

Henna Vähäsöyrinki

ICP-menetelmän kehitys ja validointi raudan määrittämiseksi vesinäytteistä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

1.9.2017

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Henna Vähäsöyrinki ICP-menetelmän kehitys ja validointi raudan määrittämiseksi vesinäytteistä 36 sivua + 6 liitettä 1.9.2017
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan tutkinto-ohjelma
Ohjaaja(t)	Tutkija Aleksis Leivo Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:lle keskuslaboratoriossa Porvoon jalostamolla. Työn tavoitteena oli kehittää ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasmaemissiospektrometria) -menetelmä raudan määrittämiseksi puhtaista vesinäytteistä ja tehdä menetelmän validointi. Käytössä oleva menetelmä SFS3028, missä käytetään spektrofotometriä, on manuaalinen ja aikaa vievä verrattuna nopeaan ja automaattiseen ICP:hen. ICP-OES-laitteistolle luotiin menetelmän kehitystä varten ajo-ohjelma, jolla vesinäytteitä ajettiin.</p> <p>ICP:llä saatuja rautatuloksia vesinäytteistä verrattiin tuloksiin, joita laboratoriohenkilökunta oli saanut spektrofotometrillä. Tulokset erosivat menetelmien välillä merkittävästi. Tämän vuoksi tehtiin erilaisia analyysejä, joiden avulla tutkittiin ICP:llä saatujen tulosten luotettavuutta. Tehtyjen ajojen perusteella pystyttiin myös arvioimaan, miksi menetelmien välillä saadut tulokset erosivat toisistaan.</p> <p>ICP:llä suoritettu menetelmän validointi oli onnistunut. Tuloksissa ei ollut suurempia poikkeamia ja tuloksia voi pitää luotettavina. Saatujen tulosten perusteella ICP-menetelmää voidaan käyttää raudan määrittämiseksi puhtaista vesinäytteistä.</p>	
Avainsanat	ICP-OES, rauta, vesinäytteet, validointi, menetelmän kehitys

Author(s) Title Number of Pages Date	Henna Vähäsöyrinki Development and Validation of ICP Method for the Determination of Iron from Water Samples 36 pages + 6 appendices 1 September 2017
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Aleksi Leivo, Researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>This study was made for Neste Oyj in the central laboratory at Porvoo refinery. The aim of this study was to develop an ICP (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) method to determine iron from pure water samples and validate the method. The current method SFS3028, where a spectrophotometer is used, is manual and time-consuming compared to a fast and automatic ICP. A program for the development of the ICP method was created for the ICP-OES equipment on which water samples were run.</p> <p>The iron results on water samples obtained with ICP were compared to the results which laboratory staff had gotten with spectrophotometer. The results differed statistically significantly between the methods. Therefore, various analyses were made to investigate the reliability of the ICP results. Based on the runs it was also possible to estimate why the results between the methods differed.</p> <p>The validation of the method with ICP was successful. There were no major deviations in the results and the results can be considered reliable. Based on the results, the ICP method can be used to determine iron from pure water samples.</p>	
Keywords	ICP-OES, iron, water samples, validation, method development

Sisällys

1	Johdanto	1
2	ICP-OES	1
2.1	Tekniikan periaate	1
2.2	Laitteiston näytteenotto	3
2.3	Plasmasoihtu	5
2.4	Optiikka ja detektori	7
2.5	Tekniikassa esiintyvät häiriöt	9
3	Validointi	10
3.1	Mittausalue ja lineaarisuus	10
3.2	Toteamis- ja määrittäysraja	12
3.3	Selektiivisyys ja spesifisyys	12
3.4	Täsmällisyys	13
3.5	Tarkkuus	13
4	Työn suoritus	14
4.1	Alkuvalmistelut	14
4.2	Näytteiden valmistelu	16
4.3	Standardinlisäys	17
4.4	Validointi	18
5	Tulokset	19
5.1	Tulosten vertailu	19
5.2	Standardinlisäys	22
5.3	Lineaarisuus	23
5.4	Selektiivisyys	25
5.5	Määrittäys- ja toteamisraja	27
5.6	Saantokokeet	27
5.7	Oikeellisuus	29
5.8	Täsmällisyys	30
6	Yhteenveto	34
	Lähteet	36

Liitteet

Liite 1. T-testien tulokset

Liite 2. T-testissä käytettyjen näytteiden tulokset

Liite 3. Näytteiden tulokset graafisesti

Liite 4. Standardinlisäyksen tulokset

Liite 5. Selektiivisyyden tulokset

Liite 6. Saantoprosenttien laskemisessa käytetyt tulokset

Lyhenteet

CCD	Charged Coupled Device, puolijohteinen integroitu virtapiiri
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Induktiivisesti kytketty plasmaemissiospektrometri
LOD	Limit of detection, toteamisraja
LOQ	Limit of quantification, määrittäysraja
RF	Radio frequency, radiotaajuus
RSD%	Relative Standard Deviation, Suhteellinen keskihajonta

1 Johdanto

Työ tehtiin Neste Oyj:lle keskuslaboratoriossa Porvoossa. Työn tavoitteena oli kehittää ICP-menetelmää siten, että sillä voi mitata vesinäytteistä rautapitoisuuden. Tämän lisäksi laitteella tehtiin myös menetelmän validointi. ICP-menetelmä haluttiin ottaa käyttöön rauta analyysiin, koska käytössä ollut standardi SFS3028 on hyvin manuaalinen ja sisältää paljon eri työvaiheita. ICP-menetelmä on automaattisempi ja nopeampi tapa suorittaa analyysi. ICP-OES-laitteella saatuja tuloksia verrattiin tuloksiin, jotka oli saatu standardia noudattamalla spektrofotometrillä. Näytteinä oli erilaisia puhtaita vesinäytteitä.

Neste Oyj on suomalainen yritys öljyalalla, jolla on tuotantoa neljässä eri maassa. Yhtiö aloitti toimintansa vuonna 1948 ja sen tehtävänä oli pitää huolta Suomen öljyn huollosta. Ensimmäinen jalostamo rakennettiin Naantaliin ja öljyn kulutuksen kasvaessa rakennettiin toinen jalostamo Porvoon Kilpilahteen. Vähitellen yritys on laajentunut myös muihin maihin. [1.]

Nykyisin yritys öljynjalostuksen lisäksi kehittää uusiutuvia polttoaineita. Neste Oyj onkin johtava uusiutuvan dieselin tuottaja. Yrityksen tavoitteena on olla Itämeren alueella suurin toimija ja tarjota vähähiilisiä ratkaisuja. Tavoitteena on myös kasvaa globaalisti uusiutuvan dieselin tuottajana ja kehittää uusiutuvia tuotteita entisestään. [1.]

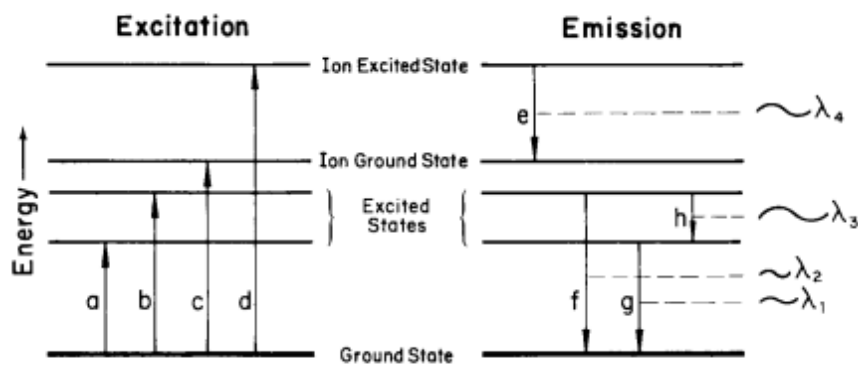
2 ICP-OES

2.1 Tekniikan periaate

ICP-OES on lyhennetty tekniikan englanninkielisistä sanoista (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), joka suomeksi tarkoittaa induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometria. Tekniikalla voidaan samanaikaisesti mitata useampaa alkuainetta, jolloin analysointi on nopeaa. Lineaarinen alue on laaja ja menetelmällä saadaan luotettavia tuloksia pienilläkin pitoisuuksilla, koska ICP-menetelmä on herkkä. [2, s. 83.]

Kun alkuaine perustilallaan altistetaan oikeille olosuhteille, saadaan se virittymään. Atomin virittyessä elektroni siirtyy sen perustilaltaan ylemmälle orbitaalille. Tällöin atomista tulee epästabiilimpi, joten se siirtää ylimääräistä energiaa emittoimalla fotonin palatakseen perustilalleen. Jos energia, joka kohdistuu atomiin, on tarpeeksi suuri, elektroni voi kokonaan erottua atomista, jolloin syntyy ioni. Energiaa, joka tähän tarvitaan, kutsutaan ionisaatioenergiaksi. Myös ionit voivat virittyä ja näin ollen emittoida, kuten atomi. [3, s. 1-3.]

Viritystilän purkautuessa atomit ja ionit emittoivat alkuaineelle ominaista säteilyä. Näiden emittoituvien spektriviivojen avulla näytteessä olevat alkuaineet tunnistetaan aallonpituuksien perusteella [4, s. 309]. Kuvassa 1 on esitettyä energiatasokaavio, jossa vaakaviivat ovat energiatasoja ja pystynuolet energian siirtymistä. Vasemmalla on kuvattuna atomien (a ja b) virittyminen ja ionisaatio (c ja d). Oikealla puolella näkyy ionin (e) ja atomin (h, f ja g) emissio. [3, s. 1-3.]

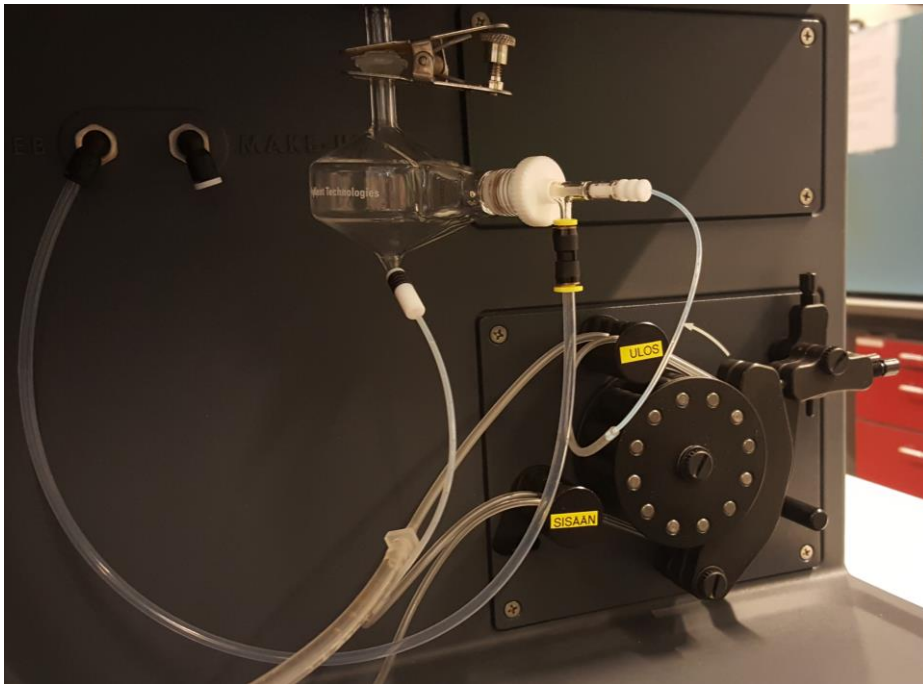


Kuva 1. Energiataso kaavio [3, s.1-3].

Jokaisella aallonpituudella on omanlaisensa intensiteetti, joka on mahdollista havaita detektorilla. Aallonpituuden intensiteetti ja optiikan laatu määrittävät alkuaineen herkkyuden. Emission intensiteetti on verrannollinen alkuaineen konsentraation eli mitä isompi konsentraatio, sitä suurempi intensiteetti. [5, s. 20.]

2.2 Laitteiston näytteensyöttö

Kiinteitä näytteitä analysoitaessa näyte pitää esikäsitellä hyvin, koska ICP-OES-tekniikalla on mahdollista analysoida vain nesteitä [2, s. 86]. ICP-OES-laitteessa on automaattinen näytteensyöttö, johon kuuluu peristalttinen pumppu, sumutin ja sumutinkammio (kuva 2). [5, s. 37.]



Kuva 2. Näytteensyöttö.

Peristalttisessa pumpussa hyödynnetään rullia, joiden päälle kiristetään letkut. Rullien avulla saadaan aikaan tasaisempi virtaus ja niillä voidaan kontrolloida virtausnopeutta sumuttimelle sekä sumutinkammioista poistuvaa jätevirtaa [5, s. 38]. Pumppu itsessään ei ole kosketuksissa näytteeseen, vaan ainoastaan letkuihin, joita pitkin näyte kulkee sumuttimeen. Letkut täytyy valita niin, että ne ovat yhteensopivat näytteen kanssa ja ne on hyvä vaihtaa tasaisin väliajoin kulumisen vuoksi. [3, s. 3-8]. Letkut ja pumppausnopeus määrittelevät näytteen sisäänotto nopeuden. Pumpun virtausnopeutta voidaan säätää tietokoneelta ja se on riippuvainen erilaisista asioista, kuten esimerkiksi näytteen ominaisuuksista ja sumuttimen tyyppistä. [5, s. 38.]

Sumuttimen tarkoitus on muuttaa neste aerosolipisaroiksi ja johtaa näyte sumutuskammioon. Sumuttimen sumutusaukon on oltava pieni, jotta argon kaasuvirtaus ei olisi liian

suuri. Pienen sumutusaukon takia sumuttimet saattavat tukkeutua helposti kiinteistä hiukkasista. [2, s. 86.]

On olemassa erilaisia sumuttimia, joista käytetyin on pneumaattinen sumutin. Yleisin pneumaattisista sumuttimista on Meinhard-sumutin (kuva 3), joka on valmistettu lasista ja on siksi särkyvä ja altis korroosiolle liuoksista, jotka sisältävät esimerkiksi fluorivetyhappoa. Näyte kulkee sumuttimen kapillaarissa alipainealueelle, joka on saatu aikaan nopealla argon virtauksella. Alhainen paine ja nopea kaasuvirtaus saavat näytteen hajoamaan aerosolipisaroiiksi. Meinhard-sumuttimella saavutetaan hyvät herkkyudet. [3, s. 3-2.]



Kuva 3. Meinhard-sumutin.

Sumutuskammio sijaitsee sumuttimen ja plasman välillä. Sumutuskammion tärkein tehtävä on poistaa suurimmat pisarat sumutinkammion alaosasta jätetkuun ja johtaa aerosoli pisarat plasmalle. Suurin osa näytteestä menee jätteeseen ja noin 2-3 % plasmalle. Sumutuskammio tasaa myös pumpun sykettä. [5, s. 39–41.]

Materiaali, josta sumutuskammio valmistetaan voi olla tärkeä ominaisuus. Sumutuskammio on hyvä tehdä korroosion kestävästä materiaalista, jotta se ei vahingoitu fluorivetyhappoa sisältävistä liuoksista, jotka kuluttavat lasista materiaalia. [3, s. 3-8.]

Jätteenpumppauksella on myös tärkeä merkitys systeemiin. Sen lisäksi, että se kuljettaa pois ylimääräisen näytteen, sillä on myös vaikutusta laitteen suorituskykyyn. Jos jättepumppaus ei toimi kunnolla ja tasaisesti, saattaa plasmasoihdun injektorin näytteensyöttö häiriintyä, joka taas vaikuttaa tuloksiin. [3, s. 3-9.]

2.3 Plasmasoihtu

Yleisin plasmatyyppe on induktiivisesti kytketty plasma, jonka lämpötila on 6000 - 10 000 K. Plasma ei ole liekki vaan se on ionisoitunut kaasu (usein argon). Aerosoliksi muutettu liuosnäyte hajoaa kuumassa plasmassa atomeiksi ja ioneiksi. ICP-OES-tekniikassa kuumien olosuhteiden ansiosta atomit ja ionit saadaan virittymään. [2, s. 83.]

Plasmasoihtu sijaitsee laitteistossa soihtukammiossa, joka sisältää plasmasoihdun lisäksi induktiokäämit, metallikartion ja nokan (kuva 4). Metallikartio on soihdun yläpuolella ja sieltä tapahtuu aksiaalinen mittaus. Nokka on plasman takana ja sieltä on radiaalinen mittaus. [5, s. 48.]



Kuva 4. Soihtukammio.

Plasmasoihdun (kuva 5) tarkoitus on rajata argonista muodostuvan plasman syntyminen soihdussa ja ohjata näyte plasmaan [5, s. 42]. Soihdussa on kolme sisäkkäistä kvartsi-putkea. Kahden uloimman putken välin on oltava kapea, jotta kaasu niiden välillä kulkee nopeasti. Tämä uloin kammio on myös suunniteltu niin, että kaasun kierre kulkee tangentiaalisesti kammiossa samalla kun se liikkuu ylöspäin. [3, s. 3-15.]

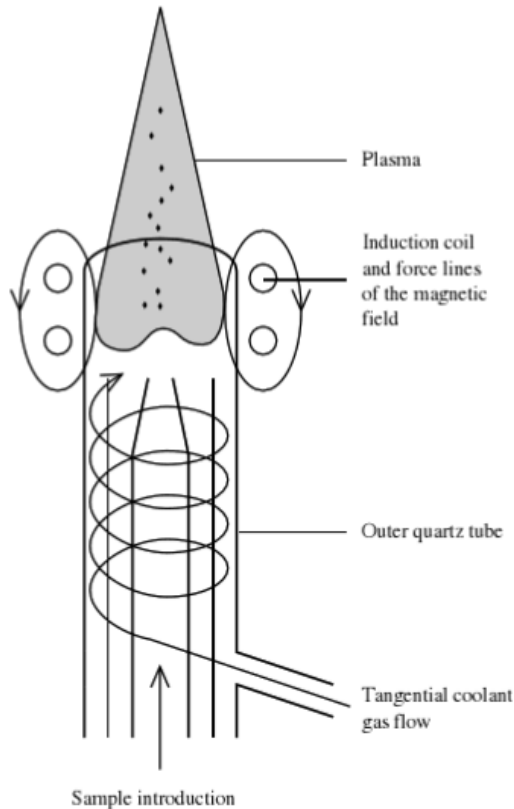


Kuva 5. Plasmasoihtu.

Soihdun uloimman kammion argonkaasu kulutus on noin 7-15 l/min ja sen tärkein tehtävä on jäähdyttää kvartsiputkia. Apukaasu kulkee keskimmaisessä putkessa ja nostaa plasmaa niin, ettei soihtu pääse sulamaan. Apukaasu estää myös suolan ja hiilen muodostumista injektoriputken kärkeen. Tämän kaasun kulutus on noin 1 l/min. Sisimmässä putkessa kulkee kuuma aerosolina oleva näyte, joka on injektoitu soihtuun. Sisäputken halkaisija vaikuttaa näytteen viipymäaikaan ja hajoamiseen. [5, s. 44.]

Plasma saadaan syttymään, kun argonkaasuun tuodaan energiaa magneettikentän avulla. Käytetyssä laitteessa se oli RF (radio frequency) -generaattori, joka luo radiotaajuudella energiaa tyypillisesti välillä 700–1500 W. [5, s. 49.] Argon kaasu ohjataan soihdulle, jolloin RF-virta laitetaan päälle. Käämin, joka sijaitsee soihdun yläosassa, ympärille muodostuu voimakas värähtelevä magneettikenttä. Tämä elektromagneettinen

energia ionisoi argonin, jolloin plasma muodostuu. [6, s. 204.] Käämi on usein tehty kupariputkesta ja siinä virtaa vettä jäähdyttimenä [3, s. 3-16]. Kuvassa 6 on esitettyä kaavakuva plasmasoihdusta.



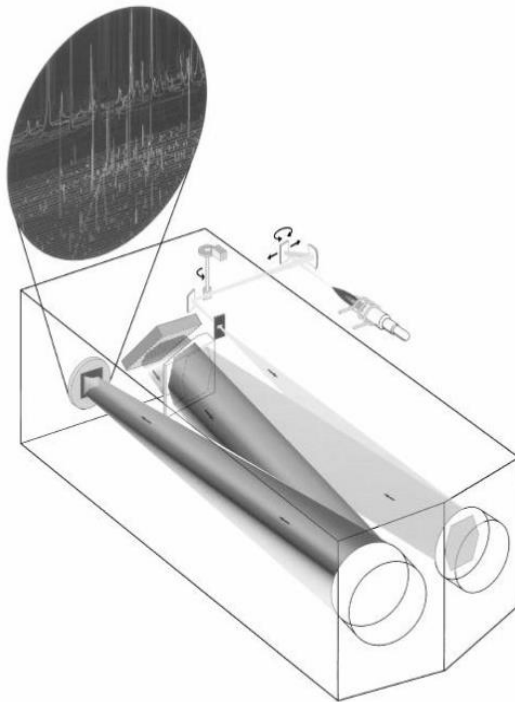
Kuva 6. Kaavakuva plasmasoihdusta [6, s. 205].

2.4 Optiikka ja detektori

Laite käyttää hyödykseen polykromaattoria aallonpituuksien valintaan ja CCD (Charged Coupled Device) -detektoria mittauksessa. ICP:ssä optiikan tarkoitus on muuttaa plasmapista emittoituva valoenergia komponenttien aallonpituuksiksi. [5, s. 53.] Tätä systeemiä kutsutaan spektrometriksi. Spektrometrin tehtävä on muuttaa valo tunnistettavaksi signaaliksi, hajottaa se hilalla aallonpituuksiksi ja ohjata peilien avulla detektorille. [3, s. 3-18–19.]

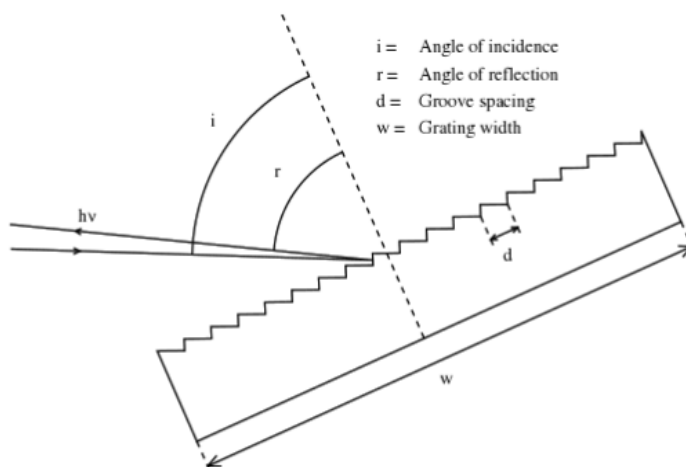
Polykromaattorilla pystytään samanaikaisesti mittaamaan useampaa aallonpituutta yhdestä näytteestä. Kollimoiva peili ohjaa plasmapista tulevan valon echelle-hilalle, joka hajottaa sen eri aallonpituuksiksi. Tämän jälkeen prisma erottelee valon eri kertaluvuiksi.

Prisman jälkeinen peili ohjaa valon detektorille. [5, s. 53.] Kuvassa 7 on esitettyä kuinka optiikka toimii.



Kuva 7. Optiikka [6, s. 240].

Echelle-hilassa on uria noin 300 uraa millimetriä kohden, joka on vähemmän kuin yleisemmin käytetyssä diffraktio hilassa. Hilan uran kulma on 45° tai enemmän ja siinä käytetään uran lyhyttä sivua valon hajotukseen (kuva 8). Echelle-hilalla saavutetaan hyvä tehokkuus hyödyntämällä korkean kertaluvun emissioviivoja. [6, s. 234.]



Kuva 8. Echelle-hila [6, s. 234].

Käytetyn laitteen optiikka mahdollisti näytteen mittaamisen aksiaalisesti sekä radiaalisesti vuorotellen. Aksiaalinen mittaus tapahtuu plasman yläosasta eli pystysuunnasta ja radiaalinen mittaus on taas vaakasuunnasta. Aksiaalisessa mittauksessa mittaus tapahtuu koko plasman pituudelta, kun taas radiaalisesti mitataan vain yhdestä kohtaa plasmaa. Tämän vuoksi aksiaalisella mittauksella voidaan päästä parempaan herkkyyteen kuin radiaalisessa mittauksessa, mutta siinä voi esiintyä samasta syystä enemmän häiriöitä. [3, s. 3-30.]

CCD-detektori on puolijohteinen integroitu virtapiiri ja sen alustalla käytetään puhdasta piikidettä, joka on päällystetty eristävällä piioksidilla. Detektorille tuleva säteily rikkoo piisidoksia, jolloin muodostuu elektroni-aukko-pari. Sopivalla jännitteellä syntyneistä kuo-pista saadaan aikaan signaali, joka on verrannollinen detektoriin osuviin fotoneihin. CCD detektorilla signaali luetaan peräkkäin rivi riviltä, jonka jälkeen signaali tuhoutuu eikä sitä ole mahdollista lukea uudestaan. [6, s. 50–51.]

Detektori kattaa aallonpituudet 167 nm:sta 785 nm:iin ja sillä on mahdollista mitata kaikkia aallonpituuksia samanaikaisesti. Detektorin jäähdyttäminen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:een auttaa vähentämään häiriöitä ja parantaa laitteen herkkyyttä. [5, s. 57.]

2.5 Tekniikassa esiintyvät häiriöt

ICP-OES-tekniikassa esiintyviä häiriöitä voi syntyä näytteensyötöstä, ionisaatiosta sekä spektraalisista häiriöistä [6, s. 244]. Myös kemiallisia häiriöitä voi esiintyä, mutta ne ovat harvinaisempia plasman kuumuudesta johtuen. Kemiallista häiriötä voi tulla esimerkiksi molekyylien muodostumisesta. [5, s. 112.]

Suolat ja orgaaniset yhdisteet voivat tuoda vaihtelua viskositeettiin, pintajännitykseen sekä liuksen tiheyteen. Tällöin näytteen sumutus voi muuttua epätasaiseksi, joka taas vaikuttaa tuloksiin häiritsevästi. [6, s. 245.] Myös näytteen ja matriisien erilaisuudet vaikuttavat sumutukseen, jonka vuoksi ne pitäisi valmistaa samalla tavalla. Jos näyte ja standardit poikkeavat ominaisuuksiltaan paljon toisistaan, ne sumuttuvat erilailla. Tämä voi vaikuttaa laitteen antamaan vasteeseen, jolloin tulokset eivät ole luotettavia. [5, s. 112.]

Helposti ionisoituvat alkuaineet voivat muuttaa tutkittavan analyytin emissioviivojen intensiteettiä [6, s. 246]. Ionisaatiosta johtuva häiriö on yleisempi aksiaalisessa mittauksessa, mutta voi esiintyä myös radiaalisessa mittauksessa. Säättämällä radiaalisessa mittauksessa havainnointikorkeutta, voidaan poistaa ionisaatiosta aiheutuva häiriö. [5, s. 128–129.]

Spektraalisessa häiriössä tutkittavien alkuaineiden viivat voivat mennä päällekkäin tai tutkittavan alkuaineen viiva jää toisen alkuaineen emissioviivan alle. Jos tällaista tapahtuu, täytyy valita uusi häiriötön emissioviiva tai näytteen esikäsittely täytyy tehdä niin, että häiritsevät komponentit poistuvat. [2, s. 89.] Korkea taustakohina, joka aiheutuu elektronin rekombinaatiosta syntyvästä jatkuvasta spektristä, on myös yksi spektraalisen vaihtelun syy [5, s. 137].

Hajavallo aiheuttaa ongelmia taustassa optisella spektrometrillä. Tämä ilmenee silloin kun näytteessä on korkeita pitoisuuksia alkuainetta ja ei haluttu energia pääsee detektorille. Valo voi hajaantua jos optiikan komponenteissa on virheitä, likaa tai naarmuja. Epätasaisuudet hilassa aiheuttaa haamu piikkejä eli syntyy ristikkäisiä heijastuksia, jotka pääsevät detektorille. Hajavalon minimoimiseksi täytyy optiikkaa korjata. [5, s. 137–139.]

3 Validointi

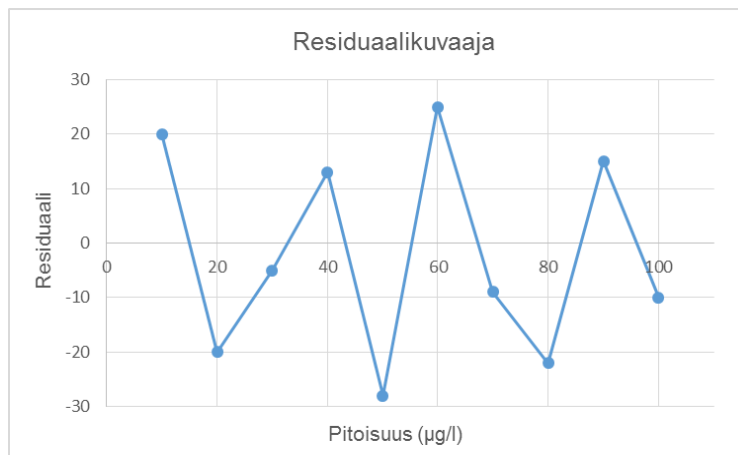
Validoinnin avulla voidaan tarkastella jonkin menetelmän tulosten luotettavuutta, minkä vuoksi se on tärkeää suorittaa. Validoinnissa saaduilla tuloksilla voidaan arvioida sitä soveltuuko menetelmä ja laite niille suunnitelluille käyttötarkoituksiin. Validointi on hyvä suorittaa esimerkiksi menetelmän kehityksessä tai uudistettaessa menetelmää. [7, s. 25–26.]

3.1 Mittausalue ja lineaarisuus

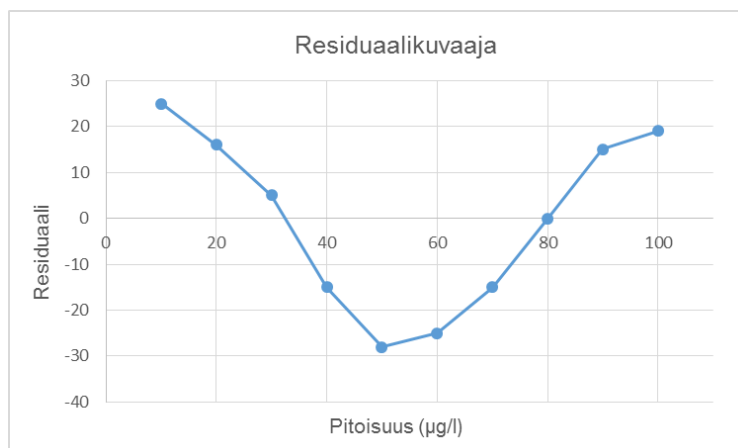
Menetelmän kalibroinnilla määritetään tutkittavan yhdisteen ja laitteen vaste. Menetelmälle on tärkeää määrittää tutkittavan alkuaineen mittausalue. Suunniteltaessa mittausaluetta, alkupään pisteen valintaan vaikuttaa menetelmän määrittäminen ja loppupäässä laitteen kyky detektoida tutkittavan alkuaineen pitoisuuden muutoksia. Mittausalue voi

sisältää useamman kalibrointialueen, mikä tarkoittaa sitä, että esimerkiksi pienille ja suurille pitoisuuksille on omat kalibrintisuorat. [8, s. 16.]

Lineaarisuuden avulla voidaan tutkia millä alueella kalibrintisuora on lineaarinen. Lineaarisuus määritetään mittaamalla vähintään viisi eri kalibrintipitoisuutta, joista jokaisesta pisteestä 2-3 rinnakkaista. Suoran sovitus tehdään pienimmän neliösumman menetelmällä. Residuaalikuvaajan avulla voidaan päätellä onko suora lineaarinen. Kalibrintisuoran ollessa lineaarinen, residuaalit jakautuvat sattumanvaraisesti nollan molemmin puolin (kuva 9). Jos residuaalit muodostavat esimerkiksi selkeän käyrän, suora ei ole lineaarinen (kuva 10). Tällöin pitäisi pienentää pitoisuus aluetta tai käyttää esimerkiksi toisen asteen yhtälöä suoran sovitukseen. [7, s. 28–29.]



Kuva 9. Residuaalit sattumanvaraisesti nollatason molemmin puolin.



Kuva 10. Residuaalit muodostavat selkeän käyrän.

3.2 Toteamis- ja määritysraja

Toteamisraja on analysoitavan alkuaineen tai yhdisteen pienin pitoisuus jolloin voidaan vielä sanoa onko näytteessä tutkittavaa analyyttia. Tämän arvon täytyy erota nollanäytteestä merkittävästi. Määritysraja tarkoittaa sitä, että voidaan luotettavasti ja tarkasti määrittää tutkittava alkuaine tai yhdiste pienimmällä pitoisuudella. [8, s. 29.]

Toteamis- ja määritysraja voidaan laskea nollanäytteen tai näytteen, joka sisältää hyvin vähän tutkittavaa yhdistettä, tulosten keskihajonnan avulla. Rinnakkaisia mittauksia olisi hyvä olla useampi [8, s. 29.]

3.3 Selektiivisyys ja spesifisyys

Tutkimalla selektiivisyyttä ja spesifisyyttä voidaan varmistua siitä, että menetelmällä varmasti analysoidaan sitä analyyttia, mistä ollaan kiinnostuneita. Näytteessä olevat muut komponentit voivat häiritä tutkittavan analyytin määrittämistä, jonka vuoksi on tärkeää tietää kuinka hyvin haluttua analyyttia voidaan mitata menetelmällä. Käytetty analyysitekniikka sekä menetelmä vaikuttavat spesifisyyteen ja selektiivisyyteen. Lisäksi niihin vaikuttaa vielä se, kuinka näyte on käsitelty. [8, s. 9.]

Spesifisellä menetelmällä pystytään luotettavasti analysoimaan vain haluttua analyyttia ja voidaan olla varmoja siitä, että laite antaa vain tutkittavalle analyyttille vasteen. Tällöin esimerkiksi erilaiset kemialliset yhdisteet eivät vaikuta tutkittavan analyytin vasteeseen. [8, s. 9–10.]

Selektiivinen menetelmä pystyy erottamaan tutkittavan analyytin vasteen muista vasteista, joita esiintyy mittauksessa. Näytteessä voi olla joitain häiritseviä tekijöitä, jotka vaikuttavat tuloksiin esimerkiksi pienentämällä tai suurentamalla tutkittavan analyytin signaalia. Selektiivisyyttä tutkitaan, jotta voidaan varmistua siitä, että näytteessä esiintyvät muut komponentit eivät aiheuta mittauksissa systemaattista virhettä. [8, s. 13.]

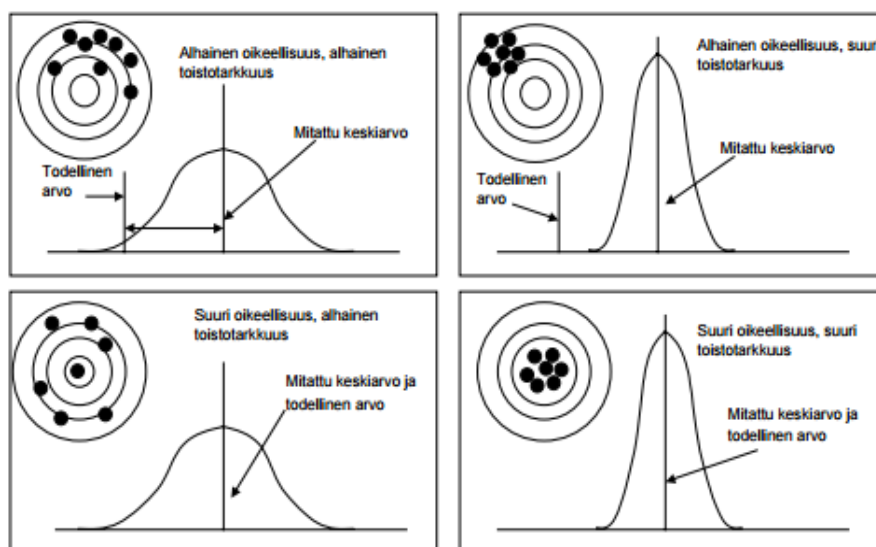
3.4 Täsmällisyys

Täsmällisyys tarkoittaa menetelmän toistettavuutta ja uusittavuutta. Toistettavuus kuvaa sitä täsmällisyyttä, joka saadaan mittaamalla jotakin näytettä useamman kerran. Tulosten keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta kertovat tulosten täsmällisyydestä. Toistettavuutta voidaan tutkia mittaamalla erityyppisiä näytteitä eri pitoisuustasoilla. Toistettavuuskokeet tehdään muuttumattomissa olosuhteissa. [7, s. 37.]

Uusittavuus testit tehdään toistettavuuskokeista poiketen muuttuvissa olosuhteissa. Niissä esimerkiksi voi vaihdella analysoija, mittalaite tai menetelmä. Uusittavuutta käytetään erityisesti laboratorioiden välisissä vertailukokeissa. Tällöin samaa näytettä analysoi eri laboratoriot esimerkiksi eri laitteilla ja saatuja tuloksia verrataan toisiinsa. Laboratorio voi myös tutkia sisäistä uusittavuutta niin, että samaa näytettä mitataan pidemmällä aikavälillä eri henkilöiden toimesta. [7, s. 37.]

3.5 Tarkkuus

Tarkalla menetelmällä saadaan sellaisia tuloksia, jotka ovat paikkaansa pitäviä. Tällöin mittauslaitteen on annettava tuloksissa sellaisia vasteita, jotka vastaavat tosiarvoa. Tarkkuus tarkoittaa mittauksen oikeellisuutta ja toistotarkkuutta (kuva 11). [7, s. 35.]



Kuva 11. Oikeellisuus ja toistotarkkuus [7, s. 36].

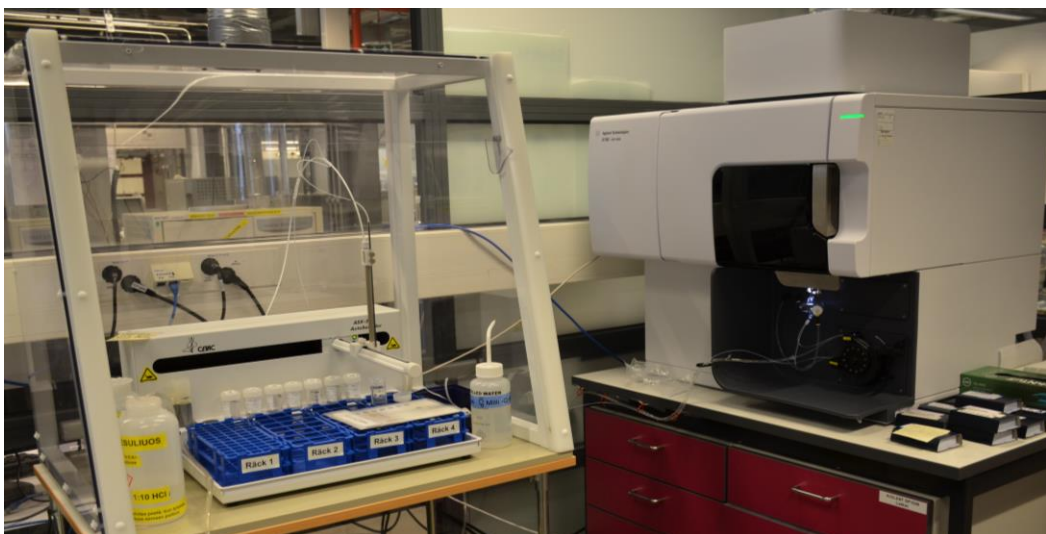
Oikeellisuus on useamman mittauksen keskiarvon yhteen pitävyys todelliseen arvoon. Myös esimerkiksi saantokokeilla voidaan tutkia menetelmän oikeellisuutta. Saantokokeiden avulla saadaan tietää kuinka hyvin menetelmällä pystytään määrittämään tutkittavaa analyttia ja että tapahtuuko määrittämisessä hävikkiä. Saantokokeissa näytteeseen tehdään lisäys, jonka pitoisuus tiedetään. Tämän lisäksi analysoidaan alkuperäinen näyte, johon ei ole tehty lisäystä. Saatujen tulosten perusteella voidaan laskea saantoprosentit. [7, s. 32–33, 35.] Saantoprosentit ovat hyväksyttäviä, jos ne osuvat välille 95–105 % [8, s. 34].

Toistotarkkuus tarkoittaa useammasta mittauksesta saatujen tulosten yhteen pitävyyttä keskenään. Toistotarkkuus testaukset tehdään lyhyellä aikavälillä, samalla laitteella, käyttäen samaa menetelmää ja saman henkilön toimesta. [7, s. 35.]

4 Työn suoritus

4.1 Alkuvalmistelut

Työ suoritettiin Nesteen keskuslaboratoriossa Porvoossa käyttäen Agilentin 5100 ICP-OES -laitetta (kuva 12) mittauksissa. Työn aikana laitteella tehtiin sille kuuluvia huolto- toimenpiteitä, kuten esimerkiksi letkujen vaihto kerran viikossa. Käytetyt välineet ja astiat olivat muovisia ja ne happopestiin kontaminaation välttämiseksi. Liuoksia tehdessä käytettiin suprapur-laadun väkevää suolahappoa (30 %).



Kuva 12. ICP-OES-laitteisto.

Laitettaessa plasma päälle ennen ajoja odotettiin noin 15 minuuttia, että se ehtisi lämmentä ja stabiloitua. Laitteen toimintaa seurattiin ajamalla aina käynnistämisen jälkeen tarkistusajo, jolla katsottiin että alkuaineiden intensiteetit näyttäivät oikein.

Menetelmän kehitystä varten laitteelle luotiin ajo-ohjelma, joka sisälsi kolme eri mittaus-tapaa. Pohjana käytettiin olemassa olevia ajo-ohjelmia, joiden säädöt on todettu hyväiksi. Asetetut säädöt näkyvät taulukoissa 1-3. Kuten taulukosta 3 nähdään, menetelmää luodessa valittiin useampi alkuaine. Näin tehtiin mielenkiinnon vuoksi ja testattaessa välillä välineiden puhtauksia nähtiin varmasti, että ne olivat puhtaita, katsomalla ettei laite anna pitoisuutta minkään alkuaineen kohdalla. Jos jatkossa halutaan tutkia ja kehittää menetelmää muille alkuaineille, on niistä dataa jo valmiiksi olemassa.

Taulukko 1. Yleiset säädöt.

Näytteenluku plasmassa	3 toistoa
Pumppaus nopeus (rpm)	12
Näytteesyöttö	Automaattinen
Näytteenotto viive (s)	45
Huuhteluaika (s)	30

Taulukko 2. Kolmen ajotavan säädöt.

	Ajotapa 1	Ajotapa 2	Ajotapa 3
Näytteenluku-aika (s)	10	10	10
RF virta (kW)	1,2	1,2	1,2
Stabiloitumisaika (s)	15	15	15
Katselusuunta	Aksiaalinen	Radiaalinen	Radiaalinen
Havaintokorkeus (mm)	-	6	6
Sumuttimen virtaus (l/min)	0,7	0,7	0,9
Plasman virtaus (l/min)	12	12	12
Apukaasun virtaus (l/min)	1	1	1

Taulukko 3. Ajo-ohjelmaan valitut alkuaineet.

Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Ajotapa
Al	396,152	1 ja 2
Ca	396,847	1 ja 2
Cu	327,395	1 ja 2
Fe	238,204	1 ja 2
Mn	257,610	1 ja 2
Mo	202,032	1 ja 2
Na	589,592	3
Ni	231,604	1 ja 2
P	213,618	1 ja 2
Si	251,611	1 ja 2
Si	288,158	1 ja 2
V	292,401	1 ja 2

Ajo-ohjelman sekvenssissä ensimmäisenä ajetaan kolmen pisteen kalibrintisuora (0, 100 ja 1000 µg/l). Sekvenssissä on myös kaksi kontrollinäytettä, joiden pitoisuudet olivat 50 µg/l ja 200 µg/l. Nämä ajettiin ennen näytteitä ja lisäksi noin 5-10 näytteen välein ajettiin 50 µg/l kontrollinäyte. Kalibrintiliuokset ja kontrollinäytteiden liuokset olivat valmiina, joten niitä ei tarvinnut itse valmistaa. Jos näytettä oli laimennettu, niin sekvenssiä luodessa ICP-ajoa varten, kirjattiin laimennuskerroin ohjelmaan, jonka mukaan laite laski näytteen pitoisuuden.

4.2 Näytteiden valmistelu

ICP-ajoa varten vesinäytteet valmistettiin lisäämällä 9,5 ml:iin näytettä 0,5 ml suolahappoa (laimennuskerroin 1,05). Joihinkin vesinäytteisiin laitettiin 9 ml näytettä ja 1 ml suolahappoa (laimennuskerroin 1,1), jotta voitiin verrata vaikuttiko hapon määrä tuloksiin. Koska todettiin, että suuremmalla happomäärällä ei ollut merkittävää vaikutusta, näytteet valmistettiin laimennuskertoimella 1,05. Näytteiden tuloksia verrattiin tuloksiin, joita laboratoriohenkilökunta oli saanut SFS3028 menetelmällä spektrofotometrillä.

ICP-OES:n ja spektrofotometrin välillä saatujen tulosten erojen vuoksi ICP:llä mitattiin kaksi liuosta, joiden pitoisuudet tiedettiin. Valittiin valmiit ICP:llä mitattava 100 µg/l standardiliuos sekä spektrofotometrillä käytössä oleva 100 µg/l kontrolliliuos. Nämä liuokset käsiteltiin kuten näyte eli pipetoitiin 0,5 ml suolahappoa ja 9,5 ml 100 µg/l liuosta.

Näytteet, joissa on suurempia pitoisuuksia rautaa, laimennettiin spektrofotometrisiä mitauksia varten, mikä voi vaikuttaa tuloksiin. 10 mg/l valmiista kantaliuoksesta valmistettiin 800 µg/l liuos 100 ml:n mittapulloon, mikä annettiin analysoitavaksi myös spektrofotometrille. Suuremman pitoisuuden vuoksi laboratoriohenkilökunta laimensi sitä spektrofotometristä analyysia varten kaksinkertaisesti, viisinkertaisesti sekä kymmenkertaisesti. Nämä laimennokset ja laimentamaton liuos ajettiin myös ICP:llä käsittelemällä ne kuten aikaisemmin.

Spektrofotometrisessä menetelmässä näytteet menevät autoklaaviin lasipulloissa ennen analysointia laitteella. Mahdollisen kontaminaation selvittämiseksi kolmeen lasipulloon kaadettiin nollaliuosta, jota huljuteltiin pullossa. Tämän jälkeen liuos kaadettiin muovisiin näyteputkiin ICP analysointia varten. Nollaliuos valmistettiin laittamalla 800 ml MilliQ-vettä ja 200 ml suolahappoa litran muoviseen pulloon.

4.3 Standardinlisäys

Standardinlisäys tehtiin, jotta pystyttiin arvioimaan saatiinko ICP:llä oikeanlaisia tuloksia ja voisiko näytteissä olla raudan mittausta häiritseviä tekijöitä. Standardinlisäystä varten valittiin näytteet, jotka sisälsivät jonkun verran rautaa ja joiden tulokset poikkesivat SFS3028 ja ICP tekniikoiden välillä.

Standardinlisäys tehtiin aluksi kolmelle eri näytteelle. Lisäykset tehtiin valmiista raudan 1 mg/l kalibrintiliuoksesta 10 ml:aan näytettä. Standardinlisäyksessä näytteissä kokeiltiin erilaisia happomääriä, jotta nähtiin kuinka hapon määrä vaikuttaa tuloksiin. Taulukossa 4 näkyy näytteisiin lisätyt happomäärät. Näytteet laimennettiin MilliQ-vedellä niin, että lopullinen tilavuus oli 25 ml (laimennuskerroin 2,5). Taulukoissa 5-7 nähdään eri näytteisiin tehdyt rautalisäykset ja pitoisuudet. Jokaisesta näytteestä ajettiin rinnakkaiset näytteet.

Selektiivisyyttä varten tehtiin vielä yhdelle näytteelle (näyte 4) standardinlisäys. Lisätty hapon määrä näkyy taulukossa 4 ja pipetointimäärät sekä lisätyt pitoisuudet näkyvät taulukossa 7. Tämä standardinlisäys tehtiin, kuten aikaisemmin, mutta näytteeksi valittiin vesi, jonka rautapitoisuus oli noin 40 µg/l eli pienempi pitoisuus kuin aikaisemmin tehdyissä standardinlisäyksissä.

Taulukko 4. Näytteeseen lisätty hapon määrä.

Vesinäyte	Hapon määrä (ml)
Näyte1	0,5
Näyte 2	1,3
Näyte 3	2,0
Näyte 4	1,3

Pipetointimäärät laskettiin kaavalla:

$$v_1 = \frac{c_2 * v_2}{c_1}, \text{ jossa}$$

v_1 = pipetoitava määrä

c_1 = alkupitoisuus

v_2 = näytteen tilavuus

c_2 = loppupitoisuus

Taulukko 5. Kantaliuoksesta 1 mg/l pipetoidut määrät näytteeseen 1.

Pipetointimäärä (ml)	Pitoisuus (µg/l)
1,25	125
2,5	250
3,75	375
5	500
6,25	625

Taulukko 6. Kantaliuoksesta 1 mg/l pipetoidut määrät näytteisiin 2 ja 3.

Pipetointimäärä (ml)	Pitoisuus (µg/l)
0,5	50
1	100
1,5	150
2	200
2,5	250

Taulukko 7. Kantaliuoksesta 1 mg/l pipetoidut määrät näytteeseen 4.

Pipetointimäärä (ml)	Pitoisuus (µg/l)
0,2	20
0,4	40
0,8	80
3	300
6	600

4.4 Validointi

Mittausalueeksi valittiin 0-1000 µg/l, jolta valittiin kalibroitisuoraa varten seitsemän pistettä. Kalibroitipisteet olivat 0, 20, 40, 80, 300, 600 ja 1000 µg/l. Jokaisesta pisteestä mitattiin 3 rinnakkaista. Nollaliuosta käytettiin ensimmäisenä pisteenä. Kalibroitiliuokset tehtiin 50 ml:n mittapulloihin. 20, 40 ja 80 µg/l kalibroitipisteet pipetoitiin valmiista raudan 1 mg/l standardiliuoksesta ja 300, 600 ja 1000 µg/l kalibroitipisteet pipetoitiin valmiista raudan 10 mg/l standardiliuoksesta. Pipetointimäärät laskettiin käyttäen samaa kaavaa kuin standardinlisäyksessä.

Määritysrajaa varten ajettiin kolmena päivänä nollanäytettä yhteensä 30 kertaa, mistä laskettiin raudan määritys- ja toteamisraja.

Saantokoetta varten valittiin näyte, joka sisälsi rautaa noin 30–50 µg/l. Näytteeseen tehtiin 100 µg/l ja 500 µg/l lisäykset. Saantokoe tehtiin neljänä eri päivänä ja molemmista pitoisuuksista ajettiin neljä rinnakkaista niin että yhdestä pitoisuustasosta tuli yhteensä

16 kappaletta tuloksia. Näyte, johon lisäykset tehtiin, oli joka päivä eri ja siitä ajettiin kaksi rinnakkaista ilman lisäystä, joiden tulosten keskiarvoa käytettiin laskettaessa saantoprosentteja.

Kontrollinäytteitä 50 µg/l ja 200 µg/l ajettiin viitenä eri päivänä yhteensä 30 kappaletta. Näiden ajojen perustella pystyttiin arvioimaan ICP-menetelmän oikeellisuutta.

Täsmällisyyttä tutkittiin laskemalla suhteellinen keskihajonta vesinäytteistä, joita ajettiin yhteensä 41 kappaletta ja jokaisesta näytteestä rinnakkaiset. Täsmällisyyden arvioinnissa käytettiin myös kalibrointipisteiden kolmen rinnakkaisen tuloksia.

5 Tulokset

5.1 Tulosten vertailu

Taulukossa 8 ja 9 on aksiaalisen ja radiaalisen mittauksen tulokset, jotka saatiin laittamalla näytteisiin eri määrä happoa. Tuloksista laskettiin µg/l eroavaisuus sekä prosentuaalinen ero.

Taulukko 8. Aksiaalisen mittauksen eri happomäärällä saadut tulokset (µg/l).

Vesinäyte	0,5 ml HCl	1 ml HCl	Ero (µg/l)	Ero (%)
Näyte 1	2,03	2,04	0,01	0,49
Näyte 2	50,76	49,50	-1,26	-2,55
Näyte 3	13,49	14,07	0,58	4,12
Näyte 4	695,24	653,53	-41,71	-6,38
Näyte 5	3,96	4,56	0,60	13,16
Näyte 6	3,40	4,08	0,68	16,67
Näyte 7	1,98	2,78	0,80	28,78
Näyte 8	0,44	0,80	0,36	45,00

Taulukko 9. Radiaalisen mittauksen eri happomäärällä saadut tulokset (µg/l).

Vesinäyte	0,5 ml HCl	1 ml HCl	Ero (µg/l)	Ero (%)
Näyte 1	50,95	49,46	-1,49	-3,01
Näyte 2	687,13	666,10	-21,03	-3,16
Näyte 3	4,17	4,41	0,24	5,44
Näyte 4	1,99	2,17	0,18	8,29
Näyte 5	15,70	13,90	-1,80	-12,95
Näyte 6	3,53	4,11	0,58	14,11
Näyte 7	0,77	1,09	0,32	29,36
Näyte 8	1,63	3,42	1,79	52,34

Aksiaalisen ja radiaalisen eri happomäärillä saatujen tulosten perusteella tehtiin t-testit. Aksiaalisen mittauksen t-laskettu arvo oli 0,95 ja radiaalisen 1,00. Koska nämä arvot ovat pienemmät kuin t-kriittinen 2,36 niin tulokset eri happomäärillä eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %. Liitteessä 1 on Excelin analyysityökaluilla saadut t-testien tulokset.

ICP tekniikalla saatuja vesinäytteiden tuloksia verrattiin tuloksiin, joita laboratorio henkilökunta oli saanut SFS3028 menetelmällä spektrofotometrillä. Erityisesti isommissa pitoisuuksilla tulokset erosivat ICP tekniikan ja spektrofotometrin välillä. Pienillä pitoisuuksilla erot voivat johtua siitä, että spektrofotometrillä ei pysty yhtä tarkasti määrittämään pieniä pitoisuuksia kuin ICP:llä. SFS3028 menetelmässä ilmoitettu määritysraja on 5 µg/l. Taulukossa 10 on esimerkki saaduista tuloksista ja niiden eroista.

Taulukko 10. Näytteiden tuloksia ja eroja ICP:n ja spektrofotometrin välillä (µg/l).

Vesinäyte	ICP aksiaalinen	ICP radiaalinen	Spektrofotometri	Ero aksiaaliseen	Ero radiaaliseen
Näyte 1	1,30	0,49	4	2,70 (67,5%)	3,51 (87,8 %)
Näyte 2	3,93	3,63	4	0,07 (1,75 %)	0,37 (9,3 %)
Näyte 6	6,54	6,32	10	3,46 (34,6 %)	3,68 (36,8 %)
Näyte 4	3,36	3,95	14	10,64 (76,0 %)	10,05 (71,8 %)
Näyte 7	4,75	3,67	14	9,25 (66,1 %)	10,33 (73,8 %)
Näyte 3	60,62	59,01	224	163,38 (72,9 %)	164,99 (73,7 %)
Näyte 5	131,18	126,55	299	167,82 (56,1 %)	172,45 (57,7 %)

T-testillä verrattiin aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien tuloksia spektrofotometrillä saattuihin. T-testi aksiaalisen ja spektrofotometrin välillä antoi t-lasketun tulokseksi 2,96 ja radiaalisen ja spektrofotometrin välillä t-laskettu oli 3,02. Nämä arvot olivat isommat kuin t-kriittinen 1,99 eli tulokset eroavat tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %. Tehtäessä t-testi aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien välillä, t-laskettu oli 1,70 eli niiden välillä tulokset eivät eroa tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %. Liitteissä 1 ja 2 on Excelin analyysityökaluilla saadut t-testien tulokset sekä niissä käytetyt näytteiden tulokset. Liitteessä 3 on esitettyinä graafisesti näytteiden tulokset, joista näkee menetelmien välillä saatujen tulosten eroja.

Taulukossa 11 on esitettyinä ICP:llä ajettavan 100 µg/l standardiliuoksen ja spektrofotometrillä ajettavan 100 µg/l kontrolliliuoksen tulokset, jotka saatiin ICP:llä. Tästä taulukosta nähdään, että saadut tulokset vastaavat kalibrointi- ja kontrolliliuosten pitoisuutta.

Taulukko 11. 100 µg/l liuksista ICP:llä saadut tulokset (µg/l).

Tunnettu liuos	Aksiaalinen	Radiaalinen
ICP standardiliuos 100 µg/l	97,41	98,11
Spektrofotometri kontrolliliuos 100 µg/l	100,69	103,23

Tekniikoiden välillä saatujen tulosten erojen vuoksi ajetun 800 µg/l liuoksen ja sen laimennosten tulokset ja erot spektrofotometrillä saatuihin tuloksiin nähdään taulukoissa 12 ja 13. Taulukosta 13 on esitettyä ICP:llä ajetun laimentamattoman 800 µg/l liuoksen erot spektrofotometrillä saatuihin laimennoksiin, huomataan että tulokset eroavat ICP:n ja spektrofotometrin välillä jonkin verran.

Taulukko 12. 800 µg/l laimennosten tulokset ja erot tekniikoiden välillä (µg/l).

Laimennus	ICP aksiaalinen	ICP radiaalinen	Spektrofotometri	Ero aksiaaliseen	Ero radiaaliseen
2 x laim.	785,38	794,50	840	54,62 (6,5 %)	45,5 (5,4 %)
5 x laim.	787,93	796,90	865	77,07 (8,9 %)	68,1 (7,9 %)
10 x laim.	775,42	785,60	870	94,58 (10,9 %)	84,4 (9,7 %)

Taulukko 13. ICP:llä laimentamattomana ajetun 800 µg/l erot spektrofotometrillä ajettuihin laimennettuihin tuloksiin (µg/l).

Katselusuunta	Fe 800 µg/l	Ero 2 x laim.	Ero 5 x laim.	Ero 10 x laim.
Aksiaalinen	789,89	50,11 (6,0 %)	75,11 (8,7 %)	80,11 (9,2 %)
Radiaalinen	802,99	37,01 (4,4 %)	62,01 (7,2 %)	67,01 (7,7 %)

Lasipullojen puhtauksista saadut tulokset ovat esitettyinä taulukossa 14. Tulos on kahden rinnakkaisen tuloksen keskiarvo. Nähdään, että ICP antoi pientä pitoisuutta. Jos näytettä on laimennettu myös kontaminaatio kertaantuu tuloksissa. Esimerkiksi kymmenkertaisessa laimennoksessa 5 µg/l rautakontaminaatio nostaisi tulosta 50 µg/l.

Taulukko 14. Lasipullojen puhtaudet (µg/l).

Lasipullo	Aksiaalinen	Radiaalinen
Pullo 1	0,54	1,04
Pullo 2	2,66	3,28
Pullo 3	6,31	7,46

5.2 Standardinlisäys

Standardinlisäys näytteistä ajetuista rinnakkaisista laskettiin keskiarvot. Jokaisen mittauksen saadusta tuloksesta miinustettiin myös lisätty pitoisuus. Taulukoissa 15–17 on mittauksista saadut tulokset, joista on vähennetty tehty lisäys. Vähennetyn lisäyksen tuloksista on laskettu keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta (RSD%). Suhteellisen keskihajonnan avulla on voitu arvioida poikkeavatko tulokset toisistaan. Suhteelliset keskihajonnat laskettiin kaavalla:

$$RSD\% = \frac{s}{x} * 100\% , \text{ jossa}$$

s = mittausten keskihajonta

x = mittausten keskiarvo.

Ensimmäisen mittauksen ilman lisäystä olevan näytteen tulos ei välttämättä ole kovin luotettava, koska rinnakkaisten tulokset erosivat jonkin verran. Tässä tapauksessa ei otettu keskiarvoa tuloksista vaan päätettiin käyttää pienempää pitoisuutta. Tämä sen vuoksi, koska ajateltiin että isomman pitoisuuden rinnakkaisessa saattoi olla kontaminaatiota. Myös toisen näytteen 100 µg/l lisäyksessä voi olla kontaminaation mahdollisuus, koska siinä tulos poikkeaa muista. Tämä tulos on merkitty taulukossa 16 punaisella. Liitteessä 4 on ICP:llä saadut tulokset, joista ei ole vähennetty tehtyä lisäystä.

Taulukko 15. Ensimmäisen näytteen tulokset (µg/l), joista vähennetty lisätty pitoisuus.

Vähennetty (µg/l)	Aksiaalinen	Radiaalinen
0	415,98	410,43
125	442,25	440,41
250	460,88	456,92
375	462,05	458,40
500	478,00	473,64
625	470,42	456,90
Keskiarvo	454,93	449,45
Keskihajonta	22,52	21,82
RSD%	4,95	4,86

Taulukko 16. Toisen näytteen tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista vähennetty lisätty pitoisuus.

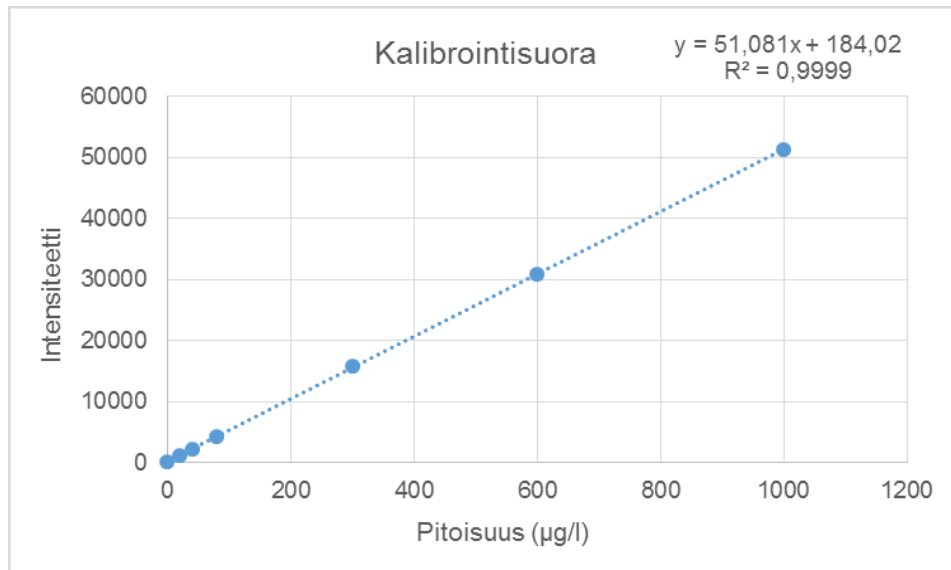
Vähennetty ($\mu\text{g/l}$)	Aksiaalinen	Radiaalinen
0	56,87	61,01
50	57,85	51,32
100	71,06	66,67
150	58,21	57,24
200	59,08	63,34
250	55,20	54,43
Keskiarvo	59,71	59,00
Keskihajonta	5,72	5,74
RSD%	9,57	9,73

Taulukko 17. Kolmannen näytteen tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista vähennetty lisätty pitoisuus.

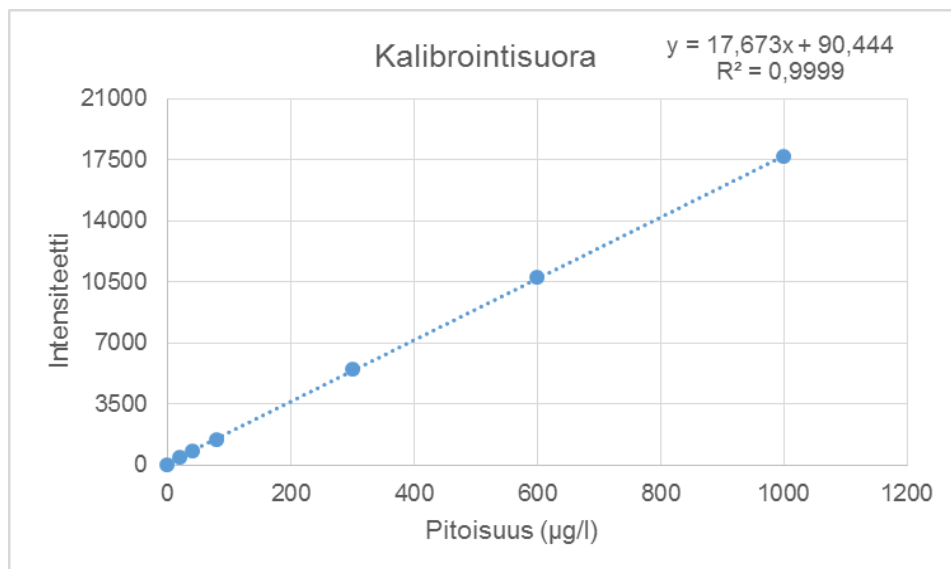
Vähennetty ($\mu\text{g/l}$)	Aksiaalinen	Radiaalinen
0	677,10	679,26
50	669,91	674,98
100	671,20	672,20
150	672,96	659,77
200	651,17	653,14
250	650,00	654,59
Keskiarvo	665,39	665,66
Keskihajonta	11,73	11,21
RSD%	1,76	1,68

5.3 Lineaarisuus

Aksiaalisen ja radiaalisen mittauksen kalibrointisuorat näkyvät kuvissa 13 ja 14. Suorien pisteet ovat kolmen rinnakkaisen keskiarvo.

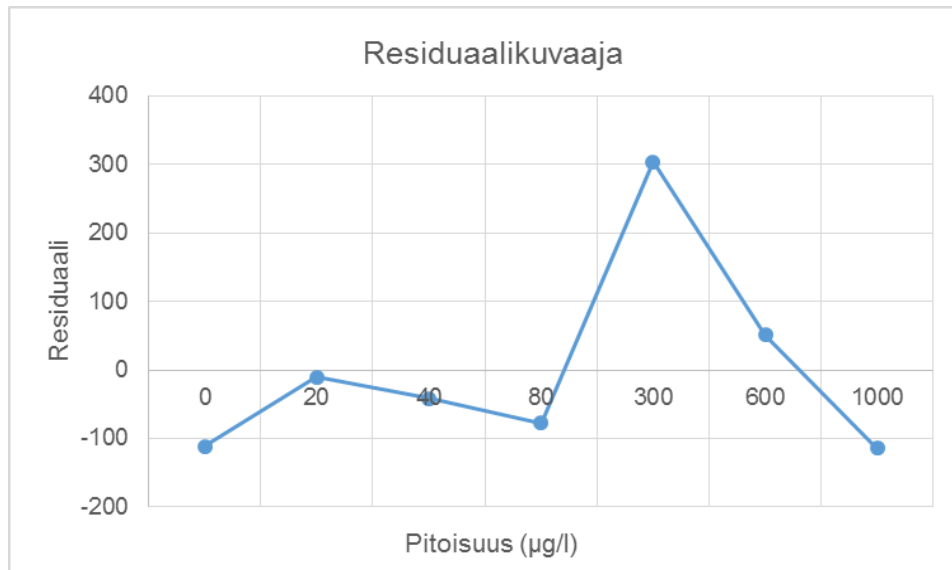


Kuva 13. Aksiaalisen mittauksen kalibrintisuora.

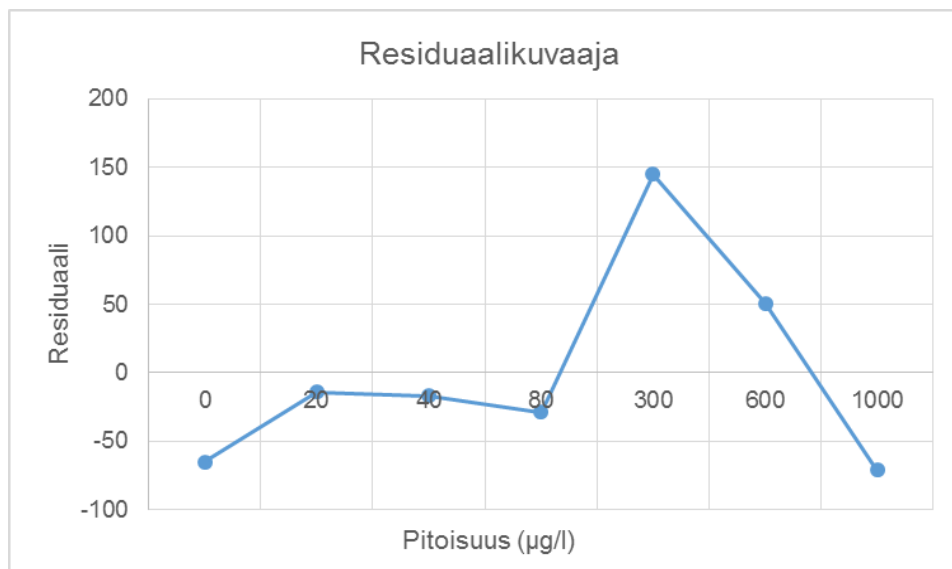


Kuva 14. Radiaalisen mittauksen kalibrintisuora.

Kalibrintisuorista tehdyt residuaalikuvaajat ovat esitettyinä kuvissa 15 ja 16.



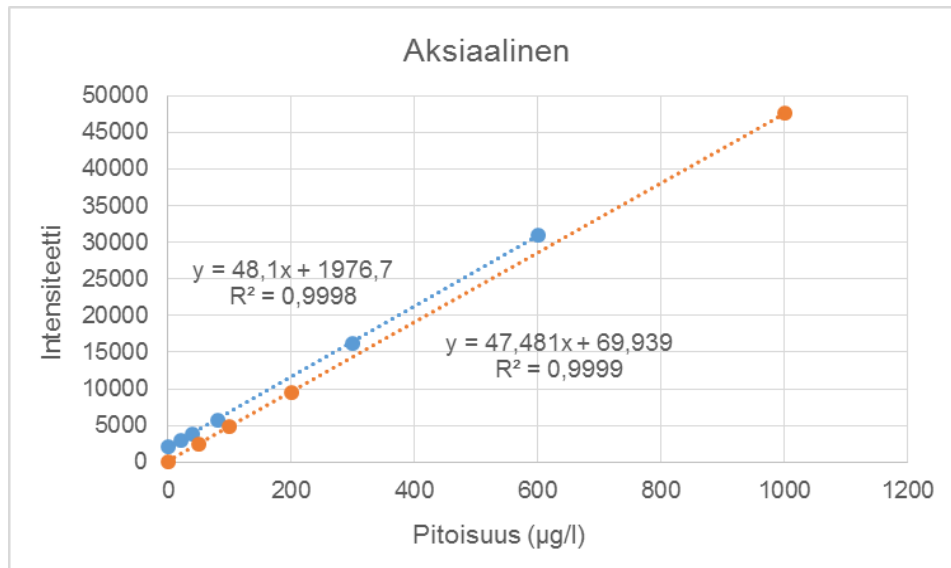
Kuva 15. Aksiaalisen mittauksen residuaalikuvaaja.



Kuva 16. Radiaalisen mittauksen residuaalikuvaaja.

5.4 Selektiivisyys

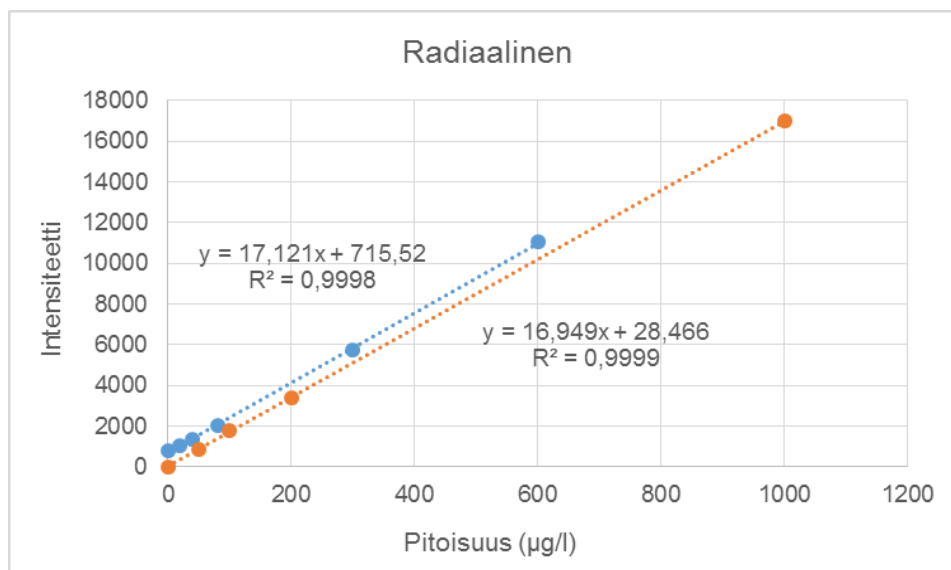
Standardinlisäys-suoraa on verrattu samana päivänä ajettuun kalibrointisuoraan, johon on lisätty pisteiksi myös kontrollinäytteet (50 ja 200 µg/l). Kuvissa 17 ja 18 standardinlisäys-suora on sininen ja kalibrointisuora oranssi. Standardinlisäys-suoran pisteet ovat kahden rinnakkaisen (liite 5) keskiarvo. Kuvissa näkyy myös suorien yhtälöt.



Kuva 17. Aksiaalisen mittauksen suorat.

Laskettu aksiaalisen mittauksen kulmakertoimien ero:

$$1 - \frac{47,48}{48,10} * 100\% = 1,3\%$$



Kuva 18. Radiaalisen mittauksen suorat.

Laskettu radiaalisen mittauksen kulmakertoimien ero:

$$1 - \frac{16,95}{17,12} * 100\% = 0,9\%$$

5.5 Määrittys- ja toteamisraja

Määrittysraja laskettiin kaavalla $LOQ = 10 * s$ ja toteamisraja $LOD = 3 * s$, joissa s on keskihajonta. Taulukossa 18 on eri päivinä nolla-näytteistä saadut tulokset aksiaaliseen ja radiaaliseen mittauksista ja niistä lasketut määrittys- ja toteamisrajat.

Taulukko 18. Määrittys- ja toteamisraja ($\mu\text{g/l}$).

Mittaus	Aksiaalinen ($\mu\text{g/l}$)	Radiaalinen ($\mu\text{g/l}$)
1	0,40	0,77
2	0,06	0,35
3	0,29	0,09
4	0,10	0,67
5	0,09	0,06
6	0,27	1,14
7	0,05	0,43
8	0,53	1,32
9	0,43	0,96
10	0,68	0,74
11	0,21	0,49
12	-0,20	-0,27
13	-0,24	-0,16
14	0,06	0,26
15	-0,32	-0,06
16	-0,32	0,13
17	-0,43	-0,40
18	-0,20	0,15
19	-0,03	-0,20
20	-0,07	-0,23
21	-0,36	-0,26
22	-0,45	0,41
23	-0,20	-0,18
24	-0,48	0,30
25	-0,63	-0,28
26	-0,31	0,33
27	-0,18	0,03
28	0,26	0,96
29	-0,39	0,31
30	-0,48	0,21
Keskihajonta	0,34	0,46
Määrittysraja	3,38	4,55
Toteamisraja	1,01	1,37

5.6 Saantokokeet

Taulukossa 19 ja 20 on 100 $\mu\text{g/l}$ ja 500 $\mu\text{g/l}$ lisäysten mittauksista lasketut saantoprosentit. 100 $\mu\text{g/l}$ jotkut saanto- % eivät osuneet välille 95-105 %. Nämä ovat merkattuina

taulukossa 19 punaisella. Saantoprosentit laskettiin tuloksista (liite 6) kaavalla:

$$R\% = \frac{S-U}{C} * 100\% , \text{ jossa}$$

S = mitattu lisäyksen sisältävän näytteen pitoisuus

U = mitattu näytteen pitoisuus

C = tunnettu lisätyn liuoksen pitoisuus

Taulukko 19. Lasketut saanto- % 100 µg/l.

Mittaus	Aksiaalinen	Radiaalinen
1	103,9	107,7
2	106,5	108,8
3	101,6	104,1
4	99,9	105,6
5	96,4	99,4
6	95,1	98,1
7	93,1	96,8
8	92,8	96,3
9	97,9	101,5
10	98,1	99,4
11	97,2	102,0
12	97,0	106,6
13	99,9	97,3
14	101,9	99,2
15	100,6	99,7
16	100,1	99,0
Keskiarvo	98,9	101,3
Keskihajonta	3,7	4,0

Taulukko 20. Lasketut saanto- % 500 µg/l.

Mittaus	Aksiaalinen	Radiaalinen
1	98,5	100,5
2	99,1	100,8
3	99,1	101,1
4	100,4	101,1
5	99,2	100,0
6	99,4	101,1
7	101,3	102,6
8	99,2	100,3
9	97,9	97,8
10	98,1	98,5
11	97,2	97,1
12	97,0	97,0
13	101,4	100,7
14	101,2	100,7
15	99,4	99,3
16	99,2	98,2
Keskiarvo	99,2	99,8
Keskihajonta	1,3	1,6

5.7 Oikeellisuus

Taulukossa 21 ja 22 on kontrollinäytteistä saadut tulokset aksiaalisesta ja radiaalisesta mittauksesta sekä niistä lasketut keskiarvot, keskihajonnat, suhteelliset keskihajonnat (RSD%). Oikeellisuus on laskettu tulosten keskiarvosta. Oikeellisuus laskettiin kaavalla:

$$\text{Oikeellisuus} - \% = \frac{U - C}{C} * 100\% , \text{ jossa}$$

U = mitattu näytteen pitoisuus

C = tunnettu tosiarvo.

Taulukko 21. 50 µg/l kontrollin tulokset (µg/l).

Mittaus	Aksiaalinen	Radiaalinen
1	50,39	50,64
2	50,60	50,91
3	50,33	50,54
4	50,32	50,17
5	50,57	50,85
6	50,22	51,91
7	50,25	51,70
8	50,31	51,28
9	50,27	51,13
10	50,55	51,37
11	50,26	51,28
12	50,09	51,08
13	49,85	50,63
14	50,75	50,93
15	50,60	50,40
16	50,70	50,65
17	50,64	50,36
18	50,60	50,64
19	50,21	50,12
20	50,32	50,38
21	50,39	49,86
22	50,39	50,07
23	50,72	50,39
24	50,69	51,30
25	49,83	50,84
26	49,97	49,76
27	49,78	49,82
28	49,70	50,13
29	49,82	50,36
30	49,81	50,86
Keskiarvo	50,30	50,68
Keskihajonta	0,32	0,55
RSD%	0,63	1,08
Oikeellisuus-%	0,60	1,36

Taulukko 22. 200 µg/l kontrollin tulokset (µg/l).

Mittaus	Aksiaalinen	Radiaalinen
1	198,90	199,68
2	199,48	200,42
3	198,63	199,84
4	198,20	199,82
5	198,32	198,93
6	196,69	199,91
7	197,69	199,79
8	198,48	199,46
9	197,32	199,61
10	198,61	200,34
11	198,48	200,00
12	197,52	201,00
13	198,78	196,42
14	199,24	197,65
15	199,38	198,09
16	199,96	198,46
17	200,53	198,88
18	199,90	199,79
19	196,69	196,84
20	197,53	196,69
21	197,64	197,28
22	197,98	197,03
23	198,93	196,43
24	197,09	198,60
25	196,16	197,92
26	196,12	197,08
27	195,42	196,38
28	195,05	196,96
29	196,45	195,77
30	196,50	195,94
Keskiarvo	197,92	198,37
Keskihajonta	1,38	1,56
RSD%	0,70	0,78
Oikeellisuus-%	-1,04	-0,82

5.8 Täsmällisyys

Taulukoissa 23 ja 24 on aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien kalibrointisuorien pisteiden kolmen rinnakkaisen tulokset ja niistä lasketut keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat (RSD%).

Taulukko 23. Aksiaalisen mittauksen kalibrointisuoran tulokset.

Pitoisuus	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD%
20 µg/l	23,68	20,96	21,06	21,90	1,54	7,04
40 µg/l	40,23	43,05	40,32	41,20	1,60	3,89
80 µg/l	81,09	79,96	79,87	80,31	0,68	0,85
300 µg/l	311,74	305,19	303,01	306,65	4,54	1,48
600 µg/l	599,94	599,40	601,42	600,25	1,05	0,17
1000 µg/l	995,42	994,69	995,09	995,07	0,37	0,04

Taulukko 24. Radiaalisen mittauksen kalibrointisuoran tulokset.

Pitoisuus	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD%
20 µg/l	23,81	21,01	21,32	22,05	1,53	6,96
40 µg/l	40,66	42,96	41,21	41,61	1,20	2,89
80 µg/l	81,26	80,06	79,87	80,40	0,75	0,94
300 µg/l	311,72	305,67	303,84	307,08	4,12	1,34
600 µg/l	596,81	596,21	600,12	597,71	2,11	0,35
1000 µg/l	980,02	989,57	986,68	985,42	4,90	0,50

Taulukoissa 25 ja 26 on aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien näytteiden kahden rinnakkaisen tulokset ja niistä lasketut keskiarvot, keskihajonnat sekä suhteelliset keskihajonnat (RSD%).

Taulukko 25. Aksiaalisen mittauksen näytteiden tulokset.

Vesinäyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD%
Näyte 1	601,98	602,47	602,23	0,35	0,06
Näyte 2	610,28	608,93	609,61	0,95	0,16
Näyte 3	2,78	2,77	2,78	0,01	0,25
Näyte 4	45,50	45,74	45,62	0,17	0,37
Näyte 5	17,45	17,31	17,38	0,10	0,57
Näyte 6	607,81	613,36	610,59	3,92	0,64
Näyte 7	4,12	4,16	4,14	0,03	0,68
Näyte 8	14,11	13,97	14,04	0,10	0,71
Näyte 9	3,39	3,35	3,37	0,03	0,84
Näyte 10	9,98	10,13	10,06	0,11	1,05
Näyte 11	33,24	32,60	32,92	0,45	1,37
Näyte 12	16,34	15,87	16,11	0,33	2,06
Näyte 13	14,59	15,03	14,81	0,31	2,10
Näyte 14	22,16	22,99	22,58	0,59	2,60
Näyte 15	8,77	8,30	8,54	0,33	3,89
Näyte 16	18,93	20,07	19,50	0,81	4,13
Näyte 17	0,91	0,97	0,94	0,04	4,51
Näyte 18	40,04	43,70	41,87	2,59	6,18
Näyte 19	192,84	175,52	184,18	12,25	6,65
Näyte 20	67,77	61,52	64,65	4,42	6,84
Näyte 21	3,78	4,18	3,98	0,28	7,11
Näyte 22	5,59	5,02	5,31	0,40	7,60
Näyte 23	0,28	0,25	0,27	0,02	8,00
Näyte 24	10,16	9,01	9,59	0,81	8,48
Näyte 25	8,56	9,82	9,19	0,89	9,69
Näyte 26	1,30	1,13	1,22	0,12	9,89
Näyte 27	7,77	8,99	8,38	0,86	10,29
Näyte 28	6,99	6,04	6,52	0,67	10,31
Näyte 29	47,49	40,19	43,84	5,16	11,77
Näyte 30	1,56	1,85	1,71	0,21	12,03
Näyte 31	14,46	17,15	15,81	1,90	12,03
Näyte 32	6,44	7,68	7,06	0,88	12,42
Näyte 33	51,24	61,13	56,19	6,99	12,45
Näyte 34	5,85	4,45	5,15	0,99	19,22
Näyte 35	17,57	12,77	15,17	3,39	22,37
Näyte 36	3,34	2,29	2,82	0,74	26,38
Näyte 37	0,61	0,91	0,76	0,21	27,91
Näyte 38	1,19	2,02	1,61	0,59	36,57
Näyte 39	1,25	0,72	0,99	0,37	38,05
Näyte 40	0,24	0,47	0,36	0,16	45,81
Näyte 41	0,92	2,05	1,49	0,80	53,81

Taulukko 26. Radiaalisen mittauksen näytteiden tulokset.

Vesinäyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD%
Näyte 1	184,89	184,66	184,78	0,16	0,09
Näyte 2	14,95	14,98	14,97	0,02	0,14
Näyte 3	611,57	613,35	612,46	1,26	0,21
Näyte 4	605,27	608,54	606,91	2,31	0,38
Näyte 5	1,80	1,81	1,81	0,01	0,39
Näyte 6	608,89	603,96	606,43	3,49	0,57
Näyte 7	7,65	7,54	7,60	0,08	1,02
Näyte 8	15,34	15,11	15,23	0,16	1,07
Näyte 9	32,01	31,48	31,75	0,37	1,18
Näyte 10	19,47	19,04	19,26	0,30	1,58
Näyte 11	53,41	51,82	52,62	1,12	2,14
Näyte 12	44,46	43,10	43,78	0,96	2,20
Näyte 13	13,69	13,11	13,40	0,41	3,06
Näyte 14	1,72	1,63	1,68	0,06	3,80
Näyte 15	9,49	10,03	9,76	0,38	3,91
Näyte 16	16,86	17,83	17,35	0,69	3,95
Näyte 17	16,17	15,10	15,64	0,76	4,84
Näyte 18	5,86	5,47	5,67	0,28	4,87
Näyte 19	23,02	24,67	23,85	1,17	4,89
Näyte 20	9,24	9,93	9,59	0,49	5,09
Näyte 21	4,29	3,93	4,11	0,25	6,19
Näyte 22	14,93	16,34	15,64	1,00	6,38
Näyte 23	0,36	0,40	0,38	0,03	7,44
Näyte 24	2,87	3,20	3,04	0,23	7,69
Näyte 25	39,55	44,39	41,97	3,42	8,15
Näyte 26	73,48	64,95	69,22	6,03	8,71
Näyte 27	6,53	7,40	6,97	0,62	8,83
Näyte 28	10,73	12,48	11,61	1,24	10,66
Näyte 29	3,87	4,57	4,22	0,49	11,73
Näyte 30	6,34	5,36	5,85	0,69	11,85
Näyte 31	52,25	43,50	47,88	6,19	12,92
Näyte 32	1,62	1,32	1,47	0,21	14,43
Näyte 33	8,41	6,40	7,41	1,42	19,19
Näyte 34	0,47	0,62	0,55	0,11	19,46
Näyte 35	2,92	2,15	2,54	0,54	21,48
Näyte 36	5,33	8,01	6,67	1,90	28,41
Näyte 37	3,92	2,45	3,19	1,04	32,64
Näyte 38	0,60	1,40	1,00	0,57	56,57
Näyte 39	1,44	0,36	0,90	0,76	84,85
Näyte 40	0,05	0,59	0,32	0,38	119,32
Näyte 41	0,43	-0,06	0,19	0,35	187,29

6 Yhteenveto

Verrattaessa hapon määrän vaikutusta tuloksiin, päätettiin käyttää pienempää happomäärää, koska tulokset eivät eronneet merkittävästi toisistaan. Prosentuaalisen eron ollessa korkea vertailussa johtui siitä, että näytteen pitoisuus oli niin pieni, jolloin prosentuaalinen ero voi olla suurempi.

Vaikkakin ICP-OES tekniikan ja spektrofotometrin välillä tulokset erosivat tilastollisesti merkittävästi, voidaan ICP:llä saatuja tuloksia pitää luotettavina. Spektrofotometrillä näytteen laimennus vaikutti tuloksiin, kuten taulukoista 12 ja 13 nähdään. Tämä osaltaan selittää suuremmilla pitoisuuksilla vesinäytteiden tulosten eroja ICP:n ja spektrofotometrin välillä. Testattaessa spektrofotometrisessä analyysissä käytettäviä näytepullojen puhtauksia ICP:llä nähtiin, etteivät pullo olleet täysin puhtaita, koska tuloksissa näkyi rautapitoisuutta (taulukko 14). ICP:llä on myös mahdollista määrittää tarkemmin ja luotettavammin pieniä pitoisuuksia kuin spektrofotometrillä. SFS3028 on menetelmä, jossa on monia eri työvaiheita, mikä luo mittausepävarmuutta.

Tehtäessä standardinlisäys kolmelle näytteelle, tulokset (taulukot 15–17) olivat hyviä, koska hajonnat eivät olleet suuria. Tämän perusteella voidaan sanoa, että ICP:llä mitattaessa rautaa puhtaista vesistä, ei häiritseviä tekijöitä ole. Myös validoinnin tulokset tukevat ICP:llä saatujen tulosten luotettavuutta. Validoinnissa saadut tulokset täyttävät asetetut vaatimukset.

Kalibrintisuorista tehdyistä residuaalikuvaajissa (kuva 15 ja 16) residuaalit eivät jakaudu tasaisesti nollatason molemmiin puoliin, mutta ne eivät kuitenkaan muodosta selkeää käyrää, joten suorat ovat lineaarisia. Standardinlisäyssiisiä ei verrattu lineaarisuuden suoriin, koska kalibrintisuoran liuokset ja standardinlisäys liuokset on ajettu ICP:llä eri päivinä. Tällöin tuloksiin olisi vaikuttanut se, että laitteen intensiteetit saattavat vähän muuttua eri päivinä sekä se, että plasmasoihtu vaihdettiin lineaarisuudessa tehdyn kalibrintisuoran ja standardinlisäyssiisuuran mittauspäivien välissä. Kun standardinlisäyssiisuuraa vertasi saman päivän aikana mitattuun kalibrintisuoraan, kulmakertoimien erot ovat minimaaliset. Tämän perusteella voidaan sanoa, että menetelmä on selektiivinen.

Nollanäytteistä laskettujen aksiaalisen ja radiaalisen alhaisten määritysrajojen takia menetelmällä on mahdollista analysoida pieniäkin pitoisuuksia rautaa vesinäytteistä. Täsmällisyydessä näytteiden välisten rinnakkaisten tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat

joidenkin näytteiden kohdalla korkeammat. Tämä kuitenkin selittyy sillä, että joissakin näytteissä rautaa on pieniä pitoisuuksia, jopa alle määritysrajan, jolloin rinnakkaisten hajonta on suurempi. Kalibrointisuoran rinnakkaisten tulosten suhteelliset keskihajonnat ovat hyväksyttäviä, koska ne jäävät suurimmassa osassa alle viiden prosentin. Oikeellisuudessa, mitattaessa kontrolliliuoksia, tulokset ovat sitä mitä on oletettu ja hajonnat ovat pieniä.

Saantokokeissa 100 µg/l lisäyksessä muutama saanto- % ei osu välille 95–105 %. Tuloksia voi kuitenkin pitää hyvinä, koska poikkeavia tuloksia on niin vähän ja poikkeamat ovat lähellä hyväksyttävää rajaa. 500 µg/l lisäyksessä kaikki saanto- %:t osuvat välille 95–105 %. Tulosten pienet keskihajonnat kertovat myös siitä, että saantokokeet ovat onnistuneet.

Vertailtaessa validoinnin aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien tuloksia, eivät ne juurikaan poikkea toisistaan (taulukko 26). Monissa vesinäytteissä oli pieniä pitoisuuksia rautaa, joten aksiaalisen mittauksen alhaisempi määritysraja on eduksi. Näytteiden rinnakkaismäärittelyksissä pienissä pitoisuuksissa radiaalisessa mittauksessa oli suuremmat hajonnat. Selektiivisyydessä verrattaessa kulmakertoimien eroja sekä saantoprosenttien ja oikeellisuusprosenttien erot ovat hyvin pieniä aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien välillä, kuten taulukosta 26 nähdään. Kuitenkin verrattaessa yksittäisiä mittauksia aksiaalisessa mittauksessa saantoprosentit pysyivät paremmin välillä 95-105 %.

Taulukko 26. Aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien vertailu.

	Aksiaalinen	Radiaalinen
Kulmakertoimien ero	1,3 %	0,9 %
Määritysraja	3,38	4,55
Saanto-% 100 µg/l	98,9	101,3
Saanto-% 500 µg/l	99,2	99,8
Oikeellisuus-% 50 µg/l	0,60	1,36
Oikeellisuus-% 200 µg/l	-1,04	-0,82

Saatujen tulosten perusteella ICP menetelmää voidaan käyttää raudan määrittämiseksi puhtaista vesistä. Lopuksi ICP:lle tehtiinkin vesinäytteitä varten ajo-ohjelma, johon asetettiin raudan mittaus aksiaalisesti. Aksiaalisen mittauksen tulokset olivat vähän parempia verrattuna radiaalisen mittaukseen, minkä vuoksi aksiaalinen mittaus valittiin ajo-ohjelmaan.

Lähteet

- [1] Neste Oyj. Tietoa meistä. Verkkosivusto. <<https://www.neste.com/fi/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>>. Luettu 23.5.2017
- [2] Jaarinen, Soili; Niiranen, Jukka. 2008. Laboratorion analyysitekniikka, 5. - 6. painos. Helsinki: Edita.
- [3] Boss, Charles B. & Fredeen Kenneth J. 2004. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Third Edition. USA: Perkin Elmer.
- [4] Rouessac, Francis; Rouessac, Annick. 2013. Chemical Analysis : Modern Instrumentation Methods and Techniques, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Incorporated.
- [5] Agilent Technologies. Techniques of Simultaneous Agilent 5100 ICP-OES. Course Number R3937A. Volume 1. Student Manual.
- [6] Peramaki, Paavo; Lajunen, L. H. J. 2004. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, 2nd Edition. Royal Society of chemistry.
- [7] Kemian ja mikrobiologian jaosto, kemian työryhmä. 2005. Kemian metrologian opas. Helsinki: MIKES.
- [8] Mäkinen Irma; Suortti, Anna-Mari; Saares, Riitta; Niemi, Ritva; Marjanen, Jari J. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

T-testien tulokset

T-testi aksiaalisesesta mittauksesta verrattaessa eri happomääriä.

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	96,4125	91,42
Varianssi	58827,1	51848,39
Havainnot	8	8
Pearsonin korrelaatio	0,999997	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	7	
t Tunnusluvut	0,950848	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,186674	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,894579	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,373349	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,364624	

T-testi radiaalisesesta mittauksesta verrattaessa eri happomääriä.

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	95,73375	93,0825
Varianssi	57386,78	53866,83
Havainnot	8	8
Pearsonin korrelaatio	0,999993	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	7	
t Tunnusluvut	0,997987	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,175763	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,894579	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,351526	
t-kriittinen kaksisuuntainen	2,364624	

T-testi aksiaalisen mittauksen ja spektrofotometrin välillä.

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	107,1278	66,79057
Varianssi	57427,4	27367,89
Havainnot	87	87
Pearsonin korrelaatio	0,865165	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	86	
t Tunnusluvut	2,956236	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,002009	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,662765	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,004019	
t-kriittinen kaksisuuntainen	1,987934	

T-testi radiaalisen mittauksen ja spektrofotometrin välillä.

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	107,1278	66,08339
Varianssi	57427,4	26989,92
Havainnot	87	87
Pearsonin korrelaatio	0,86757	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	86	
t Tunnusluvut	3,016649	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,00168	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,662765	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,003361	
t-kriittinen kaksisuuntainen	1,987934	

T-testi aksiaalisen ja radiaalisen mittauksien välillä.

	<i>Muuttuja 1</i>	<i>Muuttuja 2</i>
Keskiarvo	66,79057	66,08339
Varianssi	27367,89	26989,92
Havainnot	87	87
Pearsonin korrelaatio	0,999746	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	86	
t Tunnusluvut	1,695551	
P(T<=t) yksisuuntainen	0,046794	
t-kriittinen yksisuuntainen	1,662765	
P(T<=t) kaksisuuntainen	0,093589	
t-kriittinen kaksisuuntainen	1,987934	

T-testissä käytetyt näytteiden tulokset

T-testissä käytetyt näytteiden 1-30 tulokset ($\mu\text{g/l}$) verrattaessa tuloksia ICP:n ja spektrofotometrin välillä sekä verrattaessa aksiaalista ja radiaalista mittausta.

	Aksiaalinen	Radiaalinen	Spektrofotometri
Näyte 1	0,76	0,32	1,00
Näyte 2	4,49	1,00	1,00
Näyte 3	0,99	0,90	1,00
Näyte 4	4,14	4,11	1,00
Näyte 5	0,98	0,81	1,50
Näyte 6	0,75	1,55	1,78
Näyte 7	0,65	0,90	2,00
Näyte 8	0,94	0,38	2,00
Näyte 9	2,82	3,04	2,00
Näyte 10	2,33	1,93	3,00
Näyte 11	1,71	1,47	3,00
Näyte 12	0,27	0,19	3,00
Näyte 13	1,96	3,06	3,10
Näyte 14	0,90	1,31	3,21
Näyte 15	1,56	1,41	3,47
Näyte 16	1,30	0,49	4,00
Näyte 17	3,93	3,63	4,00
Näyte 18	3,37	3,19	5,00
Näyte 19	2,78	2,54	5,00
Näyte 20	0,36	0,55	5,00
Näyte 21	1,61	1,81	5,00
Näyte 22	4,97	5,14	5,92
Näyte 23	2,93	1,53	6,00
Näyte 24	1,22	1,68	6,00
Näyte 25	1,65	1,22	7,00
Näyte 26	5,63	6,18	7,00
Näyte 27	1,95	2,34	7,32
Näyte 28	5,61	6,42	7,95
Näyte 29	5,31	6,97	8,00
Näyte 30	1,95	1,75	8,17

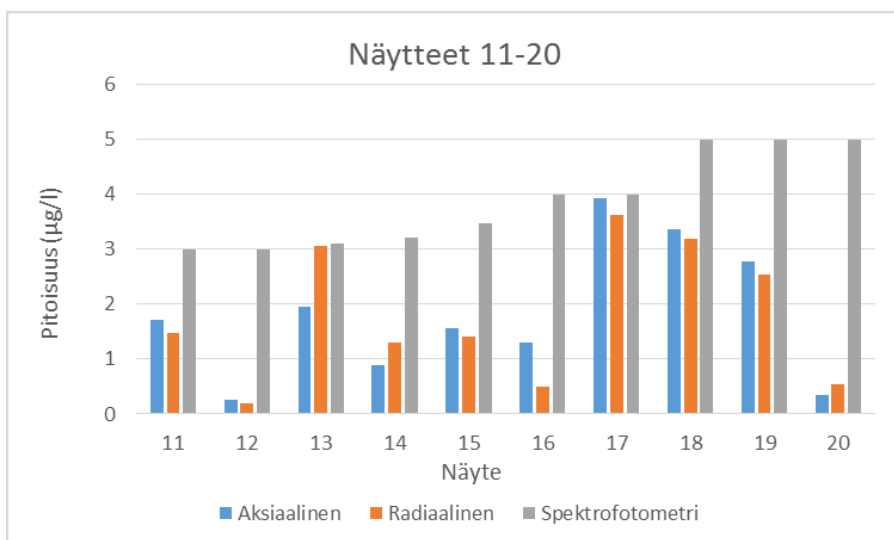
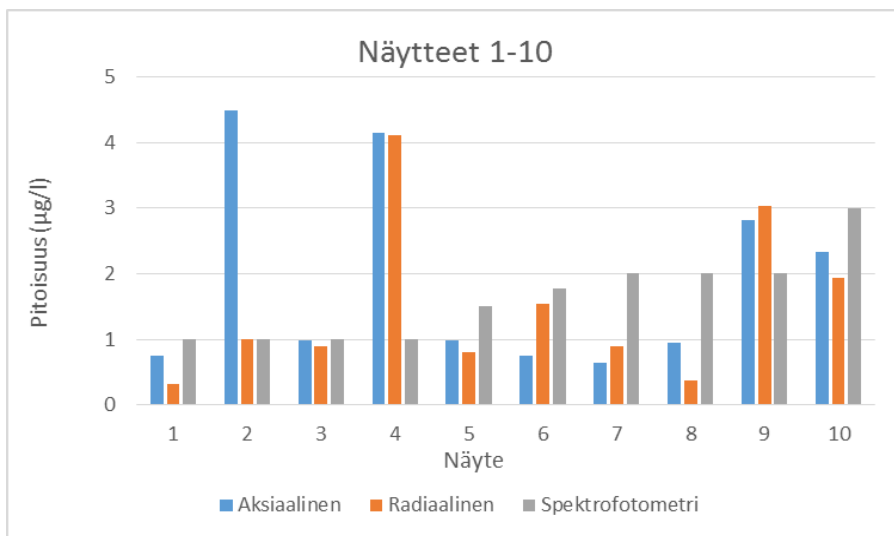
T-testissä käytetyt näytteiden 31-60 tulokset ($\mu\text{g/l}$) verrattaessa tuloksia ICP:n ja spektrofotometrin välillä sekä verrattaessa aksiaalista ja radiaalista mittausta.

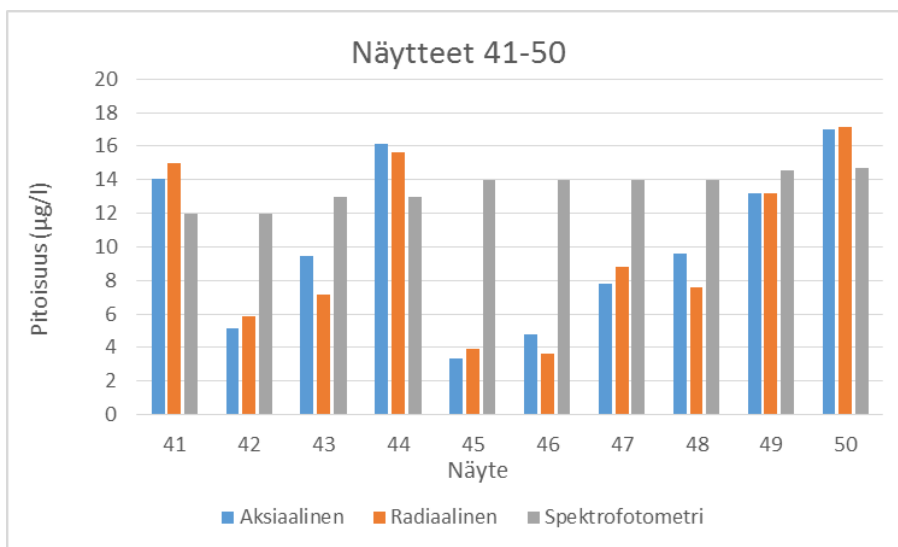
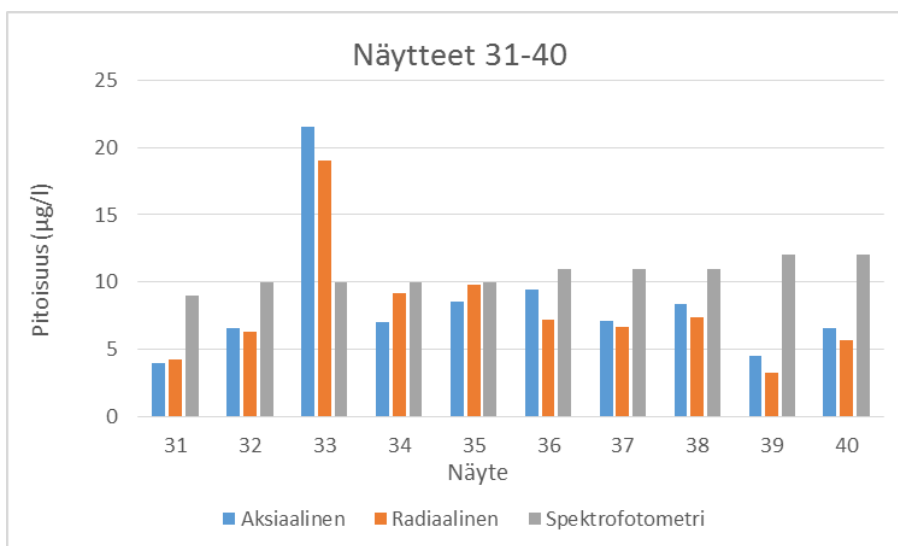
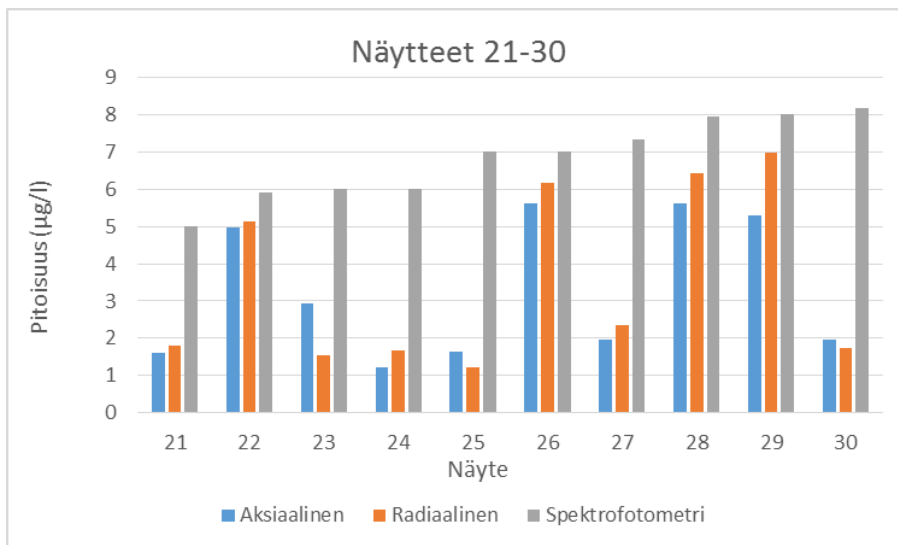
	Aksiaalinen	Radiaalinen	Spektrofotometri
Näyte 31	3,98	4,22	9,00
Näyte 32	6,54	6,32	10,00
Näyte 33	21,51	19,03	10,00
Näyte 34	6,99	9,18	10,00
Näyte 35	8,54	9,76	10,00
Näyte 36	9,41	7,18	11,00
Näyte 37	7,06	6,67	11,00
Näyte 38	8,38	7,41	11,00
Näyte 39	4,50	3,23	12,00
Näyte 40	6,52	5,67	12,00
Näyte 41	14,04	14,97	12,00
Näyte 42	5,15	5,85	12,00
Näyte 43	9,47	7,15	13,00
Näyte 44	16,11	15,64	13,00
Näyte 45	3,36	3,95	14,00
Näyte 46	4,75	3,67	14,00
Näyte 47	7,82	8,82	14,00
Näyte 48	9,59	7,60	14,00
Näyte 49	13,19	13,22	14,56
Näyte 50	16,99	17,16	14,70
Näyte 51	15,09	15,24	15,00
Näyte 52	10,06	9,59	16,00
Näyte 53	15,81	15,64	17,00
Näyte 54	8,74	8,32	19,00
Näyte 55	14,81	15,23	19,00
Näyte 56	9,19	11,61	20,00
Näyte 57	19,50	19,26	22,00
Näyte 58	15,17	13,40	22,00
Näyte 59	21,91	22,39	23,00
Näyte 60	22,58	23,85	24,00

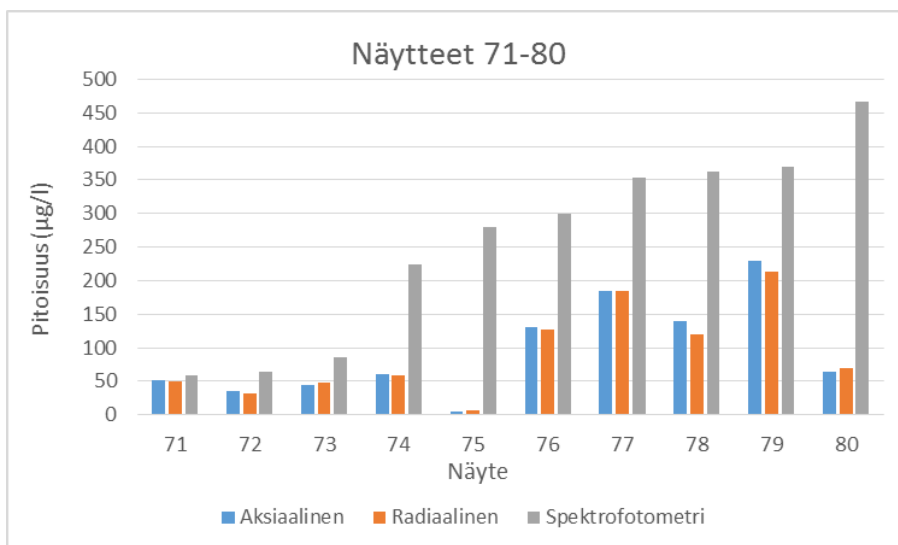
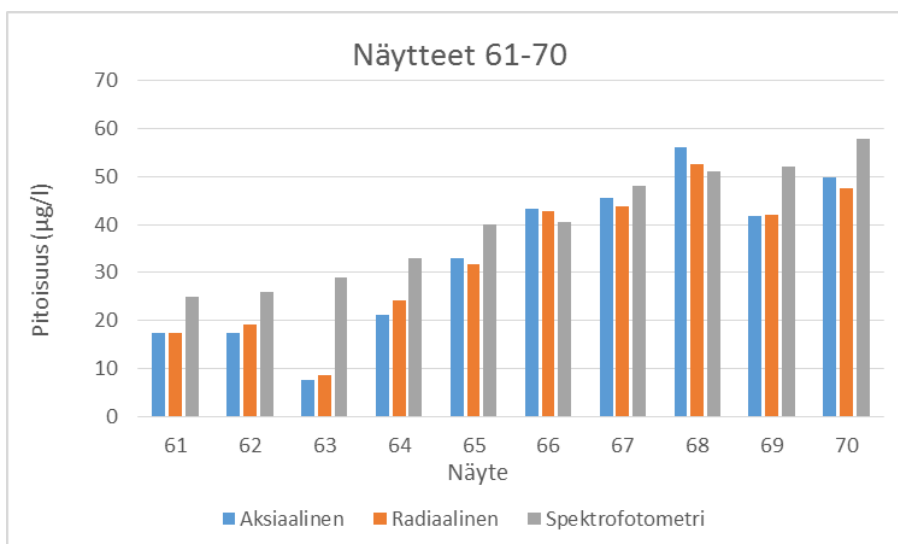
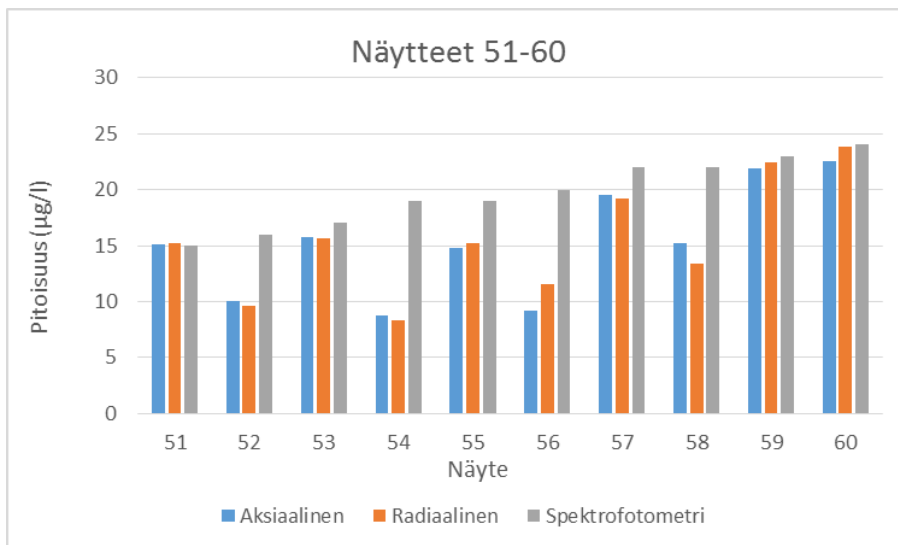
T-testissä käytetyt näytteiden 61-87 tulokset ($\mu\text{g/l}$) verrattaessa tuloksia ICP:n ja spektrofotometrin välillä sekä verrattaessa aksiaalista ja radiaalista mittausta.

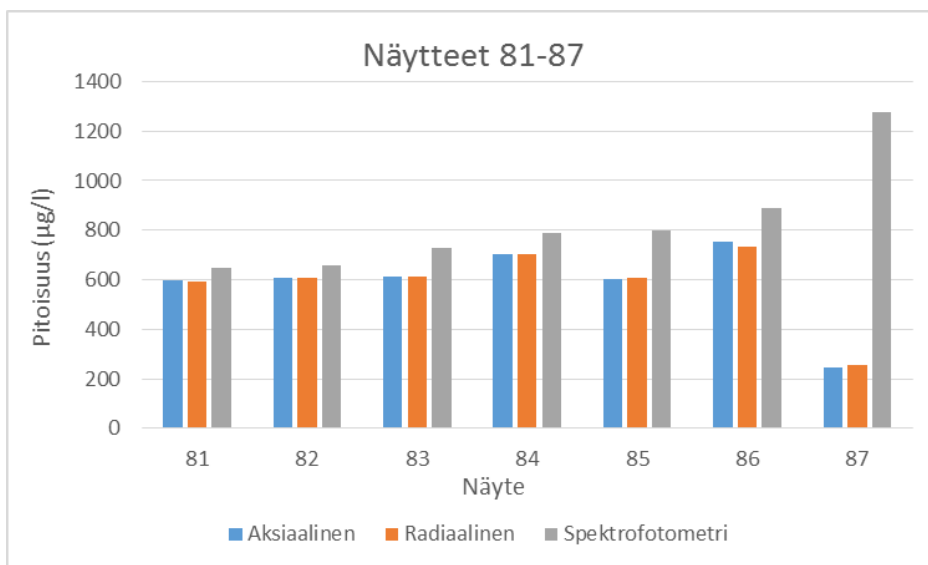
	Aksiaalinen	Radiaalinen	Spektrofotometri
Näyte 61	17,38	17,35	25,00
Näyte 62	17,47	19,09	26,00
Näyte 63	7,49	8,67	29,00
Näyte 64	21,28	24,22	33,00
Näyte 65	32,92	31,75	40,00
Näyte 66	43,35	42,85	40,57
Näyte 67	45,62	43,78	48,00
Näyte 68	56,19	52,62	51,00
Näyte 69	41,87	41,97	52,00
Näyte 70	49,87	47,45	58,00
Näyte 71	51,86	50,67	59,20
Näyte 72	35,66	31,53	64,00
Näyte 73	43,84	47,88	86,00
Näyte 74	60,62	59,01	224,00
Näyte 75	5,43	7,52	279,00
Näyte 76	131,18	126,55	299,00
Näyte 77	184,18	184,78	353,00
Näyte 78	140,19	119,76	363,00
Näyte 79	230,09	213,14	369,17
Näyte 80	64,65	69,22	467,00
Näyte 81	598,69	592,17	650,00
Näyte 82	609,61	606,91	660,00
Näyte 83	610,59	612,00	730,00
Näyte 84	703,41	702,51	787,00
Näyte 85	602,23	606,43	800,00
Näyte 86	751,11	733,85	890,50
Näyte 87	247,53	256,66	1275,00

Näytteiden tulokset graafisesti









Standardinlisäyksen tulokset

Ensimmäisen näytteen standardinlisäyksen tulokset aksiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	415,98	523,53
125	568,67	565,82
250	710,59	711,16
375	836,39	837,7
500	971,01	984,98
625	1100,74	1090,09

Ensimmäisen näytteen standardinlisäyksen tulokset radiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	410,43	513,91
125	562,15	568,67
250	703,73	710,11
375	826,77	840,03
500	974,47	972,81
625	1083,01	1080,78

Toisen näytteen standardinlisäyksen tulokset aksiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	59,49	54,25
50	108,74	106,96
100	172,76	169,36
150	212,8	203,61
200	258,44	259,72
250	303,65	306,75

Toisen näytteen standardinlisäyksen tulokset radiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	63,22	58,8
50	102,54	100,09
100	167,05	166,29
150	206,99	207,48
200	262,74	263,93
250	303,88	304,98

Kolmannen näytteen standardinlisäyksen tulokset aksiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	683,64	670,56
50	719,58	720,24
100	762,63	779,77
150	826,67	819,25
200	848,63	853,7
250	899,1	900,89

Kolmannen näytteen standardinlisäyksen tulokset radiaalisesta mittauksesta ($\mu\text{g/l}$).

Lisäys	Mittaus 1	Mittaus 2
0	684,69	673,83
50	724,96	724,99
100	769,84	774,55
150	809,57	809,96
200	853,11	853,16
250	903,8	905,38

Selektiivisyyden tulokset

Kalibrintisuoran intensiteetit.

Pitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	Aksiaalinen	Radiaalinen
0	45,06	19,38
50	2457,50	881,32
100	4883,61	1758,70
200	9507,51	3383,30
1000	47555,67	16980,22

Aksiaalisen mittauksen standardinlisäyssuoran intensiteetit.

Lisäys ($\mu\text{g/l}$)	Mittaus 1	Mittaus 2
0	877,60	875,21
20	1183,20	1176,36
40	1550,40	1548,75
80	2289,77	2263,28
300	6548,75	6442,20
600	12371,04	12380,84

Radiaalisen mittauksen standardinlisäyssuoran intensiteetit.

Lisäys ($\mu\text{g/l}$)	Mittaus 1	Mittaus 2
0	323,13	316,42
20	428,14	431,13
40	547,23	553,37
80	823,27	813,05
300	2319,51	2294,48
600	4401,86	4427,23

Saantoprosenttien laskemisessa käytetyt tulokset

21. 4 saadut tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista laskettu saantoprosentit.

21.4	Aksiaalinen	Radiaalinen
Näyte 1 +0/1	45,50	44,46
Näyte 1 +0/2	45,74	43,10
Näyte 1 +100 $\mu\text{g/l}$ /1	149,56	151,49
Näyte 1 +100 $\mu\text{g/l}$ /2	152,15	152,62
Näyte 1 +100 $\mu\text{g/l}$ /3	147,24	147,83
Näyte 1 +100 $\mu\text{g/l}$ /4	145,47	149,36
Näyte 1 +500 $\mu\text{g/l}$ /1	537,96	546,41
Näyte 1 +500 $\mu\text{g/l}$ /2	541,09	547,56
Näyte 1 +500 $\mu\text{g/l}$ /3	540,90	549,06
Näyte 1 +500 $\mu\text{g/l}$ /4	547,56	549,22

24. 4 saadut tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista laskettu saantoprosentit.

24.4	Aksiaalinen	Radiaalinen
Näyte 2 +0/1	33,24	32,01
Näyte 2 +0/2	32,60	31,48
Näyte 2 +100 $\mu\text{g/l}$ /1	129,32	131,14
Näyte 2 +100 $\mu\text{g/l}$ /2	128,00	129,86
Näyte 2 +100 $\mu\text{g/l}$ /3	125,98	128,52
Näyte 2 +100 $\mu\text{g/l}$ /4	125,70	128,07
Näyte 2 +500 $\mu\text{g/l}$ /1	529,01	531,92
Näyte 2 +500 $\mu\text{g/l}$ /2	530,15	537,16
Näyte 2 +500 $\mu\text{g/l}$ /3	539,25	544,96
Näyte 2 +500 $\mu\text{g/l}$ /4	529,09	533,37

28. 4 saadut tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista laskettu saantoprosentit.

28.4	Aksiaalinen	Radiaalinen
Näyte 3 +0/1	40,04	39,55
Näyte 3 +0/2	43,70	44,39
Näyte 3 +100 $\mu\text{g/l}$ /1	141,65	143,42
Näyte 3 +100 $\mu\text{g/l}$ /2	140,74	141,41
Näyte 3 +100 $\mu\text{g/l}$ /3	142,80	143,96
Näyte 3 +100 $\mu\text{g/l}$ /4	144,31	148,57
Näyte 3 +500 $\mu\text{g/l}$ /1	531,59	530,96
Näyte 3 +500 $\mu\text{g/l}$ /2	532,45	534,45
Näyte 3 +500 $\mu\text{g/l}$ /3	527,77	527,53
Näyte 3 +500 $\mu\text{g/l}$ /4	526,95	527,15

5.5 saadut tulokset ($\mu\text{g/l}$), joista laskettu saantoprosentit.

5.5	Aksiaalinen	Radiaalinen
Näyte 4 +0/1	41,39	38,97
Näyte 4 +0/2	41,56	40,64
Näyte 4 +100 $\mu\text{g/l}$ /1	141,39	137,14
Näyte 4 +100 $\mu\text{g/l}$ /2	143,35	139,02
Näyte 4 +100 $\mu\text{g/l}$ /3	142,07	139,52
Näyte 4 +100 $\mu\text{g/l}$ /4	141,57	138,83
Näyte 4 +500 $\mu\text{g/l}$ /1	548,36	543,53
Näyte 4 +500 $\mu\text{g/l}$ /2	547,41	543,06
Näyte 4 +500 $\mu\text{g/l}$ /3	538,70	536,29
Näyte 4 +500 $\mu\text{g/l}$ /4	537,39	530,97