351 mg/l	0.1457 mg/l	0.1494 mg/l	0.1363 mg/l	0.1362 mg/l	Standardiliuoslisäys	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	Päivämäärä	9.7.2014	9.7.2014	18.7.2014	18.7.2014	24.7.2014	24.7.2014	
i	1	2	3	4	5	6																																
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	90.36 %	100.20 %	88.10 %	91.75 %	92.94 %	93.04 %																																
Pitoisuusarvio	0.1265 mg/l	0.1351 mg/l	0.1457 mg/l	0.1494 mg/l	0.1363 mg/l	0.1362 mg/l																																
Standardiliuoslisäys	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml																																
Päivämäärä	9.7.2014	9.7.2014	18.7.2014	18.7.2014	24.7.2014	24.7.2014																																
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 5.27 \%$ $u(bias) = 8.74 \%$																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 10.20 \%$																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 21 \%$																																				

Liite 5. 53 Rauta Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	53 Rauta	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 4.3.2014 - 15.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.493764 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 1.12 % B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 14.1.2014 - 6.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.02255 - 1.01025 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 1.50 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 1.87 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erilaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1 <table border="1" data-bbox="810 974 1388 1415"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>0.5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0.67 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>0.493764 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>1.12 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-1.25 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>4.3.2014 - 15.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 1.42 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.5 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.67 %	Mitattu pitoisuus, c_1	0.493764 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.12 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-1.25 %	Ajanjakso	4.3.2014 - 15.5.2014	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.5 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.67 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	0.493764 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.12 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-1.25 %																						
Ajanjakso	4.3.2014 - 15.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1.87 \%$ $u(bias) = 1.42 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 2.35 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 5 \%$																					

Liite 6. 53 Rauta saantokokeet Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	53 Rauta	30.10.2014																																			
1	Määritetään mittasuure																																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 4.3.2014 - 15.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.493764 mg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 1.12 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 14.1.2014 - 6.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.02255 - 1.01025 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 1.50 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 1.87 \%$																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: Näytteen ja standardin yhteistilavuus on 25 ml. Standardiliuospitoisuus: 2.5 mg/l Standardiliuksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 0.67 % Standardiliuksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 2.00 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 6</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>86.60 %</td> <td>85.20 %</td> <td>94.40 %</td> <td>95.30 %</td> <td>96.70 %</td> <td>96.90 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0.2865 mg/l</td> <td>0.2846 mg/l</td> <td>0.2845 mg/l</td> <td>0.2846 mg/l</td> <td>0.2644 mg/l</td> <td>0.2681 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>11.7.2014</td> <td>11.7.2014</td> <td>14.7.2014</td> <td>14.7.2014</td> <td>15.7.2014</td> <td>15.7.2014</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 2.11 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 8.87 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 9.12 \%$	i	1	2	3	4	5	6	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	86.60 %	85.20 %	94.40 %	95.30 %	96.70 %	96.90 %	Pitoisuusarvio	0.2865 mg/l	0.2846 mg/l	0.2845 mg/l	0.2846 mg/l	0.2644 mg/l	0.2681 mg/l	Standardiliuoslisäys	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	Päivämäärä	11.7.2014	11.7.2014	14.7.2014	14.7.2014	15.7.2014	15.7.2014	
i	1	2	3	4	5	6																																
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	86.60 %	85.20 %	94.40 %	95.30 %	96.70 %	96.90 %																																
Pitoisuusarvio	0.2865 mg/l	0.2846 mg/l	0.2845 mg/l	0.2846 mg/l	0.2644 mg/l	0.2681 mg/l																																
Standardiliuoslisäys	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml																																
Päivämäärä	11.7.2014	11.7.2014	14.7.2014	14.7.2014	15.7.2014	15.7.2014																																
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1.87 \%$ $u(bias) = 9.12 \%$																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 9.31 \%$																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 19 \%$																																				

Liite 7. 95 TOC Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	95 TOC	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 3.3.2014 - 15.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 2.52034 mg/l Keskiahajonta, S_{Rw} : 2.46 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 18.3.2014 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.0965 - 10.96 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 2.17 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 3.28 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>2.5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0.76 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>2.52034 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}</td> <td>2.46 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>0.81 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>3.3.2014 - 15.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>2.5 mg/l</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 1.17 \%$		i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	2.5 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.76 %	Mitattu pitoisuus, c_i	2.52034 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	2.46 %	Mittausten lukumäärä, n_i	50	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.81 %	Ajanjakso	3.3.2014 - 15.5.2014	Matriisi		Lisätieto	2.5 mg/l
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	2.5 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.76 %																						
Mitattu pitoisuus, c_i	2.52034 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	2.46 %																						
Mittausten lukumäärä, n_i	50																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.81 %																						
Ajanjakso	3.3.2014 - 15.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto	2.5 mg/l																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 3.28 \%$ $u(bias) = 1.17 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 3.48 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 7 \%$																					

Liite 8. 95 TOC saantokokeet Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	95 TOC	30.10.2014																																			
1	Määritetään mittasuure																																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 3.3.2014 - 15.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 2.52034 mg/l Keskiahajonta, s_{Rw} : 2.46 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 18.3.2014 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.0965 - 10.96 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 2.17 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 3.28 \%$																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: Lisätty standardi ja näyte laimennetaan 100 ml. Standardiliuospitoisuus: 100 mg/l Standardiliuoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 0.76 % Standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 2.00 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 6</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i>, %</td> <td>101.30</td> <td>108.40</td> <td>98.50</td> <td>96.70</td> <td>96.50</td> <td>93.40</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio, mg/l</td> <td>3.216</td> <td>3.246</td> <td>3.219</td> <td>3.191</td> <td>3.274</td> <td>3.288</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys, ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> <td>1 ml</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>3.7.2014</td> <td>3.7.2014</td> <td>4.7.2014</td> <td>4.7.2014</td> <td>8.7.2014</td> <td>8.7.2014</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 2.14 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 4.85 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 5.30 \%$	i	1	2	3	4	5	6	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	101.30	108.40	98.50	96.70	96.50	93.40	Pitoisuusarvio, mg/l	3.216	3.246	3.219	3.191	3.274	3.288	Standardiliuoslisäys, ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	Päivämäärä	3.7.2014	3.7.2014	4.7.2014	4.7.2014	8.7.2014	8.7.2014	
i	1	2	3	4	5	6																																
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	101.30	108.40	98.50	96.70	96.50	93.40																																
Pitoisuusarvio, mg/l	3.216	3.246	3.219	3.191	3.274	3.288																																
Standardiliuoslisäys, ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml																																
Päivämäärä	3.7.2014	3.7.2014	4.7.2014	4.7.2014	8.7.2014	8.7.2014																																
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 3.28 \%$ $u(bias) = 5.30 \%$																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 6.23 \%$																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 13 \%$																																				

Liite 9.2 Alkaliteetti (Jätevesilaboratorio) Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	2 Alkaliteetti (JV)	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 6.5.2013 - 6.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 2.01915 mmol/l Keskihajonta, S_{Rw} : 0.61 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 13.5.2013 - 28.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 51 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.19 - 3.770000 mmol/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 0.80 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + s_r^2} = 1.01 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref}</td> <td>2 mmol/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref})$</td> <td>0.24 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>2.01915 mmol/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>0.61 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$</td> <td>0.96 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>6.5.2013 - 6.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 0.99 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref}	2 mmol/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref})$	0.24 %	Mitattu pitoisuus, c_1	2.01915 mmol/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.61 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	0.96 %	Ajanjakso	6.5.2013 - 6.5.2014	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref}	2 mmol/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref})$	0.24 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	2.01915 mmol/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.61 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref}}{c_{ref}} \cdot 100\%$	0.96 %																						
Ajanjakso	6.5.2013 - 6.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1.01 \%$ $u(bias) = 0.99 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 1.41 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 3 \%$																					

Liite 10. 4 NH₄-N Ionikromatografi Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	4 NH ₄ -N	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 5.3.2014 - 10.6.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 3.08639 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 3.31 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 20.12.2013 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 22.17 - 49.345 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 5.56 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 6.46 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>3 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>2.23 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>3.08639 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>3.31 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>2.88 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>5.3.2014 - 10.6.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>IC</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 3.67 \%$		i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	3 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	2.23 %	Mitattu pitoisuus, c_1	3.08639 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	3.31 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	2.88 %	Ajanjakso	5.3.2014 - 10.6.2014	Matriisi		Lisätieto	IC
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	3 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	2.23 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	3.08639 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	3.31 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	2.88 %																						
Ajanjakso	5.3.2014 - 10.6.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto	IC																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 6.46 \%$ $u(bias) = 3.67 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 7.43 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 15 \%$																					

Liite 11. 4 NH4-N Fotometri Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	4 NH4-N	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 7.2.2014 - 13.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.09648 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 1.99 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 11.7.2008 - 2.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.039500 - 48.4 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 2.47 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 3.17 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>0.1 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>1.43 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_t</td> <td>0.09648 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>1.99 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_t - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-3.52 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>7.2.2014 - 13.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>Fotometri</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 3.81 \%$		i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.1 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.43 %	Mitattu pitoisuus, c_t	0.09648 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.99 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_t - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-3.52 %	Ajanjakso	7.2.2014 - 13.5.2014	Matriisi		Lisätieto	Fotometri
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.1 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.43 %																						
Mitattu pitoisuus, c_t	0.09648 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.99 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_t - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-3.52 %																						
Ajanjakso	7.2.2014 - 13.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto	Fotometri																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 3.17 \%$ $u(bias) = 3.81 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4.96 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 10 \%$																					

Liite 12. 7 BOD7 Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	7 BOD7	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 17.2.2014 - 13.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 223.54 mg/l Keskiahajonta, S_{Rw} : 4.86 % B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 25.9.2013 - 29.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 3.79 - 113000 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 6.75 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 8.32 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1	<table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>225 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>1.88 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>223.54 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}</td> <td>4.86 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-0.65 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>17.2.2014 - 13.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 2.10 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	225 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.88 %	Mitattu pitoisuus, c_1	223.54 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	4.86 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-0.65 %	Ajanjakso	17.2.2014 - 13.5.2014	Matriisi		Lisätieto	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	225 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.88 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	223.54 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskiahajonta, S_{bias}	4.86 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-0.65 %																						
Ajanjakso	17.2.2014 - 13.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 8.32 \%$ $u(bias) = 2.10 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 8.58 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 18 \%$																					

Liite 13. 23 COD(Cr) Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	23 COD(Cr)	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 2.8.2012 - 29.4.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 251.996000 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 1.28 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 21.3.2007 - 9.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 28.7 - 600000 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 5.52 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 5.66 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>250 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>1.09 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>251.996000 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>1.28 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>0.80 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>2.8.2012 - 29.4.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 1.36 \%$		i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	250 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.09 %	Mitattu pitoisuus, c_1	251.996000 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.28 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.80 %	Ajanjakso	2.8.2012 - 29.4.2014	Matriisi		Lisätieto	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	250 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	1.09 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	251.996000 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.28 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.80 %																						
Ajanjakso	2.8.2012 - 29.4.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 5.66 \%$ $u(bias) = 1.36 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 5.82 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 12 \%$																					

Liite 14. 23 COD(Cr) saantokokeet Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	23 COD(Cr)	30.10.2014																																													
1	Määritetään mittasuure																																															
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 2.8.2012 - 29.4.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 251.996000 mg/l Keskiahajonta, s_{Rw} : 1.28 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 21.3.2007 - 9.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 28.7 - 600000 mg/l Keskiahajonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 5.52 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 5,66 \%$																																														
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: Lisätty standardi ja näyte laimennetaan 100 ml. Standardiliuospitoisuus: 250 mg/l Standardiliuksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1.09 % Standardiliuksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0.20 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 8</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> <th>7</th> <th>8</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyysin saanto, $Recovery_i$, %</td> <td>72.00</td> <td>104.00</td> <td>112.00</td> <td>127.00</td> <td>103.00</td> <td>103.00</td> <td>127.00</td> <td>132.00</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio mg/l</td> <td>120</td> <td>128</td> <td>161</td> <td>164</td> <td>90</td> <td>90</td> <td>147</td> <td>148</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1.11 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 20.75 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 20.78 \%$		i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyysin saanto, $Recovery_i$, %	72.00	104.00	112.00	127.00	103.00	103.00	127.00	132.00	Pitoisuusarvio mg/l	120	128	161	164	90	90	147	148	Standardiliuoslisäys ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	Päivämäärä								
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																								
Lisätyn analyysin saanto, $Recovery_i$, %	72.00	104.00	112.00	127.00	103.00	103.00	127.00	132.00																																								
Pitoisuusarvio mg/l	120	128	161	164	90	90	147	148																																								
Standardiliuoslisäys ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml																																								
Päivämäärä																																																
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 5,66 \%$ $u(bias) = 20,78 \%$																																														
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 21,54 \%$																																														
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 44 \%$																																														

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI																																	
Askel	Toiminta	28 Kiintoaine	28.10.2014																														
1	Määritetään mittasuure																																
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 27.7.2011 - 15.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 49.207 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 3.44 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 8.5.2013 - 30.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 5.09 - 1160.5 mg/l</p> <p>Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 8.32 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 9.00 \%$																															
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 2</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$</td> <td>50 mg/l</td> <td>500 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>1.67 %</td> <td>1.83 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>49.207 mg/l</td> <td>489.98 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>3.44 %</td> <td>4.07 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>-1.59 %</td> <td>-2.00 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>27.7.2011 - 15.5.2014</td> <td>18.9.2012 - 7.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>50 mg/l</td> <td>500 mg/l</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 1.75 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 1.81 \%$	i	1	2	Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	50 mg/l	500 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	1.67 %	1.83 %	Mitattu pitoisuus, c_i	49.207 mg/l	489.98 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	3.44 %	4.07 %	Mittausten lukumäärä, n_i	50	50	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1.59 %	-2.00 %	Ajanjakso	27.7.2011 - 15.5.2014	18.9.2012 - 7.5.2014	Matriisi			Lisätieto	50 mg/l	500 mg/l	
i	1	2																															
Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	50 mg/l	500 mg/l																															
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	1.67 %	1.83 %																															
Mitattu pitoisuus, c_i	49.207 mg/l	489.98 mg/l																															
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	3.44 %	4.07 %																															
Mittausten lukumäärä, n_i	50	50																															
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-1.59 %	-2.00 %																															
Ajanjakso	27.7.2011 - 15.5.2014	18.9.2012 - 7.5.2014																															
Matriisi																																	
Lisätieto	50 mg/l	500 mg/l																															

		$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 2.52$ %
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 9.00 \%$ $u(bias) = 2.52 \%$
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 9.35 \%$
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 19 \%$

Liite 16. 32 Kok-P Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	32 Kok-P	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 18.2.2014 - 16.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.099960 mg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 1.75 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 20.1.2014 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.118 - 27.025 mg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 2.90 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 3.39 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>0.1 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0.97 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>0.099960 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>1.75 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-0.04 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>18.2.2014 - 16.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 1.00 \%$		i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.1 mg/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.97 %	Mitattu pitoisuus, c_1	0.099960 mg/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.75 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-0.04 %	Ajanjakso	18.2.2014 - 16.5.2014	Matriisi		Lisätieto	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	0.1 mg/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.97 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	0.099960 mg/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	1.75 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	-0.04 %																						
Ajanjakso	18.2.2014 - 16.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 3.39 \%$ $u(bias) = 1.00 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 3.53 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 8 \%$																					

Liite 17. 32 Kok-P saantokokeet Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	32 Kok-P	30.10.2014																																			
1	Määritetään mittasuure																																					
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 18.2.2014 - 16.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 0.099960 mg/l Keskiahajonta, s_{Rw} : 1.75 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 20.1.2014 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.118 - 27.025 mg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 2.90 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 3.39 \%$																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: Lisätty standardi ja näyte laimennetaan 100 ml. Standardiliuospitoisuus: 1 mg/l Standardiliuoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 0.97 % Standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0.20 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 6</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> <th>6</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>114.50 %</td> <td>103.50 %</td> <td>100.00 %</td> <td>97.50 %</td> <td>102.00 %</td> <td>100.50 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0.348 mg/l</td> <td>0.339 mg/l</td> <td>0.272 mg/l</td> <td>0.242 mg/l</td> <td>0.246 mg/l</td> <td>0.245 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> <td>10 ml</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 0.99 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 6.23 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 6.31 \%$		i	1	2	3	4	5	6	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	114.50 %	103.50 %	100.00 %	97.50 %	102.00 %	100.50 %	Pitoisuusarvio	0.348 mg/l	0.339 mg/l	0.272 mg/l	0.242 mg/l	0.246 mg/l	0.245 mg/l	Standardiliuoslisäys	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	Päivämäärä						
i	1	2	3	4	5	6																																
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	114.50 %	103.50 %	100.00 %	97.50 %	102.00 %	100.50 %																																
Pitoisuusarvio	0.348 mg/l	0.339 mg/l	0.272 mg/l	0.242 mg/l	0.246 mg/l	0.245 mg/l																																
Standardiliuoslisäys	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml																																
Päivämäärä																																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 3.39 \%$ $u(bias) = 6.31 \%$																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 7.16 \%$																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 15 \%$																																				

Liite 18. 51 pH Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	51 pH	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 21.1.2014 - 5.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 6.8782 Keskihajonta, S_{Rw} : 0.08 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 5.2.2014 - 5.5.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 6.555 - 9.955 Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 0.20 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0.22 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>6.87</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0.04 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>6.8782</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>0.08 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>0.12 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>21.1.2014 - 5.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 0.13 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	6.87	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.04 %	Mitattu pitoisuus, c_1	6.8782	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.08 %	Mittausten lukumäärä, n_1	50	$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.12 %	Ajanjakso	21.1.2014 - 5.5.2014	Matriisi		Lisätieto		
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}	6.87																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$	0.04 %																						
Mitattu pitoisuus, c_1	6.8782																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	0.08 %																						
Mittausten lukumäärä, n_1	50																						
$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$	0.12 %																						
Ajanjakso	21.1.2014 - 5.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto																							
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 0.22 \%$ $u(bias) = 0.13 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0.25 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 1 \%$																					

Liite 19. 54 Kuiva-aine lietteestä Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	54 Kuiva-aine	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	<p>A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 6.3.2014 - 9.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 5.0478 g/l Keskiahajonta, S_{Rw} : 8.45 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 2.10.2012 - 29.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 50 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 6.895 - 43.25 g/l Keskiahajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 1.24 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 8.54 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	<p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$</td> <td>5 g/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0.16 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>5.0478 g/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>8.45 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>0.96 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>6.3.2013 - 9.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>Liete</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2}$ $= 1.54 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	5 g/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0.16 %	Mitattu pitoisuus, c_i	5.0478 g/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	8.45 %	Mittausten lukumäärä, n_i	50	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0.96 %	Ajanjakso	6.3.2013 - 9.5.2014	Matriisi		Lisätieto	Liete	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	5 g/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0.16 %																						
Mitattu pitoisuus, c_i	5.0478 g/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	8.45 %																						
Mittausten lukumäärä, n_i	50																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0.96 %																						
Ajanjakso	6.3.2013 - 9.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto	Liete																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 8.54 \%$ $u(bias) = 1.54 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 8.68 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 18 \%$																					

Liite 20. 54 Kuiva-aine vedestä Nordtest raportti

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	54 Kuiva-aine	28.10.2014																				
1	Määritetään mittasuure																						
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen	A: Kontrollinäytteet: Ajanjakso: 6.3.2013 - 9.5.2014 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 50 Pitoisuuden keskiarvo: 5.0478 g/l Keskihajonta, S_{Rw} : 8.45 % B: Rinnakkaismittaukset: Ajanjakso: 3.8.2012 - 29.4.2014 Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 51 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 0.114000 - 1.607000 g/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 5.25 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 9.95 \%$																					
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erilaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1 <table border="1" data-bbox="821 1064 1417 1523"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$</td> <td>5 g/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$</td> <td>0.16 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>5.0478 g/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>8.45 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td> <td>0.96 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>6.3.2013 - 9.5.2014</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td>Vesi</td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 1.54 \%$	i	1	Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	5 g/l	Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0.16 %	Mitattu pitoisuus, c_i	5.0478 g/l	Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	8.45 %	Mittausten lukumäärä, n_i	50	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0.96 %	Ajanjakso	6.3.2013 - 9.5.2014	Matriisi		Lisätieto	Vesi	
i	1																						
Varmennettu pitoisuus, $c_{ref\ i}$	5 g/l																						
Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref\ i})$	0.16 %																						
Mitattu pitoisuus, c_i	5.0478 g/l																						
Mitatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}	8.45 %																						
Mittausten lukumäärä, n_i	50																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0.96 %																						
Ajanjakso	6.3.2013 - 9.5.2014																						
Matriisi																							
Lisätieto	Vesi																						
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 9.95 \%$ $u(bias) = 1.54 \%$																					
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 10.07 \%$																					
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 21 \%$																					