

Maiju Teräväinen

Kromin kvantitatiivinen määrittäminen liuotetun kloraaatin prosessituotteista FAAS-menetelmällä – menetelmän käyttöönotto ja validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

2.2.2015

<p>Tekijä Otsikko</p> <p>Sivumäärä Aika</p>	<p>Maiju Teräväinen Kromin kvantitatiivinen määrittys liuotetun klooraatin prosessituotteista FAAS-menetelmällä – menetelmän käyttöönotto ja validointi</p> <p>44 sivua + 2 liitettä 2.2.2015</p>
<p>Tutkinto</p>	<p>Laboratorioanalyttikko (AMK)</p>
<p>Koulutusohjelma</p>	<p>Laboratorioalan koulutusohjelma</p>
<p>Ohjaaja</p>	<p>Yliopettaja Jukka Niiranen</p>
<p>Opinnäytetyö tehtiin Kemiran laadunvalvonnan laboratoriossa Joutsenossa. Työn tarkoituksena oli validoida menetelmä kromin pitoisuuden määrittämiseksi klooraattitehtaan prosessinäytteistä, koska turvallisuussyistä on tärkeää tietää kromin pitoisuus prosessin eri vaiheissa ja se kuinka paljon sitä poistuu tuotannosta ympäristöön. Menetelmä ja validointi tehtiin Tiina Hyytiäisen diplomityötä varten, koska siinä muutamia näytteitä ei saatu mitattua spektrofotometrisesti, niissä olleen natriumhypokloriitin takia, mikä sakkaantui hapeuksen jälkeen.</p> <p>Menetelmänä käytettiin kromin määrittämistä FAAS:lla vedestä ja se validoitiin kromin määrittämiseksi natriumhypokloriittipitoisesta vedynpesunjälkeisestä prosessituotteesta sekä natriumklooraattipitoisesta reaktiosäiliönjälkeisestä prosessituotteesta. Validoinnissa tutkittiin selektiivisyys, lineaarisuus, toteamis- ja määritysrajat, tarkkuus, häiriöalttius, stabiilisuus, herkkyys sekä mittausepävarmuus.</p> <p>Menetelmän lineaarisiksi mittausalueeksi saatiin 0,0 - 1,0 mg/l, mikä osoittautui pitoisuudeltaan hyvin pieneksi, näytteiden vahvuuksien takia, jotka sisälsivät kromia noin 2,1 g/l ja 90 mg/l. Näytteiden suuret laimentamiset aiheuttivat mittausepävarmuuksia, jotka näkyivät tulosten vaihteluna ja siten nostivat mittausepävarmuutta. Myös laitteen päivittäinen vaihtelu, huono resoluutio ja epästabiilisuus aiheuttivat tulosten vaihtelua. Kromin pitoisuudet voidaan nyt kuitenkin kokeellisesti todistaa olevan sitä suuruusluokkaa, mitä prosessin taselaskelmista saadaan, joten menetelmä on siinä mielessä hyödyllinen.</p>	
<p>Avainsanat</p>	<p>AAS, FAAS, validointi, kromi, klooraatti</p>

Author Title	Maiju Teräväinen Quantitative determination of chromium indissolved chlorate process products by FAAS: method implementation and validation
Number of Pages Date	44 pages + 2 appendices 2 February 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Science
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor	Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This thesis was made at Kemira's quality control laboratory in Joutseno. The purpose was to validate a method to specify the concentration of chrome in liqued chlorate from factory's process samples. For safety reasons, it is essential to know the concentration of chrome in different phases of process and the amount of emissions to the environment. Method and validation was made for Tiina Hyytiäinen's Master's thesis because the samples could not be measured using a spectrophotometer due to sodium hypochlorite that sedimented after oxidation.</p> <p>The method used was to determine chrome in water by FAAS. The validation was done using two different process samples: sodiumhypochlorite concentrated after hydrogen cleansing and sodiumchloride concentrated after the reaction chambered phase. The parameters studied in validation were selectivity, linearity, verification and specification, limits, accuary, and vulnerability for interference, stability, sensitiveness and measurement uncertainly.</p> <p>The linear measurement area achieved for the method was 0,0-1,0 mg/l. It appears to be low compared to the concentration of the samples that included chromium approximately 2,1 g/l and 0,090 g/l. Required diluting of the samples caused inaccuracies in measurement that appeared as variations in results and increased measurement uncertainty. Also daily changes in equipment, bad resolution and instability caused variation in results. Still, results show that for research purposes the approximate concentration of chrome can be acquired by the FAAS method.</p>	
Keywords	AAS, FAAS, Chrome, Validation, Chlorate

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Natriumkloraaatti	2
2.1.1	Sellun valkaisu	3
2.2	Validointi	4
2.2.1	Selektiivisyys ja spesifisyys	4
2.2.2	Lineaarisuus ja mittausalue	5
2.2.3	Toteamis- ja määritysraja	5
2.2.4	Tarkkuus	6
2.2.5	Toistettavuus	6
2.2.6	Häiriöalttius	7
2.2.7	Stabiilisuus	7
2.2.8	Herkkyys	8
2.2.9	Mittausepävarmuus	8
2.3	Spektrometria	8
2.3.1	Absorptio ja emissio	9
2.3.2	Lambert-Beerin laki	9
2.4	AAS eli atomiabsorptiospektrofotometri	10
2.4.1	AAS:n teoria	10
2.4.2	FAAS:n häiriötekijät	11
2.4.3	Onttokatodilamppu	12
2.4.4	Näytteen syöttö	12
2.4.5	Monokromaattori	13
2.4.6	Detektori	14
2.5	Kromi, kromaatti ja dikromaatti	14
3	Työssä käytetty AAS ja reagenssit	15
4	Työn toteutus	16
4.1	Validointisuunnitelma	16
4.2	Työn aloitus	17
4.3	Lineaarisuuden tutkiminen	17
4.4	Häiriötekijöiden tutkiminen	18
4.5	Toteamis- ja määritysrajojen tutkiminen	18

4.6	Tarkkuuden tutkiminen	18
4.7	Selektiivisyyden tutkiminen	18
4.8	Toistettavuuden tutkiminen	19
4.9	Stabiilisuuden tutkiminen	19
4.10	Näytteiden pitoisuudet	20
5	Validoinnin tulokset	21
5.1	Lineaarisuuden tulokset	21
5.2	Näytteiden pitoisuudet	25
5.3	Häiriötekijöiden tulokset	25
5.4	Toteamis- ja määritysrajojen tulokset	29
5.5	Tarkkuuden tulokset	29
5.6	Selektiivisyyden tulokset	31
5.7	Toistettavuuden tulokset	33
5.8	Stabiilisuuden tulokset	37
5.9	Herkkyiden tulokset	38
5.10	Mittausepävarmuuden tulokset	40
6	Tulosten käsittely	41
7	Päätelmät	44
	Lähteet	45
	Liitteet	
	Liite 1. Vedynpesunjälkeisen näytteen MUKit-raportti	
	Liite 2. Reaktiosäiliönjälkeisen näytteen MUKit-raportti	

Lyhenteet

AAS Atomiabsorptiospektrofotometri (atomic absorption spectrophotometer)

abs Absorbanssi

ANOVA Analysis of variance

FAAS Liekkiatomiabsorptiospektrometri (flame atomic absorption spectrophotometer)

1 Johdanto

Suomessa sellun tuotanto on kasvusuunnassa ja suurin osa sulfaattimenetelmällä valmistetusta sellusta valkaistaan. Yleisin valkaisukemikaali on klooridioksidi, jota valmistetaan pelkistämällä natriumkloraatista. Natriumkloraatin tuotannossa käytetään apuainena mm. natriumdikromaattia, mikä sisältää kuudenarvoista kromia.

Natriumdikromaatin kuudenarvoinen kromi on ympäristölle vaarallinen, ja se on syöpää aiheuttava sekä saattaa aiheuttaa periytyviä perimävaurioita ihmisen sukusoluissa. Tämän vuoksi olisi tärkeää tietää, miten kromi kulkeutuu prosessin eri osiin ja kuinka paljon sitä poistuu prosessista, jotta kromin käytöstä aiheutuvia riskejä voidaan hallita.

Työ tehtiin tukemaan Tiina Hyytisen diplomityötä aiheesta *Chromiun mass balance in sodium chlorate process*. Työn tarkoituksena oli validoida menetelmä mittaamaan kromia kahdesta eri matriisista, natriumhypokloriittipitoisesta vedynpesunjälkeisestä prosessituotteesta sekä natriumkloraatipitoisesta reaktiosäiliönjälkeisestä prosessituotteesta. Tärkeämpi näistä oli natriumhypokloriittipitoinen näyte, koska toisin reaktiosäiliönjälkeistä näytettä, sitä ei saatu mitattua spektrofotometrisesti, koska natriumhypokloriitti sakkaantui, kun näytettä hapetettiin väkevällä typpihapolla.

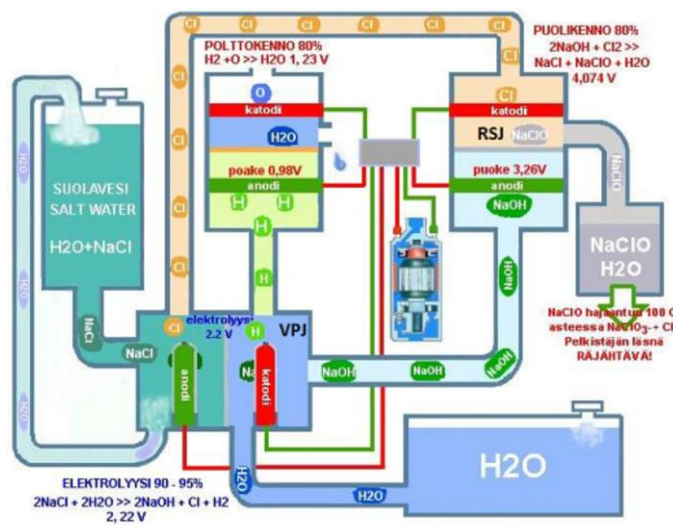
Menetelmän pohjana käytettiin aiemmin käytössä ollutta työohjetta *Kromin määrittäminen AAS:lla vedestä*.

2 Teoria

Teoriaosuudessa kerrotaan natriumklooraatin tuotannosta ja sen käyttötarkoituksesta sellun valkaisussa sekä kromista ja dikromaatista ja validoinnista ja sen merkityksestä tutkimuksessa. Teoriassa käsitellään myös spektrometriaa yleisesti ja AAS:n, tarkemmin sanottuna FAAS:n toimintaa.

2.1 Natriumklooraatti

Natriumklooraattia muodostuu natriumkloridista ja vedestä sähkökemiallisten ja kemiallisten reaktioiden tuloksena klooraattikennoissa ja liuoskierröksessä. Liuoskiertoon syötetään suolaliuosta, johon johdetaan sähkövirtaa, kun se on kulkeutunut klooraattikennon läpi. Natriumklooraatti erotetaan liuksesta kiteyttämällä ja linkoamalla. Prosessin pääperiaate on jatkuva elektrolyysi, jossa valmistuu myös vetyä. Vety puhdistetaan aluksi klooraattitehtaalla, jossa vetykaasusta poistetaan kloorijäämät. Apuaineina tuotannossa käytetään lipeää ja natriumdikromaattia. Lipeää käytetään vetykaasun pesussa ja siitä syntyvä hypokloriitti palautetaan prosessiin. Natriumdikromaatti muodostaa katodille kromihydroksidiafragman, mikä estää anionien kulkemista, jotta ei-toivotut reaktiot, kuten veden ja hypokloriitin hajoaminen hapeksi, syntyisi. Lisäksi dikromaatti toimii pH-puskurina ja vähentää teräksisen katodin korroosiota. Kuvassa 1 esitetään natriumklooraatin liuoskierto. [1].



Kuva 1 Natriumklooraatin liuoskierto [22]

Natriumklooraattituotannosta käytetään 95 prosenttia klooridioksidin valmistamiseen, joka on ECF-sellunkeittoprosessin eli kloorikaasuttoman valkaisu tärkein valkaisukemikaali. Klooridioksidia valmistetaan natriumklooraatista erilaisilla pelkistysaineilla, kuten vetyperoksidilla, rikkioksidilla, metanolilla ja suolahapolla. Klooridioksidin valmistus tapahtuu yleensä myös sellutehtaalla, koska tuotteet ovat pysymättömiä yhdisteitä. [2].

Natriumklooraattia käytetään myös maataloudessa rikkakasvien torjunta-aineena ja kivistöollisuudessa [2].

2.1.1 Sellun valkaisu

Paperin raaka-aineena käytetään sellumassaa, mikä ei ole luonnostaan valkoista, vaan vaaleat värisävyt tai puhdas valkoisuus ovat monivaiheisen valkaisu prosessin tulosta. Sellun tummuus johtuu ligniinistä, joka on puun sidosaine. Valkaisumenetelmää valittaessa on hyvä tietää, kuinka paljon ligniiniä poistetaan massasta. Useimmiten kemialliset massat valkaistaan ligniiniä poistaen ja mekaaniset massat sitä säästään. Ligniinin poistamisen takia kemiallisen massan vaaleus säilyy paremmin. Massan vaalentamisen ja vaaleuden säilyttämisen lisäksi, valkaisu tarkoituksena on puhtauden lisääminen ja pihkapitoisuuden pienentäminen. [3].

Valkaisumenetelmät jaetaan kolmeen eri ryhmään: kloorikaasuton valkaisu, täysin klooriton valkaisu ja mekaaninen massan valkaisu. Ennen vanhaan elementaarikloorivaihetta sisältävä valkaisu, jossa valkaisu tehtiin kloorikaasulla, oli vallitseva menetelmä, mutta ympäristösyistä tästä menetelmästä luovuttiin ja siirryttiin käyttämään klooridioksidi valkaisu. [3].

Mekaaninen massan valkaisu eroaa kemiallisesta massan valkaisusta sillä, että massaan jääneen ligniinin värilliset yhdisteet pyritään muuttamaan värittömään muotoon joko hapettavilla tai pelkistävillä valkaisukemikaaleilla. Hapettavista kemikaaleista yleisin on vetyperoksidi ja pelkistävistä valkaisukemikaaleista natriumditioniitti, mutta laatuvaatimusten vuoksi, hapettavilla kemikaaleilla valkaiseminen on yleistymässä. [3].

Täysin kloorittomassa valkaisussa ei käytetä lainkaan kloorikemikaaleja vaan esimerkiksi peroksidia ja otsonia, joista otsoni poistaa ligniinin jäänteitä massasta paremmin kuin peroksidi. Kun peroksidin vaikutus täydennetään otsonilla, myös havupuu-sulfaattimassoista, jotka sisältävät paljon ligniiniä, saadaan hyvinkin vaaleita. Otsonilla

vaalentaminen vaatii erityisen laitteiston ja otsonia ei voida varastoida, joten sitä on valmistettava tehtaalla. Täysin klooritonta valkaisua käytetään suurimmaksi osaksi vain Skandinaviassa. [3].

Kloorikaasuttomassa valkaisussa ei käytetä lainkaan kloorikaasua eikä hypokloriittia vaan klooridioksidia yhdessä tai useammassa vaiheessa. Kemiallisessa reaktiossa ligniinit muuttuvat liukoiseksi ja ne uutetaan massasta irti jollain alkalilla. Ligniinin poistamisen tehostamiseksi, voidaan käyttää myös pieniä määriä happikaasua ennen ensimmäistä alkalivaihetta. Myös pienet määrät vetyperoksidia tehostavat ligniinin poistoa alkalivaiheessa. Tällä menetelmällä saadaan jäännösligniini poistettua melkein kokonaan ja sulfaattimassasta saadaan täysvalkaistua massaa. [3].

2.2 Validointi

Validoinnin tarkoitus on varmistaa, että menetelmä soveltuu tietyn aineen määrittämiseen tietystä matriisista ja että se täyttää asetetut vaatimukset, joita lainsäädäntö, asiakas tai laboratorio itse asettaa. Validoinnilla saadaan selville mittausepävarmuus, jonka ansiosta tulokset ovat luotettavampia. Validointi on siis laadun osoittamista. [4.]

Ennen validointia tulee ottaa huomioon menetelmän ja tulosten käyttötarkoitus, onko menetelmä kvalitatiivinen vai kvantitatiivinen, näytemateriaalin homogeenisuus, matriisin häiritseminen sekä tutkittavan yhdisteen pitoisuusalue [4]. Seuraavissa alaotsikoissa käsitellään lyhyesti validoinnissa määritettäviä parametrejä.

2.2.1 Selektiivisyys ja spesifisyys

Selektiivisyys tarkoittaa sitä, kuinka analyysimenetelmä pystyy erottamaan tietyn yhdisteen tai alkuaineen mitattavasta matriisista. Selektiivinen menetelmä tuottaa signaalin tai vasteen useille yhdisteille tai alkuaineille, mutta pystyy erottamaan tutkittavan analyytin vasteen muista vasteista. Jos menetelmä on täysin selektiivinen tutkittavalle analyyttille, voidaan menetelmää kutsua spesifiseksi. Selektiivisyys- ja spesifisyyskokeilla siis varmistetaan, että menetelmä mittaa ainoastaan haluttua ainetta. [5.]

Selektiivisyyttä voidaan tutkia usealla eri tavalla, joista yksi on määrittää näytteet sekä ulkoisella kalibroinnilla että lisäysmenetelmällä. Jos suorien kulmakertoimet ovat yhtä

suuret ja molemmat kalibrintisuorat antavat samat tulokset, voidaan todeta menetelmän olevan selektiivinen. [5.] Kulmakertoimien yhtenevyys lasketaan kaavan 1 mukaisesti.

$$(1) \quad \frac{\textit{isompi kulmakerroin} - \textit{pienempi kulmakerroin}}{\textit{isompi kulmakerroin}} \times 100 \%$$

2.2.2 Lineaarisuus ja mittausalue

Lineaarisuudella määritetään mittausalueen pitoisuusalue, jossa kalibrintisuora täyttää lineaarisuuden ehdot. Mittausalue voi sisältää useitakin lineaarisuusalueita, jolloin voidaan käyttää eri kalibrintisuoria näytteiden pienille ja suurille pitoisuuksille. Menetelmässä pyritään käyttämään ns. pienimmän neliösumman suoraa, eli $y = a + bx$, kalibrintifunktion sovittamisessa. Lineaarisuutta voidaan arvioida tarkastelemalla residuaaleja tai arvioimalla lineaarisen mallin sopivuutta F-testin avulla. F-testiä käytetään silloin, kun residuaalikuvaajan perusteella on epäselvää, soveltuuko ensimmäisen vai toisen asteen yhtälö parhaiten tutkittavaan pistejoukkoon. [6.]

Residuaalit (ε) ovat mitattujen (y_i) ja regressiosuoralta laskettujen (\hat{y}_i) y-arvojen erotus eli ne lasketaan kaavan 2 mukaisesti [6].

$$(2) \quad \varepsilon = y_i - \hat{y}_i$$

Residuaaleista piirretään kuvaaja x:n funktiona ja sitä tarkastelemalla voidaan todeta lineaarisen mallin sopivuus tutkittavaan pistejoukkoon. Kalibrintisuoran ollessa suora, residuaalit jakautuvat tasaisesti nollatason molemmin puolin. Residuaalien kuvaajasta voidaan havaita myös kalibrintisuoran poikkeavat arvot (outliers), jotka on syytä tarkistaa lisämittauksilla. Perustelluilla syillä, voidaan poikkeavat arvot hylätä ja parantaa regressiokertoimien luotettavuutta. [6.]

2.2.3 Toteamis- ja määritysraja

Toteamisraja on tutkittavan analyytin pienin pitoisuus, jotka voidaan luotettavasti todeta olevan analyyttiä ja joka eroaa merkittävästi nollanäytteestä. Yksi tapa määrittää toteamisraja on mitata nollanäytteestä rinnakkaisia, joiden tuloksista lasketaan keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja on se pitoisuus, jonka vaste vastaa nollanäytteen vastei-

den keskiarvoa lisättynä kolmenkertaisella keskihajonnalla kaavan 3 mukaisesti. Toteamisrajalla analyysin vasteen tai määritetyn pitoisuuden tulee olla niin suuri, että se ei sekoitu taustan satunnaisvaihteluun. [7.]

$$(3) \quad \text{Toteamisraja} = \text{nolla}(\text{keskiarvo}) + 3 \times \text{nolla}(\text{keskihajonta})$$

Määritys- eli kvantitointiraja on kvantitatiivisen määrittämisen pitoisuuden alaraja näyttematriisista mitattuna, jolle pystytään myös esittämään epävarmuuskaavio. Tavallisimmin määrittämissä on kalibrintisuoran alhaisin piste nollanäyte pois lukien. Määrittämissä ei saa määrittää ekstrapoloimalla vaan sen todetaan olevan 6 – 10 kertaa toistettujen mittausten tulosten 5-, 6- tai 10-kertainen keskihajonta.

Toteamis- ja määrittämissä väliin jää harmaa alue, jossa analyysi voidaan luotettavasti todeta, mutta sen kvantitatiivinen pitoisuus sisältää huomattavan epävarmuuden [7].

2.2.4 Tarkkuus

Tarkkuudella tarkoitetaan laitteen kykyä antaa pitoisuus, joka vastaa todellista arvoa. Määrittämissä arvioidaan systemaattista virhettä eli oikeellisuutta sekä satunnaisvirhettä eli toistotarkkuutta. Oikeellisuus määritetään analysoimalla tunnettua vertailumateriaalia, jonka avulla menetelmän poikkeama voidaan määrittää. Tämä tehdään yleensä saantokoenäytteiden avulla. Saantokoenäytteitä verrataan käytetyn näytteen pitoisuuteen. [6.] Oikeellisuus lasketaan kaavan 4 mukaisesti.

$$(4) \quad \text{Oikeellisuus (\%)} = \frac{\text{saantopitoisuuden keskihajonta (S)} - \text{näytteen pitoisuus (U)}}{\text{lisäyksen pitoisuus (c)}} \times 100 \%$$

Saantokoenäytteiden pitoisuuksista lasketaan myös suhteellinen keskihajonta kaavan 5 mukaisesti. Suhteellinen keskihajonta kuvaa menetelmän toistotarkkuutta. [6].

$$(5) \quad \text{Suhteellinen keskihajonta (\%)} = \frac{\text{otoskeskihajonta}}{\text{keskiarvo}} \times 100 \%$$

2.2.5 Toistettavuus

Tarkkuuteen liittyy myös täsmällisyys eli toistettavuus, joka määritetään mittaamalla rinnakkaisnäytteitä lyhyellä aikavälillä, samalla laitteella, samoissa olosuhteissa, sa-

moilla reagensseilla ja sama tekijä usean päivän ajan. Näytesarjojen sisäinen vaihtelu on näytesarjojen välistä vaihtelua pienempää, mutta vaihtelu näytesarjojenkaan välillä ei saa olla merkittävästi suurempaa, muuten tulokset eivät ole toistettavia. Toistettavuus voidaan helpoiten laskea Excelillä yksisuuntaisen ANOVAn (Analysis of variance) avulla, mikä on tilastollista tekniikkaa. Yksisuuntaisessa varianssianalyysissä on vain yksi selitettävä muuttuja ja analyysillä tutkitaan, ovatko selitettävän muuttujan keskiarvot tilastollisesti merkitsevästi erisuuruisia selitettävän muuttujan eri luokissa. Analyysin lähtöoletuksena eli nollahypoteesina (H_0) on, että kiinnostuksen kohteena olevien luokkien keskiarvot ovat yhtä suuret ($M_b=M_w$) ja vastahypoteesina (H_1) on, että oletetaan toisen kiinnostuksena olevan luokan keskiarvojen olevan pienempiä, kuin toisen ($M_b<M_w$). Käytännössä tämä perustuu luokkien sisäisen hajonnan ja luokkakeskiarvojen välisten keskihajontojen vertailuun, joka varianssianalyysissä esitetään F-testinä. ANOVAn taulukosta tarkastellaan p-arvoa, joka ilmoittaa testin merkitsevyystason, minkä täytyy olla 95 %:n luottamustasolla yli 0,05, muuten tulokset ovat tilastollisesti erittäin merkitseviä. Toinen asia, mitä taulukosta tarkastellaan, on F_{test} :n arvo verrattuna F_{crit} :n arvoon. F_{crit} :n arvo on luku, jota F_{test} :n arvo ei saa ylittää, muuten nollahypoteesi hylätään. Jos F_{test} :n arvo on pienempi kuin F_{crit} :n arvo, ryhmien odotusarvojen vaihtelu ei ole selitettävissä mittausepävarmuudesta johtuvalla vaihtelulla. [6.]

2.2.6 Häiriöalttius

Häiriöalttiudessa testataan häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta aiheuttamalla tarkoituksella pieniä, todellisissa tilanteissa esiintyviä muutoksia ja tarkkaillaan niiden vaikutuksia. Monet tekijät, kuten käytettyjen reagenssien, vertailumateriaalien ja liuottimien ikä, lämmitysnopeus ja lämpötila, pH-arvo, esikäsitteily sekä puhdistus voivat vaikuttaa mittaustuloksiin. Näitä muutoksia on tehtävä sellaisessa mittakaavassa, mikä vastaa laboratoriossa esiintyviä poikkeamia sekä muutokset on tutkittava yksi kerrallaan. [6.]

2.2.7 Stabiilisuus

Validoinnissa stabiilisuus tarkoittaa näytteiden ja reagenssien säilyvyyttä sekä laitteen tasaisuutta ajon tai mittaussarjan aikana. Sitä tutkitaan mittaamalla samoja liuoksia, samalla menetelmällä ja useana eri päivänä. Esimerkiksi standardisuoran muutamia pitoisuuksia tai kanta-/työliuoksen kestävyyttä olisi hyvä tutkia, jotta saadaan selville, voiko samoja liuoksia käyttää pitemmän ajan vai pitääkö liuokset tehdä joka päivä tai

kerran viikossa uudestaan. Satunnainen herkkyiden vaihtelu näkyy toistokokeiden vasteiden lisääntyneessä hajonnassa. Sisäisen standardin käytöllä voidaan korjata pieniä, ajon aikaisia herkkyiden vaihteluita. [8.]

2.2.8 Herkkyys

Herkkyyttä kuvaa se analyytin konsentraation muutos, jolla havaitaan pienin ero vasteessa. Herkässä menetelmässä pienikin muutos pitoisuudessa aiheuttaa suuren muutoksen vasteessa. Matemaattisesti tätä kuvaa kalibrointikäyrän derivaatta, joten lineaarisessa kalibroinnissa herkkyys on kalibrointisuoran kulmakerroin. [8.]

2.2.9 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus tarkoittaa arviota niistä rajoista, joiden sisällä olevien mittaustulosten oletetaan olevan oikeita tietyllä todennäköisyydellä. Mittaustulokset ovat vasta siten luotettavia, kun niiden käyttötarkoitusta vastaava tarkkuus on määritetty ja mittausepävarmuus tunnetaan. Mitatun kvantitatiivisen tuloksen mittausepävarmuuteen voivat vaikuttaa monet eri tekijät, kuten punnitusten ja tilavuuden mittausten epävarmuudet, näytteenotto, matriisin vaikutus ja sen aiheuttamat häiriöt, mittausmenetelmään liittyvät arviot, oletukset ja satunnaiset vaihtelut. [7.]

Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä ns. laajennettuna epävarmuutena, joka saadaan kertomalla yhdistetty mittausepävarmuus u_c peittävyyskerroimella $k = 2$. Tämä vastaa likimain 95 %:n luottamusväliä, eli 95 % mitatuista tuloksista on ilmoitettujen mittausepävarmuuksien sisällä. On tärkeää erottaa mittausvirhe ja mittausepävarmuus toisistaan. Mittausvirhe on mittaustulosten ja mittaussuuren todellisen arvon ja mitatun arvon ero. Mittausepävarmuus on vaihteluväli, jota voidaan soveltaa kaikkiin tietyn mittausmenetelmän tuloksiin. [7.]

2.3 Spektrometria

Spektrometriassa tutkitaan aineen ja sähkömagneettisen säteilyn vuorovaikutusta eli aineen absorptiota ja emissiota, riippuen aineen elektronirakenteesta. Sähkömagneettisen säteilyn aallonpituus vaihtelee gammasäteilystä radiotaajuudelle. Spektrometrisissä menetelmissä käytetään yleensä ultraviolett-, näkyvän- ja infrapunavalon aallon-

pituuksia (100 - 1000 nm), mutta jossain tapauksissa myös röntgensäteilyn aallonpituutta (10 - 100 nm). [9.]

2.3.1 Absorptio ja emissio

Kvanttiteorian mukaan elektronit sijaitsevat ioneissa ja atomeissa vai tietyillä energiatasoilla. Ioni tai atomi on omassa perustilassaan silloin, kun sen kaikki elektronit ovat alimmalla energiatasollaan. Atomiin tai ioniin johdettaessa lämpö-, säteily- tai sähköenergiaa, niiden elektronit siirtyvät ylemmille energiatasoille eli ne virittyvät. Tämä tarkoittaa, että ne absorboivat tätä energiaa. Atomit ja ionit kuitenkin pyrkivät palaamaan nopeasti takaisin perustilaansa ja tällöin ne lähettävät eli emittoivat virittymisessä tulleen energian. [8.]

2.3.2 Lambert-Beerin laki

Säteilyn absorboituessa näytteeseen, säteilyn intensiteetti pienenee. Useimmat spektrometriset laitteet mittaavat aineen läpi mennyttä säteilyä eli transmittanssia. Transmittanssi lasketaan kaavan 6 mukaisesti. [8.]

$$(6) \quad T = \frac{I}{I_0}$$

T = transmittanssi

I = näytteen läpi menneen säteilyn intensiteetti

I₀ = näytteeseen osuneen säteilyn intensiteetti

Aineen pitoisuus, ainekerroksen paksuus sekä säteilyn aallonpituus vaikuttavat säteilyn intensiteetin pienenemiseen. Lambert-Beerin laki voidaan esittää kaavan 7 mukaisesti. [8.]

$$(7) \quad \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cb$$

A = absorbanssi

ε = aineen molaarinen absorptiokerroin (absorptiviteetti)

c = aineen pitoisuus

b = säteilyn aineessa kulkema matka

Lambert-Beerin lain mukaan aineen pitoisuus on suoraan verrannollinen absorbanssiin. Spektrometriset laitteet mittaavat transmittanssin, muuntavat sen absorbanssiksi ja siitä näytteen pitoisuudeksi. Absorbanssin ja transmittanssin välinen yhteys esitetään kaavan 8 mukaisesti. [8].

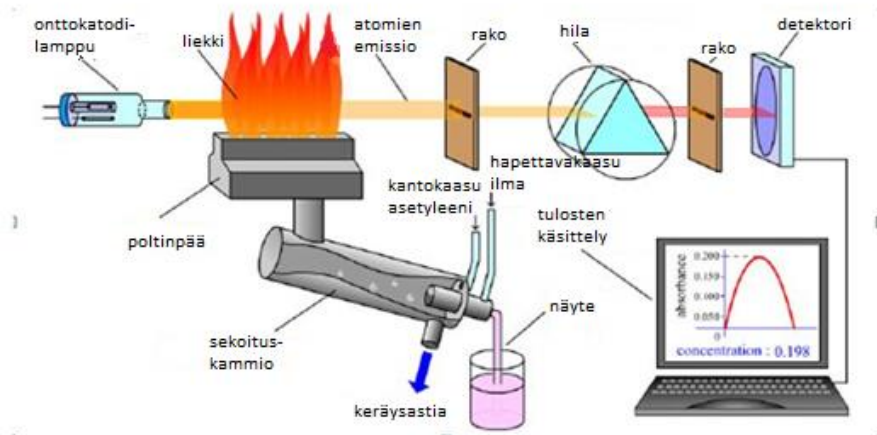
$$(8) \quad A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = -\lg T$$

2.4 AAS eli atomiabsorptiospektrofotometri

2.4.1 AAS:n teoria

Atomiabsorptiospektrometria on analyysimenetelmä, jolla tutkitaan alkuaineita. Sillä ei pysty määrittämään yhdisteitä. AAS:ssa liekkiin sumutettuun näytteeseen suunnataan tutkittavalle alkuaineelle aallonpituudeltaan ominaista valoa. Näytteen muututtua kaasuksi ja sidosten katkettua, atomit absorboivat tätä valoa voimakkaasti ja valon eli resonanssispektriviivan voimakkuuden pienentyminen mitataan. Absorbanssin vähentyminen on verrannollista tutkittavan alkuaineen määrään, ja se voidaan laskea Lambert-Beerin lain mukaisesti, joko käyttäen ulkoista tai sisäistä standardinlisäysmenetelmää. AAS:lla pystytään määrittämään erittäin pieniä, jopa mg/l suuruusluokkaa olevia pitoisuuksia. Menetelmä ei kuitenkaan sovellu epämetallien määrittämiseen, joiden mittausaallonpituus jää alle 200 nm:n. [10.]

AAS:n laitteisto koostuu valonlähteestä eli onttokatodilampusta, sumuttimesta, sekoituskammioista ja polttimesta, raoista (slit), monokromaattorista, detektorista sekä tietokoneesta [10]. Kuvassa 2 esitetään AAS:n laitteiston kaavakuva.



Kuva 2 AAS:n laitteiston kaavakuva [8]

2.4.2 FAAS:n häiriötekijät

Liekkimenetelmän merkittävimmät häiriölähteet ovat kemialliset häiriöt, molekulaarinen absorptio, sekä valon sironnasta aiheutuvat häiriöt. Suurimpana häiriölähteenä liekkimenetelmässä pidetään näyteliuoksen aerosoli- ja atomimuotoon saamista. Näytteen sumutus ja atomisointi täytyy tehdä hyvin nopeasti, joten on arvioitu, että vain 0,1 % näytteestä atomisoituu. Tämän vuoksi liekkimenetelmällä ei päästä yhtä suureen herkkyyteen kuin grafiittiuunimenetelmällä. [18.]

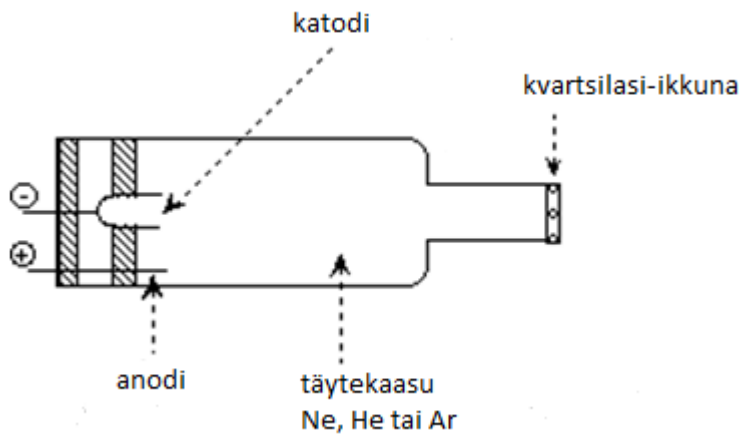
Ongelmaisoin kemiallinen häiriötekijä on, kun molekyyli muodossa olevat yhdisteet eivät absorboi liekissä säteilyä samalla tavalla kuin atomit. Tämä voi tapahtua, jos liekin lämpötila on liian matala ja molekyylit eivät hajoa tai jos dissosioituneen atomin välitön hapettuminen muuttaa sen vaikeammin dissosioituvaksi yhdisteeksi. Tätä kemiallista häiriötekijää voidaan vähentää lisäämällä tiettyjä alkuaineita tai yhdisteitä näyteliuokseen. Jossain tapauksessa voidaan myös liekin tyyppiä vaihtaa. [18.]

Liian korkeat absorptioarvot voivat johtua näyteliuoksen sisältämien kiinteiden partikkelien valon sironnasta tai molekulaarisesta absorptiosta. Korkeammat absorptioarvot aiheuttavat liian suurien konsentraatioiden tuloksissa. Oikeelliset tulokset voidaan saavuttaa käyttämällä taustankorjausta. [18.]

Alakohdissa käsitellään tarkemmin AAS:n laitteistoa.

2.4.3 Onttokatodilamppu

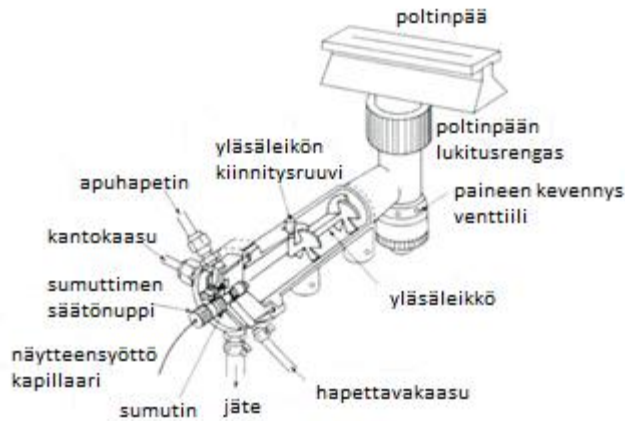
Valon lähteenä toimiva onttokatodilamppu koostuu anodista, sylinterimäisestä katodista, boorisilikaattilasikuoresta, kvartsilasi-ikkunasta ja jalokaasutäytteestä. Katodin sisäpinta on päällystetty analysoitavan alkuaineen yhdisteellä, joka virittäytyy ja lähettää alkuaineelle tyypillisen emissiospektrin, kun täytekaasun positiiviset ionit iskeytyvät siihen sähköpurkauksen avulla. Täytekaasu saadaan ionisoitua, kun anodin ja katodin välille kytketään jännite. Atomiabsorptioviivan leveys on vain 0,002 - 0,005 nm, joten absorptio voidaan havaita vain käyttämällä oikean aallonpituuden omaavaa säteilyä. Lampusta tuleva säteily pulssitetaan ja detektori lukee on/off-tilojen välisen signaalieron. [12.] Kuvassa 3 esitetään onttokatodilampun kaavakuva.



Kuva 3 Onttokatodilampun kaavakuva [10]

2.4.4 Näytteen syöttö

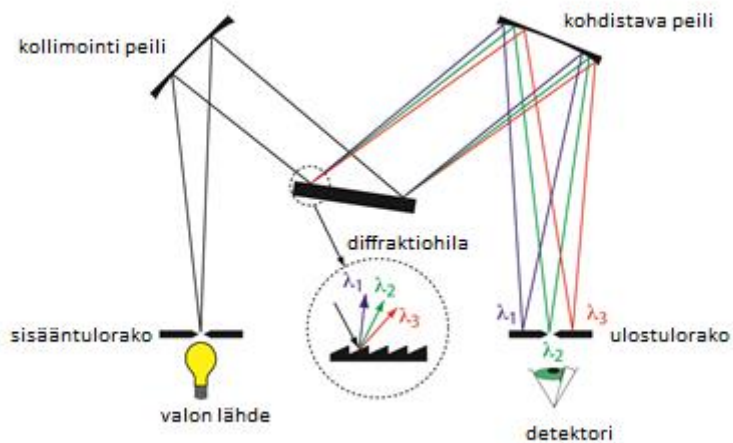
Nestemäinen näyte imetään kapillaariputken avulla sekoituskammioon, jonka tehtävänä on muuttaa liuosmuodossa oleva näyte aerosoliksi. Sekoituskammiossa kaasu- ja liuosvirtaus kohtaavat ja liuos hajoaa pieniksi pisaroiksi. Liian suuret pisarat valuvat keräysastiaan ja pienet, homogeeniset näytepisarat sumutetaan polttimen liekkiin. Liekkissä korkean lämpötilan avulla näyte atomisoidaan eli kemialliset sidokset saadaan katkeamaan ja liekkiin muodostuu vapaita atomeja. Tavallisimmin käytetty liekki on stoikiometrinen ilma-asetyleeniliekki, jonka avulla voidaan määrittää noin 30 alkuainetta ja jonka lämpötila on 2450 K eli noin 2178 °C. Liekki kohdistetaan niin, että lampun valo kulkee liekkissä pituussuunnassa. [14.] Kuvassa 4 esitetään sekoituskammion kaavakuva.



Kuva 4 Sekoituskammion kaavakuva [18]

2.4.5 Monokromaattori

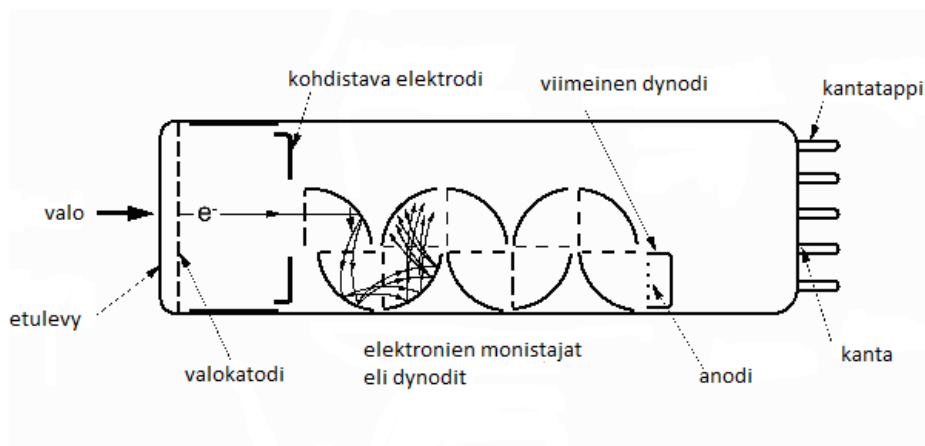
Monokromaattorin tehtävänä on erottaa näytteestä mitattavan alkuaineen mittaussignaali muista spektriviivoista säädettävän sisääntuloraon, hilan ja ulosmenoraon avulla. Sisään tullut valo heijastetaan koveran peilin avulla prismaan tai hilaan. Hila tai prisma heijastaa muualle ne valon aallonpituudet, joita ei haluta mitata, ja halutun aallonpituuden toisen peilin avulla ulostuloraon kautta detektorille. Kuvassa 5 esitetään monokromaattorin kaavakuva.



Kuva 5 Monokromaattorin kaavakuva [20]

2.4.6 Detektori

Nykyisin AAS-laitteissa detektorina toimii valomonistinputki, joka on tyhjiössä oleva valokenno. Sen tehtävänä on muuttaa valo dynodien avulla sähkösignaaleiksi. Elektro-neja monistavat dynodit ovat valoherkän katodin ja anodin välissä. Säteilyn osuessa katodille, elektroni irtoaa ja sinkoutuu jännitteen avulla ensimmäiselle dynodille, josta irtoaa muutamia sekundäärielektroneja ja nämä sinkoutuvat seuraavalle dynodille ja niin edelleen. Syntyneen sähkövirran vahvistus riippuu käytettävästä jännitteestä ja se voi nousta jopa 1000 – 1500 V:iin. Syntyneet sähkösignaalit ovat suoraan verrannollisia valointensiteettiin. Valomonistinputken suorituskyky riittää koko UV/VIS- alueelle, se on herkkä ja sen kohinataso on alhainen. [16.] Kuvassa 6 esitetään valomonistinputken kaavakuva.



Kuva 6 Valomonistinputken kaavakuva [21]

2.5 Kromi, kromaatti ja dikromaatti

Kromi (Cr) esiintyy luonnossa yhdisteinä, ei puhtaana metallina, ja sillä on useita eri hapetusasteita (0 – VI). Kromin eri yhdisteillä on erilaisia vaikutuksia ympäröivään luontoon, mutta niitä ei täysin tunneta. Luonnossa kromin olomuodot Cr(III) ja Cr(VI) ovat yleisimpiä ja niistä Cr(III) on vallitsevampi ja ympäristölle haitattomampi kuin Cr(VI). Tämä johtuu siitä, että kuudenarvoinen kromi esiintyy anionisina oksideina: kromaattina (CrO_4^{2-}), vetykromaattina (HCrO_4^-) ja/tai dikromaattina ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Nämä muodot ovat hapettimia, ja ne pelkistyvät happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa vähitellen kolme- tai neliarvoiseksi kromiksi. [17.]

Erittäin happamissa ja konsentroituneissa liuksissa Cr(VI):n vallitseva muoto on oranssi dikromaatti. Emäksisissä ja neutraaleissa liuksissa keltainen kromaatti-ioni on hallitseva [17]. Yleisimpiä vesiliukoisia kromaatteja ja dikromaatteja ovat natriumkromaatti ja natriumdikromaatti. Molemmat ovat erittäin myrkyllisiä ja haitaksi ympäristölle. Natriumdikromaatti on myös hapettava.

Määrittäessä AAS:lla kromia, laite ei pysty erottamaan kromien eri hapetuslukuja vaan se mittaa kokonaiskromin määrää. Kromia määrittäessä AAS:lla ilma-asetyleeniliekillä esim. rauta ja nikkeli häiritsevät määrittystä ja laskevat signaalia. Nämä häiritsevät tekijät voidaan poistaa lisäämällä näytteeseen ammoniumkloridia, kaliumpersulfaattia tai ammoniumbifluoridia, johon joko on tai ei ole lisätty natriumsulfaattia ja alumiinia. Toinen vaihtoehto on käyttää typpioksiduuli-asetyleeniliekkiä, jolloin näitä häiriöitä ei juuri esiinny. Häiriötekijänä määrittäessä on myös argonin täyteen kromilampun argonin aallonpituudet 357,66 nm ja 360,65 nm, jotka eivät erotu kromin aallonpituuksista 357,87 nm ja 360,53 nm, jos raon leveys on liian suuri. Tämä häiriötekijä voidaan poistaa asettamalla raon leveys riittävän pieneksi tai käyttämällä neon täyhteistä lamppua, jolloin nämä häiriöt saadaan poistettua. [19.]

3 Työssä käytetty AAS ja reagenssit

Työssä käytettiin Perkin Elmer AAnalyst 400 - atomiabsorptiospektrometriä, jossa oli ilma-asetyleeniliekki ja monialkuaine-onttokatodilamppu. Metodien tiedot olivat seuraavat:

- aallonpituus 357,87 nm
- rako (slit) 2,7/0,8 mm
- mittausaika 3,0 s
- mittauksen toisto 3 kertaa
- ilmavirtaus 10 l/min
- asetyleenivirtaus 3,30 l/min
- kalibroitaisuora lineaarinen, laskettu nollakohdasta
- pitoisuus ilmoitetaan mg/l
- joka kerta uusi kalibroitaisuora

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja:

- kromi (Cr), 1000 mg/l, 2 % typpihapossa, VWR, Batch Z57262
- suolahappo (HCl), 37-38 %, J.T.Baker, lot 1017208004
- typpihappo (HNO₃), 65 %, Merck, lot K44834956
- lantaanioksidi (La₂O₃), 99,5 %, Merck, lot K7516482
- suolahappo (HCl), 32 %, Merck, lot Z0304819

4 Työn toteutus

Menetelmässä käytettiin pohjana jo käytössä olevaa työohjetta *Kromin määrittäminen AAS:lla vedestä*. Jo käytössä olevassa työohjeessa käytetään sisäistä standardia, joten tällä menetelmällä tutkittiin näytteiden pitoisuuksia, jotta saataisiin selville, kuinka paljon niitä joudutaan laimentamaan ja kuinka näytteitä esikäsitellään. Työ aloitettiin tekemällä validointisuunnitelma sekä työ- ja säätöliuos.

4.1 Validointisuunnitelma

Validointisuunnitelma tehtiin auttamaan tiukan aikataulun noudattamisessa. Taulukossa 1 esitellään aikataulu, minkä mukaan validointi tehtiin. Aikataulu oli realistinen ja se piti paikkansa.

Taulukko 1 Validointisuunnitelma

Päivä	Työ
Ke 1. päivä	lineaarisuus ja näytteiden pitoisuudet
To 2. päivä	häiriöalttius ja näytteiden pitoisuudet
Pe 3. päivä	toteamis- ja määrittäysraja, tarkkuus (vety)
Ma 4. päivä	tarkkuus (elektrolyysi), toistettavuus, stabiilisuus
Ti 5. päivä	selektiivisyys, toistettavuus, stabiilisuus
Ke 6. päivä	toistettavuus, stabiilisuus
To 7. päivä	toistettavuus, stabiilisuus

Ensimmäisenä päivänä tutkittiin lineaarisuutta, koska oli tärkeää selvittää, mille pitoisuusalueelle näytteitä tulisi laimentaa. Häiriöalttudessa selvisi, miten näytteitä ja mittauksissa käytettäviä astioita käsitellään, mikä oli hyvä saada selville heti alussa. Toistet-

tavuutta ja stabiilisuutta mitattiin 4 peräkkäisenä päivänä, maanantaista torstaihin. Varsinkin stabiilisuuden mittaamisessa oli tärkeää, etteivät näytteet seisoneet välipäiviä ilman mittauksia.

4.2 Työn aloitus

Ennen kuin näytteitä pääsi tekemään tai laitetta käyttämään, tarvittiin 10 mg/l oleva työliuos, josta saatiin tehtyä 4 mg/l oleva säätöliuos sekä ulkoiset että sisäiset standardit. Työliuokseen pipetoitiin 10 ml kromin 1000 mg/l olevaa perusliuosta 1000 ml:n mittapulloon. Työliuosta säilytettiin pimeässä ja sen säilyvyys oli 1 vk.

Säätöliuokseen pipetoitiin 80 ml työliuosta 200 ml:n mittapulloon. Liuos tehtiin uudelleen joka päivä ennen mittauksia. Säätöliuoksen avulla säädettiin AAS mittaamaan maksimiabsorbanssia, joka oli tällä metodilla 0,0600 - 0,0800.

4.3 Lineaarisuuden tutkiminen

Lineaarisuutta tutkittiin pitoisuusalueella 0,0 - 5,0 mg/l taulukon 2 mukaisesti. Jokaiseen standardiin lisättiin sekä suola- että typpihappoa suhteessa 1:2:100 eli 1 ml suolahappoa ja 2 ml typpihappoa 100 ml:n mittapulloon. Taulukossa 2 esitetään standardien pitoisuudet ja niihin pipetoidut reagenssien määrät.

Taulukko 2 Standardien pitoisuudet ja reagenssien pipetoitavat määrät

	Pitoisuus (mg/l)	Cr 10 mg/l (ml)	HCl (ml)	HNO ₃ (ml)	Tilavuus (ml)
Std 1	0,00	0	1	2	100
Std 2	0,10	1	1	2	100
Std 3	0,25	5	2	4	200
Std 4	0,50	5	1	2	100
Std 5	0,75	15	2	4	200
Std 6	1,00	10	1	2	100
Std 7	1,50	15	1	2	100
Std 8	2,00	20	1	2	100
Std 9	2,50	25	1	2	100
Std 10	3,00	15	0,5	1	50
Std 11	4,00	40	1	2	100
Std 12	5,00	50	1	2	100

4.4 Häiriötekijöiden tutkiminen

Häiriötekijöitä tutkittiin käyttämällä happopestyjä astioita ja happopesemättömiä astioita, jotta saatiin selville happopesun tarpeellisuus. Happopesussa kaikki astiat olivat typpihapossa käyttöönottoon asti. Happopesun tarpeellisuuden tutkimisessa näytteenä käytettiin 1,0 mg/l kromiliuosta. Toisena ja kolmantena häiriötekijänä tutkittiin lanttaanioksidin ja pH:n säätämisen tarpeellisuus pH:n alueella 1 - 2. Aluksi näyte yritettiin säätää väkevällä typpihapolla pH:n alueelle 1 - 2, mutta näyte sisälsi liian paljon natriumhypokloriittia, joten happoa lisätessä syntyi kloorikaasua. Näin ollen näytteet päätettiin hapettaa juuri ennen mittauksia, kun vedynpesunjälkeistä näytettä oli enää noin 0,5 mg/l 50 ml:n mittapullossa. Hapettaminen oli silti tehtävä vetokaapissa ja hyvin varovaisesti.

4.5 Toteamis- ja määrittämissrajien tutkiminen

Toteamis- ja määrittämissrajat tutkittiin mittaamalla 10 aitoa rinnakkaisnäytettä näytteiden matriisiin nollanäytteillä. Näytteet tehtiin 50 ml:n mittapulloihin pipetoimalla niihin 0,5 ml suolahappoa ja 1 ml typpihappoa ja täyttämällä ne milliporevedellä merkkiin asti.

4.6 Tarkkuuden tutkiminen

Koska kaikkiin näytteisiin pitää lisätä happoja suhteessa 1:2:100 (HCl:HNO₃:100), tarkkuusnäytteitä ei voitu tehdä niin kuin normaalisti, puolet näytettä ja puolet tunnettua standardia, vaan ne tehtiin pipetoimalla 50 ml:n mittapulloon 20 ml laimennettua näytettä, 20 ml 4 mg/l standardia, 0,5 ml suolahappoa sekä 1 ml typpihappoa ja milliporevedellä merkkiin asti. Pelkät näyteliuokset tehtiin muuten samalla tavalla, mutta tunnetun standardiliuoksen määrä korvattiin vedellä.

4.7 Selektiivisyyden tutkiminen

Selektiivisyyttä tutkittiin vertailemalla standardisuoran ja näytematriisista valmistetun suoran kulmakertoimia. Näytematriisin suoraa varten vedyn pesun jälkeinen näyte laimennettiin pipetoimalla 20 ml näytettä 250 ml:n mittapulloon ja täyttämällä pullo millipo-

revedellä merkkiin asti. Elektrolyysin jälkeinen näyte laimennettiin pipetoimalla 2,5 ml näytettä 1000 ml:n mittapulloon ja täyttämällä se milliporevedellä merkkiin asti. Laimennetuista näytteistä tehtiin suora standardisuoran viiden pitoisuuden mukaan, taulukon 3 mukaisesti.

Taulukko 3 Näytematriisin suoran arvot

	Pitoisuus (mg/l)	Näyte (ml)	HCl (ml)	HNO ₃ (ml)	Tilavuus (ml)
Std 2	0,1	1	1	2	100
Std 3	0,25	5	2	4	200
Std 5	0,75	15	2	4	200
Std 6	1	10	1	2	100
Std 8	2	20	1	2	100

4.8 Toistettavuuden tutkiminen

Nopean aikataulun vuoksi toistettavuutta ei keretty mittaamaan kuin neljänä peräkkäisenä päivänä. Näytteisiin pipetoitiin 40 ml laimennettua näytettä 50 ml:n mittapulloihin ja lisättiin 0,5 ml suolahappoa ja 1,0 ml typpihappoa sekä milliporevedellä merkkiin asti. Molemmista näytteistä tehtiin joka päivä kymmenen aitoa toistokoenäytettä.

4.9 Stabiilisuuden tutkiminen

Stabiilisuutena tutkittiin standardiliuosten säilyvyyttä, koska oli hyvä saada selville, pysyykö samoja standardiliuoksia käyttämään viikon ajan. Se säästäisi paljon aikaa, jos joka päivä ei tarvitsisi tehdä uusia liuoksia, vaan mittaisi viikon kalibrintisuoran samoista liuoksista. Mittauksissa käytettiin pitoisuuksia 0,1 mg/l, 0,5 mg/l, 1,0 mg/l, 1,5 mg/l ja 2,0 mg/l. Kalibrintiliuosten pitoisuudet laskettiin tulosten absorbansseista sen päivän kalibrintisuoran avulla. Pitoisuuksista laskettiin muutosprosentit.

4.10 Näytteiden pitoisuudet

Alussa näytteistä tiedettiin vain, että mitä oranssimpi liuos sitä enemmän siinä on kromia, joten laimentaminen oli hyvin kokeellista. Elektrolyysin jälkeinen näyte oli täysin oranssia, joten sitä laimennettiin aluksi 10-, 20- ja 50-kertaisesti, mutta tämä ei riittänyt lähellekään, joten näyte laimennettiin 4000-kertaisesti pipetoimalla 250 µl 1000 ml:n mittapulloon. Vedyn pesun jälkeinen näyte oli keltaista, joten sitä lähdettiin laimentamaan 2-, 5- ja 10-kertaisesti. Tuloksista nähtiin, että 10-kertainenkin laimennos oli vielä noin 10 kertaa liian väkevää, joten lopulliseksi laimennussuhteeksi tuli 2 ml näytettä 250 ml:n mittapulloon eli laimennuskertoimeksi saatiin 125. Myöhemmin saatiin tase-laskelmien avulla tietoa, että vedynpesunjälkeinen näyte sisältäisi kromia 50 - 110 mg/l ja reaktiosäiliönjälkeinen näyte 2000 - 3000 mg/l. Kuvassa 7 esitetään prosessinäytteet, joista vasemman puoleinen on reaktiosäiliönjälkeinen ja oikean puoleinen vedynpesunjälkeinen näytepullo.



Kuva 7 Prosessinäytteet. Vasemmanpuoleinen on reaktiosäiliönjälkeinen ja oikeanpuoleinen vedynpesunjälkeinen näyte

Tutkittavat näytteet tehtiin 50 ml:n mittapulloihin, joihin pipetoitiin näytettä 40 ml:a sekä 0,5 ml väkevää suolahappoa ja 1 ml väkevää typpihappoa.

5 Validoinnin tulokset

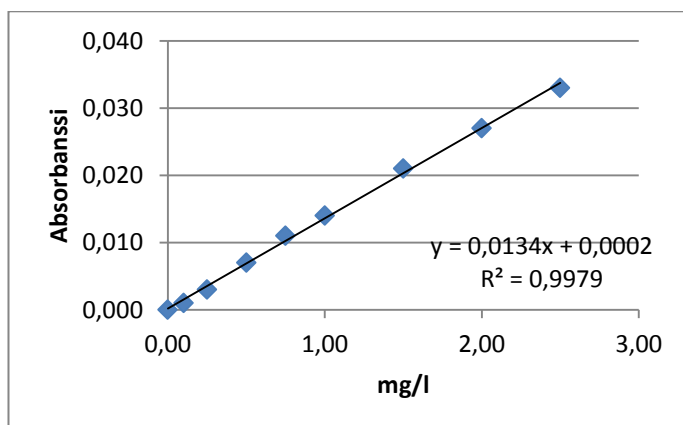
AAS:n epästabiilisuuden vuoksi jouduttiin joka päivä ensimmäisenä ajamaan kalibrointisuora. Epästabiilisuus johtui manuaalisesta maksimi absorbanssin säätämisestä, mikä vaihteli joka mittauksessa.

5.1 Lineaarisuuden tulokset

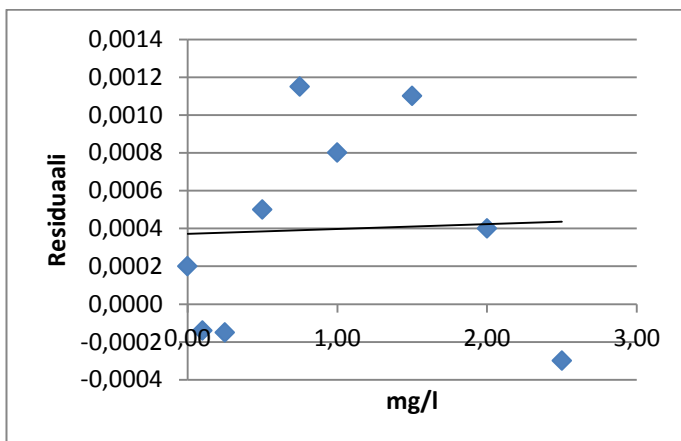
Lineaarisuutta tutkittiin pitoisuuteen 2,5 mg/l asti ja sitä tutkittiin residuaalikuvaajien avulla. Taulukossa 4 esitetään sekä kalibrointisuoran että residuaalisuoran tiedot pitoisuuksille 0 - 2,5 mg/l.

Taulukko 4 Lineaarisuuden ja residuaalien arvot pitoisuudella 0 - 2,5 mg/l

Pitoisuus	Absorbanssi	Laskettu absorbanssi	Reasiduaali
0,00	0,000	-0,00020	0,00020
0,10	0,001	0,00114	-0,00014
0,25	0,003	0,00315	-0,00015
0,50	0,007	0,00650	0,00050
0,75	0,011	0,00985	0,00115
1,00	0,014	0,01320	0,00080
1,5	0,021	0,01990	0,00110
2,0	0,027	0,02660	0,00040
2,5	0,033	0,03330	-0,00030



Kuvaaja 1 Lineaarisuus 0 - 2,5 mg/l



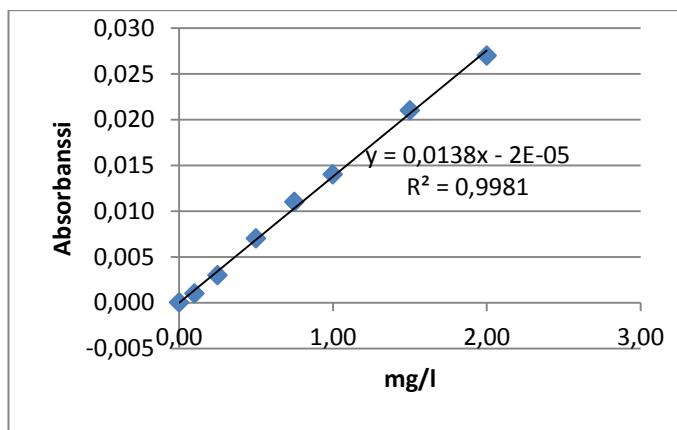
Kuvaaja 2 Residuaalikuvaaja 0 - 2,5 mg/l

Lineaarisuuden kuvaajasta 1 voisi päätellä, että kalibrointisuora on vielä lineaarinen alueella 0 - 2,5 mg/l, mutta residuaalien kuvaajasta 2 näkee, etteivät pisteet jakaudu tasaisesti vuoronperään viivan molemmille puolille, joten lineaarinen mittausalue ei ylety enää 2,5 mg/l asti.

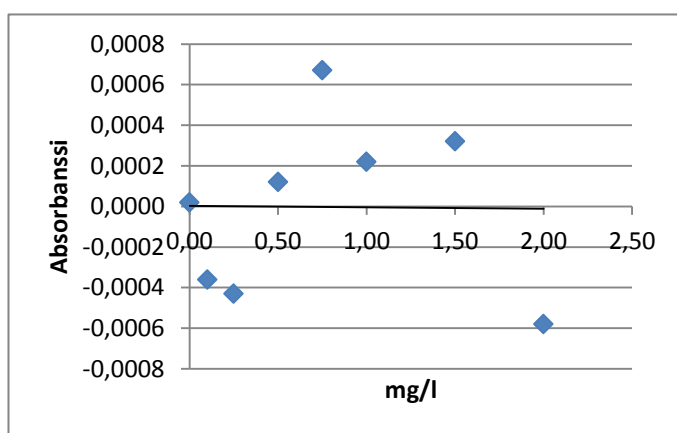
Koska mittausalue 0 - 2,5 mg/l näyttäisi olevan melkein lineaarinen, seuraavaksi tutkittiin olisiko 0 - 2,0 mg/l jo lineaarinen. Taulukossa 5 esitetään arvot mittausalueelle 0 - 2,0 mg/l, kuvaajassa 3 esitetään lineaarisuuden suora ja kuvaajassa 4 esitetään residuaalikuvaaja.

Taulukko 5 Lineaarisuuden ja residuaalien arvot pitoisuudella 0 - 2,0 mg/l

Pitoisuus	Absorbanssi	Laskettu absorbanssi	Residuaali
0,00	0,000	-0,00002	0,0000
0,10	0,001	0,00136	-0,0004
0,25	0,003	0,00343	-0,0004
0,50	0,007	0,00688	0,0001
0,75	0,011	0,01033	0,0007
1,00	0,014	0,01378	0,0002
1,50	0,021	0,02068	0,0003
2,00	0,027	0,02758	-0,0006



Kuvaaja 3 Linearisuus 0 - 2,0 mg/l

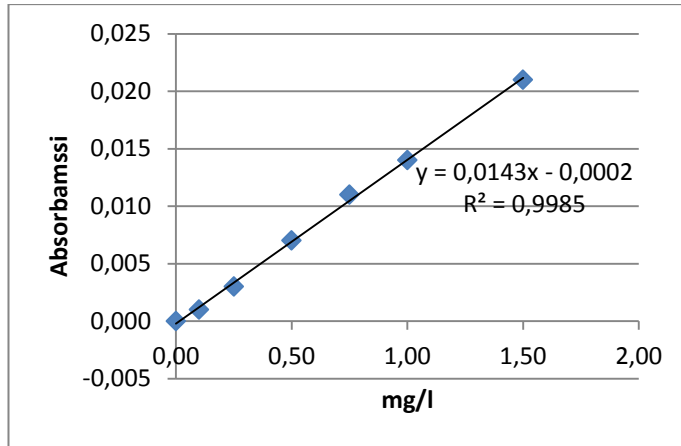


Kuvaaja 4 Residuaalikuvaaja 0 - 2,0 mg/l

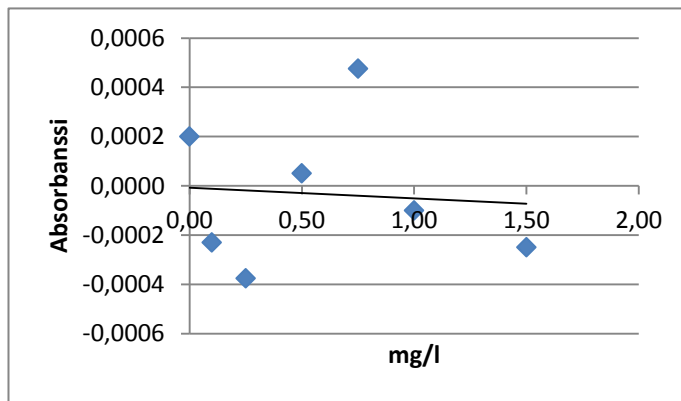
Residuaalikuvaajasta 4 näkee, etteivät pisteet jakaudu vieläkkään tasaisesti, joten lineaarisuutta tutkittiin arvovälillä 0 - 1,5 mg/l. Taulukossa 6 esitetään arvot lineaarisuuden mittausalueelle 0 - 1,5 mg/l, kuvaajassa 5 lineaarisuus ja kuvaajassa 6 residuaalit taulukon 6 arvoista.

Taulukko 6 Lineaarisuuden ja residuaalien arvot pitoisuudella 0 - 1,5 mg/l

Pitoisuus	Absorbanssi	Laskettu absorbanssi	Reasiduaali
0,00	0,000	-0,00020	0,00020
0,10	0,001	0,00123	-0,00023
0,25	0,003	0,00338	-0,00038
0,50	0,007	0,00695	0,00005
0,75	0,011	0,01053	0,00048
1,00	0,014	0,01410	-0,00010
1,5	0,021	0,02125	-0,00025



Kuvaaja 5 Linearisuus 0 - 1,5 mg/l

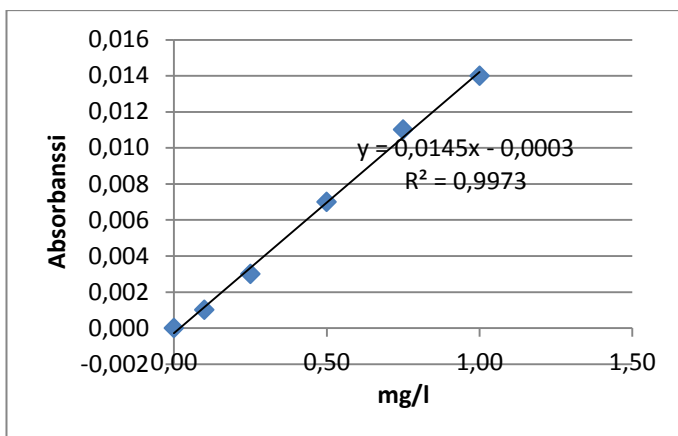


Kuvaaja 6 Residuaalit 0 - 1,5 mg/l

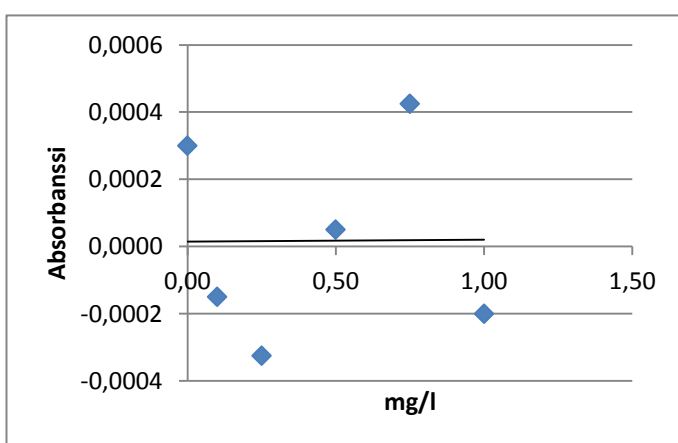
Arvovälillä 0 - 1,5 mg/l residuaalit jakautuivat jo melkein tasaisesti, mutta lineaarisuutta tutkittiin vielä arvovälillä 0 - 1,0 mg/l. Taulukossa 7 esitetään mittausarvot arvovälille 0 - 1,0 mg/l, kuvaajassa 7 lineaarisuuden ja kuvaajassa 8 residuaalit tälle arvovälille.

Taulukko 7 Linearisuuden ja residuaalien arvot pitoisuudella 0 - 1,0 mg/l

Pitoisuus	Absorbanssi	Laskettu absorbanssi	Reasiduaali
0,00	0,000	-0,00030	0,00030
0,10	0,001	0,00115	-0,00015
0,25	0,003	0,00333	-0,00033
0,50	0,007	0,00695	0,00005
0,75	0,011	0,01058	0,00042
1,00	0,014	0,01420	-0,00020



Kuvaaja 7 Lineaarisuus 0 - 1,0 mg/l



Kuvaaja 8 Residuaalit 0 - 1,0 mg/l

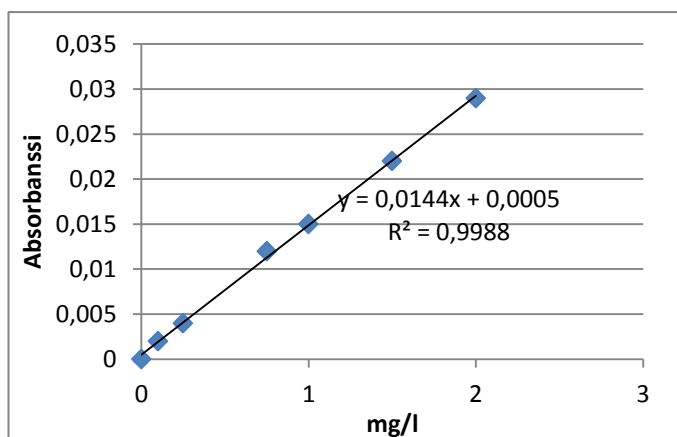
5.2 Näytteiden pitoisuudet

Näytteiden pitoisuuksia ja laimennoksien suuruutta tutkittiin standardinlisäysmenetelmällä. Tulokset ovat noinarvoja, koska standardinlisäysmenetelmien suorien korrelaatiot ovat hyvin huonoja. Tuloksista kuitenkin saatiin selville, että vedynpesunjälkeistä näytettä laimennetaan suhteessa 2 ml : 250 ml ja siinä kromin pitoisuus oli noin 1,0 mg/l. Reaktiosäiliönjälkeistä näytettä laimennetaan suhteessa 0,25 ml : 1000 ml ja siinä kromin pitoisuus oli noin 0,5 mg/l.

5.3 Häiriötekijöiden tulokset

Ensimmäisenä tutkittiin happopesun tarpeellisuutta. Kuvaajassa 9 esitetään päiväset mittauksissa käytetty kalibrintisuora. Taulukossa 8 esitetään tulokset, jossa vertaillaan

sekä happopestyihin astioihin tehtyjen näytteiden sekä happopesemättömiin astioihin tehtyjen näytteiden pitoisuuksia. Näytteenä käytettiin 1 mg/l kromiliuosta.



Kuvaaja 9 Happopesun kalibroitisuora

Taulukko 8 Happopestyihin ja happopesemättömiin astioihin tehtyjen näytteiden pitoisuudet

	Happopesemätön	HNO ₃ pesty	Yksikkö
	0,016	0,016	mg/l
	0,015	0,016	mg/l
	0,015	0,016	mg/l
	0,015	0,016	mg/l
Keskiarvo	0,015	0,016	mg/l
Pitoisuus	1,024	1,076	mg/l
Laimennuskerroin huomioituna	1,280	1,345	mg/l

Häiriötekijöinä tutkittiin myös lantaanioksidin ja pH:n säätämisen tarpeellisuutta, joita käytetään kromin mittaamisessa vedestä. Taulukossa 9 esitetään vedynpesunjälkeisen näytteen tulokset ja taulukossa 10 esitetään reaktiosäiliönjälkeisen näytteen tulokset.

Taulukko 9 Häiriötekijät: lantaanioksidin lisäys ja pH:n säätö vedynpesunjälkeiseen näytteeseen

pH 1-2, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,009	
	0,010	
	0,009	
	0,009	
	0,009	
Keskiarvo	0,009	
Pitoisuus	0,589	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	92,094	mg/l
Pitoisuus	0,092	g/l
Ei pH säätöä, ei lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,008	
	0,008	
	0,008	
	0,008	
	0,007	
Keskiarvo	0,008	
Pitoisuus	0,497	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	77,608	mg/l
Pitoisuus	0,078	g/l
pH 1-2, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,007	
	0,007	
	0,007	
	0,007	
	0,007	
Keskiarvo	0,007	
Pitoisuus	0,444	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	69,329	mg/l
Pitoisuus	0,069	g/l
Ei pH säätöä, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,010	
	0,010	
	0,011	
	0,011	
	0,010	
Keskiarvo	0,010	
Pitoisuus	0,669	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	104,512	mg/l
Pitoisuus	0,105	g/l

Taulukko 10 Häiriötekijät: lantaanioksidin lisäys ja pH:n säätö reaktiosäiliön jälkeiseen näytteeseen

pH 1-2, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,008	
	0,007	
	0,007	
	0,008	
	0,007	
Keskiarvo	0,007	
Pitoisuus	0,470	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	2350,99	mg/l
Pitoisuus	2,4	g/l
Ei pH säätöä, ei lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,008	
	0,008	
	0,008	
	0,007	
	0,009	
Keskiarvo	0,008	
Pitoisuus	0,510	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	2549,67	mg/l
Pitoisuus	2,5	g/l
pH 1-2, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,009	
	0,008	
	0,008	
	0,009	
	0,009	
Keskiarvo	0,009	
Pitoisuus	0,550	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	2748,34	mg/l
Pitoisuus	2,7	g/l
Ei pH säätöä, lantaania	Absorbanssi	Yksikkö
	0,008	
	0,008	
	0,008	
	0,008	
	0,008	
Keskiarvo	0,008	
Pitoisuus	0,510	mg/l
Laimennoskertoimet huomioitu	2549,67	mg/l
Pitoisuus	2,5	g/l

5.4 Toteamis- ja määritysrajojen tulokset

Taulukossa 11 esitetään toteamis- ja määritysrajan tutkimuksissa käytettyjen nollanäytteiden absorbanssit sekä niiden keskiarvo ja keskihajonta, joita käytetään tulosten laskemisessa.

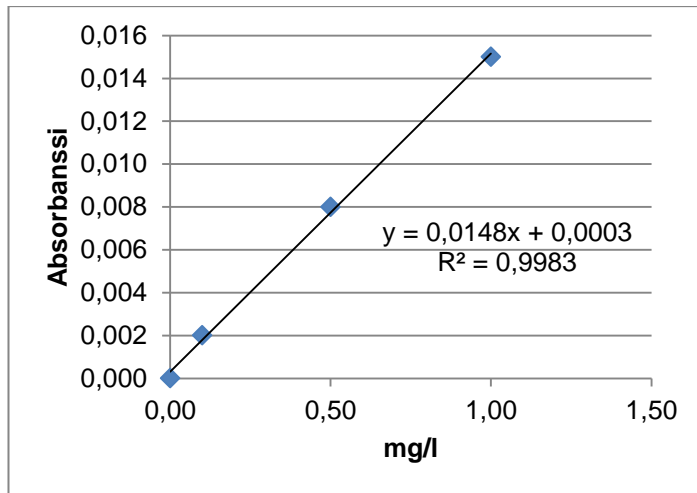
Taulukko 11 Toteamis- ja määritysrajan nollanäytteiden absorbanssit, keskiarvo ja keskihajonta

	Absorbanssi
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	0,000
	-0,001
	0,000
keskiarvo	-0,0001
keskihajonta	0,0003

Toteamisrajaksi saatiin teoriaosuudessa esitettyjen laskukaavojen mukaisesti laskettuna $-0,0001+(3 \times 0,0003) = 0,001$. Määritysrajaksi saatiin $-0,0001+(6 \times 0,0003) = 0,002$.

5.5 Tarkkuuden tulokset

Kuvaajassa 10 esitetään tarkkuuden laskemisessa käytetty kalibrintisuora. Taulukossa 12 esitetään vedynpesunjälkeisen näytteen tulokset ja taulukossa 13 reaktiosäiliön jälkeisen näytteen tulokset.



Kuvaaja 10 Tarkkuuden laskemisessa käytetty kalibrintisuora

Taulukko 12 Vedynpesunjälkeisen näytteen tarkkuustulokset

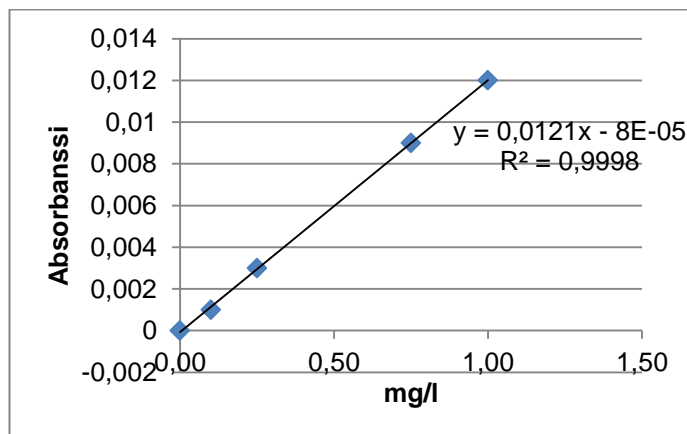
Std	Näyte abs.	Näyte mg/l	Saanto abs	Saanto mg/l
1	0,003	0,182	0,020	1,331
2	0,004	0,250	0,020	1,331
3	0,004	0,250	0,020	1,331
4	0,004	0,250	0,020	1,331
5	0,004	0,250	0,020	1,331
6	0,004	0,250	0,020	1,331
7	0,004	0,250	0,020	1,331
8	0,004	0,250	0,020	1,331
9	0,004	0,250	0,020	1,331
10	0,004	0,250	0,020	1,331
keskiarvo		0,243		1,331
keskihajonta		0,021		0
suhteellinen keskihajonta (%)		8,8		0
oikeellisuus (%)	67,99			

Taulukko 13 Reaktiosäiliön jälkeisen näytteen tarkkuustulokset

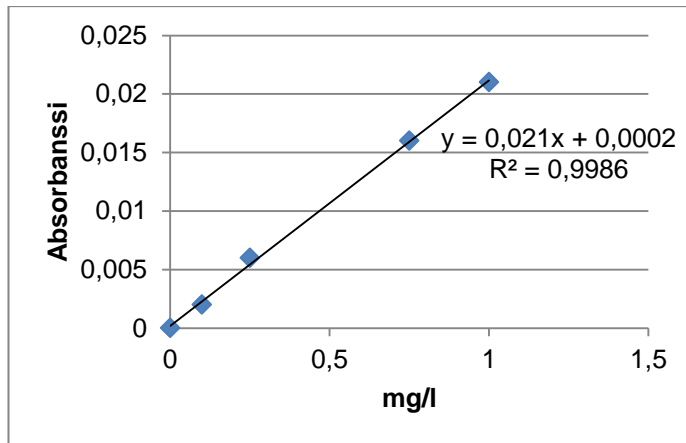
Std	Näyte abs.	Näyte mg/l	Saanto abs	Saanto mg/l
1	0,004	0,250	0,025	1,669
2	0,004	0,250	0,025	1,669
3	0,004	0,250	0,025	1,669
4	0,004	0,250	0,025	1,669
5	0,004	0,250	0,025	1,669
6	0,004	0,250	0,025	1,669
7	0,004	0,250	0,025	1,669
8	0,004	0,250	0,025	1,669
9	0,004	0,250	0,025	1,669
10	0,004	0,250	0,025	1,669
keskiarvo		0,250		1,669
keskihajonta		0,000		0
suhteellinen keskihajonta (%)		0,000		0
oikeellisuus (%)	88,68			

5.6 Selektiivisyyden tulokset

Vedynpesun jälkeisen näytteen standardisuora esitetään kuvaajassa 11 ja sen päiväinen kalibrointisuora kuvaajassa 12.



Kuvaaja 11 Vedynpesun jälkeisen näytteen standardisuora

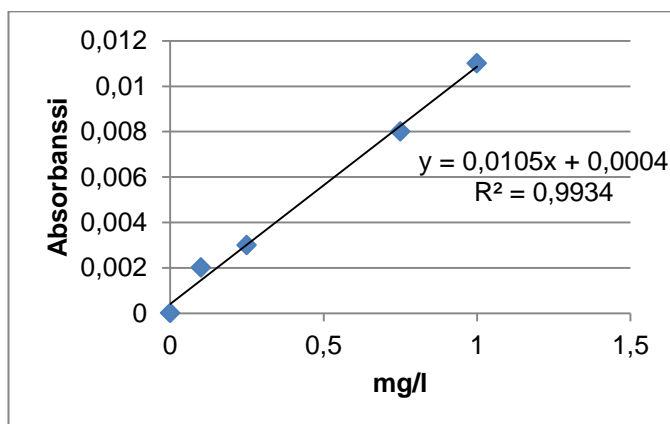


Kuvaaja 12 Kalibrintisuora selektiivisyyden mittauksissa vedynpesunjälkeisestä näytteestä

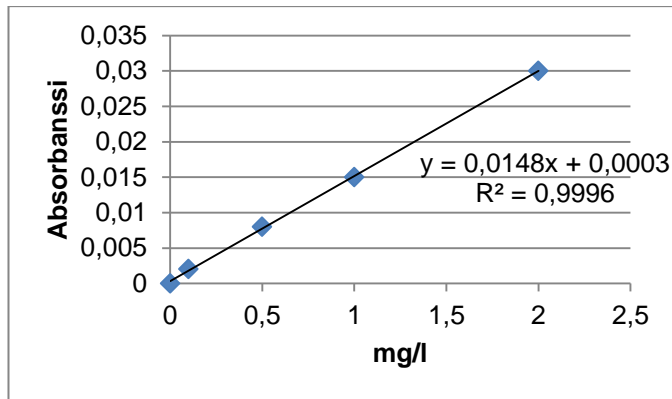
Kulmakertoimien yhteneväisyys laskettiin teoriaosuudessa esitetyn laskukaavan 1 mukaisesti:

$$\frac{0,021 - 0,0121}{0,021} \times 100 \% \approx 43 \%$$

Kuvaajassa 13 esitetään vuorostaan reaktiosäiliön jälkeisen näytteen standardisuora ja kuvaajassa 14 senpäiväinen kalibrintisuora.



Kuvaaja 13 Reaktiosäiliön jälkeisen näytteen standardisuora



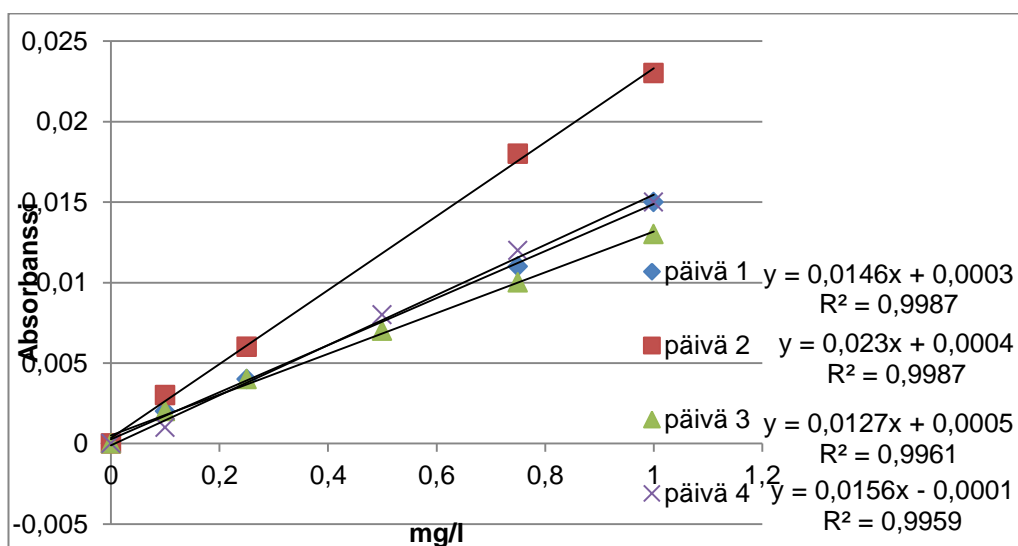
Kuvaaja 14 Kalibrointisuora selektiivisyyden mittauksissa reaktiosäiliön jälkeisestä näytteestä

Kulmakertoimien yhteneväisyys laskettuna kaavan 1 mukaisesti:

$$\frac{0,0148 - 0,0105}{0,0148} 100 \% \approx 29 \%$$

5.7 Toistettavuuden tulokset

Kuvaajassa 15 esitetään vedynpesunjälkeisen näytteen neljän päivän kalibrointisuorat, joita käytettiin toistettavuuden määrittämiseen. Taulukossa esitetään 14 mittauksen tulokset neljän päivän ajalta, taulukossa 15 tulosten keskiarvot, keskihajonnat ja suhteelliset keskihajonnat päiväkohtaisesti. Taulukossa 16 ovat mittauksien ANOVA-tulokset.



Kuvaaja 15 Toistettavuuden neljän päivän kalibrointisuorat vedynpesunjälkeisille näytteille

Taulukko 14 Vedynpesunjälkeisten näytteiden toistettavuuden tulokset

Päivä 1		Päivä 2		Päivä 3		Päivä 4	
Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l
0,004	40	0,007	45	0,004	43	0,003	31
0,005	50	0,007	45	0,004	43	0,003	31
0,005	50	0,007	45	0,004	43	0,004	41
0,004	40	0,007	45	0,004	43	0,003	31
0,005	50	0,007	45	0,004	43	0,004	41
0,004	40	0,007	45	0,004	43	0,004	41
0,004	40	0,007	45	0,003	31	0,003	31
0,005	50	0,007	45	0,004	43	0,003	31
0,005	50	0,007	45	0,003	31	0,003	31
0,004	40	0,006	38	0,003	31	0,004	41

Taulukko 15 Päiväkohtaiset keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat vedynpesunjälkeisille toistettavuusnäytteille

	Päivä 1	Päivä 2	Päivä 3	Päivä 4
keskihajonta	5,6	2,1	5,9	5,2
keskiarvo	45	44	39	35
suhteellinen keskihajonta (%)	12,54	4,86	15,10	14,75

Taulukko 16 ANOVAn tulokset vedynpesun jälkeisille näytteille taulukon 14 arvoista

Anova: yksisuuntainen

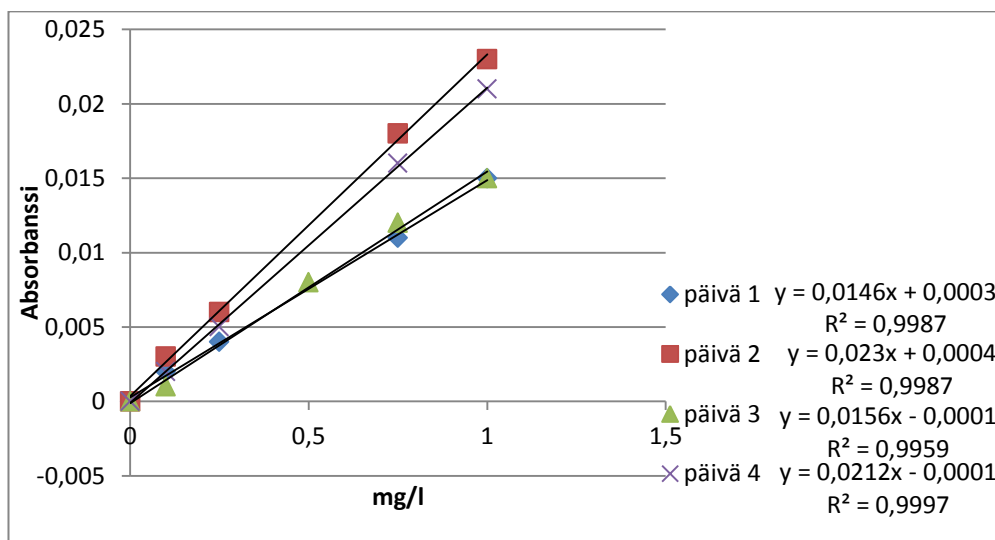
YHTEENVETO

Ryhmät	Lukumäärä	Summa	Keskiarvo	Varianssi
Sarake 1	10	449,486	44,949	31,815
Sarake 2	10	441,576	44,158	4,615
Sarake 3	10	393,701	39,370	35,319
Sarake 4	10	350,561	35,056	26,752

ANOVA

Vaihtelun lähde	NS	va	KN	F	P-arvo	F-kriittinen
Luokkien välissä	634,942	3	211,647	8,595	0,000	2,866
Ryhmissä	886,513	36	24,625			
Yhteensä	1521,455	39				

Kalibrintisuorat, joita käytettiin toistettavuuden määrittämiseen reaktiosäiliön jälkeisistä näytteistä, esitetään kuvaajassa 16. Taulukossa 17 esitetään mittausten absorbanssit ja kalibrintisuoran avulla lasketut pitoisuudet, mistä tehtiin taulukossa 19 esitetty ANOVA-taulukko. Taulukon 17 tuloksista laskettiin keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat päiväkohtaisesti ja ne esitetään taulukossa 18.



Kuvaaja 16 Toistettavuuden neljän päivän kalibrintisuorat reaktiosäiliön jälkeisille näytteille

Taulukko 17 Reaktiosäiliönjälkeisten näytteiden toistettavuuden tulokset

19.6.		23.6.		26.6.		27.6.	
Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l	Abs.	Pitoisuus mg/l
0,004	1267	0,007	1435	0,004	1314	0,008	1910
0,003	925	0,007	1435	0,006	1955	0,009	2146
0,004	1267	0,007	1435	0,006	1955	0,007	1675
0,003	925	0,007	1435	0,004	1314	0,007	1675
0,003	925	0,007	1435	0,004	1314	0,007	1675
0,003	925	0,007	1435	0,004	1314	0,009	2146
0,004	1267	0,007	1435	0,006	1955	0,009	2146
0,003	925	0,007	1435	0,006	1955	0,007	1675
0,003	925	0,007	1435	0,006	1955	0,008	1910
0,003	925	0,007	1435	0,006	1955	0,007	1675

Taulukko 18 Päiväkohtaiset keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat reaktiosäiliönjälkeisille toistettavuusnäytteille

	Päivä 1	Päivä 2	Päivä 3	Päivä 4
keskihajonta	165	0,000	331	217
keskiarvo	1027	1435	1699	1863
suhteellinen keskihajonta (%)	16,10	0,00	19,49	11,63

Taulukko 19 ANOVAn tulokset reaktiosäiliönjälkeisille näytteille

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

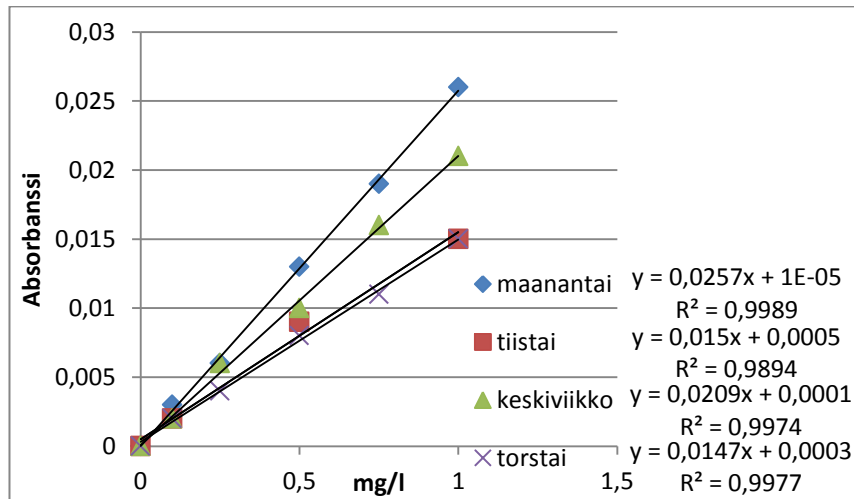
Ryhmät	Lukumäärä	Summa	Keskiarvo	Varianssi
Sarake 1	10	10273,973	1027,397	27365,985
Sarake 2	10	14347,826	1434,783	0,000
Sarake 3	10	16987,179	1698,718	109577,033
Sarake 4	10	18632,075	1863,208	46972,034

ANOVA

Vaihtelun lähde	NS	va	KN	F	P-arvo	F-kriittinen
Luokkien välissä	3988699,360	3	1329566,453	28,917	0,000	2,866
Ryhmissä	1655235,467	36	45978,763			
Yhteensä	5643934,827	39				

5.8 Stabiilisuuden tulokset

Kuvaajassa 17 esitetään jokaisen päivän kalibrointisuorat, joiden yhtälöistä laskettiin stabiilisuusnäytteiden pitoisuudet. Taulukossa 20 esitetään standardiliuosten lasketut pitoisuudet ilman laimennoskertoimien huomioimista, koska kaikilla näytteillä oli samat kertoimet. Muutosprosentit esitetään päiväkohtaisesti taulukossa 21.



Kuvaaja 17 Stabiilisuusmittausten pitoisuuksien määrittämisessä käytetyt kalibrointisuorat päiväkohtaisesti

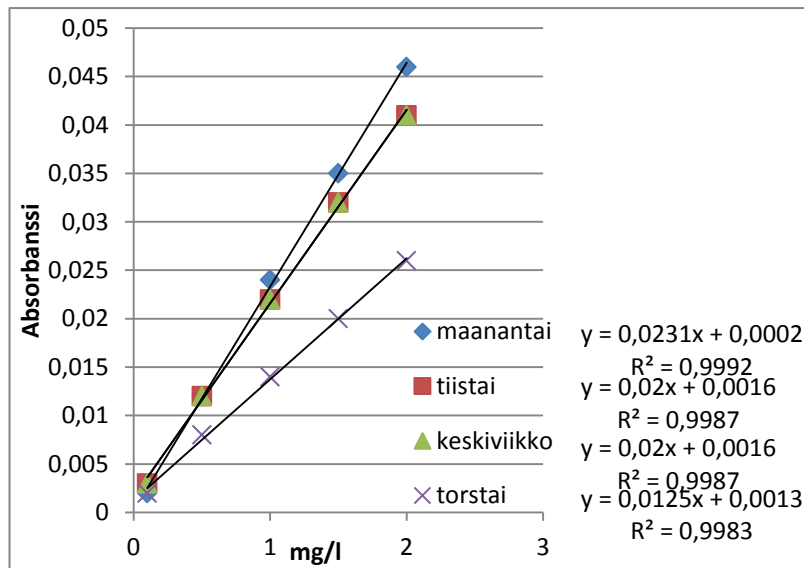
Taulukko 20 Stabiilisuusnäytteiden lasketut arvot päiväkohtaisesti

Std	Maanantai (mg/l)	Tiistai (mg/l)	Keskiviikko (mg/l)	Torstai (mg/l)
2	0,07	0,05	0,13	0,12
4	0,47	0,52	0,56	0,53
6	0,96	1,06	1,04	0,94
7	1,40	1,47	1,51	1,35
8	1,84	1,94	1,94	1,76

Taulukko 21 Stabiilisuusnäytteiden päiväkohtaiset muutosprosentit verrattuna maanantain arvoihin

Std	Tiistai (%)	Keskiviikko (%)	Torstai (%)
2	-52,84	45,78	37,92
4	8,91	15,66	10,14
6	9,90	7,93	-1,86
7	4,68	7,71	-3,58
8	5,15	5,33	-4,49

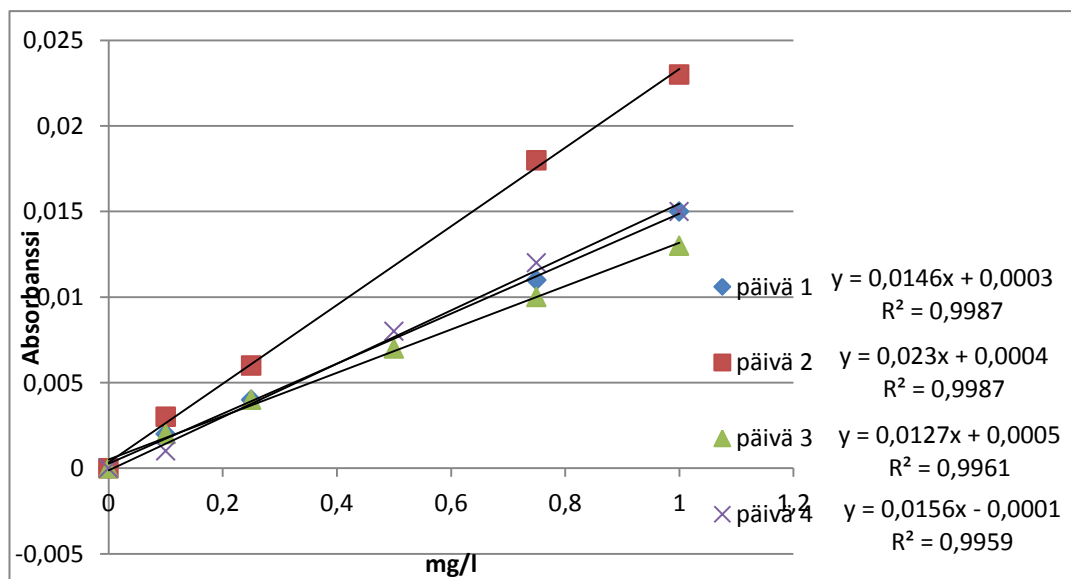
Kuvaajassa 18 esitetään myös stabiilisuusnäytteinä käytettyjen standardiliuosten suorat, jotka mitattiin päivittäin.



Kuvaaja 18 Stabiilisuusnäytteistä saadut kalibrintisuorat päiväkohtaisesti

5.9 Herkkyden tulokset

Linearisessa kalibroinnissa herkkyys on kalibrintisuoran yhtälön kulmakerroin. Herkkyys tutkittiin toistettavuusmittauksissa käytetyistä kalibroinneista. Kuvaajassa 19 esitetään kalibrintisuorat, joiden yhtälöistä laskettiin kulmakertoimien keskiarvot.



Kuvaaja 19 Herkkyden laskemisessa käytetyt kalibrintisuorat

Kulmakertoimien keskiarvo on 0,0165 absorbanssi/mg/l, joten pitoisuuden kasvaessa 1 mg/l, absorbanssi nousee 0,0165 pinta-alayksikköä.

Työssä olennaista oli myös absorbanssin muutoksen vaikutus pitoisuuteen, koska laite oli hyvin epästabiili ja toistettavuusmittauksissa näytteiden absorbanssit vaihtelivat 0,001 - 0,002 absorbanssia. Taulukossa 22 on vedynpesunjälkeisen näytteen ja taulukossa 23 reaktiosäiliönjälkeisen näytteen toistettavuusmittauksista saadut tulokset, ja niille on laskettu 0,001 absorbanssin muutos pitoisuudessa.

Taulukko 22 Vedynpesunjälkeisen näytteen absorbanssin muutoksen vaikutus pitoisuuteen

Absorbanssi	Näytteen pitoisuus ilman laimennoskertoimia (mg/l)	0,001 absorbanssin muutos pitoisuudessa (mg/l)	Näytteen pitoisuus laimennoskertoimet huomioituna (mg/l)	0,001 absorbanssin muutos pitoisuudessa (mg/l)
0,004	0,253	0,068	39,598	10,702
0,005	0,322		50,300	
0,005	0,322		50,300	
0,004	0,253		39,598	
0,005	0,322		50,300	
0,004	0,253		39,598	
0,004	0,253		39,598	
0,005	0,322		50,300	
0,005	0,322		50,300	
0,004	0,253		39,598	

Taulukko 23 Reaktiosäiliön jälkeisen näytteen absorbanssin muutoksen vaikutus pitoisuuteen

Absorbanssi	Näytteen pitoisuus ilman laimennoskertoimia (mg/l)	0,001 absorbanssin muutos pitoisuudessa (mg/l)	Näytteen pitoisuus laimennoskertoimet huomioituna (mg/l)	0,001 absorbanssin muutos pitoisuudessa (mg/l)
0,004	0,253	0,068	1267,123	342,466
0,003	0,185		924,658	
0,004	0,253		1267,123	
0,003	0,185		924,658	
0,003	0,185		924,658	
0,003	0,185		924,658	
0,004	0,253		1267,123	
0,003	0,185		924,658	
0,003	0,185		924,658	
0,003	0,185		924,658	

5.10 Mittausepävarmuuden tulokset

Mittausepävarmuus määritettiin SYKE:n MUKit-ohjelmalla. Laboratorion sisäistä uusitavutta määrittäessä kontrollinäytteinä käytettiin toistokokeista saatuja tuloksia. Menetelmän ja laboratorion harhaa arvioitiin saantokokeiden avulla. Saantokokeissa lisätyn standardiliuoksen pitoisuuden ja tilavuuden epävarmuudeksi arvioitiin 1 %. Tuloksista saatiin vedynpesunjälkeiselle näytteelle standardin epävarmuudeksi 35,52 % ja laajennetuksi epävarmuudeksi 72 %. Reaktiosäiliön jälkeiselle näytteelle standardin epävarmuudeksi saatiin 27,72 % ja laajennetuksi epävarmuudeksi 56 %. Liitteenä 1 on vedynpesunjälkeisen näytteen MUKit-ohjelman raportti ja liitteenä 2 on reaktiosäiliön jälkeisen näytteen MUKit-ohjelman raportti.

6 Tulosten käsittely

Näytteiden kromipitoisuudesta ei ollut etukäteen mitään tietoa, joten standardinlisäysmenetelmällä saatiin arvio siitä. Standardisuorien korrelaatiot eivät olleet kuitenkaan kovinkaan hyviä ja kiireellisen aikataulun vuoksi mittauksia ei ehditty uusimaan. Käytettiin siis näitä tuloksia, jotka olivat vedynpesunjälkeiselle 0,85 g/l ja reaktiosäiliönjälkeiselle 2,1 g/l, laskettaessa näytteiden pitoisuuksia muissa mittauksissa. Tämä lisäsi mittausepävarmuutta tuloksissa.

Lineaarisen mittausalueen todettiin olevan 0,0 - 1,0 mg/l, mutta residuaalikuvaajista näkee, että tulokset ovat melko luotettavia, vaikka olisivatkin hieman yli 1,0 mg/l, kunhan ne jäävät alle 1,5 mg/l. Lineaarinen mittausalue oli myös hyvin pienissä pitoisuuksissa (ppm), mikä aiheutti näytteille satojen ja jopa tuhansien kertaisia laimennoksia. Tämäkin vaikutti mittausepävarmuuteen erittäin paljon. Absorbanssit ovat niin pieniä, ettei hajavalolla voida selittää epälineaarisuutta.

Häiriötekijöinä pidettiin kontaminaatioita astioissa, kuten metallien absorptoitumista lasiastioiden reunoille, joten tätä tutkittiin happopesemällä astiat. Tuloksista kuitenkin näkee, ettei happopesulla ollut pitoisuutta lisäävää vaikutusta, joten tästä luovuttiin. Toisena häiriötekijänä pidettiin matriisihäiriöitä, joita lantaani vähentäisi, mutta taulukoista näkee, että pelkkä lantaanin lisäys jopa nosti pitoisuuksia yli mitattujen pitoisuuksien, joten tästäkin luovuttiin. Kolmantena häiriötekijänä tutkittiin matriisin pH:n muutosta, koska työohjeessa, jota käytettiin menetelmän pohjana, kromi oli happamassa vesimatriisissa. Hapettamista myös jatkettiin koko menetelmän validoinnin ajan, koska taulukon perusteella pitoisuudet olivat lähimpänä sitä tulosta, joka saatiin standardinlisäysmenetelmällä, kun pH oli 1 - 2.

Toteamis- ja määrittäysrajojen tutkiminen oli haastavaa, koska laite ei antanut tuloksia kuin kolmen desimaalin tarkkuudella ja yhdellä merkitsevällä numerolla eli resoluutio oli erittäin huono. Toteamisrajaksi saatiin 0,001 absorbanssia ja lineaarisuuden kalibrointisuorien taulukoista voidaan nähdä, että se vastaa pitoisuudeltaan 0,1 mg/l. Tämän vuoksi laskettua toteamisrajaa voidaan pitää myös määrittäysrajana.

Myös tarkkuuden tutkiminen oli haasteellista, koska näytettä ja tunnettua standardia ei voitu laittaa hapettamisen takia puolet ja puolet, niin kuin normaalisti saantokokeissa tehdään. Pitoisuudet jäivät mittauksissa hyvin pieniksi, ja saantoprosenteiksi saatiin

vain 68 % vedynpesunjälkeiselle näytteelle ja 89 % reaktiosäiliönjälkeiselle näytteelle. Tämä voi johtua huonosta pipetoinnista.

Selektiivisyyden tutkimuksista huomattiin, ettei menetelmä ole selektiivinen kummallekaan näytematriisille. Vedynpesunjälkeisen näytematriisin kalibroitisuoran kulmakertoimen ero kalibroitisuoran kulmakertoimeen oli 43 % ja reaktiosäiliönjälkeisen näytematriisin kalibroitisuoran eroavaisuus kalibroitisuoran kulmakertoimeen oli 29 %. Tämä tarkoittaa, että näytematriiseissa oli komponentteja, jotka häiritsivät mittauksia ja joita menetelmä ei pystynyt erottamaan kromista.

Toistettavuuden prosentit olivat suuria. Vedynpesunjälkeisen näytteen sekä reaktiosäiliönjälkeisen näytteen toistomittauksista laskettu suhteellisen keskihajonnan keskiarvo oli 12 %, joten käytännössä katsottuna yli joka kymmenes tulos ei vastaa oikeaa pitoisuutta. ANOVAn taulukoista nähdään vielä, ettei kummallakaan näytteellä ole ryhmien odotusarvojen vaihtelu selitettävissä mittausepävarmuudesta johtuvalla vaihtelulla, kun hypoteeseina käytettiin $H_0: M_b = M_w$ ja $H_1: M_b > M_w$, koska molemmissa taulukoissa $F_{\text{testi}} > F_{\text{crit}}$ ja näin ollen H_0 hylätään. Myös molempien näytteiden p-arvo eli merkitsevyytaso oli reilusti alle 0,05, joten ryhmien välinen vaihtelu on tilastollisesti merkitsevää. ANOVA:n taulukosta nähdään myös, että toisen päivän mittauksista saadut varianssit ovat reilusti pienempiä kuin ensimmäisen, toisen ja kolmannen päivän, kun poistettiin toisen päivän arvot, ei ollut suurempaa vaikutusta F_{testin} , F_{critin} ja P:n arvoihin.

Stabiilisuuskokeesta näki selvästi laitteen päivittäisen vaihtelun, koska arvot menivät myös negatiiviksi, mutta näytteiden huonoa säilyvyyttä pystyi arvioimaan tarkastelemalla suorien korrelaatioita, jotka huonontuivat loppuviikkoa kohden. Mittauksia suorittaessa suositellaankin tekemään joka päivä uudet kalibroitiliuokset.

Herkkyden tutkimustuloksista nähtiin laimennosten suuruuden ja laitteen epästabiilisuuden vaikutus tuloksiin. Laitte mittasi yhdestä näytteestä kolme rinnakkaista tulosta, joiden keskiarvoa käytettiin tuloksia laskettaessa. Rinnakkaismittauksissa saattoi olla 0,001 absorbanssin eroavaisuus, joka taulukosta katsottuna on pitoisuuksina molemmille näytteille 0,068 mg/l. Kun laimennuskertoimet otetaan huomioon vedynpesunjälkeiselle näytteelle, 0,001 absorbanssin muutos tarkoittaa pitoisuudessa 11 mg/l eroavaisuutta ja reaktiosäiliönjälkeiselle näytteelle eroavaisuutta jopa 340 mg/l. Laitteen epästabiilisuus johtui suurimmaksi osaksi manuaalisesta maksimi absorbanssin säätämisestä, mutta osa epästabiilisuudesta saattoi johtua mittauksissa käytetystä monial-

kuainelampusta ja sen huonosta toimintakunnosta sekä polttimenpään tukkeutumisesta.

7 Päätelmät

Työn tavoitteena oli määrittää kromin kvantitatiivinen pitoisuus liuotetun klooraatin prosessituotteista, jotta saataisiin selville, kuinka paljon sitä on prosessin eri vaiheissa ja, kuinka paljon sitä poistuu prosessista. Menetelmän validointi onnistui, mutta se ei ole tarkka tutkituille näytteille. Vaikka mittausepävarmuus oli todella suuri, pitoisuudet voidaan nyt kuitenkin kokeellisesti todistaa olevan sitä suuruusluokkaa, mitä prosessin taselaskelmista saadaan, joten menetelmä on siinä mielessä hyödyllinen. Taselaskelmat saatiin Tiina Hyytisen opinnäytetyöstä *Chromium mass balance in sodium chlorate process*, jota ei ole vielä julkistettu.

Menetelmää voisi kehittää tutkimalla, onko lineaarista mittausaluetta suuremmalla pitoisuudella, jotta resoluution voisi saada paremmaksi. Instrumenttianalytiikka 1 – kirjassa sanotaan kromin aallonpituuden 425,44 nm sopivan parhaiten mittausalueelle 10-40 mg/l, kun liekkiä on ilma-asetyleeni. Ilma-asetyleeniliikkiä käyttäessä pitää kuitenkin muistaa, että mittauksia häiritsevät esimerkiksi kromi ja nikkeli, jotka laskevat signaalia. Vapauttavina aineina häiriötekijöitä vastaan voidaan tällöin kokeilla ammoniumkloridia, kaliumpersulfaattia ja ammoniumbifluoridia, koska lantaanioksidilla ei näytännyt olevan vaikutusta. Toinen vaihtoehto on käyttää dityppioksidin-asetyleeniliikkiä, jossa näitä häiriötekijöitä ei synny. [19.]

Mittauksissa käytetyn lampun kunnosta ei ollut mitään tietoa, joten lampun vaihtaminen uuteen spesifisesti kromille tarkoitettuun ontokotodilamppuun saattaisi myös parantaa resoluutiota. Argon täytteistä lamppua käytettäessä pitää kuitenkin muistaa säätää rakojen leveydet riittävän pieneksi, etteivät argonin aallonpituudet häiritse mittauksia, jos kromin mittausaallonpituutena on 357,87 nm.

Myös vähemmän kiireinen aikataulu, riittävä varustus laboratoriossa sekä näytteiden välilaimennosten tekeminen luultavasti vähentäisivät mittausepävarmuutta.

Lähteet

- 1 Pirkanmaan ympäristökeskus, Valvonta- ja ympäristölupaosasto; Ympäristölupapäätös; Diaarinumero PIR-2004-Y-229-111; Tampere; 16.6.2006
- 2 <http://www.kemira.com/fi/toimialat-sovellukset/Sivut/natriumklooraatti.aspx>; luettu 26.1.2015
- 3 http://www.metso.com/fi/corporation/info_fin.nsf/WebWID/WTB-060629-2256F-000DE?OpenDocument#.VMZWry5DSdk; luettu 26.1.2015
- 4 Saari, Leena; Kemiallisten menetelmien validointi ja mittausepävarmuus; Kemian ja toksikologian tutkimusyksikkö; Evira; 2010
- 5 Siermala, Emmi; PINAACLE 900T –atomiabsorptiospektrometrin validointi, Opinnäytetyö; Oulun seudun ammattikorkeakoulu; 2013
- 6 Näykki, Teemu; Analyysimenetelmien validointi; Opetusmateriaali; Metropolia AMK; 9.1.2013
- 7 Ehder, Tapio; Mikes Metrologia, Kemian metrologian opas; Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä; 2005; Helsinki
- 8 Elintarvikevirasto; Kemiallisten menetelmien validointiohje; 1997; Helsinki
- 9 Nykänen, Tuomas; Paanila, Vili; Peltola, Anna Maria; Silvonen, Petro; Viljakainen, Josua; Spektrometria; NOT-projekti La Palma –saarella; Mikkelin Lukio
- 10 Atomiabsorptiospektrometria; Verkkodokumentti; http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-3_atomiabsorptiospektrometria.html (luettu 27.8.2014)
- 11 Atomiabsorptiospektrofotometri; Verkkodokumentti; <http://oscartigasembilan03.blogspot.fi/2012/10/atomic-absorption-spectrophotometer-aas.html> (luettu 27.8.2014)
- 12 Tomperi, Terhi; Ympäristö- ja yhdyskuntavesien monitorointi Saimaan vesistöalueella; Diplomityö; Lappeenrannan teknillinen yliopisto; 2010
- 13 Onttokatodilamppu; Verkkodokumentti; http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/AAS_HCL.html, (luettu 27.8.2014)

- 14 Atomispektrometria; Verkkodokumentti; https://noppa.aalto.fi/noppa/kurssi/ke-35.1500/materiaali/KE-35_1500_a-luentokalvot_osio_2.pdf (luettu 27.8.2014)
- 15 Atomiabsorptiospektrofotometri; Verkkodokumentti; <http://atomicspectroscopy.wordpress.com/flame-atomization-2/> (luettu 27.8.2014)
- 16 Aholainen, Tuomas; Arseenin määrittäminen maanaytteistä AAS-hydridimenetelmällä; Opinnäytetyö; Lahden ammattikorkeakoulu; 2006
- 17 Koivuhuhta, Auri; Nikkarinen, Maria; Kirjallisuuskooste kromin ympäristökemiallisesta luonteesta ja tutkimusmenetelmästä – painoalueena Suomi; Geologian tutkimuskeskus; 2006; Kuopio
- 18 Luukkonen, Ville; Vesistön tilan seurannassa käytettävät analyysimenetelmät; Opinnäytetyö; Lappeenrannan teknillinen yliopisto; 2011 Lappeenranta
- 19 Lindsjö, Olle, Riekkola, Marja; Instrumenttianalytiikka 1; Atomiabsorptiospektrometria; Teknillisten tieteiden akatemia; Gummerus; Vammalan kirjapaino Oy; 1976
- 20 Katsaus spektroskopiaan; Verkkodokumentti; http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10A%3A_Overview_of_Spectroscopy (luettu 27.8.2014)
- 21 Valomonistinputki; Verkkodokumentti; <http://koti.mbnet.fi/siliconf/JukkaTolonen/Proessori/putket/Pix/ValomonistinputkV.gif> (luettu 27.8.2014)
- 22 Kloraattikenno; Verkkodokumentti; <http://www.matesla.fi/minoon/wep/kuva/noppa/alkuvoima.jpg> (luettu 2.2.2015)

Vedynpesunjälkeisen näytteen MUKit-raportti

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Kromi klooraatin prosessituotteista	28.11.2014																																																												
1	Specify Measurand	Analyte measured: Kromi Concentration range: 30 - 100 mg/l Matrix: Liuotetun klooraatin hypokloriittiprosessiliuos Analysis method: AAS																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples: Matrix: hapetettu näyte Period of measurements: 16.6.2014 - 19.6.2014 Number of control samples: 40 Average concentration: 40,883102 mg/l Standard deviation, : 15,28 % = 15,28 % Method and laboratory bias from recovery tests: Standard solution concentration: 1,6 mg/l Standard uncertainty of standard solution concentration, : 1,00 % Standard uncertainty of standard solution volume, : 1,00 % Recovery test count, : 10																																																													
3	Quantify method and laboratory bias,	<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>Recovery of added analyte,</td> <td>71,79 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> </tr> <tr> <td>Approximated concentration</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard solution added</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Date</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>I</th> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Recovery of added analyte,</td> <td>67,57 %</td> <td>67,57 %</td> </tr> <tr> <td>Approximated concentration</td> <td>1,331 mg/l</td> <td>1,331 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard solution added</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Date</td> <td>16.6.2014</td> <td>16.6.2014</td> </tr> </tbody> </table> = 1,41 % = 32,03 % = 32,06 %	I	1	2	3	4	5	6	7	8	Recovery of added analyte,	71,79 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	Approximated concentration	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	Date	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	I	9	10	Recovery of added analyte,	67,57 %	67,57 %	Approximated concentration	1,331 mg/l	1,331 mg/l	Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	Date	16.6.2014	16.6.2014	
I	1	2	3	4	5	6	7	8																																																							
Recovery of added analyte,	71,79 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %	67,57 %																																																							
Approximated concentration	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l	1,331 mg/l																																																							
Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l																																																							
Date	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014	16.6.2014																																																							
I	9	10																																																													
Recovery of added analyte,	67,57 %	67,57 %																																																													
Approximated concentration	1,331 mg/l	1,331 mg/l																																																													
Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l																																																													
Date	16.6.2014	16.6.2014																																																													
4	Convert components to standard uncertainty	= 15,28 % = 32,06 %																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 35,52 %																																																													
6	Calculate expanded uncertainty,	= 72 %																																																													

Reaktiosäiliön jälkeisen näytteen MUKit-raportti

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Kromi kloraaatin prosessituotteista	28.11.2014																																																												
1	Specify Measurand	Analyte measured: Kromi Concentration range: 500 - 2500 mg/l Matrix: Liuotetun kloraaatin kloraatiliuos Analysis method: AAS																																																													
2	Quantify within-laboratory reproducibility, Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples: Matrix: Hapetettu näyte Period of measurements: 16.6.2014 - 19.6.2014 Number of control samples: 40 Average concentration: 1506,026341 mg/l Standard deviation, \pm 25,26 % = 25,26 % Method and laboratory bias from recovery tests: Standard solution concentration: 1,6 mg/l Standard uncertainty of standard solution concentration, \pm 1,00 % Standard uncertainty of standard solution volume, \pm 1,00 % Recovery test count, \pm 10																																																													
3	Quantify method and laboratory bias,	<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>Recovery of added analyte,</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> </tr> <tr> <td>Approximated concentration</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard solution added</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Date</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1"> <thead> <tr> <th>I</th> <th>9</th> <th>10</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Recovery of added analyte,</td> <td>88,68 %</td> <td>88,68 %</td> </tr> <tr> <td>Approximated concentration</td> <td>1,669 mg/l</td> <td>1,669 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Standard solution added</td> <td>1,6 mg/l</td> <td>1,6 mg/l</td> </tr> <tr> <td>Date</td> <td>17.6.2014</td> <td>17.6.2014</td> </tr> </tbody> </table> = 1,41 % = 11,32 % = 11,41 %	I	1	2	3	4	5	6	7	8	Recovery of added analyte,	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	Approximated concentration	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	Date	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	I	9	10	Recovery of added analyte,	88,68 %	88,68 %	Approximated concentration	1,669 mg/l	1,669 mg/l	Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	Date	17.6.2014	17.6.2014	
I	1	2	3	4	5	6	7	8																																																							
Recovery of added analyte,	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %	88,68 %																																																							
Approximated concentration	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l	1,669 mg/l																																																							
Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l	1,6 mg/l																																																							
Date	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014	17.6.2014																																																							
I	9	10																																																													
Recovery of added analyte,	88,68 %	88,68 %																																																													
Approximated concentration	1,669 mg/l	1,669 mg/l																																																													
Standard solution added	1,6 mg/l	1,6 mg/l																																																													
Date	17.6.2014	17.6.2014																																																													
4	Convert components to standard uncertainty	= 25,26 % = 11,41 %																																																													
5	Calculate combined standard uncertainty,	= 27,72 %																																																													
6	Calculate expanded uncertainty,	= 56 %																																																													