

JÄTENÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELYMENETELMÄN VALIDOINTI



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Hämeenlinna, Bio- ja elintarviketekniikka

Kevät, 2019

Piia Ekholm

Bio- ja elintarviketekniikka
Hämeenlinna

Tekijä	Piia Ekholm	Vuosi 2019
Työn nimi	Jätenäytteiden esikäsittelymenetelmän validointi	
Työn ohjaaja	Tuija Pirttijärvi	

TIIVISTELMÄ

Tämän opinnäytetyön tilaajana toimi Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen laitoksen laboratorio, jonka analyysien perusteella seurataan muun muassa polttoon päätyvien jätteen haitta-ainepitoisuuksia. Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida esikäsittelymenetelmä halogeeni- ja rikkipitoisuuksia omaaville jätenäytteille.

Syksyllä 2018 laboratorioon hankittiin uusi kalorimetri lämpöarvon määrittämistä varten. Uudella laitteella on mahdollista suorittaa halogeeni- ja rikkimäärityksen esikäsittelyyn kuuluva hajotus samalla, kun näytteestä mitataan lämpöarvo. Tavoitteena oli luoda vaihtoehtoinen työskentelytapa aiemmin käytössä olleen esikäsittelymenetelmän rinnalle. Validoitavat analyytit olivat fluori, kloori, bromi ja rikki. Validoinnissa määritettiin menetelmän tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuus. Lisäksi selvitettiin, ovatko kalorimetrillä esikäsitteltyjen näytteiden tulokset vertailukelpoisia jo aiemmin käytössä olleen menetelmän kanssa.

Menetelmän tarkkuus ja toistettavuus olivat laboratorion hyväksymällä tasolla. Myös mittausepävarmuuden katsottiin olevan riittävä. Lisäksi aiemmin käytössä olleen ja nyt validoitavan menetelmän voitiin osoittaa olevan vertailukelpoisia keskenään. Näin ollen kalorimetrin katsottiin soveltuvan jätenäytteiden esikäsittelyyn halogeeni- ja rikkipitoisuuksien määrittämisessä ja menetelmä voidaan ottaa käyttöön laboratoriossa.

Avainsanat Validointi, esikäsittely, jätenäytteiden käsittely

Sivut 29 sivua, joista liitteitä 12 sivua

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna University Centre

Author	Piia Ekholm	Year 2019
Subject	Validation of the Waste Pretreatment Method	
Supervisor	Tuija Pirttijärvi	

ABSTRACT

This thesis was commissioned by the laboratory of Fortum Waste Solutions Corporation treatment plant in Riihimäki. The laboratory investigates concentration of detrimental elements in waste to be incinerated. The purpose of this thesis was to validate the pretreatment method used for the waste samples containing halogens and sulphur.

The pretreatment was conducted by the new calorimeter which was purchased in autumn 2018. The new device makes it possible to define the calorific value of the sample and process the combustion of the halogen and sulphur pretreatment at the same time. The aim was to validate an alternative working method beside to the method used in the laboratory earlier. The analytes in the validation were fluorine, chlorine, bromine and sulphur. The validation determined accuracy, repeatability eventual measurement deviations within the used method, as well as comparability between the new and the old pretreatment method.

The results were compared with the previous validation of the old method. Pretreatment by calorimeter was found to be accurate and reproducible. Based on the results, the measurement deviation was considered adequate. Also, the previously used and now validated method could be shown to be comparable to one another. In that case, the calorimeter was considered applicable for pretreatment of waste samples in the determination of halogen and sulphur contents, and the method can be introduced in the laboratory.

Keywords Validation, pretreatment, treatment of waste samples

Pages 29 pages including appendices 12 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	VALIDOINTI JA SIIHEN LIITTYVÄT KÄSITTEET	2
2.1	Tarkkuus ja systemaattinen virhe	2
2.2	Toistettavuus ja satunnaisvirhe	3
2.3	Mittausepävarmuus	4
3	TILASTOLLISET TESTIT	4
3.1	Verrannollisten parien t-testi.....	5
4	KALORIMETRI.....	5
5	ANALYSOITAVAT HALOGEENIT JA RIKKI	7
5.1	Halogeenit	7
5.1.1	Fluori.....	7
5.1.2	Kloori.....	7
5.1.3	Bromi	8
5.2	Rikki	8
6	KOKEELLINEN OSIO	9
6.1	Laitteet ja välineet.....	9
6.2	Reagenssit ja työturvallisuus.....	9
6.3	Työn suoritus.....	10
7	TULOKSET	12
7.1	Tarkkuus	13
7.2	Toistettavuus.....	13
7.3	Mittausepävarmuus	14
7.4	Menetelmien vertailu.....	15
8	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	16
	LÄHTEET	17

Liitteet

Liite 1	Tarkkuuslaskelmat
Liite 2	Toistettavuuslaskelmat
Liite 3	Mittausepävarmuuslaskelmat
Liite 4	Verrannollisten parien t-testin laskelmat
Liite 5	Menetelmien vertailulaskelmat

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli validoida esikäsittelymenetelmä halogeeni- ja rikki-pitoisuuksia omaaville jätenäytteille. Työn tilaajana toimi Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen laitoksen laboratorio, jossa halogeeni- ja rikkiä sisältäviä jätenäytteitä esikäsitellään standardin SFS-EN 14582 mukaisesti. Halogeeni- ja rikki-pitoisuuksien seuraaminen polttohävitykseen päätyvistä jätteistä ehkäisee savukaasunpuhdistusjärjestelmän kapasiteetin ylittymisen polttoprosessin aikana. Lisäksi pitoisuuksien seuraaminen on tärkeää palvelun hinnoittelun kannalta.

Laboratoriossa on ollut käytössä esikäsittelymenetelmä, jossa näytteet hajotetaan paineistetuissa pommeissa erillisen sytytysyksikön avulla. Hajotuksen yhteydessä näytteeseen sitoutuneet halogeenit ja rikki vapautuvat halidien ja sulfaattien muodossa ja absorboituvat pommissa olevaan absorptioluokseen. Syksyllä 2018 laboratorioon hankittiin uusi pommikalorimetri lämpöarvon määrittystä varten. Uudella laitteella on mahdollista suorittaa jätenäytteiden esikäsittelyyn kuuluva näytteen hajotus samalla, kun näytteestä mitataan lämpöarvo. Näytteiden esikäsittely kalorimetrillä eroaa aiemmin käytössä olleesta menetelmästä siten, että analyytit absorboidaan absorptioluokseen vasta hajotuksen jälkeen, eikä sen yhteydessä.

Menetelmän onnistuneen validoinnin jälkeen esikäsittelytapa voitaisiin ottaa käyttöön arkiseen työskentelyyn vanhan menetelmän rinnalle. Tällöin näytteet, joista halutaan selvittää sekä lämpöarvo että halogeeni- ja rikki-pitoisuudet, voitaisiin hajottaa yhdellä kertaa kahden erillisen käsittelyn sijaan.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kalorimetrin soveltuvuus halogeeni- ja rikkinäytteiden hajotukseen. Validoinnissa määritettiin menetelmän tarkkuus ja toistettavuus, sekä laskettiin näiden ja muiden epävarmuustekijöiden avulla menetelmälle laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi selvitettiin tilastollisen testauksen avulla, ovatko uudella ja aiemmin käytössä olleella menetelmällä saadut tulokset vertailukelpoisia keskenään. Tutkimuksen kokeellinen osa suoritettiin Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen laitoksen laboratoriossa keväällä 2019.

2 VALIDOINTI JA SIIHEN LIITTYVÄT KÄSITTEET

Validoinnin tavoitteena on osoittaa menetelmän tieteellinen pätevyys ja soveltuvuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Menetelmä validoidaan, kun halutaan todentaa sen suorituskykyparametrien riittävyys tietyn analyytisen ongelman ratkaisemiseen. Tällainen tilanne voi tulla esimerkiksi uutta menetelmää kehitettäessä, uutta mittalaitetta hankittaessa tai silloin, kun halutaan osoittaa kahden eri mittausmenetelmän antamien tulosten yhtäpitävyys. (Ehder 2005, 25.)

Suorituskykyparametrien riittävyttä selvittäessä suoritetaan ennalta suunnitellut mittaussarjat. Näin syntyvä data yhdistettynä tausta-aineistoon sekä mahdollisesti jo olemassa olevaan tietoon luovat aineiston, jonka perusteella todetaan menetelmän luotettavuus. (Jaarinen & Niiranen 2008, 11.)

2.1 Tarkkuus ja systemaattinen virhe

Mittauksen tarkkuudella tarkoitetaan mitattujen tulosten yhtäpitävyyttä todellisen, tunnetun arvon kanssa. Tulosten tarkkuus pyritään määrittämään arvioimalla sekä systemaattisia että satunnaisia virheitä. Analyysitulosten tulisi olla mahdollisimman tarkkoja, eli niissä ei saisi esiintyä systemaattista virhettä. Tarkkuus esitetään yleensä havaitun ja teoreettisen arvon suhteellisenä erotuksena (kaava 1).

$$d_r(\%) = \frac{100(\bar{x} - \mu)}{\mu} \quad (1)$$

missä

\bar{x} = määritysten keskiarvo

μ = todellinen arvo

(Mäkinen, Suortti, Saares, Niemi & Marjanen 1996, 33.)

Määrittämisen systemaattisella virheellä tarkoitetaan virhettä, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Sen aiheuttavat yleensä esimerkiksi laitevika, virheellisesti valmistetut kalibrointiliuokset tai olosuhdevirhe. Määrittämisessä on systemaattista virhettä, kun mittauksessa saatu tulos on suurempi tai pienempi kuin tunnettu todellinen arvo. (Jaarinen & Niiranen 2008, 34.)

Tarkkuuden tutkimisessa käytetty referenssiarvo tulee olla saatu tunnustusta vertailumateriaalista tai jonkin toisen tunnetun menetelmän avulla. Arvolla tulisi olla jäljitettävyys kansainvälisiin mittanormaaleihin. Ihanteellinen vertailumateriaali on sertifioitu ja ominaisuuksiltaan mahdollisimman lähellä tutkittavaa näytettä. Mittauksen oikeellisuutta voidaan tutkia myös valmistamalla vertailumateriaali itse sertifioidusta materiaalista tai osallistamalla laboratorioden välisiin vertailukokeisiin. (Ehder 2005, 35.)

Menetelmää validoitaessa systemaattista virhettä arvioidaan näytteen teoreettisen ja havaitun pitoisuuden suhteellisten erotusten sekä suhteellisten erotusten keskihajontojen avulla (kaava 2).

$$s_{dr} (\%) = \sqrt{\frac{\sum d_r (\%) - \bar{d}_r (\%)^2}{n-1}} \quad (2)$$

missä

$d_r (\%)$ = havaitun ja teoreettisen arvon suhteellinen erotus

$\bar{d}_r (\%)$ = suhteellisten erotusten keskiarvo

n = havaintojen lukumäärä

(Mäkinen ym. 1996, 57.)

2.2 Toistettavuus ja satunnaisvirhe

Toistettavuus tarkoittaa täsmällisyyttä tehtäessä määrittystä lyhyellä aikavälillä toistettavissa olosuhteissa. Määrittäksessä käytetään samoja reagensseja, lämpötiloja ja laitteita ja ne suoritetaan samojen tekijöiden toimesta. Toistettavuutta tutkitaan suorittamalla useita rinnakkaismäärittäksiä erilaisista näytetyypeistä erilaisilla pitoisuuksilla. (Ehder 2005, 37.)

Toistettavuuden arvioinnissa käytetään tulosten keskihajontaa sekä keskihajonnan neliötä eli varianssia. Hajontaa voi muodostua sekä hajonnasta määrittäyssarjan sisällä että hajonnasta eri määrittäyssarjojen välillä. Määrittäyksen satunnaisvirhe jakaantuu näin ollen kahteen osaan, sarjan sisäiseen ja sarjojen väliseen hajontaan. (Mäkinen ym. 1996, 40.) Näytteiden suhteellisten keskihajontojen havaintoarvot voidaan yhdistää kaavalla 3.

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum s_{r_i}^2} \quad (3)$$

missä

n = havaintojen lukumäärä

s_{r_i} = näytteiden rinnakkaismäärittäysten suhteellinen keskihajonta

(Mäkinen ym. 1996, 49.)

Satunnaisvirhe on läsnä kaikissa analyyseissä. Se on ennustamaton ja pienentää tai suurentaa tulosta sattumanvaraisesti. Satunnaisvirhettä voidaan pienentää huolellisella työskentelyllä ja olosuhteiden vakioinnilla. (Jaarinen & Niiranen 2008, 32.)

Yleensä näytesarjojen sisäinen vaihtelu on pienempää kuin vaihtelu näytesarjojen välillä. Mikäli asia on päinvastoin, esiintyy sarjojen välillä todellista

vaihtelua, ja syy tähän on pyrittävä selvittämään. Syyn aiheuttaja saattaa löytyä analyysitekijöistä, jotka vaihtelevat sarjojen välillä, mutta pysyvät sarjan sisällä muuttumattomina. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi näytteen homogeenisuus ja säilyvyys. (Hiltunen, Linko, Hemminki, Hägg, Järvenpää, Saarinen, Simonen & Kärhä 2011, 19.)

2.3 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus ilmaisee vaihteluvälin, jolle mittaustulos asettuu tietyllä todennäköisyydellä. Menetelmälle voidaan laskea sekä kokonaisepävarmuus että laajennettu mittausepävarmuus. Kokonaisepävarmuudella u_c tarkoitetaan analyysiketjun eri vaiheisiin liittyvien epävarmuustekijöiden u_i yhdistelmää. Sen laskemisessa otetaan huomioon kaikki tekijät, jotka voivat vaikuttaa analyysitulokseen eli niin sanotut epävarmuuskomponentit. (Jaarinen & Niiranen 2008, 35.) Kokonaisepävarmuus lasketaan kaavalla 4.

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (4)$$

(Mäkinen ym. 1996, 54.)

Kokonaisepävarmuuden avulla voidaan mittaustulokselle ilmoittaa laajennettu mittausepävarmuus U . Se ilmaisee pitoisuusalueen, jolla tutkittava pitoisuus on tietyllä todennäköisyydellä. Laajennettu mittausepävarmuus saadaan kertomalla kokonaisepävarmuus haluttua luotettavuustasoa vastaavalla kertoimella k , joka noudattaa t-jakaumaa. Useimmiten käytetään kerrointa 2, joka vastaa 95 %:n luotettavuustasoa (kaava 5).

$$U = k * u_c \quad (5)$$

(Jaarinen & Niiranen 2008, 36.)

3 TILASTOLLISET TESTIT

Tilastollisilla testeillä pyritään selvittämään, voiko otoksen perusteella tehdä luotettavia johtopäätöksiä perusjoukosta, vai johtuvatko riippuvuudet tai erot sattumasta. Lisäksi pyritään arvioimaan, kuinka hyvin saadut tulokset voidaan yleistää perusjoukon tuloksiksi. Tilastollisten testien avulla ei voida siis päätellä tuloksien oikeellisuutta. (Heikkilä 2014.)

Olennaista tilastollisessa testauksessa on perusjoukosta tehtyjen oletusten eli hypoteesien paikkansapitävyyden tutkiminen. Nollahypoteesiksi kutsutaan käsitystä tai perusolettamusta siitä, kuinka tutkittava asia on. Sitä pidetään totena, kunnes toisin pystytään osoittamaan. Lisäksi

tilastollisessa testauksessa asetetaan vaihtoehtoinen hypoteesi, joka tulee voimaan löydettyessä todisteet nollahypoteesia vastaan. Hypoteesien asettamisen jälkeen perusjoukosta poimitaan yksi tai useampia otoksia, valitaan tilanteeseen sopiva tilastollinen testi ja päätetään merkitsevyystaso. Testin merkitsevyystaso tarkoittaa hylkäämisvirheen todennäköisyyttä. Tällöin nollahypoteesi hylätään, vaikka se olisi tosi. Merkitsevyystason valinnan jälkeen lasketaan testisuure. Testisuureta verrataan taulukkoarvoon ja arvojen perusteella tehdään päätös siitä, jääkö nollahypoteesi voimaan. (Holopainen & Pulkkinen, 176.)

Tilastollinen testi voidaan tehdä joko yksi- tai kaksisuuntaisena. Kaksisuuntainen testi kertoo, poikkeako saatu tulos todellisesta arvosta positiiviseen vai negatiiviseen suuntaan. Yksisuuntainen testi tehdään, kun tiedetään, mihin suuntaan kokeellinen tulos poikkeaa todellisesta arvosta. (Holopainen & Pulkkinen, 177.)

3.1 Verrannollisten parien t-testi

T-testillä verrataan kahden toisistaan riippumattoman ryhmän keskiarvoja. Edellytyksenä testille on, että muuttuja on normaalisti jakautunut ja tilastoyksikön koko $n \leq 30$. (Heikkilä 2014.) Eräs t-testeistä on verrannollisten parien t-testi, jolla verrataan toisistaan riippuvia havaintopareja. Testi noudattaa Studentin t-jakaumaa vapausastein $f = n - 1$, mikäli nollahypoteesi on tosi. Testisuure t lasketaan kaavalla 6, ja sitä verrataan taulukosta saatavaan kriittiseen arvoon halutulla merkitsevyystasolla.

$$\text{Testisuure } t = \frac{\bar{d}}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}} \quad (6)$$

missä

\bar{d} = havaintoparien erotusten keskiarvo

s_d = erotusten keskihajonta

n = havaintoparien lukumäärä

(Holopainen & Pulkkinen, 190.)

4 KALORIMETRI

Kalorimetrilla voidaan määrittää sekä kiinteän että nestemäisen näytteen lämpöarvo. Tunnettu määrä näytettä poltetaan pommiasiassa. Palamisen yhteydessä näyte luovuttaa lämpöenergiaa ympäröivään vesivaippaan. Näytteen lämpöarvo lasketaan veden lämpötilan nousun ja näytteen massan perusteella. (IKA-Werke, 9.) Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen laitoksen laboratoriossa on käytössä IKA C600-kalorimetri (kuva 1).



Kuva 1. IKA C6000 -kalorimetri.

Kalorimetrilaitteisto koostuu pommi- ja kalorimetriastiasta, sekoittimesta, lämpöanturista, termostaatista eli vesivaipasta, upokkaasta ja johdinlangasta. Vesivaipan on ympäröitävä kalorimetri kokonaan siten, että väliin jää noin 10 mm:n ilmarako. (SFS-18125/2017, 9–11.)

Halogeenien ja rikin hajottamiseen soveltuva pommi on tilavuudeltaan yli 200 ml ja sen sisäpinnan tulee olla ruostumatonta terästä tai muuta materiaalia, joka ei reagoi palamisessa syntyvien kaasujen kanssa. Pommin sisäpinta tulee tarkistaa säännöllisesti. Kulunutta pommia ei saa käyttää analyysiin. (SFS-14582/2016, 7.) Useampaa pommia käytettäessä on tärkeää huomioida, että jokaista pommia tulee käyttää omana yksikkönään, eikä osia saa vaihtaa keskenään (SFS-18125/2017, 9).

Työskentelyssä käytettävän upokkaan tulee olla kvartssia, platinaa, nikkeli-kromia tai vastaavaa reagoimatonta materiaalia. Sen tulee olla tasapohjainen, noin 20 mm syvä ja halkaisijaltaan 15–25 mm. (SFS-18125/2017, 11.) Johdinlangan tulee olla nikkelikromia, platinaa tai muuta materiaalia, jonka lämpökäyttäytyminen tunnetaan. Johdinlanka ja upokas eivät saa olla kosketuksissa keskenään, sillä tämä aiheuttaa sytytyspiirin oikosulun. Tarvittaessa johdinlankaan voidaan syttymisen helpottamiseksi solmia myös puuvillalanka, jonka toinen pää on upotettu nestemäiseen näytteeseen tai saatettu suoraan kosketukseen kiinteään näytteen kanssa. Lisäksi palamisen apuna voidaan käyttää palamisapuainetta, kuten paraffiiniöljyä. (SFS-14582/2016, 8–10.)

5 ANALYSOITAVAT HALOGEENIT JA RIKKI

Työssä validoitava menetelmä sopii standardin SFS-EN 14582 mukaan halogeenien ja rikin määrittämiseen jätenäytteistä. Onnistuneen validointiprosessin jälkeen työn tilaaja tulee käyttämään menetelmää fluori-, kloori-, bromi- ja rikkipitoisuuksien analysointiin.

5.1 Halogeenit

Halogeenit ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan yhtenäinen ryhmä, jonka muodostavat fluori, kloori, bromi, jodi ja astatiini. Näiden alkuaineiden atomien uloimmalta kuorelta puuttuu vain yksi elektroni täydestä oktetista. Tämän vuoksi ne reagoivat kiivaasti, ja esiintyvätkin luonnossa vain yhdisteinä. Lisäksi ne ovat voimakkaita hapettimia ja helposti haihtuvia. Halogeenit esiintyvät kaksiatomisina molekyyleinä kaikissa olomuodoissaan. (Hänninen, Karppinen, Leskelä & Pohjakallio 2018, 378.)

5.1.1 Fluori

Fluori on atomirakenteensa vuoksi hyvin kiivas reagoimaan, eikä siksi esiinny luonnossa alkuainemuodossaan. Huoneenlämmössä fluori esiintyy kaksiatomisena kaasumolekyylinä, jonka kanssa työskentely on suuren reaktiokyvyn vuoksi äärimmäisen hankalaa ja vaarallista. (Halka & Nordstrom 2010, 9.) Fluoria voidaan valmistaa fluoridimineraaleista elektrolyysin avulla valmistetuista vetyfluorideista (Jaarinen & Niiranen 2008, 190).

Fluoridi-ionin yhdisteillä on muutamia tärkeitä käyttökohteita. Natriumfluoridia käytetään hampaiden fluoraukseen ja hammastahnojen lisäaineena. Polyetrafluorieteenistä valmistetaan goretex- ja teflon-tuotteita. Lisäksi fluoria tarvitaan uraaniheksafluoridin valmistukseen, jota käytetään polttoaineuraanin erotukseen. (Halka & Nordstrom 2010, 20). Tärkeä fluoriyhdiste on myös erittäin stabiili rikkiheksafluoridi, jota käytetään eristemateriaalina sähkötekniikassa sekä suojakaasuna kytkentälaitoksissa tulipalojen ehkäisyyn (Hänninen ym. 2018, 379).

5.1.2 Kloori

Kloori on halogeeniryhmän yleisin alkuaine, joka esiintyy yleisimmin luonnossa suolojen muodossa kloridi-ioneina. Huoneenlämmössä kloori esiintyy tuoksuvana vihreänä kaasuna. Voimakkaan hapettavuutensa vuoksi klooria käytetään useissa maissa ympäri maailman juomaveden desinfiointiin sekä uima-allasvesien käsittelyyn. Veden kloorauksella ehkäistään muun muassa Giardia-loiseläimen leviämistä, sekä juomaveden välityksellä leviäviä sairauksia, kuten koleraa. (Halka & Nordstrom 2010, 21.)

Kloori muodostaa bromin ja jodin tapaan vedyn kanssa vetyhalogenideja, jotka ovat vahvoja happoja. Merkittävin vetyhalogenideista on vetykloridi eli suolahappo, jonka valmistuksesta suurin osa kuluu terästeollisuuden tarpeisiin. (Zumdahl & Zumdahl 2007, 928.) Suolahapon avulla tuotetaan myös muita klooripitoisia yhdisteitä, kuten polyvinyylikloridia, eli PVC-muovia, ja kalsiumkloridia. Puhdasta klooria voidaan valmistaa elektrolyytisesti natriumkloridin sulatteesta tai liuksesta. (Hänninen ym. 2018, 379.)

Kloori kykenee muodostamaan myös useita happihappoja, joiden suoloista saadaan kuumentamalla lohkeamaan happea. Tällaisia yhdisteitä voidaan käyttää hapen lähteenä suljetussa tilassa tapahtuvissa palamisreaktioissa, kuten ilotulitteissa ja rakettpolttoaineissa. Lisäksi kloorin happihapot ovat vahvoja hapettimia, minkä vuoksi niitä käytetään valkaisussa, varsinkin sel-luteollisuudessa. (Hänninen ym. 2018, 379.)

5.1.3 Bromi

Bromi on huoneenlämmössä tummanpunainen neste. Suurin osa sen tuotannosta käytetään polymeerien palonestoaineiden valmistukseen. Bromi hidastaa palamisreaktiota reagoimalla polymeerien sidosten hajoamisen yhteydessä syntyvien vapaiden radikaalien kanssa. Reaktiossa syntyvät bromiyhdisteet ovat kuitenkin myrkyllisiä, ja siksi niiden käytöstä on pyritty pääsemään eroon. Korvaavat yhdisteet ovat usein boorin tai antimoinin yhdisteitä (Hänninen ym. 2018, 380.) Myös torjunta-aineena käytetty metyylibromidi on todettu haitalliseksi ja sen käyttö on pyritty lopettamaan. Bromia käytetään myös lääke- ja väriaineiden valmistukseen. (Jaarinen & Niiranen 2008, 190.)

5.2 Rikki

Rikki on happiryhmään kuuluva alkuaine, joka on huoneenlämpötilassa kirkkaan keltaista ja olomuodoltaan kiinteää. Sitä esiintyy luonnossa sulfidi- ja sulfaattimineraaleissa, mutta myös vapaana alkuaineena. Monet orgaaniset yhdisteet, kuten valkuaisaineet, sisältävät rikkiä. Huomattavana alkuainerikin lähteenä toimii raakaöljy, josta poistetaan rikkiä ilmakehän suojelemiseksi. (Hänninen ym. 2018, 377.) Lisäksi rikkiä saadaan suoraan luonnon rikkiesiintymistä puhdistamalla raakarikkiä (Jaarinen & Niiranen 2008, 188).

Rikkihappo on eniten valmistettu epäorgaaninen kemikaali. Väkevä rikkihappo sitoo itseensä voimakkaasti vettä vapauttaen samalla runsaasti lämpöä. Monet orgaaniset aineet hiiltäytyvät reagoidessaan väkevän rikkihapon kanssa. Vedensidontakykyensä vuoksi sitä käytetään kuivausaineena ja vedenpoistajana kemiallisissa reaktioissa. Väkevä rikkihappo on etenkin korkeissa lämpötiloissa myös voimakas hapetin. (Zumdahl & Zumdahl 2007,

922.) Muita rikin käyttökohteita ovat muun muassa kumin vulkanointi ja mustan ruudin valmistus (Jaarinen & Niiranen 2008, 188).

6 KOKEELLINEN OSIO

Työn kokeellisessa osiossa suoritettiin ennalta suunnitellut mittaussarjat. Tarkkuuden määrittämiseksi analysoitiin aiemmin käytössä olleelle vastavalle menetelmälle käytettäviä referenssimateriaaleja, joiden pitoisuudet tunnetaan. Lisäksi analysoitiin vertailukoenäytteitä. Vertailukoe järjestettiin syksyllä 2018 ja siihen osallistuivat Fortum Waste Solutions Oy:n laboriot Suomesta, Ruotsista ja Tanskasta. Vertailukoenäytteiden teoreettisena pitoisuutena käytettiin kolmen maan saamien tulosten keskiarvoja.

Toistettavuuden määrittämisessä näytteitä analysoitiin rinnakkaismäärityksinä niin, että määrityksiä tehtiin yhteensä 2–6 kappaletta. Näytteet hajotettiin kahdesti saman päivän aikana. Näytteitä valikoitiin useilta eri pitoisuusalueilta sekä eri matriiseista.

Aluksi näytteet hajotettiin pommikalorimetrillä. Tämän jälkeen paineen alaiseksi jäänyt pommi tyhjennettiin manuaalisesti erillisen tyhjennysyksikön avulla. Palamiskaasussa olleet analyytit absorboituivat tyhjennysyksikön pullossa olevaan absorptioliuokseen. Liuos laimennettiin haluttuun tilavuuteen ja siitä määritettiin halogeenit ja rikki ionikromatografilla.

6.1 Laitteet ja välineet

Työssä käytettiin seuraavia laitteita ja välineitä:

- pommikalorimetri (IKA C6000) ja vesisäiliö (IKA RC2 Basic)
- pommit
- vaaka (Mettler Toledo AT261)
- pommin tyhjennysyksikkö (IKA C6030)
- laimennin (Microlab Plus1000)
- ionikromatografit (Dionex ICS1000 ja Dionex Aquion)
- asetobutyraattikapseleita
- puuvillalankaa
- pipetti (0,2–200 µl)
- annostelija
- näytekuppi/upokas, kvartssia
- pasteurpipettejä
- pinsetit.

6.2 Reagenssit ja työturvallisuus

Työssä käytettiin seuraavia reagensseja:

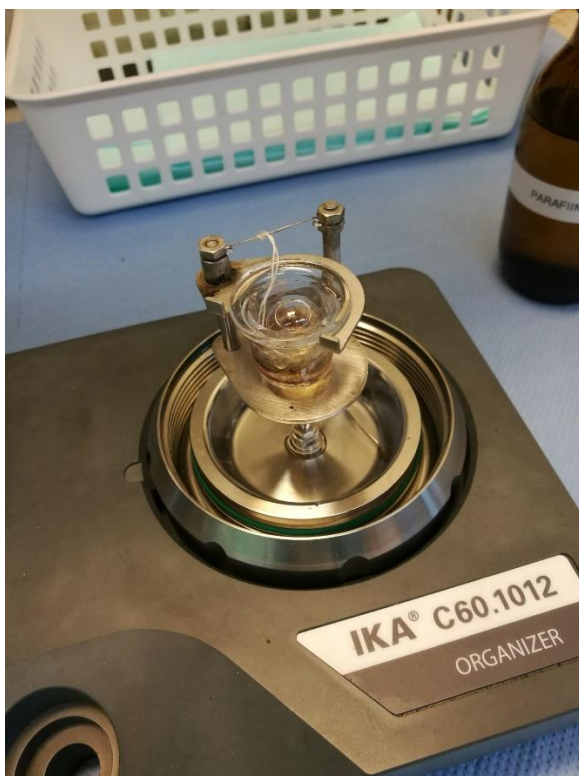
- paraffiiniöljy (apupolttoaine)

- 30 % vetyperoksidi (H_2O_2)
- 0,25 M natriumhydroksidi (NaOH) (valmistettiin pipetoimalla kaupallista 5 M natriumhydroksidia 50 ml ja laimentamalla MilliQ-vedellä 1 000 ml:n tilavuuteen)
- laadunvalvontanäytteet
 - IKA AOD 1.11 (QCPOMMI)
 - Laboratoriossa valmistettu kiinteä laadunvalvontanäyte (QCFCBS).

Natriumhydroksidi on syövyttävää ja aiheuttaa voimakasta silmä- ja ihoärsytystä. Vetyperoksidi taas on voimakkaasti hapettava aine, jolloin se voi yhdessä orgaanisten aineiden kanssa aiheuttaa räjähdysvaaran. Yli 10 % vetyperoksidiliuoksen roiskeet voivat aiheuttaa syövytysvammoja. Työskennellessä käytettiin asianmukaisia suojarusteita, kuten työtakkia ja -housuja, suojalaseja ja -käsineitä sekä umpinaisia työkenkiä. Työskentely suoritettiin pommin tyhjennysvaihetta lukuun ottamatta vetokaapeissa.

6.3 Työn suoritus

Työskentely aloitettiin sitomalla puuvillalanka pinsetin avulla pommin metalliseen sytytyslankaan. Pommiin pipetoitiin noin viisi millilitraa vettä pommin sisäpintojen suojaamiseksi kalorimetrin mittauksen aikana. Tämän jälkeen punnittiin asetobutyraattikapseli ja kirjattiin sen paino muihin. Vaaka taarattiin kapselin kanssa ja kapseliin pipetoitiin noin 150–300 mg hyvin sekoitettua näytettä. Näytteen paino lähetettiin suoraan vaa’alta kalorimetrille. Näytettä sisältävä kapseli siirrettiin kvartsiupokkaaseen. Upokas asetettiin vaa’alle, vaaka taarattiin ja upokkaaseen pipetoitiin noin 0,4 g paraffiiniöljyä palamisen tehostamiseksi. Myös öljyn paino kirjattiin ylös. Tämän jälkeen upokas siirrettiin pommiin sille varatulle paikalle, ja puuvillalanka asetettiin pinsetillä upokkaaseen niin, että sen päät olivat kosketuksissa paraffiiniöljyn kanssa (kuva 2, s. 11). Pommi suljettiin ja kalorimetrille kirjattiin näytenumero sekä kapselin ja paraffiiniöljyn painot. Tämän jälkeen pommi asetettiin kalorimetriin ja käynnistettiin mittaus (kuva 3, s. 11).



Kuva 2. Näyte valmisteltuna kalorimetrista mittausta varten.



Kuva 3. Pommi kiinnitettynä kalorimetriin juuri ennen mittausta.

Mittauksen valmistuttua pommi siirrettiin tyhjennysyksikköön (kuva 4). Tyhjennysyksikön pulloon valmistettiin ennen tyhjennystä absorptioliuos, joka sisälsi noin 40 ml MilliQ-vettä, 9,8 ml natriumhydroksidia sekä 0,2 ml vetyperoksidia. Pommissa olleet palamiskaasut tyhjennettiin pulloon. Tämän jälkeen pommi ja pullo irrotettiin tyhjennysyksiköstä ja absorptioliuos kaadettiin suppilon läpi 100 ml:n mittapulloon. Tyhjennysyksikön pullo, pommi ja upokas huuhdeltiin huolellisesti MilliQ-vedellä ja vesi kaadettiin suppilon läpi mittapulloon. Lopulta mittapullo täytettiin MilliQ-vedellä merkkiin. Saadusta näyteliuoksesta tehtiin laimentimella kymmenkertainen laimennos, minkä jälkeen sen halogeeni- ja sulfaattipitoisuus mitattiin ionikromatografilla. Sulfaatin pitoisuus laskettiin rikiksi kertomalla sulfaatin määrä näytteessä rikin ja sulfaatin moolimassojen suhdeluvulla 0,334.



Kuva 4. Kalorimetrin pommin tyhjennysyksikkö.

7 TULOKSET

Työssä määritettiin menetelmän satunnainen ja systemaattinen virhe. Näiden perusteella menetelmälle laskettiin toistettavuus, tarkkuus ja mitausepävarmuus. Lisäksi uudella ja aiemmin käytössä olleella menetelmällä saatuja tuloksia vertailtiin tilastollisen testauksen ja tulosten prosentuaalisten erotusten avulla. Validoinnissa saatuja tuloksia verrattiin

laboratoriossa käytössä olevan esikäsitteilymenetelmän validointituloksiin, jotka ovat vuodelta 2011.

7.1 Tarkkuus

Menetelmän tarkkuutta tutkittiin analysoimalla tunnetun arvon omaavia referenssinäytteitä sekä vertailukoenäytteitä. Vertailukoenäytteiden teoreettisina arvoina käytettiin vertailukokeeseen osallistuneiden laboratorien saamien tulosten keskiarvoja. Systemaattinen virhe laskettiin käyttäen kaavoja 1 (s. 2) ja 2 (s. 3), ja sen luottamusväli 95 %:n todennäköisyydellä laskettiin kertomalla systemaattinen virhe kyseistä luotettavuustasoa vastaavalla kertoimella $k=2$. Näin menetelmälle saatiin määritettyä tarkkuus. Tulokset on esitetty taulukossa 1 ja tarkkuuslaskelmat liitteessä 1.

Taulukko 1. Halogeeni- ja rikkianalyysien tarkkuus (systemaattisen virheen luottamusväli 95 %:n todennäköisyydellä)

Analyytti	Fluori	Kloori	Bromi	Rikki
Systemaattinen virhe (%)	9,09	3,42	9,19	8,03
Tarkkuus (%)	18,17	6,83	18,38	16,05

Menetelmän tarkkuuden määrittämisessä saadut tulokset ovat samalla tasolla vuoden 2011 validoinnin kanssa. Tämän perusteella menetelmän tarkkuuden voidaan todeta olevan halutulla tasolla.

7.2 Toistettavuus

Toistettavuuden arvioimiseksi näytteitä analysoitiin rinnakkain useina eri päivinä. Näytteille laskettiin satunnaisvirhe yhdistämällä näytteiden suhteelliset keskihajonnat kaavalla 2 (s. 3). Toistettavuus, eli satunnaisvirheen luottamusväli 95 %:n todennäköisyydellä, laskettiin kuten kappaleessa 7.1. Tulokset on esitetty taulukossa 2 (s. 14). Toistettavuuslaskelmat löytyvät liitteestä 2.

Taulukko 2. Halogeeni- ja rikkianalyyysien toistettavuus (satunnaisvirheen luottamusväli 95 %:n todennäköisyydellä)

Analyytti	Fluori	Kloori	Bromi	Rikki
Satunnaisvirhe (%)	5,18	6,79	7,96	8,69
Toistettavuus (%)	10,36	13,59	15,92	17,38

Toistokokeissa saadut tulokset vastaavat aiemmin käytössä olleen menetelmän validointituloksia. Menetelmän toistettavuuden voidaan todeta olevan hyvällä tasolla.

7.3 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuuslaskennassa otettiin huomioon satunnaisen ja systemaattisen virheen lisäksi punnitsemiseen ja pipetoitiin liittyvät virheet. Punnitsemisen ja pipetoinnin epävarmuusarvoina käytettiin aiemmin laboratoriossa tehtyjä laskelmia, joissa oli hyödynnetty vaakojen kalibroinneissa sekä pipettien säännöllisissä tarkastuksissa saatuja tarkkuus- ja toistettavuustuloksia. Punnitsemiseen liittyväksi virheprosentiksi saatiin näin 0,027 % ja pipetoinnin virheeksi 1,30 %. Virhetekijöiden perusteella menetelmälle laskettiin kokonaisepävarmuus sekä laajennettu mittausepävarmuus kaavoilla 4 ja 5 (s. 4). Tulokset on esitetty taulukossa 3 ja laskelmat liitteessä 3.

Taulukko 3. Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus (mittausepävarmuuden luottamusväli 95 %:n todennäköisyydellä)

Analyytti	Fluori	Kloori	Bromi	Rikki
Mittausepävarmuus (%)	10,54	7,71	12,23	11,90
Laajennettu mittausepävarmuus (%)	21,08	15,43	24,45	23,81

Menetelmän mittausepävarmuus 95 %:n luotettavuustasolla on kloorille noin 15 % ja muille analyyteille 20–25 %. Tulokset ovat samalla tasolla vuonna 2011 suoritettujen validoinnin kanssa.

7.4 Menetelmien vertailu

Aiempaa ja nyt validoitavaa menetelmää verrattiin suorittamalla näytteille verrannollisten parien t-testi. Nollahypoteesiksi asetettiin väite ”Menetelmillä ei ole eroa”. Testi suoritettiin kaksisuuntaisena 1 %:n merkitsevyystasolla. Analyyteille laskettiin testimuuttujat kaavalla 6 (s. 5) ja niitä verrattiin taulukkoarvoon. Testin tulokset ovat nähtävissä taulukossa 4. Tarkemmat verrannollisten parien t-testiin liittyvät laskelmat on esitetty liitteessä 4.

Taulukko 4. Verrannollisten parien t-testin tulokset

Analyytti	Fluori	Kloori	Bromi	Rikki
Testimuuttuja	2,000	-0,621	-2,249	0,596
Kriittinen arvo	3,499	-2,878	-3,169	2,977

Kaikki testimuuttujat ovat pienempiä kuin taulukosta saatava kriittinen arvo. Tämän perusteella voidaan todeta nollahypoteesin jäävän voimaan, eikä menetelmillä katsota olevan eroa. Tulos on tilastollisesti merkitsevä.

Tilastollisen testauksen lisäksi vertailua tehtiin tutkimalla menetelmillä saatujen tulosten keskinäisiä eroavaisuuksia. Eroprosentit laskettiin kaavalla 1 (s. 2), jossa teoreettisena arvona käytettiin aiemmin käytössä olleella menetelmällä saatuja tuloksia. Tuloksia verrattiin vuoden 2011 validoinnissa laskettuihin mittausepävarmuusarvoihin. Tulokset sekä mittausepävarmuusarvot on esitetty taulukossa 5 ja laskelmat liitteessä 5.

Taulukko 5. Menetelmillä saatujen tulosten eroavaisuudet sekä mittausepävarmuusarvot

Analyytti	Fluori	Kloori	Bromi	Rikki
Tulosten eroavaisuuksien keskiarvo (%)	16,27	-1,95	-5,21	2,81
Mittausepävarmuus, vuoden 2011 validointi (%)	35,00	25,00	25,00	35,00

Tulosten eroavaisuuksien keskiarvot asettuvat vuonna 2011 suoritettussa validoinnissa saatujen mittausepävarmuusarvojen sisäpuolelle. Näin ollen voidaan todeta, että menetelmillä saadaan toisiaan vastaavia tuloksia.

Aineistosta (liite 5) on löydettävissä muutamia yksittäisiä havaintopareja, joiden välinen eroavaisuusprosentti ylittää mittaasepävarmuuden. Yhteistä selittävää tekijää näille eroille ei kuitenkaan ole löydettävissä, jolloin syynä voidaan olettaa menetelmän sijaan olevan esimerkiksi näiden yksittäisten näytteiden epähomogeenisuus tai heikko säilyvyys.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Tutkimuksen tavoitteena oli validoida esikäsittelymenetelmä halogeeni- ja rikki-pitoisuuksia omaaville jätenäytteille. Esikäsittely suoritettiin standardin SFS-EN 14582 mukaisesti pommikalorimetrillä. Validoinnissa selvitettiin menetelmän tarkkuus ja toistettavuus. Näiden ja muiden epävarmuustekijöiden avulla menetelmälle laskettiin laajennettu mittaasepävarmuus. Lisäksi tarkoituksena oli tutkia tulosten vertailukelpoisuutta kalorimetrillä tehtävän esikäsittelyn sekä aiemmin käytössä olleen esikäsittelymenetelmän välillä.

Validoinnissa saatuja tuloksia verrattiin aiemmalle menetelmälle laskettuihin validointituloksiin vuodelta 2011. Vertailun tuloksena todettiin sekä tarkkuuden, toistettavuuden että mittaasepävarmuuden olevan hyväksyttävällä tasolla. Näin ollen kalorimetrin voidaan todeta soveltuvan halogeeni- ja rikki-pitoisuuksia omaavien jätenäytteiden esikäsittelyyn.

Menetelmiä verrattiin keskenään kaksisuuntaisella verrannollisten parien t-testillä ja laskemalla menetelmillä saatujen tulosten prosentuaaliset eroavaisuudet. Tuloksia verrattiin vuoden 2011 validoinnissa saatuihin mittaasepävarmuusarvoihin. Tilastollisessa testauksessa nollassa hypoteesina esitettiin, että menetelmillä ei ole eroa. Analyyteille laskettiin testimuuttajat ja niitä verrattiin taulukosta saataviin kriittisiin arvoihin. Nollahypoteesi jäi voimaan, eli testin perusteella menetelmillä ei katsottu olevan eroa. Myös menetelmien vertailu tulosten prosentuaalisten eroavaisuuksien avulla tuki tilastollisen testauksen yhteydessä tehtyä tulkintaa siitä, että menetelmillä saadaan toisiaan vastaavia tuloksia.

Yhteenvedon voidaan todeta, että tutkimuksen tavoitteet saavutettiin. Kalorimetri todettiin soveltuvaksi jätenäytteiden esikäsittelyyn. Menetelmän tarkkuuden ja toistettavuuden katsottiin olevan riittäviä. Tutkimuksessa osoitettiin myös, että vanhalla ja uudella menetelmällä saatavat tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään. Voidaankin todeta, että validoinnissa onnistuttiin osoittamaan kalorimetrin soveltuvuus jätenäytteiden esikäsittelyyn halogeeni- ja rikki-pitoisuuksien määrittämisessä. Menetelmä voidaan ottaa käyttöön laboratoriossa.

LÄHTEET

Ehder, T. (2005). *Kemian metrologian opas*. Helsinki: Mittatekniikan keskus. Haettu 4.1.2019 osoitteesta <http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Halka, M., & Nordstrom, B. (2010). *Halogens and Noble Gases*. Infobase publishing.

Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. & Kärhä, P. (2011). *Laadukkaan mittaamisen perusteet*. Espoo: Mittatekniikan keskus. Haettu 4.1.2019 osoitteesta <http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Heikkilä, T. (2014). *Kvantitatiivinen tutkimus*. Haettu 8.4.2019 osoitteesta <http://tilastollinentutkimus.fi/1.TUTKIMUSTUKI/KvantitatiivinenTutkimus.pdf>

Holopainen, M. & Pulkkinen, P. (2013). *Tilastolliset menetelmät*. Helsinki: Sanoma Pro Oy.

Hänninen, H., Karppinen, M., Leskelä, M. & Pohjakallio, M. (2018). *Tekniikan kemia*. Helsinki: Edita.

IKA-Werke. *IKA C 6000 Global standards / IKA C 6000 Isoperibol. Operating Instructions*. (n.d.)

Jaarinen, S. & Niiranen, J. (2008). *Laboratorion analyysitekniikka*. Helsinki: Edita.

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J. (1996). *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*. Helsinki: Suomen Ympäristökeskus

SFS-EN 14582 (2016). Characterization of waste. Halogen and sulfur content. Oxygen combustion in closed systems and determination methods. SFS Online. Haettu 7.1.2019 osoitteesta <https://online.sfs.fi>

SFS-EN ISO 18125 (2017). Solid biofuels. Determination of calorific value. SFS Online. Haettu 4.1.2019 osoitteesta <https://online.sfs.fi>

Zumdahl, S. & Zumdahl, S. (2007). *Chemistry*. Boston: Houghton Mifflin Company.

TARKKUUSLASKELMAT

Liite 1/1

Halogeeni- ja rikkinäytteiden esikäsittely kalorimetrilla:**Tarkkuus****Kevät 2019 / Piia Ekholm**

Tarkkuuden määrittämiseksi analysoidaan happipommitusmenetelmälle käytettäviä referenssimateriaaleja QCFCBS, QCPOMMI ja QCNOLLA, joiden pitoisuudet tunnetaan. Lisäksi analysoidaan vertailukoenäytteitä. Vertailukoe järjestettiin syksyllä 2018, ja siihen osallistuivat Fortum Waste Solutions Oy:n laboratoriot Suomesta, Ruotsista ja Tanskasta. Teoreettisena pitoisuutena käytetään näiden kolmen maan näytteistä saatujen tulosten keskiarvoja.

Analyytti 1:**Fluori**

Näyte	PVM	Teor. pit./ %	Hav.pit. / %	Saanto- %	Ero-%	Edell. neliö
QCFCBS	27.2.2019	1,13	1,05	92,5	-7,522	56,582
QCFCBS	27.2.2019	1,13	1,20	105,8	5,841	34,114
QCFCBS	1.3.2019	1,13	1,01	89,2	-10,823	117,138
QCFCBS	1.3.2019	1,13	0,99	87,8	-12,159	147,848
QCFCBS	6.3.2019	1,13	1,16	102,9	2,920	8,528
QCFCBS	6.3.2019	1,13	1,06	94,2	-5,841	34,114
QCFCBS	8.3.2019	1,13	1,03	91,3	-8,673	75,213
QCFCBS	12.3.2019	1,13	1,08	95,8	-4,248	18,044
QCFCBS	12.3.2019	1,13	1,07	94,9	-5,133	26,345
18VA06291	1.3.2019	0,33	0,39	117,8	17,771	315,811
18VA06302	1.3.2019	0,25	0,27	111,4	11,429	130,612
QCFCBS	15.3.2019	1,13	1,05	92,7	-7,345	53,951
QCFCBS	18.3.2019	1,13	1,03	91,3	-8,673	75,213
QCFCBS	19.3.2019	1,13	1,05	92,7	-7,257	52,659
QCFCBS	19.3.2019	1,13	1,02	90,6	-9,381	87,994
18VA06588	20.3.2019	6,19	6,31	102,0	1,989	3,955
					Neliöiden summa	1238,12
					Hav. lkm-1	15
					Syst.virhe / %	9,09
					(95% TARKKUUS= 2*syst.virhe)	18,17

Analyytti 2:**Kloori**

Näyte	PVM	Teor. pit./ %	Hav.pit. / %	Saanto- %	Ero-%	Edell. neliö
QCPOMMI	12.2.2019	1,24	1,27	102,7	2,661	7,082
QCPOMMI	12.2.2019	1,24	1,18	95,3	-4,677	21,878
QCPOMMI	13.2.2019	1,24	1,23	99,2	-0,806	0,650
QCPOMMI	13.2.2019	1,24	1,22	98,2	-1,774	3,148
QCPOMMI	13.2.2019	1,24	1,27	102,5	2,500	6,250
QCPOMMI	26.2.2019	1,24	1,28	103,1	3,065	9,391
QCFCBS	1.3.2019	1,51	1,45	96,1	-3,934	15,475

Liite 1/2

QCFCBS	1.3.2019	1,51	1,44	95,1	-4,881	23,822
QCFCBS	4.3.2019	1,51	1,42	94,2	-5,788	33,502
QCFCBS	6.3.2019	1,51	1,55	102,9	2,914	8,491
QCFCBS	6.3.2019	1,51	1,53	101,6	1,589	2,526
QCPOMMI	8.3.2019	1,24	1,30	104,7	4,677	21,878
QCFCBS	8.3.2019	1,51	1,95	129,0	29,007	841,384
QCPOMMI	11.3.2019	1,24	1,28	103,1	3,145	9,892
QCFCBS	12.3.2019	1,51	1,54	102,0	1,987	3,947
QCFCBS	12.3.2019	1,51	1,64	108,5	8,543	72,984
18VA06291	1.3.2019	0,97	1,01	103,9	3,862	14,915
18VA06702	13.2.2019	1,08	1,10	101,6	1,574	2,478
18VA06302	1.3.2019	0,57	0,53	92,1	-7,895	62,327
18VA06590	1.3.2019	1,03	1,05	102,7	2,683	7,198
QCFCBS	15.3.2019	1,51	1,50	99,5	-0,464	0,215
QCFCBS	18.3.2019	1,51	1,50	99,4	-0,596	0,355
QCPOMMI	15.3.2019	1,24	1,30	104,9	4,919	24,200
QCPOMMI	18.3.2019	1,24	1,33	107,0	7,016	49,226
QCPOMMI	19.3.2019	1,24	1,29	104,2	4,194	17,586
QCPOMMI	19.3.2019	1,24	1,29	104,4	4,355	18,965
QCFCBS	19.3.2019	1,51	1,51	99,7	-0,265	0,070
QCFCBS	19.3.2019	1,51	1,48	97,7	-2,252	5,070
18VA06586	20.3.2019	4,82	2,72	56,5	-43,510	1893,132
18VA06588	20.3.2019	6,19	5,61	90,7	-9,272	85,978
18VA06704	14.2.2019	1,37	1,63	118,7	18,709	350,026
					Neliöiden summa	3614,04
					Hav. lkm-1	30
					Syst.virhe / %	3,42
					(95% TARKKUUS= 2*syst.virhe)	6,83

**Analyytti 3:
Bromi**

Näyte	PVM	Teor. pit./ %	Hav.pit. / %	Saanto- %	Ero-%	Edell. neliö
QCFCBS	27.2.2019	1,34	1,31	97,8	-2,239	5,012
QCFCBS	27.2.2019	1,34	1,35	100,9	0,896	0,802
QCFCBS	1.3.2019	1,34	1,21	90,5	-9,522	90,676
QCFCBS	1.3.2019	1,34	1,23	91,5	-8,485	71,996
QCFCBS	4.3.2019	1,34	1,24	92,8	-7,209	51,969
QCFCBS	6.3.2019	1,34	1,25	93,5	-6,493	42,153
QCFCBS	6.3.2019	1,34	1,34	100,0	0,000	0,000
QCFCBS	8.3.2019	1,34	1,28	95,4	-4,627	21,408
QCFCBS	12.3.2019	1,34	1,25	93,5	-6,493	42,153
QCFCBS	12.3.2019	1,34	1,31	97,8	-2,239	5,012
18VA06302	1.3.2019	0,44	0,45	103,5	3,463	11,994
18VA06300	20.2.2019	5,34	4,77	89,4	-10,570	111,719
18VA06590	1.3.2019	0,36	0,37	100,6	0,551	0,304
QCFCBS	15.3.2019	1,34	1,27	94,7	-5,299	28,074
QCFCBS	18.3.2019	1,34	1,31	97,5	-2,537	6,438
QCFCBS	19.3.2019	1,34	1,30	96,9	-3,060	9,362
QCFCBS	19.3.2019	1,34	1,26	93,7	-6,343	40,237

18VA06298	19.3.2019	1,71	1,20	70,1	-29,930	895,792
					Neliöiden summa	1435,102
					Hav. lkm-1	17
					Syst.virhe / %	9,19
					(95% TARKKUUS= 2*syst.virhe)	18,38

Analyytti 4:
Rikki

Näyte	PVM	Teor. pit./ %	Hav.pit. / %	Saanto- %	Ero-%	Edell. neliö
QCPOMMI	12.2.2019	0,29	0,32	110,3	10,345	107,015
QCPOMMI	12.2.2019	0,29	0,30	103,4	3,448	11,891
QCPOMMI	13.2.2019	0,29	0,31	105,9	5,862	34,364
QCPOMMI	13.2.2019	0,29	0,31	107,2	7,241	52,438
QCPOMMI	13.2.2019	0,29	0,30	103,8	3,793	14,388
QCPOMMI	26.2.2019	0,29	0,32	109,7	9,655	93,222
QCFCBS	27.2.2019	1,24	1,18	95,2	-4,839	23,413
QCFCBS	27.2.2019	1,24	1,25	100,8	0,806	0,650
QCFCBS	1.3.2019	1,24	1,14	91,6	-8,427	71,021
QCFCBS	1.3.2019	1,24	1,11	89,6	-10,411	108,395
QCFCBS	4.3.2019	1,24	1,09	87,6	-12,419	154,240
QCFCBS	6.3.2019	1,24	1,19	96,0	-3,952	15,615
QCFCBS	6.3.2019	1,24	1,20	96,8	-3,226	10,406
QCPOMMI	8.3.2019	0,29	0,33	113,8	13,793	190,250
QCFCBS	8.3.2019	1,24	1,12	89,9	-10,081	101,619
QCPOMMI	11.3.2019	0,29	0,30	103,4	3,448	11,891
QCFCBS	12.3.2019	1,24	1,18	94,8	-5,161	26,639
QCFCBS	12.3.2019	1,24	1,23	99,4	-0,645	0,416
18VA06291	1.3.2019	0,16	0,18	114,5	14,516	210,718
18VA06302	1.3.2019	0,40	0,37	94,7	-5,316	28,265
18VA06300	20.2.2019	0,37	0,36	97,8	-2,186	4,778
18VA06590	1.3.2019	0,58	0,57	99,5	-0,522	0,272
QCFCBS	15.3.2019	1,24	1,24	99,8	-0,242	0,059
QCFCBS	18.3.2019	1,24	1,20	96,5	-3,468	12,025
QCPOMMI	15.3.2019	0,29	0,35	119,7	19,655	386,326
QCPOMMI	18.3.2019	0,29	0,32	109,0	8,966	80,380
QCPOMMI	19.3.2019	0,29	0,27	93,4	-6,552	42,925
QCPOMMI	19.3.2019	0,29	0,31	107,2	7,241	52,438
QCFCBS	19.3.2019	1,24	1,16	93,6	-6,371	40,589
QCFCBS	19.3.2019	1,24	1,17	94,0	-5,968	35,614
18VA06298	19.3.2019	0,24	0,25	103,3	3,306	10,928
					Neliöiden summa	1933,190
					Hav. lkm-1	30
					Syst.virhe / %	8,03
					(95% TARKKUUS= 2*syst.virhe)	16,05

Liite 2/2

19PR00879										
D31-4C	Vesipit.	0,46	0,51	0,44	0,43			0,46	8,41	70,68
19PR00873										
D31-3B	Liuotin	3,52	3,66	3,75	3,64			3,64	2,66	7,07
18VA06291		1,00	1,01					1,01	0,77	0,59
18VA06590		1,07	1,03					1,05	2,49	6,18
18VA06302		0,51	0,54					0,52	3,85	14,86
18VA06702		1,09	1,10					1,10	0,64	0,42
18VA06704		1,66	1,60					1,63	2,39	5,71
QCFCBS		1,55	1,53					1,54	0,92	0,84
QCFCBS		1,54	1,64					1,59	4,40	19,40
QCPOMMI		1,27	1,18					1,23	5,24	27,48
QCPOMMI		1,23	1,22	1,27				1,24	2,24	5,03
QCFCBS		1,51	1,48					1,49	1,42	2,02
QCPOMMI		1,29	1,29					1,29	0,11	0,01
18VA06586		1,37	1,56					1,46	9,05	81,86
18VA06588		5,73	5,50					5,61	2,91	8,47
19CV00133	CV-REF	0,72	0,85					0,78	12,08	145,97
19CV00117	CV-REF	0,46	0,50	0,43				0,46	8,43	70,98
19CV00135	CV-REF	0,53	0,36	0,44				0,44	19,10	364,96
									Summa	1245,96
									Sarjojen	
									lkm-1	27
									Sat.virhe /	
									%	6,79
									Toistetta-	
									vuus / %	13,59

**Analyytti 3:
Bromi**

Näyte	Matriisin tarkennus	Hav.pit . A/ %	Hav.pit . B/ %	Hav.pit . C/ %	Hav.pit . D/ %	Hav.pit . E/ %	Hav.pit . F/ %	Kes- kiarv o	Keskiha- jonta-%	KH-%:n neliö
INL132243	Muu liuotin- jäte	2,90	2,56	2,42	2,15	2,26	2,48	2,46	10,62	112,83
INL132340	Orgaaninen jätevesi	0,21	0,21	0,22	0,22			0,22	2,78	7,72
19PR00734										
D31-11A	Liuotin	0,21	0,15	0,20	0,19	0,21	0,23	0,20	12,89	166,16
19PR00841										
D31-9A	Liuotin	0,57	0,55	0,51	0,56	0,53	0,53	0,54	4,22	17,82
INL132272	Muu liuotin- jäte	1,67	1,67					1,67	0,08	0,01
INL132563	Muu liuotin- jäte	5,22	5,19					5,21	0,41	0,17
19PR00873										
D31-3B	Liuotin	5,36	5,09	5,33	4,40			5,05	8,81	77,60
18VA06590		0,36	0,37					0,37	2,32	5,40
18VA06300		4,42	5,13					4,77	10,46	109,44
18VA06302		0,44	0,47					0,45	4,98	24,85
QCFCBS		1,25	1,34					1,30	4,74	22,51
QCFCBS		1,25	1,31					1,28	3,15	9,89
QCFCBS		1,30	1,26					1,28	2,44	5,94
18VA06298		1,06	1,34					1,20	16,24	263,68
									Summa	824,02
									Sarjojen	
									lkm-1	13

Sat.virhe / % 7,96
Toistettavuus / % 15,92

Analyytti
4: Rikki

Näyte	Matriisin tarkennus	Hav.pit . A/ %	Hav.pit . B/ %	Hav.pit . C/ %	Hav.pit . D/ %	Hav.pit . E/ %	Hav.pit . F/ %	Keskiarvo	Keskihajonta-%	KH-%:n neliö
INL132243	Muu liuotinjäte	0,39	0,38	0,32	0,33			0,35	9,80	96,07
INL131540	Koksi	4,84	5,37	4,27	4,79			4,82	9,31	86,71
INL131477	Ioninvaihtohartsin kiinteä	5,57	5,38					5,48	2,45	6,02
INL132272	Muu liuotinjäte	0,99	0,94	0,68	0,69			0,83	19,62	385,09
INL132340	Orgaaninen jäte- vesi	0,91	0,92	0,91	0,93			0,92	0,91	0,83
INL131877	Säiliöiden puhdistusjäte, kiinteä	1,31	1,32	1,35	1,32	1,22	1,21	1,29	4,49	20,20
19PR0073										
4 D31-11A	Liuotin	0,18	0,19	0,18	0,19	0,15	0,18	0,18	8,45	71,40
19PR0084										
1 D31-9A	Liuotin	0,33	0,34	0,27	0,37	0,32	0,34	0,33	9,39	88,17
19PR0087										
1 D31-6A	Tukipolttoaine	0,44	0,44	0,43	0,43	0,48	0,45	0,44	3,70	13,65
19PR0089										
7 D31-4C	Liuotin	0,15	0,17	0,12	0,12			0,14	17,05	290,61
18VA06291		0,16	0,20					0,18	16,33	266,77
18VA06590		0,58	0,57					0,57	0,99	0,98
18VA06300		0,35	0,37					0,36	3,16	9,99
18VA06302		0,35	0,40					0,37	9,83	96,66
QCFCBS		1,19	1,20					1,20	0,53	0,28
QCFCBS		1,18	1,23					1,20	3,29	10,82
QCPOMMI		0,32	0,30					0,31	4,80	23,02
QCPOMMI		0,31	0,31	0,30				0,31	1,63	2,67
QCFCBS		1,16	1,17					1,16	0,30	0,09
QCPOMMI		0,27	0,31					0,29	9,72	94,47
18VA06298		0,24	0,26					0,25	4,25	18,07
INL131795	Pastamainen jäte	2,57	2,64					2,60	1,96	3,82
										1586,3
									Summa	8
									Sarjojen	
									lkm-1	21
									Sat.virhe / %	8,69
									Toistettavuus / %	17,38

MITTAUSEPÄVARMUUSLASKELMAT

Liite 3

Analyytti	Fluori
Sat.virhe %	5,18
Toistettavuus %	10,36
Syst.virhe %	9,09
Tarkkuus %	18,17
punnitsemisen virhe%*	0,027
pipetoinnin virhe%*	1,30
Mittausepävarmuus	10,54
Laaj. ME %	21,08

Analyytti	Kloori
Sat.virhe %	6,79
Toistettavuus %	13,59
Syst.virhe %	3,42
Tarkkuus %	6,83
punnitsemisen virhe%*	0,027
pipetoinnin virhe%*	1,30
Mittausepävarmuus	7,71
Laaj. ME %	15,43

Analyytti	Bromi
Sat.virhe %	7,96
Toistettavuus %	15,92
Syst.virhe %	9,19
Tarkkuus %	18,38
punnitsemisen virhe%*	0,027
pipetoinnin virhe%*	1,30
Mittausepävarmuus	12,23
Laaj. ME %	24,45

Analyytti	Rikki
Sat.virhe %	8,69
Toistettavuus %	17,38
Syst.virhe %	8,03
Tarkkuus %	16,05
punnitsemisen virhe%*	0,027
pipetoinnin virhe%*	1,30
Mittausepävarmuus	11,90
Laaj. ME %	23,81

Menetelmien vertailu

Valitaan 2-suuntainen verrannollisten parien t-testi 1 % merkitsevyystasolla

Nollahypoteesi H₀: Menetelmillä ei ole eroa

Vaihtoehtoinen hypoteesi H₁: Menetelmillä on eroa

FLUORI

Näyte	x1	x2	di = x1 - x2	di ²
1	1,47	1,20	0,27	0,0712
2	5,80	5,10	0,70	0,4886
3	0,29	0,21	0,08	0,0071
4	0,23	0,22	0,01	0,0001
5	0,39	0,33	0,06	0,0035
6	0,27	0,25	0,03	0,0008
7	6,31	6,19	0,12	0,0139
8	0,27	0,23	0,04	0,0019

Yht. 1,31 0,587039196

Keskiarvo 0,16

Varianssi 0,053376653

Testimuuttuja 1,999512881

Kriittinen arvo (taulukosta) 2,365

Johtopäätökset

Kaksisuuntaisessa testissä arvolla $f=7$ merkitsevyystasolla 1 % t-jakauman kriittinen arvo on $t=3,499$. Koska testimuuttuja $2,000 < 3,499$, jää nollahypoteesi voimaan.

Tulkinta

Menetelmillä ei katsota olevan eroa 1 %:n merkitsevyystasolla.

Tulos on tilastollisesti merkitsevä.

KLOORI

Näyte	x1	x2	di = x1 - x2	di ²
1	29,94	31,60	-1,66	2,7672
2	0,34	0,27	0,07	0,0049
3	0,55	1,00	-0,45	0,2057
4	27,76	25,00	2,76	7,6259
5	0,22	0,19	0,03	0,0007
6	0,27	0,24	0,03	0,0012
7	5,54	5,90	-0,36	0,1267
8	2,76	2,70	0,06	0,0034
9	3,42	4,10	-0,68	0,4669
10	4,41	4,40	0,01	0,0001
11	0,46	0,45	0,01	0,0001
12	3,64	3,60	0,04	0,0019

Liite 4/2

13	1,01	0,97	0,04	0,0014
14	1,05	1,03	0,02	0,0005
15	0,52	0,57	-0,05	0,0021
16	1,10	1,08	0,02	0,0003
17	1,63	1,37	0,26	0,0663
18	2,72	4,82	-2,10	4,3899
19	5,61	6,19	-0,58	0,3347

Yht.	-2,53	15,99965579
Keskiarvo	-0,13	
Varianssi	0,870207156	
Testimuuttuja	-0,621313975	
Kriittinen arvo (taulukosta)	2,878	

Johtopäätökset

Kaksisuuntaisessa testissä arvolla $f=18$ merkitsevyystasolla 1 % t-jakauman kriittinen arvo on $t=2,878$. Jakauman symmetrisyyden perusteella $-t=-2,878$. Koska testimuuttuja $-0,621 > -2,878$, jää nollahypoteesi voimaan.

Tulkinta

Menetelmillä ei katsota olevan eroa 1 %:n merkitsevyystasolla.
Tulos on tilastollisesti merkitsevä.

BROMI

Näyte	x1	x2	d1 = x1 - x2	di^2
1	2,46	2,90	-0,44	0,1923
2	0,22	0,16	0,06	0,0031
3	0,20	0,19	0,01	0,0001
4	0,54	0,53	0,01	0,0001
5	1,67	1,70	-0,03	0,0008
6	5,21	6,90	-1,69	2,8580
7	5,05	6,40	-1,35	1,8353
8	0,37	0,36	0,00	0,0000
9	4,77	5,34	-0,56	0,3181
10	0,45	0,44	0,02	0,0002
11	1,20	1,71	-0,51	0,2627

Yht.	-4,50	5,470792961
Keskiarvo	-0,41	
Varianssi	0,36328009	
Testimuuttuja	-2,249318826	
Kriittinen arvo (taulukosta)	3,169	

Johtopäätökset

Kaksisuuntaisessa testissä arvolla $f=10$ merkitsevyystasolla 1 % t-jakauman kriittinen arvo on $t=3,169$. Jakauman symmetrisyyden perusteella $-t=-3,169$. Koska testimuuttuja $-2,249 > -3,169$, jää nollahypoteesi voimaan.

Tulkinta

Menetelmillä ei katsota olevan eroa 1 %:n merkitsevyystasolla.
Tulos on tilastollisesti merkitsevä.

RIKKI

Näyte	x1	x2	di = x1 - x2	di ²
1	0,46	0,31	0,15	0,0220
2	4,82	4,90	-0,08	0,0066
3	5,48	5,30	0,18	0,0306
4	0,83	0,77	0,06	0,0032
5	0,92	0,90	0,02	0,0003
6	1,12	1,20	-0,08	0,0061
7	0,18	0,17	0,01	0,0001
8	0,33	0,33	0,00	0,0000
9	0,44	0,47	-0,03	0,0007
10	0,18	0,16	0,02	0,0005
11	0,57	0,56	0,01	0,0001
12	0,36	0,37	-0,01	0,0001
13	0,37	0,40	-0,02	0,0004
14	0,25	0,24	0,01	0,0001
15	2,60	2,67	-0,07	0,0044
		Yht.	0,17	0,0753
		Keskiarvo	0,01	
		Varianssi	0,005243666	
		Testimuuttuja	0,596055276	
		Kriittinen arvo (taulukosta)	2,977	

Johtopäätökset

Kaksisuuntaisessa testissä arvolla $f=14$ merkitsevyystasolla 1 % t-jakauman kriittinen arvo on $t=2,977$. Koska testimuuttuja $0,596 < 2,977$, jää nollahypoteesi voimaan.

Tulkinta

Menetelmillä ei katsota olevan eroa 1 %:n merkitsevyystasolla.
Tulos on tilastollisesti merkitsevä.

MENETELMIEN VERTAILULASKELMAT

Liite 5/1

Analyytti 1: Fluori

Näyte	PVM	Keskiarvo (kalorimetrihajo- tus) %	Tulos (happipommitus) %	Saanto- %	Ero- %
INL132243	26.2.2019 & 12.3.2019	1,47	1,20	122,24	22,24
INL132272	27.2.2019 & 6.3.2019 26.2.2019 & 5.3.2019 & 7.3.2019	5,80	5,10	113,71	13,71
INL131877		0,29	0,21	140,01	40,01
INL132497	7.3.2019	0,23	0,22	103,48	3,48
18VA06291	1.3.2019	0,39	0,33	117,77	17,77
18VA06302	1.3.2019	0,27	0,25	111,61	11,61
18VA06588	20.3.2019	6,31	6,19	101,91	1,91
INL131795	22.3.2019	0,27	0,23	119,40	19,40
Keskiarvo				116,27	16,27

Analyytti 2: Kloori

Näyte	PVM	Keskiarvo (kalorimetrihajo- tus) %	Tulos (happipommitus) %	Saanto- %	Ero- %
INL132243	26.2.2019 & 12.3.2019	29,94	31,60	94,74	-5,26
INL131540	27.2.2019 & 12.3.2019	0,34	0,27	125,88	25,88
INL131477	26.2.2019	0,55	1,00	54,65	45,35
INL132272	27.2.2019 & 6.3.2019	27,76	25,00	111,05	11,05
INL132340	26.2.2019 & 12.3.2019 26.2.2019 & 5.3.2019 & 7.3.2019	0,22	0,19	113,82	13,82
INL131877	4.3.2019 & 7.3.2019 & 15.3.2019	0,27	0,24	114,14	14,14
19PR00734 D31- 11A	6.3.2019 & 12.3.2019 & 15.3.2019	5,54	5,90	93,97	-6,03
19PR00841 D31- 9A	6.3.2019 & 12.3.2019 & 15.3.2019	2,76	2,70	102,16	2,16
INL132563	1.3.2019 & 6.3.2019	3,42	4,10	83,33	16,67
INL132497	7.3.2019	4,41	4,40	100,25	0,25
19PR00879 D31- 4C	12.3.2019 & 15.3.2019	0,46	0,45	102,11	2,11
19PR00873 D31- 3B	12.3.2019	3,64	3,60	101,22	1,22
18VA06291	1.3.2019	1,01	0,97	103,86	3,86
18VA06590	1.3.2019	1,05	1,03	102,18	2,18
18VA06302	1.3.2019	0,52	0,57	92,05	-7,95
18VA06702	13.2.2019	1,10	1,08	101,57	1,57
18VA06704	14.2.2019	1,63	1,37	118,80	18,80
18VA06586	20.3.2019	2,72	4,82	56,49	43,51
18VA06588	20.3.2019	5,61	6,19	90,65	-9,35
Keskiarvo				98,05	-1,95

Analyytti 3: Bromi

Näyte	PVM	Keskiarvo (kalorimetrihajo- tus) %	Tulos (happipommitus) %	Saanto- %	Ero- %
INL132243	26.2.2019 & 12.3.2019	2,46	2,90	84,88	15,12
INL132340	26.2.2019 & 12.3.2019	0,22	0,16	135,00	35,00
19PR00734 D31- 11A	4.3.2019 & 7.3.2019 & 15.3.2019	0,20	0,19	104,64	4,64
19PR00841 D31- 9A	6.3.2019 & 12.3.2019 & 15.3.2019	0,54	0,53	102,08	2,08
INL132272	6.3.2019	1,67	1,70	98,29	-1,71

Liite 5/2

INL132563	1.3.2019	5,21	6,90	75,50	24,50	-
19PR00873 D31-3B	12.3.2019	5,05	6,40	78,83	21,17	-
18VA06590	1.3.2019	0,37	0,36	100,55	0,55	-
18VA06300	20.2.2019	4,77	5,34	89,43	10,57	-
18VA06302	1.3.2019	0,45	0,44	103,46	3,46	-
18VA06298	19.3.2019	1,20	1,71	70,03	29,97	-
				Keskiarvo	94,79	-5,21

Analyytti 4: Rikki

Näyte	PVM	Keskiarvo (kalorimetrihajo- tus) %	Tulos (happipommitus) %	Saanto- %	Ero- %	
INL132243	26.2.2019 & 12.3.2019	0,35	0,31	114,27	14,27	
INL131540	27.2.2019 & 12.3.2019	4,82	4,90	98,34	-1,66	
INL131477	26.2.2019	5,48	5,30	103,30	3,30	
INL132272	27.2.2019 & 6.3.2019	0,83	0,77	107,34	7,34	
INL132340	26.2.2019 & 12.3.2019	0,92	0,90	102,06	2,06	
INL131877	26.2.2019 & 5.3.2019 & 7.3.2019	1,29	1,20	107,38	7,38	
19PR00734 D31-11A	4.3.2019 & 7.3.2019	0,18	0,17	104,90	4,90	
19PR00841 D31-9A	6.3.2019	0,33	0,33	99,19	-0,81	
19PR00871 D31-6A	12.3.2019	0,44	0,47	94,43	-5,57	
18VA06291	1.3.2019	0,18	0,16	114,52	14,52	
18VA06590	1.3.2019	0,57	0,56	101,96	1,96	
18VA06300	20.2.2019	0,36	0,37	97,81	-2,19	
18VA06302	1.3.2019	0,37	0,40	94,68	-5,32	
18VA06298	19.3.2019	0,25	0,24	104,39	4,39	
INL131795	22.3.2019	2,60	2,67	97,53	-2,47	
				Keskiarvo	102,81	2,81

Vanhalla ja uudella menetelmällä saadut tulokset ovat muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta mittausepävarmuuden sisällä.

Tämän perusteella voidaan todeta, että menetelmillä saadaan vastaavia tuloksia ja uusi menetelmä voidaan ottaa käyttöön.