

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Laboratoriotekniikka

2016

Paula Kivelä

# ANALYYSIMENETELMÄN VALIDOINTI MP-AES – LAITTEELLA



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU  
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Laboratoriotekniikka

2016 | 64

Ohjaajat: Kenneth Ekman, Hanna Hänninen ja Leena Vuori

Paula Kivelä

# ANALYYSIMENETELMÄN VALIDOINTI MP-AES – LAITTEELLA

Opinnäytetyön tilaaja on CrisolteQ Oy, joka on erikoistunut metallien talteenottoon sivuvirroista ja niiden kierrättämiseen tuotteeksi. Yrityksellä on analytiikka, tutkimus ja tuotekehitys Raisiossa ja tuotanto Harjavallassa.

Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida kehitetty analyysimenetelmä yrityksen laadunvarmistukseen. Validointi koski kahdeksaa prosessinäytettä, joista määritetään rauta, kromi, nikkeli ja fosfori. Analyysilaitteena käytettiin mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometriä.

Tässä opinnäytetyössä kuvataan yrityksen tuotantoprosessi, sekä käsitellään validoinnin teoriaa. Opinnäytetyössä kerrotaan prosessissa käytettävästä raaka-aineesta, joka on ruostumattoman teräksen valmistuksesta peräisin oleva sivuvirta.

## ASIASANAT:

validointi, metallianalytiikka, mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri, tulosten käsittely, märkäpoltto

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Laboratory Technology

2016 | 64

Instructors: Kenneth Ekman, Hanna Hänninen and Leena Vuori

**Paula Kivelä**

## **ANALYTICAL METHOD VALIDATION BY MP-AES**

This thesis was commissioned by CrisolteQ Ltd which specializes in recovering and reclaiming metals from industrial waste. The company R&D and analytics are located in Raisio and production in Harjavalta.

The aim of this thesis was to validate the analytical method which was developed for the company's quality assurance. Eight process samples were validated. Iron, chromium, nickel and phosphorus were determined from the samples. The analytical apparatus used comprised microwave plasma-atomic emission spectrophotometer.

This thesis describes the company's production process and discusses the theory of validation. The process raw material, which is waste from stainless steel processing, is also discussed.

### **KEYWORDS:**

validation, metal analytics, microwave plasma-atomic emission spectrophotometer, results and discussion, wet digestion

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET</b>	<b>8</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>9</b>
<b>2 MENETELMÄN VALIDOINTI</b>	<b>10</b>
2.1 Validointiparametrit	11
2.1.1 Oikeellisuus	11
2.1.2 Toistettavuus	12
2.1.3 Uusittavuus	14
2.1.4 Häiriökestävyys	17
<b>3 MIKROAALTOPLASMA-ATOMIEMISSIONSPEKTROFOTOMETRI</b>	<b>18</b>
3.1 Menetelmän parametrit	20
3.2 Laadunohjausnäyte	23
<b>4 NÄYTTEET</b>	<b>24</b>
4.1 Yrityksen tuotantoprosessi ja näytteiden valmistus	25
4.2 Näytteenkäsittely	27
4.2.1 Kiinteät näytteet	27
4.2.2 Nestemäiset näytteet	29
<b>5 TULOKSET</b>	<b>34</b>
5.1 Oikeellisuus	34
5.1.1 Saantokoe	34
5.1.2 Vertailu referenssimateriaaliin	36
5.2 Toistettavuus	36
5.2.1 Näytteenkäsittelyn toistettavuus	36
5.2.2 Mittauskertojen toistettavuus	40
5.3 Uusittavuus	45
5.3.1 Laboratorion sisäinen uusittavuus	45
5.3.2 Laboratorion ulkoinen uusittavuus	50
5.4 Häiriökestävyys	54
5.4.1 Laimennosten vaikutus	54
5.4.2 Lämpötilan vaikutus	56
5.4.3 Liuosten säilyvyys	58

<b>6 YHTEENVETO</b>	<b>61</b>
---------------------	-----------

<b>LÄHTEET</b>	<b>63</b>
----------------	-----------

## **LIITTEET**

- Liite 1. Oikeellisuustestien tulokset.
- Liite 2. Toistettavuustestien tulokset.
- Liite 3. Uusittavuustestien tulokset.
- Liite 4. Häiriökestävyydestestien tulokset.

## **KUVAT**

Kuva 1. F-testin taulukkotulokset 95 % luottamustasolla. <sup>10</sup>	13
Kuva 2. t-testin taulukkoarvot 95 % luottamustasolla <sup>11</sup>	14
Kuva 3. ANOVA-testin taulukkoarvot. <sup>11</sup>	16
Kuva 4. MP-AES –laitteen osat <sup>13</sup>	19
Kuva 5. CrisolteQ:n MP-AES –laitteisto sekä Cemin Mars 6 –märkäpolttolaite.	20

## **KUVIOT**

Kuvio 1. Metallisulfaattisakan, prosessin pääraaka-aineen, arvioitu mineraloginen koostumus. <sup>21</sup>	24
Kuvio 2. Prosessikaavio yrityksen tulevasta tuotannosta. <sup>22</sup>	25

## **TAULUKOT**

Taulukko 1. Mitattavat alkuaineet ja niiden mittausaallonpituudet, lukuajat sekä kantajakaasun virtaus	21
Taulukko 2. Standardien laimentaminen 1000 ppm monialkuainestandardin kantaliuoksesta	22
Taulukko 3. Standardien laimentaminen 10 ppm monialkuainetyöliuoksesta	22
Taulukko 4. Standardien laimentaminen 1000 ppm fosforistandardin kantaliuoksesta	22
Taulukko 5. Standardien laimentaminen fosforin 10 ppm työliuoksesta	22
Taulukko 6. Raudan, kromin, nikkelin ja fosforin mittausalueet	23
Taulukko 7. Rautafosfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	29
Taulukko 8. Kromifosfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet.	29
Taulukko 9. Metallisulfaattisakan (PAR) laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	30

Taulukko 10. Fosforihapon laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	30
Taulukko 11. Rautafosfaattisuodoksen laimennokset ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	31
Taulukko 12. Ammoniumsulfaatin laimennokset ja niistä mitattavat alkuaineet.	32
Taulukko 13. Diammoniumnikkelisulfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	32
Taulukko 14. Kromiliuoksen laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.	33
Taulukko 15. Rautafosfaatin saantokokeen tulokset.	34
Taulukko 16. Rautafosfaattisuodoksen saantokokeen tulokset	35
Taulukko 17. Diammoniumnikkelisulfaatin saantokokeen tulokset.	35
Taulukko 18. Vertailu referenssimateriaalin tulokset.	36
Taulukko 19. Rautafosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	37
Taulukko 20. Kromifosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	37
Taulukko 21. Metallisulfaattisakan (PAR) näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	38
Taulukko 22. Fosforihapon näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	38
Taulukko 23. Rautafosfaattisuodoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	39
Taulukko 24. Ammoniumsulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	39
Taulukko 25. Diammoniumnikkelisulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	40
Taulukko 26. Kromiliuoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.	40
Taulukko 27. Rautafosfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	41
Taulukko 28. Kromifosfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	41
Taulukko 29. Metallisulfaattisakka-analyysien (PAR) mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	42
Taulukko 30. Fosforihappoanalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	42
Taulukko 31. Rautafosfaattisuodosanalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	43
Taulukko 32. Ammoniumsulfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	43
Taulukko 33. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	44
Taulukko 34. Kromiliuosanalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.	44
Taulukko 35. Rautafosfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	46
Taulukko 36. Kromifosfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	46
Taulukko 37. Metallisulfaattisakka-analyysien (PAR) laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	47
Taulukko 38. Fosforihappoanalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	47
Taulukko 39. Rautafosfaattisuodosanalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	48
Taulukko 40. Ammoniumsulfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	48
Taulukko 41. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	49
Taulukko 42. Kromiliuosanalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.	49
Taulukko 43. Rautafosfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	50
Taulukko 44. Metallisulfaattisakan (PAR) laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	51
Taulukko 45. Kromifosfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	51
Taulukko 46. Rautafosfaattisuodoksen laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	52
Taulukko 47. Fosforihapon laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	52
Taulukko 48. Kromiliuoksen laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	52

Taulukko 49. Diammoniumnikkelisulfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	53
Taulukko 50. Ammoniumsulfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.	53
Taulukko 51. Rautafosfaatin laimennostestin tulokset.	55
Taulukko 52. Rautafosfaattisuodoksen laimennostestin tulokset.	56
Taulukko 53. Diammoniumnikkelisulfaatin laimennostestin tulokset.	56
Taulukko 54. Rautafosfaatin lämpötilavaikutustestin tulokset.	57
Taulukko 55. Rautafosfaattisuodoksen lämpötilavaikutustestin tulokset.	57
Taulukko 56. Diammoniumnikkelisulfaatin lämpötilavaikutustestin tulokset.	57
Taulukko 57. Rautafosfaattianalyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.	58
Taulukko 58. Rautafosfaattisuodoksen analyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.	59
Taulukko 59. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.	59

## KÄYTETYT LYHENTEET

Lyhenne	Lyhenteen selitys
ANOVA	analysis of variance, varianssianalyysi
BSS	Between-sample mean square, ryhmäkeskiarvon välinen hajonta
FAAS	liekkiatomiabsorptiospektrofotometri
ICP	induktiivisesti kytketty plasma
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrofotometri
MP-AES	mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri
PAR	Pickling acid residue, Peittaus happojäännös
WSS	Within-sample mean square, ryhmien sisäinen hajonta



# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tilaaja on CrisolteQ Oy, joka on erikoistunut metallien talteenottoon ja kierrätykseen sivuvirroista. Yritys on perustettu 2005 ja sen tuotannollinen toiminta alkoi Kokkolassa 2008. Vuodesta 2014 alkaen yrityksen tutkimus- ja kehitystyö on sijainnut Raisiossa ja teollinen toiminta Harjavallassa. Harjavalan toimipisteessä CrisolteQ käyttää yhteistä infraa ja työvoimaa Kemiran kanssa.<sup>1</sup>

CrisolteQ Oy:n tutkimus- ja kehityslaboratorio sijaitsee Smart Chemistry Parkissa, joka on Raisiossa sijaitseva pk-yritysten keskittymä. Yritysten liiketoiminta perustuu teollisten sivuvirtojen, kierrätysmateriaalien ja biomassojen prosessointiin ja tavoitteena on kehittää uusia tuotteita kansainvälisille markkinoille. Smart Chemistry Park:n yritykset tekevät myös tiivistä yhteistyötä korkeakoulujen kanssa.<sup>2</sup>

CrisolteQ:n perusti tohtori Kenneth Ekman vuonna 2005. Yrityksen tavoitteena on prosessoida muiden tuottajien sivuvirtoja ja ottaa näistä talteen metalleja, kuten nikkeliä, kromia, rautaa, mangaania, magnesiumia. Tällä hetkellä yrityksen pääprosessissa käytetään raaka-aineena terästeollisuudesta tulevaa sivuvirtaa, joka on peittaushapon kierrätyksestä syntyvää metallisulfaattisakkaa. Metallisulfaattisakka on peräisin ruostumattoman teräksen valmistuksesta. Se sisältää pääasiassa sulfaatteja, rautaa, kromia ja nikkeliä. CrisolteQ Oy prosessoii sakan ja valmistaa sakasta rautafosfaattia, diammoniumnikkelisulfaattia, kromifosfaattia ja ammoniumsulfaattia.<sup>3</sup>

Tässä opinnäytetyössä oli tavoitteena validoida metallimääritysmenetelmä yrityksen tuotannosta tuleville näytteille. Metalleja analysoidaan tuotantoprosessin raaka-aineista, välituotteista sekä lopputuotteista. Pääraaka-aine prosessissa on metallisulfaattisakka ja apuraaka-aineena fosforihappo ja ammoniakkivesi. Välituotteita ovat rautafosfaattiliuos sekä kromiliuos. Lopputuotteiksi saadaan rautafosfaattia, diammoniumnikkelisulfaattia, kromifosfaattia ja ammoniumsulfaattia.

## 2 MENETELMÄN VALIDOINTI

Menetelmän validoinnilla tarkoitetaan prosessia, jossa määritellään analyttisten toimenpiteiden toimivuus tietyissä olosuhteissa.<sup>4</sup> Validoinnissa varmistetaan, että kehitetty menetelmä toimii ja että se täyttää sille asetetut vaatimukset. Menetelmän tulisi olla sen käyttötarkoitukseen sopivan toistuva, tarkka ja luotettava.<sup>5</sup>

Validointi tehdään, kun on kehitetty uusi menetelmä tai vanhaa menetelmää muutetaan tai uudistetaan. Validointi tulisi suorittaa myös, jos menetelmä otetaan käyttöön uudessa laboratoriossa. Tätä kutsutaan siirtovalidoinniksi. Uuden laitteen käyttöönotosta seuraa menetelmän validointi kyseiselle laitteelle. Vaikka laboratorio ottaisi käyttöön standardisoidun menetelmän, tulee laboratorion osoittaa, että se pystyy saamaan aikaiseksi luotettavia tuloksia menetelmää käyttäen.<sup>6</sup>

Validoinnin yhteydessä laboratorion tulee ottaa huomioon asiakkaan näkemys. Laboratorion tulee käyttää sellaisia testaus- ja kalibrointimenetelmiä, jotka vastaavat asiakkaan tarpeita ja jotka soveltuvat testauksiin. Laboratorion tulisi käyttää standardoituja ohjeita ja niistä viimeisimpiä versioita. Jos asiakas ei määrittele käytettävää menetelmää, laboratorion tulee valita sopivat menetelmät. Jos asiakkaan määrittelemä menetelmä on soveltumaton, täytyy siitä ilmoittaa asiakkaalle. Kun on tarpeen käyttää standardisoimattomia menetelmiä, tulee asiakkaan hyväksyä kyseiset menetelmät. Tämä menetelmä tulee validoida asianmukaisesti ennen käyttöönottoa. Validoinnin kattavuuden tulee olla sellainen, että se täyttää menetelmän sovellusalueen asettamat tarpeet. Laboratorion tulee tallentaa saadut tulokset validoinnista sekä todeta menetelmän sopivuus.<sup>7</sup>

Tässä opinnäytetyössä testataan menetelmän toimivuutta kahdeksalla eri näyttematriisilla. Validointia on tehty menetelmälle aiemmin, jolloin on selvitetty lineaarisuus, LOD ja LOQ. Opinnäytetyössä validointiparametreina olivat oikeellisuus, toistettavuus, uusittavuus ja häiriökestävyys.

## 2.1 Validointiparametrit

### 2.1.1 Oikeellisuus

Oikeellisuus kertoo mittaustulosten keskiarvon ja todellisen arvon välisen eron. Menetelmän oikeellisuus testataan saantokokeella. Saantokokeissa näytteen lisätään tunnettu määrä analyyttiä ja saantoprosentti lasketaan tuloksista kaavalla:

$$\text{saantoprosentti} = \frac{C_{(\text{näyte+lisäys})} - C_{(\text{näyte})}}{C_{(\text{tunnettu_lisäys})}} \cdot 100$$

Tässä kaavassa  $C_{(\text{näyte+lisäys})}$  on näytteen ja lisätyn analyytin mitattu pitoisuus,  $C_{(\text{näyte})}$  on näytteen mitattu pitoisuus ja  $C_{(\text{tunnettu_lisäys})}$  on lisätyn analyytin tunnettu pitoisuus.<sup>4</sup>

Saantokokeet tehtiin seuraavista prosessinäytteistä: rautafosfaatti, rautafosfaatin suodos ja diammoniumnikkeli-sulfaatti. Määrittämissä analysoitiin pelkkä näyte ja näyte, johon oli lisätty puhdasta metallistandardia. Kummastakin näytteestä mitattiin kuusi rinnakkaista näytettä. Tässä käytettiin menetelmän kuvauksessa mainittuja standardeja testin referenssiaineena. Mittausten jälkeen verrattiin mitattua saantoa ja teoreettista saantoa. Lopuksi laskettiin saantoprosentit, niiden keskiarvot ( $\bar{x}$ ), keskihajonnat (s) ja suhteelliset keskihajonnat (RSD-%).

Vaatimus testin läpäisemiseen on, että saantoprosentti on 80–120 % ja tulosten suhteellisen keskihajonnan tuli rauta-, nikkeli- ja kromimäärittämissä olla korkeintaan 2,0 %, mutta fosforianalyysissä korkeintaan 3,0 %. Rauta-, nikkeli- ja kromianalyysissä on tiukemmat rajat, sillä MP-AES –laite soveltuu paremmin metallien kuin epämetallien määrittämiseen.

Oikeellisuutta mitattiin myös sertifioidun referenssimateriaalin avulla. Analysoitiin sertifioitu rautafosfaatti. Referenssimateriaalien mittaustuloksia verrattiin sertifikaattiarvoihin.

### 2.1.2 Toistettavuus

Mittaustulosten hajonta osoittaa menetelmän toistettavuuden eli sen, kuinka toistettavasti menetelmällä saadaan samoja tuloksia. Toistettavuuden määrittämisessä mittaukset tekee sama tekijä, samalla laitteella, samoissa olosuhteissa ja samalla menetelmällä. Hyvä toistettavuus analyysimenetelmässä auttaa siinä olevien systemaattisten virheiden toteamisessa. Systemaattinen virhe on virhe, joka ilmenee samana uusittaessa sama testi tai se vaihtelee säännönmukaisesti olosuhteiden mukaan. Yleensä systemaattinen virhe johtuu käytetystä mittalaitteesta tai mittausmenetelmästä.<sup>8</sup>

Tuloksista tehdään t-testi, jossa verrataan eri kerroilla saatuja keskiarvoja toisiinsa. T-testillä voidaan selvittää, onko kahden eri analyysimenetelmän tuloksien välillä tilastollisia eroja. Sitä ennen variansseja tulee vertailla F-testillä, koska t-testi lasketaan eri tavoin, jos varianssit eroavat. F-testi kertoo, millä todennäköisyydellä nollahypoteesi ryhmäkeskiarvojen yhtäläisyydestä voidaan hylätä. Molemmissa testeissä laskettua arvoa verrataan vapausastetaulukkoarvoihin 95 % luottamustasolla. Vapausasteet lasketaan kaavalla:  $n-1$ , jossa  $n$  on tulosten kokonaismäärä. Tässä työssä vapausasteiden määrä on 5.<sup>9</sup>

F-testi lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$s_1$  = suurempi keskihajonta

$s_2$  = pienempi keskihajonta

Jos varianssit eivät poikkea, lasketaan t-testi kaavalla:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$\bar{x}$  = keskiarvo

$s$  = keskihajonta

$n$  = otosten lukumäärä

Keskihajonta  $s$  lasketaan kaavasta:

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Jos varianssit poikkeavat, lasketaan t-testi kaavalla:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) \cdot 9}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

Menetelmän toistettavuutta testataan mittaamalla kuusi rinnakkaisnäytettä, joille tehdään samanlainen näytteenkäsittely. Tällöin testataan näytteenkäsittelyn toistettavuutta. Tuloksista lasketaan keskiarvo ( $\bar{x}$ ), keskihajonta ( $s$ ), suhteellinen keskihajonta (RSD-%) ja 95 % luottamusväli.

Tuloksen suhteellisen keskihajonnan tulisi olla korkeintaan 2,0 % rauta-, kromi- ja nikkelianalyseissä, mutta fosforimittausten suhteellisen keskihajonnan tulisi olla korkeintaan 3,0 %. Kuvassa 1 ja 2 on F-testin ja t-testin taulukkoarvot, joista on ympyröity se arvo, johon tuloksia verrataan. Tulosten tulisi olla alle t-testin taulukkoarvon, jotta tulokset olisivat 95 % luottamustasolla.

$\alpha = 0.05$					
$\nu_1$	1	2	3	4	5
$\nu_2$					
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05

Kuva 1. F-testin taulukkotulokset 95 % luottamustasolla.<sup>10</sup>

Value of $t$ for a confidence interval of Critical value of $ t $ for $P$ values of number of degrees of freedom	90% 0.10	95% 0.05	98% 0.02	99% 0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
$\infty$	1.64	1.96	2.33	2.58

Kuva 2. t-testin taulukkoarvot 95 % luottamustasolla<sup>11</sup>

### 2.1.3 Uusittavuus

Uusittavuudella ilmaistaan mittaustuloksen yhtäläisyyttä muuttuneissa olosuhteissa. ”Menetelmän uusittavuus tarkoittaa sitä täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun mittaukset tehdään samasta näytteestä, samalla menetelmällä eri laboratorioissa eri laitteiden välillä.” (Mikes 2011: 20)

Laboratorion sisäisen uusittavuuden testauksessa tarkastellaan määritysten tekijän vaikutusta tuloksiin. Testissä kaksi eri henkilöä tekee näytteenkäsittelyn kaikille analysoitaville näytteille ja määrittää näytteistä rauta-, kromi-, nikkeli- sekä fosforipitoisuuden. Kumpikin henkilö valmistaa kuusi rinnakkaista kaikista analysoitavista näytteistä.

Saaduista tuloksista lasketaan keskiarvo ( $\bar{x}$ ), keskihajonta ( $s$ ) ja suhteellinen keskihajonta (RSD-%). Tuloksen suhteellisen keskihajonnan tulisi olla korkeintaan 2,0 % rauta-, kromi- ja nikkeli-analyseissä, mutta fosforimittausten suhteellisen keskihajonnan tulisi olla korkeintaan 3,0 %. Tuloksia tarkastellaan F-testin

ja t-testin avulla, kuten toistettavuudessa (ks. toistettavuus). Tulosten tulisi olla alle t-testin taulukkoarvon, jotta tulokset olisivat toistettavia.

Menetelmää testattiin Turun ammattikorkeakoulun Lemminkäisenkadun toimipisteessä 4100 MP-AES –laitteella, joka on päivitetty 4200–malliksi. Åbo Akademien ICP-OES –laitteella tehtiin myös mittaukset, jotta voitiin verrata MP-AES – ja ICP –mittausten ero. Näytteenkäsittely tehtiin CrisolteQ:lla ja näytteet mitattiin Åbo Akademiassa ja Turun ammattikorkeakoulussa.

Tuloksista tehtiin ANOVA-testi (engl. *Analysis of variance*), jota käytetään, kun tutkitaan eroavatko kahden tai useamman ryhmän keskiarvot tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Tässä opinnäytetyössä käytettiin yksisuuntaista varianssi-analyysiä, koska haluttiin verrata keskiarvoja toisiinsa. Analyysin lähtöoletus on, että nollahypoteesi käy toteen. Nollahypoteesi tarkoittaa, että keskiarvot ovat yhtä suuria. Testissä tutkitaan varianssi kahdessa osassa; tutkitaan ryhmien sisäistä hajontaa (WSS, engl. *Within-sample mean square*) ja ryhmäkeskiarvon välistä hajontaa (BSS, eng. *Between-sample mean square*). Näitä kahta tulosta vertaillaan ANOVAN omalla F-testillä. Jos F-testin tulos eroaa tilastollisista arvoista, voidaan olettaa ettei nollahypoteesi käy toteen eli keskiarvot eroavat toisistaan. Vapausasteet laskettiin BSS:llä ja WSS:llä. Kuvassa 3 ovat F-testin taulukkoarvot ANOVA-testissä, jossa taulukkoarvo on ympyröity 95 % luottamustasolla (3,885).<sup>11</sup>

v <sub>2</sub>	v <sub>1</sub>												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.744	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

v<sub>1</sub> = number of degrees of freedom of the numerator; v<sub>2</sub> = number of degrees of freedom of the denominator.

Kuva 3. ANOVA-testin taulukkoarvot.<sup>11</sup>

Laskukaavat testissä ovat:

$$BSS = \sum_i (n_i - \bar{x}_i)^2 + \sum_j (n_j - \bar{x}_j)^2 + \sum_k (n_k - \bar{x}_k)^2, \text{vapausasteet} : m - 1 = 2$$

$$WSS = n \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + n \cdot (\bar{x}_j - \bar{x})^2 + n \cdot (\bar{x}_k - \bar{x})^2, \text{vapausasteet} : m(n - 1) = 12$$

$$F = \frac{\frac{BSS}{m-1}}{\frac{WSS}{m(n-1)}}$$

n = näytteiden kokonaismäärä yhdessä ryhmässä = 6

m = näyteryhmien määrä = 3

$\bar{x}$  = kaikkien näyteryhmien keskiarvo

n<sub>i</sub> = ensimmäisen ryhmän näytteiden tulokset

$\bar{x}_i$  = ensimmäisen näyteryhmän keskiarvo

n<sub>j</sub> = toisen ryhmän näytteiden tulokset



$\bar{x}_j$  = toisen näyteryhmän keskiarvon

$n_k$  = kolmannen ryhmän näytteiden tulokset

$\bar{x}_k$  = kolmannen näyteryhmän keskiarvo<sup>11</sup>

#### 2.1.4 Häiriökestävyys

Häiriökestävyydestä testataan, miten erilaiset muutokset vaikuttavat analyysimenetelmän toimintaan. Tämä kertoo laboratorion toimintavarmuudesta.<sup>5</sup>

Jos häiriökestävyydestä ilmenee merkittävää poikkeamaa ja huomataan jonkun muuttuvan tekijän vaikuttavan mittaustuloksiin, tehdään muuttuvalla tekijällä lisäkokeita ja asetetaan hyväksyttävät rajat. Tulosten avulla pyritään poistamaan tai minimoimaan muuttuvan tekijän vaikutus; esimerkiksi jos lämpötilavaihtelu vaikuttaa, voitaisiin pyrkiä pitämään lämpötila tasaisena niiden tiettyjen hyväksyttävien rajojen sisällä.<sup>5</sup>

Menetelmän häiriökestävyydestä testattiin näyteliuosten ja standardien säilyvyyttä. Samoja näyteliuoksia mitattiin lokakuusta helmikuuhun. Saaduista tuloksista seurattiin liuosten pitoisuuksien vaihtelua viiden kuukauden ajalta. Tuloksista arvioitiin, miten pitkään näyte- ja standardiliuokset säilyivät määrityskelpoisina.

Häiriökestävyydestä testattiin myös erilaisia liuosten valmistustapoja, kuten liuosten laimentamisen muuttamisen vaikutusta tuloksiin. Samoja näyteliuoksia laimennettiin 1 ml 100 ml:n mittapulloon ja 0,5 ml 50 ml:n mittapulloon. Näytteistä valmistettiin kolme rinnakkaista. Tuloksen tulisi olla riippumaton laimennoksesta.

Mittaushuoneen lämpötila vaikuttaa yleisesti mittauksiin. Mittaukset tehtiin yleensä aina noin 20 °C lämpötilassa, mutta tässä testissä tutkittiin, miten lämpötilan vaihtelu vaikuttivat tuloksiin. Samoja näytteitä mitattiin 18 °C:ssa ja 24 °C:ssa. Näytteistä valmistettiin kolme rinnakkaista.

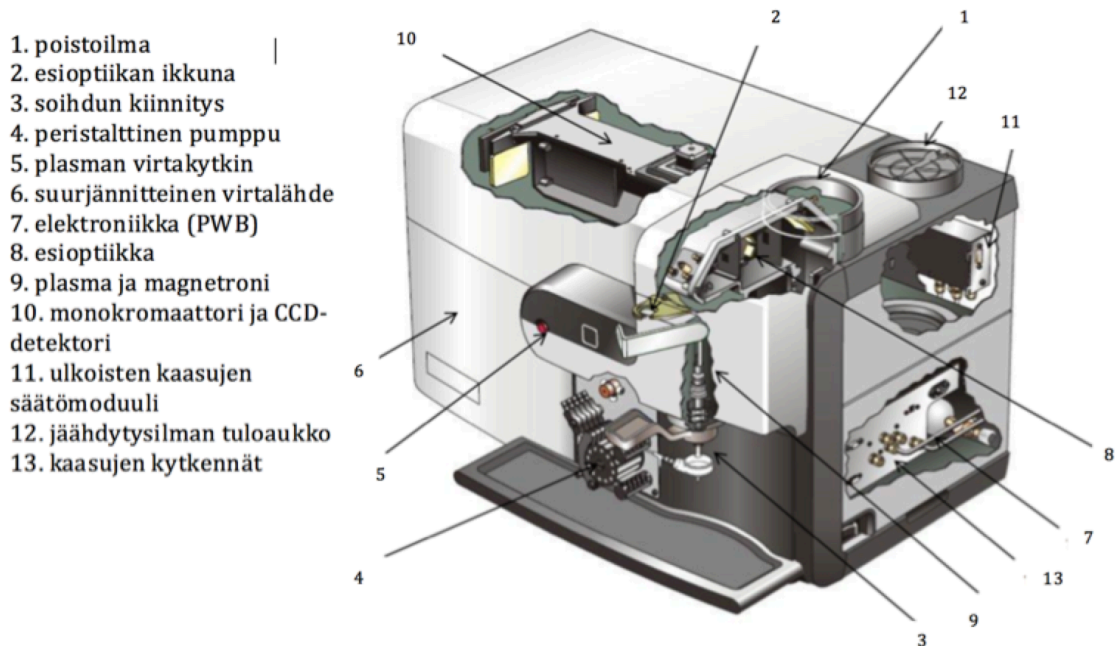
### 3 MIKROAALTOPLASMA- ATOMIEMISSIONOSPEKTROFOTOMETRI

Mikroaaltoplasma-atomiemissionspektrofotometriassa (MP-AES) liuosmuodossa oleva näyte syötetään laitteeseen joko käsin tai automaattisella näytteensyöttäjällä. Näyte johdetaan pumpulla nesteenä sumuttimeen, jossa se yhdistyy typpi-kaasuun muodostaen aerosolia. Tästä aerosolista ainoastaan pieni osa päätyy sumukammioista soihduun ja plasmaan, kun taas suurin osa aerosolista tiivistyy sumukammiossa takaisin nesteeksi ja virtaa pois jäteletkua pitkin. Näyte johdetaan plasmasoihtuun, jossa näyte virittyy. Virityksen purkautumisen emissio havaitaan detektorilla.<sup>12</sup>

Plasma virittää tutkittavat atomin elektronit korkeammalle energiatasolle ja detektori analysoi virittyneen tilan purkautuessa emittioituvan valon. Tämä mahdollistaa useamman alkuaineen analysoimisen näytteestä samanaikaisesti, koska emittoituvan valon aallonpituus on jokaiselle alkuaineelle ominainen. Emissionspektrofotometrissä monokromaattori on laitteen osa, joka jakaa emittoituvan säteilyn spektriiksi. Monokromaattori suodattaa liian säteilyn pois emissiosta, jotta detektori voi havaita paremmin signaalin voimakkuuden ja aallonpituuden. Spektri koostuu useista eri aallonpituuksia sisältävistä spektriviivoista. Jokaiselle alkuaineelle ominaisten aallonpituuksien avulla voidaan spektrofotometrillä tunnistaa spektristä säteilyä emittoinut alkuaine ja määrittää sen pitoisuus, sillä emissiointensiteetin voimakkuus on suoraan verrannollinen alkuaineen pitoisuuteen. Pitoisuus määritetään standardisuoran avulla lineaarisella alueella.<sup>13</sup>

MP-AES:llä plasma sytytetään argonkaasulla. Plasma syntyy, kun argonkaasuun tuodaan energiaa muuttuvan magneettikentän avulla. Magnetroneilla luodaan MP-AES -laitteelle nämä magneettikentät sekä ionisoi soihdussa kulkevan argonkaasun Tesla -purkauksella ja pitää mikroaalloilla plasman tässä lämpötilassa. Plasman lämpötila on 5000 Kelviniä.<sup>12</sup> Laite käyttää plasmakaasuna typpeä,

joka saadaan joko typpikaasupullosta tai typpigeneraattorista. Typpigeneraattori erottelee typen paineilmasta. Kuvassa 4 on esitetty MP-AES –laitteen osat.<sup>14</sup>



Kuva 4. MP-AES –laitteen osat<sup>13</sup>

MP-AES –laitteen soihtu on pystyasennossa ja mittaus on aksiaalinen eli mittaus tapahtuu kohtisuoraan plasman päästä.<sup>15</sup> MP-AES 4200–laitteen plasman lämpötila on 5000 K, jonka takia sen detektorajat ovat alhaisempia kuin esimerkiksi liekkiatomiabsorptiospektrofotometrillä, FAAS –laitteella (engl. *Flame atomic absorption spectroscopy*), jonka lämpötila nousee noin 2500 Kelviniin. Korkeampi lämpötila voimistaa emissiointensiteettiä. Tämä detektorajan parantaminen mahdollistaa fosforin analysoimisen, jolla on erittäin korkeat detektorajat FAAS –laitteella.<sup>16</sup>

MP-AES:llä näytteen suolapitoisuus ja liuenneiden kiintoaineiden kokonaismäärän täytyy olla tietyn rajan alapuolella soihdun ja sumuttimen takia. Liika suola tai kiintoaine aiheuttaa soihdun ylikuumentumista ja signaalitason laskemista.<sup>17</sup> Agilent Technologies on ilmoittanut mittausten pysyvän tasaisena, kun suolan ja kiintoaineiden pitoisuudet ovat 0-3 %.<sup>16</sup> Agilentin menetelmässä Analysis of domestic sludge using the Agilent 4200 MP-AES on suolan ja kiintoaineiden pitoisuus ollut 1 %<sup>18</sup>, mutta Agilentin menetelmässä Determination of available

nutrients in soil using the Agilent 4200 MP-AES suolan ja kiintoaineiden pitoisuus on ollut 10 %<sup>19</sup>. Agilentin katalogin mukaan sumuttimen suolan ja kiintoaineen raja on 25 %.<sup>20</sup>

### 3.1 Menetelmän parametrit

Menetelmä on kehitetty CrisolteQ:in Agilent MP-AES 4200-laitteelle. Typpi virtaa MP-AES -laitteelle Agilentin 4107-typigeneraattorista ja näytteensyötössä käytetään automaattista näytteensyöttöjärjestelmää (SPS3). Kuvassa 5 on esitetty CrisolteQ:n tiloissa oleva MP-AES -laitteisto sekä Cemin Mars 6 -märkäpolttolaitte.



Kuva 5. CrisolteQ:n MP-AES -laitteisto sekä Cemin Mars 6 -märkäpolttolaitte.

Analyysiä varten MP-AES -laitteelle asetetaan seuraavat ajo-olosuhteet:

- Aallonpituus (engl. *Wavelength*) : eri alkuaineille omansa (ks. Taulukko 1)
- Lukuaika (engl. *Read time*): eri alkuaineille omansa (ks. Taulukko 1)
- Kantajakaasun virtaus (engl. *Nebulizer flow*): eri alkuaineille omansa (ks. Taulukko 1)
- Toistot (engl. *Replicates*): 3, paitsi näytteiden toistettavuustestiä tehdessä laitteen toistot ovat 10

- Pumpun nopeus (engl. *Pump speed*): 7 rpm
- Näytteenottoaika (engl. *Sample uptake time*): 40 s
- Huuhteluaika (engl. *Rinse time*): 80 s, paitsi fosforin määrittämisessä 90 s
- Tasapainotusaika (engl. *Stabilization time*): 15 s

Taulukko 1. Mitattavat alkuaineet ja niiden mittausaallonpituudet, lukuajat sekä kantajakaasun virtaus

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Luku aika (s)	Kantajakaasun virtaus (l/min)
Cr	425,433	3	0,9
Fe	371,993	5	0,7
Ni	305,454	3	0,9
P	214,915	3	0,45

Menetelmässä käytettävät standardit valmistettiin monialkuainestandardista, Merck, 1.11355.0100, 1000 ppm, Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, Zn. Näistä alkuaineista määritettiin kromi, rauta ja nikkeli. Fosforiliuokset valmistettiin erillisestä kantaliuoksesta, Afa Aesar, Lot. 61400457, 1000 ppm.

Fosforistandardit valmistettiin erikseen eikä yhdistetty samoihin liuoksiin monialkuainestandardien kanssa. Monialkuainestandardeista tehtiin taulukon 2 ja taulukon 3 mukaiset laimennokset, jossa taulukossa 2 on esitetty 1 000 ppm kantaliuoksesta tehdyt laimennokset ja taulukossa 3 10 ppm työliuoksesta tehdyt jatkolaimennokset. Liuokset kestävästi väkevällä typpihapolla 4 ml 100 ml:n mittapulloihin taulukoiden 2 ja 3 mukaisesti. Hapon määrä sisällytettiin liuoksen lopputilavuuteen.

Taulukko 2. Standardien laimentaminen 1000 ppm monialkuainestandardin kantaliuoksesta

Pitoisuus (ppm)	Pipetointi (ml)	Mittapullo (ml)	Typpihappo (ml)
1	0,1	100	4
10	1	100	4
50	5	100	4

Taulukko 3. Standardien laimentaminen 10 ppm monialkuainetyöliuoksesta

Pitoisuus (ppm)	Pipetointi (ml)	Mittapullo (ml)	Typpihappo (ml)
0,01	0,1	100	4
0,04	0,4	100	4
0,6	6	100	4

Taulukossa 4 on 1000 ppm kantaliuoksesta tehdyt laimennokset ja taulukossa 5 10 ppm työliuoksesta tehdyt jatkolaimennokset. Liuokset kestävästi väkevällä typpihapolla 4 ml 100 ml:n mittapulloihin taulukoiden 4 ja 5 mukaisesti. Hapon määrä sisällytettiin liuoksen lopputilavuuteen.

Taulukko 4. Standardien laimentaminen 1000 ppm fosforistandardin kantaliuoksesta

Pitoisuus (ppm)	Pipetointi (ml)	Mittapullo (ml)	Typpihappo (ml)
1	0,1	100	4
10	1	100	4
50	5	100	4

Taulukko 5. Standardien laimentaminen fosforin 10 ppm työliuoksesta

Pitoisuus (ppm)	Pipetointi (ml)	Mittapullo (ml)	Typpihappo (ml)
0,6	6	100	4

Validoinnin esitesteissä selvitettiin määritettävien alkuaineiden mittausalueet. Raudan mittausalue alkaa 0,04 ppm ja päättyy 50 ppm. Nikkelin ja kromin mittausalueet alkavat 0,01 ppm ja päättyvät 50 ppm. Fosforin mittausalue alkaa 0,6 ppm ja päättyy 50 ppm. Taulukossa 6 on määritettävien alkuaineiden mittausalueet, jotka on selvitetty validoinnin esitesteillä.

Taulukko 6. Raudan, kromin, nikkelin ja fosforin mittausalueet

Alkuaine	Pienin pitoisuus (ppm)	Suurin pitoisuus (ppm)
Rauta	0,04	50
Kromi	0,01	50
Nikkeli	0,01	50
Fosfori	0,6	50

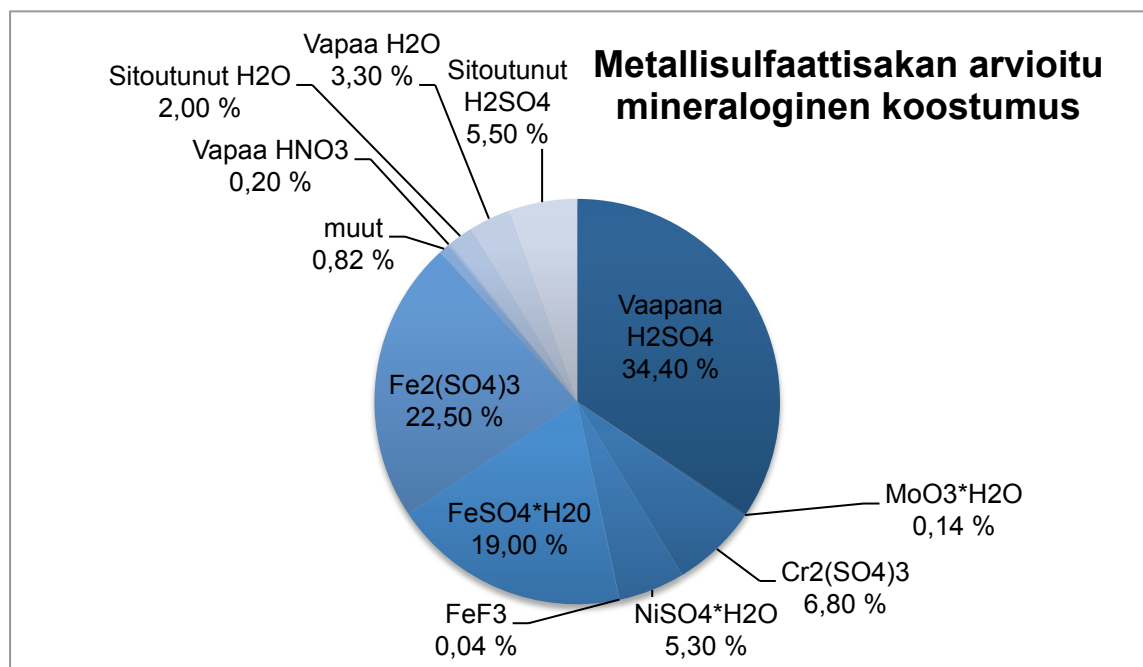
### 3.2 Laadunohjausnäyte

Laadunohjausnäyteellä (engl. *Quality control sample*) voidaan seurata tulosten tasaisuutta mittaamalla sitä ajon aikana ja seuraamalla sen pitoisuutta ajosta toiseen. Laadunohjausnäytteen pitoisuus tunnetaan, joten tulosten pitää pysyä samana. Tässä menetelmässä laadunohjausnäytteeksi on valittu kaupallisesta liuksesta laimennettu standardinäyte ja sitä mitataan ajossa viiden näytteen välein. Kaupallisesta standardista laimennettu liuos valittiin, koska sen pitoisuus tunnettiin.

Mittauksissa käytetään fosforilla 5 ppm:n laadunohjausnäytettä ja raudalla, nikkelillä sekä kromilla 1 ppm:n laadunohjausnäytettä. Laadunohjausnäytteen mitaustulos on hyväksyttävä, kun tulos on todelliseen pitoisuuteen verrattuna fosforilla 70-130 %, raudalle 80-120 % ja nikkelille ja kromille 90-110 %. Jos laadunohjausnäyte ylittää tai alittaa nämä rajat, laite mittaa standardit uudelleen määrittäen uudet standardisuorat sekä vääriksi mitatut edelliset 5 näytettä uudelleen.

## 4 NÄYTTEET

CrisolteQ käyttää prosessin pääraaka-aineena ruostumattoman teräksen valmistuksesta tullutta sivuvirtaa, joka on terästeollisuuden peittauksesta tulevaa metallisulfaattisakkaa (engl. *Pickling acid residue, PAR*). Vihreä, kiteinen sakka sisältää pääasiassa sulfaatteja, rautaa, kromia ja nikkeliä. Metallit ovat raaka-aineessa metallisulfaattikiteinä. Kuviossa 1 on esitetty metallisulfaattisakan arvioitu mineraloginen koostumus. Sakasta noin kolmasosa on vapaata rikkihappoa.<sup>21</sup>

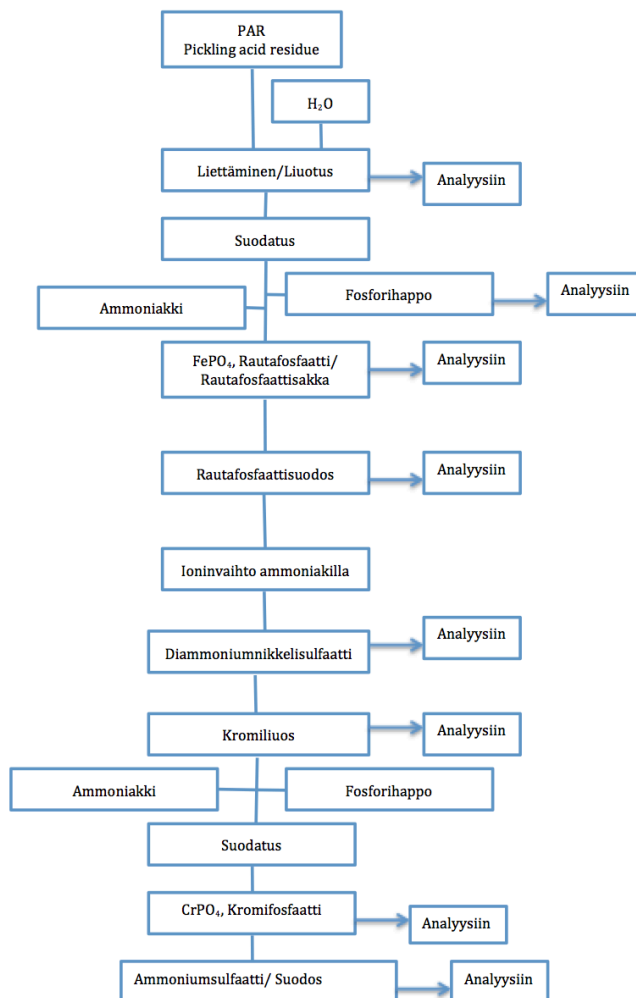


Kuvio 1. Metallisulfaattisakan, prosessin pääraaka-aineen, arvioitu mineraloginen koostumus.<sup>21</sup>



#### 4.1 Yrityksen tuotantoprosessi ja näytteiden valmistus

Opinnäytetyö tehdään yrityksen tulevan prosessin laadunvarmistusta varten. Tätä työtä varten valmistettiin näytteet laboratoriomittakaavassa. Kuviossa 2 on esitetty yksinkertaistettu prosessikaavio yrityksen tuotantoprosessista sekä näytteistä, jotka prosessista tulevat MP-AES –laitteelle analyysiin. Metalleja analysoidaan tuotantoprosessin raaka-aineista, välituotteista sekä lopputuotteista. Pääraaka-aine prosessissa on metallisulfaattisakka ja apuraaka-aineena fosforihappo ja ammoniakkivesi. Välituotteita ovat rautafosfaattiliuos sekä kromiliuos. Lopputuotteiksi saadaan rautafosfaattia, diammoniumnikkelisulfaattia, kromifosfaattia ja ammoniumsulfaattia.



Kuvio 2. Prosessikaavio yrityksen tulevasta tuotannosta.<sup>22</sup>

Tehtaalla 1000 kg metallisulfaattisakkaa lietetään 1000 kg veteen. Tätä seosta sekoitetaan 12 tunnin ajan, jonka jälkeen näytettä otetaan analyysiin. Prosessia varten lietettyä sakkaa laimennetaan vielä 1:1 veteen.<sup>22</sup>

Laimentamisen jälkeen prosessiin lisätään fosforihappoa, joka on yksi näytteistä MP-AES –analyysiä varten. Metallisulfaattisakkaliuos jäädytetään noin 5 °C:een. Tähän lisätään ammoniakkivettä, kunnes pH on 2,5. Tällöin rautafosfaatti saostuu pentahydraattina ja se erotetaan suodattamalla. Rautafosfaatti ja sen suodos tulevat analyysiin MP-AES:lle. Prosessissa jatkaa suodos, joka sisältää nikkeliä, kromia ja sulfaatteja.<sup>22</sup>

Suodos ajetaan ioninvaihtopylvään läpi. Ioninvaihtohartsina käytetään DOMEX<sup>tm</sup> M4195 –kationivaihtohartsia. Tämä hartsi on selektiivinen kuparille, nikkelille ja koboltille ja sitä käytetään erityisesti happamisessa olosuhteissa (pH 2).<sup>23</sup> Nikkeli eluoidaan ammoniakkivedellä diammoniumnikkelisulfaattina. Diammoniumnikkelisulfaatti on yksi tuotteista ja se analysoidaan MP-AES:llä.<sup>22</sup>

Ioninvaihdosta tullut suodos, kromia ja sulfaattia sisältävä kromiliuos, saostetaan. Tässä vaiheessa pH:ta ja lämpötila nostetaan ja kromi saostuu kromifosfaattina. Loppuliukseksi jäänyt ammoniumsulfaatti analysoidaan ja se on viimeisin neljästä tuotetusta tuotteesta.<sup>22</sup>

Rautafosfaatti valmistettiin laboratorio-olosuhteissa lisäämällä 200 ml metallisulfaattisakkaa 200 ml:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 14 ml puhdasta fosforihappoa (85 %), jolloin liuoksen pH oli 0,19 (1,9 °C). Ammoniakkivedellä (24,5 %) nostettiin pH:ta. Ammoniakkiveden lisäyksen aikana lämpötila täytyi pitää alle 7 °C:ssa. Kun oli saavutettu haluttu pH (2,5), liuos suodatettiin ja rautafosfaatti otettiin talteen. Suodos jatkoi prosessissa. Rautafosfaattia pidettiin noin vuorokauden ajan vakuumiuunissa 75 °C:ssa.

Rautafosfaatin suodosta ajettiin 5 litraa DOMEX<sup>tm</sup> M4195 –kationivaihtohartsin läpi. Tästä tuli ensin ulos kromiliuos, joka ei sisältänyt enää nikkeliä. Tämän jälkeen kationivaihtohartsiin lisättiin vettä, kunnes kolonnista saatiin ulos neutraalia liuosta. Regenerointi tapahtui ammoniakkivesiliuoksella, joka valmistettiin

sekoittamalla 500 ml ammoniakkivettä 500 ml:aan vettä. Tätä ioninvaihtokoloniin kaatamalla saatiin talteen sininen diammoniumnikkelisulfaattiliuos.

Kromiliuosta laitettiin 750 ml lämpöhauteeseen. Liuos lämmitettiin 60-70 °C:ksi. Alussa pH oli 2,69 64 °C:ssa. Ammoniakkivedellä (24,5 %) nostettiin pH 7:ään. Liuoksen annettiin olla sekoituksessa noin 30 minuuttia ennen suodatusta. Sekoituksen ajan lämpötilaa pidettiin 60-70 °C:ssa. Tässä muodostui saostuma, joka on kromifosfaattia. Jäljellä jäänyt suodos oli ammoniumsulfaattia.

## 4.2 Näytteenkäsittely

Prosessista tulee MP-AES –analyysiin kahdeksan näytettä. Nämä ovat metallisulfaattisakka (PAR), fosforihappo, rautafosfaatti, rautafosfaatin suodos, diammoniumnikkelisulfaatti, kromiliuos, kromifosfaatti ja ammoniumsulfaatti. Näytteet ovat erilaisia, joten niiden näytteenkäsittelytavat poikkeavat toisistaan. Näytteenkäsittely jaetaan kiinteisiin ja nestemäisiin näytteisiin. Kiinteät näytteet märkämpöletään ja nestemäiset sentrifugoidaan tarvittaessa. Nestemäiset näytteet laimennetaan joko pipetoimalla tai punnitsemalla.

### 4.2.1 Kiinteät näytteet

MP-AES –laitteella mitataan vain liuosmuodossa olevia näytteitä. Kiinteät näytteet hajotetaan märkämpöletolla Cemin Mars 6 –laitteella. Laite käyttää mikroaaltoenergiaa poolisten tai ionisten näytteiden lämmittämiseen nopeasti ja korkeassa paineessa. Mikroaallot saavat näytteessä olevat ionit ja pooliset yhdisteet värähtelemään ja liikenopeuden kasvaessa syntyy lämpöä. Reaktionopeus kasvaa, mikä johtaa märkämpöletton nopeutumiseen sekä saantojen paranemiseen. Laite siis hajottaa kiinteät näytteet lämmittämällä ne mikroaalloilla korkeassa paineessa. Tällöin metallit ja niiden suolat muuttuvat ionimuotoon, jolloin ne ovat täysin liuenneet.<sup>24</sup>

Kiinteitä näytteitä ovat rautafosfaatti ja kromifosfaatti. Niitä punnitaan analyysivaa’alla tarkasti noin 0,5 g märkämpölettoputkeen. Märkämpölettoputkeen lisä-

tään 2,5 ml typpihappoa ja 7,5 ml suolahappoa. Märkäpoltto tapahtuu Cemin Mars 6 –laitteella. Märkäpoltton parametrit:

- Vaiheet (engl. *Stages*): 1
- Teho (engl. *Power*): 290 – 1800 W
- Lämpötilan nousuaika (engl. *Ramp time*): 20:00 min
- Pitoaika (engl. *Hold time*): 10:00 min
- Lämpötila (engl. *Temperature*): 190 °C

Märkäpoltossa teho on 290 – 1800 W:ssa. Lämpötila nousee aluksi 20 minuutin ajan 190 °C:seen. Lämpötila pysyy 190 °C:ssa 10 minuutin ajan, jonka jälkeen alkaa jäähdytys.

Rautafosfaatti valmistettiin oikeellisuus-, toistettavuus-, ja uusittavuustestiä varten punnitsemalla sitä 0,5 g märkäpolttoputkeen johon lisättiin 2,5 ml typpihappoa ja 7,5 ml suolahappoa. Märkäpoltton jälkeen liuennut rautafosfaatti siirrettiin 250 ml:n mittapulloon ja täytettiin vedellä. Liuos jatkolaimennettiin oikeellisuustestiä varten pipetoimalla 1 ml 10 ml:n mittapulloon ja toistettavuus- sekä uusittavuustestiä varten 1 ml 50 ml:n mittapulloon. Väkevää typpihappoa lisättiin 0,4 ml 10 ml:n mittapulloon ja 50 ml:n mittapulloihin 2 ml väkevää typpihappoa. Häiriökestävyydestiä varten rautafosfaattia punnittiin 0,2 g märkäpolttoputkeen ja lisättiin 2,5 ml typpihappoa ja 7,5 ml suolahappoa. Märkäpoltton jälkeen se siirrettiin 250 ml:n mittapulloon ja täytettiin vedellä. Tätä laimennettiin vielä pipetoimalla 0,5 ml 25 ml:n mittapulloon. Väkevää typpihappoa lisättiin 1 ml 25 ml:n mittapulloon. Taulukossa 7 on esitetty rautafosfaatin laimennokset ja niistä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 7. Rautafosfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Oikeellisuus	Toistettavuus	Uusittavuus	Häiriökestävyys
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	0,5 g/250 ml	0,5 g/250 ml	0,5 g/250 ml	0,2 g/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	-	Fe,Cr, Ni	Fe,Cr, Ni	Fe,Cr, Ni
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml/10 ml	1ml /50 ml	1 ml/50 ml	0,5 ml/25 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P,Fe,Cr,Ni	P	P	P

Toistettavuus- ja uusittavuustestissä kromifosfaattia punnittiin 0,5 g märkäpolttoputkeen ja lisättiin 2,5 ml typpihappoa ja 7,5 ml suolahappoa. Märkäpolton jälkeen liuennut kromifosfaatti siirrettiin 250 ml:n mittapulloon ja täytettiin vedellä. Liuosta jatkolaimennettiin pipetoimalla 5 ml 100 ml:n mittapulloon. Taulukossa 8 on esitetty kromifosfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet.

Taulukko 8. Kromifosfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet.

	Toistettavuus	Uusittavuus
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	0,5 g/ 250 ml	0,5 g/250 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Fe	Fe
<b>Jatkolaimennos</b>	5 ml/100 ml	5 ml/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P,Cr,Ni	P,Cr,Ni

#### 4.2.2 Nestemäiset näytteet

Nestemäisiä näytteitä ovat metallisulfaattisakan liuos (1:1 liuotettuna veteen), fosforihappo, rautafosfaattisuodos, kromiliuos, diammoniumnikkelisulfaatti ja ammoniumsulfaatti. Näytteet sentrifugoitiin 5000 rpm:n kierrosnopeudella 15 minuutin ajan.

Toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten metallisulfaattisakan liuosta punnittiin 2 g 250 ml:n mittapulloon, lisättiin 10 ml väkevää typpohappoa ja täytettiin ve-

dellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon, johon lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Taulukossa 9 on esitetty metallisulfaattisakan laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 9. Metallisulfaattisakan (PAR) laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Toistettavuus	Uusittavuus
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	2 g/250 ml	2 g/250 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Fe,Cr,Ni	Fe,Cr,Ni
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml /100 ml	1 ml/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P	P

Toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten fosforihappoa punnittiin 5 g 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon, johon lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Taulukossa 10 on esitetty fosforihapon laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 10. Fosforihapon laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Toistettavuus	Uusittavuus
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	5 g/50 ml	2 g/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Cr,Ni	Fe,Cr,Ni
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml/100 ml	1 ml/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Fe	P
<b>Jatkolaimennoksesta jatkolaimennos</b>	1 ml/100 ml	-
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P	-

Oikeellisuus-, toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten rautafosfaattisuodosta pipetoitiin 1 ml 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos oikeellisuustestiä varten pipetoimalla 1 ml 10 ml:n mittapulloon, lisättiin 0,4 ml väkevää typpihappoa ja

täytettiin vedellä merkkiin. Toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten pipetoitiin 1 ml 50 ml mittapulloon ja lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Häiriökestävyydestiä varten rautafosfaattisuodosta laimennettiin pipetoimalla 0,5 ml 50 ml:n mittapulloon, lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tätä jatkolaimennettiin pipetoimalla 0,5 ml 25 ml:n mittapulloon ja lisättiin 1 ml väkevää typpihappoa. Taulukossa 11 on esitetty rautafosfaattisuodoksen laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 11. Rautafosfaattisuodoksen laimennokset ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Oikeellisuus	Toistettavuus	Uusittavuus	Häiriökestävyys
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	1 ml/100 ml	1 ml/100 ml	1 ml/100 ml	0,5 ml/50 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	-	Fe,Cr,Ni	Fe,Cr,Ni	Fe,Cr,Ni
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml/10 ml	1 ml/ 50 ml	1 ml/50 ml	0,5 ml/25 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P,Fe,Cr,Ni	P	P	P

Toistettavuustestiä varten ammoniumsulfaattia laimennettiin pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon ja tästä jatkolaimennettiin pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Uusittavuustestiä varten ammoniumsulfaattia pipetoitiin 1 ml 10 ml:n mittapulloon, lisättiin 0,4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon, johon lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Taulukossa 12 on esitetty ammoniumsulfaatin laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 12. Ammoniumsulfaatin laimennokset ja niistä mitattavat alkuaineet.

	Toistettavuus	Uusittavuus
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	-	1 ml/10 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Cr,Ni, Fe	Cr,Ni, Fe
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml/100 ml	1 ml/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	-	P
<b>Jatkolaimennoksesta jatkolaimennos</b>	1 ml/100 ml	-
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P	-

Oikeellisuustestiä varten diammoniumnikkelisulfaattia pipetoitiin 1 ml 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten pipetoitiin 5 ml 50 ml:n mittapulloon, lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 5 ml 50 ml:n mittapulloon, lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Häiriökestävyydestiä varten diammoniumnikkelisulfaattia laimennettiin pipetoimalla 2,5 ml 25 ml:n mittapulloon, lisättiin 1 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tätä jatkolaimennettiin pipetoimalla 2,5 ml 25 ml:n mittapulloon, lisättiin 1 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Taulukossa 13 on esitetty diammoniumnikkelisulfaatin laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 13. Diammoniumnikkelisulfaatin laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Oikeellisuus	Toistettavuus	Uusittavuus	Häiriökestävyys
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	1 ml/100 ml	5 ml/ 50 ml	5 ml/50 ml	2,5 ml/25 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	-	P,Fe,Cr	P,Fe,Cr	P,Fe,Cr
<b>Jatkolaimennos</b>	1 ml/100 ml	5 ml/50 ml	5 ml/50 ml	2,5 ml/25 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P,Fe,Cr,Ni	Ni	Ni	Ni



Toistettavuus- ja uusittavuustestiä varten kromiliuosta pipetoitiin 1 ml 100 ml:n mittapulloon, lisättiin 4 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Tästä tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 5 ml 50 ml:n mittapulloon, johon lisättiin 2 ml väkevää typpihappoa ja täytettiin vedellä merkkiin. Taulukossa 14 on esitetty kromiliuoksen laimennokset sekä mitattavat alkuaineet.

Taulukko 14. Kromiliuoksen laimennokset eri testeissä ja mitattavat alkuaineet laimennoksista.

	Toistettavuus	Uusittavuus
<b>Ensimmäinen laimennos</b>	1 ml/100 ml	1 ml/100 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	Fe,Cr,Ni	Fe,Cr,Ni
<b>Jatkolaimennos</b>	5 ml/50 ml	5 ml/50 ml
<b>Mitattavat alkuaineet</b>	P	P

## 5 TULOKSET

### 5.1 Oikeellisuus

Analyysimenetelmän oikeellisuus testattiin saantokokeella ja vertailulla referenssimateriaaliin.

#### 5.1.1 Saantokoe

Saantokokeessa lisättiin tunnettu määrä mitatun alkuaineen standardiliuosta näytteisiin. Vaatimus testin läpäisemiseen oli, että saantoprosentti oli 80–120 % ja saatujen tulosten suhteellinen keskihajonta (RSD-%) tuli olla raudalla, nikkeillä ja kromilla korkeintaan 2,0 %, mutta fosforilla korkeintaan 3,0 %.

Rautafosfaatin testeissä kaikkien mitattujen alkuainetulokset olivat keskiarvoiltaan hyväksytyjen rajojen sisällä. Alkuaineista fosfori ja rauta eivät läpäise testiä liian suuren suhteellisen keskihajonnan takia. Rautafosfaatin laimennokset tehtiin 10 ml mittapulloon, mikä lisää virhettä. Tämä johtuu mittapullon ongelmallisesta täyttämisestä sekä suuresta mittausrvirheestä pullossa ( $\pm 0,025$  ml). Taulukossa 15 on rautafosfaatin saantokokeen tulokset.

Taulukko 15. Rautafosfaatin saantokokeen tulokset.

Rautafosfaatti	Keskiarvo (%)	Hyväksytty/Hylätty	RSD-%	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	86	Hyväksytty	14,3	Hylätty
<b>Fe</b>	108	Hyväksytty	9,7	Hylätty
<b>Cr</b>	94	Hyväksytty	0,5	Hyväksytty
<b>Ni</b>	95	Hyväksytty	0,8	Hyväksytty

Rautafosfaattisuodoksen määritysten keskiarvot eli ovat hyväksytyjä 80-120 % välillä. Fosforimäärityksen suhteellinen keskihajonta on hieman yli 3,0 % rajan, jolloin tulos hylätään. Raudan, kromin ja nikkelin suhteellinen keskihajonta on

2,0 %:n rajoissa. Taulukossa 16 on esitetty rautafosfaattisuodoksen saantokokeen tulokset.

Taulukko 16. Rautafosfaattisuodoksen saantokokeen tulokset

Rautafosfaattisuodoks	Keskiarvo (%)	Hyväksytyt/Hylätty	RSD-%	Hyväksytyt/Hylätty
<b>P</b>	97	Hyväksytyt	3,1	Hylätty
<b>Fe</b>	107	Hyväksytyt	1,4	Hyväksytyt
<b>Cr</b>	116	Hyväksytyt	1,6	Hyväksytyt
<b>Ni</b>	108	Hyväksytyt	1,5	Hyväksytyt

Diammoniumnikkeli-sulfaatin analyysitulosten ovat hyväksytyt keskiarvoistaan, jotka ovat 80-120 % välillä. Fosforin suhteellinen keskihajonta on hieman yli 3,0 %, jolloin tulos hylätään. Raudan, kromin ja nikkelin tulosten suhteellinen keskihajonta on 2,0 %:n rajoissa. Taulukossa 17 on esitetty diammoniumnikkeli-sulfaatin saantokokeen tulokset.

Taulukko 17. Diammoniumnikkeli-sulfaatin saantokokeen tulokset.

Diammoniumnikkeli-sulfaatti	Keskiarvo (%)	Hyväksytyt/Hylätty	RSD-%	Hyväksytyt/Hylätty
<b>P</b>	107	Hyväksytyt	3,1	Hylätty
<b>Fe</b>	105	Hyväksytyt	1,1	Hyväksytyt
<b>Cr</b>	107	Hyväksytyt	1,4	Hyväksytyt
<b>Ni</b>	106	Hyväksytyt	0,9	Hyväksytyt

Kaikilla näytteillä saatiin 80-120 % saanto. Suhteellinen keskihajonta oli kaikilla näytteillä yli 3,0 % fosforin osalta. Ainoastaan rautafosfaatissa rautamääritysten tulos ei mennyt suhteellisen keskihajonnan (2,0 %) rajoihin.

### 5.1.2 Vertailu referenssimateriaaliin

Referenssimateriaalin vertailutestissä selvitettiin, miten lähelle laite mittaa annettua tunnettua pitoisuutta. Tulosten suhteellinen keskihajonta (RSD-%) piti olla rautamäärityksissä korkeintaan 2,0 % ja fosforimäärityksissä 3,0 %.

Vertailumateriaalina käytettiin analyysilaatuista rautafosfaattia, jossa raudan pitoisuus oli 29 % ja fosforin 16 %. Tuloksia käsiteltäessä otetaan huomioon mittausepävarmuus (2,0 %), joten voidaan todeta, että laite mittaa lähelle oikeaa arvoa, varsinkin raudalla. Näytettä kuivattiin yhden vuorokauden ajan, mutta varmuudella ei voi sanoa oliko noin 24 tuntia riittävä. Suhteellinen keskihajonta on ollut rajoissa kummallakin alkuaineella. Taulukossa 18 on tulokset testistä.

Taulukko 18. Vertailu referenssimateriaalin tulokset.

Rautafosfaatti Sigma-Aldrich	Keskiarvo (%)	Hyv/hyl	RSD-%	Hyväksyty/Hylätty
<b>P</b>	18,1	-	0,7	Hyväksyty
<b>Fe</b>	28,2	-	1,0	Hyväksyty

Suhteellinen keskihajonta on hyväksyttävien rajojen sisällä raudalla ja fosforilla. Raudan arvo eroaa 1,2 prosenttiyksikköä sertifikaattiarvosta ja fosfori eroaa 2,1 prosenttiyksikköä sertifikaattiarvosta.

## 5.2 Toistettavuus

Analyysimenetelmän toistettavuus testattiin näytteenkäsittelyn toistettavuus- ja mittauskertojen toistettavuustestillä.

### 5.2.1 Näytteenkäsittelyn toistettavuus

Näytteenkäsittelyn toistettavuus testattiin mittaamalla kuusi rinnakkaista näytettä MP-AES:llä kymmenellä toistolla. Tuloksen suhteellisen keskihajonnan (RSD-

%) tuli olla korkeintaan 2,0 % rauta-, kromi- ja nikkelimäärityksissä, mutta fosforimääritysten suhteellisen keskihajonnan tuli olla korkeintaan 3,0 %.

Rautafosfaatin analysoinnin toistettavuuden tulokset ovat hyväksytyissä rajoissa. Suhteellinen keskihajonta on alle 2,0 % kaikilla mitatuilla alkuaineilla. Taulukossa 19 on rautafosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 19. Rautafosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Rautafosfaatti	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
P	1,9	Hyväksytty
Fe	0,4	Hyväksytty
Ni	-	-
Cr	0,6	Hyväksytty

Kromifosfaatin analyysien tulokset eivät ole toistettavuudeltaan hyväksytyissä rajoissa raudalla, kromilla ja nikkelillä. Kromifosfaatti on heterogeenistä. Kromifosfaatissa metallit ovat sitoituneet fosforiin, jolloin fosforimääritys tulokset ovat toistettavampia kuin muiden määritysalkuaineiden. Fosforin toistettavuus on hyväksytyjen rajojen sisällä. Taulukossa 20 on esitetty kromifosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 20. Kromifosfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Kromifosfaatti	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
P	1,0	Hyväksytty
Fe	2,2	Hylätty
Ni	2,8	Hylätty
Cr	2,7	Hylätty

Metallisulfaattisakan analyysien toistettavuustulokset ovat hyväksytyissä rajoissa. Suhteellinen keskihajonta on alle 2,0 % kaikilla mitatuilla alkuaineilla. Taulukossa 21 on metallisulfaattisakan näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 21. Metallisulfaattisakan (PAR) näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Metallisulfaattisakka (PAR)	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	-	-
<b>Fe</b>	0,6	Hyväksytty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksytty
<b>Cr</b>	0,3	Hyväksytty

Fosforihapon analyysin tulosten toistettavuus on hyvä kaikilla muilla alkuaineilla paitsi nikkellillä. Tämä voidaan selittää saaduista signaaleista, jossa nikkelin signaali oli erittäin pieni. Nikkelisignaalin vieressä oli erittäin iso häiritsevä signaali. Nikkelin mittausaallonpituus on lähellä yhtä raudan mittausaallonpituutta. Tämä häiritsevä signaali on todennäköisesti ollut raudan aiheuttama. Taulukossa 22 on esitetty fosforihapon näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 22. Fosforihapon näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Fosforihappo	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	0,6	Hyväksytty
<b>Fe</b>	1,1	Hyväksytty
<b>Ni</b>	2,9	Hylätty
<b>Cr</b>	1,3	Hyväksytty

Rautafosfaattisuodoksen analyysien tulokset ovat toistettavia ja hyväksytyissä rajoissa. Raudan, nikkelin ja kromin suhteelliset keskihajonnat ovat alle 2,0 %. Fosforin suhteellinen keskihajonta on alle 3,0 %. Taulukossa 23 on esitetty rautafosfaattisuodoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 23. Rautafosfaattisuodoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Rautafosfaattisuodos	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	2,2	Hyväksytty
<b>Fe</b>	0,7	Hyväksytty
<b>Ni</b>	0,2	Hyväksytty
<b>Cr</b>	0,3	Hyväksytty

Ammoniumsulfaatin analyysien tulokset ovat toistettavia ja hyväksytyissä rajoissa. Nikkelin ja kromin suhteelliset keskihajonnat ovat alle 2,0 %. Fosforin suhteellinen keskihajonta on alle 3,0 %. Taulukossa 24 on esitetty ammoniumsulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 24. Ammoniumsulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Ammoniumsulfaatti	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	2,0	Hyväksytty
<b>Fe</b>	-	-
<b>Ni</b>	0,8	Hyväksytty
<b>Cr</b>	1,4	Hyväksytty

Diammoniumnikkelisulfaatin analyysien tulokset ovat toistettavia ja hyväksytyissä rajoissa. Raudan, nikkelin ja kromin suhteelliset keskihajonnat ovat alle 2,0 %. Raudan tulos on lähellä 2,0 % rajaa, mikä voi johtua raudan pienestä pitoisuudesta. Pienempi pitoisuus on vaikeampi havaita laitteella. Fosforin suhteellinen keskihajonta on alle 3,0 %. Taulukossa 25 on esitetty diammoniumnikkelisulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 25. Diammoniumnikkelisulfaatin näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	1,2	Hyväksytty
<b>Fe</b>	2,0	Hyväksytty
<b>Ni</b>	0,8	Hyväksytty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksytty

Kromiliuoksen analyysit ovat toistettava kaikilla muilla alkuaineilla, paitsi fosforin osalta. Fosforin toistettava mittaaminen on hankalaa MP-AES –laitteella. Fosforin suhteellinen keskihajonta on kuitenkin lähellä annettua 3,0 %:n rajaa. Taulukossa 26 on esitetty kromiliuoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Taulukko 26. Kromiliuoksen näytteenkäsittelyn toistettavuuden tulokset.

Kromiliuos	Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	Hyväksytty/Hylätty
<b>P</b>	3,4	Hylätty
<b>Fe</b>	0,9	Hyväksytty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksytty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksytty

### 5.2.2 Mittauskertojen toistettavuus

Mittauskertojen toistettavuutta testattiin analysoimalla samoja näytteitä kahtena eri päivänä. Päivien välillä oli eroa 2 viikkoa. Eri päiviltä saatuja tuloksia verrattiin toisiinsa. Tulosten suhteellisen keskihajonnan (RSD -%) tuli olla korkeintaan 2,0 % rauta, kromi- ja nikkelimäärityksissä, mutta fosforianalyysien suhteellisen keskihajonnan tuli olla korkeintaan 3,0 %. Eri päiviltä saatuja keskiarvoja on verrattu toisiinsa t-testillä. Sitä ennen eri päivien analyysitulosten variansseja on vertailtu F-testillä, koska t-testi lasketaan eri tavoin, jos varianssit eroavat. Mo-



lemmista testeistä saatuja arvoja on verrattu taulukkoarvoihin 95 %:n luottamustasolla.

Rautafosfaatin analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä. Fosforin osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä kertoo, että eri kerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan eri kerroilla saatuja keskiarvoja toisiinsa. Taulukossa 27 on esitetty rautafosfaatista saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 27. Rautafosfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	1,9	Hyväksytty	2,6	Hyväksytty	7,4	Hylätty
<b>Fe</b>	0,4	Hyväksytty	1,2	Hyväksytty	1,5	Hyväksytty
<b>Ni</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Cr</b>	0,6	Hyväksytty	1,6	Hyväksytty	1,3	Hyväksytty

Kromifosfaatin analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen ulkopuolella raudalla, nikkelillä ja kromilla. Fosforin, nikkelin ja kromin osalta t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri kerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan eri kerroilla saatuja keskiarvoja toisiinsa. Raudalla t-arvo meni hyväksytyjen rajojen sisälle, jolloin sen tulokset ovat toistettavia eri mittauskerroilla. Taulukossa 28 on esitetty kromifosfaatin saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 28. Kromifosfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD -%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	1,0	Hyväksytty	1,6	Hyväksytty	9,9	Hylätty
<b>Fe</b>	2,2	Hylätty	2,7	Hylätty	0,1	Hyväksytty
<b>Ni</b>	2,8	Hylätty	3,2	Hylätty	2,8	Hylätty
<b>Cr</b>	2,7	Hylätty	2,2	Hylätty	3,2	Hylätty

Metallisulfaattisakan analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä. Raudan ja nikkelin osalta t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri kerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan eri kerroilla saatuja keskiarvoja toisiinsa. Kromilla t-arvo meni hyväksytyjen rajojen sisälle. Taulukossa 29 on esitetty metallisulfaattisakasta saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 29. Metallisulfaattisakka-analyysien (PAR) mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Fe</b>	0,6	Hyväksyty	1,0	Hyväksyty	3,7	Hylätty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksyty	0,6	Hyväksyty	6,3	Hylätty
<b>Cr</b>	0,3	Hyväksyty	0,9	Hyväksyty	1,5	Hyväksyty

Fosforihapon analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä fosforilla ja raudalla ensimmäisellä mittauskerralla, nikkelillä toisella mittauskerralla ja kromilla molemmilla mittauskerralla. Kromin osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä kertoo, että eri kerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan eri kerroilla saatuja keskiarvoja toisiinsa. Fosforilla, raudalla ja nikkelillä t-arvo meni hyväksytyjen rajojen sisälle. Taulukossa 30 on esitetty fosforihapon analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 30. Fosforihappoanalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	0,6	Hyväksyty	5,0	Hylätty	2,2	Hyväksyty
<b>Fe</b>	1,1	Hyväksyty	5,1	Hylätty	1,9	Hyväksyty
<b>Ni</b>	2,9	Hylätty	0,9	Hyväksyty	1,9	Hyväksyty
<b>Cr</b>	1,3	Hyväksyty	0,9	Hyväksyty	24,0	Hylätty

Rautafosfaattisuodoksen analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä raudalla, nikkelillä ja kromilla, mutta fosforilla vain ensimmäisellä mittauskerralla. Raudan, nikkelin ja kromin osalta t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri mittauskerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun niitä verrataan toisiinsa. Fosforilla t-arvo meni hyväksytyjen rajojen sisälle. Taulukossa 31 on esitetty rautafosfaattisuodoksesta saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 31. Rautafosfaattisuodoksen analyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	2,9	Hyväksyty	5,5	Hylätty	1,5	Hyväksyty
<b>Fe</b>	0,7	Hyväksyty	1,0	Hyväksyty	4,5	Hylätty
<b>Ni</b>	0,2	Hyväksyty	0,4	Hyväksyty	5,9	Hylätty
<b>Cr</b>	0,3	Hyväksyty	0,4	Hyväksyty	11,4	Hylätty

Ammoniumsulfaatin analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä nikkelillä ja raudalla, mutta fosforilla vain ensimmäisellä mittauskerralla. Kaikkien analysoitujen alkuaineiden osalta t-arvot menivät 95 %:n luottamustason sisälle. Tämä osoittaa, että eri mittauskerroilla saadut tulokset ovat toistettavia, kun niitä verrataan toisiinsa. Taulukossa 32 on esitetty ammoniumsulfaatin analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 32. Ammoniumsulfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	2,0	Hyväksyty	4,9	Hylätty	2,4	Hyväksyty
<b>Fe</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Ni</b>	0,8	Hyväksyty	0,9	Hyväksyty	2,3	Hyväksyty
<b>Cr</b>	1,4	Hyväksyty	1,2	Hyväksyty	1,0	Hyväksyty

Diammoniumnikkelisulfaatin analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä kaikilla analysoiduilla alkuaineilla. Raudan ja fosforin osalta t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri mittauskerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan keskiarvoja toisiinsa. Kromilla ja nikkelillä t-arvot menivät hyväksytyjen rajojen sisälle. Taulukossa 33 on esitetty diammoniumnikkelisulfaattista saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 33. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	1,2	Hyväksyty	1,0	Hyväksyty	43,0	Hylätty
<b>Fe</b>	0,1	Hyväksyty	1,2	Hyväksyty	2,9	Hylätty
<b>Ni</b>	0,8	Hyväksyty	0,9	Hyväksyty	1,5	Hyväksyty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksyty	1,2	Hyväksyty	0,5	Hyväksyty

Kromiliuoksen analyysitulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksytyjen rajojen sisällä raudalla, nikkelillä ja kromilla. Fosforimääritysten suhteellinen keskihajonta oli hyväksyty vain toisella mittauskerralla. Raudan osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri kerroilla saadut tulokset eivät ole toistettavia, kun verrataan keskiarvoja toisiinsa. Fosforilla, nikkelillä ja kromilla t-arvot menivät hyväksytyjen rajojen sisälle. Taulukossa 34 on esitetty kromiliuoksesta saadut analyysitulokset mittauskertojen toistettavuudesta.

Taulukko 34. Kromiliuosanalyysien mittauskertojen toistettavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	RSD-%	Hyväksyty/hylätty	t-arvo	Hyväksyty/hylätty
<b>P</b>	3,3	Hylätty	2,4	Hyväksyty	0,2	Hyväksyty
<b>Fe</b>	0,9	Hyväksyty	0,8	Hyväksyty	6,6	Hylätty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksyty	0,6	Hyväksyty	2,0	Hyväksyty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksyty	0,9	Hyväksyty	2,3	Hyväksyty

### 5.3 Uusittavuus

Analyysimenetelmän uusittavuutta testattiin laboratorion sisäisillä ja ulkoisilla uusittavuustesteillä.

#### 5.3.1 Laboratorion sisäinen uusittavuus

Laboratorion sisäisessä uusittavuustestissä on tarkasteltu kahden eri testaajan saamia tuloksia toisiinsa. Minun lisäksi mittaukset samalla menetelmällä on suorittanut CrisolteQ:n työntekijä samalla laitteella CrisolteQ:n tiloissa. Samat näytteet mitattiin kummassakin analyysisarjassa. Kumpikin analysoija teki oman näytteenkäsittelyn ja laimennokset. Tulosten suhteellinen keskihajonnan (RSD-%) tuli olla raudalla, kromilla ja nikkelillä korkeintaan 2,0 % ja fosforilla korkeintaan 3,0 %. Mittausten keskiarvoja on verrattu t-testillä, jossa on käytetty eri testaajan saamia mittaustuloksia sekä niiden keskiarvoja ja keskihajontoja. Sitä ennen mittaustulosten variansseja on vertailtu F-testillä, koska t-testi lasketaan eri tavoin jos varianssit eroavat toisistaan. Molemmista testeistä saatuja arvoja on verrattu taulukkoarvoihin 95 %:n luottamustasolla.

Rautafosfaattianalyseissä suhteellinen keskihajonta on ensimmäisessä analyysissä kaikilla mitatuilla alkuaineilla yli asetettujen rajojen eli raudan ja kromin suhteellinen keskihajonta on yli 2,0 % ja fosforin yli 3,0 %. Toisessa mittaussarjassa, jossa oli eri mittaaja suhteelliset keskihajonnat menevät hyväksyttävien rajojen sisälle kaikilla alkuaineilla. Fosforin osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien saamat tulokset eivät ole uusittavia, kun verrataan saatuja keskiarvoja toisiinsa. Taulukossa 35 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset rautafosfaatista.

Taulukko 35. Rautafosfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	4,8	Hylätty	2,6	Hyväksytty	4,8	Hylätty
<b>Fe</b>	3,0	Hylätty	1,2	Hyväksytty	0,8	Hyväksytty
<b>Ni</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Cr</b>	3,2	Hylätty	1,6	Hyväksytty	2,0	Hyväksytty

Kromifosfaatin analyyseissä suhteellinen keskihajonta on ensimmäisessä analyysissä vain raudalla hyväksytyjen rajojen sisälle eli alle 2,0 %. Fosforilla, kromilla ja nikkelillä suhteelliset keskihajonnat menevät jopa yli 7,0 %:n. Toisen analysoijan tulosten suhteelliset keskihajonnat eivät ole hyväksyttävissä rajoissa raudalla, nikkelillä ja kromilla. Fosforin osalta suhteellinen keskihajonta on alle 3,0 %. Kaikkilla alkuaanella t-arvo menee 95 %:n luottamustason sisälle. Tämä osoittaa, että eri analysoijan saamat tulokset ovat uusittavia kromifosfaatinäytteillä, kun verrataan saatuja keskiarvoja toisiinsa. Taulukossa 36 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset kromifosfaatista.

Taulukko 36. Kromifosfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	7,2	Hylätty	1,6	Hyväksytty	2,0	Hyväksytty
<b>Fe</b>	0,9	Hyväksytty	2,7	Hylätty	2,0	Hyväksytty
<b>Ni</b>	8,6	Hylätty	3,2	Hylätty	0,4	Hyväksytty
<b>Cr</b>	8,6	Hylätty	2,2	Hylätty	1,8	Hyväksytty

PAR-analyyseissä molempien analysoijien suhteelliset keskihajonnat ovat raudalla, kromilla ja nikkelillä alle 2,0 % joten tulokset ovat hyväksyttäviä. Nikkelin osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien saamat tulokset eivät ole uusittavia nikkelillä, kun verrataan saatuja keskiarvoja toisiinsa. Raudan ja kromin t-arvot ovat 95 %:n luottamustason si-

sällä. Taulukossa 37 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset metallisulfaattisakasta.

Taulukko 37. Metallisulfaattisakka-analyysien (PAR) laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Fe</b>	0,5	Hyväksytty	1,0	Hyväksytty	0,0	Hyväksytty
<b>Ni</b>	1,1	Hyväksytty	0,6	Hyväksytty	7,2	Hylätty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksytty	0,9	Hyväksytty	2,1	Hyväksytty

Fosforihapon analyysien uusittavuustesteissä suhteelliset keskihajonnat ovat ensimmäisessä analyysissä hyväksyttävissä rajoissa fosforilla ja raudalla. Kromi- ja nikkelianalyysien suhteelliset keskihajonnat ylittävät asetetun 2,0 %:n rajan. Toisen analysoijan tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat nikkellillä ja kromilla hyväksyttävien rajojen sisällä, mutta rauta ja fosfori eivät. Kromin osalta t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien mittaustulokset eivät ole uusittavia kromilla, kun verrataan saatuja keskiarvoja toisiinsa. Fosforilla, raudalla ja nikkellillä t-arvot ovat hyväksyttävien rajojen sisällä. Taulukossa 38 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset fosforihaposta.

Taulukko 38. Fosforihappoanalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	0,5	Hyväksytty	5,0	Hylätty	2,2	Hyväksytty
<b>Fe</b>	0,8	Hyväksytty	5,1	Hylätty	2,0	Hyväksytty
<b>Ni</b>	4,9	Hylätty	0,9	Hyväksytty	2,0	Hyväksytty
<b>Cr</b>	2,4	Hylätty	0,9	Hyväksytty	6,6	Hylätty

Rautafosfaattisuodoksen analyysissä tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat molemmilla analysoijilla hyväksyttävien rajojen sisällä raudalla, kromilla ja nik-

kelillä mutta fosforilla ylittävät 3,0 %. Fosforianalyysien t-arvo jäi 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien saamat tulokset eivät ole uusittavia fosforilla. Fosforilla, raudalla ja nikkelillä t-arvot ovat hyväksyttävissä rajoissa. Taulukossa 39 on laboratorion sisäisen uusittavuustestin tulokset rautafosfaattisuodoksesta.

Taulukko 39. Rautafosfaattisuodoksen analyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	3,1	Hylätty	5,5	Hylätty	0,6	Hyväksytty
<b>Fe</b>	0,7	Hyväksytty	1,0	Hyväksytty	4,5	Hylätty
<b>Ni</b>	0,4	Hyväksytty	0,4	Hyväksytty	5,7	Hylätty
<b>Cr</b>	0,3	Hyväksytty	0,4	Hyväksytty	10,9	Hylätty

Ammoniumsulfaattianalyysien tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat molemmilla analysoijilla hyväksyttävät kaikilla mitatuilla alkuaineilla. Nikkelin ja kromin tulosten t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijan saamat tulokset eivät ole uusittavia näillä alkuaineilla. Fosforimäärityksen t-arvo on hyväksyttävissä rajoissa. Taulukossa 40 on laboratorion sisäisen uusittavuustestin tulokset ammoniumsulfaatista.

Taulukko 40. Ammoniumsulfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	2,0	Hyväksytty	0,5	Hyväksytty	0,8	Hyväksytty
<b>Fe</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Ni</b>	0,8	Hyväksytty	0,8	Hyväksytty	4,1	Hylätty
<b>Cr</b>	1,4	Hyväksytty	0,9	Hyväksytty	4,3	Hylätty

Diammoniumnukkelisulfaatin analyysien tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat molemmilla analysoijilla hyväksyttävät. Kaikkien alkuaineiden t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien saamat



tulokset eivät ole uusittavia diammoniumnikkelisulfaattinäytteillä, kun verrataan tulosten keskiarvoja toisiinsa. Taulukossa 41 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset diammoniumnikkelisulfaatista.

Taulukko 41. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	0,3	Hyväksytty	1,0	Hyväksytty	49,7	Hylätty
<b>Fe</b>	0,9	Hyväksytty	1,2	Hyväksytty	12,1	Hylätty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksytty	0,9	Hyväksytty	11,4	Hylätty
<b>Cr</b>	0,8	Hyväksytty	1,2	Hyväksytty	7,2	Hylätty

Kromiliuosanalyysien tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat molemmilla analysoijilla hyväksyttävät kaikilla mitatuilla alkuaineilla. Raudan ja kromin osalta t-arvot jäivät 95 %:n luottamustason ulkopuolelle. Tämä osoittaa, että eri analysoijien saamat tulokset eivät ole uusittavia näillä alkuaineilla, kun verrataan keskiarvoja toisiinsa. Fosforin ja nikkelin osalta t-testi oli hyväksyttävä. Taulukossa 42 on laboratorion sisäisen uusittavuustetin tulokset kromiliuksesta.

Taulukko 42. Kromiliuosanalyysien laboratorio sisäisen uusittavuuden tulokset.

	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	RSD-%	Hyväksytty/hylätty	t-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	2,7	Hyväksytty	2,4	Hyväksytty	0,3	Hyväksytty
<b>Fe</b>	0,6	Hyväksytty	0,8	Hyväksytty	9,2	Hylätty
<b>Ni</b>	0,5	Hyväksytty	0,6	Hyväksytty	0,3	Hyväksytty
<b>Cr</b>	0,4	Hyväksytty	0,9	Hyväksytty	4,8	Hylätty

Vertailevat mittaukset tehtiin eri aikoina: ensimmäinen analyysisarja tehtiin marraskuussa ja toinen tammikuussa. Tulokset ovat vaihtelevia ja näiden mittausten perusteella voidaan todeta, että menetelmä ei ole uusittava ja tulokset riippuvat analyysin tekijästä.

### 5.3.2 Laboratorion ulkoinen uusittavuus

Laboratorion ulkoista uusittavuutta tarkasteltiin testaamalla menetelmää kahdella eri laitteilla. Näytteenkäsittely tapahtui CrisolteQ:ssa syyskuussa ja näytteet mitattiin Turun ammattikorkeakoulussa ja Åbo Akademiassa tammikuussa. Tuloksille tehtiin ANOVA-testi, jossa vertailtiin eri laitteilla saatujen tulosten keskiarvoja keskenään. F-arvoa on vertailtu taulukkoarvoihin 95 %:n luottamustasolla.

Rautafosfaatin analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille rautafosfaatin osalta. Taulukossa 43 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset rautafosfaatista.

Taulukko 43. Rautafosfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Rautafosfaatti	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	531,8	Hylätty
<b>Fe</b>	88,19	Hylätty
<b>Ni</b>	-	-
<b>Cr</b>	54,93	Hylätty

Metallisulfaattisakan analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille metallisulfaattisakan osalta. Taulukossa 44 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset metallisulfaattisakasta.

Taulukko 44. Metallisulfaattisakan (PAR) laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Metallisulfaattisakka (PAR)	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	-	-
<b>Fe</b>	508,6	Hylätty
<b>Ni</b>	55,53	Hylätty
<b>Cr</b>	93,74	Hylätty

Kromifosfaatin tulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille kromifosfaatin osalta. Taulukossa 45 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset kromifosfaatista.

Taulukko 45. Kromifosfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Kromifosfaatti	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	1164,6	Hylätty
<b>Fe</b>	78,75	Hylätty
<b>Ni</b>	60,21	Hylätty
<b>Cr</b>	29,70	Hylätty

Rautafosfaattisuodoksen analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille rautafosfaattisuodoksen osalta. Taulukossa 46 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset rautafosfaattisuodoksesta.

Taulukko 46. Rautafosfaattisuodoksen laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Rautafosfaattisuodos	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	763,0	Hylätty
<b>Fe</b>	239,6	Hylätty
<b>Ni</b>	114,8	Hylätty
<b>Cr</b>	53,51	Hylätty

Fosforihappotulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille fosforihapon osalta. Taulukossa 47 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset fosforihaposta.

Taulukko 47. Fosforihapon laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Fosforihappo	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	834,8	Hylätty
<b>Fe</b>	132,2	Hylätty
<b>Ni</b>	-	-
<b>Cr</b>	-	-

Kromiliuoksen analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille kromiliuoksen osalta. Taulukossa 48 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset kromiliuoksesta.

Taulukko 48. Kromiliuoksen laboratorion ulkoisen uusittavuustestin tulokset.

Kromiliuos	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	4281,1	Hylätty
<b>Fe</b>	415,3	Hylätty
<b>Ni</b>	356,0	Hylätty
<b>Cr</b>	94,92	Hylätty

Diammoniumnikkelisulfaatin analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille diammoniumnikkelisulfaatin osalta. Taulukossa 48 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset diammoniumnikkelisulfaatista.

Taulukko 49. Diammoniumnikkelisulfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	-	-
<b>Fe</b>	346,3	Hylätty
<b>Ni</b>	105,1	Hylätty
<b>Cr</b>	63,23	Hylätty

Ammoniumsulfaatin analyysitulokset eivät läpäise ANOVA-testiä. Kaikilla mitatuilla alkuaineilla F-arvot ylittävät 95 %:n luottamustasolla taulukkoarvon 3,885. Menetelmä ei ole uusittava eri laitteille ammoniumsulfaatin osalta. Taulukossa 50 on esitetty laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset ammoniumsulfaatista.

Taulukko 50. Ammoniumsulfaatin laboratorion ulkoisen uusittavuustestien tulokset.

Ammoniumsulfaatti	F-arvo	Hyväksytty/hylätty
<b>P</b>	1525,6	Hylätty
<b>Fe</b>	-	-
<b>Ni</b>	506,4	Hylätty
<b>Cr</b>	49,40	Hylätty

Mikään mitatuista tuloksista ei mennyt annettujen rajojen sisälle. Tähän lopputulokseen on montakin syytä. Näytteenkäsittely mittauksia varten tehtiin syyskuussa. Myöhemmin kuitenkin muutettiin fosforihapon ja PAR:n näytteenkäsitelymenetelmää.

Näytteet oli laimennettu valmiiksi CrisolteQ:ssa ennen kuin ne lähetettiin kouluille analysoitavaksi. Koulujen laitteiden mitta-alueesta ei oltu kuitenkaan varmoja, joten koulut olivat joutuneet laimentamaan näytteitä lisää, jolloin virhetä tulee eri tekijästä näytteenkäsittelyssä. Olisi pitänyt selvittää laitteiden mitta-alueet, jotta mitattavat laimennokset olisi voitu tehdä jo CrisolteQ:n tiloissa. Näytteet olisi voinut myös lähettää kouluille laimentamattomina, koska säilytyksen aiheuttama virhe ei olisi ollut niin suuri väkevämmillä näytteillä.

Turun ammattikorkeakoulu oli juuri päivittänyt MP-AES 4100-laitteen 4200 –malliseksi. Tätä laitetta ei oltu optimoitu, jolloin heidän tuloksensa olivat epäluotettavia. Tuloksissa fosforin signaali olikin ollut erittäin huono, jolloin fosforituloksiin ei voitu luottaa. Määritysrajoja sekä lineaarisia alueita ei ollut uudelleen määritetty mitatuille alkuaineille.

Näytteet käsiteltiin syyskuussa ja ne mitattiin vasta tammikuussa. Laimennettuja näytteitä oli säilytetty melkein puoli vuotta ennen mittauksia. Liuokset säilyvät noin kuukauden ja fosforin mittauksen kannalta olisi hyvä, että ne mitataan samana päivänä, kuin näytteenkäsittely on suoritettu. Pitkä liuosten säilytys on vaikuttanut tuloksiin.

#### 5.4 Häiriökestävyys

Analyysimenetelmän häiriökestävyydessä testattiin laimennosten vaikutusta tuloksiin, lämpötilan vaikutusta ja liuosten säilyvyyttä.

##### 5.4.1 Laimennosten vaikutus

Laimennosten vaikutustestissä testattiin laimentamalla liuoksia samassa suhteessa eri tilavuuksilla. Katsottiin vaikuttaako tuloksiin liuosten valmistaminen pienempiin mittapulloihin, koska tämä säästäisi reagenssien kulutusta ja vähentäisi jätettä.

Rautafosfaatti laimennettiin punnitsemalla 0,5 g 250 ml:n mittapulloon. Tästä tehtiin jatkolaimennus pipetoimalla 1 ml 50 ml:n mittapulloon. Tässä häiriökestävyytestissä käytettiin pienempiä mittapulloja. Punnittiin 0,2 g 100 ml:n mittapulloon ja tehtiin jatkolaimennos pipetoimalla 0,5 ml 25 ml:n mittapulloon. Rautafosfaatinsuodosta laimennettiin pipetoimalla 1 ml 100 ml:n mittapulloon ja tästä tehtiin jatkolaimennos 1 ml 50 ml:n mittapulloon. Tässä häiriökestävyytestissä käytettiin pienempiä mittapulloja. Pipetoitiin 0,5 ml 50 ml:n mittapulloon ja tästä tehtiin jatkolaimennos 0,5 ml 25 ml:n mittapulloon. Diammoniumnikkelisulfaattia laimennettiin pipetoimalla 5 ml 50 ml:n mittapulloon ja tästä tehtiin jatkolaimennos 5 ml 50 ml:n mittapulloon. Tässä häiriökestävyytestissä käytettiin pienempiä mittapulloja. Pipetoitiin 2,5 ml 25 ml:n mittapulloon ja tästä tehtiin jatkolaimennos 2,5 ml 25 ml:n mittapulloon.

Rautafosfaatin laimennokset vaikuttavat tuloksiin. Fosforin tulosten ero on jopa 40200 mg/kg, jolloin ero on 25,41 %. Raudalla ja kromilla ero on pienempi ja ero pysyi alle 5 %. Pienemmät mittapullot tuottavat enemmän virhettä, jolloin liuokset on parempi valmistaa suurempiin mittapulloihin. Taulukossa 51 on rautafosfaatin laimennostestin tulokset.

Taulukko 51. Rautafosfaatin laimennostestin tulokset.

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Pienemmät mittapullot	158200	218400	-	444
Suuremmat mittapullot	118000	222300	-	418

Rautafosfaattisuodoksen laimennokset vaikuttavat tuloksiin. Fosforin tulosten ero on 5100 mg/l, jolloin pienemmän ero suurempaan on jopa 30,36 %. Nikkelillä ero on 20,00 %, mutta raudan ja kromin osalta tulokset ovat hyvät, koska ero jäi alle 6 %. Pienemmät mittapullot tuottavat enemmän virhettä, jolloin liuokset on parempi valmistaa suurempiin mittapulloihin. Taulukossa 52 on rautafosfaattisuodoksen laimennostestin tulokset.

Taulukko 52. Rautafosfaattisuodoksen laimennostestin tulokset.

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>Pienemmät mittapullot</b>	16790	124	1228	2723
<b>Suuremmat mittapullot</b>	11700	133	1492	2817

Diammoniumnikkelisulfaatin laimennokset eivät vaikuttava merkittävästi tuloksiin. Kaikilla alkuaineilla tulokset pysyvät erittäin tasaisina. Kaikkien analysoitujen alkuaineiden % -ero on alle 3 %. Laimennoksella ei ole merkitystä diammoniumnikkelisulfaattia mitattaessa. Taulukossa 53 on diammoniumnikkelisulfaatin laimennostestin tulokset.

Taulukko 53. Diammoniumnikkelisulfaatin laimennostestin tulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>Pienemmät mittapullot</b>	147	6,5	4462	40,9
<b>Suuremmat mittapullot</b>	148	6,7	4634	40,5

Laimennoksilla ei ole suurta merkitystä diammoniumnikkelisulfaatin tuloksiin. Fosforin tulokset ovat poikkeavat 25 % rautafosfaatilla ja 30 % rautafosfaattisuodoksella, jolloin voidaan päätellä, että laimennoksissa käytettävät tilavuudet vaikuttavat mittaustuloksiin. Fosforin mittaaminen on kuitenkin MP-AES – laittella haasteellista, joten virhe voi tulla myös menetelmän toleranssista fosforin analysoinnissa.

#### 5.4.2 Lämpötilan vaikutus

Lämpötilan vaikutusta testattiin mittaamalla näyteliuoksia eri lämpötiloissa. Normaalisti mittaukset tehdään noin 22 °C:ssa. Lämpötilat tässä testissä olivat 18 °C, 22 °C ja 30 °C.

Rautafosfaatin analyysitulokset pysyvät tasaisina lämpötilan muuttuessa. Suurin eroavaisuus on fosforin analyysituloksissa. Fosforitulokset olivat samanlaiset 18 °C:ssa ja 30 °C:ssa, kun taas huoneenlämpötilassa tehty rautafosfaatti ana-



lyysitulokset olivat suuremmat. Huoneenlämpötila olisi silti hyvä pitää koko ajan samana, jolloin analyysi pysyy toistettavampana. Taulukossa 54 on rautafosfaatin tulokset lämpötilavaikutustestistä.

Taulukko 54. Rautafosfaatin lämpötilavaikutustestin tulokset.

Rautafosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
22,4 °C	158200	218400	-	444
28,3 °C	151800	217600	-	441
18,1 °C	150900	217600	-	442

Rautafosfaattisuodoksen analyysitulokset pysyvät fosforimääritystä lukuunottamatta samoina lämpötilan muuttuessa. Fosforitulokset 30 °C ja 18 °C ovat samansuuruisia, kun taas huoneenlämpötilassa mitattu rautafosfaattisuodoksen analyysi pysyy toistettavana. Huoneenlämpötila olisi silti hyvä pitää koko ajan samana, jolloin analyysi pysyy toistettavana. Taulukossa 54 on rautafosfaattisuodoksen tulokset lämpötilavaikutustestistä.

Taulukko 55. Rautafosfaattisuodoksen lämpötilavaikutustestin tulokset.

Rautafosfaattisuodos	P	Fe	Ni	Cr
22,4 °C	16790	125	1229	2723
29,8 °C	13760	123	1229	2688
18,4 °C	13690	127	1272	2786

Diammoniumnikkelisulfaatin analyysitulokset pysyvät samoina lämpötilan muuttuessa. Huoneenlämpötila olisi silti hyvä pitää koko ajan samana, jolloin analyysi pysyy toistettavana. Taulukossa 54 on diammoniumnikkelisulfaatin tulokset lämpötilavaikutustestistä.

Taulukko 56. Diammoniumnikkelisulfaatin lämpötilavaikutustestin tulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
22,4 °C	148	6,7	4634	40,5
28,1 °C	144	6,7	4744	40,8
17,9 °C	146	6,7	4611	41,3

### 5.4.3 Liuosten säilyvyys

Näyteliuosten säilyvyydestä mitattiin samoja näyteliuoksia lokakuusta helmikuuhun. Näytteet säilytettiin viiden kuukauden ajan huoneenlämpöisessä kome-rossa, minne ei päässyt luonnonvaloa. Näyteliuokset oli laimennettu mittauskel- poisiksi ja säilytetty 50 ml falconputkissa. Näytteet oli kestäväty väkevällä ty- pihapolla niin, että typpihapon osuus näyteliuoksesta oli 4 %.

Rautafosfaatin fosforianalyysitulokset vaihtelevat paljon. Fosfori ei säily viikkoa pidempään laimennettuna. Rauta- ja nikkelianalyseistä saadaan alussa tasai- sia tuloksia, mutta viidennen kuukauden aikana tulokset nousevat, eli rauta- ja nikkelimääryksiä varten näyteliuoksia voi säilyttää enintään neljä kuukautta. Kromitulosten pitoisuudet vaihtelevät 400-450 mg/kg. Taulukossa 57 on rauta- fosfaatin näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Taulukko 57. Rautafosfaattianalyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
<b>2.11.2015</b>	150000	212000	< 5	401
<b>11.11.2015</b>	110000	221000	< 5	441
<b>24.11.2015</b>	118000	222000	< 5	418
<b>7.1.2016</b>	158000	218000	< 5	444
<b>5.2.2016</b>	175000	235000	6	490

Rautafosfaattisuodoksen fosforianalyysitulokset vaihtelevat paljon. Fosfori ei säily viikkoa pidempään laimennettuna. Raudan pitoisuus pysyy koko testin ai- kana tasaisena. Kolmen kuukauden jälkeen nikkeli- ja kromitulokset alkavat las- kea. Taulukossa 58 on rautafosfaattisuodoksen näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Taulukko 58. Rautafosfaattisuodoksen analyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Rautafosfaattisuodoks	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
29.10.2015	12900	Ei mitattu	Ei mitattu	Ei mitattu
15.10.2015	Ei mitattu	129	1500	2800
9.11.2015	10200	130	1510	2880
24.11.2015	11700	133	1490	2820
7.1.2016	16800	125	1230	2720
5.2.2016	22600	130	1200	2900

Diammoniumnikkelisulfaatin analyysitulokset pysyvät tasaisina kaikilla alkuaikoina. Liuoksessa on hyvät olosuhteet alkuaineiden säilyvyyteen, koska viidenkin kuukauden jälkeen tulokset pysyvät lähes samana. Nikkelitulokset nousevat kolmen kuukauden säilytyksen jälkeen. Fosforin tulokset vaihtelevat 100-150 mg/l. Taulukossa 59 on diammoniumnikkelisulfaatin näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Taulukko 59. Diammoniumnikkelisulfaattianalyysien näyteliuosten säilyvyydestin tulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
15.10.2015	Ei mitattu	Ei mitattu	Ei mitattu	46
9.11.2015	99	7	4500	40
17.11.2015	138	7	Ei mitattu	44
24.11.2015	152	7	4470	42
25.11.2015	147	6	4460	41
7.1.2016	148	7	4630	41
5.2.2016	100	6	4600	42

Yhteenvedon voidaan todeta, että fosforimäärityksen tulokset vaihtelevat paljon, mutta muilla alkuaineilla tulokset pysyvät suhteellisen tasaisina. Näyteliuosten säilyttäminen jääkaapissa saattaisi parantaa säilyvyyttä. Tämän testin perusteella näyteliuokset säilyvät viisi kuukautta, jos halutaan mitata rautaa, kromia tai nikkeliä. Fosforimäärityksen osalta näytteenkäsittely tulisi tehdä samana päivänä kuin näyte aiotaan mitata.

Standardeja analysoitiin jokaisessa testiajossa opinnäytetyön aikana. Standardiliuokset tehtiin ensin niin, että kaikki mitattavat alkuaineideet valmistettiin yhteisiin pulloihin ja säilytettiin huoneenlämmössä. Noin viikossa huomattiin, ettei fosfori enää erottunut monialkuainestandardin mittauksessa. Fosforistandardit tehtiin lopulta omiin pulloihinsa, mutta säilytettiin silti huoneenlämmössä. Lämpötila ei vaikuttanut liuosten säilyvyyteen, kun suoria vertailtiin CrisolteQ:n muihin ajoihin, joissa käytettiin jääkaapissa säilytettyjä fosforistandardeja. Fosforistandardin pienimmät pitoisuudet (0,6 mg/l ja 1 mg/l) säilyvät noin kaksi kuukautta. Standardien säilyvyyden heikkeneminen havaittiin mittauksissa signaalin toistettavuuden ja korrelaation huononemisenä.

## 6 YHTEENVETO

Opinnäytetyössä validoitiin Fe-, Cr-, Ni-, ja P-pitoisuuden mittaamenetelmä yrityksen tulevaa prosessin laadunvalvontaa varten. Opinnäytetyössä validoitiin ja testattiin menetelmän toimivuus kahdeksalla eri näytteellä. Validoinnin esitestejä oli tehty aiemmin, jolloin selvitettiin muun muassa mittausalueet eri alkuaineille sekä yleisiä ajoparametreja, kuten kantajakaasun virtausnopeus ja huuhtelu-aika. Validointiparametreja olivat oikeellisuus, toistettavuus, uusittavuus ja häiriökestävyys.

Opinnäytetyössä käsiteltiin validointiin liittyvää teoriaa sekä yrityksen tulevaa prosessia ja siitä tulevien näytteiden näytteenkäsittelyä. Näytteet valmistettiin laboratoriomittakaavassa ja analyysit tehtiin mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometrillä.

Validoinnin tuloksena voidaan todeta, että näyteliuokset eivät säily pitkään, vaan ne kannattaa analysoida nopeasti näytteenkäsittelyn jälkeen. Fosfori tulisi mitata heti ja metallit voidaan mitata neljän viikon sisällä. Standardiliuokset pitää tehdä kahteen sarjaan eli fosforistandardia ei saa yhdistää monialkuainestandardin kanssa. Standardiliuokset säilyvät kylmässä tai huoneenlämmössä noin kaksi kuukautta, jonka jälkeen pienimmät pitoisuudet eivät ole enää analysoitavia. Näyteliuosten lämpötila ei vaikuta metallien analyysituloksiin, kun lämpötila vaihtelee 18-30 °C. Fosforin analyysitulokset kasvavat lämpötilan noustessa tai laskiessa.

Analyysimenetelmällä saatiin hyviä tuloksia, kun mitattiin sertifioitua referenssi-liuosta eli rautafosfaattia. Raudan ja fosforin analyysitulosten poikkeama oikeasta oli noin 2 prosenttiyksikköä. Myös saantokokeesta saatiin hyvät tulokset, koska kaikki tulokset menivät 80-120 % rajoihin. Toistettavuustestit osoittivat, että erityisesti P-määrittämissä menetelmää pitäisi vielä tutkia ja tarkistaa esimerkiksi onko aallonpituus 214,915 nm juuri oikea mittausaallonpituus kaikille näytteille.

Uusittavuustesti läpäisi t-testin, kun testattiin laboratorion sisäistä uusittavuutta. Tulevassa prosessissa käytettävät raaka-aineet eivät ole puhtaita vaan teollisuudesta tullutta sivuvirtaa, mikä vaikeuttaa analysoimista ja menetelmän kehitystä. Heterogeeninen näytemateriaali on haastellinen näytteenkäsittelyn kannalta. Uusittavuustestinä tehtiin myös laboratorion ulkoinen uusittavuus, jossa menetelmää testattiin Åbo Akademiassa ICP-OES:llä sekä Turun ammattikorkeakoulussa 4200–mallisella MP-AES:llä. ANOVA-testi ei mennyt millään näytteellä läpi, mikä luultavasti johtui pääasiassa siitä, että näytteet oli käsitelty syyskuussa ja mittaukset tehtiin vasta tammikuussa. Tämän lisäksi Turun ammattikorkeakoulun laite oli päivitetty uudeksi malliksi eikä laitetta oltu vielä optimoitu.

Yhteenvedona voidaan todeta, että tässä opinnäytetyössä suoritettujen validointien perusteella yrityksen menetelmää pitäisi vielä testata, jotta sitä voitaisiin käyttää luotettavasti.

## LÄHTEET

- [1] Crisolteq. 2015. Crisolteq Oy. Viitattu 4.2.2016. Internet-lähde: <http://crisolteq.com/>
- [2] Förberg-Niemi, L. 2015. Smart Chemistry Park. PowerPoint-esitys. Turku Science Park Oy. Viitattu 8.3.2016. Saatavilla Internetissä: <http://www.syke.fi/download/noname/%7BAD62F04B-EF3E-4AF6-84E0-421BB941743C%7D/106927>
- [3] Crisolteq. 2015. PowerPoint-esitys. Saatu CrisolteQ Oy:ltä 13.10.2015. Viitattu 10.12.2015
- [4] Eurachem working group. 1998. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. First edition. Eurachem. Viitattu 17.10.2015. Saatavilla Internet-versiona: <http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
- [5] Hemminki, S.; Hiltunen, E.; Hägg, M.; Järvenpää, E.; Kärhä, P.; Saarinen, P.; Simonen, S. J4/2011. Laadukkaan mittauksen perusteet. Espoo: Mikes.
- [6] Hovinen, T. Menetelmän validointi. 2014. PowerPoint-esitys. Turun ammattikorkeakoulu. Viitattu 18.02.2016
- [7] SFS-EN ISO/IEC 17025. Testaus- ja kalibrointilaboratorion yleiset vaatimukset. 2014. Viitattu 17.02.2016
- [8] Saari, L. 2010. Kemiallisten menetelmien validointi ja mittausepävarmuus. PowerPoint-esitys. Evira. Viitattu 18.10.2015. Saatavilla Internetissä: [http://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/esittely\\_toiminta\\_valvonta/laboratoriotoiminta/koulutus/leena\\_saari\\_13.10.10.pdf](http://www.evira.fi/files/attachments/fi/evira/esittely_toiminta_valvonta/laboratoriotoiminta/koulutus/leena_saari_13.10.10.pdf)
- [9] Vihanto, J. S2011. Tulosten tilastollinen käsittely. Powerpoint-diat. Turun ammattikorkeakoulu bioalat. Viitattu 25.11.2015
- [10] F-tilauksen arvot 95 % luottamustasolla. Viitattu 8.2.2016. Saatavilla Internetissä: <https://metrology.wordpress.com/statistical-methods-index/basic-theory-of-measurement-and-error/conformity-assessment-introduction/f-distribution-upper-points-95-confidence-level/>
- [11] Miller, J, C.; Miller, J, N. 2010. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 6th edition. Edinburgh Gate: Pearson
- [12] Jaarinen, S.; Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.
- [13] Wall, S. 2013. Lower Operating Costs, Safer Operation, More Productive. Agilent 4100 MP-AES. PowerPoint-esitys. Agilent Technologies. Viitattu 09.02.2016. Saatavilla Internetissä: [http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS2013\\_Lower\\_Operating\\_Costs\\_Safer\\_Operation\\_More\\_Productive\\_MP-AES.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/ASTS2013_Lower_Operating_Costs_Safer_Operation_More_Productive_MP-AES.pdf)
- [14] MRI Global. 2014. Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MPAES). Viitattu 9.2.2016. Internet-lähde: <http://www.cbrmetechindex.com/Chemical-Detection/Technology-CD/Elemental-Analysis-CD-T/Microwave-Plasma-Atomic-Emission-Spectroscopy-CD-EA>
- [15] Pang, S. 2014. Application of a Second Generation Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer (MP-AES) in the Analysis of Food Samples. PowerPoint-esitys. Agilent technologies. Viitattu 9.2.2016. Saatavilla Internetissä: <http://ll1.workcast.net/10311/0279275158671341/Documents/Pang.pdf>
- [16] Benefits of transitioning from FAAS to 4200 MP-AES. Agilent Technologies. Viitattu

- 9.2.2016. Saatavilla Internetissä:  
<http://www.chem.agilent.com/Library/technicaloverviews/Public/5991-3807EN.pdf>
- [17] Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for high salt matrix analysis. Agilent Technologies. Viitattu 9.2.2016. Saatavilla Internetissä:  
[http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4257EN\\_AppNote7900\\_ICPMS\\_salt.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4257EN_AppNote7900_ICPMS_salt.pdf)
- [18] Analysis of domestic sludge using the Agilent 4299 MP-AES. 2015. Agilent Technologies. Viitattu 11.3.2016. Saatavilla Internetissä: [http://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6239EN\\_AppNote\\_4200\\_MP-AES\\_domestic\\_sludge.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-6239EN_AppNote_4200_MP-AES_domestic_sludge.pdf)
- [19] Determination of available nutrients in soil using the Agilent 4200 MP-AES. 2015. Agilent Technologies. Viitattu 11.3.2016. Saatavilla Internetissä:  
[http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4257EN\\_AppNote7900\\_ICPMS\\_salt.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-4257EN_AppNote7900_ICPMS_salt.pdf)
- [20] Agilent atomic spectroscopy supplies catalog. 2011. Agilent Technologies. Esslab. Viitattu 11.3.2016. Saatavilla Internetissä: <http://www.esslab.com/documents/5990-8767ESS.pdf>
- [21] Pikkupeura, S. 2012. Peittaushapon kierto ruostumattoman teräksen valmistuksessa. Prosessi- ja ympäristötekniikka. Oulu: Oulun yliopisto 231
- [22] Elina Lappalainen, kehitysinsinööri / CrisolteQ Oy. Haastattelu 24.9.2015
- [23] Trademark of the Dow Chemical Company or an affiliated company of Dow. Domex<sup>™</sup> M4195. Ioninvaihtohartsit. Viitattu 4.1.2016. Form No. 177-01817-0306
- [24] Jassie, L. Microwave Heating: Theory and Practice. Cem. Viitattu 10.2.2016. Internet-lähde: <http://allchemistry.iq.usp.br/agregando/wpa/Palestra2.pdf>



Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 1 of 2
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR001	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Oikeellisuustestin tulokset</b>		

Taulukko 1. Rautafosfaatin saantokokeen kaikki mittaustulokset.

Rautafosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
1	66 %	117 %	95 %	96 %
2	77 %	107 %	94 %	95 %
3	98 %	103 %	94 %	94 %
4	86 %	99 %	94 %	94 %
5	91 %	98 %	93 %	94 %
6	97 %	124 %	93 %	93 %
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>86 %</b>	<b>108 %</b>	<b>94 %</b>	<b>95 %</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>0,12</b>	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>14,35 %</b>	<b>9,73 %</b>	<b>0,54 %</b>	<b>0,83 %</b>

Taulukko 2. Rautafosfaattisuodoksen saantokokeen kaikki mittaustulokset.

Rautafosfaattisuodos	P	Fe	Ni	Cr
A	97 %	106 %	114 %	109 %
B	102 %	108 %	118 %	109 %
C	99 %	104 %	114 %	105 %
D	93 %	108 %	118 %	107 %
E	95 %	109 %	115 %	110 %
F	94 %	108 %	115 %	109 %
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>97 %</b>	<b>107 %</b>	<b>116 %</b>	<b>108 %</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>0,030</b>	<b>0,015</b>	<b>0,018</b>	<b>0,016</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>3,14 %</b>	<b>1,42 %</b>	<b>1,60 %</b>	<b>1,52 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 2 of 2
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR001	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Oikeellisuustestin tulokset</b>		

Taulukko 3. Diammoniumnikkelisulfaatin saantokokeen kaikki mittaustulokset.

Diammoniumnikkelisulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
A	104 %	106 %	107 %	107 %
B	104 %	105 %	107 %	107 %
C	109 %	107 %	108 %	108 %
D	104 %	104 %	107 %	107 %
E	112 %	106 %	107 %	107 %
F	111 %	103 %	103 %	105 %
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>107 %</b>	<b>105 %</b>	<b>106 %</b>	<b>107 %</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>0,033</b>	<b>0,011</b>	<b>0,014</b>	<b>0,001</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>3,08 %</b>	<b>1,09 %</b>	<b>1,39 %</b>	<b>0,92 %</b>

Taulukko 4. Vertailu referenssimateriaalin testin kaikki mittaustulokset.

Rautafosfaatti Sigma-Aldrich	P	Fe
1	17,9 %	28,3 %
2	18,2 %	28,3 %
3	18,2 %	28,6 %
4	18,2 %	27,8 %
5	17,9 %	27,8 %
6	18,1 %	28,3 %
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>18,1 %</b>	<b>28,2 %</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD -%)</b>	<b>0,7 %</b>	<b>1,0 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 1 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 1. Rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
19	108290,83	220849,41	-	461,5
20	109637,36	219521,06	-	438,61
21	107713,91	221728,02	-	431,48
22	107767,61	221698,4	-	437,43
23	104547,5	221523	-	438,96
24	103915,29	219585,11	-	436,32
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>106978,75</b>	<b>220817,50</b>		<b>436,56</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2051,35</b>	<b>940,15</b>		<b>2,70</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,92 %</b>	<b>0,43 %</b>		<b>0,62 %</b>

Taulukko 2. Kromifosfaatin tulokset

Kromifosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	142683,27	4926,41	31774,08	112628,78
2	143142,15	4849,84	32490,74	110911,1
3	140928,86	4966,21	31871,47	113177,74
4	143675,65	5196,82	30136,94	119598,53
5	140417,83	4896,16	31728,62	112356,64
6	140344,23	5057,38	30266,32	116067,46
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>141865,33</b>	<b>4982,14</b>	<b>31378,03</b>	<b>114422,29</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1345,52</b>	<b>115,47</b>	<b>869,63</b>	<b>3086,89</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,95 %</b>	<b>2,32 %</b>	<b>2,77 %</b>	<b>2,70 %</b>

Taulukko 3. Metallisulfaattisakan tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	-	47002,03	5154,34	6734,35
2	-	46663,55	5104,56	6682,52
3	-	46347,34	5127,51	6748,34
4	-	46424,32	5069,97	6715,95
5	-	46706,62	5134,56	6714,87
6	-	46237,54	5095,12	6707,24
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	-	<b>46563,84</b>	<b>5114,67</b>	<b>6717,23</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	-	<b>2,57</b>	<b>0,28</b>	<b>0,21</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	-	<b>0,55 %</b>	<b>0,54 %</b>	<b>0,31 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 2 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 4. Fosforihapon tulokset

Fosforihappo	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	234465,02	2194,23	4,08	2,00
2	234069,61	2165,97	3,92	1,99
3	230593,62	2166,49	3,9	1,95
4	231262,71	2197,55	3,96	1,99
5	233561,48	2194,72	3,76	1,96
6	233052,39	2238,19	3,76	1,93
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>232834,13</b>	<b>2192,86</b>	<b>3,90</b>	<b>1,97</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1428,99</b>	<b>24,15</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,61 %</b>	<b>1,10 %</b>	<b>2,88 %</b>	<b>1,28 %</b>

Taulukko 5. Rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	10361,56	128,63	1511,2	2873,92
B	10578,11	129,31	1504,03	2877,3
C	10567,34	129,94	1512,36	2900,84
D	10000,62	130,83	1508,71	2881,61
E	10164,76	131,14	1512,23	2887,58
F	9407,96	130,51	1504,66	2875,41
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10334,48</b>	<b>130,06</b>	<b>1508,87</b>	<b>2882,78</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>225,65</b>	<b>0,87</b>	<b>3,42</b>	<b>9,25</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,18 %</b>	<b>0,67 %</b>	<b>0,23 %</b>	<b>0,32 %</b>

Taulukko 6. Ammoniumsulfaatin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	6390,65	-	23,38	13,31
B	6694,96	-	23,37	13,13
C	6578,42	-	23,59	13,43
D	6366,84	-	23,79	13,67
E	6353,26	-	23,73	13,39
F	6367,17	-	23,79	13,15
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>6458,55</b>	-	<b>23,61</b>	<b>13,35</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>130,84</b>	-	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,03 %</b>	-	<b>0,75 %</b>	<b>1,37 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 3 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 7. Diammoniumnikkeli-sulfaatin tulokset

Diammoniumnikkeli-sulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	110,2	6,71	4548,04	41,18
B	112,46	6,73	4547,72	40,63
C	112,93	6,76	4450,4	40,54
D	111,37	6,82	4484,81	41,03
E	111,61	6,52	4484,17	40,86
F	108,99	6,46	4466,99	40,23
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>111,26</b>	<b>6,67</b>	<b>4497,02</b>	<b>40,75</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1,33</b>	<b>0,13</b>	<b>37,78</b>	<b>0,32</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,20 %</b>	<b>1,96 %</b>	<b>0,84 %</b>	<b>0,78 %</b>

Taulukko 8. Kromiliuoksen tulokset

Kromiliuos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	10310,82	123,17	1034,07	2836,45
B	10441,13	122,15	1039,85	2846,57
C	10121,5	123,06	1039,73	2846,57
D	10497,36	120,75	1033,63	2824,22
E	11058,81	124,02	1032,87	2803,42
F	11072,22	121,47	1023,84	2785,08
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10583,64</b>	<b>122,44</b>	<b>1033,10</b>	<b>2823,71</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>360,61</b>	<b>1,10</b>	<b>5,34</b>	<b>22,77</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>3,41 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>0,52 %</b>	<b>0,81 %</b>

Taulukko 9. 11.11. saadut rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	108290,83	220849,41	-	461,5
2	109637,36	219521,06	-	438,61
3	107713,91	221728,02	-	431,48
4	107767,61	221698,4	-	437,43
5	104547,5	221523	-	438,96
6	103915,29	219585,11	-	436,32
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>106978,75</b>	<b>220817,5</b>		<b>436,56</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2051,35</b>	<b>940,15</b>		<b>2,70</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,92 %</b>	<b>0,43 %</b>		<b>0,62 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 4 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 10. 24.11. ja 25.11. saadut rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	121011,19	227323,67	-	428,04
2	120210,74	221189,45	-	419,21
3	120096,72	221040,67	-	418,03
4	117762,86	220209,7	-	419,24
5	113679,76	221437,51	-	414,26
6	115053,24	222836,31	-	408,38
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>117969,09</b>	<b>222339,55</b>		<b>417,86</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>3024,87</b>	<b>2586,43</b>		<b>6,48</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,56 %</b>	<b>1,16 %</b>		<b>1,55 %</b>

Taulukko 11. Rautafosfaatin F-testin ja t-testin tulokset

Rautafosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	2,17	7,57	-	5,75
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	7,37	1,47	-	1,32
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 12. 11.11. saadut kromifosfaatin tulokset

Kromifosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	142683,27	4926,41	31774,08	112628,78
2	143142,15	4849,84	32490,74	110911,1
3	140928,86	4966,21	31871,47	113177,74
4	143675,65	5196,82	30136,94	119598,53
5	140417,83	4896,16	31728,62	112356,64
6	140344,23	5057,38	30266,32	116067,46
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>141865,33</b>	<b>4982,14</b>	<b>31378,03</b>	<b>114422,29</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1345,52</b>	<b>115,47</b>	<b>869,63</b>	<b>3086,89</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,95 %</b>	<b>2,32 %</b>	<b>2,77 %</b>	<b>2,70 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 5 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 13. 24.11. ja 25.11. saadut kromifosfaatin tulokset

Kromifosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	152501,99	4901,86	30396,59	107031,02
2	154135,74	4843,87	31152,45	105918,73
3	156679,07	4966,15	29977,66	107262,66
4	152733,09	5190,63	28461,46	111973,24
5	154018,75	4919,63	30168,26	107080,02
6	149193,42	5126,77	29059,38	110706,5
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>153210,34</b>	<b>4991,49</b>	<b>29869,30</b>	<b>108328,70</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2466,06</b>	<b>136,81</b>	<b>965,78</b>	<b>2413,47</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,61 %</b>	<b>2,74 %</b>	<b>3,23 %</b>	<b>2,23 %</b>

Taulukko 14. Kromifosfaatin F-testin ja t-testin tulokset

Kromifosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	3,36	1,40	1,23	1,64
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	9,89	0,13	2,84	3,81
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 15. 17.11. saadut metallisulfaattisakan (PAR) tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	-	47002,03	5154,34	6734,35
2	-	46663,55	5104,56	6682,52
3	-	46347,34	5127,51	6748,34
4	-	46424,32	5069,97	6715,95
5	-	46706,62	5134,56	6714,87
6	-	46237,54	5095,12	6707,24
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	-	<b>46563,84</b>	<b>5114,67</b>	<b>6717,23</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	-	<b>2,57</b>	<b>0,28</b>	<b>0,21</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	-	<b>0,55 %</b>	<b>0,54 %</b>	<b>0,31 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 6 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 17. Metallisulfaattisakan (PAR) F-testin ja t-testin tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-testi</b>	-	2,77	1,02	7,31
<b>F-tilin arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-testi</b>	-	3,66	6,32	1,45
<b>t-tilin arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 18. 11.11. saadut fosforihapon tulokset

Fosforihappo	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	234465,02	2194,23	4,08	2,00
2	234069,61	2165,97	3,92	1,99
3	230593,62	2166,49	3,9	1,95
4	231262,71	2197,55	3,96	1,99
5	233561,48	2194,72	3,76	1,96
6	233052,39	2238,19	3,76	1,93
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>232834,13</b>	<b>2192,86</b>	<b>3,90</b>	<b>1,97</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1428,99</b>	<b>24,15</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD %)</b>	<b>0,61 %</b>	<b>1,10 %</b>	<b>2,88 %</b>	<b>1,28 %</b>

Taulukko 19. 24.11. ja 25.11. saadut fosforihapon tulokset

Fosforihappo	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	287921,64	2191,06	3,69	2,02
2	294582,32	2261,20	3,68	2,01
3	331292,33	2474,74	3,70	2,03
4	301661,27	2231,24	3,68	2,03
5	310777,38	2377,64	3,61	2,05
6	308987,15	2181,38	3,65	2,00
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>305870,35</b>	<b>2286,21</b>	<b>3,67</b>	<b>2,02</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>15148,35</b>	<b>116,27</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>4,95 %</b>	<b>5,09 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>0,87 %</b>

Taulukko 20. F-testin ja t-testin tulokset fosforihapolle

Fosforihappo	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-testi</b>	112,38	23,17	21,90	0,46
<b>F-tilin arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-testi</b>	2,21	1,90	1,88	24,01
<b>t-tilin arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57



Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 7 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 21. 9.11. saadut rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	10361,56	128,63	1511,2	2873,92
B	10578,11	129,31	1504,03	2877,3
C	10567,34	129,94	1512,36	2900,84
D	10000,62	130,83	1508,71	2881,61
E	10164,76	131,14	1512,23	2887,58
F	9407,96	130,51	1504,66	2875,41
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10334,48</b>	<b>130,06</b>	<b>1508,87</b>	<b>2882,78</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>225,65</b>	<b>0,87</b>	<b>3,42</b>	<b>9,25</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,18 %</b>	<b>0,67 %</b>	<b>0,23 %</b>	<b>0,32 %</b>

Taulukko 22. 24.11. ja 25.11. saadut rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	12461,04	131,6	1491,01	2805,72
B	12216,39	133,73	1492,99	2812,3
C	12138,71	132,16	1502,16	2830,25
D	11012,71	132,72	1484,6	2806,25
E	11218,74	131,54	1491,33	2817,45
F	11141,15	133,86	1494,97	2828,95
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>11698,12</b>	<b>132,60</b>	<b>1492,84</b>	<b>2816,82</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>641,03</b>	<b>1,02</b>	<b>5,74</b>	<b>10,80</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>5,48 %</b>	<b>0,77 %</b>	<b>0,38 %</b>	<b>0,38 %</b>

Taulukko 23. Rautafosfaattisuodoksen F-testin ja t-testin tulokset

Rautafosfaattisuodos	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	8,07	1,36	2,82	1,36
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	1,48	4,64	5,87	11,36
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 8 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 24. 11.11. saadut ammoniumsulfaatin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>A</b>	6390,65	-	23,38	13,31
<b>B</b>	6694,96	-	23,37	13,13
<b>C</b>	6578,42	-	23,59	13,43
<b>D</b>	6366,84	-	23,79	13,67
<b>E</b>	6353,26	-	23,73	13,39
<b>F</b>	6367,17	-	23,79	13,15
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>6458,55</b>	-	<b>23,61</b>	<b>13,35</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>130,84</b>	-	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,03 %</b>	-	<b>0,75 %</b>	<b>1,37 %</b>

Taulukko 25. 24.11. ja 25.11. saadut ammoniumsulfaatin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>A</b>	6465,46	-	23,79	13,52
<b>B</b>	6397,175	-	23,96	13,51
<b>C</b>	6402,465	-	23,97	13,59
<b>D</b>	6427,47	-	23,94	13,45
<b>E</b>	6373,69	-	24,01	13,5
<b>F</b>	6465,46	-	23,47	13,12
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>6421,95</b>	-	<b>23,86</b>	<b>13,45</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>37,79</b>	-	<b>0,20</b>	<b>0,17</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,59 %</b>	-	<b>0,85 %</b>	<b>1,24 %</b>

Taulukko 26. Ammoniumsulfaatin F-testin ja t-testin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	919,33	-	1,31	1,20
<b>F-tilaukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	2,37	-	2,25	1,01
<b>t-tilaukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 9 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 27. 17.11. saadut diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	110,2	6,71	4548,04	41,18
B	112,46	6,73	4547,72	40,63
C	112,93	6,76	4450,4	40,54
D	111,37	6,82	4484,81	41,03
E	111,61	6,52	4484,17	40,86
F	108,99	6,46	4466,99	40,23
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>111,26</b>	<b>6,67</b>	<b>4497,02</b>	<b>40,75</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1,33</b>	<b>0,13</b>	<b>37,78</b>	<b>0,32</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,20 %</b>	<b>1,96 %</b>	<b>0,84 %</b>	<b>0,78 %</b>

Taulukko 28. 24.11. ja 25.11. saadut diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	146,25	6,46	4532,7	41,38
B	146,29	6,49	4477,31	40,78
C	144,82	6,37	4424,72	40,13
D	147,81	6,49	4432,47	40,53
E	148,32	6,57	4437,48	41,29
F	148,88	6,57	4468,89	41,03
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>147,06</b>	<b>6,49</b>	<b>4462,26</b>	<b>40,86</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1,53</b>	<b>0,07</b>	<b>40,36</b>	<b>0,48</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,04 %</b>	<b>1,15 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>1,16 %</b>

Taulukko 29. Diammoniumnikkelisulfaatin F-testin ja t-testin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	1,32	3,04	1,14	2,25
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	43,21	2,85	1,54	0,48
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 10 of 10
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR002	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Toistettavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 30. 11.11. saadut kromiliuoksen tulokset

Kromiliuos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	10310,82	123,17	1034,07	2836,45
B	10441,13	122,15	1039,85	2846,57
C	10121,5	123,06	1039,73	2846,57
D	10497,36	120,75	1033,63	2824,22
E	11058,81	124,02	1032,87	2803,42
F	11072,22	121,47	1023,84	2785,08
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10583,64</b>	<b>122,44</b>	<b>1033,10</b>	<b>2823,71</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>360,61</b>	<b>1,10</b>	<b>5,34</b>	<b>22,77</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>3,41 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>0,52 %</b>	<b>0,81 %</b>

Taulukko 31. 24.11. saadut kromiliuoksen tulokset

Kromiliuos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	10454,63	125,33	1020,28	2767,77
B	10346,56	126,47	1024,62	2795,21
C	10764,26	126,7	1034,14	2808,34
D	10603,34	127,63	1029,57	2799,29
E	10535,33	127,76	1034,09	2823,5
F	11047,4	125,38	1020,73	2759,49
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10625,25</b>	<b>126,55</b>	<b>1027,24</b>	<b>2792,27</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>250,15</b>	<b>1,05</b>	<b>6,29</b>	<b>24,36</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,35 %</b>	<b>0,83 %</b>	<b>0,61 %</b>	<b>0,87 %</b>

Taulukko 32. Kromiliuoksen F-testin ja t-testin tulokset

Kromiliuos	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	2,08	1,10	1,38	1,14
<b>F-tilin arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	0,23	6,61	2,01	2,31
<b>t-tilin arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 1 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 1. Rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	117969,09	222339,55	< 5	417,86
Keskihajonta (s)	3024,87	2586,43		6,48
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	2,56 %	1,16 %		1,55 %

Taulukko 2. Rautafosfaatin toisen työntekijän tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	119768,49	218551,40	< 5	450,00
Keskihajonta (s)	5717,01	6538,77		14,54
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	4,77 %	2,99 %		3,23 %

Taulukko 3. Rautafosfaatin F- ja t-testin tulokset

Rautafosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
F-arvo	9,32	58,04	-	34,67
F-taulukon arvo	5,05	5,05	5,05	5,05
t-arvo	4,75	0,77	-	2,04
t-taulukon arvo	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 4. Kromifosfaatin tulokset

Kromifosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	153210,34	4991,49	29869,30	108328,70
Keskihajonta (s)	2466,06	136,81	965,78	2413,47
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	1,61 %	2,74 %	3,23 %	2,23 %

Taulukko 5. Kromifosfaatin toisen työntekijän tulokset

Kromifosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	145292,34	4441,15	30040,96	100534,68
Keskihajonta (s)	10455,41	40,04	2581,29	8653,66
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	7,20 %	0,90 %	8,59 %	8,61 %

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 2 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 6. Kromifosfaatin F- ja t-testin tulokset

Kromifosfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	0,03	28,64	0,67	0,06
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	1,98	1,96	0,35	1,81
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 7. Metallisulfaattisakan tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>&lt; 75</b>	<b>47379,11</b>	<b>5001,86</b>	<b>6598,24</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>		<b>468,35</b>	<b>30,83</b>	<b>61,52</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>		<b>0,99 %</b>	<b>0,62 %</b>	<b>0,93 %</b>

Taulukko 8. Metallisulfaattisakan toisen työntekijän tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>&lt; 75</b>	<b>46553,89</b>	<b>5210,69</b>	<b>6672,61</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>		<b>231,60</b>	<b>58,48</b>	<b>52,71</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>		<b>0,50 %</b>	<b>1,12 %</b>	<b>0,79 %</b>

Taulukko 9. Metallisulfaattisakan F- ja t-testin tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	-	3,41	0,23	1,14
<b>F-taulukon arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	-	0,01	7,20	2,16
<b>t-taulukon arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 10. Fosforihapon tulokset

Fosforihappo	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>305870,35</b>	<b>2286,21</b>	<b>3,67</b>	<b>2,02</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>15148,35</b>	<b>116,27</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>4,95 %</b>	<b>5,09 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>0,87 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 3 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 11. Fosforihapon toisen työntekijän tulokset

Fosforihappo	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>231583,31</b>	<b>2122,17</b>	<b>3,47</b>	<b>1,89</b>
Keskihajonta (s)	<b>1157,42</b>	<b>17,57</b>	<b>0,17</b>	<b>0,04</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>0,50 %</b>	<b>0,83 %</b>	<b>4,91 %</b>	<b>2,35 %</b>

Taulukko 12. Fosforihapon F- ja t-testin tulokset

Fosforihappo	P	Fe	Ni	Cr
F-arvo	142,75	36,48	31,87	0,13
F-taulukon arvo	5,05	5,05	5,05	5,05
t-arvo	2,24	2,02	1,98	6,57
t-taulukon arvo	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 13. Rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>11698,12</b>	<b>132,60</b>	<b>1492,84</b>	<b>2816,82</b>
Keskihajonta (s)	<b>641,03</b>	<b>1,02</b>	<b>5,74</b>	<b>10,80</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>5,48 %</b>	<b>0,77 %</b>	<b>0,38 %</b>	<b>0,38 %</b>

Taulukko 14. Rautafosfaattisuodoksen toisen työntekijän tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>15333,69</b>	<b>128,96</b>	<b>1226,62</b>	<b>2811,95</b>
Keskihajonta (s)	<b>474,99</b>	<b>0,92</b>	<b>4,61</b>	<b>7,03</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>3,10 %</b>	<b>0,71 %</b>	<b>0,38 %</b>	<b>0,25 %</b>

Taulukko 15. Rautafosfaattisuodoksen F- ja t-testin tulokset

Rautafosfaattisuodos	P	Fe	Ni	Cr
F-arvo	2,12	1,13	2,35	1,14
F-taulukon arvo	5,05	5,05	5,05	5,05
t-arvo	0,61	4,45	5,72	10,90
t-taulukon arvo	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 4 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 16. Ammoniumsulfaatin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>6458,55</b>	<b>&lt; 0,4</b>	<b>23,86</b>	<b>13,45</b>
Keskihajonta (s)	<b>130,84</b>		<b>0,20</b>	<b>0,17</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>2,03 %</b>		<b>0,85 %</b>	<b>1,24 %</b>

Taulukko 17. Ammoniumsulfaatin toisen työntekijän tulokset

Ammoniumsulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>6413,252</b>	<b>&lt; 0,4</b>	<b>23,118</b>	<b>12,956</b>
Keskihajonta (s)	<b>31,20</b>		<b>0,17</b>	<b>0,11</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>0,49 %</b>		<b>0,77 %</b>	<b>0,90 %</b>

Taulukko 18 . Ammoniumsulfaatin F- ja t-testin tulokset

Ammoniumsulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
F-arvo	0,07	-	1,25	1,96
F-taulukon arvo	5,05	5,05	5,05	5,05
t-arvo	0,82	-	4,05	4,26
t-taulukon arvo	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 19. Diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>147,06</b>	<b>6,49</b>	<b>4462,26</b>	<b>40,86</b>
Keskihajonta (s)	<b>1,53</b>	<b>0,07</b>	<b>40,36</b>	<b>0,48</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>1,04 %</b>	<b>1,15 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>1,16 %</b>



Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 5 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 20. Diammoniumnikkelisulfaatin toisen työntekijän tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>178,01</b>	<b>6,96</b>	<b>4666,05</b>	<b>42,44</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>0,61</b>	<b>0,06</b>	<b>23,92</b>	<b>0,32</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,34 %</b>	<b>0,93 %</b>	<b>0,51 %</b>	<b>0,76 %</b>

Taulukko 21. Diammoniumnikkelisulfaatin F- ja t-testin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	5,25	0,89	2,37	1,79
<b>F-tilauksen arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	49,70	12,07	11,37	7,15
<b>t-tilauksen arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Taulukko 22. Kromiliuoksen tulokset

Kromiliuos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10625,25</b>	<b>126,55</b>	<b>1027,24</b>	<b>2792,27</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>250,15</b>	<b>1,05</b>	<b>6,29</b>	<b>24,36</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,35 %</b>	<b>0,83 %</b>	<b>0,61 %</b>	<b>0,87 %</b>

Taulukko 23. Kromiliuoksen toisen työntekijän tulokset

Kromiliuos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>10675,755</b>	<b>121,5583333</b>	<b>1028,111667</b>	<b>2737,781667</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>284,8316445</b>	<b>0,732926023</b>	<b>4,753642171</b>	<b>12,08009025</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,67 %</b>	<b>0,60 %</b>	<b>0,46 %</b>	<b>0,44 %</b>

Taulukko 24. Kromiliuoksen F- ja t-testin tulokset

Kromiliuos	P	Fe	Ni	Cr
<b>F-arvo</b>	1,55	0,58	1,46	3,39
<b>F-tilauksen arvo</b>	5,05	5,05	5,05	5,05
<b>t-arvo</b>	0,31	9,24	0,26	4,81
<b>t-tilauksen arvo</b>	2,57	2,57	2,57	2,57

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 6 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 26. Rautafosfaatin ANOVA-testin tulokset

Rautafosfaatti	Fe	Cr	Ni	P
<b>F-testin tulos</b>	88,19	54,93	-	531,75
<b>F-testin taulukkoarvo</b>	3,885	3,885	3,885	3,885

Taulukko 27. Kromifosfaatin tulokset

Kromifosfaatti	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	P (mg/kg)
<b>AMK</b>	4500	120000	29000	290000
<b>ÅA</b>	6000	140000	38000	180000
<b>CrisolteQ</b>	5000	110000	31000	140000

Taulukko 28. Kromifosfaatin ANOVA-testin tulokset

Kromifosfaatti	Fe	Cr	Ni	P
<b>F-testin tulos</b>	78,75	29,7	60,21	1164,56
<b>F-testin taulukkoarvo</b>	3,885	3,885	3,885	3,885

Taulukko 29. Metallisulfaattisakan tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	P (mg/kg)
<b>AMK laskettu (<math>\rho=1,297 \text{ kg/dm}^3</math>)</b>	47000	7700	6200	19
<b>ÅA laskettu (<math>\rho=1,297 \text{ kg/dm}^3</math>)</b>	56000	7700	6200	<8
<b>CrisolteQ</b>	47000	6700	5100	-

Taulukko 30. Metallisulfaattisakan ANOVA-testin tulokset

Metallisulfaattisakka (PAR)	Fe	Cr	Ni	P
<b>F-testin tulos</b>	508,64	93,74	55,53	-
<b>F-testin taulukkoarvo</b>	3,885	3,885	3,885	3,885

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 7 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 31. Fosforihapon tulokset

Fosforihappo	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	P (mg/kg)
AMK laskettu ( $p=1,448 \text{ kg/dm}^3$ )	2100	3	5	430000
ÅA laskettu ( $p=1,448 \text{ kg/dm}^3$ )	2900	<1	<3	230000
CrisolteQ	2200	2	4	230000

Taulukko 32. Fosforihapon ANOVA-testin tulokset

Fosforihappo	Fe	Cr	Ni	P
F-testin tulos	132,18	-	-	834,76
F-testin taulukkoarvo	3,885	3,885	3,885	3,885

Taulukko 33. Diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	P (mg/l)
AMK	11	48	4600	3200
ÅA	13	50	5500	<1
CrisolteQ	7	41	4500	100

Taulukko 34. Diammoniumnikkelisulfaatin ANOVA-testin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	Fe	Cr	Ni	P
F-testin tulos	346,33	62,23	105,08	-
F-testin taulukkoarvo	3,885	3,885	3,885	3,885

Taulukko 35. Kromiliuoksen tulokset

Kromiliuos	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	P (mg/l)
AMK	100	3000	960	40000
ÅA	160	3300	1200	11000
CrisolteQ	120	2800	1000	11000

Taulukko 36. Kromiliuoksen ANOVA-testin tulokset

Kromiliuos	Fe	Cr	Ni	P
F-testin tulos	415,31	94,92	355,95	4281,10
F-testin taulukkoarvo	3,885	3,885	3,885	3,885

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 8 of 8
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR003	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Uusittavuustestien tulokset</b>		

Taulukko 37. Ammoniumsulfaatin tulokset

Ammoniumsulfaatti	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	P (mg/l)
AMK	-	16	17	2400
ÅA	< 2	17	28	6300
CrisolteQ	-	17	24	6500

Taulukko 38. Ammoniumsulfaatin ANOVA-testin tulokset

Ammoniumsulfaatti	Fe	Cr	Ni	P
F-testin tulos	-	49,40	506,40	1525,63
F-testin taulukkoarvo	3,885	3,885	3,885	3,885

Taulukko 39. Rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	P (mg/l)
AMK	130	3100	1400	36000
ÅA	170	3400	1800	11000
CrisolteQ	130	2900	1500	10000

Taulukko 40. Rautafosfaattisuodoksen ANOVA-testin tulokset

Rautafosfaattisuodos	Fe	Cr	Ni	P
F-testin tulos	239,64	53,51	114,79	764,95
F-testin taulukkoarvo	3,885	3,885	3,885	3,885

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 1 of 5
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR004	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Häiriökestävyydestien tulokset</b>		

Taulukko 1. 24.11.2015 ja 25.11.2015 toistettavuustestistä saadut rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	121011,19	227323,67	-	428,04
2	120210,74	221189,45	-	419,21
3	120096,72	221040,67	-	418,03
4	117762,86	220209,7	-	419,24
5	113679,76	221437,51	-	414,26
6	115053,24	222836,31	-	408,38
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>117969,09</b>	<b>222339,55</b>		<b>417,86</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>3024,87</b>	<b>2586,43</b>		<b>6,48</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>2,56 %</b>	<b>1,16 %</b>		<b>1,55 %</b>

Taulukko 2. 7.1.2016 saadut rautafosfaatin tulokset

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cr mg/kg)
1	160533,50	-	217806,75	455,73
2	160687,79	-	217589,07	438,26
3	160270,09	-	221370,95	446,32
4	155863,20	-	216877,58	440,24
5	155874,04	-	220567,25	444,88
6	156154,86	-	216420,91	440,05
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>158230,58</b>	-	<b>218438,75</b>	<b>444,25</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2488,67</b>		<b>2037,58</b>	<b>6,42</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,57 %</b>	-	<b>0,93 %</b>	<b>1,45 %</b>

Taulukko 3. 24.11.2015 ja 25.11.2015 toistettavuustestistä saadut rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	12461,04	131,6	1491,01	2805,72
B	12216,39	133,73	1492,99	2812,3
C	12138,71	132,16	1502,16	2830,25
D	11012,71	132,72	1484,6	2806,25
E	11218,74	131,54	1491,33	2817,45
F	11141,15	133,86	1494,97	2828,95
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>11698,12</b>	<b>132,60</b>	<b>1492,84</b>	<b>2816,82</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>641,03</b>	<b>1,02</b>	<b>5,74</b>	<b>10,80</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>5,48 %</b>	<b>0,77 %</b>	<b>0,38 %</b>	<b>0,38 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 2 of 5
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR004	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Häiriökestävyydestien tulokset</b>		

Taulukko 4. 7.1.2016 saadut rautafosfaattisuodoksen tulokset

Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
1	18240,33	1235,69	125,56	2736,81
2	17341,88	1264,69	128,65	2821,40
3	16803,42	1265,29	128,06	2809,48
4	16558,39	1257,80	128,09	2788,27
5	15189,22	1242,79	125,90	2731,72
6	16615,38	1107,69	112,27	2450,28
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>16791,44</b>	<b>1228,99</b>	<b>124,76</b>	<b>2722,99</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>917,86</b>	<b>60,62</b>	<b>6,25</b>	<b>138,61</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>5,47 %</b>	<b>4,93 %</b>	<b>5,01 %</b>	<b>5,09 %</b>

Taulukko 5. 24.11.2015 ja 25.11.2015 toistettavuustestistä saadut diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
A	146,25	6,46	4532,7	41,38
B	146,29	6,49	4477,31	40,78
C	144,82	6,37	4424,72	40,13
D	147,81	6,49	4432,47	40,53
E	148,32	6,57	4437,48	41,29
F	148,88	6,57	4468,89	41,03
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>147,06</b>	<b>6,49</b>	<b>4462,26</b>	<b>40,86</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1,53</b>	<b>0,07</b>	<b>40,36</b>	<b>0,48</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,04 %</b>	<b>1,15 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>1,16 %</b>

Taulukko 6. 7.1.2016 saadut diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
A	148,82	4652,98	6,55	40,12
B	148,48	4629,72	6,77	41,28
C	147,61	4624,92	6,72	40,63
D	146,74	4605,18	6,58	40,07
E	149,74	4674,07	6,61	40,27
F	148,13	4619,42	6,68	40,83
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>148,25</b>	<b>4634,38</b>	<b>6,65</b>	<b>40,53</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1,03</b>	<b>24,94</b>	<b>0,09</b>	<b>0,47</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>0,69 %</b>	<b>0,54 %</b>	<b>1,29 %</b>	<b>1,16 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 3 of 5
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR004	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Häiriökestävyydestien tulokset</b>		

Taulukko 7. Kuuman rautafosfaatin tulokset

Kuuma Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)
1	155181,23	-	217110,06	437,25
2	150025,27	-	220179,06	447,67
3	150142,08	-	215987,81	437,4
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>151782,86</b>	<b>-</b>	<b>217758,98</b>	<b>440,77</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2943,65</b>	<b>-</b>	<b>2169,67</b>	<b>5,97</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,94 %</b>		<b>1,00 %</b>	<b>1,36 %</b>

Taulukko 8. Kylmän rautafosfaatin tulokset

Kylmä Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)
1	151698,65	-	220248,45	454,17
2	147735,46	-	217848,78	433,52
3	150905,62	-	217603,85	439,13
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>150113,24</b>		<b>218567,03</b>	<b>442,27</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>2097,05</b>		<b>1461,30</b>	<b>10,68</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>1,40 %</b>		<b>0,67 %</b>	<b>2,41 %</b>

Taulukko 9. Kuuman rautafosfaattisuodoksen tulokset

Kuuma Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
A	15012,51	1273,51	127,57	2783,57
B	14183,87	1268,42	127,01	2772,67
C	12098,55	1144,65	115,07	2508,58
<b>Keskiarvo (<math>\bar{x}</math>)</b>	<b>13764,99</b>	<b>1228,86</b>	<b>123,22</b>	<b>2688,27</b>
<b>Keskihajonta (s)</b>	<b>1225,94</b>	<b>72,97</b>	<b>7,06</b>	<b>155,71</b>
<b>Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)</b>	<b>8,91 %</b>	<b>5,94 %</b>	<b>5,73 %</b>	<b>5,79 %</b>

Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 4 of 5
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR004	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Häiriökestävyydestien tulokset</b>		

Taulukko 10. Kylmän rautafosfaattisuodoksen tulokset

Kylmä Rautafosfaattisuodos	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
A	13254,16	1254,07	126,47	2780,64
B	13786,41	1287,22	128,64	2814,26
C	14029,66	1274,88	126,8	2761,63
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>13690,08</b>	<b>1272,06</b>	<b>127,30</b>	<b>2785,51</b>
Keskihajonta (s)	<b>323,84</b>	<b>16,75</b>	<b>1,17</b>	<b>26,65</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>2,37 %</b>	<b>1,32 %</b>	<b>0,92 %</b>	<b>0,96 %</b>

Taulukko 11. Kuumen diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Kuuma Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
A	144,24	4725,00	6,61	40,1
B	144,11	4736,17	6,68	40,81
C	144,34	4770,22	6,73	41,5
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>144,23</b>	<b>4743,80</b>	<b>6,67</b>	<b>40,80</b>
Keskihajonta (s)	<b>0,12</b>	<b>23,55</b>	<b>0,06</b>	<b>0,70</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>0,08 %</b>	<b>0,50 %</b>	<b>0,90 %</b>	<b>1,72 %</b>

Taulukko 12. Kylmän diammoniumnikkelisulfaatin tulokset

Kylmä Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Ni (mg/l)	Fe (mg/l)	Cr (mg/l)
A	144,64	4639,03	6,71	41,76
B	148,13	4620,99	6,81	41,7
C	145,43	4572,96	6,69	40,55
Keskiarvo ( $\bar{x}$ )	<b>146,07</b>	<b>4610,99</b>	<b>6,74</b>	<b>41,34</b>
Keskihajonta (s)	<b>1,83</b>	<b>34,15</b>	<b>0,06</b>	<b>0,68</b>
Suhteellinen keskihajonta (RSD-%)	<b>1,25 %</b>	<b>0,74 %</b>	<b>0,95 %</b>	<b>1,65 %</b>



Revised by:	<b>CRISOLTEQ Ltd.</b> Rikkihappotehtaantie 6 29200 Harjavalta, Finland	Date Reviewed:
Approved by:		Page: 5 of 5
Originated by: Paula Kivelä	Document No.: AR004	Date issued: March 8, 2016
Procedure: <b>Menetelmän validointi MP-AES –laitteella / Häiriökestävyytestien tulokset</b>		

Taulukko 13. Rautafosfaatin tuloksia ajalta 2.11.2015-5.2.2016

Rautafosfaatti	P (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
<b>2.11.2015</b>	150000	212000	< 5	401
<b>11.11.2015</b>	110000	221000	< 5	441
<b>24.11.2015</b>	118000	222000	< 5	418
<b>7.1.2016</b>	158000	218000	< 5	444
<b>5.2.2016</b>	175000	235000	6	490

Taulukko 14. Diammoniumnikkelisulfaatin tuloksia ajalta 15.10.2015-5.2.2016

Diammoniumnikkelisulfaatti	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>29.10.2015</b>				46
<b>9.11.2015</b>	99	7	4500	40
<b>17.11.2015</b>	138	7		44
<b>24.11.2015</b>	152	7	4470	42
<b>25.11.2015</b>	147	6	4460	41
<b>7.1.2016</b>	148	7	4630	41
<b>5.2.2016</b>	100	6	4600	42

Taulukko 15. Rautafosfaattinsuodoksen tuloksia ajalta 29.10.2015-5.2.2016

Rautafosfaattinsuodos	P (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)
<b>29.10.2015</b>	12900			
<b>15.11.2015</b>		129	1500	2800
<b>9.11.2015</b>	10200	130	1510	2880
<b>24.11.2015</b>	11700	133	1490	2820
<b>7.1.2016</b>	16800	125	1230	2720
<b>5.2.2016</b>	22600	130	1200	2900