



Emmi Siermala

**PINAACLE 900T -ATOMIABSORPTIOSPEKTROFOTOMETRIN
VALIDOINTI**

**PINAACLE 900T -ATOMIABSORPTIOSPEKTROFOTOMETRIN
VALIDOINTI**

Emmi Siermala
Opinnäytetyö
Kevät 2013
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma, laiteanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

Tekijä: Emmi Siermala
Opinnäytetyön nimi: PinAAcle 900T validointi
Työn ohjaaja: Eija Hakala
Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Kevät 2013 Sivumäärä: 36 + 18 liitettä

Työn tavoitteena oli validoida Maintpartner Oy:n laboratorio- ja ympäristöpalveluiden hankkima PinAAcle 900T -atomiabsorptiospektrofotometri. Validoitaviin mittausten menetelmiin valittiin kahdesta matriisista kuuden eri metallin mittausten menetelmät. Nämä metallit ovat alumiini, rauta, kalium ja magnesium, jotka analysoitiin liekkimenetelmällä, arseeni, joka analysoitiin hydridimenetelmällä sekä lyijy, joka analysoitiin grafiittiuunimenetelmällä. Metallien mittausten menetelmien validoinnissa määritettiin mittaustulosalue, toteamis- ja määrittämissrajat, tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus ja mittaustulosten epävarmuus.

Validointi aloitettiin toteamis- ja määrittämissrajan määrittämisellä, jotka suoritettiin metallien matriisin nollanäytteiden ja laimeiden standardiliuosten rinnakkaismittauksilla. Metallien määrittämissrajojen tulosten avulla saatiin määrittettyä myös mittaustulosalueet selvittämällä laitteen tiedoista lineaarisen mittaustulosalueen yläraja jokaisesta metallista kohti. Selektiivisyyttä ja spesifisyyttä määrittäessä tehtiin kolmen standardipisteen kalibrointisuora sekä lisäysmenetelmän kalibrointisuora kontrollinäytteellä sekä kahdella lisäysstandardilla. Suoritettiin myös kymmenen rinnakkaisnäytteen toistomittauksia kontrollinäytteillä, kontrollinäytteisiin tehdyillä standardilisäysnäytteillä sekä nollanäytteisiin tehdyillä standardilisäysnäytteillä.

Validoinnin tulosten avulla laboratorio sai hyvät aloitustiedot validoinnin jatkamiseen. Toteamis- ja määrittämissrajat eivät olleet kovin varmoja, vaan ne vaativat useampia rinnakkaismittauksia. Jokainen mittaustulos on selektiivinen ja spesifinen ja antavat tarkkoja ja toistettavia tuloksia. Uusittavuuden määrittämiseen tarvittaisiin enemmän kontrollinäytteen mittaustuloksia, mutta alustava tulos kertoi menetelmien olevan uusittavia. Mittaustulosten epävarmuudet olivat hyviä ja kertoivat, että mittaukset olivat varmempia, kun näytteen pitoisuudet olivat suurempia. Silti myös näiden tulosten varmentamiseen vaadittaisiin enemmän saantokokeita pidemmältä ajanjaksolta.

Asiasanat: validointi, FAAS, GFAAS, HGAAS, matriisi, kestävä kehitys

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
1 JOHDANTO	6
2 MAINTPARTNER OY	7
3 SPEKTROMETRIA	8
3.1 Absorptio ja emissio	8
3.2 Lambert-Beerin laki	9
4 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA	10
4.1 Rakenne	10
4.2 Valonlähteet	11
4.3 Monokromaattori	11
4.4 Detektori	12
4.5 Näytetila ja atomisointi	12
4.5.1 FAAS	12
4.5.2 GFAAS	13
4.5.3 HGAAS	14
5 VALIDOINTI	15
5.1 Mittausalue	15
5.2 Toteamis- ja määrittäysraja	15
5.3 Tarkkuus	16
5.4 Toistettavuus ja uusittavuus	17
5.5 Selektiivisyys ja spesifisyys	17
5.6 Mittausepävarmuus ja MUKit-laskuohjelma	18
6 PINAACLE 900T VALIDOINTI	20
6.1 Käytetyt laitteet, välineet ja kemikaalit	20
6.2 Mittausalueen määrittäys	21
6.3 Toteamis- ja määrittäysrajan määrittäys	21
6.4 Selektiivisyyden ja spesifisyyden määrittäys	22
6.5 Toistokokeet	23
7 PINAACLE 900T:N VALIDOINNIN TULOKSET	25
7.1 Toteamis- ja määrittäysrajan määrittäysten tulokset	25

7.2 Menetelmän selektiivisyys ja spesifisyys	27
7.3 Toistokokeet	27
7.4 Tarkkuus	27
7.5 Toistettavuus	28
7.6 Uusittavuus	29
7.7 Mittausepävarmuus	30
8 YHTEENVETO	32
LÄHTEET	34
LIITTEET	36

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Maintpartner Oy:n Kokkolassa sijaitsevalle laboratorio- ja ympäristöpalveluille. Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida laboratorio- ja ympäristöpalvelujen hankkima Perkin Elmerin PinAAcle 900T -atomiabsorptiospektrofotometri.

Alkusuunnitelman mukaiseen validointiin kuului useita matriiseja, joista löytyi useita eri metallien määryksiä. Suunnitelma kuitenkin supistettiin kuuteen validoitavaan metallin mittausmenetelmään kahdesta eri matriisista. Validoitavat metallit olivat alumiini, arseeni, rauta, kalium, magnesium ja lyijy, jolloin saatiin kaikki mahdolliset mittausmenetelmät eli liekki-, grafiittiuuni ja hydridimenetelmät mukaan. Näin validointi pystyttiin myös suorittamaan sopivassa ajassa, ja se antoi hyvän pohjan laboratoriolle jatkaa atomiabsorptiospektrofotometrin validoimista.

Mittausmenetelmien validoinnissa määritettiin mittausalue, toteamis- ja määrittäysrajat, selektiivisyys ja spesifisyys, tarkkuus, toistettavuus, uusittavuus sekä mittausepävarmuudet.

2 MAINTPARTNER OY

Maintpartner Oy, joka perustettiin marraskuussa 2006, kuuluu Maintpartner Groupiin, jolla on henkilöstöä tällä hetkellä Suomessa, Ruotsissa ja Puolassa yhteensä noin 1750. Suomessa on henkilöstöä noin 1200. Maintpartnerin pääomistaja on CapMan, joka omistaa 78 % yhtiöstä. Koko konsernin liikevaihto on 150 miljoonaa euroa, josta Maintpartner Suomen osuus on noin 100 miljoonaa euroa. (1.)

Maintpartner Oy tuottaa erilaisia kunnossapito- ja käyttöpalveluja sekä tarjoaa valituille tekniikka-alueille yksittäisiä erikoispalveluja ja projektitöitä. (2.)

Keväällä 2007 Maintpartner Oy saapui Kokkolaan ostettuaan OnePoint Oy:n kunnossapitoliiketoiminnan ja muita konserniin kuuluvia toimintoja, joihin kuului entinen Kemiran keskuslaboratorio. Vuoden 2007 lopussa Maintpartner Oy osti myös Kokkolan seudun elintarvike- ja ympäristölaboratorion, johon kuului myös Ylivieskassa toimiva kuntalaboratorio. 1.1.2012 alkaen Maintpartner Oy:n laboratorio- ja ympäristöpalvelut on toiminut Kokkolan suurteollisuusalueella vanhassa historiallisessa kiinteistössä. Ylivieskassa toimii näytteiden vastaanottopiste. (3, s. 2.)

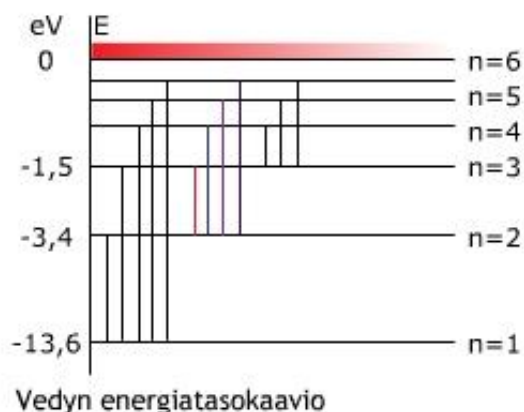
Maintpartner Oy:n laboratorio- ja ympäristöpalvelut on Finasin akkreditoima testauslaboratorio T085 ja Eviran hyväksymä tutkimuslaitos. Laboratorio- ja ympäristöpalvelut tarjoavat laadukkaita kemiallisia ja mikrobiologisia analyysi- ja tutkimuspalveluja, näytteenotto- ja mittauspalveluja sekä erilaisia asiantuntijapalveluita. (4.)

3 SPEKTROMETRIA

Spektrometria on aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutuksen tutkimista, eli aineen absorptio- tai emissio- tutkimista. Spektrometrisillä menetelmillä voidaan analysoida tutkittavan aineen koostumusta ja rakennetta. Yleisimpiä spektrometrisiä menetelmiä ovat UV-VIS-, AAS-, IR-, ja MS-spektrometria. (5.)

3.1 Absorptio ja emissio

Kvanttiteorian mukaan elektronit voivat sijaita ioneissa ja atomeissa vain tietyillä energiatasoilla. Ioni tai atomi on omassa perustilassaan silloin, kun sen kaikki elektronit ovat alimmilla energiatasoillaan. (6, s. 18.) Kun atomiin tuodaan lämpö-, säteily- tai sähköenergia, atomin elektronit siirtyvät ylemmille energiatasoille eli atomi virittyy. Tämä tarkoittaa, että atomi absorboi energiaa. Atomi kuitenkin pyrkii palaamaan nopeasti takaisin perustilaansa ja elektronit palaavat takaisin alimmille energiatasoille eli atomi emittoi ylimääräisen energian lämpönä tai säteilynä. Vapautuvan energian määrä on aina sama, jonka atomi oli siirtäessään absorboinut. Sähkömagneettisen säteilyn absorboituminen ja emittoituminen atomeissa tai ioneissa voidaan mitata ja tulos esittää graafisesti absorptio- tai emissiospektreinä. (7, s. 21–22). Kuvassa 1 on esitetty vedyn energiatasokaavio.



KUVA 1. Vedyn energiatasokaavio (8)

3.2 Lambert-Beerin laki

Kun säteilyä absorboituu aineeseen, pienenee säteilyn intensiteetti sen kulkies-
sa aineen läpi (7, s. 39). Useimmat spektrofotometriset mittalaitteet mittaavat
transmittanssia eli aineen läpi mennyttä säteilyä. Transmittanssi lasketaan kaa-
van 1 mukaan. (7, s, 39.)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{KAAVA 1}$$

T = transmittanssi

I = näytteen läpi menneen säteilyn intensiteetti

I_0 = näytteeseen osuneen säteilyn intensiteetti.

Säteilyn intensiteetin pienenemiseen vaikuttaa aineen pitoisuus, ainekerroksen
paksuus ja säteilyn aallonpituus. Se on myös kullekin aineella ominaista. Lam-
bert-Beerin laki voidaan esittää kaavan 2 mukaisesti. (7, s. 39–41.)

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cb \quad \text{KAAVA 2}$$

A = absorbanssi

ϵ = aineen molaarinen absorptiokerroin

c = aineen pitoisuus

b = säteilyn aineessa kulkema matka eli kyvetin paksuus.

Lambert-Beerin lain mukaan aineen pitoisuus on suoraan verrannollinen absor-
banssiin (7, s. 41). Kvantitatiivisten mittausten tulosten käsittely helpottuu ko-
vasti tämän tiedon myötä. Spektrofotometrit mittaavat transmittanssin ja muun-
tavat sen sitten absorbanssiksi ja siitä edelleen näytteen pitoisuudeksi. Trans-
mittanssin ja absorbanssin välinen yhteys esitetään kaavan 3 avulla. (7, s. 39–
41.)

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = -\lg T \quad \text{KAAVA 3}$$

4 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA

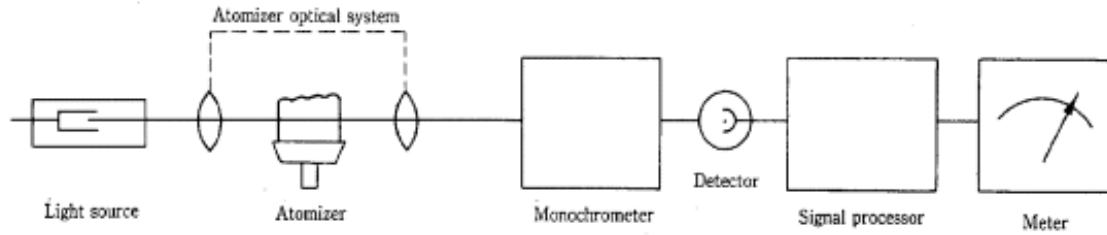
Atomiabsorptiospektrometria eli AAS on analyttinen alkuaineiden määritysmenetelmä, joka perustuu vapaiden atomien kykyyn absorboida säteilyenergiaa. Absorptio kyetään mittaamaan atomiabsorptiospektrofotometrillä, joka ilmoittaa näytteen pitoisuuden laskemalla sen Lambert-Beerin lain avulla, eli absorbanssi on suoraan verrannollinen mitattavan aineen pitoisuuteen. Atomiabsorptiotekniikka jaetaan ryhmiin sen mukaan, kuinka aine saadaan atomimuotoon. Näitä tekniikoita on useita, mutta tässä työssä käsitellään liekkitekniikkaa (FAAS), grafiittiuunitekniikkaa (GFAAS) ja hydriditekniikkaa (HGAAS). (7, s. 2–14.) Kuvassa 2 näkyy samanlainen PinAAcle 900T -atomiabsorptiospektrometri, jolle validointi suoritettiin.



KUVA 2. PinAAcle 900T (9)

4.1 Rakenne

Atomiabsorptiospektrofotometrin perusrakennneosat ovat valonlähde eli säteilylähde, atomisaattori eli näytetila, monokromaattori, detektori, vahvistin ja tuloslin. (7, s. 15.) Spektrofotometrin rakenne näkyy kuvassa 3.



KUVA 3. Atomiabsorptiospektrofotometrin rakenne (10)

Valonlähde lähettää puhdasta tutkittavan alkuaineen teräväviivaista emissiospektriä, joka ohjataan atomisaattoriin atomihöyrynä olevan näytteen läpi. Tutkittavat atomit absorboivat valonlähteen lähettämää säteilyä. Absorboitumatta jäänyt osa säteilystä ohjataan monokromaattoriin, joka erottaa näytteen halutun spektriviivan, minkä jälkeen detektorina toimiva valomonistinputki muuntaa valosignaalin sähkösignaaliksi. Vahvistin vahvistaa signaalia, joka siirtyy tulostinyksikköön, josta saadaan tulos joko numeerisena tai graafisena tulostuksena. (6, s. 38; 7, s. 17–20.)

4.2 Valonlähteet

Tutkittava alkuaine määrää käytettävän säteilylähteen eli lampun. Tämä perustuu siihen, että tietyn alkuaineen absorptio tapahtuu hyvin kapealla spektrin alueella. Siksi lampun on lähetettävä säteilyä kapealla aallonpituusalueella. (7, s.17; 10, s.17.) Atomiabsorptiomittauksissa absorptioviivan puolileveyden on oltava suurempi kuin spektraalisen valonlähteen emissioviivan puolileveys (6, s. 42). Yleensä AAS-määrityksissä käytetään analyysiaallonpituuksina 200–800 nm, joka kattaa metallit ja useimmat puolimetallit. Jos aallonpituus jää alle 200 nm, ilman happi ja useimmissa mittauksissa käytettävä liekki häiritsevät mittausta. Yleisimpinä säteilylähteinä käytetään onttokatodilamppuja (Hollow Cathode Lamp eli HCL) ja elektrodittomia purkauslamppuja (Electrodeless Discharge Lamp eli EDL). (7, s. 4–22.)

4.3 Monokromaattori

Monokromaattorin tehtävänä on erottaa näytteestä mitattavan alkuaineen mittaussignaali mahdollisimman hyvin muista spektriviivoista. Monokromaattori koostuu sisäänmeno- ja ulostuloraosta ja dispergoivasta komponentista, joka on joko

prisma tai hila. Sisääntuloraolla pystytään säätämään monokromaattoriin menevän valon määrää ja ulostuloraolla kyetään erottamaan spektristä haluttu aallonpituuskaista. Ulostuloraon leveys valitaan niin, että detektorille pääsee vain tutkittava analyysiviiva. Valonlähteen emittoima säteily hajotetaan eri aallonpituuksiin käyttämällä prismaa tai hilaa. (6, s. 47.)

4.4 Detektori

Nykyisin detektorina käytetään useimmiten valomonistinputkia. Valomonistinputken sisällä on tyhjiössä anodi ja katodi, joiden välissä on monia dynodeja. Kun valoherkällä materiaalilla päällystettyyn katodiin osuu fotoni, katodista irta-aa elektroni, joka kulkeutuu ensimmäiselle dynodille. Elektroni irrottaa dynodista muutamia sekundaarisia elektroneja, jotka kulkeutuvat edelleen seuraavalle dynodille ja irrottavat uusia sekundaarielektroneja. Elektronivirta vahvistuu koko ajan dynodeilla vahvistaen samalla mitattavaa signaalia. Signaalin vahvistus riippuu elektrodien välille kytketystä jännitteestä. (6, s. 49.)

4.5 Näytetila ja atomisointi

Atomisointi on näytteiden saattamista atomimuotoon atomisaattorissa. Alkuaineen ionien ja molekyylien tulee muuttua mahdollisimman täydellisesti atomeiksi, jotka sitten absorboivat lampun lähettämää säteilyä. Atomisointitekniikoita on useampia ja tekniikan valintaan vaikuttaa määritettävä alkuaine sekä alkuaineen pitoisuus näytteessä. (7, s. 31–32.)

4.5.1 FAAS

Liekkiatomisaatiossa näyteliuos imetään kapillaariputkea pitkin sumuttimeen kantajakaasun aiheuttaman alipaineen avulla. Sumutuksessa näyteliuos muutetaan näytesumuksi sekoittamalla se kantajakaasuun. Sekoituskammiossa näy- tepisarot homogenisoidaan ja sekoitetaan palavaan kaasuun. Lopuksi näy- tesumu kaasuseoksen kanssa johdetaan liekkiin, jossa tapahtuu atomisoitumi- nen. Tämä menetelmä on eniten käytetty epäsuora sumutus. Menetelmää, jos- sa poltin ja sumutin on yhdistetty, kutsutaan suoraksi sumutukseksi. (6, s. 5– 56.)

FAAS-tekniikkaa käytettäessä liekkikaasut valitaan määritettävän alkuaineen mukaan. Eniten käytetty liekki on ilma-asetyyliliekki, jossa voidaan määrittää noin 30 metallia. Tätä liekkiä ei voida käyttää alle 230 nm:n aallonpituuksilla, sillä tällöin liekkikaasut alkavat myös absorboida. Dityppioksidi-asetyleeniliekillä voidaan määrittää ne alkuaineet, joille ei ilma-asetyleenilieksi käy, ja ne, jotka muodostavat helposti ilman kanssa oksideja. Käytettävä liekkikaasu määrää myös käytettävän polttimon raon leveyden. (6, s. 52–57; 7, s. 33–36.)

4.5.2 GFAAS

Grafiittiuunitekniikassa atomisaattorina toimii grafiittiputki, joka kuumennetaan sähköisesti kuumennettavassa uunissa. Grafiittiuunimateriaalina käytetään joko pyrolyttisesti päällystettyä grafiittia tai tavallista grafiittia. (7, s. 44–50.) Kuvassa 4 näkyy tänä päivänä yleisesti käytössä oleva grafiittiputki.



KUVA 4. Grafiittiputki (12)

Näytteensyöttö tapahtuu nykyisin automaattisella näytteensyöttäjällä, joka mittaa kertanäytteen määrän ja syöttää näytteen suoraan grafiittiputkeen. Näyte voi olla myös kiinteässä muodossa. Uunin lämpötilaa aletaan nostaa vaiheittain, jolloin tapahtuu kuivaus, tuhkistus eli pyrolyysi, atomisointi, uunin puhdistus ja jäähtytys. Lämpötila voidaan nostaa aina lähelle 3000 °C:ta. Uuniohjelmat valitaan mitattavan alkuaineen mukaan. Mittauksen aikana grafiittiputkea huuhdellaan inertillä kaasulla (yleensä argon), joka poistaa syntyneet ylimääräiset aineet. Atomisaation aikana kaasuvirtaus kuitenkin keskeytetään. (7, s. 44–52.)

Usein GFAAS-mittauksissa käytetään apuna matriisin muuntajia eli kemiallisia aineita, joiden avulla saadaan muokattua näytettä sopivammaksi uunimittausta

varten. Matriisin muuntaja voi esimerkiksi muodostaa tutkittavan alkuaineen kanssa termisesti pysyvemmän yhdisteen, jolloin voidaan käyttää korkeampia mittauslämpötiloja. (7, s. 44–52.)

GFAAS-tekniikka on herkempi menetelmä kuin FAAS ja mitattavat pitoisuudet ovat µg/l. GFAAS-tekniikka vie kuitenkin paljon enemmän aikaa kuin FAAS-menetelmä, sillä aina analysoidaan kertaanäyte, joka käy koko uuniohjelman läpi. Aina on myös kannattavaa analysoida useampia rinnakkaismittauksia. (7, s. 44–52.)

4.5.3 HGAAS

Kahdeksan alkuainetta voivat muodostaa vedyn kanssa haihtuvan hydridin (GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , H_2Se ja H_2Te), jota voi käyttää hyväksi näiden alkuaineiden AAS-määrittämisessä. Natriumbooritetrahydridipelkistys on nykyisin yleisin tapa hydridien kehittämiseen. Pelkistymistä, joka tapahtuu erillisessä reaktioastiassa, voi kuvata kaavalla 4. (6, s. 106–110; 7, s. 61.)

KAAVA 4



Hydridit johdetaan liekin päälle asetettuun kyvetiin, jota kuumennetaan liekillä. Kuumentaminen vapauttaa aineen tutkittavat atomit eli hajottaa hydridin. Kyvetissä, joka on sijoitettu lampusta lähtevän säteilyn tielle, vapautuneet atomit absorboivat säteilyä, jonka signaali mitataan. (6, s. 106–110; 7, s. 61.)

5 VALIDOINTI

Menetelmän validointi on menetelmän kelvollisuuden toteamista. Sen tarkoituksena on varmistaa, että menetelmä on tieteellisesti pätevä niissä olosuhteissa, joissa sitä käytetään, ja että sen suoritustapa on täysin ymmärretty. Validoinnin laajuus riippuu ensisijaisesti tulosten käyttötarkoituksesta, menetelmän laajuudesta ja asiakkaiden tarpeista, ja siitä pyritään aina tekemään mahdollisimman kattava. Validoinnin tarve on kuitenkin suurin ei-standardisoiduille menetelmille. (13, s. 66.) Opinnäytetyössä validoiduista mittausmenetelmistä määritettiin seuraavat ominaisuudet:

- mittausalue
- toteamis- ja määrittäysraja
- tarkkuus
- toistettavuus ja uusittavuus
- selektiivisyys ja spesifisyys
- mittausepävarmuus.

5.1 Mittausalue

Mittausalue on se pitoisuusalue, jolla menetelmä pystyy tuottamaan tuloksia hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistotarkkuudella. Kvantitatiivisten mittausten mittausalue on usein laajempi kuin lineaarinen alue. Tämä johtuu siitä, ettei analyysissä saadun vasteen tarvitse olla täysin lineaarinen, jos käyrän kaartuminen voidaan määrittää luotettavasti. On kuitenkin olennaista, että mittausaluetta määritettäessä määrittäysalue kattaisi mahdollisimman hyvin reaalisten näytteiden pitoisuudet. (13, s. 106.)

5.2 Toteamis- ja määrittäysraja

LOD (limit of detection) eli toteamisraja on pienin analyysimenetelmällä havaittava pitoisuus, joka tavallisesti määritetään rinnakkaisten nollanäytteiden tulosten keskihajonnan avulla. Toteamisraja lasketaan kaavan 5 mukaisesti. (13, s. 102.)

$$LOD = \mu_B + 3s_0$$

KAAVA 5

s_0 = mittaussarjan keskihajonta

μ_B = nollanäytteen tulosten keskiarvo.

Toteamisrajan arvio voi perustua myös lähellä toteamisrajaa olevan näytteen tulosten keskihajontaan tai signaali/tausta-suhteeseen. Toteamisraja on häilyvä käsite ja sen arvo voi riippua esimerkiksi laitteen kunnosta mittaushetkellä. Toteamisrajan tulisikin määrittää erikseen jokaisena mittauskertana, kun työskennellään toteamisrajan lähetyvillä. (13, s. 102.)

LOQ (limit of quantitation) eli määrittäysraja on pienin analyysin pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Yleensä se määritetään kuten toteamisraja eli nollanäytteiden tulosten keskihajonnan avulla. Kertoimena käytetään usein 6 tai 10. Määrittäysraja määritetään seuraavan kaavan 6 mukaisesti. (13, s. 102.)

$$LOQ = \mu_B + 10s_0$$

KAAVA 6

s_0 = mittaussarjan keskihajonta

μ_B = nollanäytteen tulosten keskiarvo

Luotettavimmin määrittäysraja määritetään käyttämällä sopivan väkevyyistä näytettä tai standardia. Yleinen käytäntö on myös se, että määrittäysraja on vakauskäyrän alhaisin piste, mutta ei kuitenkaan kalibrointinolla. (13, s. 102.)

5.3 Tarkkuus

Menetelmän tarkkuus on mitatun tuloksen ja oikean arvon läheisyys. Se karakterisoi menetelmän satunnaista ja systemaattista virhettä. Kun näytteen oikea pitoisuus tunnetaan, voidaan tarkkuus arvioida suoraan saantoprosenttina tai analyysin poikkeama odotetusta arvosta. Tarkkuus lasketaan kaavan 7 avulla. (13, s. 112–114.)

$$\text{Tarkkuus } \% = \frac{100(X-\mu)}{\mu}$$

KAAVA 7

X = Määrittämällä saatu tulos

μ = ”oikea ” tulos

5.4 Toistettavuus ja uusittavuus

Toistotarkkuus ilmaisee menetelmän keskenään riippumattomien tulosten vastaavuuden. Toistotarkkuuden laji toistettavuus kuvaa sitä, kuinka lähekkäin identtiset tulokset saadaan, kun mittaukset on suoritettu samalla menetelmällä, samasta materiaalista, samassa laboratorioissa, saman analysoijan toimesta ja lyhyellä aikavälillä. (13, s. 107.)

Uusittavuus kuvaa taasen sitä, kuinka lähekkäin tulokset saadaan, kun mittaukset on suoritettu uusittavalla menetelmällä eri henkilön toimesta pitkällä aikavälillä. (13, s. 107.)

5.5 Selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmän selektiivisyys tarkoittaa sitä, kuinka analyysimenetelmä pystyy erottamaan tietyn yhdisteen. Jos menetelmä on selektiivinen, se tuottaa signaalin tai vasteen useille kemiallisille yhdisteille, mutta pystyy erottamaan analyytin vasteen muista vasteista. Menetelmää voidaan kutsua spesifiseksi, jos se on täysin selektiivinen analysoitavalle aineelle tai aineryhmälle. (13, s. 92.)

Selektiivisyys- ja spesifisyyskokeilla voidaan varmistaa se, että menetelmällä mitataan ainoastaan haluttua ainetta. Ideaalitulanteessa mitattava signaali on peräisin ainoastaan tutkittavasta yhdisteestä. Selektiivisyyden puute voi aiheuttaa systemaattisen virheen, jos häiritsevän komponentin vaikutusta ei kyetä korjaamaan esimerkiksi laskennallisesti. (13, s. 92–93.)

Selektiivisyyttä voidaan tutkia usealla eri tavalla. Yksi menetelmistä on määrittää näytteet sekä ulkoisella kalibroinnilla että lisäysmenetelmällä. Jos menetelmä on selektiivinen, suorien kulmakertoimet ovat yhtä suuret ja molemmat ka-

libroitavat antavat samat tulokset huomioiden mittausepävarmuuden. (13, s. 96.)

5.6 Mittausepävarmuus ja MUKit-laskuohjelma

Mittausepävarmuus on kvantitatiivinen arvio niistä rajoista, joiden sisäpuolella oletetaan mittaustuloksen olevan tietyllä todennäköisyydellä. Mittaustuloksen mittausepävarmuuteen voivat vaikuttaa monet tekijät, kuten massan ja tilavuuden määrittämiseen liittyvät epävarmuudet, näytteenotto, matriisin vaikutus ja sen aiheuttamat häiriöt, vertailuarvot, mittausmenetelmään liittyvät arviot ja oletukset ja satunnaiset vaihtelut. (14, s. 19.)

Mittausepävarmuus ilmoitetaan tavallisesti suhteellisena keskihajontana tai sen laskennallisena kerrannaisena eli laajennettuna mittausepävarmuutena. Kokonaisepävarmuus voidaan laskea myös määrittämiseen liittyvien standardiepävarmuuskomponenttien avulla, jotka on joko määritetty tai ainakin arvioitu luotettavasti. (13, s.119.)

Tässä työssä käytettiin mittausepävarmuuden laskemiseen MUKit-laskuohjelmaa, jossa käytettiin saantokokeiden tuloksia ja mittausepävarmuustekijöitä. (15, s. 19.) MUKit (Measurement Uncertainty Kit) on laboratoriolle suunnattu tietokoneohjelma mittausepävarmuuden arviointiin, missä laskenta perustuu Nordtest TR 537 -raporttiin (16). Mittausepävarmuus saadaan seuraavien vaiheiden kautta:

1. Määritetään mittausalue, jonka laskettava mittausepävarmuus kattaa.
2. Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_w)$. Tämä saadaan laskettua koko analyysivaiheen kattavien kontrollinäytteiden keskihajonnasta s_{R_w} . Sisäinen uusittavuus saadaan kaavan 8 mukaisesti.

$$u(R_w) = s_{R_w}$$

KAAVA 8

3. Määritetään menetelmän ja laboratorion harha $u(\text{bias})$ saantokokeiden avulla, joka alkaa epävarmuustekijöiden saannon $u(C_{\text{recovery}})$ määrittämisellä. $u(C_{\text{recovery}})$ saadaan kaavan 9 mukaisesti.

$$u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} \quad \text{KAAVA 9}$$

$u(conc)$ = standardiliuoksen pitoisuuden standardiepävarmuus

$u(vol)$ = standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus

Määritetään menetelmän ja laboratorion poikkeama RMS_{bias} kaavan 10 mukaisesti.

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)}{N}} \quad \text{KAAVA 10}$$

$Recovery_i$ = saanto-%

N = mittausten lukumäärä

Sitten $u(bias)$ määritetään kaavan 11 mukaisesti.

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} \quad \text{KAAVA 11}$$

4. Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi ja lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus u_c kaavan 12 mukaisesti.

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad \text{KAAVA 12}$$

5. Lasketaan laajennettu epävarmuus U seuraavan kaavan 13 mukaisesti.

$$U = 2u_c \quad \text{KAAVA 13}$$

6 PINAACLE 900T VALIDOINTI

Validoinnissa oli mukana kaksi matriisia, happonäyte ja kiinteä suolanäyte. Molemmissa matriisissa käytettiin keruunäytteestä valmistettua laboratorion omaa kontrollia, joilla analysointeja suoritettiin. Happonäytematriisin validoitavat metallit ovat arseeni, joka määritettiin hydridimenetelmällä, alumiini, rauta, kalium ja magnesium, jotka määritettiin liekkimenetelmällä. Kiinteän suolanäytematriisin validoitava metalli on lyijy, joka määritettiin grafiittiuunimenetelmällä.

6.1 Käytetyt laitteet, välineet ja kemikaalit

Taulukkoon 1 on listattu validoinnissa käytetyt laitteet ja välineet.

TAULUKKO 1. Käytetyt laitteet ja välineet

Laite/väline	Merkki ja malli	Ominaisuudet
Yläkuppivaaka	Mettler Toledo PR503	Max 501 g, d= 0,001 g, kalibroitu 8.11.2012
Mäntäpipetti	Finnpipette, Thermo Scientific 0,5-5 ml	Tarkistettu 8.1.2013
Mäntäpipetti	Brand 100- 1000 µl	Tarkistettu 8.1.2013
Mäntäpipetti	Brand 25-250 µl	Tarkistettu 8.1.2013
Mäntäpipetti	Brand 5-50 µl	Tarkistettu 8.1.2013
FAAS, GFAAS, MHS	Perkin Elmer PinAAcle 900T	
Mittapullo	Hirschmann 100 ml	+/- 0,10 ml
Mittapullo	Hirschmann 50 ml	+/- 0,06 ml
Mittapullo	Hirschmann 20 ml	+/- 0,04 ml
Mittapullo	Hirschmann 10 ml	+/- 0,04 ml
Mittapullo	Hirschmann 200 ml	+/- 0,15 ml
Mittapullo	Hirschmann 250 ml	+/- 0,15 ml

Taulukkoon 2 on listattu työssä käytettyjen standardien kantaliuosten tiedot.

TAULUKKO 2. Käytettyjen standardiliuosten tiedot

Alkuaine	valmistaja	Tiedot	Tuotenumero	R	S	Huomiot
Al	Merck KGaA	1000 mg Al, (AlCl ₃ in H ₂ O) in 1000 H ₂ O	1.09967.0001			
As	Merck KGaA	1000 mg As, (As ₂ O ₅ in H ₂ O) in 1000 H ₂ O	1.09939.0001	45-20/22-51/53	53-37-45-51	Myrkyllistä, ympäristölle vaarallista
Fe	Merck KGaA	1000 mg Fe, (FeCl ₂ in 15 % HCl) in 1000ml H ₂ O	1.09972.0001	36/37/38	26	Ärsyttävää
K	Merck KGaA	1000 mg K, (KCl in H ₂ O) in 1000 ml H ₂ O	1.09924.0001			
Mg	Merck KGaA	1000 mg Mg, (MgCl ₂ in 6% HCl) in 1000 H ₂ O	1.09949.0001			
Pb	Merck KGaA	1000 mg Pb, (Pb(NO ₃) ₃ in HO) in 1000 ml H ₂ O	1.09969.0001	61-20/22-33-52/53	53-45-61	Myrkyllistä

6.2 Mittausalueen määrittäminen

Jokaisen validoitavan metallin mittausalueen yläraja saatiin suoraan laitteen tiedoista. Mittausalueen alaraja saadaan metallien määritysrajan tuloksesta.

6.3 Toteamis- ja määritysrajan määrittäminen

Toteamis- ja määritysrajan määrittämistä varten analysoitiin kymmenen rinnakkaisnäytettä jokaisen validoitavan metallin matriisin mukaisesta nollanäytteestä. Tulosten varmistusta varten analysoitiin kymmenen rinnakkaisnäytettä hyvin laimealla standardilla, jonka pitoisuus antaisi arvioiden mukaan absorptiosiksi noin 10. Eri metallien nollanäytteet löytyvät taulukosta 3.

TAULUKKO 3. Metallien käytetyt nollanäytteet

Alkuaine	Nollanäyte
As	10 ml 1 M HCl
Al	H ₂ O
Fe	H ₂ O
K	10 ml 1 M HCl + 1 ml CsCl/100 ml H ₂ O
Mg	H ₂ O
Pb	0,3 % HNO ₃

Taulukosta 4 löytyy toteamis- ja määrittämissuorituksen varmistukseen käytettävät laimeiden standardien pitoisuudet.

TAULUKKO 4. Toteamis- ja määrittämissuorituksen varmistukseen käytettävien laimeiden standardien pitoisuudet

Alkuaine	Standardin pitoisuus
As	2 ng
Al	1,6 mg/l
Fe	0,35 mg/l
K	0,05 mg/l
Mg	0,02 mg/l
Pb	0,5 µg/l

6.4 Selektiivisyyden ja spesifisyyden määrittäminen

Jokaiselle validoitavalle metallille määritettiin kalibrointisuorat sekä suoralla että lisäysmenetelmällä. Taulukosta 5 löytyy metallien molempien menetelmien kalibrointisuorien standardien pitoisuudet. Poikkeuksena arseenille tehtiin molemmille kalibrointisuorille kolmet rinnakkaisnäytteet, joista tuloksiin laitettiin keskiarvot.

TAULUKKO 5. Kalibrointisuorien standardien pitoisuudet

Alkuaine	Suora menetelmä		Lisäysmenetelmä	
	Standardi	Pitoisuus	Standardi	Pitoisuus
Al	1	5 mg/l	1	K
	2	10 mg/l	2	K + 15 mg/l
	3	16 mg/l	3	K + 30 mg/l
As	1	10 ng	1	K
	2	25 ng	2	K + 10 ng
	3	50 ng	3	K + 25 ng
Fe	1	0,5 mg/l	1	K
	2	1 mg/l	2	K + 0,5 mg/l
	3	2 mg/l	3	K + 1 mg/l
K	1	0,5 mg/l	1	K
	2	1 mg/l	2	K + 0,5 mg/l
	3	1,5 mg/l	3	K + 1 mg/l
Mg	1	0,2 mg/l	1	K
	2	0,3 mg/l	2	K + 0,1 mg/l
	3	0,4 mg/l	3	K + 0,2 mg/l
Pb	1	5 µg/l	1	K
	2	10 µg/l	2	K + 5 µg/l
	3	15 µg/l	3	K + 10 µg/l

6.5 Toistokokeet

Jokaisen metallin mittausmenetelmällä tehtiin 10 toiston toistokokeita kontrollinäytteillä, standardilisäyksillä kontrollinäytteisiin sekä standardilisäyksillä nollanäytteisiin. Standardilisäykset lisättiin mitattavan metallin lineaarisen mittausalueen mukaan, joka saatiin laitteen tiedoista. Poikkeuksena tästä kaliumille mitattiin kahdesti kontrollinäytteet. Ensimmäiset kontrollinäytteet K1 ovat uusitavuusvertailuun ja toiset kontrollinäytteet K2, jotka ovat K1 laimennettuna puoleen, ovat saantokokeisiin vertailunäyteinä. Taulukossa 6 on esitetty toistokokeiden näytteet ja niihin lisätyt pitoisuudet.

TAULUKKO 6. Toistokokeiden näytteet ja lisäyksien pitoisuudet

Alumiini	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 3,5 mg/l
	Kontrollinäyte + 50 mg/l
	Nollanäyte + 3,5 mg/l
Arseeni	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 4 ng
	Kontrollinäyte + 40 ng
	Nollanäyte + 4 ng
Rauta	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 1 mg/l
	Kontrollinäyte + 4mg/l
	Nollanäyte + 1 mg/l
Kalium	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 0,2 mg/l
	Kontrollinäyte + 1,5 mg/l
	Nollanäyte + 0,2 mg/l
Magnesium	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 0,25 mg/l
	Nollanäyte + 0,25 mg/l
Lyijy	Kontrollinäyte
	Kontrollinäyte + 5 µg/l
	Kontrollinäyte + 100 µg/l
	Nollanäyte + 5 µg/l

7 PINAACLE 900T:N VALIDOINNIN TULOKSET

7.1 Toteamis- ja määrittämissrajan määrittämisen tulokset

Jokaiselle määrittävälle alkuaineelle tehtiin kymmenen rinnakkaismittausta kyseisen matriisin nollanäytteellä ja laimealla standardiliuoksella. Nollanäytteen mittaustuloksista laskettiin toteamis- ja määrittämissrajat ja laimeiden standardiliuosten tuloksilla pyrittiin varmistamaan saatujen rajojen oikeellisuudet. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 1. Mittausten tuloksista jätettiin liikaa poikkeavat tulokset pois. Taulukosta 7 löytyy metallien mittaustuloksien keskiarvot, keskihajonnat ja niistä lasketut toteamis- ja määrittämissrajat.

TAULUKKO 7. Toteamis- ja määrittämissrajojen tulokset

Alumiini		Nollanäyte	Laimea std 1,6 mg/l
	Lukumäärä	10	10
	Keskiarvo	0,1154	1,4366
	Keskihajonta	0,0205	0,0269
	Toteamisraja	0,177	1,5174
	Määrittämissraja	0,3208	1,7058
Arseeni		Nollanäyte	Laimea std 2 ng
	Lukumäärä	9	8
	Keskiarvo	0,0722	1,0913
	Keskihajonta	0,5317	0,1812
	Toteamisraja	1,6675	1,6349
	Määrittämissraja	5,3894	2,9035
Rauta		Nollanäyte	Laimea std 0,35 mg/l
	Lukumäärä	10	10
	Keskiarvo	-0,0001	0,3515
	Keskihajonta	0,0003	0,0037
	Toteamisraja	0,0008	0,3626
	Määrittämissraja	0,0031	0,3884
Kalium		Nollanäyte	Laimea std 0,05 mg/l
	Lukumäärä	10	10
	Keskiarvo	0,0179	0,0610
	Keskihajonta	0,0163	0,0101
	Toteamisraja	0,0669	0,0912
	Määrittämissraja	0,1812	0,1618

Magnesium	Nollanäyte	Laimea std 0,02 mg/l
	Lukumäärä	10
	Keskiarvo	-0,0001
	Keskihajonta	0,0003
	Toteamisraja	0,0008
	Määrittäysraja	0,0031
Lyijy	Nollanäyte	Laimea std 0,5 µg/l
	Lukumäärä	10
	Keskiarvo	-0,3444
	Keskihajonta	0,1168
	Toteamisraja	0,0061
	Määrittäysraja	0,8238

Tuloksista voidaan heti todeta, että kaikkien metallien määritetyt toteamis- ja määrittäysrajat eivät ole täysin oikein. Esimerkiksi raudalla ja magnesiumilla on liian matalat rajat, ja ne vaatisivat uusia nollanäytteiden rinnakkaismittauksia.

Määrittäysrajan avulla saadaan myös määritettyä eri metallien mittausalueet. Mittausalueet on esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Alkuaineiden mittausalueet

Alkuaine	Mittausalue
Alumiini	0,3208-100 mg/l
Arseeni	5,3894-50 ng
Rauta	0,0031-5 mg/l
Kalium	0,1812-2 mg/l
Magnesium	0,0031-0,5 mg/l
Lyijy	0,8238-1000 µg/l

Arseenin mittausalueen ylärajaa ei ollut ilmoitettu missään laitteiden tiedoissa, joten rajaksi asetettiin tiedoista löydetyn korkeimman mahdollisen standardin pitoisuus. Myöskään lyijyn grafiittiuunin mittausalueen ylärajaa ei ollut ilmoitettu, sillä raja on häilyvä näytteen pitoisuuden kasvaessa. Mittausalueen ylärajaksi arvioitiin 1 mg/l, sillä jos pitoisuus kasvaisi tästä korkeammaksi, olisi luultavasti kannattavampaa mitata lyijy liekkitekniikalla.

7.2 Menetelmän selektiivisyys ja spesifisyys

Alkuaineiden mittausten menetelmien selektiivisyys eri matriiseille saatiin selville vertaamalla kalibrintisuoran ja lisäysmenetelmän kalibrintisuoran kulmakertoimia toisiinsa. Jokaisen menetelmän kulmakertoimet ovat tarpeeksi lähellä toisiaan, joten kaikkien menetelmien voidaan sanoa olevan selektiivisiä. Kalibrintisuorien mittaustulokset ja niistä saadut kuvaajat löytyvät liitteestä 2. Koska validoitujen matriisien mittausten menetelmillä mitataan vain tiettyä metallia ja ne menetelmät ovat selektiivisiä, voidaan olettaa mittausten menetelmien myös olevan spesifisiä.

7.3 Toistokokeet

Toistokokeissa suoritettiin jokaiselle metallille rinnakkaismäärittäyksiä. Näytteinä olivat kyseisen metallin kontrollinäyte ja nollanäyte, joihin tehtiin eri suuruisia standardilisäyksiä. Tulosten katselua varten täytyi ottaa huomioon, että eri metallien kontrollinäytteitä valmistettiin useasti lisää standardilisäysmittauksia varten. Jokaisen metallin kontrollinäyte analysoitiin vain kerran. Jos laskuja varten piti saada uuden kontrollinäytteen pitoisuus, se laskettiin jo mitatun kontrollinäytteen punnitun massan mukaan. Kaikkien toistokokeiden mittausten tulokset löytyvät liitteestä 3.

7.4 Tarkkuus

Nollanäytteisiin tehtyjen standardilisäysnäytteiden rinnakkais tuloksista laskettiin suhteelliset keskihajontaprosentit (RSD%), joiden avulla pystyttiin arvioimaan mittausten menetelmien tarkkuutta. Eri metallien suhteelliset keskihajontaprosentit löytyvät taulukosta 9.

TAULUKKO 9. Metallien RSD%

Metalli	RSD%
Alumiini	2,491
Arseeni	10,468
Rauta	3,597
Kalium	7,806
Magnesium	0,793
Lyijy	3,155

Mittaustekniikoiden tarkkuudet näiden mittausten mukaan ovat hyviä lukuun ottamatta arseenia ja kaliumia.

7.5 Toistettavuus

Lisäskokeiden tuloksista laskettiin minimi-, keskiarvo- ja maksimisaantoprosentit sekä suhteelliset keskihajontaprosentit. Näistä nähdään eri metallien mittausten toistettavuus myös eri pitoisuusalueilla. Nämä tulokset löytyvät taulukosta 10.

TAULUKKO 10. Tulokset toistettavuudelle

	Näyte	Pitoisuudet		RSD%	Saanto%		
		Laskettu	Mitattu (keskiarvo)		Min	Max	Keskiarvo
Alumiini	O + 3,5 mg/l	3,500	3,176	2,491	88,571	95,514	90,743
	K + 3,5 mg/l	15,820	15,054	0,742	73,714	84,286	78,114
	K + 50 mg/l	62,187	60,507	2,137	93,127	101,727	96,641
Arseeni	O + 4 ng/l	4,000	2,836	10,468	57,250	83,750	70,889
	K + 4 ng	8,889	9,537	10,399	79,781	145,281	116,206
	K + 40 ng	44,889	44,331	1,251	95,703	99,703	98,606
Rauta	O + 1 mg/l	1,000	0,997	3,597	91,000	103,200	99,720
	K + 1 mg/l	1,710	1,762	1,265	103,100	110,100	105,240
	K + 4mg/l	4,710	4,617	1,357	95,950	100,850	97,673
Kalium	O + 0,2 mg/l	0,200	0,221	7,806	100,000	130,000	110,400
	K + 0,2 mg/l	0,344	0,355	1,341	101,500	108,500	105,400
	K + 1,5 mg/l	1,644	1,638	0,444	98,867	100,667	99,567
Magnesium	O + 0,25 mg/l	0,250	0,251	0,793	99,200	101,200	100,32
	K + 0,25 mg/l	0,443	0,438	1,538	95,080	102,280	97,760
Lyijy	O + 5 µg/l	5,000	4,605	3,155	87,480	95,660	92,100
	K + 5 µg/l	7,928	8,627	5,721	98,022	118,622	110,052
	K + 100 µg/l	102,928	104,089	1,537	99,472	103,672	101,161

Kaikkien metallien saantoprosentit ovat kohtalaisia kaikilla pitoisuusalueilla. Saantoprosentin suuruus vaihtelee pitoisuuden mukaan metallikohtaisesti. Myös suhteellinen keskihajontaprosentti kertoo mittausmenetelmien hyvästä toistettavuudesta. Suurimpina poikkeuksina ovat arseenin pienten pitoisuuksien saantoprosentit sekä suhteelliset keskihajontaprosentit.

7.6 Uusittavuus

Atomiabsorptiospektrofotometri PinAAcle 900T:n käyttöönoton jälkeen ei ehditty määrittää riittävästi kontrollinäytteiden vertailunäytteitä tarkan uusittavuuden määrittämiseen. Jo määritettyjen kontrollinäytteiden vertailutulosten avulla voitiin laskea alustavia uusittavuutta arvioivia tuloksia. Uusittavuuden määrittämistä voidaan myöhemmin jatkaa laboratorion suorittaessa lisää kontrollinäytteiden määrittämiä. Jo saaduista kontrollinäytteiden tuloksista voidaan arvioida uusittavuutta keskihajontojen keskiarvon avulla. Alkuperäiset kontrollinäytteiden vertailutulokset löytyvät liitteestä 4. Uusittavuuden tulokset löytyvät taulukosta 11.

TAULUKKO 11. Uusittavuustuloksia

Metalli	Vertailutulokset	Vertailutulokset	Keskihajontojen keskiarvo
	1	2	
	Tulosten keskihajonta	Tulosten keskihajonta	
Alumiini	0,122	0,367	0,244
Arseeni	0,320	0,269	0,294
Rauta	0,013	0,010	0,012
Kalium	0,075	0,017	0,046
Magnesium	0,002	0,014	0,008

Keskihajontoja verrattaessa ja keskihajontojen keskiarvoja arvioitaessa voitiin uusittavuuden olettaa olevan alustavasti kohtuullinen.

7.7 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus laskettiin MUKit-laskuohjelman avulla kontrollinäytteiden standardilisäyksen saantoprosenttien avulla. Validoitavien metallien mittausepävarmuudet (u) ja laajennetut mittausepävarmuudet (U) löytyvät taulukosta 12. MUKit-laskuohjelman mittausepävarmuusraportit, joissa näkyvät tulokset, löytyvät liitteestä 5.

TAULUKKO 12. Mittausepävarmuudet

	Pitoisuusalue	u	U
Alumiini	0,32-20 mg/l	22,15	45
	20-100 mg/l	4,5	10
Arseeni	5,39-10 ng	29,34	59
	10-50 ng	6,9	14
Rauta	0,003-5 mg/l	5,12	11
Kalium	0,18-2 mg/l	4,57	10
Magnesium	0,003-0,5 mg/l	3,82	8
Lyijy	0,82-20 µg/l	15,72	32
	20-1000 µg/l	6,9	14

Alumiinin, arseenin ja lyijyn mittausalueet ovat laajoja. Näiden metallien mittausepävarmuuksista nähdään, että suurempien pitoisuuksien mittaukset ovat paljon varmempia kuin pienempien pitoisuuksien. Raudan, kaliumin ja magne-

siumin, joiden mittausalueet ovat paljon pienempiä, mittausepävarmuudet ovat suhteellisen pieniä. Kuitenkin näidenkin tulosten varmistamiseksi tarvittaisiin lisää rinnakkaismäärytyksiä pidemmältä ajanjaksolta.

8 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli validoida uuden PinAAcle 900T -atomiabsorptiospektrofotometrin mittausmenetelmät kuudelle metallille kahdesta eri matriisista. Nämä metallit olivat alumiini, arseeni, rauta, kalium ja magnesium, jotka olivat happomatriisissa ja lyijy suolamatriisissa. Mittauksissa käytetyt kontrollinäytteet olivat laboratorion omia matriisikohtaisia keruunäytteitä, joista kontrollinäytteet valmistettiin.

Kokonaisuutena validointi onnistui hyvin. Kaikkien suunnitelmassa olleiden metallien mittausmenetelmien osa-alueet saatiin määritettyä ja tulokset kertoivat mittausmenetelmien olevan sekä päteviä että selektiivisiä ja spesifisiä.

Tuloksista nähdään, että toteamis- ja määritysrajatulokset vaativat lisää määrittäyksiä. Ajan puutteen vuoksi ehdittiin jokaista metallia kohden tehdä vain kymmenen näytteen rinnakkaismäärittäykset, joiden mukaan tulokset laskettiin. Kalium oli ainoa, jossa nollanäyte ja laimea standardiliuos antoivat suurin piirtein saman suuruiset toteamis- ja määritysrajat. Raudan ja magnesiumin selvästi liian matalat määritysrajat kertovat, että varmojen toteamis- ja määritysrajojen saavuttamiseen tarvitaan lisää useita rinnakkaismittauksia pitkältä aikaväliltä.

Määritysrajojen tulosten epävarmuuden vuoksi myös metallien mittausalueet eivät ole aivan täsmälliset. Myös suuria pitoisuuksia analysoitaessa huomattiin, että lähellä lineaarisen mittausalueen yläpäästä olevien standardien kalibrointisuora alkoi jo kaartua alaspäin. Tätä huomattiin alumiinin ja magnesiumin määrittäyksissä, mutta se ei näyttänyt vaikuttavan tuloksiin saantoprosenttien pyryssä tarpeeksi hyvinä käytetyillä pitoisuuksilla lähellä mittausalueen yläpäästä.

Eri mittausmenetelmien tulosten tarkkuus oli hyvä, sillä kaikilla muilla metalleilla paitsi kaliumilla ja arseenilla suhteellinen keskihajontaprosentti oli alle 5. Toistomittauksia suoritettaessa huomattiin, että myös kaliumin ja arseenin tarkkuuden tulokset olisivat olleet tarkempia, jos nollanäytteisiin tehdyt standardilisäykset olisivat olleet suurempia. Myös muilla metalleilla huomattiin, että lähempänä mittausalueen yläpäästä olevien näytteiden tarkkuus oli parempi. Tämän vuoksi olisi kenties kannattavaa pyrkiä laimentamaan analysoitavat näytteet niin, että

näytteen pitoisuus olisi lähempänä mittausalueen yläpäättä. Tällöin tulosten toistotarkkuus ja tarkkuus olisivat luotettavampia.

Mittausmenetelmien toistettavuudet olivat oikein hyviä katsottaessa suhteellista keskihajontaprosenttia ja saantoprosenttia. Suurimmalla osalla metalleista suuremmat pitoisuudet antoivat enemmän toistettavampia tuloksia. Tämä näkyi erityisesti metalleilla, joilla mittausalueet ovat laajempia eli alumiinilla, arseenilla ja lyijyllä. Tämä sama näkyi myös metallien mittausmenetelmien mittausepävarmuuksissa, joissa alumiinin, arseenin ja lyijyn suurempien pitoisuuksien mittausalueet antoivat selvästi pienempiä mittausepävarmuuksia. Yleisesti mittausepävarmuudet ovat todenmukaisia, mutta ne vaativat myös enemmän rinnakkaismäärittäyksiä pidemmällä aikavälillä, ennen kuin tulokset ovat tarpeeksi luotettavia.

Uusittavuuden määrittämiseen ei saatu tarpeeksi kontrollinäytteiden vertailutuloksia ajan puutteen vuoksi. Suuntaa näyttävä uusittavuus laskettiin kuitenkin jo saatujen kontrollimittausten avulla, jotka kertovat uusittavuuden olevan kohtuullinen. Eri metallien uusittavuuteen vaikuttaa selvästi myös kontrollinäytteen pitoisuus, mutta koska kontrollinäyte on valmistettu kyseisen matriisin keruunäytteestä, tulee tulos kuvaamaan erittäin hyvin matriisin uusittavuutta.

Uuden laitteen käytössä tulleiden ongelmien, muiden töiden ja yleisesti validoinnin suorittamiseen käytettävän ajan lyhyden vuoksi mittausten määrä jäi niin vähäiseksi kuin validointiin tarvittavat määritykset sallivat. Tulokset kuitenkin antavat suuntaa validoinnin jatkamiseen ja siihen, että kyseisten metallien mittaustulokset uudella PinAAcle 900T -atomiabsorptiospektrometrillä ovat suhteellisen tarkkoja.

LÄHTEET

1. Maintpartnerilta palvelut teollisuuden ja julkisen sektorin kunnossapitoon ja käyttöön. 2012. Maintpartner Group. Saatavissa:
<http://www.maintpartner.fi/fi/maintpartner-suomi.html>. Hakupäivä 21.2.13.
2. Palvelumme kulmakivet ovat asiakaslähtöisyys, luotettavuus ja muutoksen toteuttaminen. 2012. Maintpartner Group. Saatavissa:
<http://www.maintpartner.fi/fi/palvelumme-kulmakivet-ovat-asiakaslahtoisuus-luotettavuus-ja-muutoksen-toteuttaminen.html>. Hakupäivä 21.2.13.
3. Heikkinen, Virve 2013. Laboratoriopäällikkö, Maintpartner Oy Laboratorio- ja ympäristöpalvelut. Materiaalit.
4. Palvelut. 2012. Maintpartner Group. Saatavissa:
<http://www.maintpartner.fi/fi/palvelumme-kulmakivet-ovat-asiakaslahtoisuus-luotettavuus-ja-muutoksen-toteuttaminen/laboratorio-ja-ymparistopalvelut/palvelut.html>. Hakupäivä 21.2.13.
5. Spektrometriset menetelmät. Opetushallitus. Saatavissa:
http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-1_yleista_spektroskopiasta.html. Hakupäivä 9.4.2013.
6. Lajunen, Lauri H.J. 1986. Atomispektrometria. Juva: WSOY.
7. Kekarainen, Pirkko 2009. Spektrometria 1. Opintojakson luentomonisteet keväällä 2010. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
8. Aine ja säteily. Opetushallitus. Saatavissa:
<http://www02.oph.fi/etalukio/fysiikka/fysiikka8/energiatilat.html>. Hakupäivä 1.3.2013.
9. PinAAcle 900 Atomic Absorption Spectrometers. 2013. Perkin Elmer. Saatavissa:

- <http://www.perkinelmer.com/Catalog/Family/ID/PinAAcle%20900%20Atomic%20Absorption%20Spectrometers>. Hakupäivä 27.2.2013.
10. Water Pollution Continuous Monitoring Technology in Japan. Environment Centre Foundation. Saatavissa:
http://nett21.gec.jp/CTT_DATA/WMON/CHAP_4/html/Wmon-075-2.html.
Hakupäivä 1.3.2013.
 11. Olle, Lindsjö – Riekkola, Marja 1976. Atomiabsorptiospektrometria. Teknillisten tieteiden akatemia. Vammala.
 12. Graphite Tube THGA type. Pineco Trading Oy. Saatavissa:
http://www.pineco.net/epages/pineco.sf/fi_FI/?ObjectPath=/Shops/pineco/Products/31-103. Hakupäiviä 1.3.2013.
 13. Välimäki, Ilkka 2010. Laboratorion Laatutoiminta 3 op. Opintojakson oppimateriaali syksyllä 2010. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
 14. Ehder, Tapio 2005. Mikes. Kemian metrologian opas. Julkaisu J6/2005. Helsinki.
 15. Nordtest raportti tr 537. Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille.
 16. Mittausepävarmuusohjelmisto (MUkit). 2012. Suomen ympäristökeskus. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=27292&lan=fi>. Hakupäivä 19.3.2013.

LIITTEET

Liite 1 Toteamis- ja määrittämissuorituksen mittaustulokset

Liite 2 Kalibrointisuorien tulokset ja kuvaajat

Liite 3 Toistomittausten tulokset

Liite 4 Kontrollinäytteiden vertailutulokset uusittavuutta varten

Liite 5 Mittausepävarmuusraportit

TOTEAMIS- JA MÄÄRITYSRAJAN MITTAUSTULOKSET

LIITE 1/1

	Alumiini		Arseeni	
	Nolla	Nolla + sdt	Nolla	Nolla + std
Näyte	H ₂ O	H ₂ O + 1,6mg/l	1 M HCL	1 M HCl + 2 ng
1	0,095	1,486	-0,43	1,11
2	0,1	1,412	0,35	1,33
3	0,142	1,465	0,55	0,89
4	0,106	1,468	0,54	1,14
5	0,139	1,44	0,09	1,37
6	0,13	1,414	-0,9	0,98
7	0,13	1,416	-0,41	0,92
8	0,102	1,424	0,27	0,99
9	0,127	1,426	0,59	
10	0,083	1,415		

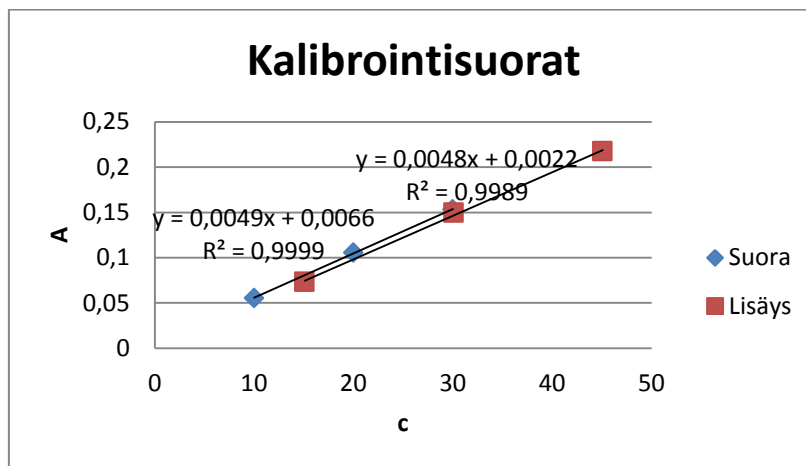
	Rauta		Kalium	
	Nolla	Nolla + sdt	Nolla	Nolla + std
Näyte	H ₂ O	H ₂ O + st 0,35mg/l	10 ml 1 M HCl + 1 ml CsCl	Reag. Nolla + 0,05mg/l
1	0	0,351	-0,002	0,049
2	0	0,346	0	0,053
3	-0,001	0,349	-0,001	0,055
4	0	0,354	0,012	0,055
5	0	0,349	0,018	0,053
6	0	0,349	0,021	0,065
7	0	0,35	0,02	0,064
8	0	0,356	0,028	0,061
9	0	0,358	0,036	0,077
10	0	0,353	0,047	0,078

LIITE 1/2

Näyte	Magnesium		Lyijy	
	Nolla	Nolla + sdt	Nolla	Nolla + std
	H ₂ O	H ₂ O + st 0,02mg/l	0,3% HNO ₃	0,3% HNO ₃ + st 0,5 µg/L
1	0	0,018	-0,392	0,642
2	0	0,017	-0,516	0,964
3	-0,001	0,015	-0,398	0,93
4	0	0,019	-0,483	0,553
5	0	0,018	-0,396	0,492
6	0	0,016	-0,196	1,036
7	0	0,017	-0,334	0,791
8	0	0,018	-0,275	0,958
9	0	0,018	-0,150	
10	0	0,017	-0,304	

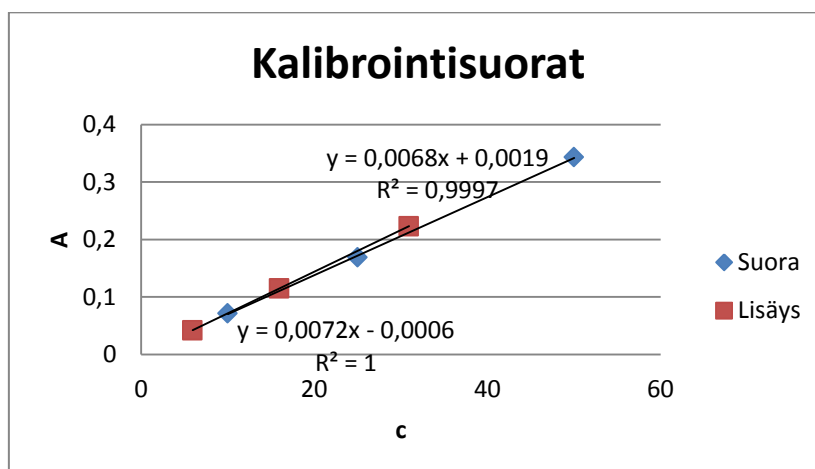
Alumiini

Suora	c	A	Lisäys	c	A
10	10	0,0553	kontrolli	15,08	0,0733
20	20	0,1053	+ 15	30,08	0,1496
30	30	0,1533	+ 30	45,08	0,2175

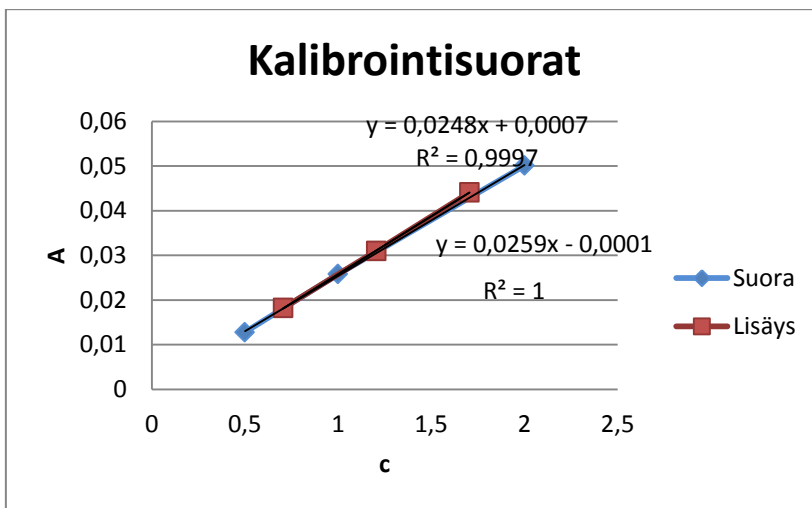


Arseeni

Suora	c	A	Lisäys	c	A
10 ng	10	0,0717	K	5,935	0,0423
25 ng	25	0,1692	K + 10 ng	15,935	0,11495
50 ng	50	0,343233	K + 24 ng	30,935	0,2233

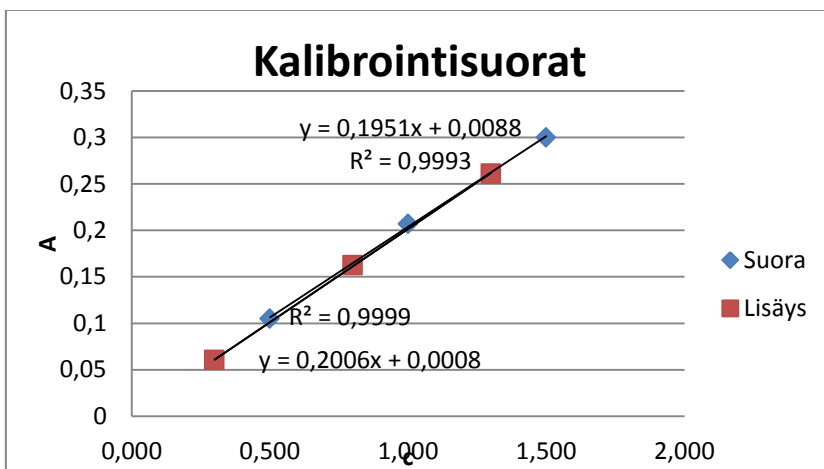


Suora	c	A	Lisäys	c	A
0,5 mg/l	0,5	0,0128	kontrolli	0,705	0,0182
1 mg/l	1	0,0258	K + 0,5 mg/l	1,205	0,031
2 mg/l	2	0,0501	K + 1 mg/l	1,705	0,0441

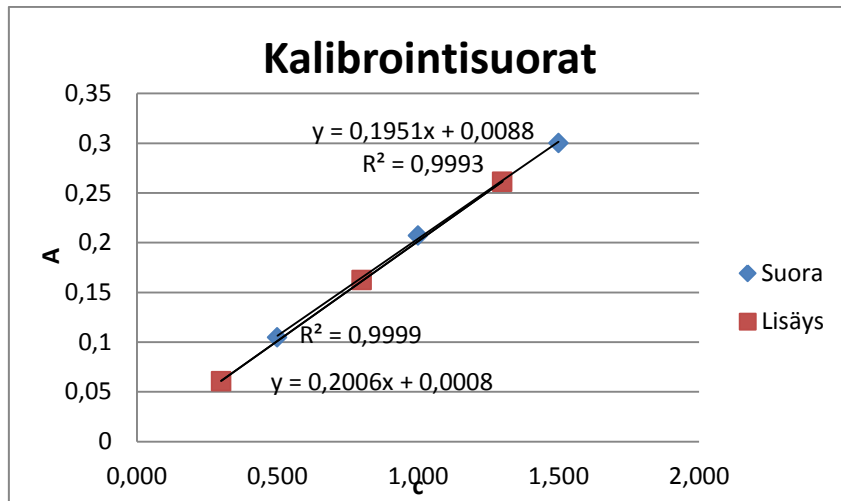


Kalium

Suora	c	A	Lisäys	c	A
0,5 mg/l	0,500	0,1048	K	0,300	0,0604
1 mg/l	1,000	0,2069	K + 0,5 mg/l	0,800	0,1623
1,5 mg/l	1,500	0,2999	K + 1,0 mg/l	1,300	0,261



Suora	c	A	Lisäys	c	A
0,2 mg/l	0,2	0,0954	kontrolli	0,213	0,095
0,3 mg/l	0,3	0,1411	K + 0,1 mg/l	0,313	0,1385
0,4 mg/l	0,4	0,1858	K + 0,2 mg/l	0,413	0,1849



Lyijy

Suora	c	A	Lisäys	c	A
5 µg/l	5	0,0195	kontrolli	3,384	0,0071
10 µg/l	10	0,0304	K + 5 µg/l	8,384	0,0179
15 µg/l	15	0,0435	K + 10 µg/l	13,384	0,0281

TOISTOMITTAUSTEN TULOKSET

LIITE 3/1

Alumiini

Näyte	Nolla + 3,5 mg/l	K	K + 3,5 mg/l	K + 50 mg/l
1	3,343	12,520	15,150	61,910
2	3,210	12,510	15,270	63,050
3	3,271	12,380	15,090	61,000
4	3,155	12,330	15,090	60,410
5	3,132	12,310	15,030	60,410
6	3,157	12,240	14,980	60,770
7	3,179	12,300	15,000	60,190
8	3,101	12,140	14,900	59,550
9	3,100	12,220	14,920	59,030
10	3,112	12,250	15,110	58,750

Arseeni

Näyte	Nolla + 4 ng	K	K + 4 ng	K + 40 ng
1	2,290	4,450	8,150	44,720
2	2,750	4,780	8,960	44,720
3	3,020	5,260	10,860	44,770
4	2,780	4,840	10,120	43,170
5	2,820	5,120	10,470	44,200
6	3,350	5,160	8,080	44,520
7	3,070	5,070	9,250	43,920
8	2,630	4,430	9,260	44,630
9	2,810		9,520	
10			10,700	

Rauta

Näyte	Nolla + 1 mg/l	K	K + 1 mg/l	K + 4 mg/l
1	0,974	0,722	1,775	4,744
2	1,027	0,739	1,744	4,675
3	1,007	0,713	1,811	4,660
4	0,984	0,702	1,754	4,607
5	1,000	0,715	1,748	4,629
6	0,998	0,695	1,758	4,609
7	1,032	0,705	1,762	4,557
8	1,023	0,697	1,745	4,591
9	0,910	0,703	1,786	4,549
10	1,017	0,709	1,741	4,548

Kalium

Näyte	Nolla + 0,2 mg/l	K1	K2	K2 + 0,2 mg/l	K2 + 1,5 mg/l
1	0,200	0,296	0,143	0,351	1,654
2	0,207	0,292	0,145	0,347	1,638
3	0,214	0,307	0,144	0,351	1,631
4	0,210	0,143	0,143	0,358	1,637
5	0,214	0,350	0,143	0,359	1,639
6	0,225	0,340	0,144	0,354	1,627
7	0,224	0,372	0,144	0,352	1,635
8	0,217	0,381	0,146	0,361	1,637
9	0,237	0,397	0,145	0,354	1,634
10	0,260	0,385	0,143	0,361	1,643

Magnesium

Näyte	Nolla + 0,25 mg/l	K	K + 0,25 mg/l
1	0,248	0,198	0,444
2	0,252	0,192	0,442
3	0,249	0,193	0,449
4	0,250	0,195	0,431
5	0,249	0,193	0,431
6	0,253	0,192	0,432
7	0,249	0,193	0,445
8	0,253	0,192	0,437
9	0,253	0,191	0,434
10	0,252	0,194	0,432

Lyijy

Näyte	Nolla + 5 µg/l	K	K + 5 µg/l	K + 100 µg/l
1	4,498	2,720	8,405	102,400
2	4,502	3,159	8,396	106,300
3	4,374	3,102	8,259	105,500
4	4,558	2,371	8,490	103,200
5	4,518	2,659	8,548	102,800
6	4,662	2,604	8,658	102,900
7	4,781	3,144	8,859	103,500
8	4,783	3,258	7,829	103,600
9	4,769	3,072		106,600
10		3,190		

KONTROLLINÄYTTEIDEN VERTAILUTULOKSET UUSITTAVUUTTA VARTEN

Näyte	Alumiini	Arseeni	Rauta	Kalium	Magnesium
1	14,32	6,77	0,742	0,323	0,181
2	14,02	6,39	0,735	0,287	0,182
3	13,65		0,744	0,307	0,183
4	14,03		0,742	0,282	0,211
5	14,63		0,736	0,288	0,18
6			0,725		0,207
7			0,758		

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Rauta	8.3.2013																																																																																																																			
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Fe Pitoisuusalue: 0,003 - 5 mg/l Matriisi:																																																																																																																				
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 23.1.2013 - 23.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 0,71 mg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 1,85 % $u(R_w) = s_{Rw} = 1,85 \%$																																																																																																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: neljöjuuri($0,04^2 + 0,1^2 + 2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1%, pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) $u(vol)$: neljöjuuri($2/neljöjuuri(3)$)^2 + 0,5^2 (pipetti: 0,5-5 ml +/- 2 %) Standardilluospitoisuus: 50 mg/l Standardilluoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardilluoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 1,41 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 20																																																																																																																				
		<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 analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>106,50 %</td> <td>103,40 %</td> <td>110,10 %</td> <td>104,40 %</td> <td>103,80 %</td> <td>104,80 %</td> <td>105,20 %</td> <td>103,50 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluusiläisyys</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>9</th> <th>10</th> <th>11</th> <th>12</th> <th>13</th> <th>14</th> <th>15</th> <th>16</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>107,60 %</td> <td>103,10 %</td> <td>100,85 %</td> <td>99,13 %</td> <td>98,75 %</td> <td>97,43 %</td> <td>97,98 %</td> <td>97,48 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>1,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluusiläisyys</td> <td>1 mg/l</td> <td>1 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>17</th> <th>18</th> <th>19</th> <th>20</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>96,18 %</td> <td>97,03 %</td> <td>95,98 %</td> <td>95,95 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> <td>4,71 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluusiläisyys</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> <td>4 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> <td>28.1.2013</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	106,50 %	103,40 %	110,10 %	104,40 %	103,80 %	104,80 %	105,20 %	103,50 %	Pitoisuusarvio	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	Standardilluusiläisyys	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	i	9	10	11	12	13	14	15	16	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	107,60 %	103,10 %	100,85 %	99,13 %	98,75 %	97,43 %	97,98 %	97,48 %	Pitoisuusarvio	1,71 mg/l	1,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	Standardilluusiläisyys	1 mg/l	1 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	i	17	18	19	20	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	96,18 %	97,03 %	95,98 %	95,95 %	Pitoisuusarvio	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	Standardilluusiläisyys	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																														
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	106,50 %	103,40 %	110,10 %	104,40 %	103,80 %	104,80 %	105,20 %	103,50 %																																																																																																														
Pitoisuusarvio	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l	1,71 mg/l																																																																																																														
Standardilluusiläisyys	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l																																																																																																														
Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013																																																																																																														
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																														
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	107,60 %	103,10 %	100,85 %	99,13 %	98,75 %	97,43 %	97,98 %	97,48 %																																																																																																														
Pitoisuusarvio	1,71 mg/l	1,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l																																																																																																														
Standardilluusiläisyys	1 mg/l	1 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l																																																																																																														
Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013																																																																																																														
i	17	18	19	20																																																																																																																		
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	96,18 %	97,03 %	95,98 %	95,95 %																																																																																																																		
Pitoisuusarvio	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l	4,71 mg/l																																																																																																																		
Standardilluusiläisyys	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l	4 mg/l																																																																																																																		
Päivämäärä	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013	28.1.2013																																																																																																																		
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1,85 \%$ $u(bias) = 4,77 \%$																																																																																																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 5,12 \%$																																																																																																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 11 \%$																																																																																																																				

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Lyijy	8.3.2013																																													
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Pb Pitolsuusalue: 0,824 - 20 µg/l Matriisi:																																														
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 5.2.2013 - 5.2.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitolsuuden keskiarvo: 2,9279 µg/l Keskiahajonta, s_{Rw} : 10,55 % $u(R_w) = s_{Rw} = 10,55 \%$																																														
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: u(Conc) : neliöjuuri($0,04^2+0,1^2+2^2+0,1^2+2^2$)/1,96 (std 100 ug/l valmistukseen: pullot 1000 ml +/- 0,04 %, 2x 100 ml +/- 0,1%, pipetti 2x 0,5-5 ml +/- 2 %) u(vol): neliöjuuri($0,5/(3)^2+0,5^2$ (pipetti 100-1000 ul +/- 0,5 %) Standardiliuospitolsuus: 100 ug/l Standardiliuoksen pitolsuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,45 % Standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0,42 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 8 <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 analyytin saanto, <i>Recovery</i>, %</td> <td>109,54</td> <td>109,36</td> <td>106,62</td> <td>111,24</td> <td>112,40</td> <td>114,60</td> <td>118,62</td> <td>98,02</td> </tr> <tr> <td>Pitolsuusarvio ug/l</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> <td>7,928</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> <td>5 ug/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> <td>5.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,50 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 11,55 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 11,64 \%$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	109,54	109,36	106,62	111,24	112,40	114,60	118,62	98,02	Pitolsuusarvio ug/l	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	Standardiliuoslisäys ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	Päivämäärä	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																								
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	109,54	109,36	106,62	111,24	112,40	114,60	118,62	98,02																																								
Pitolsuusarvio ug/l	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928	7,928																																								
Standardiliuoslisäys ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l	5 ug/l																																								
Päivämäärä	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013	5.2.2013																																								
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 10,55 \%$ $u(bias) = 11,64 \%$																																														
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 15,72 \%$																																														
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 32 \%$																																														

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Lyijy	8.3.2013																																																								
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Pb Pitoisuusalue: 20 - 1000 µg/l Matriisi:																																																									
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: : Ajanjakso: 5.2.2013 - 5.2.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 2,9279 µg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 10,55 % $u(R_w) = s_{Rw} = 10,55 \%$																																																									
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: neljöjuuri($0,04^2+0,1^2+2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1 %, pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) $u(vol)$: neljöjuuri($0,5/(3)^2+0,5^2$) (pipetti 100-1000 ul +/- 0,5 %) Standardilluospitoisuus: 10 mg/l Standardilluoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardilluoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0,42 % Saantokokeloiden lukumäärä, N : 9	<table border="1"> <thead> <tr> <th></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 analyytin saanto, <i>Recovery</i>, %</td> <td>99,47 %</td> <td>103,37 %</td> <td>102,57 %</td> <td>100,27 %</td> <td>99,87 %</td> <td>99,97 %</td> <td>100,57 %</td> <td>100,67 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio, µg/l</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> <td>102,928</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys, µg/l</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>199</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> <td>8.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>a</th> <th>b</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i>, %</td> <td>103,67 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio, µg/l</td> <td>102,928</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys, µg/l</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>8.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,10 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 1,90 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 2,20 \%$		1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	99,47 %	103,37 %	102,57 %	100,27 %	99,87 %	99,97 %	100,57 %	100,67 %	Pitoisuusarvio, µg/l	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	Standardilluosisäys, µg/l	100	100	100	100	100	100	100	199	Päivämäärä	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	a	b	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	103,67 %	Pitoisuusarvio, µg/l	102,928	Standardilluosisäys, µg/l	100	Päivämäärä	8.2.2013	
	1	2	3	4	5	6	7	8																																																			
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	99,47 %	103,37 %	102,57 %	100,27 %	99,87 %	99,97 %	100,57 %	100,67 %																																																			
Pitoisuusarvio, µg/l	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928	102,928																																																			
Standardilluosisäys, µg/l	100	100	100	100	100	100	100	199																																																			
Päivämäärä	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013	8.2.2013																																																			
a	b																																																										
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> , %	103,67 %																																																										
Pitoisuusarvio, µg/l	102,928																																																										
Standardilluosisäys, µg/l	100																																																										
Päivämäärä	8.2.2013																																																										
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 10,55 \%$ $u(bias) = 2,20 \%$																																																									
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 10,78 \%$																																																									
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 22 \%$																																																									

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Mg	8.3.2013																																																										
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Magnesium Pitoisuusalue: 0,003 - 0,5 mg/l Matriisi:																																																											
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 23.1.2013 - 23.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 0,1933 mg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 1,04 % $u(R_w) = s_{Rw} = 1,04 \%$																																																											
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: neliöjuuri($0,04^2 + 0,1^2 + 2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1%, pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) $u(vol)$: neliöjuuri($2/neliöjuuri(3)$)^2+0,5^2 (pipetti: 0,5-5 ml +/- 2 %) Standardilluospitoisuus: 10 mg/l Standardilluoksen pitoisuuden standardlepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardilluoksen tilavuuden standardlepävarmuus, $u(vol)$: 1,41 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 10	<table border="1"> <thead> <tr> <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 analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>100,28 %</td> <td>99,48 %</td> <td>102,28 %</td> <td>95,08 %</td> <td>95,08 %</td> <td>95,48 %</td> <td>100,68 %</td> <td>97,48 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>96,28 %</td> <td>95,48 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0,4433 mg/l</td> <td>0,4433 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>0,25 mg/l</td> <td>0,25 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>13.2.2013</td> <td>13.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,74 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 3,40 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 3,82 \%$	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	100,28 %	99,48 %	102,28 %	95,08 %	95,08 %	95,48 %	100,68 %	97,48 %	Pitoisuusarvio	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	Standardilluosisäys	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	Päivämäärä	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	9	10	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	96,28 %	95,48 %	Pitoisuusarvio	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	Standardilluosisäys	0,25 mg/l	0,25 mg/l	Päivämäärä	13.2.2013	13.2.2013
1	2	3	4	5	6	7	8																																																						
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	100,28 %	99,48 %	102,28 %	95,08 %	95,08 %	95,48 %	100,68 %	97,48 %																																																					
Pitoisuusarvio	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l																																																					
Standardilluosisäys	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l	0,25 mg/l																																																					
Päivämäärä	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013	13.2.2013																																																					
9	10																																																												
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	96,28 %	95,48 %																																																											
Pitoisuusarvio	0,4433 mg/l	0,4433 mg/l																																																											
Standardilluosisäys	0,25 mg/l	0,25 mg/l																																																											
Päivämäärä	13.2.2013	13.2.2013																																																											
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 1,04 \%$ $u(bias) = 3,82 \%$																																																											
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 3,95 \%$																																																											
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 8 \%$																																																											

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Kalium	8.3.2013																																																																																																																			
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: Kalium Pitoisuusalue: 0,181 - 2 mg/l Matriisi:																																																																																																																				
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 11.2.2013 - 11.2.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 0,144 mg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 0,73 % $u(R_w) = s_{Rw} = 0,73 \%$																																																																																																																				
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: u(Conc): neliöjuuri($0,04^2 + 0,1^2 + 2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1%, pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) Käytettyjen pipettien kokonaisepävarmuus: neliöjuuri($0,5^2 + 2^2$) = 2,206... josta u(vol): neliöjuuri($2,062/neliöjuuri(3)$) ² + $0,5^2$ (pipetit: 100-1000 ul +/- 0,5 %, 0,5-5 ml +/- 2 %) Standardiliuospitoisuus: 50 mg/l Standardiliuoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 1,44 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 20																																																																																																																				
		<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 analyytin saanto, <i>Recovery</i>,</td> <td>103,50 %</td> <td>101,50 %</td> <td>103,50 %</td> <td>107,00 %</td> <td>107,50 %</td> <td>105,00 %</td> <td>104,00 %</td> <td>108,50 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>9</th> <th>10</th> <th>11</th> <th>12</th> <th>13</th> <th>14</th> <th>15</th> <th>16</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i>,</td> <td>105,00 %</td> <td>108,50 %</td> <td>100,67 %</td> <td>99,60 %</td> <td>99,13 %</td> <td>99,53 %</td> <td>99,67 %</td> <td>99,87 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>0,344 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>0,2 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>11.2.2013</td> <td>11.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>17</th> <th>18</th> <th>19</th> <th>20</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i>,</td> <td>99,40 %</td> <td>99,53 %</td> <td>99,33 %</td> <td>99,93 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> <td>1,644 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> <td>1,5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	103,50 %	101,50 %	103,50 %	107,00 %	107,50 %	105,00 %	104,00 %	108,50 %	Pitoisuusarvio	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	Standardiliuoslisäys	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	Päivämäärä	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	i	9	10	11	12	13	14	15	16	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	105,00 %	108,50 %	100,67 %	99,60 %	99,13 %	99,53 %	99,67 %	99,87 %	Pitoisuusarvio	0,344 mg/l	0,344 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	Standardiliuoslisäys	0,2 mg/l	0,2 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	Päivämäärä	11.2.2013	11.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	i	17	18	19	20	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	99,40 %	99,53 %	99,33 %	99,93 %	Pitoisuusarvio	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	Standardiliuoslisäys	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																														
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	103,50 %	101,50 %	103,50 %	107,00 %	107,50 %	105,00 %	104,00 %	108,50 %																																																																																																														
Pitoisuusarvio	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l	0,344 mg/l																																																																																																														
Standardiliuoslisäys	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,2 mg/l																																																																																																														
Päivämäärä	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013	11.2.2013																																																																																																														
i	9	10	11	12	13	14	15	16																																																																																																														
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	105,00 %	108,50 %	100,67 %	99,60 %	99,13 %	99,53 %	99,67 %	99,87 %																																																																																																														
Pitoisuusarvio	0,344 mg/l	0,344 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l																																																																																																														
Standardiliuoslisäys	0,2 mg/l	0,2 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l																																																																																																														
Päivämäärä	11.2.2013	11.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013																																																																																																														
i	17	18	19	20																																																																																																																		
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	99,40 %	99,53 %	99,33 %	99,93 %																																																																																																																		
Pitoisuusarvio	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l	1,644 mg/l																																																																																																																		
Standardiliuoslisäys	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l	1,5 mg/l																																																																																																																		
Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013																																																																																																																		
		$u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,77 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 4,15 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 4,51 \%$																																																																																																																				
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 0,73 \%$ $u(bias) = 4,51 \%$																																																																																																																				
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,57 \%$																																																																																																																				
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 10 \%$																																																																																																																				

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Arseeni	8.3.2013																																																												
1	Määritetään mittasuure	Mittattu analyytti: As Pitoisuusalue: 5,389 - 10 ng/l Matriisi:																																																													
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivalheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 25.1.2013 - 25.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 8 Pitoisuuden keskiarvo: 4,88875 ng/l Keskiahajonta, s_{Rw} : 6,54 % $u(R_w) = s_{Rw} = 6,54 \%$																																																													
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: neliöjuuri($0,04^2+0,1^2+2^2+0,1^2+2^2$)/1,96 (std 100 ug/l valmistukseen: pullot 1000 ml +/- 0,04 %, 2x 100 ml +/- 0,1%, pipetti 2x 0,5-5 ml +/- 2 %) $u(vol)$: neliöjuuri($0,5/(3)^2+0,5^2$ (pipetti 100-1000 ul +/- 0,5 %) Standardilluospitoisuus: 100 ug/l Standardilluoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,45 % Standardilluoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0,42 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 10	<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 analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>81,53 %</td> <td>101,78 %</td> <td>149,28 %</td> <td>130,78 %</td> <td>139,53 %</td> <td>79,78 %</td> <td>109,03 %</td> <td>109,28 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>115,78 %</td> <td>145,28 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>8,889 ng</td> <td>8,889 ng</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>4 ng</td> <td>4 ng</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>30.1.2013</td> <td>30.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,50 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 28,56 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 28,60 \%$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	81,53 %	101,78 %	149,28 %	130,78 %	139,53 %	79,78 %	109,03 %	109,28 %	Pitoisuusarvio	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	Standardilluosisäys	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	Päivämäärä	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	i	9	10	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	115,78 %	145,28 %	Pitoisuusarvio	8,889 ng	8,889 ng	Standardilluosisäys	4 ng	4 ng	Päivämäärä	30.1.2013	30.1.2013
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																							
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	81,53 %	101,78 %	149,28 %	130,78 %	139,53 %	79,78 %	109,03 %	109,28 %																																																							
Pitoisuusarvio	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng	8,889 ng																																																							
Standardilluosisäys	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng	4 ng																																																							
Päivämäärä	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013	30.1.2013																																																							
i	9	10																																																													
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	115,78 %	145,28 %																																																													
Pitoisuusarvio	8,889 ng	8,889 ng																																																													
Standardilluosisäys	4 ng	4 ng																																																													
Päivämäärä	30.1.2013	30.1.2013																																																													
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 6,54 \%$ $u(bias) = 28,60 \%$																																																													
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 29,34 \%$																																																													
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 59 \%$																																																													

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Arseeni	8.3.2013																																													
1	Määritetään mittasuure	Mitattu analyytti: As Pitoisuusalue: 10 - 50 ng/l Matriisi:																																														
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 25.1.2013 - 25.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 8 Pitoisuuden keskiarvo: 4,88875 ng/l Keskihajonta, s_{Rw} : 6,54 % $u(R_w) = s_{Rw} = 6,54 \%$																																														
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: nellöjuuri($0,04^2 + 0,1^2 + 2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1 %, pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) $u(vol)$: nellöjuuri($0,7/(3)^2 + 0,5^2$) (pipetti 5-50 ul +/- 0,7 %) Standardilluospitoisuus: 1 mg/l Standardilluoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardilluoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0,48 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 8	<table border="1"> <thead> <tr> <th></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 analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>99,58 %</td> <td>99,58 %</td> <td>99,70 %</td> <td>95,70 %</td> <td>98,28 %</td> <td>99,08 %</td> <td>97,58 %</td> <td>99,35 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> <td>44,889 ng</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> <td>40 ng</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> <td>14.2.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,13 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 1,90 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 2,21 \%$		1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	99,58 %	99,58 %	99,70 %	95,70 %	98,28 %	99,08 %	97,58 %	99,35 %	Pitoisuusarvio	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	Standardilluosisäys	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	Päivämäärä	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013
	1	2	3	4	5	6	7	8																																								
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	99,58 %	99,58 %	99,70 %	95,70 %	98,28 %	99,08 %	97,58 %	99,35 %																																								
Pitoisuusarvio	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng	44,889 ng																																								
Standardilluosisäys	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng	40 ng																																								
Päivämäärä	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013	14.2.2013																																								
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 6,54 \%$ $u(bias) = 2,21 \%$																																														
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 6,90 \%$																																														
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 14 \%$																																														

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Alumiini, kontrolli + 3,5 mg/l ja + 50 mg/l	8.3.2013																																																												
1	Määritetään mittasuure	Pitoisuusalue: 0,321 - 20 mg/l Matriisi:																																																													
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kalkki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 24.1.2013 - 24.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 12,32 mg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 0,99 % $u(R_w) = s_{Rw} = 0,99 \%$																																																													
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: neljöjuuri($0,1^2 + 0,04^2 + 2^2$)/1,96 (pullot: 1000 ml +/- 0,04 %, 100 ml +/- 0,1 %, pipetti 0,5-5 ml +/- 2%) $u(vol)$: neljöjuuri($(0,5/neljöjuuri(3))^2 + 0,5^2$ (pipetti: 100-1000 ul +/- 0,5 %)) Standardilluospitoisuus: 100 mg/l Standardilluoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 1,02 % Standardilluoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 0,54 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 10 <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 analyytin saanto, <i>Recovery</i>,</td> <td>80,86 %</td> <td>84,29 %</td> <td>79,14 %</td> <td>79,14 %</td> <td>77,43 %</td> <td>76,00 %</td> <td>76,57 %</td> <td>73,71 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i>,</td> <td>74,29 %</td> <td>79,71 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>15,82 mg/l</td> <td>15,82 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardilluosisäys</td> <td>3,5 mg/l</td> <td>3,5 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>29.1.2013</td> <td>29.1.2013</td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,16 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 22,09 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 22,12 \%$	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	80,86 %	84,29 %	79,14 %	79,14 %	77,43 %	76,00 %	76,57 %	73,71 %	Pitoisuusarvio	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	Standardilluosisäys	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	Päivämäärä	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	i	9	10	Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	74,29 %	79,71 %	Pitoisuusarvio	15,82 mg/l	15,82 mg/l	Standardilluosisäys	3,5 mg/l	3,5 mg/l	Päivämäärä	29.1.2013	29.1.2013	
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																																							
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	80,86 %	84,29 %	79,14 %	79,14 %	77,43 %	76,00 %	76,57 %	73,71 %																																																							
Pitoisuusarvio	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l	15,82 mg/l																																																							
Standardilluosisäys	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l	3,5 mg/l																																																							
Päivämäärä	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013	29.1.2013																																																							
i	9	10																																																													
Lisätyn analyytin saanto, <i>Recovery</i> ,	74,29 %	79,71 %																																																													
Pitoisuusarvio	15,82 mg/l	15,82 mg/l																																																													
Standardilluosisäys	3,5 mg/l	3,5 mg/l																																																													
Päivämäärä	29.1.2013	29.1.2013																																																													
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 0,99 \%$ $u(bias) = 22,12 \%$																																																													
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 22,15 \%$																																																													
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 45 \%$																																																													

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

Askel	Toiminta	Alumiini, kontrolli + 3,5 mg/l ja + 50 mg/l	8.3.2013																																													
1	Määritetään mittasuure	Pitoisuusalue: 20 - 100 mg/l Matriisi:																																														
2	Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ Kontrollinäyte joka kattaa kaikki analyysivaiheet	Kontrollinäytteet: Matriisi: Ajanjakso: 24.1.2013 - 24.1.2013 Kontrollinäytteiden lukumäärä: 10 Pitoisuuden keskiarvo: 12,32 mg/l Keskiahjonta, s_{Rw} : 0,99 % $u(R_w) = s_{Rw} = 0,99 \%$																																														
3	Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$	Menetelmän ja laboratorion harha saantokokeista: $u(Conc)$: 0,04/1,96 (pullo: 1000 ml +/- 0,04) $u(vol)$ % : neliöjuuri(2/neliöjuuri(3))^2+0,5^2 (pipetti 0,5-5 ml +/- 2 %) Standardiliuospitoisuus: 1000 mg/ Standardiliuoksen pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(conc)$: 0,02 % Standardiliuoksen tilavuuden standardiepävarmuus, $u(vol)$: 1,41 % Saantokokeiden lukumäärä, N : 10																																														
		<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 analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>99,45 %</td> <td>101,73 %</td> <td>97,63 %</td> <td>96,45 %</td> <td>96,45 %</td> <td>97,17 %</td> <td>96,01 %</td> <td>94,73 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> </tr> </tbody> </table>	i	1	2	3	4	5	6	7	8	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	99,45 %	101,73 %	97,63 %	96,45 %	96,45 %	97,17 %	96,01 %	94,73 %	Pitoisuusarvio	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	Standardiliuoslisäys	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	
i	1	2	3	4	5	6	7	8																																								
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	99,45 %	101,73 %	97,63 %	96,45 %	96,45 %	97,17 %	96,01 %	94,73 %																																								
Pitoisuusarvio	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l	62,19 mg/l																																								
Standardiliuoslisäys	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l																																								
Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013	12.2.2013																																								
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$</td> <td>93,69 %</td> <td>93,13 %</td> </tr> <tr> <td>Pitoisuusarvio</td> <td>62,19 mg/l</td> <td>62,19 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standardiliuoslisäys</td> <td>50 mg/l</td> <td>50 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Päivämäärä</td> <td>12.2.2013</td> <td>12.2.2013</td> </tr> </tbody> </table>	i	9	10	Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	93,69 %	93,13 %	Pitoisuusarvio	62,19 mg/l	62,19 mg/l	Standardiliuoslisäys	50 mg/l	50 mg/l	Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013																															
i	9	10																																														
Lisätyn analyytin saanto, $Recovery_i$	93,69 %	93,13 %																																														
Pitoisuusarvio	62,19 mg/l	62,19 mg/l																																														
Standardiliuoslisäys	50 mg/l	50 mg/l																																														
Päivämäärä	12.2.2013	12.2.2013																																														
		$u(c_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,41 \%$																																														
		$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} = 4,16 \%$																																														
		$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{recovery})^2} = 4,39 \%$																																														
4	Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi	$u(R_w) = 0,99 \%$ $u(bias) = 4,39 \%$																																														
5	Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,50 \%$																																														
6	Lasketaan laajennettu epävarmuus, U	$U = 2 \cdot u_c = 10 \%$																																														