



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Sami Valtanen

Metallien mikroaaltoliuotuksen validointi viemäri- ja jätevesille

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

10.12.2018

Tekijä Otsikko	Sami Valtanen Metallien mikroaaltoliuotuksen validointi viemäri- ja jätevesille
Sivumäärä Aika	36 sivua + 6 liitettä 10.12.2018
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Kemisti Tea Niemistö Laborantti Sonja Kukola Ohjaava opettaja Mia Ruismäki
<p>Opinnäytetyö suoritettiin Boliden Harjavalta Oy:n analyttisessä laboratoriossa. Työn tarkoituksena oli validoida metallien mikroaaltoliuotusmenetelmä viemäri- ja jätevesille ja vertailla menetelmän toimivuutta aiemmin käytössä olleeseen märkäpolttohajotukseen, joka tehtiin avoimessa astiassa lämpölevyllä. Liuotetut näytteet analysoitiin käyttäen induktiivisesti kytkettyä plasma-emissiospektrometria (ICP-OES).</p> <p>Validoinnissa käytetyt näytteet olivat vesinäytteitä, joita analysoitiin laboratoriossa päivittäin. Näytetyyppejä oli viisi, ja niihin kuului jätevesilaitoksen tuleva ja lähtevä vesi, kaksi viemärivettä sekä jokivesi ennen tehdasta.</p> <p>Validoinnissa tutkittiin mittausalue, lineaarisuus, toteamis- ja määritysraja, toistettavuus, saanto, mittausepävarmuus sekä suoritettiin t-testi. T-testi osoitti menetelmällä olevan tilastollisesti merkittävää eroa, saantoprosentti oli suurempi mikroaaltoliuotuksella ja mittausepävarmuus oli pienempi mikroaaltoliuotuksella. Toistettavuus osoitti myös mikroaaltoliuotuksen olevan parempi menetelmä näytteille. Tämän lisäksi mikroaaltoliuotuksella kaikkien mittausten keskiarvo oli suurempi ja keskihajonta pienempi.</p> <p>Mittausparametrien perusteella uusi menetelmä on parempi, ja tämän vuoksi laboratorio investoi uuteen mikroaaltouuniin, joka mahdollistaa useamman näytteen mittaamisen samaan aikaan.</p>	
Avainsanat	mikroaaltoliuotus, validointi, jätevedet

Author Title	Sami Valtanen Validation of Metals from Sewages with Microwave Digestion
Number of Pages Date	36 pages + 6 appendices 10 December 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Professional Major	Laboratory Sciences
Instructors	Tea Niemistö, Chemist Sonja Kukola, Technician Mia Ruismäki, Principal Lecturer
<p>The study was carried out in Boliden Harjavalta Oy's analytical laboratory. The aim was to validate microwave digestion method for sewer and sewage waters and to compare the functionality of the method to hot plate digestion. Hot plate digestion is a method that is in use in the laboratory. Digested samples were analyzed with inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES).</p> <p>The samples were water samples, which are analyzed daily in the laboratory. There were five types of samples. There was one water that went to wastewater treatment plant and water that was cleaned there, Two of them were sewer waters, and fifth sample was river water before coming to the factory.</p> <p>In the validation measuring range, linearity, limit of detection and determination, repeatability, yield and measurement uncertainty were measured. T-test was also calculated. T-test showed that there was statistical difference between the methods. Microwave digestion had bigger yield and smaller measurement uncertainty than hot plate digestion. Microwave digestion seemed to be better suited for samples according to repeatability. In addition, with microwave digestion all measured elements have larger average and smaller standard deviation than hot plate digestion.</p> <p>Measuring parameters indicate that the new method is better than the old one. Thus the laboratory will acquire a new microwave oven which allows more samples to be measured at the same time.</p>	
Keywords	microwave digestion, validation, waste waters

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Vesinäytteet	2
2.1	Näytetyypit	3
2.2	Näytteenotto	4
3	Laitteistot ja menetelmät	5
3.1	Mikroaaltouuni	5
3.1.1	Mikroaallot	5
3.1.2	Mikroaaltouunihajotus	5
3.1.3	Mikroaaltoliuotuksen edut ja haitat märkäpolttoon verrattuna	6
3.1.4	CEM MARS 6 – mikroaaltouunilaitteisto	7
3.2	Märkäpoltto avoimessa astiassa lämpölevyllä	9
3.3	ICP-OES	9
3.3.1	iCAP 6500 duo	11
3.3.2	Mittaukseen liittyvät haasteet	12
4	Validointi	13
4.1	Mittausalue ja lineaarisuus	13
4.2	Toteamis- ja määrittäysraja	14
4.3	Tarkkuus	14
4.4	Toistettavuus	14
4.5	Saantokoe	15
4.6	Mittausepävarmuus	15
5	Menetelmien vertailu tilastollisella testillä	16
6	Reagenssit ja laitteet	18
6.1	Reagenssit	18
6.2	Laitteet	18
7	Työn suoritus	19
7.1	Näytteen jako ja esikäsittely	19
7.2	Märkäpoltto avoimessa astiassa	20

7.3	Mikroaaltoliuotus	21
7.4	Standardien valmistus	22
7.4.1	Standardien valmistus märkäliuotus näytteille lämpölevyllä	22
7.4.2	Standardien valmistus mikroaaltoliuotus näytteille	23
7.5	Näytteiden analysointi	23
7.6	Näyteastioiden pesu	25
7.6.1	Märkäpoltto lämpölevyllä	25
7.6.2	Mikroaaltoliuotus	25
8	Tulokset ja pohdinta	25
8.1	Mittausalue ja lineaarisuus	25
8.2	Toteamis- ja määrittäysraja	27
8.3	Toistettavuus	28
8.4	Tarkkuus	29
8.5	Saanto	30
8.6	Mittausepävarmuus	32
8.7	T-testi	34
9	Yhteenveto	35
	Lähteet	37
	Liitteet	
	Liite 1 - Lineaarisuusmittaukset	
	Liite 2 – Alkuaineiden kalibrointikäyrät	
	Liite 3 – Toteamis- ja määrittäysraja	
	Liite 4 – QC:n tulokset	
	Liite 5 - T-testien tulokset	
	Liite 6 - Tulokset	

Lyhenteet

ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer</i> , induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissiospektrometri
CID	<i>Charge injection device</i> , puolijohdetektori
LOD	<i>Limit of detection</i> , toteamisraja
LOQ	<i>Limit of quantification</i> , määrittäysraja
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , suhteellinen keskihajonta
SYKE	Suomen ympäristökeskus

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö suoritettiin Boliden Harjavalta Oy:n analyttiselle laboratoriolle. Boliden Harjavalta on metallialan yritys, jonka päätuotteet ovat kupari ja nikkelikivi. Analyttinen laboratorio suorittaa sekä yhtiön oman prosessin analyyseja sekä asiakkaiden näytteiden analyyseja. [1]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida uusi metallien analysointimenetelmä viemäri- ja jätevesilaitos vesinäytteille. Validoinnilla pyritään todistamaan, että mikroaaltoavusteinen happohajotus on tehokkaampi menetelmä näytteiden liuottamiseen, kuin perinteinen lämpölevyllä suoritettava märkäpoltto avoimessa astiassa. Uuden menetelmän kehityksessä käytettävä laite on CEM MARS 6, jossa on XP1500-putket. Näytteet analysoitiin iCAP 6500 ICP-OES Duo-laitteella. ICP-OES on induktiivisesti kytketty plasma – optinen emissio spektrometri, joka perustuu alkuaineiden eri emissioiden mittauksiin.

Validoinnin tavoitteena oli saada luotettavat tulokset eri parametreihin, jotka olivat mittausalue, lineaarisuus, määrittämis- ja toteamisraja, toistettavuus, saanto ja mittauserävarmuus. Vesinäytteistä analysoitiin 12 eri metallia: kuparia, nikkeliä, rautaa, sinkkiä, arseenia, lyijyä, antimonia, kobolttia, kromia, kadmiumia, molybdeenia ja seleeniä. Työn tulosten pohjalta Boliden Harjavallan analyttinen laboratorio saattaa hankkia vesianalyysejä varten uuden mikroaaltouunin.

Boliden Harjavalta Oy on osa suurempaa Boliden AB -konsernia, joka on ruotsalainen metallurgian yritys. Boliden Harjavallan toimipiste liittyi osaksi konsernia vuonna 2004, mutta ennen sitä se oli vielä oma yrityksenä nimeltään Outokumpu Metal Group. [2] Boliden AB jakautuu useampiin yksikköihin, jotka erikoistuvat kaivostoimintaan ja sulattoihin. Kaivostoiminta vastaa myös malmin etsinnästä. Kahden edellä mainitun lisäksi Tukholman pääkonttorissa tapahtuu valtaosa konsernitoiminnasta, johon liittyy hallinnointia. Hallinnointi vastaa muun muassa terveyttä, ympäristöä, resursseja ja lakeja koskevista asioista. [1] Boliden Harjavalta on toinen Suomen kahdesta sulatosta, ja sen päätuotteet ovat kupari ja nikkelikivi. [3]

Outokumpu Metal Group aloitti toimintansa Imatralla vuonna 1936, silloin ainoana tuotteenaan kupari. Tehdas siirrettiin sodan takia Harjavaltaan, jossa ensimmäinen

valu suoritettiin vuonna 1945. Syitä Harjavallan valintaan sijoituspaikaksi olivat sen läheisyys meren rantaan ja prosessissa tarvittava moreeni, jota Harjavallan ympäristössä oli helposti saatavilla. Useita päästöjä vähentämiä investointeja tehtiin seuraavien vuosikymmenien aikana,, joista tämän työn kannalta merkittävin oli vuonna 1984 rakennettu uusi jätevedenpuhdistamo, jonka myötä jätevesikuormitus pieneni merkittävästi. Tätä laitoista päivitettiin vuonna 2009, jolloin otettiin käyttöön Actiflo-prosessi, jossa selkeytysprosessia tehostetaan käyttämällä mikrohiekkaa flokin muodostumisen apuaineena.

Vuonna 2004 Outokumpu Oyj yhdistyi ruotsalaiseen Boliden AB:hen, joka johti yhtiön nykyiseen nimeen Boliden Harjavalta Oy. Vuosikymmen alussa kaikki yhtiön toiminta sertifioitiin, ja vuonna 2007 yhtiö vastaanotti valtakunnallisesta laatupalkintokilpailusta *Recogniced for Excellence* -tunnustuksen. [2]

2 Vesinäytteet

Monissa Boliden Harjavallan prosesseissa käytetään Kokemäenjoen vettä. Ihmisten toiminnan lisäksi ympäristöön vapautuu metalleja luonnostaan maankuoresta. Vesistöissä monet metallit ovat haitallisia varsinkin vesieliöille. Haitallisuus riippuu siitä, onko metalli ionina vai alkuaineena, sillä ionisessa muodossa oleva metalli on yleensä haitallisempi. Tämä johtuu siitä, että ionit liukenevat veteen, kun alkuaineet ovat niukkaliukoisia, tai eivät liukene ollenkaan. Metallien liukenemista voi ehkäistä huolehtimalla sopivasta pH:sta ja sopivasta happi- ja suolatasapainosta. Liukoisuutta nostaa matala pH sekä korkeat suola- ja happipitoisuudet. Etenkin raskasmetallit, kuten kupari, lyijy tai kadmium ovat eliöille haitallisia, sillä ne rikastuvat ravintoketjussa. [4]

Tämän vuoksi ympäristön pilaantumisvaaran aiheuttavaan toimintaan tarvitaan lupa. Metalliteollisuus kuuluu tällaiseen toimintaan. Luvan saamisen ehtona on, ettei toiminta aiheuta terveyshaittoja, merkittävää ympäristön pilaantumista tai pilaantumisvaaraa. Ympäristölupa voi määrittää esimerkiksi toiminnan laajuutta, päästörajoituksia tai niiden vähentämistä. Ympäristölupapäätöksien ja lainsäädännön perusteella Boliden Harjavallalle on määriteltä päästörajat. Lisäksi on asetettu sisäisiä toimenpiderajoja, jotka ovat tiukempia kuin päästörajoitukset. Näin mahdollisiin poikkeamiin voidaan reagoida välittömästi. [5 s. 9]

2.1 Näytetyypit

Jäähdytysvesiviemäri johtaa Kokemäenjokeen, jonne se laskee prosesseissa käytettyjä puhtaita jäähdytysvesiä. Tämän takia pitoisuudet ovat pienempiä kuin muilla mittauspisteillä. Tähän viemäriin ei saa johtaa muuta kuin puhtaita vesiä. Läntistä viemäriä pitkin johdetaan jätevesilaitoksen puhdistamia vesiä ja rikkihappotehtaan puhtaita jäähdytysvesiä Kokemäenjokeen. Molempia viemäreitä pitkin johdatetaan myös muiden suurteollisuuspuiston yritysten vesiä jokeen. Viemäristä jokeen laskettaville vesille on määritetty yhteiset kuukausikohtaiset luparajat, joiden ylikuormitusarvot on esitelty taulukossa 1. Molempia viemäriveriä analysoidaan arkipäivisin laboratoriossa. [5 s. 3]

Taulukko 1 Vuorokausikohtaiset päästörajat

Komponentti	Luparaja kg/vrk kuukausikeskiarvona
Cu	5
Ni	5
Hg	0,025
Zn	3
As	3
Pb	1
Cd	0,2

Jätevesilaitoksella käsitellään mm. tehdasalueen sulamis- ja sadevedet, likaiset prosessivedet, poistovesiä sekä laboratorion vedet. Jätevesilaitoksen prosessi perustuu metallien hydroksidisaostumiseen, jota tehostetaan Actiflo-prosessilla. Prosessi perustuu veden pH-, sameus- ja virtausmittauksiin. Prosessia valvova ohjelma tekee automaattisen hälytyksen näihin liittyvistä poikkeamista. Veden ominaisuuksia seurataan reaaliaikaisilla mittauksilla, joiden ohjeistamana tulovesi voidaan ohjata poikkeaman perusteella jätevesilaitoksen sadevesialtaaseen, josta se voidaan johdattaa hallitusti käsittelyyn. Sekä jätevesilaitokselle tuleva vesi, että lähtevä vesi analysoidaan arkipäivisin laboratoriossa. Jätevesilaitoksen tulovesi on epäpuhtain näytetyyppi. [5 s. 3]

Kerran viikossa analysoidaan myös raakavedeksi kutsuttu näyte, joka kertoo tehdasalueelle otettavan veden laadun. Se on jokivettä Kokemäenjoesta. [5 s. 3–4]

2.2 Näytteenotto

Läntisen viemärin ja jäähdytysvesiviemärin kautta jokeen johdettavista vesistä kerätään vuorokausikohtaiset näytteet automaattisilla näytteenottimilla, joista läntisen viemärin näytteenotto tapahtuu tehdasalueen pohjoisella laidalla ja jäähdytysvesiviemärin näytteenotto sijaitsee tehdasalueen itäpuolella. Näytteenottimet keräävät näytettä n. 5 minuutin välein erillisiin näyteastioihin. Vuorokausikohtaisten kokoomanäytteiden vesimäärä on tavallisesti 5–8 litraa. Mikäli veden johtokyky nousee yli 100 mS/m, näytteenotin kerää näytteen erilliseen astiaan, jotta mahdollista poikkeamaa voidaan tutkia tarkemmin. Arkipäivisin näyteastiat tyhjennetään ja toimitetaan laboratorioon. Viikonloppuisin näytteenkeruulaitteisto kerää näytteen automaattisesti erillisiin astioihin, joten maanantaisin analysoidaan koko viikonlopun näytteet. [5 s. 4]

Jätevesilaitoksella on automaattiset näytteenottimet. Jätevesilaitoksella kerätään myös viikkokokooma tulovedestä, jonka näytteenotto tapahtuu eri paikassa, minkä vuoksi sen tulokset eroavat jonkin verran päivittäisestä jätevesilaitoksen tulovedestä. Näytteenottimet keräävät näytettä 10 litran muoviastioihin, joissa on näytettä yleensä 5–8 litraa. Nämä näytteet saapuvat laboratorioon samalla tavalla ja samaan aikaan kuin edellä mainitut viemäriveresi näytteet.

Raakaveden näytteenottopiste sijaitsee tehdasalueen ulkopuolella. Kuten muutkin näytteet, se otetaan automaattisella näytteenottimella. Näyte kerätään 10 litran näyteastiaan, jossa on yleensä 5–8 litraa näytettä. Myös raakavesi näytteet saapuvat laboratorioon samalla tavalla. Raakavettä mitataan viikkokeruuseen tietty määrä alla olevan kaavan mukaan. [5 s. 4]

Pipetointi (ml) = vedenvirtausmäärä (m³) / 1000 x 1,8,

jossa 1000 ja 1,8 ovat mielivaltaisesti valittuja lukuja, jotta saadaan tarpeeksi näytettä.

3 Laitteistot ja menetelmät

3.1 Mikroaaltouuni

3.1.1 Mikroaallot

Mikroaallot ovat aallonpituudeltaan 0,1–100 cm sähkömagneettista säteilyä, joka ei ole ionisoivaa. Sähkömagneettinen energia muuttuu dipolirotaation ja ionien johtokyvyn vaikutuksesta lämmöksi. Aineen absorptiokyky ja sen kyky vapauttaa lämpöä määräytyvät suhteellisen permittisyyden ja dipolimomentin avulla. Permittiisyys kuvaa aineen vastustusta, kun siihen vaikuttaa jokin sähkökenttä. Suhteellinen permittiivisyys taas on väliaineen permittisyyden suhde tyhjiön permittiivisyyteen. [6] Dipolimomentti on momentti, joka vaikuttaa aineeseen sähkökentässä. [7] Vaikka mikroaaltojen frekvenssi on 0,3–300 GHz:iä, mikroaaltouuneja käytetään vain kahdella taajuudella: 2,45 GHz ja 0,9 GHz, jotta ne eivät häiritsisi tietoliikennettä. Kotitalouksien mikroaaltouunien frekvenssi on aina 2,45 GHz.

Mikroaaltouunissa neste lämpenee eri tavalla kuin keittolevyllä. Keittolevy lämmittää näytettä gradientin tavoin niin, että kuumin osa näytettä on suoraan levyn yläpuolella. Liuos ei yleensä ikinä lämpene yhtä kuumaksi kuin levy. Sen sijaan mikroaallot lämmittävät koko liuoksen samaan lämpötilaan, täten estäen gradienttia syntymästä. [8 s. 82]

3.1.2 Mikroaaltouunihajotus

Ennen kuin metalleja sisältävä vesinäyte voidaan analysoida käyttäen atomiabsorptiospektrofotometriä tai ICP:tä, kiintoaine tulee liuottaa. Märkäpolttohajotus kuumalla levyllä on hyvä menetelmä kvantitatiiviseen analyysiin. Jos analysoitaviin alkuaineisiin kuuluu helposti haihtuvia aineita, kuten arseenia, tinaa tai elohopeaa, mikroaaltoliuotus on suositeltavampi metodi. Mikroaaltoliuotuksen suosio on noussut lähivuosina todennäköisesti prosessin nopeuden vuoksi, sillä liuotus voidaan suorittaa muutamassa minuutissa verrattuna märkäpolttoon, joka voi kestää useita tunteja. Metodin tehokkuus perustuu laitteiston sisällä olevaan korkeaan lämpötilaan ja paineeseen, jotka syntyvät hetkessä. Tämän lisäksi näyteastia on suljettu, mikä estää näytettä haihtumasta. Näyteputken sisällä olevat ääriolosuhteet voivat kuitenkin olla

vaaralliset työn suorittajalle. Turvallisuuden lisäksi työtä suorittaessa on tärkeää, ettei näyte kontaminoidu tai pääse haihtumaan.

Turvallisuussyistä näyteputkien materiaalin tulee täyttää tietyt kriteerit: niiden tulee kestää vahvoja happoja, niiden tulee kestää korkeita lämpötiloja, materiaalin tulee olla hydrofobista, niillä tulee olla erinomainen eristyskapasiteetti eikä niiden seinämiin saa jäädä muistiefektiä. [9]

3.1.3 Mikroaaltoliuotuksen edut ja haitat märkäpolttoon verrattuna

Suurin etu mikroaaltoliuotuksessa on ajan säästäminen. Tyypillinen mikroaaltoliuotus kestää alle tunnin, ja liuotus voidaan tehdä samanaikaisesti 12-40 näytteelle laitteistoista riippuen, kun taas levyllä lämmittämällä samaan voi kulua useita tunteja. Lisäksi mikroaaltouunia ei tarvitse vahtia, minkä vuoksi hajotuksen ajan voi tehdä muita töitä.

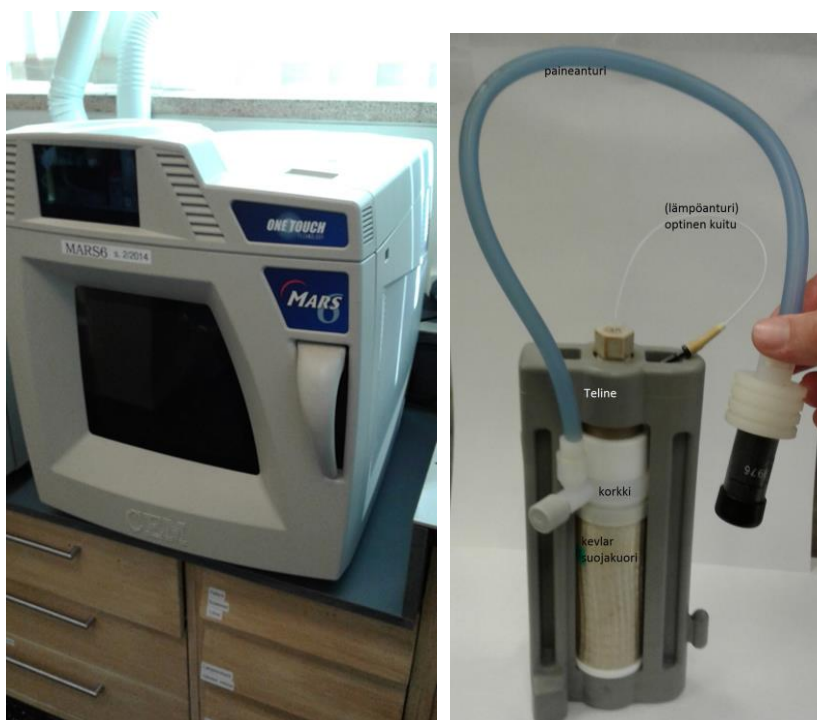
Märkäpoltossa lämpötila on rajoittava tekijä, sillä näyte voidaan kuumentaa ainoastaan hapon kiehumispisteeseen, kun taas mikroaaltoliuotuksessa lämpötila voi nousta jopa yli 250 °C:een korkeamman paineen avulla. Tämä mahdollistaa näytteen täydellisen liukenemisen, joka samalla nostaa saantoa.

Märkäliuotuksessa lämpölevyllä on myös mahdollista, että osa aineista haihtuu pois avoimesta astiasta. Tällaisia alkuaineita ovat mm. arseeni, lyijy, tina ja elohopea. Muihin etuihin kuuluvat vähäisempi hapon kulutus, pienempi todennäköisyys kontaminaatioille ja analyytikon vähäisempi altistuminen haitallisille aineille.

Suurin mikroaaltoliuotukseen liittyvä riski on paine, joka voi hajottaa liuotusastian tai jopa aiheuttaa putken räjähtämisen. Tämä on kuitenkin melko epätodennäköistä, sillä mikroaaltouunin laitteistoon kuuluvat sensorit tarkkailevat näyteastioiden painetta ja lämpötilaa, jonka lisäksi laite on ohjelmoitu keskeyttämään poltto-ohjelma automaattisesti paineen noustessa liian suureksi. Toinen huono puoli mikroaaltoliuotuksessa on pienempi näytemäärä, joka voi heikentää näytteen edustavuutta. [10]

3.1.4 CEM MARS 6 – mikroaaltouunilaitteisto

CEM Mars 6 on yleiskäyttöinen mikroaaltomärkäpolttolaitteisto. Sen astiat kestävät kaikkia yleisiä mineraalihappoja kuten typpi-, suola- ja rikkihappoa, mutta perkloorihappoa ei tulisi käyttää. Reagenssin minimilavuus on 7 % astian tilavuudesta ja maksitulavuus 70 % astian tilavuudesta. Korkeammat lämpötilat nostavat reagenssin minimitulavuutta. Myös näytetyyppi vaikuttaa näytemäärään, sillä esimerkiksi orgaanista ainetta ei tulisi punnita yli 0,5 g. Laite tulee sijoittaa laboratorion pöydälle (vetokaappia ei suositella) imuputken alle ja kaasujen poistossa putken imutehon on oltava vähintään 3000 l/min. Näiden lisäksi laitteen kaikilla sivuilla tulee olla 20 cm tilaa. Mikroaaltouunin roottori on 12-paikkainen, jossa kohdassa yksi pidetään kontrolliastiaa, josta seurataan näytteiden lämpötilaa ja astian sisäistä painetta. Kontrolliputkeen kiinnitetään kaksi anturia kuvan 1 mukaisesti. Astian yläosaan kiinnitetty anturi mittaa lämpötilaa, ja paksumpi putki seuraa painetta.



Kuva 1 Mikroaaltouuni CEM MARS 6 (vas.) ja kontrolliastia (oik.)

Mikäli näytteitä on alle 12, astiat tulee asetella roottoriin tasaisesti. Mikroaaltouunin sisäkatossa on mikroaalto- ja paineanturin lisäksi optisen kuidun vastakappale, joka mittaa näytteen lämpötilaa sekä erilaisia ”silmiä”, joilla laite tunnistaa, minkä tyyppiset näyteastiat ovat käytössä ja kuinka monta niitä on. Paineanturin vastakappale sijaitsee laitteen sivussa.



Kuva 2 Mikroaaltouuni sisältä

Laitteessa on kaksi ohjelmatyyppiä: *one touch* ja klassinen. *One touch* –menetelmät ovat automaattisia, ja ne tunnistavat astioiden määrän ja tyyppin itsestään. Klassiset menetelmät toimivat samankaltaisesti, mutta niissä on enemmän muokattavia parametrejä. Käyttäjä voi itse määrittää liuotuksen tehon, lämpötilan nousunopeuden, tavoitelämmön ja -paineen sekä keston. Märkäpolton aikana voi seurata erilaisia parametreja, kuten astioiden lämpötilaa ja painetta tai ajon tehoa. Kun liuotus on päättynyt, laitteisto aloittaa jäähtymisen. Laitteen avaaminen on turvallista, kun lämpötila on laskenut alle hapon kiehumispisteen, mutta haihtuvia yhdisteitä tutkittaessa on suositeltavaa antaa lämpötilan laskeutua huoneenlämpöön. Tyypillinen ohjelman jäähtyminen kestää n. 15–20 minuuttia, mutta paremman saannon saamiseksi on hyvä antaa lämpötilan laskea huoneen lämpötilaan. [11]

3.2 Märkäpoltto avoimessa astiassa lämpölevyllä

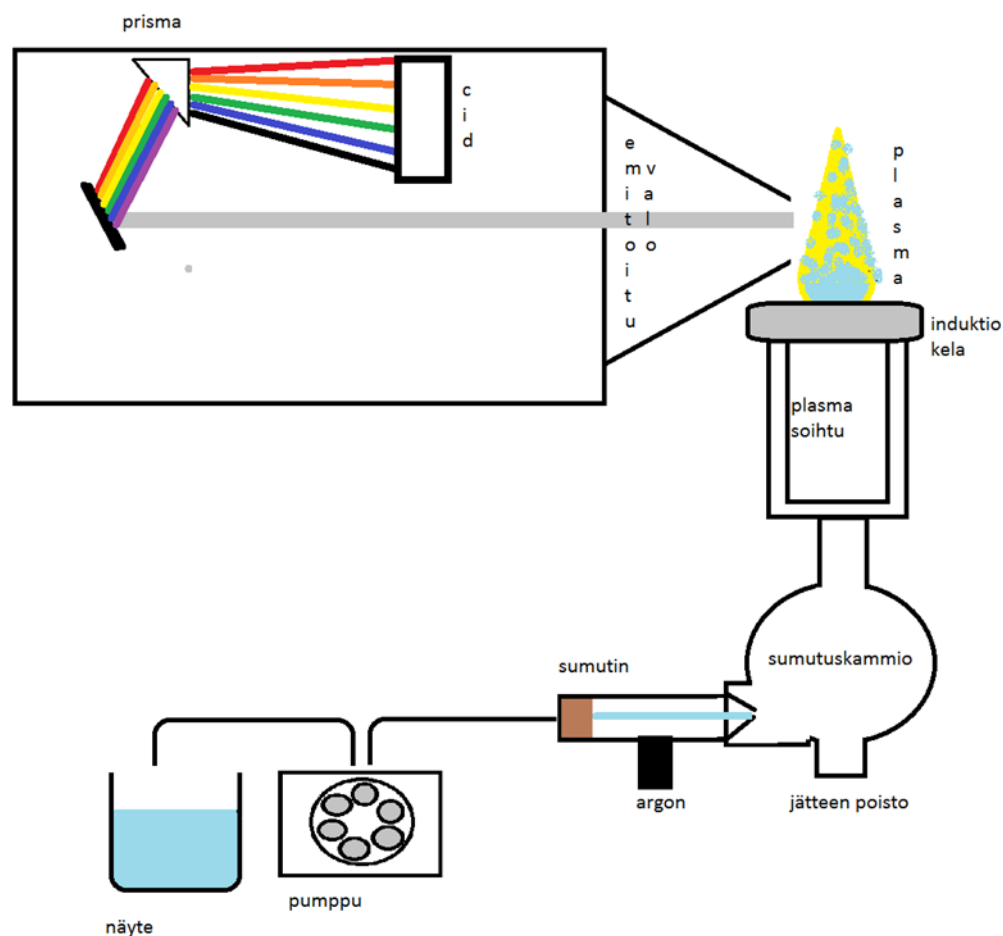
Märkäpoltosta käytetään myös nimeä märkähajotus. Kuten nimikin ehdottaa, aineen hajoaminen saadaan aikaan lisäämällä liuosta. Happohajotus on usein käytetty menetelmä alkuaineanalytiikassa. Liutettavan aineen tyyppi vaikuttaa siihen, kuinka vahvaa liuoksen tulee olla. Esimerkiksi liukoiset suolat voidaan liuottaa pelkällä vedellä, mutta esimerkiksi teräksen liuotus vaatii väkevän hapon. Yksinkertaisimmillaan happohajotus tehdään avoimessa dekantterilasisissa, johon on punnittu näyte ja lisätty liuotin. Tämän jälkeen astian päälle asetetaan kellolasi, ja liuosta kuumennetaan lämpölevyllä reaktion nopeuttamiseksi. Tästä syystä menetelmästä käytetään myös nimeä lämpölevyhajotus. Tarvittaessa voidaan myös lisätä hapetin. Liutetusta näytteestä haihdutetaan suurin osa happoa pois ja jäljelle jäänyt liuos lisätään tiettyyn tilavuuteen asti. Yleensä näyte suodatetaan ennen analyysia. [8 s. 142]

3.3 ICP-OES

Plasmaemissiospektrometria on tekniikka, joka mahdollistaa usean alkuaineen samanaikaisen määrittämisen. Laaja dynaaminen alue mahdollistaa sekä suurien että pienien pitoisuuksien mittaamisen samoilla laitteen säädöillä. Näin vältetään laimennoksilta ja konsentroiduille. Tekniikassa nestemäinen näyte johdetaan aerosolimuodossa argonvirtauksen mukana plasmasoituun. Plasmassa liuotin haihtuu näytteestä, näyte muuttuu höyryksi ja atomisoituu sekä osa siitä ionisoituu. Korkea lämpötila saa atomit ja ionit virittymään törmäysten yhteydessä kineettisen energian takia. Kun viritystilaa purkautuu, kukin atomi ja ioni emittoivat sille ominaista säteilyä, joka on havaittavissa useilla aallonpituuksilla. Näytteen alkuaineet tunnistetaan emittoituvien spektriviivojen avulla. Alkuaineen pitoisuus saadaan selville vertaamalla alkuaineen spektriviivojen intensiteettiä tunnettujen pitoisuuksien intensiteettiin. Plasma syntyy, kun argonkaasuun tuodaan energiaa yleensä magneettikentän avulla. Argonkaasu ionisoidaan sähkökipinällä, jotta ulkoinen kenttä voisi vaikuttaa plasmaan. Ionisaatiosta syntyy vapaita elektroneja ja positiivisia argon-ioneja. Nämä hiukkaset saavat energiaa ulkoisesta kentästä ja ionisoivat muita argon-atomeja niihin törmätessään. Täten plasma pysyy toiminnassa ja ulkoinen energia muuttuu lämmöksi.

Yleisin plasmatyyppi on induktiivisesti kytketty plasma (*inductively coupled plasma*) eli ICP. Plasma synnytetään radiotaajuuksisen magneettikentän avulla niin kutsutussa

Fassel-soihdussa. Tämä plasmasoihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta. Näyte kulkeutuu aerosolina soihtuun sisimmän putken läpi. Keskimmaisessä putkessa on argonkaasua ja uloimmassa on myös argonkaasua jäähdytystä varten. Induktiokäämi on soihtun yläosassa. Sillä on erillinen jäähdytysjärjestelmä, joka toimii joko vedellä tai ilmalla. Tässä työssä käytetyssä ICP:ssa on vesijäähdytin. Tällainen soihtu kuluttaa n. 18 l argonia minuutissa. Näyte kulkee soihtun läpi 2 ms:ssa. Tässä ajassa kestävätkin yhdisteet atomisoituvat ja hajoavat. Plasma on kuumin soihtun yläosan käämien kohdalla. Näytteen korkeus soihtussa määrää sen lämpötilan, mikä taas määrittää, millaisia prosesseja näytteessä tapahtuu.



Kuva 3 ICP-OES – kaavakuva

Näyteliuos muutetaan aerosoliksi sumuttimella. Plasmaemissiospektrometriassa sumuttimen argonvirtaus on alle 1 l/min, jotta plasma ei sammuisi. Koska virtaus on niin pieni, kärjen halkaisija on vain 200 µm. Suspensiot ja korkea suolapitoisuuden omaavat liuokset voivat tukkia sumuttimen. Pienin hajonta näytteenäytössä saadaan

aikaan lasisella Meinhard-sumuttimella. Se toimii joko peristalttisella pumpulla tai paineilmalla. Sumuttimesta näyte kulkee sumutusammioon. Sumutusammiossa suuret pisarat hajoavat pienemmiksi, osa näytteestä valuu jätteenpoistoon ja hienojakoisin sumu päätyy plasmaan. Muistiefekti voi olla joidenkin näytteiden kohdalla suuri, ja siksi sumutin pitää puhdistaa välillä. Muita sumutintyypppejä ovat ns. *cross-flow* – sumutin, jossa argonvirta tulee näyteliuokseen kohtisuoraan ja se ei tukkeudu niin helposti. Ultraäänisumuttimella aerosoli muodostuu tehokkaasti, ja siksi se soveltuu pienien ainemäärien analysoimiseen.

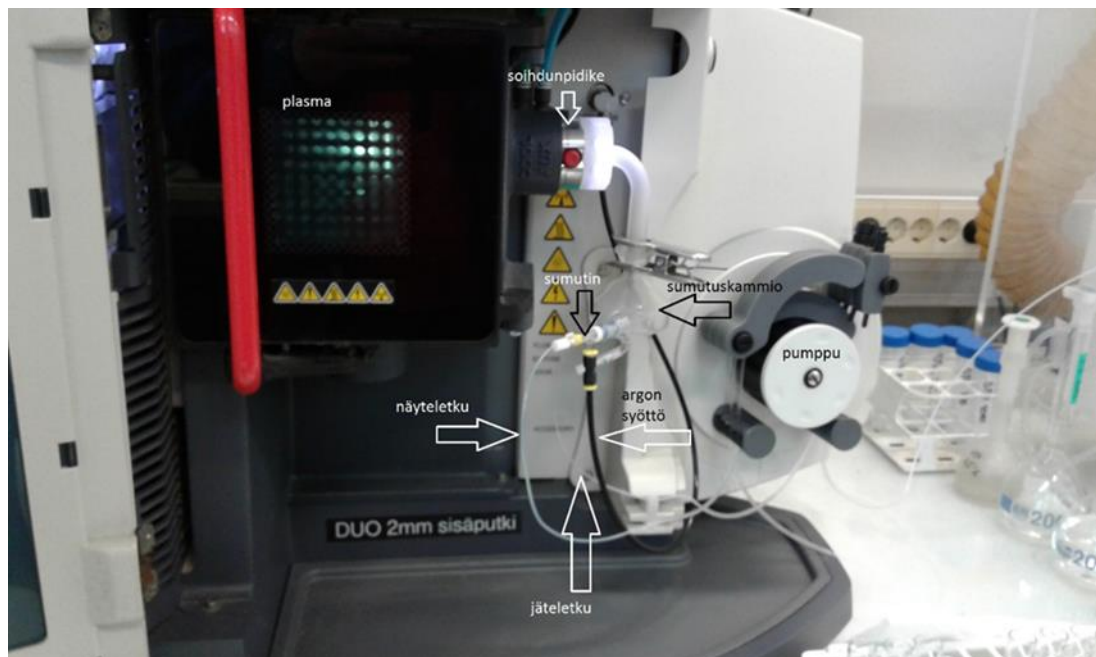
Plasmaemissiospektrometrejä on kahdenlaisia: simultaani- ja sekvenssilaitteita. Sekvenssilaitte on hitaampi, koska se mittaa emissiot yksi kerrallaan ja simultaanilaitteet taas pystyvät mittaamaan kaikki määritetyt emissioviivat samaan aikaan. Simultaanilaitteiden optiikka perustuu Rowlandin ympyrään, jossa kehän sisäpinta on kiinteä ja kaareva hila, jolle näytteestä lähtevä emissio ohjataan sisääntulorajan kautta. Kehän ulkoreunalla on ulostulorakoja täynnä oleva metalliliuska. Näistä raoista eri aallonpituudet pääsevät detektorille. Sekvenssilaitteissa käytetty Ebertin spektrometri hyödyntää vain emissiosäteilyn 1. kertalukua. Mittausperiaate on samankaltainen kuin muissa spektrometreissa. Emissiosäteily osuu tasohilaan ja kääntyy askelmoottorin kautta aallonpituus kerrallaan ulosmenoraosta detektoriin. [12 s. 83–88]

3.3.1 iCAP 6500 duo

iCAP on simultaaninen ja automaattinen duo-mallinen ICP-laitteisto, jonka on valmistanut Thermo Scientific. Duo-plasmalla alkuaineet voidaan mitata sekä aksiaalisesti (plasman syvyysuunnassa), jossa on enemmän valoa ja eri lämpötilavyöhykkeitä, että radiaalisesti (plasman poikkileikkaus suunnasta). Yleisimmin ICP-laitteet hyödyntävät vain aksiaalista mittausta, joka on tarkempi kuin radiaalinen, mutta on samalla myös alttiimpi häiriöille. Duo-laitteen plasma on vaakatasossa, mikä eroaa radiaali-ICP-laitteista.

Thermo Scientific kehitti iCAP 6000 -sarjan kolmen vuoden kehityksen myötä, ja sen tärkeimpiä ominaisuuksia on laaja aallonpituusalue, joka ulottuu aallonpituuksilta 166–847 nm. [13] Työssä käytetyssä laitteessa sumutin on *Seaspray*-sumutin. Sen kärki on itsepeसेvä, ja sen sileyks on suunniteltu minimoimaan suolakristallien kiinnittyminen. Kärjen rakenteen vuoksi tällä sumuttimella voi käsitellä näytteitä, joiden suolapitoisuus

voi olla jopa 20 %. Sumuttimen toisessa päässä oleva näyteletkun liitin on suunniteltu estämään vibraatiota ja pitämään näytesyötön yhtenäisenä niin, ettei suola saostu. [14]



Kuva 4 ICP-OES Duon rakenne

3.3.2 Mittaukseen liittyvät haasteet

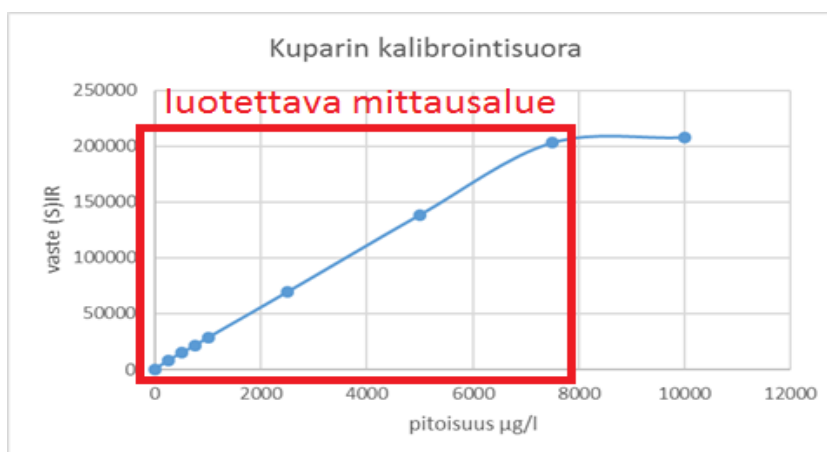
Plasmatekniikassa kemialliset häiriöt ovat harvinaisia, koska argon ei tuota plasmaan kemiallisia häiriöreaktioita. Näytteen atomisoituminen ja virittyminen tapahtuu korkean lämpötilan vuoksi. Tekniikan argonkulutus on suurta, mutta sitä on onnistuttu pienentämään kehittämällä pienempiä plasmoja. Emissioviivojen valtavan lukumäärän vuoksi spektrissä tapahtuvat häiriöt ovat yleisiä. Tilannetta, jossa kahden eri aineen emissioviivat ovat samassa kohdassa ja sekoittuvat keskenään, kutsutaan spektraaliseksi peittämäksi. Tällaisissa tilanteissa emissioviiva tulee vaihtaa häiriöttömään viivaan, tai häiritsevä aine on pyrittävä poistamaan esikäsitteilyn aikana. Yleinen jatkuvan spektrin aiheuttaja on jonkin alukaineen liian korkea pitoisuus. Tätä voidaan eliminoida taustankorjauksella. Laitteen resoluution tulee olla suuri viereisten emissioiden erottamiseksi. Mitattujen aallonpituuksien tulee myös olla täsmälleen oikeita. [12 s. 89]

4 Validointi

Validointi tarkoittaa menettelyä, jolla todistetaan analyttisen menetelmän soveltuvuus aiottuun tarkoitukseen. Validointi on tärkeä toimenpide menetelmän luotettavuuden määrittämiseksi. Olennaista siinä on arvioida mittausten suorituskykyä ja soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen. Joissain validoinneissa tulee ottaa huomioon myös viranomaisvaatimuksia, esimerkiksi elintarvikkeiden ja farmasian tuotteiden kohdalla. Validointi ja menetelmän kehitys ovat niin sidoksissa toisiinsa, että niitä on vaikea erottaa toisistaan. Suuri osa validoinnin parametreista kuuluu menetelmän kehitykseen. Tämän työn validointiparametreja olivat lineaarisuus, määrittäminen, saanto, määrittäminen- ja toteamisraja, tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuus. [15 s. 25]

4.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalue on alue, jonka sisällä olevat arvot on mitattavissa validoitavalla menetelmällä. Lineaarisuus taas on mittausalueen määrittävä suora, joka saadaan aikaan tunnettujen pitoisuuksien standardeilla. Lineaarisuuden määrittämisessä suositellaan käytettäväksi nollapisteen lisäksi vähintään viittä kalibrointipistettä. Tulosten varmentamiseksi kalibrointipisteet olisi hyvä mitata useampaan kertaan (esim. 10 kertaa). Tulosten perustella saatu suora muodostetaan käyttäen pienintä neliösumman menetelmää. Mikäli suora alkaa kaartua jossain kohtaa, se rajaa luotettavaa määrittämisaluetta. [15 s. 28]



Kuva 5 Esimerkki luotettavasta mittausalueesta (alaraja määrittämisraja)

4.2 Toteamis- ja määritysraja

Määritysraja kertoo pienimmän pitoisuuden, jolla näyte voidaan analysoida kvantitatiivisesti. Useimmiten määritysraja on kymmenen kertaa nollanäytteen keskihajonta. Suositeltu nollan mittaussmäärä on 6–10; tässä työssä nollanäyte mitattiin 9 kertaa. Toteamisraja on nollanäytteen keskihajonta kertaa kolme. Toteamisrajalla kyetään suorittamaan vain kvalitatiivinen mittaus. Toteamis- ja määritysrajan välillä olevan analyysin määrää on haastava selvittää kvantitatiivisesti. [15 s. 28–30]

4.3 Tarkkuus

Validoinnissa tarkkuudella pyritään selvittämään tulosten perusteella systemaattisia ja satunnaisia virheitä. Tarkkuutta seurataan mittausten oikeellisuudella ja toistotarkkuutta tutkimalla. Mittausten oikeellisuus tarkoittaa useiden mittausten keskiarvon yhdenpitävyyttä sovitun tosiarvon kanssa. Oikeellisuus ilmaistaan yleensä poikkeamalla. Oikeellisuus saadaan käytännössä vertaamalla saatuja tuloksia tunnettuun referenssimateriaaliin. Sen tulisi olla mielellään sertifioitu ja mahdollisimman samanlainen tutkittavan aineen kanssa. Käytännössä oikeellisuuden määrittäminen tapahtuu tekemällä useita (6-10) sertifioitujen rinnakkaisnäytteiden analyyskejä. Näistä lasketaan keskiarvo, keskihajonta ja vaihtelukerroin prosentteina. Oikeellisuus lasketaan jakamalla konsentraatioiden keskiarvo sertifioitulla mitatulla konsentraatiolla. Osamäärä kerrotaan sadalla, jotta saadaan prosenttiluku. [15 s. 37]

4.4 Toistettavuus

Toistettavuus tarkoittaa saman mitattavan suureen täsmällisyyttä, kun mittaukset tehdään lyhyellä aikavälillä. Täten mittaukseen ei vaikuta esimerkiksi eri tekijä, eri laitteet, eri reagenssit tai eri lämpötila. Toistettavuus määritetään tekemällä rinnakkaisia analyyskejä. Normaaliolosuhteissa näytesarjan sisäinen vaihtelu on pienempää kuin eri näyte sarjojen välillä. Mikäli tämä ei pidä paikkaansa, syy sarjan sisäisen vaihtelun suuruuteen on selvitettävä. Syy on yleisimmin jokin koko sarjaan vaikuttava tekijä, esim. lämpötila, säilyvyys tai homogeenisyys. [15 s. 35]

4.5 Saantokoe

Saantokokeella selvitetään koko analyysimenetelmän teho havaita haluttuja analyytteja. Se määritellään näytteen ja vertailumateriaalin (esimerkiksi standardilisäyksen) määrän suhteeksi esikäsittelyn jälkeen. Kemiallisessa esikäsittelyssä näytteen saantoon vaikuttaa niin monta häiritsevää tekijää, ettei kaikkia niistä voida edes tunnistaa. Määritettävän aineen saantoa voi tutkia esimerkiksi vertaamalla saatua tulosta tunnetulla lisäyksellä tehtyjen mittausten keskiarvoon. Saanto ilmoitetaan yleensä prosentteina ja voidaan laskea kaavalla 1:

$$Saanto\% = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100, \text{ jossa} \quad (1)$$

C_1 = Tunnetun lisäyksen mittaustulos

C_2 = Mittaustulos ilman tunnettua lisäystä

C_3 = Tunnetun lisäyksen laskennallinen arvo

Saantoprosentilla on merkitystä esimerkiksi silloin, kun verrataan mittaustulosta päästörajaan. Kun esimerkiksi kuparin vuorokausipäästöraja on 5 kg/vrk ja analyysin mitattu tulos olisi 4,3 kg/vrk, tulos olisi hyväksyttävä. Jos tämän analyysin saanto olisi 68% seuraisi siitä, että veden todellinen kupari pitoisuus olisi yli 5 kg/vrk. Tällaisessa mittauksessa tulee ottaa huomioon myös epävarmuusrajat. [15 s. 32]

4.6 Mittausepävarmuus

Jokaiseen mittaukseen liittyy mittausepävarmuutta. Tarvittavan luotettavuuden saaminen riittävällä mittausepävarmuuden tasolla vaatii tarpeeksi suuren määrän toistoja. Tähän vaikuttaa se, kuinka tarkkoja tuloksia halutaan ja mikä niiden epävarmuus on. Ilman tätä tuloksista ei ole hyötyä, ja toistojen määrä tulee huomioida myös raportissa. Mittaustulokseen vaikuttaa niin useita tekijöitä, ettei niitä kaikkia voida tunnistaa täysin. Tästä johtuen kaikkiin mittaustuloksiin sisältyy tietty mittausepävarmuus eli vaihteluväli, joka kuvaa mittausten oletettua vaihtelua. Mittausepävarmuuden avulla voidaan tutkia tulosten luotettavuutta ja vertailua,

vaatimusten mukaisuutta, menetelmien keskinäistä vertailua ja jäljitettävyyttä. Tunnistaminen, arvioiminen ja mahdollisuuksien mukaan laskeminen ovat mittausepävarmuuteen vaikuttavia tekijöitä, jotka auttavat ymmärtämään tuloksiin vaikuttavia tekijöitä. Mittausepävarmuuden selvittäminen antaa kehityspohjan menetelmän saattamiselle tarpeelliselle tasolle. [16]

5 Menetelmien vertailu tilastollisella testillä

Uutta menetelmää validoitaessa on hyvä verrata sitä vanhaan menetelmään. Vertailun voi suorittaa tilastollisilla testeillä, ja testin suorittaminen on tarpeellista kahden eri menetelmän vertailun lisäksi muun muassa silloin, kun menetelmään tehdään muutoksia (laitteen päivittäminen) tai jos laboratorion menetelmän samanarvoisuutta verrataan esimerkiksi standardimenetelmään. Menetelmien eroa voidaan verrata monella eri tavalla, kuten saksalainen standardi DIN 38 402 teil 71 (1987), joka esittelee kaksi erilaista menetelmää tulosten vertailuun. Tällä standardilla voidaan verrata esimerkiksi mittausaluetta, lineaarisuutta, herkkyyttä, tarkkuutta ja toistettavuutta. Standardissa tilastollista tarkastelua on tehty mm. F- ja t-testin avulla.

T-testistä on olemassa muutamia variaatiota. Yleensä niissä mitataan useita kertoja samaa näytettä tai standardia. Yleinen tapa verrata kahta menetelmää on tehdä t-testi, joka perustuu keskiarvojen vertailuun. Jotta tulos olisi luotettava, näyteparien määrän tulisi olla pieni (enintään 30 kpl). Aluksi molemmista menetelmistä lasketaan keskiarvo, \bar{x} ja keskihajonta s sekä näytteiden lukumäärä, n . [17]

Ensin lasketaan yhdistetty varianssi s^2 , joka saadaan kaavalla 2:

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

Kaavassa

n_1 on menetelmän 1 näytemäärä

n_2 on menetelmän 2 näytemäärä

s_1 on menetelmän 1 keskihajonta

s_2 on menetelmän 2 keskihajonta

Yhdistetty varianssi s^2 lisätään t-testin laskusuureeseen, joka saadaan kaavalla 3:

$$t_{laskettu} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}}, \text{ jossa} \quad (3)$$

Kaavassa

n_1 on menetelmän 1 näytemäärä

n_2 on menetelmän 2 näytemäärä

\bar{x}_1 on menetelmän 1 keskiarvo

\bar{x}_2 on menetelmän 2 keskiarvo

s^2 on menetelmien yhteisvarianssi

Testin kriittinen arvo saadaan taulukosta. Esimerkiksi Excelin avulla se saadaan kaavalla $T.INV(1-\alpha/2; (n_1+n_2-2))$, jossa α on luottamustaso. Yleisin luottamustaso on 95 %, ja silloin $\alpha = 1-0,95 = 0,05$. Testin nollahypoteesi on, että menetelmien tulokset eivät eroa toisistaan tilastollisesti merkittävästi luottamustasolla 95 %, ja tämä pitää paikkansa silloin, kun testin laskusuure on pienempi kuin kriittinen arvo. Kriittisen arvon ollessa pienempi kuin testin laskusuure menetelmillä on tilastollisesti merkittävä ero. [18]

Toinen vaihtoehto on käyttää t-testiä, jossa verrataan kahdella eri menetelmällä saatuja tuloksia keskenään näytteillä, joiden pitoisuus vaihtelee. Tässä t-testissä kunkin näytteen eri menetelmällä tehdyille tuloksille lasketaan erotus d , joista lasketaan keskiarvo \bar{d} , keskihajonta s_d sekä näytteiden erotusten määrä n . T-testin laskusuure saadaan kaavasta 4:

$$t_{laskettu} = \frac{|\bar{d}|}{s_d / \sqrt{n}} \quad (4)$$

Testin kriittinen arvo saadaan täysin samalla tavalla kuin toisessa t-testissä. Myös testin nollahypoteesi on sama, ja pitää paikkansa testin laskusuureen ollessa pienempi kuin kriittinen arvo.

6 Reagenssit ja laitteet

Työssä käytetyt reagenssit ovat pääasiassa hajotusreagensseja, mutta työssä käytettiin myös ICP – standardeihin liittyviä kantaliuoksia sekä pesuaineita. Happoja käytettiin työssä liuottimina sekä pesussa. Työssä käytetyt laitteet on esitelty tarkemmin aiemmissa omista kappaleissaan.

6.1 Reagenssit

Typpihappo, HNO_3 65 %, Merck p.a –hajotusreagenssi, happopesu reagenssi

Suolahappo, HCl 30, % Merck Suprapur –hajotusreagenssi, happopesu reagenssi

BOHA multistandardi, 15% HNO_3 tr HF Accustandard

100 mg/l Ba, Sb, V, Se, Bi, Tl

–ICP analyysien kantaliuos

OMG multistandardi 2-5 HNO_3 Accustandard

100 mg/l Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Si, Zn, Co

–ICP analyysien kantaliuos

Deconex 15PF-X –pesuaine

6.2 Laitteet

-Mikroaaltouuni, CEM MARS 6, CEM

-mikroaaltoastiat 12 kpl, XP-1500 plus

-ICP-OES spektrometri, Thermo iCAP6500 Duo, Thermo

-Cetac ASX-560-näytteensyöttäjä

-iTeva-tietokoneohjelmisto

7 Työn suoritus

7.1 Näytteen jako ja esikäsittely

Näytteet saapuivat laboratorioon joka aamu 12 litran polyeteenikanistereissa. Edustavan näytteen aikaansaamiseksi näytteet jaettiin tilaustyönä tehdyllä näytteen jakolaitteella, joka esitellään kuvassa 6. Tämän jälkeen näytteille suoritettiin useita eri analyysejä.



Kuva 6 Näytteenjakaja

Näytteenjakajan yläosassa on kaksi jakoastiaa, joihin näyte kaadetaan. Vasemman puoleiseen jakoastiaan kaadetaan sellaiset näytteet, joissa pitoisuudet ovat suuria, esimerkiksi jätevesilaitoksen tulovesi. Oikeanpuoleinen näyteastia taas on tarkoitettu puhtaammille näytteille, kuten viemäriverdet, raakavesi ja jätevesilaitoksen lähtevä vesi. Jakoastian sisällä on pieni sekoitin. Laitteen alaosassa on pyörivä pöytä, jossa on 6 paikkaa, joihin voidaan asettaa mm. 500 ml:n lasipullo, 250 ml:n erlenmeyer-pullo tai

400 ml:n leveäpohjainen dekanterilasi. Tässä työssä näyteastioina käytetään 500 ml:n lasipulloja. Lasipullot asetetaan paikoilleen ja alapöytä laitettiin pyörimään. Näyteastioiden sisällä olevat sekoittimet laitetaan päälle ja näyte kaadetaan kanisterista jakoastiaan. Avataan jakoastian alaosassa oleva hana, ja annetaan näytteen valua astioihin. Eri näytetyyppien välissä jakoastia huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä.

Mikäli näytettä ei analysoida jakopäivänä, se tulee kestävöidä lisäämällä siihen 0,5 ml 65-prosenttista typpihappoa jokaista 100 ml:a näytettä kohti standardin mukaisesti. Näytettä on astiassa n. 200–300 ml. [5 s.9]

7.2 Märkäpoltto avoimessa astiassa

Ennen näytteen hajottamista näytteet suodatetaan imupullosuodatuslaitteistolla, joka esitellään kuvassa 7; 0,45 µm:n selluloosanitraattisuodattimen läpi. Ennen jokaista näytetyyppiä suodatetaan sokeanäyte, joka on ionivaihdettua vettä. Näytteet suodatetaan tyyppinsä mukaan puhtaimmaksi oletettu ensin. Näytepulloa sekoitetaan ja mitataan erlenmeyeriin n. 200 ml näytettä. Näyte kaadetaan suodatuslaitteistoon. Suodatin siirretään pinseteillä 400 ml:n dekanterilasiin ja näyteliuos kaadetaan imupullostak takaisin erlenmeyeriin. Astiat siirretään sivuun ja sama prosessi suoritetaan muille näytteille. Tyypillinen näytejärjestys on seuraava: jäähdytysvesiviemäri, läntinen viemäri, raakavesi, jätevesilaitokselta lähtevä ja jätevesilaitokselle tuleva vesi. Ennen ja jälkeen raakavettä, sekä työn suorituksen jälkeen laitteisto pestään ensin 1:1 deconex-vesiliuoksella, sitten 30-prosenttisella suolahapolla ja huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä.



Kuva 7 Imupullolaitteisto

Kuhunkin dekantterilasiin mitataan 5 ml vahvaa typpihappoa, jonka jälkeen ne asetetaan lämpölevylle. Kun suodatin liukenee happoon, dekantteriin lisätään 5 ml suolahappoa. Tämä saa aikaan ruskean kaasun, jota alkaa vapautua liuksesta. Kun kaasun väri on haalistunut, kaadetaan dekantteriin näytettä niin paljon, että dekantterin liuos kirkastuu. Näyteastiat otetaan pois lämpölevyltä. Liuos kaadetaan dekantterilasiin, josta se sitten kaadetaan takaisin erlenmeyeriin, jotta se sekoittuisi kunnolla. Sekoituksen jälkeen näytettä suodatetaan falcon-putkeen 1 μm :n nylonselluloosa ruiskusuodattimella. Suodatus on tärkeää, etteivät ICP:n letkut mene tukkoon. Sokeille näytteille suoritetaan sama käsittely. Merkityt putket vietään analysoitavaksi ICP-OES-laitteella. [18]

7.3 Mikroaaltoliuotus

Tämä menetelmä perustuu standardiin ISO 15587-1. Näyteastiaa sekoitetaan kunnolla, jonka jälkeen siitä mitataan 25 ml hajotusastioihin mittalasitarkkuudella. Kontrolliastiaksi valittiin putki, jonka näytteessä arvioidaan olevan eniten orgaanista ainetta. Näytteiden lisäksi ajetaan joka kerta yksi käsittelynäyte, jolle tehdään kaikki

samat lisäykset kuin näytteille. Näyteputkiin mitataan tämän jälkeen 6 ml suprapur – puhdasta suolahappoa ja 2 ml 65-prosenttista typpihappoa. Astian annetaan reagoida hetki ennen korkin kiinnitystä. Putket kiinnitetään telineisiinsä ja telineet karuselliin. [19] Karuselli asetetaan mikroaaltouuniin, jossa näytteet hajotetaan ”vedet 10 min” – nimisellä ohjelmalla, jonka parametrit ovat taulukossa 2. Ohjelman jälkeen näytteiden annetaan jäähtyä n. huoneenlämpötilaan (25–30 °C). Laite aukeaisi jo 65 °C:ssa, mutta haihtuvien yhdisteiden vuoksi liuosten annetaan jäähtyä pidempään. Näytteet suodatetaan falcon-putkiin 1 µm:n nylonselluloosa suodatinruiskun läpi. [19 s. 4]

Taulukko 2 Mikroaaltouunin ajo-ohjelman parametrit

Nimi:	Vedet 10 min	Tasot:	1
Luomispäivä:	13.06.2016	Teho:	290-1600W
Muokauspäivä:	13.06.2016	Nostoaika:	20:00
Kontrollitapa:	One Touch	Pitoaika:	10:00
Näyte tyyppi:	Vesi	Lämpötila:	170°C
Huomioita:	25 ml	Lämpötilasuoja:	300°C

7.4 Standardien valmistus

7.4.1 Standardien valmistus märkäliuotus näytteille lämpölevyllä

ICP-OES kalibroitiin kolmella standardiliuoksella, joiden pitoisuudet ovat 0 µg/l, 500 µg/l ja 1000 µg/l. Näistä 500 µg/l on ns. laadunvalvonta liuos, joka ajetaan sekä kalibroinnin yhteydessä että mittausten päätyttyä. Standardiliuoksiin lisätään kahta Bolidenin omaa kantaliuosta taulukon 3 mukaisesti.

Taulukko 3 ICP-standardien valmistusohje märkäpolttonäytteille

Standardin pitoisuus (µg/l)	Kantaliuosten OMG ja BOHA (100 mg/l) pipetointi (ml)	Mittapullon tilavuus (ml)
0	0	200
500	1,0	200
1000	2,0	200

Lisäksi mittapulloihin pipetoidaan 5 ml väkevää typpihappoa ja väkevää suolahappoa happopohjan säätämiseksi, jotta se vastaisi esikäsiteltyjen näytteiden pohjaa. Koska

standardit eivät käy läpi samaa käsittelyä kuin näytteet, ne eivät kuitenkaan vastaa täydellisesti näytteiden todellisia pitoisuuksia. Näytteet analysoidaan ICP-OES:llä. [20]

7.4.2 Standardien valmistus mikroaaltoliuotus näytteille

ICP-OES kalibroidaan validointia varten yhdeksällä standardiliuoksella, joiden pitoisuudet ovat 0 µg/l, 250 µg/l, 500 µg/l, 750 µg/l, 1000 µg/l, 2500 µg/l, 5000 µg/l, 7500 µg/l ja 10000 µg/l. Standardiliuoksiin lisätään kahta Bolidenin omaa kantaliuosta ja väkevää typpihappoa taulukon 4 mukaan. Väkevä typpihappo lisätään happopohjan säätämiseksi, jotta se vastaisi kestävyityjen näytteiden pohjaa. Standardit käsitellään samalla mikroaaltouunin hajotusohjelmalla kuin näytteet. Ennen hajotusta 25 ml:aan standardia lisätään 8 ml kuningasvettä. Näytteet analysoitiin ”prosessivedet päivittäin mikro”- nimisellä ohjelmalla ICP-OES:llä. [21]

Taulukko 4 ICP-standardien valmistamisohje mikroaaltoliuotetuille näytteille

Standardin pitoisuus (µg/l)	Kantaliuosten OMG ja BOHA (100 mg/l) pipetointi (ml)	Väkevän typpihapon lisäys (ml)	Mittapullon tilavuus (ml)
0	0	1	200
250	0,5	1	200
500	1,0	1	200
750	1,5	1	200
1000	2,0	1	200
2500	1,25	0,25	50
5000	2,5	0,25	50
7500	3,75	0,25	50
10000	5,0	0,25	50

7.5 Näytteiden analysointi

Näytteet analysoitiin iCAP 6500 duo -mallisella ICP-OES-laitteella. Ohjelmien nimet olivat ”prosessivedet päivittäin” ja ”prosessivedet päivittäin mikro”. Näistä jälkimmäinen luotiin tätä työtä varten. Ohjelma on täysin identtinen kopio prosessivedet päivittäin-ohjelmasta sillä erolla, että siinä oli enemmän kalibrintipisteitä: 250 µg/l, 750 µg/l, 2500 µg/l, 5000 µg/l, 7500 µg/l ja 10000 µg/l. Taulukossa 5 on esitelty ohjelmien parametrit.

Taulukko 5 ICP ajo-ohjelman parametrit

Jätteen pumpun nopeus:	60 rpm
Näytteen pumpun nopeus:	60 rpm
Pumpun aikaviive:	0 s
Pumppuletkun tyyppi:	Tygon orange/White
RF-teho:	950 W
Apukaasun virtausnopeus:	0,5 l/min
Sumuttimen kaasunvirtaus:	0,5 l/min
Viilennyskaasunvirtaus:	12 l/min

Jätteen ja näytteen pumpun nopeus ovat yleensä samat. Mikäli mittausaikaa halutaan lyhentää, jompikumpi arvo tulee nostaa korkeammaksi. Mikäli pelkästään jäteletkun pumppu on nopea, on suositeltavaa käyttää aikaviivettä, ja sen tulee olla vähintään 5 sekuntia. Pumpunletkun tyyppi kertoo ohjelma laskeman näytteen kulutusnopeuden valitulla letkulla. *Tygon orange/white* – letkua käytetään yleensä vesiliuoksilla. RF-teho on parametri, joka ilmoittaa plasmatehon. Jos viilennyskaasunvirta on korkea, myös RF-tehon tulee olla suuri. Korkean aallonpituuden alkuaineita analysoitaessa teho on yleensä alhaisempi (950-1150W). Vesiliukoisilla aineilla apukaasun virtauksen sopiva arvo on 0,5 l/min. Viilentävän kaasun virtausnopeudeksi on monille laitteille säädetty vakionopeudelle 12 l/min. [22]

Taulukossa 6 on listattuna kunkin alkuaineen mittausaallonpituudet.

Taulukko 6 Mittattujen alkuaineiden aallonpituudet

Alkuaine	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mo
Aallonpituus (nm)	189,042	214,438	267,716	324,754	259,94	202,03
Alkuaine	Ni	Pb	Sb	Zn	Co	Se
Aallonpituus (nm)	231,604	220,353	206,833	206,2	228,616	196,09

7.6 Näyteastioiden pesu

7.6.1 Märkäpoltto lämpölevyllä

Märkäpolttoliuotuksessa käytetyt astiat pestään Miele Professional G7883-pesukoneella standardipesuohjelmalla. Pesuohjelma käyttää Deconex 22-liq-x:ää, ja Deconex 25 – organoidea. Tiskikone huuhtelee astiat ionivaihdetulla vedellä.

7.6.2 Mikroaaltoliuotus

Jokaisen liuotuksen jälkeen mikroaaltouunin näyteputket, niiden kannet ja kansien venttiilit huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja vietiin kuivumaan lämpökaappiin (150 °C) yön yli. Seuraavana päivänä välineet otettiin jäähtymään huoneen lämpöön ainakin puoleksi tunniksi. Tämän jälkeen putkiin mitattiin 30 ml kuningasvettä (22,5 ml HCl + 7,5 ml HNO₃). Putkien annettiin reagoida hetki ennen kannen sulkemista. Putket koottiin telineisiinsä karuselliin ja karuselli nostettiin mikroaaltouuniin ajettavaksi pesuohjelmalla. Kun ajo päättyi ja liuokset olivat jäähtyneet, liuokset kaadettiin pois. Astiat huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen ne vietiin lämpökaappiin yöksi. Seuraavana aamuna putkia voitiin käyttää seuraavaa ajoa varten.

8 Tulokset ja pohdinta

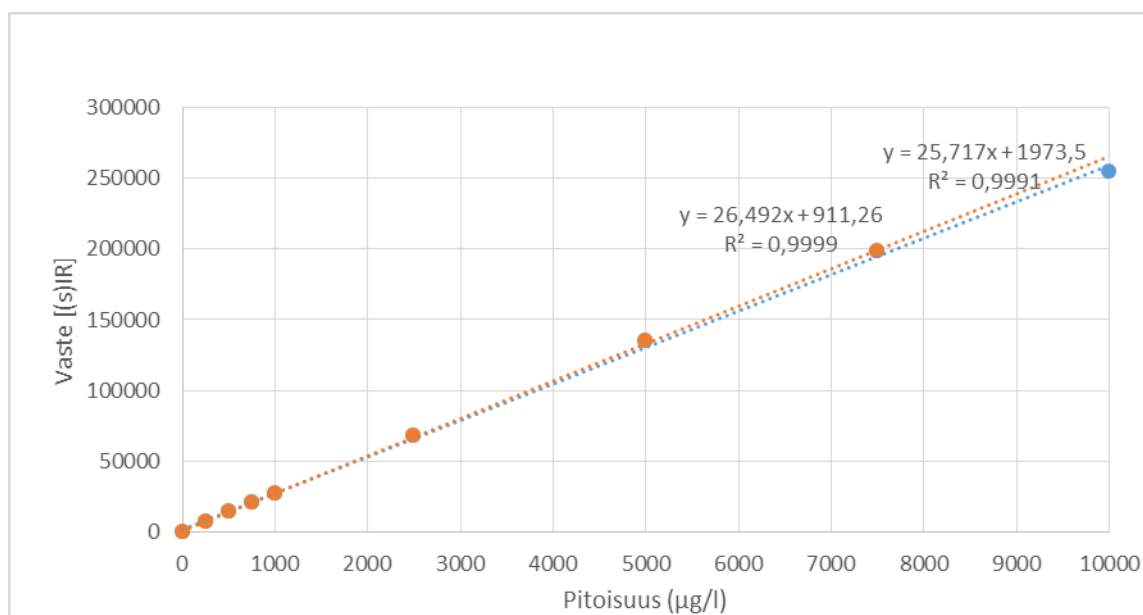
8.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Alun perin menetelmän mittausalueeksi valittiin nollanäytteestä 1000 µg/l:aan, mutta eräiden näytteiden suurten pitoisuuksien vuoksi tehtiin neljä uutta standardiliuosta, jotka nostivat pitoisuuden 10 000 µg/l:aan. Lineaarisuusmittaus tehtiin kymmenen eri päivän kalibrointien perusteella (liite 1). Tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta, ja suhteellinen keskihajonta. Kuparin lineaarisuuden tulokset on nähtävissä taulukossa 7.

Taulukko 7 Kuparin lineaarisuus mittausten tulokset

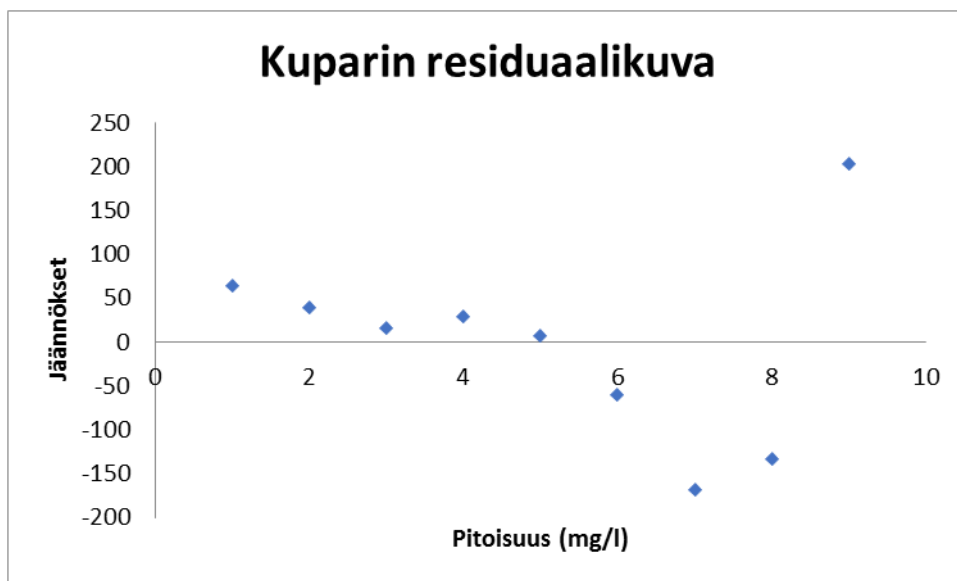
Cu µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	keski- hajonta	RSD
0	300	300	300	200	200	300	200	200	200	200	200	50	19
250	7600	7600	7600	7300	6800	7500	7200	7300	7200	7200	7300	260	3,6
500	15000	15000	15000	14000	14000	14000	14000	14000	14000	14000	14000	390	2,7
750	21000	21000	21000	20000	20000	21000	20000	20000	20000	20000	20000	500	2,5
1000	28000	28000	28000	27000	27000	28000	27000	27000	27000	27000	27000	690	2,5
2500	69000	70000	69000	66000	65000	70000	67000	68000	67000	67000	68000	1800	2,6
5000	140000	140000	140000	130000	130000	140000	130000	140000	130000	130000	130000	3600	2,7
7500	200000	200000	200000	190000	190000	200000	200000	200000	200000	190000	200000	5200	2,6
10000	260000	270000	250000	250000	240000	260000	250000	250000	260000	260000	250000	9400	3,7

Kaikilla alkuaineilla RSD-% arvo on nollanäytteellä selvästi suurempi kuin muilla pitoisuuksilla, mutta tämä on odotettavissa pienen pitoisuuden vuoksi. Mittauksia suorittaessa havaittiin, että korkein kalibrointipiste ei osu enää alempien standardien luomalle trendiviivalle. Tämän myötä mittausalueeksi määritettiin 0–7500 µg/l. Koska suurimmat pitoisuudet olivat vain 5000 µg/l, menetelmä toimii hyvin kahdeksalla alimmalla standardilla. Mittausalueella 0–7500 µg/l kaikille mitattaville alkuaineille saadaan korrelaatiokertoimeksi >0,9997. Kuva 8 osoittaa 10 000 µg/l standardiliuoksen olevan epälineaarinen.



Kuva 8 Kuparin kalibrointikuvaaja (sininen 0-10 000 µg/l, oranssi 0-7 500µg/l)

Kalibrintisuorien keskiarvojen avulla tehtiin regressioanalyysi, jonka avulla saatiin tehtyä suoralle residuaalikuvaaja, joka on esitelty kuvassa 9.



Kuva 9 Kuparin residuaalikuvaaja

Pisteitä on havaittavissa nolla-akselin molemmilla puolilla, eikä selvää trendiä ole. Tämä pitää paikkansa myös muilla alkuaineilla, joiden residuaalikuvaajat ovat hyvin samankaltaisia kuin kuparilla.

8.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajan mittaaminen nollanäytteellä osoittautui vaikeaksi, koska monella alkuaineella nollanäytteen pitoisuudet antoivat negatiivisia arvoja. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että standardeihin lisättiin pieni määrä happoa, jossa on hyvin pieniä pitoisuuksia mitattavista alkuaineista. Tämän vuoksi tehtiin liuos, jossa oli pienet tunnetut pitoisuudet. BOHA- ja OMG- standardiliuoksista tehtiin 10 ml:n mittapulloon 100-kertainen laimennos, johon lisättiin 5 %:n happopohja kuningasvettä. Tästä liuksesta tehtiin vielä toinen 100-kertainen laimennos 100 ml:n mittapulloon. Lopullisen liuksen laskennallinen pitoisuus oli 10 µg/l kunkin mitattavan alkuaineen osalta. Taulukossa 8 on kymmenen rinnakkaisen mittauksen laskettu keskihajonta, toteamis- ja määrittäysraja. Liite 3 sisältää liuksen tarkemmat mittaustulokset.

Taulukko 8 Toteamis- ja määrittämissrajat

	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
LOD (3s)	1	4	40	5	3	2	0	1	1	5	5	6
LOQ (10s)	4	12	130	16	9	7	1	2	4	16	16	21

Tuloksista puolet on alle laboratorion nykyisten määrittämissrajojen, ja viisi on vain hieman niiden yli. Rautapitoisuus on kuitenkin niin suuri, että nämä mittaustulokset hylätään, ja otetaan käyttöön vanhan menetelmän määrittämiss- ja toteamisrajat, jotka on saatu aiemman validoinnin tuloksista. Nämä rajat on esitelty alla olevassa taulukossa.

Taulukko 9 Vanhan menetelmän toteamis- ja määrittämissrajat

	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
LOD (3s)	3	3	3	3	2,4	3	0,6	3	3	3	3	3
LOQ (10s)	10	10	10	10	8	10	2	10	10	10	10	10

Määrittämissrajojen ongelmaksi osoittautuu se, että suuremmalla osalla näytteistä pitoisuudet menevät alle määrittämissrajan. Kenties pienintä standardiliuosta olisi voinut ajaa myös näytteiden seassa ja tutkia rajoja sen avulla. Raudan hajonnan suuruuden syytä tulisi tutkia enemmän. Mittausastiat olivat vanhoja ja niillä oli aiemmin hajotettu näytteitä, joissa oli suurempia pitoisuuksia, mikä voi osittain selittää kontaminaation syytä.

8.3 Toistettavuus

Toistettavuus mittaukset tehtiin tekemällä mikroaaltoliuotuksella 11 rinnakkaismäärittäystä jätevesilaitoksen tulovedellä. Tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Mittausten tulokset on esitelty taulukossa 10.

Taulukko 10 Tuloveden toistettavuus mikroliuotuksella

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
Hajonta	45	44	71	23	2,0	2,2	0,4	3,3	0,5	1,1	1,1	0,8
RSD (%)	2,6	1,8	0,8	3,7	3,0	4,6	2,4	3,3	2,7	8,5	30	10

Huonoin toistettavuus oli kromilla, seleenillä, antimonilla ja sinkillä. Kromin ja seleenin tulokset ovat alle määritysrajojen, mikä selittää niiden RSD:n suuruutta. Lisäksi seleeni on tunnetusti haastava alkuaine ICP-tekniikalla. Antimonilla on myös melko pienet pitoisuudet, jonka lisäksi se on huonosti liukeneva alkuaine. Sinkki kontaminoituu helposti, ja se selittää sen korkeamman RSD:n. Tärkeillä alkuaineilla RSD- % on sinkkiä ja seleeniä lukuun ottamatta alle 5 % eli toistettavuus on melko hyvä. Sinkin ja seleenin arvot ovat kuitenkin alle määritysrajan, joten tuloksiin ei voi luottaa. Lisäksi näyte on vaikea homogenisoida, mikä lisää RSD- %:tä. Märkäpolttohajotuksessa tehtiin 9 rinnakkaismäärittystä, joiden tulokset ovat alla olevassa taulukossa.

Taulukko 11 Avoimen astian märkäpoltton toistettavuustestin tulokset

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
Hajonta	100	64	190	16	5,3	2,5	0,6	5,0	0,0	0,7	0,8	1,9
RSD (%)	5,0	2,2	3,0	3,0	4,1	2,6	2,0	3,7	0,0	2,2	25	6

Toistettavuus oli huonoin kromilla ja seleenillä. Myös märkäpoltossa kromin ja seleenin tulokset ovat alle määritysrajan. Vain näiden kahden alkuaineen RSD- % on yli 5 %, eli toistettavuus on melko hyvä. Tuloksia ei kuitenkaan voi verrata keskenään, koska ne on tehty eri näytteillä.

8.4 Tarkkuus

Tarkkuuskoe tehtiin osana Proftest SYKE (Suomen ympäristökeskus) pätevyyskoetta MET 10/2018. Se järjestettiin 10–20 laboratoriolle tavoitteena todeta osallistuvien laboratorioiden tulosten keskinäinen vertailtavuus ja toistettavuus. Proftest SYKE on FINAS-akreditointipalvelun järjestämä palvelu, joka täyttää ISO/IEC 17043: (2010) vaatimukset [23]. Näyte, T3M, oli teollinen jätevesinäyte. Mikroliuotuksella tehtiin 3 rinnakkaista analyysia. Näyte sisältää monia muitakin analyyttejä kuin työssä mitattavat alkuaineet, mutta tässä työssä mitattiin vain halutut komponentit. Taulukossa 12 on esiteltynä mittausten tulokset, kun niistä on vähennetty sokea näytteen tulos.

Taulukko 12 MET 10/2018 mitauksen tulokset

	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
Sokea	-2,1	-1,3	-40	-6,5	-1,0	-4,5	0,08	-0,52	0,27	-2,2	-2,0	12
T3M (ajettu suoraan)	11,6	54	603	120	41	99	13	26	1609	48	68	23
T3M 1 (mikroaalto käsitelty)	14	59	675	124	47	100	14	30	1533	57	75	23
T3M 2 (mikroaalto käsitelty)	17	60	674	127	46	100	14	29	1520	59	75	23
T3M 3 (mikroaalto käsitelty)	13	59	658	124	46	102	14	29	1517	56	74	22
Keskiarvo (mikroaalto käsitelty)	14,3	60	669	125	47	102	14	29	1523	58	75	22
Keskihajonta (mikroaalto käsitelty)	2,1	0,7	9,8	1,4	0,7	1,4	0,0	0,3	8,3	1,4	0,6	0,5
RSD -%	15	1,2	1,5	1,2	1,5	1,4	0,2	0,9	0,5	2,4	0,8	2,3

RSD- % on kuparia lukuun ottamatta hyvä kaikilla alkuaineilla. Selenin sokea-arvo oli niin suuri, että näytteen tuloksia ei raportoida SYKE:lle. Myös arseenilla, sinkillä ja raudalla sokean arvo on melko suuri, mutta koska niiden pitoisuudet ovat myös suuria suhteutettuna nollaan, ne voi raportoida. Yleisesti mikroaltokäsiteltyjen näytteiden pitoisuuksien tulisi olla suurempia tai yhtä suuria, kuin suoraan ajettut näytteet. Molybdeeni on ainoa alkuaine, jolla tämä ei pidä paikkaansa. Tuloksia ei voi valitettavasti suoraan verrata oikeellisiin arvoihin, koska SYKE julkaisee pätevyyskokeen tulokset vasta työn palautuspäivän jälkeen. Testin tulokset voi löytää internetistä sivulta syke.fi seuraavalla reitillä: palvelut -> laatu ja laboratoriopalvelut -> Pätevyyskokeet ja vertailumittaukset -> raportoidut pätevyyskokeet -> *Interlaboratory Proficiency Test 10/2018*.

8.5 Saanto

Mikroaltooliutuksella tehtiin 10 ja märkäpolttohajotuksella 7 saantokoetta. Mikroaltonäytteissä liuoksiin lisättiin 100 µl BOHA- ja OMG-standardiliuoksia 25 ml:n mittapulloon ja täytettiin merkkiin näytteellä, jonka pitoisuus tunnettiin. Saadun lisäyksen määrä oli 400 µg/l. Märkäpolttohajotuksissa BOHA- ja OMG-standardiliuoksia lisättiin 500 µl 200 ml:n mittapulloon ja täytettiin merkkiin. Saatu lisäys oli 250 µg/l. Saantoprosentit on esitelty taulukoissa 13 ja 14.

Taulukko 13 Mikroliuotusten saantoprosentit

400 µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
5.9.2018	96	100		93	96	95	95	95	94	95	95	101
7.9.2018	97	101			100	100	99	100	99	100	100	103
11.9.2018	101	101			102	103	101	100	102	95	99	
25.9.2018	102	101		99		103	101		100	98	103	100
25.9.2018	103	101		100			102		100	102		
27.9.2018	99	99		98	103	100	101	102	99	96	102	99
27.9.2018	100	101		100		102	103		99	101	103	102
5.10.2018		98		103		103	100	103	99	98	101	102
11.10.2018		102				103	102		100	100		103
Keskiarvo	100	101		99	100	101	101	100	99	98	100	101
Keskihajonta	2,1	1,2		1,7	1,4	1,4	1,2	1,5	1,1	2,6	1,4	1,7

Taulukko 14 Avoimen astian märkäpolton saantoprosentit

250 µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
7.9.2018	100	96	104	92	96	96	90	92	96	92	94	96
11.9.2018	96	92	94	91	96	95	90	92	92	84	94	98
13.9.2018	100	98	98	96	100	96	95	96	96	88	99	100
18.8.2018	100	96	98	95	95	97	92	96	96	88	95	102
20.9.2018	100	98	98	95	100	100	94	100	100	100	99	
21.9.2018	100	100	97	99	100	100	96	100	100	88	99	96
25.9.2018	95	97	97	95	96	97	93	96	96	88	99	101
Keskiarvo	98	97	98	95	97	97	93	96	96	90	97	99
Keskihajonta	2,1	2,3	2,9	2,8	2,3	1,9	2,4	3,3	2,7	5,1	2,3	2,6

Saantoprosenttien mikroaaltoliuotuksella saadut keskiarvot ovat suurempia ja keskihajonnat pienempiä kuin märkäpoltton menetelmällä. Rauta osoittautui haastavaksi uudella menetelmällä, sillä jokainen saantoprosentti oli selvästi yli 100 %, eli tapahtui kontaminaatiota. Saantoprosentit osoittavat, että mikroaaltoliuotus olisi parempi menetelmä vesinäytteiden analysointiin. Toisaalta vanhalla menetelmällä standardit ja näytteet eivät täsmää täysin näytteiden käsittelyn vuoksi, mikä selittää pienempiä saantoprosentteja. Lisäksi osa alkuaineesta saattaa haihtua pois avoimesta astiasta.

8.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus laskettiin Mukit-ohjelman avulla. Ohjelman laskenta perustuu Nordtest 537 – raporttiin. Laskenta perustui oikeiden näytteiden rinnakkaismääritykseen, kontrollinäytteisiin ja saantokokeisiin. Kontrollinäyte mitattiin 10 kertaa (liite 4). Saantokokeita suoritettiin kutakin alkuainetta kohti kuudesta kymmeneen, riippuen selvien kontaminaatioiden määrästä. Rinnakkaismääritykset laskettiin sekä mikroaaltoliuotukselle että märkäpolttohajotukselle.

Mittausepävarmuus saadaan laskemalla ensin satunnais- ja systemaattinen virhe. Satunnaisvirhe saadaan kaavalla 5.

$$u(R_w) = \sqrt{(S_{Rw})^2 + (S_r)^2} \quad (5)$$

Kaavassa S_{Rw} on kontrollinäytteiden keskihajonta ja S_r on rinnakkaisten määritysten keskihajonta. Systemaattinen virhe saadaan kaavalla 6.

$$u(C_{recovery}) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} \quad (6)$$

Jossa $u(C_{recovery})$ on standardin lisäykseen liittyvä epävarmuus, $u(conc)$ on standardien konsentraation epävarmuus ja $u(vol)$ on pipetointiin liittyvä epävarmuus. Saannon epävarmuus saadaan kaavalla 7.

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (100\% - Recovery_i)^2}{N}} \quad (7)$$

Jossa N on saantokokeiden määrä. Lopulta standardilisäyksen epävarmuus ja saannon epävarmuus lasketaan yhteen kaavalla 8.

$$U_{bias} = \sqrt{(RMS_{bias})^2 + u(C_{recovery})^2} \quad (8)$$

Lopulta saadaan yhdistetty epävarmuus kaavalla 9

$$U_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} \quad (9)$$

Luotettavan mittausepävarmuuden saamiseksi ilmoitetaan yleensä laajennettu yhdistetty mittausepävarmuus, joka saadaan kertomalla U_c kahdella. Tämä kertoo mittausepävarmuuden luottamustasolla 95 %. Taulukossa 15 on laskettuna jätevesilaitoksen tuloveden mittausepävarmuudet mikroaaltoliuotuksella.

Taulukko 15 Mikroliuotuksen mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Mittausepävarmuus	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Se
satunnaisvirhe	2,1	3,4	3,8	6,4	4,0	3,2	3,3	3,8	1,6	4,3	8,5
Systemaattinen virhe	2,5	1,3	9,5	3,8	3,7	3,0	2,3	3,2	2,6	3,6	2,2
yhdistetty epävarmuus (U_c)	3,2	4,1	10	7,4	5,5	4,4	4,4	5,0	3,1	5,7	8,8
laajennettu epävarmuus 2U	6	8	20	15	11	9	9	10	6	11	18

Taulukosta voidaan havaita, että raudalla, sinkillä, ja seleenillä on suurimmat epävarmuudet. Raudalla epävarmuus johtuu saantokokeista, joiden prosentti osuus oli yhtä tapausta lukuun ottamatta >100 % sekä korkeista nollanäytteiden pitoisuuksista. Kromin mittausepävarmuus laskettiin, mutta määrittärajat alittavat pitoisuudet eivät anna luotettavia tuloksia. Myös seleenin pitoisuudet ovat jokseenkin alhaisemmat kuin muilla alkuaineilla, mikä suurentaa satunnaisvirheen antamaa epävarmuutta. Molybdeenin tulokset ovat poikkeavia mikroaaltoliuotuksella, ja niitä tulee tutkia tarkemmin ennen kuin menetelmä voidaan ottaa käyttöön. Alkuaineen pitoisuus näytteessä vaikuttaa paljon mittausepävarmuuden suuruuteen, ja tästä syystä nämä mittausepävarmuudet eivät päde muilla näytetyypeillä matalampien pitoisuuksien vuoksi.

Taulukossa 16 on märkäpoltton menetelmän mittausepävarmuudet samoilla näytteillä.

Taulukko 16 Märkäpoltton mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla

Mittausepävarmuus	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Se
satunnaisvirhe	21	37	11	20	16	3,1	12	20	2,5	4,0	12
Systemaattinen virhe	2,5	1,3	9,5	3,8	3,7	3,0	2,3	3,2	2,6	3,6	2,2
yhdistetty epävarmuus (U_c)	21	37	15	20	16	4,3	12	20	2,6	5,4	12
laajennettu epävarmuus 2U	42	74	29	41	33	9	25	40	5	11	23

Vertaamalla mikroaaltoliuotuksen laajennettua epävarmuutta märkäpoltton laajennettuun epävarmuuteen voidaan tutkia, kumpi menetelmä on parempi. Huomataan, että arseenia ja molybdeenia (jotka on eritelty sinisiksi taulukossa 15) lukuun ottamatta mikroaaltoliuotuksen mittausepävarmuus on huomattavasti pienempää kuin märkäpolttohajotuksen. Myös märkäpoltossa kromin tulokset ovat alle määrittärajän ja siksi niitä ei ilmoiteta taulukossa. Arseni ja molybdeeni ovat koko luokaltaan hyvin lähellä toisiaan molemmilla menetelmillä. On huomattavaa, että nikkelin mittausepävarmuus on miltei kymmenkertainen märkäpoltton menetelmällä. Mittausepävarmuutta ei laskettu muille näytetyypeille niiden liian pienien pitoisuuksien vuoksi. Tulosten perusteella mittausepävarmuus näyttäisi olevan pienempi mikroliuotuksella.

8.7 T-testi

Aluksi tutkittiin jakautuvatko näytteet normaalijakauman mukaiseksi. Havaittiin, että laskemalla rinnakkaisten näytteiden suhteellinen ero saadaan näytteet jakautumaan normaalijakauman mukaan. Konsentraatiolla on siis väliä normaalijakautumisen kannalta. Rinnakkaisnäytteiden suhteellinen ero saatiin kaavalla 10.

$$\text{Suhteellinen ero} = d / \left[\frac{(a+b)}{2} \right] * 100 \quad \text{jossa,} \quad (10)$$

d on kahden menetelmien erotuksen itseisarvo

a on menetelmän yksi tulos ja

b on menetelmän 2 tulos.

T-testi suoritettiin tutkimalla kahden menetelmän erotuksia. Taulukossa 17 on jätevesilaitoksen tulovesi näytteiden t-testin tulokset.

Taulukko 17 Jätevesilaitoksen tuloveden t-testin tulokset

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	Cd
Näytteiden lkm	20	20	20	22	22	22
T-laskettu	6,7	4,6	6,7	7,7	9,7	8,0
T. kriittinen	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	Co	Se	As	Mo	Sb	Cr
Näytteiden lkm	22	20	21	21	21	18
T-laskettu	6,0	5,7	5,7	3,1	6,5	4,3
T. kriittinen	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

Näytteiden määrä vaihtelee eri alkuaineiden kohdalla näyteparin toisessa näytteessä tapahtuneen kontaminaation takia, sillä erotuksessa molempien rinnakkaismittausten tulosten tulee olla luotettava. Muiden näytetyyppien, eteenkin viemäriveresien kanssa ongelmaksi osoittautui myös mitattavan alkuaineen liian pieni pitoisuus. T laskettu on aiemmin mainitun kaavan avulla saatu arvo, jota verrataan taulukkoarvoon. Tässä työssä kriittinen arvo on laskettu 95 %:n luottamustasolla. Kriittisen arvon ollessa pienempi kuin t-testin laskusuure todetaan, että menetelmillä on tilastollisesti merkittävää eroa luottamustasolla 95 %. Jätevesilaitoksen tuloveden osalta kaikkien alkuaineiden laskettu arvo on suurempi kuin kriittinen arvo.

Myös jätevesilaitokselta lähtevällä vedellä kaikki alkuaineet eroavat toisistaan tilastollisesti merkittävästi. Läntisellä viemärillä nikkeli ja kromi eivät testin mukaan eroa tilastollisesti merkittävästi. Jäähdytysvesiviemärin pienien pitoisuuksien vuoksi lyijy ja koboltti eivät eroa tilastollisesti merkittävästi. T-testin tarkemmat tulokset on esitetty liitteessä 5.

9 Yhteenveto

Kaikkien saman näytetyypin analyyttien tulosten keskiarvo oli mikroaaltoliuotuksella suurempi ja keskihajonta pienempi (liite 6). Saantokokeessa mikroliuotus antoi miltei kaikilla alkuaineilla lähelle 100 % ja mittaasepävarmuus oli pienempi mikroliuotuksella. Toistettavuus mittausten tuloksia ei voi suoraan verrata, koska ne on tehty eri näytteillä. T-testi osoittaa menetelmien tuloksilla olevan tilastollisesti merkittävää eroa luottamustasolla 95 %. Näiden parametrien perusteella todetaan, että mikroliuotuksen antamat arvot ovat todennäköisesti lähempänä todellisia arvoja kuin märkäpoltolla saadut arvot. Vanhan menetelmät standardit eivät vastaa täysin näytteiden pitoisuuksia, mikä lisää menetelmän epävarmuutta ja huonontaa sen saantoa.

Validointi onnistui haluttujen parametrien osalta hyvin, vain muutamalla mittauksella ei saavutettu toivottuja tuloksia. Toteamis- ja määrittäysraja tulisi tutkia tarkemmin työssä käytettyjen huonojen astioiden aiheuttaman kontaminaation vuoksi. Uusi menetelmä on tehty standardin mukaisesti. Onnistuneen validoinnin myötä laboratorio aikoo hankkia uuden mikroaaltouunin pelkästään vesianalyyseja varten. Uuteen mikeroon hankitaan isompi roottori, jossa on enemmän näytepaikkoja ja joka helpottaa työn suorittamista. Lisäksi hankitaan erilaisia ja helppokäyttöisempiä mikroaaltouunin näyteputkia, joihin ei tarvita venttiilejä eikä antureita. Uusissa putkissa ei myöskään ole kontaminaatiota, joka vanhoissa putkissa selvästi esiintyy. Nämä hankinnat nopeuttavat mikroliuotuksen suorittamista, joka on parempien tulosten lisäksi suurin voitto mitä uudella menetelmällä saavutetaan.

Märkäpolttoon kuluva tehollinen aika voi 12 näytteellä kestää tunnin, kun samaan näytemäärään mikrolla kuluu tehollista työaika vain n. puoli tuntia. Toisaalta mikroliuotuksella happopesu vie aktiivista aikaa hieman enemmän, mutta edellä mainitut hankinnat ja nopeuttavat metodia sen verran, että uusi menetelmä on

nopeampi suorittaa kuin vanha menetelmä. Tulevaisuudessa tutkitaan, voitaisiinko näyteastioiden pesua suorittaa nopeammin.

Lähteet

1 Verkkosivu, 3.9.2018,

<http://intranet.boliden.internal/fi/atboliden/organisaatio/Sivut/default.aspx>

2 Verkkosivu, 3.9.2018,

<http://intranet.boliden.internal/fi/atboliden/organisaatio/sulatot/harjavalta/historia/Sivut/default.aspx>

3 Verkkosivu, 3.9.2018,

<http://intranet.boliden.internal/fi/atboliden/organisaatio/sulatot/harjavalta/Sivut/default.aspx>

4 Verkkosivu, 1.10.2018, <https://peda.net/opintomateriaalit/-oppi/peruskoulut/raahe/merikadun-koulu/kemia/k7uo2/kemia-79-v1/v/19>

5 Kirja, Vesinäytteiden otto ja niiden jako, raakavesi, viemäriverdet ja jätevedenpuhdistamon vedet, Boliden Harjavallan työohje 31.1.2017
s.9, s.3, s.3, s.3-4, s.4, s.9

6 Verkkosivu, 22.8.2018, jorpela.fi/yksikot/12.9.html

7 Verkkosivu, 22.8.2018, jorpela.fi/yksikot/12.10.html

8 Kirja, Kemiällisen näytteen esikäsittely, Suomi Johanna, 2009 Otava
s 82, s. 142

9 Verkkosivu, 23.8.2018,

https://www.analyticalsolns.com.au/applications/what_is_microwave_digestion.html

10 Verkkosivu, 23.8.2018, <http://lab-training.com/2014/01/19/benefits-of-microwave-digestion-over-open-acid-digestions/>

- 11 Laitteen käyttöohje, CEM MARS 6 käyttöohje, 26.10.2012, Versio 1, Hosmed, s. 3-7
- 12 Kirja, Laboratorion analyysitekniikka, 5. painos Soilinen, Niiranen
s. 83-88, s.89, s. 32-33
- 13 Luentomateriaali, Köymäri H, 2011, Thermo iCAP 6000-koulutus luentomateriaali 9-10.6.2011, Boliden Harjavalta Oy, Harjavalta
- 14 Verkkosivu, 21.9.2018 <http://www.geicp.com/site/images/flyers/SeaSprayFlyer.pdf>
- 15 Verkko kirja, 29.8.2018, Kemian metrologian opas J6/2005, Tapio Ehder, Helsinki 2005
s. 25, s. 28, s. 29-30, s.37, s.35, s.32
- 16 Kirja, Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimentelmien validointiin, Mäkinen, Suortti, Saares Niemi ja Marjanen, 1996, s-61-62
- 17 Luentomateriaali, Tilastollinen testaus, merkitsevyytestit, Erja Koriseva
luentomateriaali Metropolia 2017 s. 33-37
- 18 Työohje, Metallien määrittäminen vedestä, Boliden Harjavallan työohje 13.3.2017 s. 4-6
- 19 verkkostandardi, 15.9.2018, SFS-EN ISO 15587-1
s.4, s.5
- 20 Työohje, ICP-OES standardien valmistusohje, Boliden Harjavallan työohje
- 21 Työohje, Metallien määrittäminen ympäristönäytteistä mikroaaltoavusteisesti, Boliden Harjavallan työohje 21.8.2018
- 22 Laitteen käyttöohje, iCap-käyttöohje, 16.3.2009, Versio 2.3.0.56 v5, Hosmed, s. 4-5
- 23 Työohje, Pätevyyskoe MET 10/2018 – Metallit jätevesistä ja kompostista

Kaikki kuvat on ottanut/tehnyt Sami Valtanen

Liitteet

Liite 1 - Lineaarisuus mittaukset

Liite 2 – Alkuaineiden kalibrointikäyrät

Liite 3 – Toteamis- ja määrittäysraja

Liite 4 – QC:n tulokset

Liite 5 - T-testien tulokset

Liite 6 - Tulokset

Linearisuus mittaukset

Ni µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	22	22	21	32	42	48	40	41	45	45	36	11	30
250	1100	1100	1100	1000	1400	1600	1500	1400	1400	1400	1300	190	15
500	2200	2200	2200	2100	2900	3100	2900	2800	2800	2800	2600	380	15
750	3200	3200	3200	3000	4200	4400	4200	4100	4000	4100	3800	550	14
1000	4300	4300	4300	4000	5700	5900	5600	5500	5400	5500	5000	720	14
2500	10000	11000	11000	10000	14000	15000	14000	14000	14000	14000	13000	2000	15
5000	21000	22000	22000	20000	28000	31000	29000	28000	27000	28000	26000	3900	15
7500	31000	32000	32000	29000	42000	45000	42000	42000	40000	41000	38000	5700	15
10000	40000	43000	40000	37000	53000	57000	53000	53000	53000	54000	48000	7300	15

Fe µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	1000	1000	1000	500	800	500	800	800	800	800	800	180	23
250	3300	3300	3200	3200	3800	2700	3900	3900	3800	3800	3500	410	12
500	6600	6600	6400	6500	8300	5200	7600	7600	7400	7500	7000	880	13
750	8800	8800	8500	8500	11000	7300	10500	11000	10000	10000	9500	1200	13
1000	13000	13000	12000	12000	16000	10000	14000	14000	14000	14000	13000	1600	12
2500	28000	28000	27000	28000	35000	24000	34000	34000	33000	33000	30000	3800	13
5000	55000	56000	54000	54000	68000	47000	67000	67000	64000	65000	60000	7300	12
7500	81000	81000	79000	79000	100000	69000	98000	97000	94000	95000	87000	11000	13
10000	100000	110000	100000	100000	130000	90000	120000	120000	120000	125000	112000	13000	12

Zn µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	21	21	21	27	49	47	50	45	49	47	38	13	35
250	1600	1600	1500	1500	2800	2700	2600	2500	2500	2500	2200	550	25
500	3000	3000	2900	3000	5500	5300	5000	4900	4800	4900	4200	1100	26
750	4400	4400	4200	4300	8000	7700	7400	7000	7000	7100	6100	1600	26
1000	5900	5900	5700	5800	11000	11000	10000	9500	9500	9600	8300	2300	28
2500	15000	15000	14000	15000	27000	27000	25000	24000	24000	24000	21000	5500	26
5000	30000	30000	29000	30000	55000	54000	51000	50000	48000	49000	43000	11000	26
7500	44000	45000	43000	44000	81000	80000	76000	73000	71000	72000	63000	17000	27
10000	56000	59000	54000	56000	101000	101000	96000	92000	94000	95000	80000	21000	26

Pb µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	-3,6	-3,6	-2,6	-2,9	-4,2	-4,6	-5,0	-2,0	-3,3	-3,8	-3,6	0,9	-26
250	280	280	270	270	410	390	390	380	380	380	340	59	17
500	550	550	530	550	840	780	780	760	750	760	690	120	17
750	810	810	770	790	1200	1100	1100	1100	1100	1100	990	170	17
1000	1100	1100	1000	1100	1600	1500	1500	1500	1500	1500	1300	230	18
2500	2600	2800	2500	2600	4000	3800	3800	3700	3600	3700	3300	603	18
5000	5300	5400	5100	5200	7900	7500	7500	7300	7200	7200	6600	1200	18
7500	7600	7800	7400	7600	12000	11000	11000	10800	10600	10700	9600	1800	19
10000	9700	10400	9400	9600	15000	14000	14000	14000	14000	14000	12000	2200	18

Cd µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	-1,1	-1,1	-1,2	-3,8	-4,6	-3,3	-2,4	-4,1	-4,3	-4,4	-3,0	1,4	-47
250	4900	4900	4900	4500	7400	8000	7500	7200	7100	7200	3400	1400	41
500	9500	9500	9700	9000	15000	16000	15000	15000	14000	14400	13000	2900	22
750	14000	14000	14000	13000	23000	24000	22000	21000	21000	21000	19000	4200	22
1000	19000	19000	19000	18000	30000	32000	30000	29000	28000	29000	26000	5600	22
2500	48000	49000	48000	45000	75000	80000	75000	73000	71000	72000	64000	14000	22
5000	96000	97000	97000	89000	150000	160000	150000	150000	140000	140000	13000	28000	220
7500	140000	140000	140000	130000	220000	230000	220000	210000	210000	210000	18000	41000	230
10000	180000	190000	180000	160000	270000	290000	270000	260000	270000	270000	230000	51000	22

As µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	0,4	0,4	0,6	-0,7	-0,2	-0,8	-0,4	-1,0	1,5	0,9	0,1	0,8	1186
250	120	120	110	120	160	170	160	150	150	150	140	21	15
500	230	230	220	230	320	330	300	300	300	300	280	43	15
750	330	330	320	340	480	480	440	440	440	440	400	66	16
1000	450	450	430	450	640	640	590	590	590	590	540	86	16
2500	1100	1200	1100	1100	1600	1600	1500	1500	1500	1500	1400	220	16
5000	2200	2300	2100	2200	3100	3200	3000	3000	2900	2900	2700	440	16
7500	3300	3300	3100	3300	4600	4800	4400	4400	4300	4300	4000	650	16
10000	4100	4400	4000	4100	5800	6100	5600	5600	5700	5700	5100	840	16

Co µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	0	0	1	1	4	3	2	2	3	2	2	1	57
250	1500	1500	1400	1500	2000	2000	1900	1900	1900	1900	1800	240	13
500	2900	2900	2800	2900	4100	3900	3800	3700	3700	3700	3500	500	14
750	4200	4200	4100	4200	5900	5700	5500	5400	5400	5400	5000	730	15
1000	5700	5700	5500	5600	7900	7700	7400	7200	7200	7200	6700	960	14
2500	14000	14000	13000	14000	19000	19000	18000	18000	18000	18000	17000	2400	14
5000	28000	28000	27000	27000	38000	38000	37000	36000	36000	36000	33000	4900	15
7500	41000	41000	39000	40000	56000	56000	54000	53000	52000	52000	48000	7200	15
10000	52000	54000	49000	51000	71000	71000	68000	67000	69000	69000	62000	9300	15

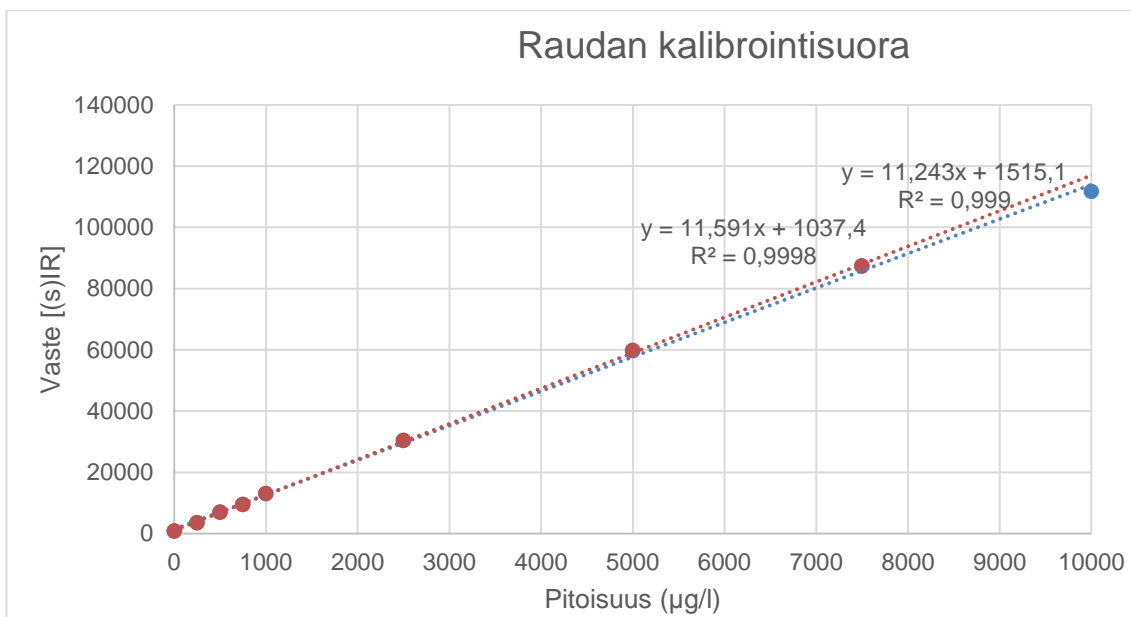
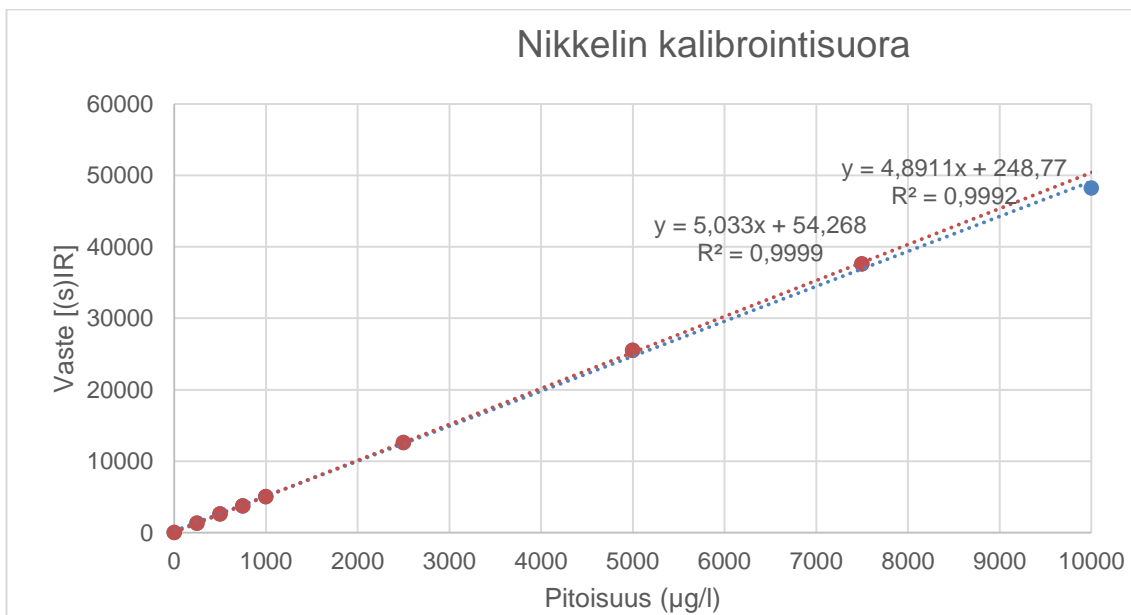
Mo µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	1	1	1	2	0	0	0	1	2	-2	1	1	184
250	983	983	924	976	1257	1272	1209	1196	1180	1185	1116	133	12
500	1915	1915	1817	1912	2535	2493	2367	2342	2314	2328	2194	272	12
750	2809	2809	2658	2799	3712	3639	3460	3412	3375	3407	3208	394	12
1000	3776	3776	3578	3763	4966	4878	4632	4593	4537	4556	4305	522	12
2500	9339	9460	8918	9330	12300	12439	11797	11700	11457	11501	10824	1386	13
5000	18993	19039	18151	18998	25015	25350	24047	23854	23279	23326	22005	2847	13
7500	28005	28106	26787	28114	36911	37393	35606	35237	34469	34585	32521	4218	13
10000	35576	37446	33934	35616	46662	47578	45224	44637	45446	45696	41781	5407	13

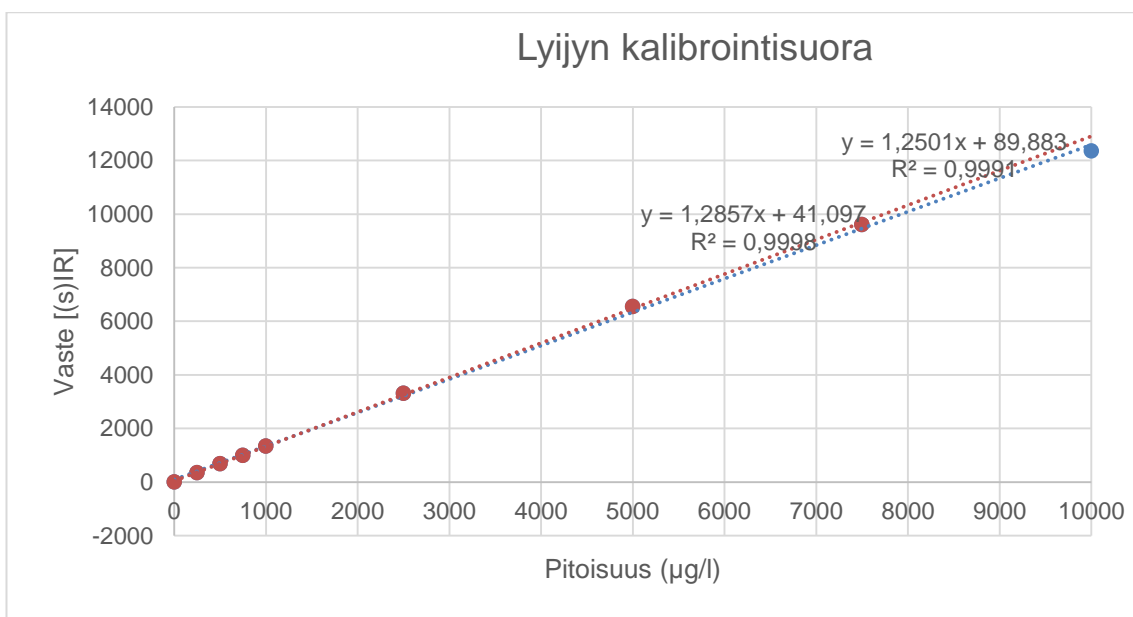
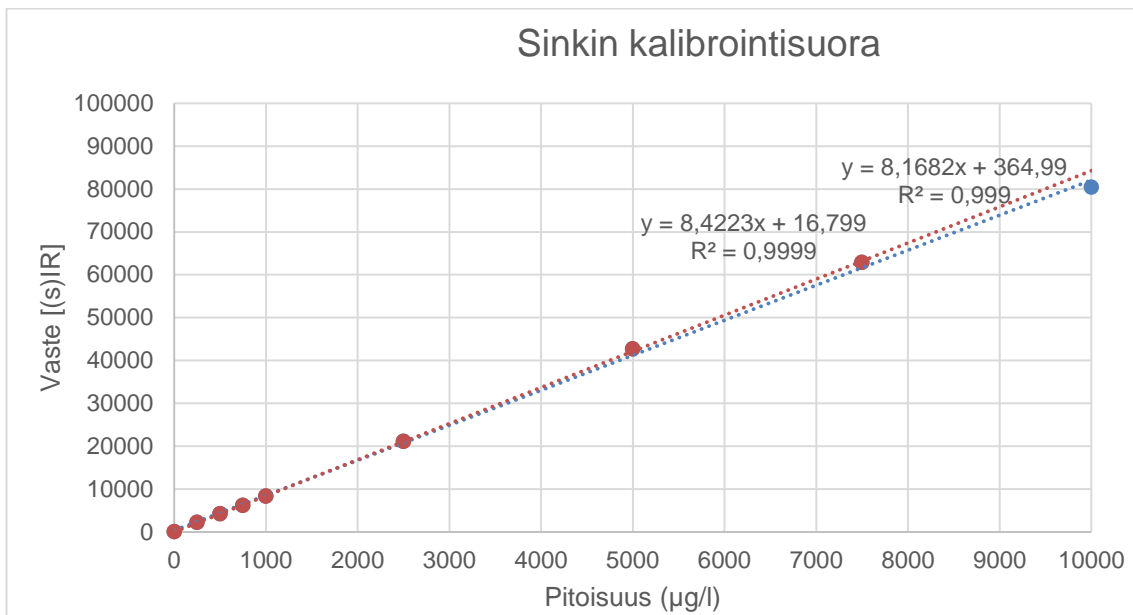
Sb µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	2	2	-1	1	0	3	-1	1	1	-1	1	1	66
250	200	200	200	190	230	240	230	230	230	230	220	18	1200
500	400	400	400	390	460	480	460	460	450	450	430	33	1300
750	610	610	610	580	700	730	700	700	690	700	660	54	1300
1000	810	810	810	770	920	970	920	930	920	920	880	70	1300
2500	2000	2100	2000	1900	2200	2400	2300	2300	2300	2300	2200	170	1300
5000	4000	4100	4000	3800	4500	4800	4600	4600	4500	4500	4300	330	1300
7500	5900	6100	5900	5600	6700	7100	6800	6900	6700	6700	6500	520	1300
10000	7500	8200	7500	7200	8500	9100	8700	8800	8900	8900	8300	690	1200

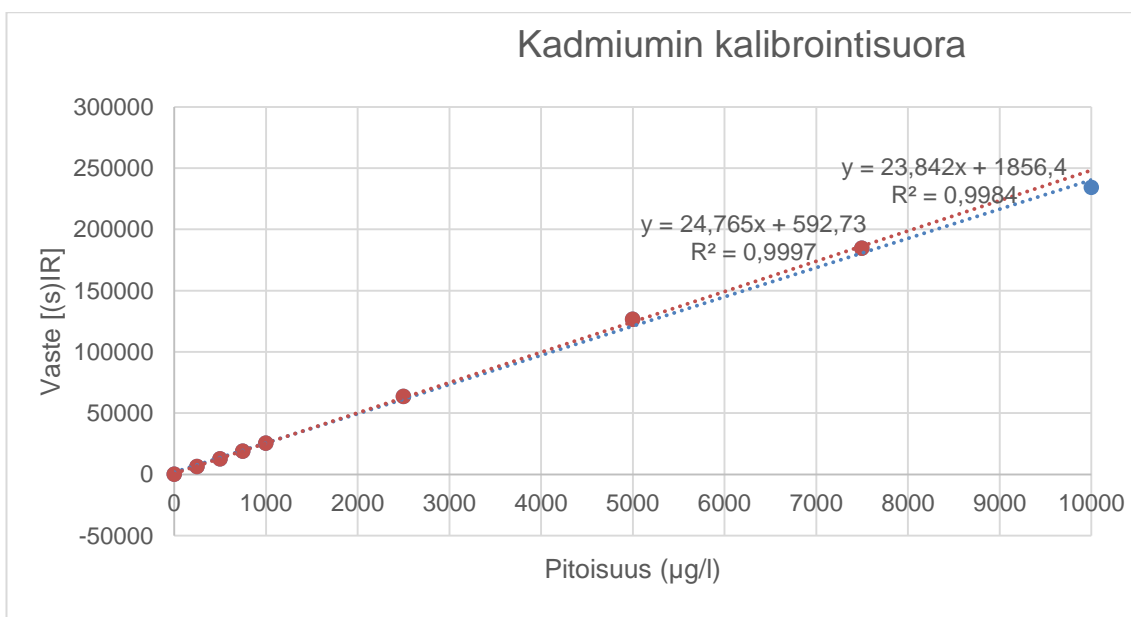
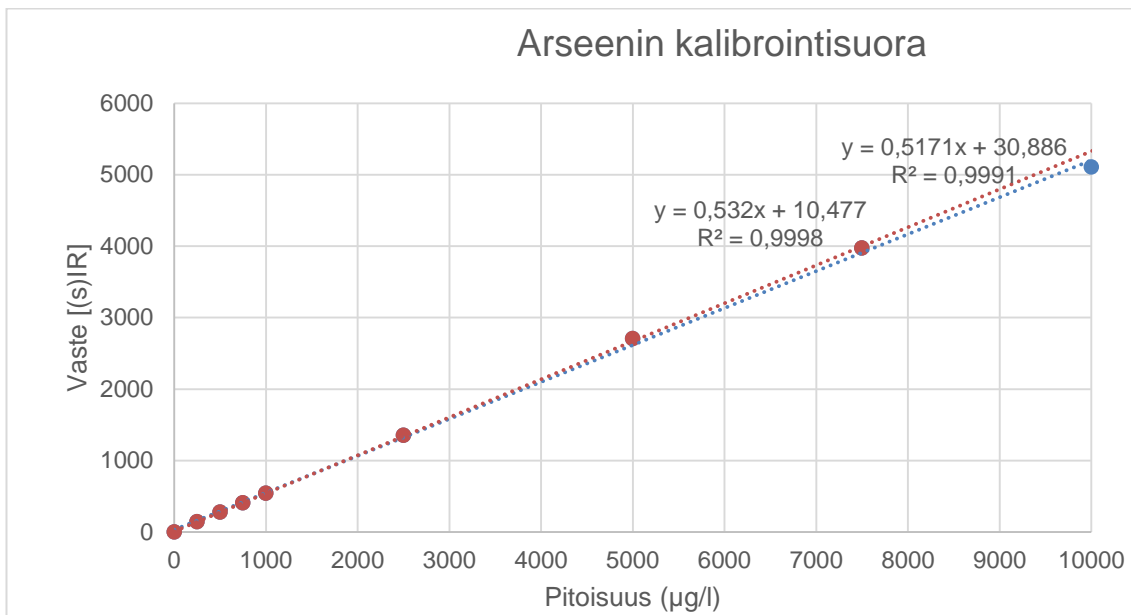
Cr µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	40	40	41	62	68	80	70	71	69	70	61	15	410
250	2800	2800	2800	2600	3300	3500	3400	3300	3300	3300	3100	320	940
500	5400	5400	5400	5100	6800	7000	6600	6600	6500	6500	6100	710	900
750	7900	7900	7900	7400	9800	10100	9500	9400	9300	9300	8800	970	930
1000	11000	11000	11000	10000	13000	13000	13000	13000	13000	13000	12000	1200	940
2500	26000	27000	26000	24000	32000	34000	32000	31000	31000	31000	29000	3300	870
5000	52000	53000	52000	49000	64000	68000	64000	63000	62000	62000	59000	6700	880
7500	76000	77000	76000	72000	93000	100000	94000	93000	92000	91000	86000	10000	870
10000	96000	100000	95000	90000	120000	130000	120000	120000	120000	120000	110000	13000	850

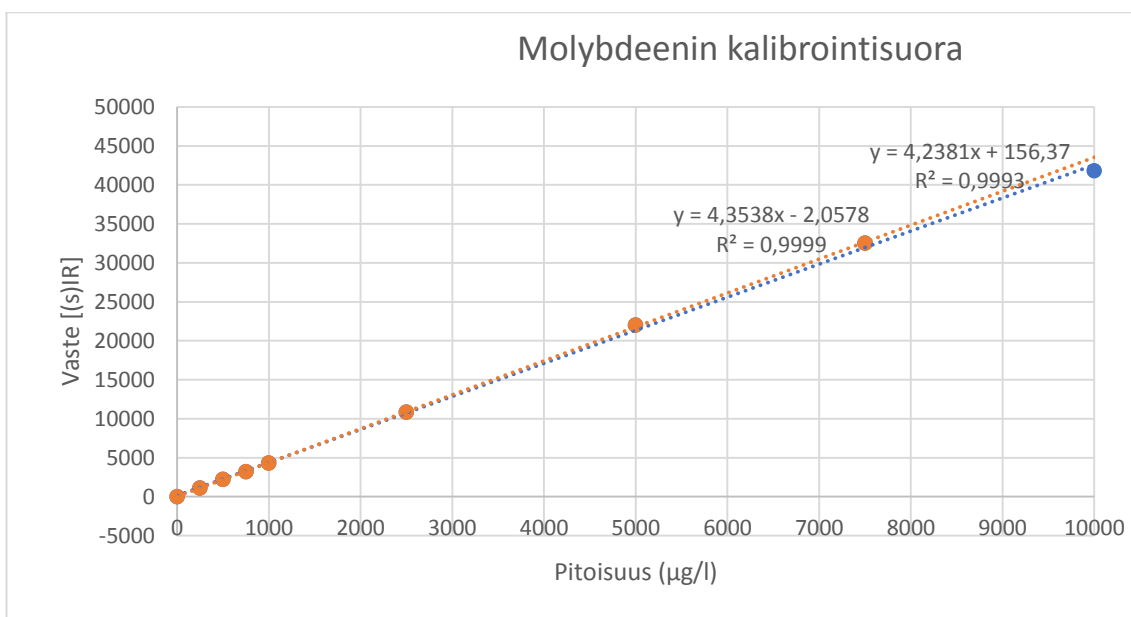
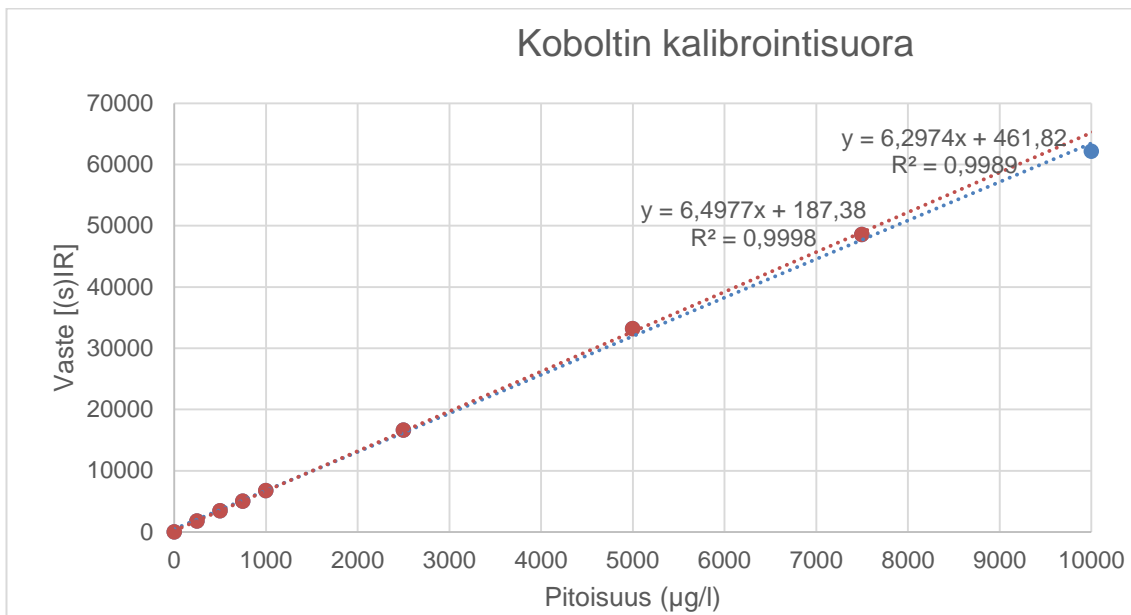
Se µg/l	13.9. (S)IR	13.9. (S)IR	18.9. (S)IR	20.09. (S)IR	21.9. (S)IR	25.7. (S)IR	27.9. (S)IR	28.9. (S)IR	1.10. (S)IR	1.10. (S)IR	Keskiarvo	Keski- hajonta	RSD -%
0	2	2	8	4	3	3	5	4	7	5	4	2	230
250	90	90	90	91	120	120	120	120	120	120	110	15	720
500	180	180	170	180	250	240	230	230	230	230	210	30	680
750	270	270	260	270	370	380	350	350	350	350	320	48	670
1000	360	360	340	360	500	500	470	460	460	460	430	64	680
2500	870	930	830	880	1200	1200	1200	1200	1100	1100	1100	160	670
5000	1700	1800	1700	1700	2400	2500	2300	2300	2300	2300	2100	330	660
7500	2600	2700	2500	2600	3600	3700	3500	3500	3400	3400	3100	490	650
10000	3300	3500	3200	3300	4600	4800	4500	4400	4500	4500	4100	650	650

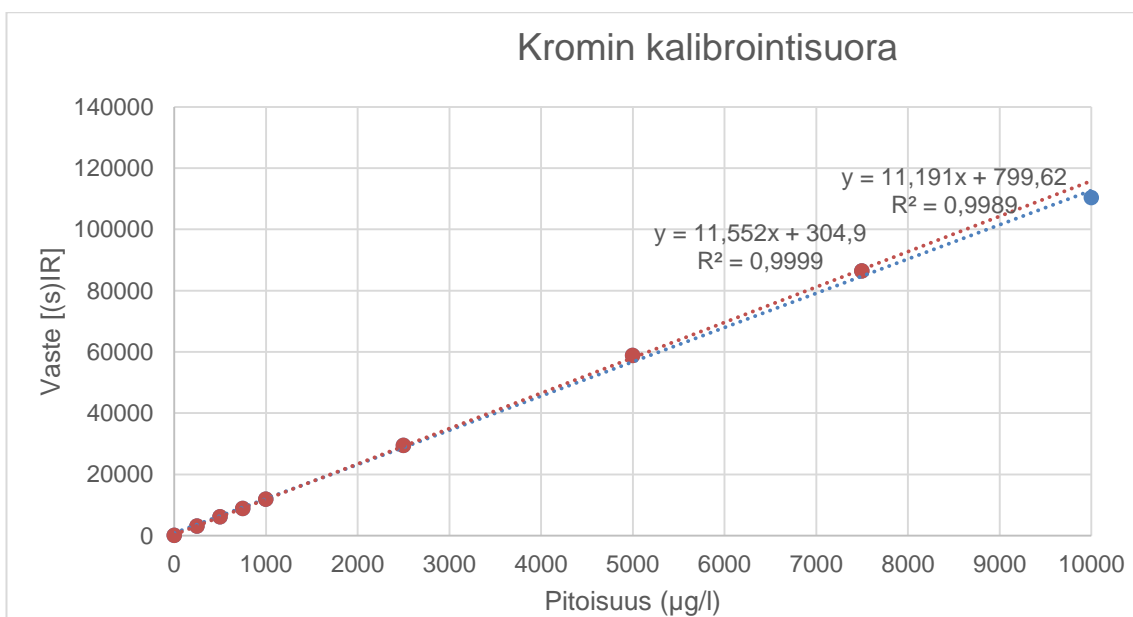
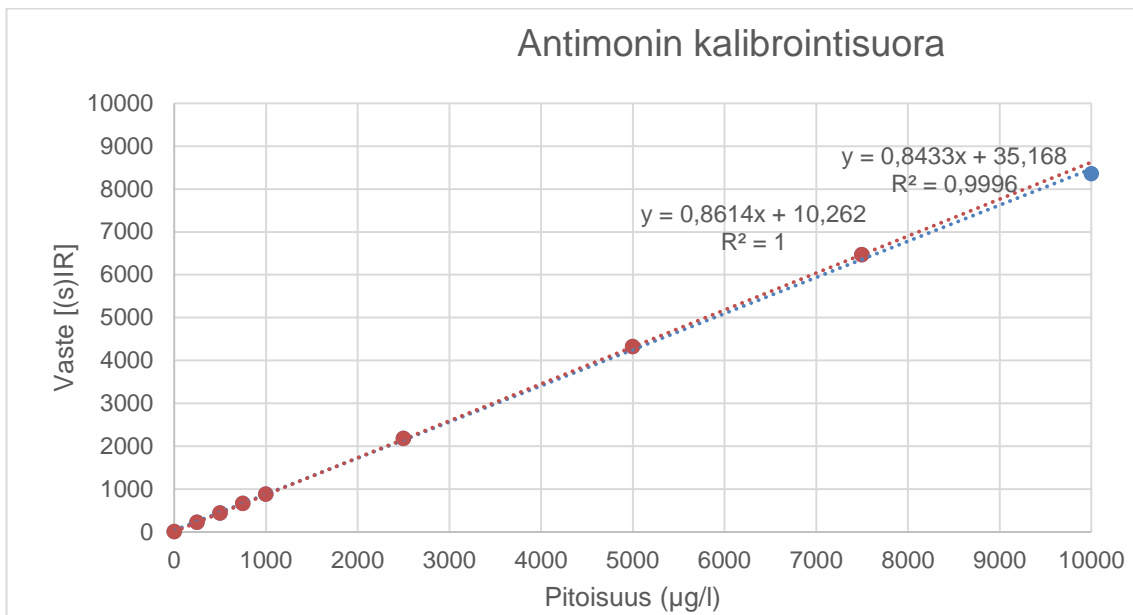
Alkuaineiden kalibrointikäyrät

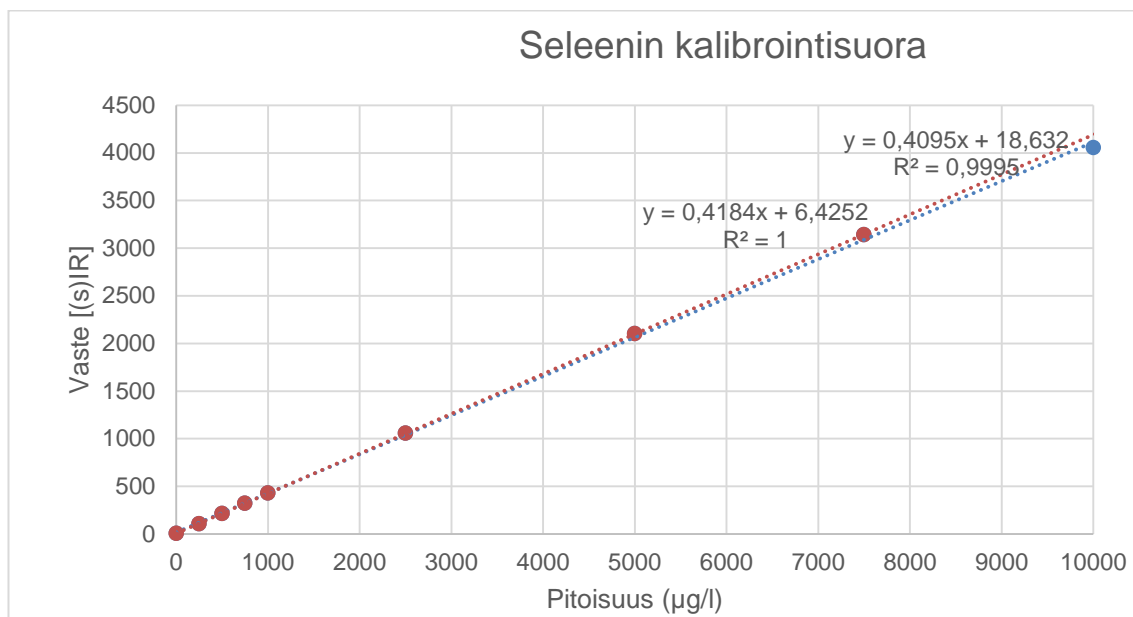












Toteamis- ja määrittäysraja tulokset

	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
1	7,7	3,9	-38	11	8,9	7,7	8,7	8,8	8,2	6,3	4,1	4,2
2	7,5	4,1	-39	11	9,5	6,9	8,9	9,0	9,4	9,7	3,9	12
3	8,4	5,7	-14	14	11	6,5	8,7	8,8	9,2	10	6,6	9,4
4	7,5	3,7	-39	11	9,0	7,8	8,7	8,6	8,6	12	3,4	6,8
5	7,2	3,8	-39	11	9,7	6,6	8,7	8,8	9,0	7,8	3,8	6,2
6	7,3	3,8	-39	11	9,9	7,1	8,7	8,8	9,1	9,4	3,8	7,0
7	8,0	5,9	-13	14	7,4	8,1	8,7	8,9	9,1	10	6,8	7,7
8	8,2	6,2	-13	14	9,9	6,8	8,6	9,1	9,0	9,5	6,8	6,7
9	8,1	6,3	-14	14	9,4	6,0	8,6	9,2	8,9	8,8	6,9	6,0
Keskihajonta	0,4	1,2	13	1,6	0,9	0,7	0,1	0,2	0,4	1,6	1,6	2,1
3s	1,2	3,5	40	4,7	2,7	2,1	0,2	0,6	1,1	4,7	4,7	6,4
10s	4,1	12	130	16	8,9	7,0	0,8	1,8	3,5	16	16	21

QC:n tulokset

	Cu µg/l	Ni µg/l	Fe µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Mo µg/l	Sb µg/l	Cr µg/l	Se µg/l
28.9.	710	700	680	690	740	710	720	720	680	730	720	710
28.9.	710	700	680	690	740	720	730	720	680	730	720	720
1.10.	700	690	670	680	730	710	710	720	670	720	710	710
1.10.	700	700	680	690	740	710	720	720	680	720	710	710
3.10.	710	700	680	670	720	700	710	710	670	730	710	690
3.10.	720	710	680	660	710	680	720	700	660	730	720	690
4.10.	700	700	680	680	720	700	710	710	670	720	700	700
4.10.	700	690	680	680	730	700	710	710	670	720	710	700
5.10.	700	690	680	680	730	710	710	710	670	720	710	700
5.10.	700	690	670	670	720	700	700	700	660	710	700	700
Keski- arvo	700	700	680	680	730	700	720	710	670	720	710	700
Keski- hajonta	7,4	5,5	3,8	10,0	8,7	9,0	6,5	7,2	7,0	6,0	6,8	7,6

T-testien tulokset

Jäähdytysvesiviemäri

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr
3.9.2018			53			0,16			0,73	0,2	0,50
3.9.2018			43			0,85	0,87466				
3.9.2018			103		1,6		1,08766		0,81	2,0	
3.9.2018	0,90	1,3	5		0,03		0,23136		0,77		2,8
5.9.2018	0,91	1,0	57		0,6	0,73	1,1794	0,01	0,05		
5.9.2018	0,74	0,04	87		1,1	0,26		0,08	0,05		2,9
5.9.2018	0,14	3,0	67		1,0	1,04		0,12		0,21	
5.9.2018	0,39	0,28	92				1,06651	0,03	0,58	0,18	
7.9.2018	4,8	2,6	97		0,28		0,019	0,09		1,0	0,60
7.9.2018	9,5	2,6	60		0,1			0,19		0,97	
11.9.2018	2,2	1,1	67	2,7	0,0	1		0,06	0,15	0,66	0,40
11.9.2018	0,71	0,73	73		8,3		0,06	0,04	0,66		
13.9.2018	5,0	10	168	2,6		2,86638			1,1		
13.9.2018	4,7	4,5	156	2,7					2,8		
25.9.2018	5,3	4,9	161	4,9	0,35		0,07622	0,95169	0,63		
25.9.2018	4,5	1,3	98	1,1	0,40				1,5		1,1
27.9.2018	3,1	3,1	103			0,44			1,9		
27.9.2018	2,5		67	0,81		0,07		0,07	1,1	1,1	0,87
1.10.2018	2,0		71					0,08			0,21
1.10.2018	0,78		113							0,13	
Keskiarvo	2,9	2,6	87	2,5	1,3	0,8	0,6	0,2	0,9	0,7	1,2
Keskihajonta	2,5	2,7	41	1,5	2,4	0,8	0,5	0,3	0,8	0,6	1,1
t.lask	4,8	3,7	9,6	4,1	1,7	2,9	3,1	1,9	4,5	3,1	3,1
t.krit	2,1	2,2	2,1	2,6	2,2	2,3	2,4	2,2	2,2	2,4	2,4

Läntinen viemäri

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
3.9.2018	3,6	6,3	29	6,7		1,3	0,0	0,3	2,1	1,3		1,1
3.9.2018	0,4		59	25		0,4	0,0	0,3	3,1	1,0		0,5
3.9.2018	18	200		4,7		1,3	0,2	5,6	5,0	8,5		1,7
3.9.2018	6,2	9,4	66			0,2	1,2	0,4	0,1	1,5		0,6
5.9.2018	2,2	33	310		3,5	1,6	0,0	0,4	2,2	1,3	110	0,3
5.9.2018	0,8	1,0	47		0,4	2,0	0,2	0,0	1,2	2,2	0,5	2,9
5.9.2018	4,2	4,0	17		0,3	3,2	0,1		1,2	2,6		3,7
5.9.2018	12	6,4	39		2,1	0,8	0,1	0,3	2,3	1,0		0,9
7.9.2018	5,4						0,1		27	6,3		
7.9.2018	21			3,0		0,8	0,1	4,2		15	590	
7.9.2018	7,8	4,3	2,7		0,3	0,4	0,0	0,3	0,0	0,4	0,2	1,2
7.9.2018	51	1,9	51	9,5	0,1	1,7	0,1	0,2	0,0	0,1		
11.9.2018	2,6	13	150	3,9	1,4	1,8	0,1	0,4	86	28	6,4	
11.9.2018	9,7	2,2	12		0,8	1,6	0,1	0,3	87	32		
13.9.2018	0,8	4,3	72	3,0	2,4	0,6	0,1	0,1	2,9	5,8		3,2
13.9.2018	1,4	3,7	78	3,6	1,3	1,5	0,0	0,1	7,7	4,1		0,5
25.9.2018	7,9	6,3	140	3,8	0,9	3,2	0,2	0,0	40	1,6		2,1
25.9.2018	3,0	2,6	130	35	0,1	0,7		1,5	15			5,3
27.9.2018	6,0	11	17	5,9		2,7		2,1	14			1,9
27.9.2018	3,3	8,6	39	2,0		1,1	0,0	0,1	1,6	1,4		0,0
1.10.2018	4,4	11	7,4	1,6		1,6	0,0	0,3	0,1	2,0		2,9
1.10.2018	5,4	6,1	33	4,5		1,4	0,2	0,8	3,2	3,4		1,1
Keskiarvo	9,1	18	68	8,0	1,1	1,4	0,2	0,9	14	6,0	140	1,8
keskihajonta	12	45	73	9,8	1,1	0,8	0,3	1,5	26	9,0	260	1,4
t.lask	3,5	1,7	4,1	3,1	3,7	7,7	2,8	2,7	2,5	3,0	1,2	5,1
t.krit	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,8	2,1

Raakavesi

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
5.9.2018	1,6	0,72	11,6		0,761	1,7			0,01			0,21
5.9.2018	5,8	0,02	78,4		1,08	1,3			0,32			
11.9.2018	0,14	2,79	85,6	1,7		0,49	0,07	0,09	0,47		1,4	
11.9.2018	1,4	1,26	68,3	0,1			0,09	0,17	0,09			
18.9.2018	7,2		77	5,9	0,16	1,0	0,14		0,18			
18.9.2018	7,3	4,9	130	10	0,51		0,02	1,4E-17	0,07			
25.9.2018	1,8	1,2	120	2,2		3,1	0,17	2,5E-01	0,28	0,64	1,3	
25.9.2018	1,6	1,6	85	1,9	1,6		0,11	2,3E-01	0,39			
3.10.2018	0,097	0,97	121	11		1,5	0,01	9,1E-02	0,18	0,33		
3.10.2018	3,55		121	7,8	0,39	1,6	0,12	3,9E-01	0,68			
Keskiarvo	3,0	1,7	90	5,0	0,8	1,5	0,1	0,2	0,3	0,5	1,3	0,21
keskihajonta	2,8	1,5	36	4,1	0,5	0,8	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	-
t.lask	3,5	3,5	8,0	3,5	3,5	5,1	4,5	3,6	4,1	3,1	26	-
t.krit	2,3	2,3	2,3	2,4	2,6	2,4	2,4	2,4	2,3	12,7	4,3	-

Mittaustulokset

Jäähdytysvesiviemäri- mikroliuotus

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr
3.9.2018	3,9	2,0	215	1,0	-0,5	0,8	0,1	-0,1	1,0	0,3	1,0
3.9.2018	3,0	1,0	195	0,0	-1,1	1,6	0,1	-0,1	2,0	-0,8	1,0
3.9.2018	2,5	2,0	255	6,0	0,3	1,9	0,0	0,1	1,0	2,1	4,0
3.9.2018	3,9	2,0	175	4,0	0,4	-0,3	0,1	-0,1	1,0	1,8	3,0
5.9.2018	4,9	1,4	239	-11,0	1,8	0,8	1,2	0,2	0,3	-2,1	-2,8
5.9.2018	3,9	1,7	259	-11,0	1,1	0,8	0,0	0,2	0,2	0,6	3,0
5.9.2018	4,5	0,1	239	-11,0	1,2	1,8	0,0	0,2	-0,1	0,7	-4,6
5.9.2018	5,1	2,7	259	-3,0	3,0	-1,2	0,1	0,2	0,6	0,2	-2,2
7.9.2018	4,0	-0,3	269	-4,0	1,1	-1,2	0,1	0,2	-0,1	1,1	1,6
7.9.2018	2,4	-0,2	239	-4,0	1,3	-2,0	0,0	0,0	-0,1	1,0	0,6
11.9.2018	2,3	3,2	271	0,0	0,6	0,6	0,0	0,2	0,4	0,3	1,6
11.9.2018	3,1	1,1	261	-1,0	9,0	-0,9	0,0	0,2	0,8	-0,8	0,9
13.9.2018	9,3	11,3	407	3,6	2,6	3,9	0,0	0,6	1,9	0,5	1,1
13.9.2018	9,4	6,9	405	4,3	5,0	4,5	2,3	2,6	3,7	5,6	2,6
25.9.2018	8,1	6,0	408	5,2	0,5	2,5	0,1	1,2	1,6	2,2	0,6
25.9.2018	0,9	2,3	345	1,6	0,7	-1,7	-1,8	-1,6	1,1	-9,0	-4,4
27.9.2018	2,9	0,1	337	-2,5	-0,1	0,6	-1,8	-1,8	0,6	-8,5	-5,2
27.9.2018	4,8	-3,7	338	0,8	-1,8	0,7	0,1	0,1	1,4	1,4	0,7
1.10.2018	5,0	-5,2	332	-1,1	-1,1	1,0	0,0	0,1	-0,1	-0,7	0,7
1.10.2018	6,7	-5,6	329	-2,2	-1,1	0,9	0,0	-0,1	0,0	2,1	0,4
3.10.2018	4,3	-5,3	325	-2,7	-1,2	0,4	0,0	0,1	0,1	0,4	-0,5
keskiarvo	4,5	1,1	291	-1,3	1,0	0,7	0,0	0,1	0,8	-0,1	0,2
keskihajonta	2,2	4,1	68,4	5,0	2,4	1,7	0,8	0,9	0,9	3,3	2,6

Jäähdytysvesiviemäri- märkäpoltto

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr
3.9.2018	-1,0	-6,6	162	-1,0	0,2	1,0	-0,3	0,0	0,3	0,1	0,5
3.9.2018	-5,1	-10,2	152	0,0	1,0	0,7	1,0	-0,1	-0,1	0,9	-1,0
3.9.2018	-7,2	-11,1	152	-7,8	1,9	-0,7	1,1	-0,3	0,2	0,1	-0,4
3.9.2018	4,8	3,3	170	-0,6	0,4	-1,2	0,3	0,4	0,2	-1,6	0,2
5.9.2018	5,8	2,4	182	7,0	1,2	1,5	0,0	0,2	0,3	-0,4	0,2
5.9.2018	4,6	1,7	172	7,0	-0,1	1,1	0,1	0,1	0,2	-0,2	0,1
5.9.2018	4,4	3,1	172	3,4	2,2	0,8	0,1	0,1	0,1	0,9	0,5
5.9.2018	4,7	2,4	167	0,5	-1,4	-1,0	1,2	0,3	0,0	0,0	-0,6
7.9.2018	8,8	2,6	171	2,9	0,8	1,8	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0
7.9.2018	11,9	2,6	179	2,7	1,2	0,7	0,4	0,2	0,3	0,0	-0,2
11.9.2018	4,4	2,1	204	2,7	0,6	1,6	0,0	0,1	0,2	0,9	1,2
11.9.2018	3,8	1,8	188	1,9	0,7	1,7	0,1	0,2	0,1	1,1	-1,0
13.9.2018	4,3	0,9	239	1,0	-3,4	1,1	-0,6	-0,4	0,8	-0,7	-0,6
13.9.2018	4,7	2,4	249	1,6	-2,7	-1,4	-0,8	-0,4	0,9	-1,8	-0,3
25.9.2018	2,8	1,1	247	0,3	0,8	-0,1	0,0	0,2	1,0	-0,7	-0,8
25.9.2018	5,4	3,6	248	0,5	1,1	-0,5	0,1	0,2	2,6	-1,1	1,1
27.9.2018	6,0	3,2	234	2,1	-0,7	1,0	-0,1	0,3	2,5	-1,7	-0,7
27.9.2018	2,3	3,2	271	0,0	0,6	0,6	0,0	0,2	0,4	0,3	1,6
1.10.2018	3,1	1,1	261	-1,0	9,0	-0,9	0,0	0,2	0,8	-0,8	0,9
1.10.2018	5,9	0,7	216	-2,0	1,3	-2,0	0,0	0,3	0,2	2,3	-1,1
keskiarvo	3,7	0,5	202	1,1	0,7	0,3	0,1	0,1	0,6	-0,1	0,0
keskihajonta	4,2	4,4	39,7	3,2	2,4	1,2	0,5	0,2	0,7	1,0	0,8

Läntinen viemäri- mikroliuotus

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
3.9.2018	10	5	275	16	-0,5	2,6	0,1	0,3	38	14	0,0	4,1
3.9.2018	11	-13	295	29	-0,8	2,4	0,2	0,3	36	13	-1,0	6,2
3.9.2018	28	208	****	13	0,8	4,0	0,3	6,0	44	20	670	3,5
3.9.2018	7	3	175	-1	-1,2	2,9	0,1	0,1	38	13	-2,0	2,0
5.9.2018	25	51	549	-2,0	3,9	3,2	0,3	1,4	35	9,2	110	2,6
5.9.2018	24	19	299	-4,0	2,3	3,1	0,1	1,1	35	7,3	0,0	4,6
5.9.2018	28	17	279	-5,0	1,6	4,0	0,2	1,0	34	6,9	-3,5	4,2
5.9.2018	20	14	239	-6,0	2,6	1,6	0,3	0,7	35	7,2	-3,0	1,2
7.9.2018	6	8	259	-2,0	-0,3	0,1	0,1	0,3	30	8,6	9,6	3,3
7.9.2018	22	213	1999	4,0	1,8	0,9	0,1	4,4	37	16	590	2,8
7.9.2018	6	5	219	-1,0	1,0	2,4	0,2	0,4	30	8,7	1,4	4,2
7.9.2018	67	8	159	13,0	0,7	-0,8	0,2	0,3	30	8,5	-0,7	-0,2
11.9.2018	21	29	441	3,0	2,8	4,1	0,4	1,3	119	39	6,4	-7,0
11.9.2018	11	16	331	-1,0	1,7	3,5	0,2	0,8	119	42	1,0	-10,9
13.9.2018	15	16	413	6,6	2,7	2,6	0,4	0,7	403	12	1,3	2,5
13.9.2018	15	16	439	7,0	0,3	3,7	0,3	0,6	407	11	0,8	2,9
25.9.2018	23	21	537	7,8	3,0	5,6	0,5	1,0	429	7,0	0,6	3,0
25.9.2018	35	46	524	47,6	1,3	1,6	-0,6	0,7	275	-3,2	-5,5	2,1
27.9.2018	31	37	417	6,7	1,0	-0,2	-0,9	0,7	274	-4,5	-5,7	6,4
27.9.2018	16	16	413	7,9	-2,0	3,3	0,4	1,2	58	11	-1,5	3,1
1.10.2018	16	15	392	3,7	-2,1	2,8	0,3	1,0	56	10	-1,2	5,2
1.10.2018	18	23	374	5,2	-1,4	2,0	0,3	1,0	57	12	1,6	3,4
3.10.2018	33	36	470	8,3	-1,4	1,8	0,3	1,9	58	7,6	0,8	4,9
keskiarvo	21	35	432	6,8	0,8	2,5	0,2	1,2	116	12	60	2,4
keskihajonta	13	57	371	11,9	1,7	1,5	0,3	1,4	136	10	182	3,9

Läntinen viemäri – märkäpoltto

	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
3.9.2018	13	11	246	9,3	0,2	3,9	0,1	0,6	40	12	-0,4	3,0
3.9.2018	11	11	236	3,7	1,3	2,0	0,1	0,6	39	12	-0,6	5,7
3.9.2018	10	11	246	8,3	-0,5	2,7	0,1	0,5	39	11	-0,5	1,8
3.9.2018	13	12	241	-0,3	-0,4	2,7	1,4	0,5	38	11	-3,5	1,4
5.9.2018	23	18	242	8,6	0,4	1,5	0,3	0,9	33	7,9	0,6	2,3
5.9.2018	25	20	252	7,6	1,9	1,1	0,3	1,1	34	9,5	0,5	1,7
5.9.2018	24	21	262	7,6	1,9	0,8	0,3	1,0	33	9,5	1,1	0,5
5.9.2018	32	21	278	6,2	0,5	0,8	0,2	1,0	33	6,2	-1,7	0,3
7.9.2018	1	0	15	-0,7	-1,6	-1,2	0,0	-0,1	3	2,3	-3,6	-0,1
7.9.2018	0	0	0	1,0	-0,8	0,1	0,0	0,1	0	0,7	0,2	-1,3
7.9.2018	14	9	221	4,7	0,7	2,0	0,2	0,6	30	8,3	1,2	3,0
7.9.2018	16	10	209	3,5	0,8	1,7	0,1	0,5	30	8,6	-1,6	-1,8
11.9.2018	18	16	294	6,9	1,4	2,2	0,2	0,9	33	11	0,0	3,3
11.9.2018	21	18	319	8,2	0,9	1,9	0,3	1,1	33	10	-0,7	3,3
13.9.2018	16	12	341	3,6	0,3	3,2	0,2	0,6	400	5,8	-9,3	5,7
13.9.2018	16	12	361	3,4	1,7	2,3	0,3	0,6	400	6,9	-9,2	3,4
25.9.2018	15	15	398	4,0	2,1	2,4	0,3	1,0	390	5,5	-2,4	5,1
25.9.2018	32	43	398	13	1,2	2,3	1,0	2,2	260	4,2	0,6	7,4
27.9.2018	37	48	434	13	-0,2	2,7	0,9	2,8	260	4,5	-1,7	8,3
27.9.2018	-1	-22	-40	-1,0	-0,5	0,9	0,0	-0,4	-1,0	1,0	-38	0,1
1.10.2018	-14	-33	-150	-1,0	-2,2	-0,8	-0,2	-1,2	-36	-12	-37	0,0
1.10.2018	23	29	407	0,7	2,2	3,4	0,4	1,9	53,9	8,1	-0,1	2,3
keskiarvo	16	13	237	5,0	0,5	1,8	0,3	0,8	97	6,5	-4,8	2,5
keskihajonta	12	17	153	4,2	1,2	1,3	0,4	0,8	141	5,4	11	2,7

Raakavesi – mikroliuotus

RAAKAVESI	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
5.9.2018	6,4	1,3	199	-10	2,2	2,7	-0,1	0,2	0,6	-1,1	-2,5	0,6
5.9.2018	8,5	2,4	299	-10	2,0	0,3	0,0	0,3	0,9	-0,6	-1,2	-0,3
11.9.2018	3,1	4,9	251	4,0	0,3	0,5	0,0	0,2	0,7	-0,4	3,3	-11,1
11.9.2018	4,1	3,1	221	1,0	3,7	0,4	0,1	0,2	0,6	-0,2	1,9	-14,3
19.9.2018	10	3,8	297	8,3	1,4	0,1	0,2	-0,1	0,2	0,4	-1,3	-2,1
19.9.2018	10	5,8	337	11	1,5	-2,8	0,1	0,1	0,3	1,2	6,3	-3,4
25.9.2018	5,0	3,6	344	3,3	-0,1	3,9	0,2	0,4	1,3	2,3	2,1	-3,7
25.9.2018	4,4	3,4	316	2,9	2,0	1,0	0,2	0,4	1,2	-0,3	-0,3	-3,4
3.10.2018	5,4	1,5	392	0,3	0,9	0,9	0,0	0,1	0,6	2,1	1,2	0,7
3.10.2018	2,2	1,4	386	0,0	0,7	1,5	-0,1	0,4	0,1	-0,2	3,4	3,1
keskiarvo	5,9	3,1	304	1,1	1,5	0,9	0,1	0,2	0,6	0,3	1,3	-3,4
keskihajonta	2,7	1,5	65	6,8	1,1	1,8	0,1	0,2	0,4	1,1	2,7	5,4

Raakavesi – märkäpoltto

RAAKAVESI	Cu	Ni	Fe	Zn	Pb	As	Cd	Co	Mo	Sb	Cr	Se
5.9.2018	4,8	2,0	210	9,4	1,5	1,0	0,1	-0,3	0,6	1,0	0,5	0,8
5.9.2018	2,7	2,4	220	3,8	0,9	1,7	0,5	0,0	0,6	0,5	1,4	2,3
11.9.2018	3,3	2,1	165	2,3	-8,0	1,0	0,1	0,3	0,2	0,6	1,9	1,9
11.9.2018	2,7	1,8	153	1,1	-0,2	-0,9	0,0	0,0	0,6	0,1	-0,6	1,1
18.9.2018	2,5	-0,6	220	2,4	1,2	1,2	0,0	0,2	0,4	-1,1	-0,6	2,0
18.9.2018	2,9	0,9	208	1,0	2,0	2,2	0,1	0,1	0,3	-1,2	-1,7	-1,0
25.9.2018	3,2	2,4	225	1,1	0,6	0,8	0,0	0,2	1,0	1,7	0,8	0,2
25.9.2018	2,8	1,8	232	1,0	0,4	-1,1	0,1	0,2	1,6	-1,4	-0,9	-3,7
3.10.2018	5,3	0,5	271	10,9	-0,2	2,4	0,0	0,2	0,8	1,7	-2,8	-2,7
3.10.2018	5,7	-0,3	265	7,8	0,3	3,1	-0,1	-0,1	0,8	1,3	-5,4	-2,3
keskiarvo	3,6	1,3	217	4,1	-0,2	1,1	0,1	0,1	0,7	0,3	-0,7	-0,1
keskihajonta	1,2	1,1	37	3,8	2,8	1,3	0,1	0,2	0,4	1,2	2,2	2,2