



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Opinnäytetyö
COD_{Cr}-laitteiston käyttöönotto
(Rauman ympäristölaboratoriolle)

Riku Savila

Laboratorialan koulutusohjelma

2008

| | |
|--|----------------------------|
| Laboratorioalan koulutusohjelma | |
| Tekijä: Riku Tapani Savila | |
| Työn nimi: COD _{Cr} -laitteiston käyttöönotto (Rauman ympäristö-laboratoriolle) | |
| | Ohjaaja: Hanna Hänninen |
| Opinnäytetyön valmistumisajankohta: 01.09.2008 | Sivumäärä: 28 |
| <p>Rauman ympäristölaboratoriossa suoritettiin COD_{Cr} -laitteiston ja -menetelmän käyttöönotto. Laitteisto koostuu HachLange spektrofotometrillä DR 2800 ja polttolaitteistosta LT 200-1. Työssä käytettiin esidispensoituja putkia ja menetelmästä tehtiin laaja validointi akkreditointia varten.</p> <p>Tähän asti COD_{Cr} -analyysit suoritettiin alihankintana, mutta tämä menettely ei enää olisi onnistunut alihankinnasta vastaavan laboratorion muutosten johdosta. Tästä johtuen ympäristölaboratoriolle päätettiin hankkia mahdollisuus suorittaa kyseinen analyysi itse.</p> <p>Tässä dokumentissa kerrotaan suoritettujen analyysien, ja perustelut valituille raja-arvoille. Mukana ovat myös mittauksista saadut tulokset ja suoritettujen laskujen, sekä menetelmän perusteiden kuvaus joka mukailee ISO 15705:2002(E) -ohjetta.</p> <p>Menetelmän käyttöönotto suoritettiin seuraten pääasiallisesti Rauman ympäristölaboratorion menettelytapaohjetta nro. 27, joka kuvaa laboratorion sisäiset vaatimukset käyttöönotettaville uusille menetelmille ja laitteille. Pohjana käytettiin myös ISO 15705:2002(E) ohjetta, sillä menetelmä aiottiin akkreditoida käyttöönoton jälkeen, ja tämä vaatii että käytetty menetelmä olisi ISO 15705:2002(E):n mukainen. Apuina käytettiin myös muita lähinnä validointia käsitteleviä kirjoja (mainittu viitteissä), sekä valmistajalta saatuja tietoja ja suosituksia.</p> <p>Menetelmän käyttöönoton aikana eri vaiheiden tulokset hyväksyttiin laboratorion johtajalla (kemisti Eeva Peura) ja uusien laitteiden käyttöönotosta vastaavalla laborantilla (Seija Heinilä). Työn lopuksi muut laborantit perehdyttiin mittauksen suorittamiseen.</p> | |
| Hakusanat: ST-COD, DR 2800, HachLange, ISO 15705:2002(E), COD _{Cr} , Rauman ympäristölaboratorio | |
| Säilytyspaikka: Turun ammattikorkeakoulun kirjasto | |

| | |
|---|--|
| Degree Programme in Biotechnology and Food Technology | |
| Author: Riku Tapani Savila | |
| Title: Introduction of COD _{Cr} equipment for Rauma Environmental Laboratory | |
| Laboratory Technology | Instructor: Hanna Hänninen Lecturer |
| Date: September 2008 | Total number of pages: 28 |
| <p>This thesis concerns the introduction of COD_{Cr} measurement equipment and method for the environmental laboratory of Rauma.</p> <p>The equipment which was introduced included a HachLange DR 2800 spectrophotometer and an LT 200-1 dry thermostat. The method uses predispensed glass tubes into which the sample is added. The method was validated thoroughly for accreditation for later use with samples provided by customers.</p> <p>The purpose of this introduction was to enable the laboratory to perform the measurements without the need for the previously used subcontracting.</p> <p>The measurements performed and the limits applied are described in this thesis report. The calculated results obtained from the various measurements and the calculations used are included. A description of the method in compliance with ISO 15705:2002(E) is also included.</p> <p>The introduction was mainly performed according to the requirements of the laboratory's in-house document which is the main guideline in the laboratory when a new method and/or new equipment are taken into use. Other instructions which were followed were taken mainly from the ISO 15705:2002(E) document. Any other literature used is mentioned in the sources. Also the advice given by the manufacturer played a part in the introduction process.</p> <p>The entire project was supervised by the Head of the Laboratory (chemist Eeva Peura) and Seija Heinilä, laboratorium. At the end of the project every laboratorian was familiarized with the method.</p> | |
| Keywords: ST-COD, DR 2800, HachLange, ISO 15705:2002(E), COD _{Cr} , environmental laboratory of Rauma | |
| Deposit at: TUAS Library | |

SISÄLTÖ

| | |
|--|-----------|
| JOHDANTO | 5 |
| 1. MENETELMÄ | 7 |
| 1.1 Teoria | 7 |
| 1.2 Periaate | 7 |
| 1.3 Häiriötekiät | 8 |
| 2. LAITTEISTOKOKONAISUUS | 9 |
| 2.1 Esidispensoidut putket, LCI 500 | 9 |
| 2.2 Polttolaitteisto, LT 200-1 Reactor 1 Block | 10 |
| 2.3 Spektrofotometri, DR 2800 | 11 |
| 2.4 Kaupallinen standardi, Addista LCA 700 | 12 |
| 3. LAADUNVARMISTUSPARAMETRIT | 13 |
| 3.1 Lineaarisuus | 13 |
| 3.2 Toteamis- ja määrittäysraja | 14 |
| 3.3 Määrittäysrajan varmistus | 14 |
| 3.4 Satunnainen virhe | 14 |
| 3.5 Systemaattinen virhe | 15 |
| 3.6 Laajennettu kokonaismittausepävarmuus | 15 |
| 3.7 Toistettavuus | 15 |
| 3.8 X –kortti | 16 |
| 3.9 Haponkestävien aineiden hapettumisen varmistus | 16 |
| 3.10 Uusittavuus | 17 |

| | |
|--|-----------|
| 4. TYÖN SUORITUS JA TULOKSET | 18 |
| 4.1 Alkutoimet, näytteen käsittely ja yleinen kuvaus | 18 |
| 4.2 Lineaarisuus | 19 |
| 4.3 Toteamis- ja määrittäysraja | 20 |
| 4.4 Määrittäysrajan varmistus | 21 |
| 4.5 Satunnainen virhe | 21 |
| 4.6 Systemaattinen virhe | 21 |
| 4.7 Kokonaismittausepävarmuus | 22 |
| 4.8 Toistettavuus ja X -kortti | 22 |
| 4.9 Haponkestävien aineiden hapettumisen varmistus | 23 |
| 4.10 Uusittavuus | 24 |
| 4.11 Tulosten yhteenveto | 25 |
| 5. LOPPUYHTEENVETO JA KIITOKSET | 26 |
| LÄHTEET | 28 |

KUVIOT

| | |
|--|----|
| Kuva 1: Esidispensoitu näyteputki | 9 |
| Kuva 2: Esidispensoitujen putkien laatikko ja tyyppimerkintä | 9 |
| Kuva 3: Polttolaitteisto LT 200-1 | 10 |
| Kuva 4: Spektrofotometri DR 2800 | 11 |
| Kuva 5: Spektrofotometrin käyttöjärjestelmä | 11 |
| Kuva 6: Standardi addista LCA 700 | 12 |
| Kuva 7: Ringtest:it (vihreä ja sininen) sekä standardi | 12 |
| Kuva 8: Lineaarisuuden kuvaaja | 20 |
| Kuva 9: Käyttöönotettu laatukortti (X -kortti) | 23 |
| Kuva 10: Yksittäisten näytteiden uusittavuuden poikkeamat | 24 |

TAULUKOT

| | |
|--|----|
| Taulukko 1: Laadunvarmistus parametrien tulokset | 25 |
|--|----|

JOHDANTO

Rauman ympäristölaboratoriossa tehdään vesianalyysejä kuntayhtymän ja asiakkaiden talous- ja jätevesistä. Eräs näistä analyyseistä on veden kemiallisen hapenkulutuksen mittaaminen, joka yleensä tehdään vain jätevesistä.

Tähän asti veden kemiallisen hapenkulutuksen määrittäminen on tilattu alihankintana Rauman jätevedenpuhdistamon laboratoriosta, sillä ympäristölaboratoriolla ei ole ollut määrittämiseen tarvittavia laitteita. Jätevedenpuhdistamon laboratorion sisäisten vaihdosten johdosta kyseistä analyysiä ei enää olisi voitu tilata alihankintana, joten päätettiin, että määrittämisen siirto ympäristölaboratoriolle olisi taloudellisesti kannattavaa.

Menetelmäksi haluttiin esidispensoituja putkia käyttävä kokonaisuus, sillä alihankinnassa käytössä ollut käsin suoritettava titraus on työturvallisuuden kannalta haitallisempi johtuen käytettävistä erittäin myrkyllisistä aineista. Myrkyllisten aineiden käsittelyä vältetään täysin käytettäessä esidispensoituja putkia. Lisäksi käsin suoritettava titrausmenetelmä on huomattavasti hitaampi tapa analyysin suoritukseen kuin esidispensoidut putket.

Kunnallissäädösten mukaisesti kolmelta eri laitevalmistajalta oli pyydetty laitteet ja materiaalit testattavaksi. Laitteistojen ja materiaalien toimittajat olivat OneMed Oy joka edusti Macherey-Nagel:ia, Sarlin Oy Ab, joka edusti HachLange:a sekä VWR International Oy, joka edusti Merck:iä. Näistä kolmesta aikaisemmissa testeissä sopivimmaksi oli havaittu Sarlin:in laitteistokokonaisuus.

Tehtäväkseni annettiin kyseisen menetelmän ja laitteistokokonaisuuden käyttöönotto Rauman ympäristölaboratoriolle. Työhön sisältyi menetelmän ja laitteiston testaus ja validointi, sekä lopuksi sisäisen ohjeen kirjoittaminen ja laboranttien perehdyttäminen. Tästä tekstissä mainittu laitteistokokonaisuus tarkoittaa sekä putkia, laitteita että itse menetelmää.

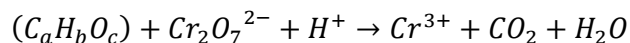
Uusi COD_{Cr} -määritys akkreditoidaan, joten menetelmän piti olla ISO 15705:2002(E) -standardin mukainen. Mittaukset tehtiin joko ISO 15705:2002(E) -standardin¹ tai laboratorion sisäisenohjeen² mukaisesti. Kun ohjeiden antamat raja-arvot poikkesivat toisistaan valittiin tiukempi vaatimus. Suoritettuihin mittauksiin käytettiin apuna myös MIKES:in opasta³ ja sisäisen laadunohjauksen kirjaa⁴.

1. MENETELMÄ

Menetelmän lyhyt kuvaus on kirjoitettu mukailleen Rauman ympäristölaboratoriolle tekemääni työohjetta⁵, joka pohjautui ISO 15705:2002(E) -ohjeeseen¹ ja sisäiseen menettelytapa ohjeeseen², jossa on kerrottu laboratorion sisäisesti asetetut vaatimukset menetelmien validoinnin tarkkuudelle.

1.1 Teoria

Veden kemiallisella hapenkulutuksella tarkoitetaan sen hapen massaa joka on kulunut, kun kaikki vedessä ollut orgaaninen aine on hapettunut. Tuloksen tarkkuus riippuu siitä kuinka täydellistä hapettuminen on määrityksessä ollut. ISO 15705:2002(E) testien mukaan monet orgaaniset ja suurin osa pelkistävästä epäorgaanisista aineista hapettuu 90-100%:sti, joten näytteessä olleiden pelkistävien tai hapettavien aineiden vaikutukset ovat mukana tuloksessa. ISO 15705:2002(E) mukaan menetelmällä saatava tulos on realistinen mitta teoreettiselle hapen kulutukselle jätevesistä, jotka sisältävät orgaanisia ja pelkistäviä epäorgaanisia aineita.^{1,5} Reaktio tapahtuu seuraavan kaavan mukaisesti¹:



Näytteen koostumus vaikuttaa saatuun tulokseen. Tulos ei vastaa todellisuutta esim. näytteissä, jotka sisältävät paljon heikosti hapettuvia yhdisteitä kuten typpi- ja heterosykliset yhdisteet. Paljon heikosti hapettuvia yhdisteitä esiintyy esim. likaisissa teollisuusjätevesissä.^{1,5}

1.2 Periaate

Näytteet hapetetaan rikkihapolla ja kaliumdikromaatilla polttamalla näytettä 2 h ±10 min 150 °C ±5 °C:ssa. Poltossa on mukana hopeasulfaattia ja elohopea(II)sulfaattia.

Hopea katalysoi haponkestävien aineiden hapettumista ja elohopea vähentää kloridi-ionien aiheuttamaa häiriötä. Näytteen hapettamiseen kulutetun dikromaatin määrä määritetään mittaamalla jäljelle jäänyt Cr(IV) -pitoisuus DR2800 spektrofotometrillä aallonpituusalueella $440 \pm 20\text{nm}$. Tämän jälkeen laite vertaa saatua absorbanssia sisäiseen standardikäyrään ja tulostaa COD_{Cr} -konsentraation. Laite nollataan tislatususta vedestä tehdyllä nollanäytteellä ennen varsinaisen näytteen mittaamista.

Polton jälkeen näytteen tulisi olla kirkas. Jos näyte on samea tai poikkeavan värinen, se laimennetaan tai määritetään tarvittaessa titrimetrisellä menetelmällä, joka kuvataan ISO 15705:2002(E) -ohjeessa.¹ Käsien tehtäviä titrauksia ei kuitenkaan tarvittu suorittaa, sillä sameiden näytteiden laimentaminen oli riittävä toimenpide.

1.3 Häiriötekijät

Suuret kloridipitoisuudet aiheuttavat tuloksen pienenemistä, mikä johtuu kloridi-ionien hapettumisesta klooriksi. Kloridi-ionien aiheuttama virhe pienenee, mutta ei kokonaan poistu elohopea(II)sulfaatin lisäyksellä. Elohopea(II)sulfaatti sitoo kloridi-ionit liukoiseksi kloromerkuraatti(II) kompleksiksi. Valmistajan putkille antama kloridi-ionien häiriöraja oli 1000mg/l. Jos näyte ylitti kyseisen pitoisuuden se piti laimentaa.

Mangaani voi aiheuttaa tuloksen pienenemistä, mutta ISO 15705:2002(E) -ohjeen mukaan mangaanin vaikutus ei ole merkittävä tämän menetelmän mittausalueella. ISO 15705:2002(E) -standardin mukaan 500 mg/l:n mangaanisulfaattiliuos pienensi tulosta 7 mg/l ja 8 mg/l.

Monet aromaattiset hiilivedyt ja pyridiini eivät hapetu riittävästi. Jotkin haihtuvat orgaaniset aineet saattavat välttää hapettumisen haihtumalla. Orgaaninen typpi muuttuu normaalisti ammoniumioneiksi, ja ammonium-ionit eivät hapetu.^{1,5} Poikkeama on kuitenkin ISO 15705:2002(E) -ohjeen mukaan yleisesti niin pieni, että sen voi jättää huomiotta.

2. LAITTEISTOKOKONAISUUS

Laitteistokokonaisuus muodostui neljästä osasta: esidispensoidut putket, polttolaitteisto, spektrofotometri ja kaupallinen standardi. Tuotteita edusti Sarlin Oy Ab ja niiden merkkinä oli Hach Lange (yhteyshenkilö: Soile Kuisma, puh. 010 550 4399, soile.kuisma@sarlin.com).

2.1 Esidispensoidut putket, LCI 500



Kuva 1: Esidispensoitu näyteputki

Kuva 2: Esidispensoitujen putkien laatikko ja tyyppimerkintä

Putkiin_(kuva 1) on valmiiksi dispensoitu kaikki analyysissä käytettävät reagenssit, jolloin vain 2 ml näytettä pitää lisätä. Putkien valmistajan antama analyysialue on 0-150 mg/l_(kuva 2) joka vaihtelee lievästi eräkohtaisesti. Tätä tietoa käytettiin hyväksi, kun arvioitiin analyysien konsentraatioalueita. Putket ovat kvartsilasia ja niissä on viivakoodit, joiden avulla spektrofotometri tunnistaa analyysin. Valmistajan mukaan esidispensoituja putkia voidaan luotettavasti käyttää, kun Cl⁻ -pitoisuus on alle 1000mg/l.⁵

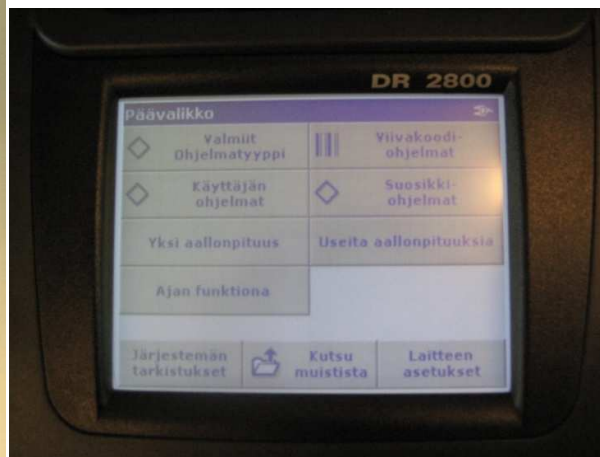
2.2 Polttolaitteisto, LT 200-1 Reactor 1 Block



Kuva 3: Polttolaitteisto LT 200-1

Polttolaitteistossa^(kuva 3) on ohjelmoitava lämpiävä näytetila, jossa lämpötila nousee 150 °C:een. Rauman ympäristölaboratoriolle hankittu laite sisälsi vain yhden lämpeävän näytetilan, mutta laite on laajennettavissa toisella lämpiävällä näytetilalla, lisäksi lämpeäviä näytetiloja on erikokoisia putkia varten. Mahdollisuus laitteen kapasiteetin lisäykseen katsottiin hyödylliseksi, mikäli esiintyisi tarvetta laajentaa polttolaitteiston käyttöä myös muihin analyysihin. Lämpötilan tarkkuus on DIN, EN, ISO ja EPA – metodien mukainen, ja laite saavuttaa COD_{Cr} -poltossa vaaditun lämpötilan noin kymmenessä minuutissa.⁶ Laitteisto havaittiin erittäin helpoksi ja mukavaksi käyttää, ja sen antamat ääni- ja valomerkit olivat tarpeeksi selkeät jotta polton päättymisen saattoi havaita helposti.

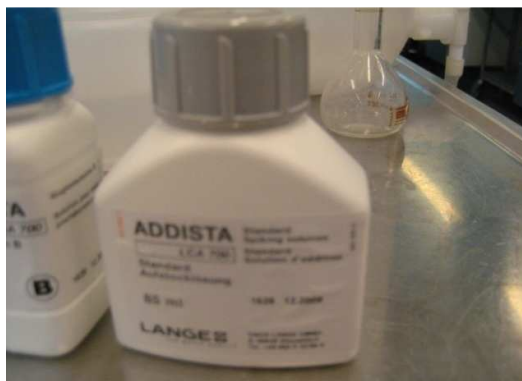
2.3 Spektrofotometri, DR 2800



Kuva 4: Spektrofotometri DR 2800 Kuva 5: Spektrofotometrin käyttöjärjestelmä

DR 2800_(kuva 4) on spektrofotometri, jolla voidaan suorittaa normaaleja kyvettimittauksia tai valmistestejä. Valmistesteistä laitteisto tunnistaa viivakoodista oikean ohjelman ja mittausparametrit. Laite mittaa näytteen 10 kertaa putken eri kohdista ja ilmoittaa mittausten keskiarvon jättäen pois suuret virhearvot, jotka saattavat johtua esimerkiksi putkessa olleesta naarmusta tai liasta. Spektrofotometrissä on kosketusnäyttö_(kuva 5) ja laite tukee monia valmistajan toimittamia valmistestejä.⁷ Suurin syy laitteen hankkimiselle oli aikaisemmassa vertailussa saadut parhaat mittatulokset, mutta myös laitteiston laajennettavuus mm. TOC ja Cr(VI) -testeihin vaikutti ostopäätökseen. Lisäksi koneen käyttöjärjestelmä oli suomenkielinen, mikä helpotti käytön opettelua.

2.4 Kaupallinen standardi, Addista LCA 700



Kuva 6: Standardi addista LCA 700



Kuva 7: Ringtest:it (vihreä ja sininen) sekä standardi

Kuvassa 6 on kaupallinen standardi Addista LCA 700, jota käytettiin joissakin mittauksissa, ja joka laitteiston käyttöönoton jälkeen otettiin menetelmän tulosten oikeellisuuden varmistukseen. Kyseinen standardi on yhdistelmästandardi ja sitä voidaan myöhemmin tarvittaessa myös käyttää muihinkin analyyseihin esim. ammonium- ja kloridimäärityksiin. Standardin COD_{Cr} -pitoisuus oli 30 mg/l ja pakkauksen mukana tuli myös kaksi Ring Test -liuosta (kuva7), joilla voidaan haluttaessa osallistua valmistajan omiin auditointeihin mittaamalla näytteiden COD_{Cr} -pitoisuus ja lähettämällä saadut tulokset valmistajalle.

3. LAADUNVARMISTUSPARAMETRIT

Laadunvarmistusparametrit valittiin ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹, menettelytapaohjeen², MIKES:n oppaan³ ja laadunohjauksenkirjan⁴ mukaan. Lisäksi huomioitiin valmistajalta saatuja sanallisia ohjeita ja suosituksia. Parametrien yleiskuvaukset käsitellään parametrien omissa alaluvuissa siinä järjestyksessä, jossa ne suoritettiin analyysiä tehtäessä. Laadunvarmistuksessa käytettiin kahta standardia, joiden pitoisuudet olivat 30mg/l ja 100mg/l. Analyysissä tai yhtälössä mainitaan kumpaa on käytetty. Kaavoissa käytettyjen merkkien selitykset:

Näytteiden keskiarvo = ka

Keskihajonta = s

Mittausepävarmuus = me

Satunnainen virhe = u₁

Systemaattinen virhe = u₂

Rinnakkaismääritysten tulokset = x₁, x₂, x₃ ...

Näytteiden määrä = n

$s_1 = me/3 = 8,6\%$

Valmistajan teoreettinen arvo 100 mg/l = t

3.1 Lineaarisuus

Lineaarisuus määritetään mittaamalla tunnetun näytteen konsentraatio, ja vertaamalla saatuja tuloksia koordinaatistoon, jossa tunnettu ja mitattu konsentraatio ovat x- ja y-akseleina. Mittaustulosten pitäisi kasvaa samassa suhteessa tunnetun oikean tuloksen kanssa. Paras lineaarisuus on, kun tulokset vastaavat toisiaan 1:1 suhteessa, mutta suoran katsotaan olevan lineaarinen mikäli sen korrelaatiokerroin on yli 0,990.

3.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysraja olivat menettelytapaohjeen² mukaan:

$$\text{toteamisraja: } x = ka + 3 * s$$

$$\text{määrittäysraja: } x = ka + 9 * s$$

3.3 Määrittäysrajan varmistus

Määrittäysraja oli hyväksyttävä, kun varmistuksen suhteellinen keskihajonta oli pienempi kuin s_1 . Vasta tämän jälkeen aikaisemmin määritetty määrittäysraja voitiin todeta luotettavaksi ja se saatettiin ottaa käyttöön tälle menetelmälle. Määrittäysraja on riippuvainen mittausepävarmuudesta siten, että määrittäysrajan varmistuksen tuloksen suhteellisen keskihajonnan pitää olla pienempi kuin mittausepävarmuus jaettuna kolmella (s_1).

3.4 Satunnainen virhe

Menettelytapaohjeen² antaman kaavan mukaan:

$$u_1 = \frac{\sqrt{\sum r\%^2}}{\sqrt{2n}}$$

$$r\% = \frac{(d * 100\%)}{ka}$$

$$d = x_1 - x_2$$

Satunnainen virhe johtuu lähinnä työntekijän analyysin aikana tekemistä pienistä virheistä, näytteiden epähomogeenisuudesta, laitteiston satunnaisista virheistä, valmisputkien keskinäisistä eroavaisuuksista ja pipetoinnin aiheuttamista poikkeuksista.

3.5 Systemaattinen virhe

Menettelytapaohjeen² mukaan vähimmäisvaatimus on kymmenen määrittystä, ja lisäksi systemaattinen virhe laskettiin kaavalla:

$$u_2 = \frac{\sqrt{\sum(dr\%)^2}}{\sqrt{n}}$$

$$dr\% = \frac{(ka-t)}{t} * 100\%$$

Jos systemaattinen virhe vastasi satunnaista virhettä ($u_1 = u_2 \rightarrow$ ei systemaattista virhettä), voitiin olettaa tuloksen johtuvan työnsuorittajan pipetointitavasta, pipetistä ja putkien valmistuserästä.

3.6 Laajennettu kokonaismittausepävarmuus

Laboratoriossa käytettiin spektrofotometrisille menetelmille laajennettua mittausepävarmuutta, joka määritettiin menettelytapaohjeen mukaisesti. Valmistaja salli 15mg/l alueella 95%:n luottamusvälillä putkille $\pm 1,9\text{mg/l}$ poikkeaman. Kokonaismittausepävarmuus arvioitiin kaavalla:

$$u = \pm 2 * \sqrt{u_1^2 u_2^2 p^2}$$

$$p = \frac{1,9}{15} * 100\%$$

3.7 Toistettavuus

Toistettavuudella varmistettiin että laitteistokokonaisuus antaa luotettavia tuloksia mittauskerrasta toiseen. Saadun tuloksen tuli olla pienempi kuin s1. Toistettavuus laskettiin seuraavan kaavan mukaan:

$$x = \frac{s}{ka} * 100\%$$

3.8 X –kortti

X –kortti on laboratorion sisäisen laadunohjauksen työkalu, joka sisältää keskiviivan, hälytysrajat ja toimintarajat. Jokaisen näyte-erän yhteydessä mitataan myös kaupallinen standardi, josta X –kortti on määritetty. Mikäli kaupallisesta standardista saatu tulos poikkeaa tarpeeksi sallittujen rajojen yli, ryhdytään toimenpiteisiin. Jos saatu tulos ylittää kolme kertaa hälytysrajan tai kerran toimintarajan, koko näyte-erä mitataan alusta asti uudelleen. Jos standardin tulos vieläkin ylittää sallitut rajat, aletaan etsiä vikaa laitteistosta, työn suorituksesta jne. kunnes vika löytyy ja se korjataan. X –kortti tehtiin sisäisen laadunohjauksen⁴ ohjeiden mukaisesti käyttäen hyväksi valmistajan ilmoittamaa standardin teoreettista pitoisuutta (30mg/l):

Toimintaraja: $x = 30 \pm 3 * s$

Hälytysraja: $x = 30 \pm 2 * s$

3.9 Haponkestävien aineiden hapettumisen varmistus

Haponkestävien aineiden hapettuminen varmistettiin ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹ mukaan mittausalueen ylärajan tuntumassa. Prosentuaalinen poikkeama teoreettisesta arvosta laskettiin käyttäen hyväksi itse tehtyjen Na –asettaattiliuosten teoreettista COD_{Cr} -pitoisuutta 122mg/l seuraavasti:

$$x = \frac{ka}{122} * 100\%$$

Teoreettinen COD_{Cr} –pitoisuus itse tehdyille liuksille laskettiin ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹ avulla, jossa kidevedettömän Na –asettaatin COD_{Cr} –arvoksi oli saatu 120mg/l, kun 160mg Na –asettaattia oli liuotettu litraan tislattua vettä.

3.10 Uusittavuus

Uusien mittaustulosten piti osua $\pm 1:n$ sisälle vertailulaboratorion tuloksista, jotta mittauksia voitiin pitää luotettavina. Uusittavuusmittauksilla varmistettiin, että asiakkaat saivat oikeita tuloksia, vaikka mittaustapa muuttui jätevesilaboratoriossa alihankintana käsin suoritetusta titrauksesta esidispensoiduksi putkimenetelmäksi, joka suoritetaan eri paikassa ja eri työntekijöiden toimesta. Tuloksen laskeminen:

$$x = \frac{|ka\text{-vertailu}|}{vertailu}$$

4. TYÖN SUORITUS JA TULOKSET

4.1 Alkutoimet, näytteen käsittely ja yleinen kuvaus

Ensimmäinen vaihe laitteiston käyttöönotossa oli käyttöönottosuunnitelman tekeminen, joka vaaditaan jokaiselta akkreditoivalta menetelmältä. Suunnitelman pohjana oli menettelytapaohje². Käytettyjen ohjeiden antamista raja-arvoista valittiin aina tiukin noudatettavaksi säännöksi. ISO 15705:2002(E) -ohje oli lähinnä suuntaa antava, sillä siinä ei annettu raja-arvoja millekään analyysille vaan se kertoi laitteistolta vaaditun suorituskyvyn, näytteen kestävännin, suositeltavat analyysit ja testiliuosten valmistuksen. Sisäinen menettelytapaohje² ei vaatinut näin perusteellista validointia uudelle laitteisto kokonaisuudelle, koska kyseessä oli kaupallisen valmistajan laitteistokokonaisuus ja menetelmä. Menetelmä päätettiin validoida mahdollisimman perusteellisesti. Käyttöönottosuunnitelmaan kirjattiin käyttöönoton tavoite, laadunvarmistusparametrit sekä raja-arvot, mikäli ne olivat etukäteen päätettävissä. Valmis käyttöönottosuunnitelma hyväksyttiin useimpien uusien menetelmien käyttöönottajalla (laborantti Seija Heinilä) ja laboratorion johtajalla (kemisti Eeva Peura).

Analyysisuunnitelman tekemisen jälkeen suoritettiin näytteiden käsittelyt seuraavasti:

Laimennettiin näyte, jos oli odotettavissa että tulos on mitta-alueen ulkopuolella. Laimennus tehtiin milli-Q vedellä kertakäyttöisiin muoviputkiin, jotka oli aikaisemmin laboratorion sisällä todettu luotettaviksi tarkkuudeltaan laimennuksissa käytettäväksi.

Otettiin näyte kertakäyttöiseen muoviputkeen ja lisättiin laimennettua rikkihappoa (4 mol/l) 0,1ml per 10ml näytettä.

Seuraavaksi otettiin automaattipipetillä (ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹ suositus, sillä automaattipipeteillä oli saatu toistettavampia tuloksia kuin täyspipeteillä) 2 ml kestäväitä näytettä, ja siirrettiin se esidispersoituun näyteputkeen jota oli sekoitettu niin, että putken pohjalla ollut sakka oli sekoittunut tasaisesti putken sisällä.

Tämän jälkeen putki pyyhittiin mahdollisten sormenjälkien poistamiseksi, ja asetettiin valmiiksi kuumennettuun polttolaitteeseen ($150 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $2 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$). Kun poltto oli valmis, putken annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan puisessa telineessä mieluiten yön yli (vesijäähdytys oli ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹ mukaan ehdottomasti kiellettyä).

Lopuksi putki puhdistettiin vielä uudelleen ennen kuin se asetettiin spektrofotometriin, joka oli nollattu milli-Q vedestä tehdyllä näytteen tavoin käsitellyllä blankolla. Mittari tunnisti putken automaattisesti ja suoritti mittauksen. Valmistajan mukaan näytteet säilyvät stabiileina pitkänkin aikaa polton jälkeen (tämä todettiin myös itse pitämällä yhtä putkea tallessa ja mittaamalla se kuukauden päästä, jolloin saatu tulos oli aivan sama kuin aikaisemmin).

Jokaisen näytesarjan yhteydessä mitattiin aina yksi kaupallinen standardi tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi. Käytetyt putket voitiin siirtää mittauksen jälkeen suoraan ongelmajätteeseen.

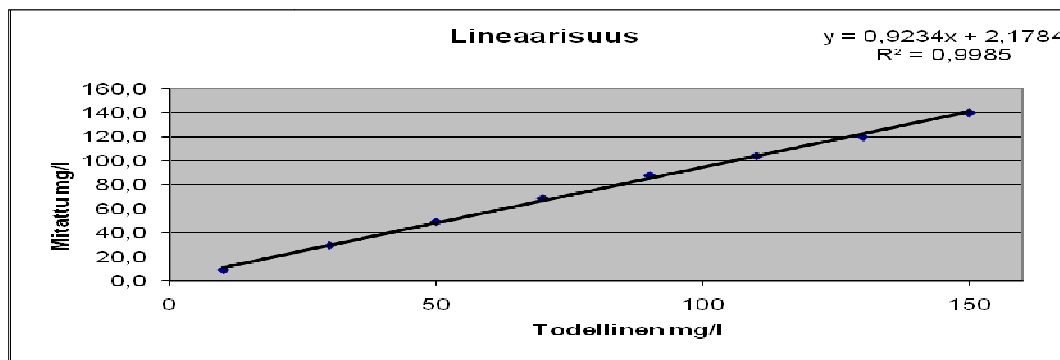
Kun analyysit oli suoritettu ja tulokset hyväksytyt, aloitettiin perehdytys. Jokainen laborantti perehdytettiin erikseen työn suorittamiseen mittaamalla kolme näytettä rinnakkain laitteistokokonaisuuden käyttöönotto henkilön (Riku Savila) kanssa. Kun rinnakkaiset tulokset poikkesivat toisistaan määritetyn mittausepävarmuuden sisällä, perehdytys katsottiin suoritetuksi hyväksytysti.

Lopuksi koko käyttöönotto dokumentoitiin DR 2800 käyttöönottoraporttiin ja tämän jälkeen kirjoitettiin sisäinen työohje laboratoriolle.

4.2 Lineaarisuus

Lineaarisuusmittaus suoritettiin mittaamalla kahdeksaa eri pitoisuutta valmistajan putkille antaman alueen ($10 \text{ mg/l} - 150 \text{ mg/l}$) välillä. Mittaustuloksista tehdyn suoran koordinaatistoon. Suoran piti koostua vähintään kahdeksan eri pitoisuuden tuloksista ja korrelaatiokertoimen piti olla yli 0,990 laboratorion menettelytapaohjeen² vaatimusten mukaan.

Lineaarisuuden regressiokertoimeksi saatiin Microsoft Excel –ohjelman avulla $R^2 = 0,9985$ (kuva8), joka oli tavoitetta 0,990 parempi. Tulos oli hyväksyttävissä ja laitteistokokonaisuuden voitiin todeta olevan lineaarinen 10 mg/l – 150 mg/l alueella.



Kuva 8: Lineaarisuuden kuvaaja

4.3 Toteamis- ja määritysraja

Menetelmän toteamis- ja määritysrajat laboratorion sisäiseen käyttöön määritettiin mittaamalla 10 itsevalmistettua näytettä, joiden pitoisuus oli 10mg/l. Tämä pitoisuus valittiin, koska valmistajan laatusertifikaatissa⁸ annettiin käytetyn valmistuserän määritysrajaksi 9,4 mg/l ja menettelytapaohje² vaatii, että laboratorio määrittää jokaiselle menetelmälle oman sisäisen toteamis- ja määritysrajan.

Kymmenen mittauksen toteamisrajaksi saatiin 0,59mg/l keskihajonnalla 10,97 mg/l ja määritysrajaksi 14,53 mg/l, mutta käytännöllisyyden johdosta toteamisrajaksi otettiin 11 mg/l ja määritysrajaksi 15 mg/l.

4.4 Määrittäjärajan varmistus

Määrittäjäraja varmistettiin mittaamalla kymmenen näytettä käyttöön otetulla määrittäjärajalla. Menettelytapaohje² vaatii, että menetelmälle saatu sisäinen määrittäjäraja varmistetaan mittaamalla vähintään kymmenen näytettä kyseisessä pisteessä.

Määrittäjärajan varmistuksen suhteelliseksi keskihajonnaksi 10 mittauksella saatiin 5,53 %, joka oli pienempi kuin s1 (kts. 12) joten määrittäjäraja saatettiin ottaa luotettavasti käyttöön. On huomioitava että kyseinen määrittäjäraja oli periaatteessa vain käytetyn erän määrittäjäraja, mutta voitiin olettaa että valmistajan tuottamien erien määrittäjärajat eivät eroa merkittävästi toisistaan ja lisäksi koska tämä määrittäjäraja on korkeampi kuin valmistajan antama voidaan olettaa että tuotteen todellinen eräkohtainen määrittäjäraja on aina laboratorion sisäisen määrittäjärajan alla. Tosin jos on huomattavaa tulosten virheellisyyttä huomattavissa jossakin erässä on kyseisen erän määrittäjäraja varmistettava.

4.5 Satunnainen virhe

Satunnainen virhe määritettiin mittaamalla menettelytapaohjeen² vaatima vähimmäismäärä (20kpl) asiakkaiden tuomia näytteitä rinnakkain. Saaduista tuloksista laskettiin satunnainen mittausepävarmuus. Mittaukset suoritettiin laboratoriolle aikaisemmin saapuneista asiakasnäytteistä. Tällöin saatiin todellisuutta vastaava poikkeama, koska jokainen asiakasnäyte on koostumukseltaan erilainen. Kaikki mittaukset suoritettiin omilla putkissaan erikseen pipetoimalla ja tarvittaessa yksittäin laimentamalla.

4.6 Systemaattinen virhe

Laitteiston ja menetelmän sisältämä systemaattinen virhe määritettiin mittaamalla kymmenen rinnakkaista näytettä OneMed:n toimittamasta kaupallisesta standardista, sillä tämän voitiin olettaa olevan pitoisuudeltaan luotettavampi kuin itsevalmistettu

näyteliuos. Näin saatiin eliminoitua mahdollisesta liuoksen valmistuksesta aiheutunut virhe. Standardin valmistajan antama COD_{Cr} -arvo oli 100 mg/l.

4.7 Kokonaismittausepävarmuus

Kokonaismittausepävarmuus oli kokonaan laskennallinen työvaihe, ja se suoritettiin laadunvarmistus parametreissa kuvatun kaavan ja Microsoft Excel -ohjelman avulla. Saatu tulos otettiin käyttöön koko menetelmän mittausepävarmuutena.

Laajennettu mittausepävarmuus joka otettiin laboratorion sisäiseen käyttöön muodostettiin menettelytapaohjeen² vaatimusten mukaisesti. Mittausepävarmuutena on 12,855 %, ja tästä laajennettu mittausepävarmuus on 25,710 % eli käyttöön otettu mittaus-epävarmuus käytännönsyistä on 26 %. Tästä määritettiin edelleen s1, jonka arvoksi tuli 8,6%.

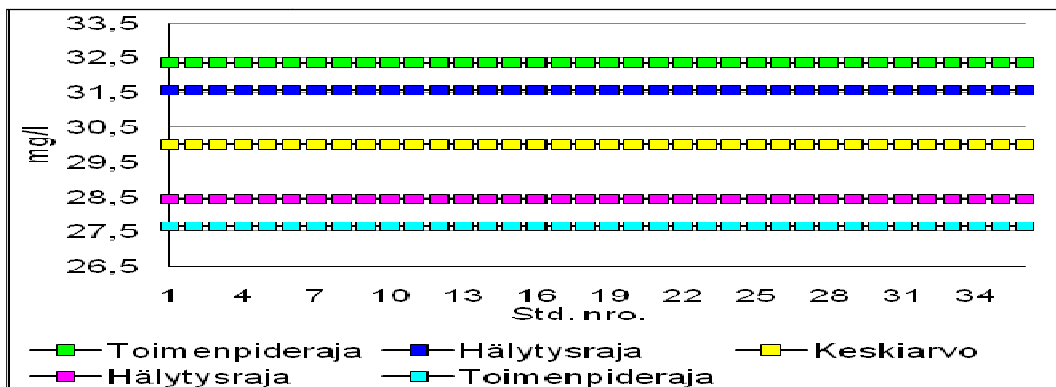
On huomattava että mittausepävarmuus on laskettu määritysrajalle, joten mittausepävarmuus pienenee pitoisuuden suurenessa. Esimerkiksi pitoisuudella 20 mg/l se on noin 19,5 %. Vastaavan kemistin (Eeva Peura) kanssa päätettiin, että käytännönsyistä johtuen alimman pisteen mittausepävarmuutta käytetään koko menetelmän alueella, jotta välttytään määrittämästä jokaiselle pitoisuudelle omaa mittausepävarmuutta.

4.8 Toistettavuus ja X -kortti

Toistettavuus määritettiin mittaamalla 10 itsevalmistettua näytettä joiden pitoisuus oli 30mg/l. Pitoisuudeksi valittiin 30 mg/l, koska tämä oli Sarlin:n kaupallisen liuoksen pitoisuus. Toistettavuuden tavoitteena oli ettei saatu tulos olisi ylittänyt s1:tä.

X -kortti määritettiin samoista mittauksista kuin toistettavuus. Jokaisella Rauman ympäristölaboratorion akkreditoidulla menetelmällä pitää olla X -kortti mittausten laadun seurantaan, joten tämä työ tehtiin myöhemmin suoritettavaa akreditointia ajatellen.

Toistettavuuden suhteelliseksi keskihajonnaksi saatiin 2,65 %, joka oli pienempi kuin s1 (kts. 12) joten laitteistokokonaisuuden voitiin todeta olevan toistettava Rauman ympäristölaboratoriossa. Samoista mittauksista määritettiin X -kortti eli laatukortti (kuva 9), kyseistä korttia tullaan käyttämään laadun varmistuksessa. Valmistaja suositteli vain yhden nollanäytteen tekemistä per valmisputkierä, sillä näytteet säilyvät stabiileina pitkän aikaa polton jälkeen.



Kuva 9: Käyttöönottettu laatukortti (X -kortti)

4.9 Haponkestävien aineiden hapettumisen varmistus

Testissä määritettiin viidestä ISO 15705:2002(E) -ohjeen¹ mukaan itse tehdystä natriumasetatiliuoksesta pitoisuudet. ISO 15705:2002(E) -ohjeesta¹ poikettiin siten, että kidevedettömän Na –asetatin tilalla käytettiin kidevedellistä Na –asetattia, mutta tämä huomioitiin punnituksissa ja laskuissa. Na –asetatti kuivattiin lämpökaapissa ja eksikaattorissa ennen punnitusta. Testi katsottiin hyväksyttäväksi mikäli prosentuaalinen poikkeama oli pienempi kuin s1, tämä otettiin rajaksi sen johdosta että muutkin mittaukset oli suoritettu tätä rajaa hyväksikäyttäen ja kyse oli tiukemmasta rajasta kuin kokonaismittausepävarmuus olisi ollut.

ISO 15705:2002(E) -ohjeen mukaan 160 mg/l pitoinen vedettömästä natriumasetatista tehty liuos antaa teoreettiseksi COD_{Cr} –arvoksi 125 mg/l, mutta laboratorioden välisissä testeissä keskiarvoksi on viidellä mittauksella saatu 120 mg/l.

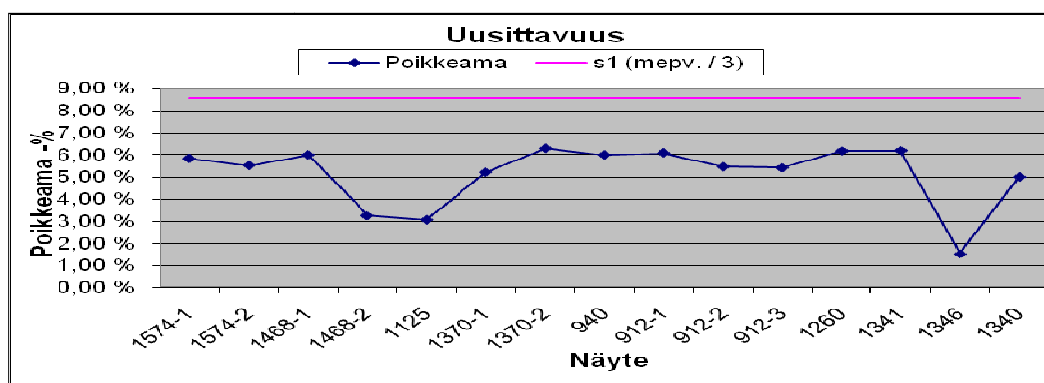
Laboratoriossa oli vain kidevedellistä natriumasettaattia, josta valmistettiin viisi teoreettiselta pitoisuudeltaan 122mg/l COD_{Cr} -liuosta.

Kun natriumasettaatti COD_{Cr} -liuoksista valmistettiin näytteet ja ne mitattiin, saatiin näytteiden tulosten keskiarvoksi 118,4 mg/l, jonka poikkeama vertailutuloksesta 121,6566 mg/l oli 2,68 %. Saatu poikkeama oli alle s1:n (8,6 %) joten haponkestävien aineiden hapettumisen katsottiin olevan riittävä.

4.10 Uusittavuus

Menetelmän ja laitteiston uusittavuus varmistettiin mittaamalla 15 asiakasnäytettä joista oli jo aikaisemmin määritetty COD_{Cr} -pitoisuus Rauman jätevedenpuhdistamon laboratoriossa. Jätevedenpuhdistamon laboratorion tulokset otettiin vertailukohteeksi sillä oletuksella, että nämä tulokset olivat oikeita. Tuloksia voitiin pitää oikeina, sillä vertailulaboratorio oli läpäissyt kiitettävästi aikaisemmat auditoinnit.

Jokainen mitattu yksittäinen näyte osui s1:n (kts. 12) sisälle vertailuarvosta_(kuva 10), ja kaikkien näytteiden uusittavuuskeskiarvoksi saatiin 94,86 % joka oli s1:n sisällä (100 % ±8,6 %).



Kuva 10: Yksittäisten näytteiden uusittavuuden poikkeamat

4.11 Tulosten yhteenveto

| Laadunvarmistusparametri | Tulos | Tavoite |
|--|-------------|------------|
| Lineaarisuus | 0,9985 | >0,990 |
| Toteamisraja | 11 mg/l | - |
| Määrittäysraja | 15 mg/l | - |
| Määrittäysrajan varmistus | 5,53 % | <8,6% |
| Satunnainen virhe | 2,04 % | <8,6% |
| Systemaattinen virhe | 0,79 % | <8,6% |
| Kokonaismittausepävarmuus | 26 % | - |
| Toistettavuus | 2,65 % | <8,6% |
| X -kortti | kts. Kuva 9 | - |
| Haponkestävien aineiden hapettumisen varmistus | 2,68 % | <8,6% |
| Uusittavuus | 94,86 % | 100% ±8,6% |

Taulukko 1: Laadunvarmistus parametrien tulokset

5. LOPPUYHTEENVETO JA KIITOKSET

Työ oli suhteellisen haastava, sillä se suoritettiin pääasiallisesti yksin. Vaikka mittaustulokset ja työ annettiin välillä tarkastettavaksi, suurin osa asioista piti ottaa itse selville. Analyysien ja niiden rajojen valinta oli haastavinta koko työssä johtuen lähdemateriaalien määrästä ja sen paikoittain hankalasti tulkittavasta tekstistä. Tämä johtui lähinnä siitä, että menetelmä akkreditoidaan tulevaisuudessa ja sen piti olla ISO 15705:2002(E) -ohjeistuksen mukainen. Lisäksi menetelmän piti täyttää laboratorion sisäiset laatuvaatimukset. Osa tiedoista piti etsiä erilaisista validointisäädöksistä.

Laitteen toimittajan antama apu oli myös hyödyllistä, sillä sitä kautta sai vinkkejä, joita ei löytynyt työn ohjeista. Tästä on esimerkkinä se, että näytteet säilyvät pitkään polton jälkeen. Tämä kylläkin varmistettiin mittaamalla sama näyte uudelleen noin kuukauden päästä. Lisäksi apu, jota tarvittaessa sai muilta työntekijöiltä oli korvaamatonta, vaikka kyseinen apu olikin lähinnä yleisluontoista. Menetelmää käyttöönotettaessa menetelmään ja laitteistoon eivät muut henkilöt perehtyneet. Seija Heinilältä sai apua teoreettisissa osissa.

Koko käyttöönottoprosessi oli lähinnä asioiden yhteen kokoamista ja niiden tulkitsemista. Mittausten suorittaminen oli laitteiston ja menetelmän helppoudesta johtuen suhteellisen nopeaa, mutta tulosten tulkinta ja niiden soveltaminen vei huomattavasti pidempään. Laitteisto ja menetelmä olivat myös helppoja omaksua harjoittelun jälkeen. Työ tuli suoritettua hieman perusteellisemmin kuin olisi ollut aivan pakollista.

Opinnäytetyön päätteeksi Rauman ympäristölaboratoriossa laitteisto otettiin suoraan käyttöön, sillä vakituiset työntekijät oli käyttöönoton lopussa perehdytetty laitteistoon ja menetelmään. Tulokset ilmoitetaan akkreditoimattomina, kunnes kokonaisuus on läpäissyt akkreditoinnin. Laitteistokokonaisuus akkreditoitiin vuoden 2008 talvella hyväksytysti ilman korjausvaatimuksia. Laitteistoa suunniteltiin laajennettavaksi muihin normaalisti hankaliin analyyseihin kuten Cr(VI) -määritykseen.

Lopuksi haluaisin kiittää Rauman ympäristölaboratorion väkeä erittäin mukavasta työympäristöstä. Erityisesti kiittäisin laborantteja, jotka auttoivat tarpeen niin vaatiessa. Kuitenkin suurin kiitos menee kemisti Eeva Peuralle joka antoi tämän mahdollisuuden, ja yllättävän paljon vastuuta koko projektista.

LÄHTEET

¹ ISO 15705:2002(E)

² Rauman ympäristölaboratorio menettelytapaohje nro. 27

³ Metrologian neuvottelukunta, Kemian metrologian opas, julkaisu J6/2005

⁴ Suomen ympäristökeskus, Sisäinen laadunohjaus, ISBN 952-11-2301-X

⁵ HachLange, LCI pakettiohje, 05/2003

⁶ Sarlin Oy Ab, DRB 200 mainos

⁷ Sarlin Oy Ab, DR 2800 lyhennetty käyttöohje

⁸ HachLange, Quality certificate. Technical data for Validation of LCI 500