

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2019

Jonna Keränen

CFA-ANALYSAATTORIN VALIDOINTI

Jonna Keränen

CFA-ANALYSAATTORIN VALIDOINTI

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida CFA-analysaattori eli virtausanalysaattori. Toimeksiantajana toimi Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Työssä tarkasteltiin automaattisen CFA-analysilaitteen soveltuvuutta luonnon-, murto-, talous-, prosessi-, ja pohjaveden kokonaisfosforin ja kokonaistypen pitoisuuden määrittämisessä. Päämääränä validoinnissa oli analysilaitteen tulosten luotettavuuden osoittaminen ja käyttöönotto.

Analysilaitteen validoinnissa kalibroitiin laite, määritettiin mittausalue ja laskettiin hälytys- ja toimintarajat kontrolli- ja nollanäytteille. Laitteistolle laskettiin satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla mittausepävarmuudet. Lisäksi vertailtiin käyttöönotettavan analysilaitteen ja laboratoriossa käytössä olleiden laitteiden analyysituloksia.

Kokonaisfosforimäärittämisessä näytteet keuhkoidaan rikkihapolla ja hapetetaan autoklaavissa ennen analysointia. Analysaattorissa automaattinen annostelija syöttää näytteen jatkuvasti virtaavaan kantajavirtaan, jossa näytteet on erotettu toisistaan ilmakuplilla. Ortofosfaatti muodostaa molybdaatin ja kolmiarvoisen antimonin kanssa antimoni-12-fosformolybdeenihappoa rikkihappopitoisessa liuoksessa. Reaktioyksikössä kulkiessa askorbiinihappo pelkistää näytteen siniseksi kolloidiseksi kompleksiyhdisteeksi. Läpivirtauskyvetissä (50 mm) liuoksen absorbanssi mitataan 880 nm aallonpituudella.

Kokonaistypimäärittämisessä näytteet hapetetaan alkaalisissa olosuhteissa autoklaavissa ennen näytteiden analysointia. Näytteisiin lisätty peroksidisulfaatti hapettaa epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet nitraatiksi. Näyte kulkeutuu automaattisesti annostelijan kautta jatkuvasti virtaavaan kantajavirtaan, jossa näytteet on erotettu toisistaan ilmakuplilla. Nitraatti pelkistyy nitriitiksi 90-100-prosenttisesti pylväässä, joka on täytetty kuparilla päällystetyillä kadmiumrakeilla. Happamassa liuoksessa nitriitti reagoi sulfaniilamidin kanssa muodostaen diatsoyhdisteen ja reagoi edelleen aromaattisen amiinin (N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiini) kanssa muodostaen atsoväriaineen. Väriaineen absorbanssi mitataan läpivirtauskyvetissä (50 mm) aallonpituudella 520 nm.

Validoinnissa analysoidut tulokset jäivät laboratorion määrittämän sallitun 10 % mittausepävarmuuden alapuolelle ja ovat toistettavia sekä luotettavia. Menetelmä otettiin käyttöön hyväksytyin akkreditoinnin jälkeen.

ASIASANAT:

validointi, analysaattori, kokonaisfosfori, kokonaistyyppi, CFA, FIA

BACHELOR'S | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Material Engineering

2019 | 52, 8 number of pages in appendices

Jonna Keränen

VALIDATION OF CONTINUOUS FLOW ANALYZER

The aim of this thesis was to validate a continuous flow analyzer (CFA) for Lounais-Suomen vesi- ja ympäristökeskus Oy.

The suitability of an automated CFA to determine the total phosphorus and nitrogen content in natural, brackish, domestic, process, and groundwater was investigated. The purpose of the validation was to demonstrate and validate the results of the analytical instrument.

In this validation of the analyzer, the instrument was calibrated, the measuring range determined and the alert and operating limits calculated for control and blank samples. Measurement uncertainties were calculated for the equipment by means of random error and systematic error. A comparison of the analytical results between the analytical equipment to be deployed and the already existing equipment used in the laboratory was performed.

In the total phosphorus assay, samples are conditioned with sulfuric acid and autoclaved before analysis. In the analyzer, the sample is transported by an automatic dispenser to a continuously flowing carrier stream, where the samples are separated by air bubbles. The orthophosphate together with molybdate and antimony forms antimony-12-phosphorus molybdenic in sulfuric acid solution. When passing through the reaction unit, ascorbic acid reduces the sample to a blue colloidal complex compound. In a flow cuvette (50 mm), the absorbance of the solution is measured at 880 nm.

In the total nitrogen assay, the samples are oxidized under alkaline conditions in an autoclave prior to analyzing the samples. The peroxide sulfate added to the samples oxidizes the inorganic and organic nitrogen compounds to nitrate. The sample is continuously mixed with buffer solution, where the samples are separated by air bubbles. Nitrate is reduced to 90-100 % nitrite in a column filled with copper-coated cadmium granules. In the acidic solution, the nitrite reacts with the sulfanilamide to form a diazo compound and further reacts with the aromatic amine (N-(1-naphthyl)-ethylenediamine) to form the azo dye. The absorbance of the dye is measured spectrophotometrically in a flow cuvette (50 mm) at 520 nm.

The results analyzed in the validation were below the laboratory-determined 10 % measurement uncertainty and are reproducible and reliable. The method was commissioned after an approved accreditation.

KEYWORDS:

validation, analyzer, total nitrogen, total phosphorus, CFA, FIA

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET	8
1 JOHDANTO	9
2 KOKONAISFOSFORI	10
2.1 Fosforipitoisuuden määrittäminen	10
3 KOKONAISTYYPPI	12
3.1 Tyypipitoisuuden määrittäminen	12
4 LAITTEISTO	14
4.1 Laitevertailu	16
4.1.1 Kokonaistyyppinäytteiden onlinehapetus CFA:lla	16
4.1.2 Kokonaisfosforinäytteiden manuaalihaketus FIA-mittausta varten	17
5 VALIDOINTI	18
5.1 Toteamis- ja määrittämissrajat	19
5.2 Mittausalue ja käytettävä kalibrointimenettely	21
5.3 Kontrolli- ja nollanäytteiden hälytys- ja toimintarajat	21
5.4 Satunnaisvirhe	22
5.5 Systemaattinen virhe	24
5.6 Mittausepävarmuus	26
5.7 Laite- ja menetelmävertailu	26
6 VALIDOINNIN SUORITUS	29
6.1 Kalibrointi	29
6.2 Kontrollinäytteet	31
6.3 Näytteiden käsittely	32
6.4 Työturvallisuus	33
7 TULOKSET	34
7.1 Toteamis- ja määrittämissrajat	34
7.2 Kalibrointi ja mittausalue	35
7.3 Kontrolli- ja nollanäytteiden hälytys- ja toimintarajat	37
7.4 Satunnaisvirhe	39

7.5 Systemaattinen virhe ja uusittavuus	41
7.5.1 Kokonaisfosfori P_mh 0-200 µg/l	41
7.5.2 Kokonaisfosfori P_mh 0-1000 µg/l	42
7.5.3 Kokonaistyyppi N_mh	43
7.6 Mittausepävarmuus	44
7.7 Laittevertailu	45
7.7.1 Skalar online CFA-analysaattori: kokonaistyyppimääritys	45
7.7.2 Lachat QuickChem FIA8500: kokonaisfosforimääritys	46
8 YHTEENVETO	49
LÄHTEET	50

LIITTEET

Liite 1. X-kortti Kokonaisfosforipitoisuus 0-200 µg/l
Liite 2. X-kortti Kokonaisfosforipitoisuus 0-200 µg/l
Liite 3. X-kortti Kokonaisfosforipitoisuus 0-1000 µg/l
Liite 4. X-kortti Kokonaisfosforipitoisuus 0-1000 µg/l
Liite 5. X-kortti Kokonaistyyppipitoisuus 0-2000 µg/l
Liite 6. X-kortti Kokonaistyyppipitoisuus 0-2000 µg/l
Liite 7. Kokonaisfosforin rinnakkaistulosten eroprosentit
Liite 8. Kokonaistypen rinnakkaistulosten eroprosentti

KAAVAT

Kaava 1 Keskiarvon kaava	19
Kaava 2 Keskihajonnan kaava	20
Kaava 3 Toteamisraja	20
Kaava 4 Määritysraja	20
Kaava 5 Alin ja ylin toimintaraja	22
Kaava 6 Alin ja ylin hälytysraja	22
Kaava 7 Rinnakkaistulosten erotus	22
Kaava 8 Rinnakkaistulosten keskiarvo	23
Kaava 9 Rinnakkaismääritysten suhteellinen erotus	23
Kaava 10 Rinnakkaisnäytteiden suhteellisen erotuksen keskiarvo	23
Kaava 11 Tulosjoukon suhteellinen keskihajonta	23
Kaava 12 Suhteellinen ero	24
Kaava 13 suhteellisten erotusten keskiarvo	25
Kaava 14 suhteellisten erotusten keskihajonta	25
Kaava 15 t-testiarvo	25

Kaava 16 Kokonaismittausepävarmuus	26
Kaava 17 Tulosparien erotus	27
Kaava 18 Tulosparien erotusten keskiarvo	27
Kaava 19 Tulosparien varianssi	27
Kaava 20 t-testi	27
Kaava 21 t-testin teoreettinen arvo	28

KUVAT

Kuva 1 Kokonaisfosforimittauksen virtauskaavio	11
Kuva 2 Kokonaistyyppimittauksen virtauskaavio	13
Kuva 3 Kemiallinen yksikkö (3000)	14
Kuva 4 Näytteenvaihtaja (1074)	15
Kuva 5 Interface SA 8505 (sovitin)	15
Kuva 6 Kalibrintokuvaaja P _{mh} 0-200 µg/l	35
Kuva 7 Kalibrintokuvaaja P _{mh} 0-1000 µg/l	36
Kuva 8 Kalibrintokuvaaja N _{mh}	36
Kuva 9 Kokonaistyyppi näytteiden laitevertailu	46
Kuva 10 Kokonaisfosfori näytteiden laitevertailu 0-200 µg/l	47
Kuva 11 Kokonaisfosfori näytteiden laitevertailu 0-1000 µg/l	48

TAULUKOT

Taulukko 1 Kokonaisfosforin kalibrintistandardien pitoisuudet 0-200 µg/l	29
Taulukko 2 Kokonaisfosforin kalibrintistandardien pitoisuudet 0-1000 µg/l	30
Taulukko 3 Kokonaistypen kalibrintistandardien pitoisuudet 0-2000 µg/l	30
Taulukko 4 Kontrolliliuoksen sisältämät reagenssit	31
Taulukko 5 TOT1	31
Taulukko 6 TOT2	32
Taulukko 7 TOT3	32
Taulukko 8 TOTJV	32
Taulukko 9 Toteamis- ja määrittäysraja P _{mh} 0-200 µg/l	34
Taulukko 10 Toteamis- ja määrittäysraja P _{mh} 0-1000 µg/l	34
Taulukko 11 Toteamis- ja määrittäysraja N _{mh}	35
Taulukko 12 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat P _{mh} 0-200 µg/l	37
Taulukko 13 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat P _{mh} 0-1000 µg/l	38
Taulukko 14 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat N _{mh}	38
Taulukko 15 Satunnaisvirheen tulokset P _{mh} 0-200 µg/l	39
Taulukko 16 Satunnaisvirheen tulokset P _{mh} 0-1000 µg/l	40
Taulukko 17 Satunnaisvirheen tulokset N _{mh}	40
Taulukko 18 Vertailukoe tulokset P _{mh} 0-200 µg/l	41
Taulukko 19 t-testi tulokset P _{mh} 0-200 µg/l	42
Taulukko 20 Vertailukoe tulokset P _{mh} 0-1000 µg/l	42

Taulukko 21 t-testi tulokset P_mh 0-1000 µg/l	43
Taulukko 22 Vertailukoe tulokset N_mh	43
Taulukko 23 t-testi tulokset N_mh	43
Taulukko 24 Mittausepävarmuuden tulokset P_mh 0-200 µg/l	44
Taulukko 25 Mittausepävarmuuden tulokset P_mh 0-1000 µg/l	44
Taulukko 26 Mittausepävarmuuden tulokset N_mh	44
Taulukko 27 Kokonaistyyppinäytteiden t-testi	45
Taulukko 28 Kokonaisfosforinäytteiden t-testi 0-200 µg/l	46
Taulukko 29 Kokonaisfosforinäytteiden t-testi 0-1000 µg/l	47

KÄYTETYT LYHENTEET

AHR	Alin hälytysraja
ATR	Alin toimintaraja
CFA	Continuous Flow Analyzer, virtausanalysaattori
FIA	Flow Injection Analyzer, jatkuvavirtausanalysaattori
N_mh	Kokonaistyyppi
P_mh 0-200 µg/l	Puhdasvesifosfori
P_mh 0-1000 µg/l	Jätevesifosfori
YHR	Ylin hälytysraja
YTR	Ylin toimintaraja

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantajana oli Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, joka toimii alueen ympäristöntutkimusyrittäjänä. Yhtiön omistaa Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys ry. Yhdistys on tehnyt vesiensuojelutyötä jo vuodesta 1966 ja on siitä lähtien tarjonnut myös vesien asiantuntija- ja tutkimuspalveluja toiminta-alueellaan. Vuonna 2000 yhdistyksen liiketoiminta yhtiöitettiin ja Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy perustettiin jatkamaan ansioitunutta tutkimustyötä. Laboratorio on FINAS-akkreditoitu testauslaboratorio T101. [1]

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida automaattinen CFA-analysaattori ja testata sen soveltuvuutta kokonaistypen ja kokonaisfosforin määrittämiseen. Analysoitavat näytteet ovat luonnonvesi, pohjavedet, talousvesi ja prosessivedet. Puhdistetusta jätevedestä analysoitiin ainoastaan kokonaisfosfori ja liukoinen fosfori.

Validoinnilla varmistetaan uuden laitteiston suorituskyvyn vastaavan nykyisin käytössä olevia laitteistoja ja menetelmiä. Validoinnissa arvioidaan uuden menetelmän mittausepävarmuudet ja verrataan niitä nykyisellä laitteella käytössä oleviin mittausepävarmuuksiin. Tulosten perusteella päätetään uuden laitteen käyttöönotosta.

2 KOKONAISFOSFORI

Kokonaisfosfori kattaa veden kaikki erilaiset fosforyhdisteet, kuten fosfaatit. Fosforia löytyy luonnossa epäorgaanisena fosfaattina ja se onkin yksi maapallon yleisimpiä alkuaineita. Vesistöihin se päätyy fosforipitoisista kivilajeista rapautuneena. Fosfaatteja käytetään esimerkiksi hammastahnoissa, pesuaineissa, lannoitteissa ja posliinin valmistuksessa. Fosforikuormitus on lisääntynyt vesistöissä kaivostoiminnan ja peltojen lannoituksen takia. Ylimääräinen fosfori sedimentoituu pohjalle ja hapettomissa olosuhteissa fosfori vapautuu takaisin vesistöön. Fosforin lisääntyessä järvissä kasvien ja levien kasvu kiihtyy ja tämä johtaa rehevöitymiseen. [2]

Järvistä mitataan veden fosforin kokonaismäärää, koska se on erittäin tärkeä järven rehevyystason arvioinnissa. Fosforipitoisuus järvessä jakautuu vertikaalisesti. Pintavedessä voi olla alempi pitoisuustaso kuin pohjavedessä, koska sedimentoituva aines vie fosforia alusveteen. Fosforipitoisuuden lisääntyminen voi näkyä vedessä samentumisena ja hapenkulutuksen voimistumisena. Tällöin myös veden pH voi kohota voimakkaan emäksiseksi. [3]

Fosforipitoisuutta määritetään pienellä pitoisuusalueella meri-, järvi-, lampi-, joki- ja kaivovesistä ja isommalla pitoisuusalueella jätevesistä, jotka ovat pääsääntöisesti talousjätevesiä, teollisuusjätevesiä ja yhdyskuntajätevesiä. Talousjätevedellä tarkoitetaan asuntojen ja laitosten jätevesiä, jotka ovat peräisin kotitalouksien toimista tai ihmisten aineenvaihdunnasta. Teollisuusvedet käsittävät teollisuustuotannon tai elinkeinon harjoittamiseen käytettyä kiinteistön jätevettä, joka ei ole kuitenkaan talousvettä tai hulevettä. Yhdyskuntavesi on talousveden tai talous- ja teollisuusjäteveden tai huleveden seosta. Luonnonvesien fosforipitoisuus ilmoitetaan muodossa $\mu\text{g P/l}$ [4]

2.1 Fosforipitoisuuden määrittäminen

Kokonaisfosforipitoisuus voidaan määrittää suodattamattomasta näytteestä tai suodoksesta, joka on saatu suodattamalla näyte määritellyn suodattimen läpi. Näytteet keuhkaväidään 4 mol/l rikkihappoliuoksella. Fosforyhdisteiden muuntaminen ortofosfaatiksi tapahtuu happaman peroksidisulfaatin avulla autoklaavissa. Tällöin näytteet saadaan reaktiiviseen muotoon kokonaisfosforin määrittämiseksi. Hapetetut näytteet kaadetaan

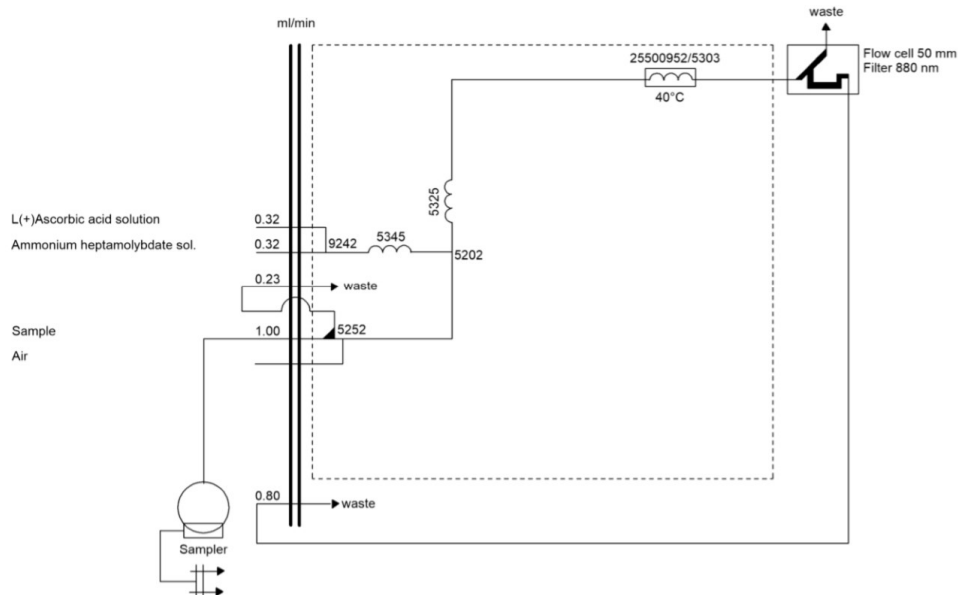
10 ml näyteputkiin ja sentrifugoidaan ennen analysointia. Laite kalibroidaan ennen analysointia ja käytettäviä kalibroitiliuoksia valmistetaan isompi määrä kerralla ja ne säilytetään kylmässä.

Fosforipitoisuus voidaan määrittää eri spektrofotometrisillä menetelmillä, joihin kuuluu muun muassa FIA, CFA ja Online CFA.

CFA-tekniikassa automaattinen annostelija syöttää hapetetun näytteen jatkuvasti virtaavaan kantajavirtaan, jossa näytteet on erotettu toisistaan ilmakuplilla. Ortofosfaatti muodostaa molybdaatin ja kolmiarvoisen antimonin kanssa antimoni-12-fosforimolybdeenihappoa rikkihappopitoisessa liuoksessa. Reaktioyksikössä kulkiessa askorbiinihappo pelkistää näytteen siniseksi kolloidiseksi kompleksiyhdisteeksi. Läpivirtauskyvetissä (50 mm) liuoksen absorbanssi mitataan 880 nm aallonpituudella. [5]

Mahdollinen häiriötekijä fosforipitoisuutta mitattaessa on silikaatti, joka muodostaa samanvärisiä molybdaattikompleksiyhdisteitä kuin fosfori. Jos silikaattia on alle 5 mg/l, se ei häiritse määrittystä. [5]

FLOW DIAGRAM



Kuva 1 Kokonaisfosforimittauksen virtauskaavio

3 KOKONAISTYYPPI

Kokonaistyyppien sisältyy tyypen eri esiintymismuodot, orgaaninen tyyppi ja epäorgaanisen muodot. Tyyppi kuuluu luonnon jatkuvaan kiertokulkuun, jossa kasvit käyttävät sitä ravinteena, joko suoraan ilmasta tai liukoisessa muodossa. [6] Luonnonvesistä seurataan veden sisältämän tyypin kokonaismäärää. Vesistöihin muodostuu tyyppiä muun muassa valuma-, sade- ja jätevesien sekä maatalouden, turvetuotannon, teollisuuden, massa- ja paperiteollisuuden laskeumien mukana. Vedestä voidaan erikseen määrittää nitraatin, nitriitin ja ammoniumin pitoisuudet. Luonnonvesien typpipitoisuus ilmoitetaan muodossa $\mu\text{g N/l}$. [7]

Tyyppiä määritetään vesistä rehevöitymisen selvittämiseksi. Ravinteet vesistöissä aiheuttavat veden sameutumista, rehevöitymistä ja happikatoa. Kesäisin kasvukauden alkuvaiheessa typpipitoisuudet laskevat kasvien kuluttaessa typpivarastoja. Talvella kun kulutusta ei tapahdu pitoisuudet nousevat. [3]

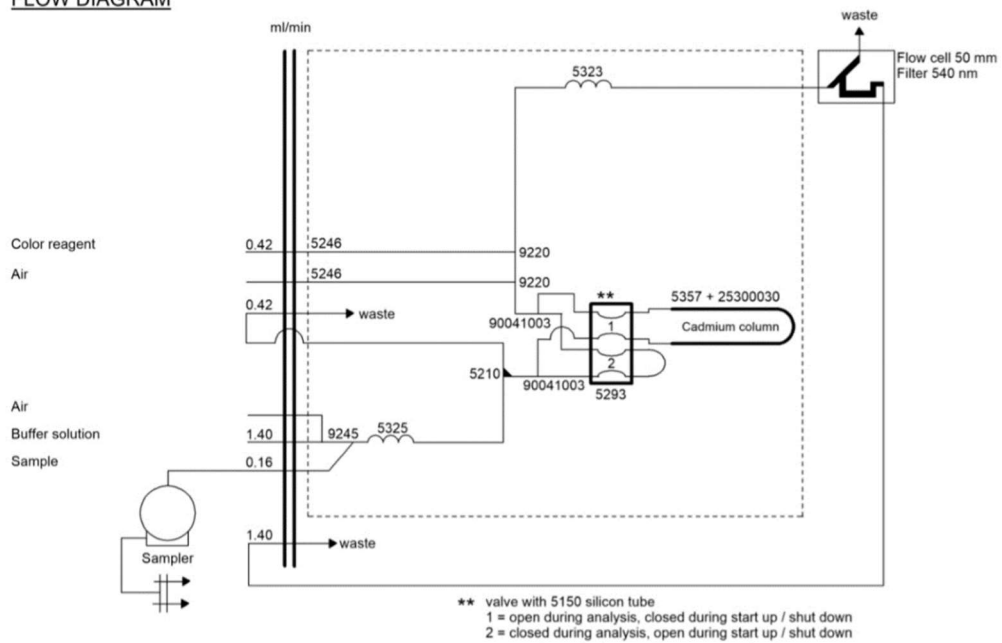
3.1 Typpipitoisuuden määrittäminen

Kokonaistyyppien pitoisuuden määrittämisessä näytteiden hapetus tapahtuu alkaalisissa olosuhteissa autoklaavissa, jossa näytteisiin lisätty peroksidisulfaatti hapettaa epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet nitraatiksi. Automaattinen annostelija syöttää näytteet jatkuvasti virtaavaan kantajavirtaan, jossa näytteet on erotettu toisistaan ilmakuplilla. Nitraatti pelkistyy nitriitiksi 90-100-prosenttisesti pylväässä, joka on täytetty kuparilla päällystetyillä kadmiumrakeilla. Happamassa liuoksessa nitriitti reagoi sulfaniiliamidin kanssa muodostaen diatsoyhdisteen ja reagoi edelleen aromaattisen amiinin (N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiini) kanssa muodostaen atsoväriaineen. Väriaineen absorbanssi mitataan läpivirtauskyvetissä (50 mm) aallonpituudella 520 nm. [5]

Mahdollinen häiriötekijä kokonaistyyppienpitoisuuden määrittämisessä on kloori. Klooria saattaa muodostua merivesien hapetuksessa ja se voi heikentää pelkistyspylvään tehoa. Normaalisti häiritsevää klooria ei ole kokonaistyyppiä määrittäessä luonnonvesistä ja yhdyskuntajätevesistä. [5]

Kokonaistypenpitoisuutta voidaan määrittää eri tekniikoilla, joihin kuuluu esimerkiksi FIA-analysaattori. FIA:ssa hapetettu näyte syötetään automaattisesti jatkuvasti virtaavaan puskuriliuokseen injektioventtiilin avulla. Näytteen nitraatti pelkistetään kadmiumilla nitriitiksi, jonka jälkeen se reagoi 4-aminobentseenisulfoniamidin ja N-(1-naftyyli)-1,2-diaminoetaanidihydrokloridin kanssa, jolloin liuoksen väri muuttuu vaaleanpunaiseksi. Fotometrinen mittaus tehdään 540 nm aallonpituudella. [8]

FLOW DIAGRAM



Kuva 2 Kokonaistypimittauksen virtauskaavio

4 LAITTEISTO

Validoitu laitteisto on automaattinen CFA-analysaattori Skalar SAN++, johon kuuluu myös kemiallinen yksikkö (3000), näytteenvaihtaja (1074), ohjelmisto FlowAccess®V3 (3.3.3.1). Validoinnissa tarkastettiin laitteiston toimivuus haluttuun käyttötarkoitukseen ja sen soveltuvuutta korvata käytössä ollut FIA Lachat-laitteisto, sekä CFA online-hapetuslaitteisto. Alla olevissa kuvissa laitteisto.

Automaattisella CFA-analysaattorilla määritetään kokonaisfosfori- ja kokonaistyyppi- toisuutta luonnon-, murto-, talous-, prosessi- ja pohjavedestä.



Kuva 3 Kemiallinen yksikkö (3000)



Kuva 4 Näytteenvaihtaja (1074)



Kuva 5 Interface SA 8505 (sovitin)

4.1 Laitevertailu

Laitevertailussa käytetyt vertailuanalyysilaitteet ovat käytössä akkreditoituissa menetelmissä. Kokonaistypen osalta laitevertailu tehtiin käytössä olleella Skalar CFA online-analyysiaattorilla ja uudella Skalar CFA-analyysiaattorilla. Analyysilaitteiden eroavaisuudet ovat näyteneulojen määrässä, näytteiden virtauskanavissa ja hapetuksessa. Lisäksi Skalar Online CFA-analyysiaattorissa oli näytelaimennin. Analyysiaattorissa oli myös vain yksi näyteneula, kun taas uudessa Skalar CFA-analyysiaattorissa on kaksi näyteneulaa.

Kokonaistypen osalta laitevertailu tehtiin käytössä olleella FIA Lachat-analyysiaattorilla ja uudella Skalar CFA-analyysiaattorilla. FIA Lachat-analyysilaitteessa oli yksi näyteneula ja sillä ajettiin vain fosforinäytteitä. Uudessa Skalar CFA-analyysiaattorissa on kaksi näyteneulaa ja näytekanavaa, joissa typpeä ja fosforia voidaan analysoida samanaikaisesti.

4.1.1 Kokonaistyyppinäytteiden onlinehapetus CFA:lla

Online-hapetusanalyysiaattorilla näytteet voidaan esikäsitellä ennen analysointia laimentamalla manuaalisesti tai laitteessa olevalla laimentimella (predilution). Näyte voidaan laimentaa myös analysoinnin jälkeen (postdilution), jos pitoisuus ylittää suurimman kalibroitistandardin pitoisuuden. Analysoinnissa käytettävät kalibroitiliuokset valmistetaan analysointipäivänä joko manuaalisesti tai laitteen avulla. Esikäsitellyt näytteet analysoidaan 10 ml näyteputkista. Näytteen hapetus tapahtuu automaattisesti laitteen sisäosissa. Kokonaistyyppimäärityksessä epäorgaaniset ja orgaaniset typpiyhdisteet muutetaan nitraatiksi alkalisella peroksidisulfaattiliuoksella UV-hajotuksessa 110 °C:ssa.

4.1.2 Kokonaisfosforinäytteiden manuaalihaketus FIA-mittausta varten

Manuaalihaketuksessa näytteet pipetoidaan 25 ml hapetuspulloihin ja laimennetaan tarvittaessa laimennustaulukon ohjeiden mukaisesti. Kokonaisfosforinäytteet ja liukoiset kokonaisfosforinäytteet kestäväidään lisäämällä 4 mol/l rikkihappoa 250 µl. Näytteet hapetetaan autoklaavissa 30 minuutin ajan 200 kPa paineessa 120 °C:ssa. Hapetetut näytteet kaadetaan 10 ml näyteputkiin ja sentrifugoidaan ennen analysointia. Laite kalibroidaan ennen analysointia ja käytettäviä kalibroitiluuksia valmistetaan isompi määrä kerralla ja ne säilytetään kylmässä.

FIA-tekniikassa (Flow injection analysis) hapetettu näyte annostellaan automaattisesti jatkuvasti virtaavaan kantajavirtaan. [9]

5 VALIDOINTI

Validoinnissa arvioidaan menetelmän ja laitteen soveltavuutta käyttötarkoitukseen sekä asetetaan vaatimukset menetelmälle käyttötarkoituksen mukaan. Tulosten tulee olla loogisesti oikeita ja niiden tulee täyttää lain ja säädösten vaatimukset. Validoinnin laajuus määräytyy käyttötarkoituksen ja analyysimenetelmän mukaan. Ennen validoinnin aloittamista tulee laatia validointisuunnitelma, jossa kerrotaan validoitava menetelmä tai laite. Validointisuunnitelma dokumentoidaan ja hyväksytään ennen työn aloittamista. [10]

Verifoinnissa todennetaan, että analysaattorilla saadut tulokset ovat vertailukelpoisia aiemmalla laitevarustuksella saatuihin tuloksiin ja lisäksi sitä koskevat lakisääteiset vaatimukset on saavutettu. [11] Verifointi suoritetaan käyttöönoton yhteydessä, jos validointi on suoritettu valmistajan toimesta, tai aiemmin validoituun menetelmään tehdään muutoksia. Verifointi on suppeampi kuin validointi. [10]

Validoinnin tarkoituksena on tarkastella uuden automaattisen CFA-analysaattorin soveltuvuutta kokonaisfosforin- ja liukoisen kokonaisfosforinpitoisuuden määrittämiseen luonnon-, talous-, prosessi-, pohja- ja jätevedestä sekä kokonaistypenpitoisuuden määrittämiseen luonnon-, talous-, prosessi- ja pohjavedestä sekä puhdistetusta jätevedestä manuaalisesti hapetetuista näytteistä. Validoinnilla varmistetaan uuden laitteiston suorituskyvyn vastaavan nykyisin käytössä olevia laitteistoja ja menetelmiä. Validoinnissa arvioidaan uuden menetelmän mittausepävarmuudet ja verrataan niitä nykyisellä laitteella käytössä oleviin mittausepävarmuuksiin. Tulosten perusteella päätetään uuden laitteen käyttöönotosta. [12]

Laboratorio käyttää sisäisessä laadunohjauksessa X- ja R-laadunvalvontakortteja. Valvontakorttien avulla tilastoidaan satunnaisvaihteluiden ominaisuuksia. X-kortista voidaan havaita kontrolli- ja nollanäytteiden jakautuminen todellisen arvon ympärille. R-kortilla seurataan rinnakkaismääritystulosten poikkeavuutta toisistaan sekä menetelmällä saatujen tulosten toistettavuutta. [13] X-kortin laatimiseen käytettiin kontrolli- ja nollanäytteiden mittaustuloksia ja R-kortin laatimiseen rinnakkaistuloksia. Lisäksi kortteihin merkittiin valvontarajat. X-kortin tulokset ovat hyväksyttäviä, jos mittaustulokset eivät ylitä laboratorion asettamaa 10 %:n mittausepävarmuutta tai teoreettista arvoa.

Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimuskeskus Oy:n laboratorio on akkreditoitu testauslaboratorio. Laboratoriossa on käytössä SFS-EN ISO/IEC 17025: 2005-standardi: Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyyttä koskevat yleiset vaatimukset. Se määrittelee validoinnin menettelyksi, jonka avulla tutkimalla ja puolueettomalla näytöllä varmistetaan, että menetelmä täyttää käyttötarkoituksen asettamat vaatimukset. [14]

5.1 Toteamis- ja määritysraja

Toteamisrajalla tarkoitetaan alhaisinta pitoisuutta, joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi ja voidaan luotettavasti todeta analysaattorin mittaamasta näytteestä. [15] Toteamisrajan selvittämiseksi tutkittiin taustan hajontaa analysoimalla nollanäytteitä. [10]

Määritysrajalla tarkoitetaan alhaisinta pitoisuutta, jolla kvantitatiivinen mittaus on mahdollista hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Määritysrajan todentamiseen käytetään sopivaa standardia tai näytettä. [10] Määritysrajan määrittämiseen käytettiin nollanäytteiden keskihajontaa. Laskennallisesti määritysraja laskettiin nollanäytteiden kokonaiskeskihajonnasta. [16]

Toteamis- ja määritysrajan arvioinnissa käytettiin nollanäytteitä, jotka oli analysoitu useassa sarjassa kesä- ja lokakuun välisenä aikana.

Kaava 1 Keskiarvon kaava

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \text{ jossa}$$

\bar{x}_i = keskiarvo

n = näytteiden lukumäärä

x = näytetulos

Kaava 2 Keskihajonnan kaava

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}, \text{ jossa}$$

s= keskihajonta

x_i = näytetulos

n= näytteiden lukumäärä

Kaava 3 Toteamisraja

$3 \cdot s$, jossa

s= keskihajonta

Kaava 4 Määrittäysraja

$9 \cdot s$, jossa

s= keskihajonta

S on nollanäytetulosista laskettu keskihajonta. [12]

5.2 Mittausalue ja käytettävä kalibrointimenettely

Mittausalue on pitoisuusalue tai suureen vaihtelualue, jota voidaan käyttää soveltuvalla tarkkuudella. [10] Kalibrointialue valitaan määritettävien näytteiden oletetun pitoisuusalueen mukaan. Kalibrointiin on hyvä valita minimissään 5 eripitoista tasaisesti jakautuvaa kalibrointipitoisuutta. [9]

Mittausalueiden määrittämiseen käytettiin lineaarista kalibrointisuoraa. Kalibrointistandardien valmistuksessa käytettiin sertifioituja kaupallisia kantaliuoksia. Lineaarisuuden tarkistusta varten käytettiin standardiliuoksia, jotka valmistettiin menetelmäohjeen mukaisesti. Puhdasvesifosforin lineaarisuuden tarkasteluun käytettiin seitsemää eripitoista standardiliuosta (0-200 µg/l). Jätevesifosforin tarkasteluun käytettiin yhdeksää eripitoista standardiliuosta (0-1000 µg/l), myös kokonaistypen tarkasteluun käytettiin yhdeksää eri standardia (0-2000 µg/l). Kalibroinnin tarkastamiseen käytettiin kalibrointistandardia S9, joka oli valmistettu kalibrointiliuosten kanssa samanaikaisesti. [17]

5.3 Kontrolli- ja nollanäytteiden hälytys- ja toimintarajat

Tarkkuutta ja systemaattista virhettä seurataan laboratoriossa sisäisen laadunhallinnan ylläpitämiseksi kontrolli- ja nollanäytteiden avulla. Laboratoriolla on itse valmistetut kontrollinäytteet ja niiden analysointi tapahtuu näytteiden joukossa tarkkuuden seuramiseksi. Kontrollinäytteiden pitoisuus tunnetaan. [10] Lisäksi laboratorio osallistuu säännöllisesti vertailukokeisiin.

Kontrolli- ja nollanäytteitä lisätään analysoitaviin ajoihin riittävä määrä, joka riippuu analysoitavien näytteiden määrästä ja sarjan pituudesta. Eripitoisten kontrollinäytteiden avulla pystytään myös tarkistamaan kalibroinnin onnistuminen.

Validointiajoissa käytettyjen kontrolli- ja nollanäytteistä saatujen tulosten avulla laskettiin hälytys- ja toimintarajat. Kaikille pitoisuustasoille laskettiin keskiarvo (\bar{x}) ja kokonaiskeskihajonta (s), sekä lisäksi valvontarajat. [18] Hälytysraja tarkoittaa ala- tai ylärajaa, joka ei poikkea huomattavasti normaalikontrollituloksesta. Toimintaraja tarkoittaa ala- ja ylärajaa, jossa tulos poikkeaa kontrollituloksesta huomattavasti.

Kaava 5 Alin ja ylin toimintaraja

$\bar{x} \pm 3 \cdot s$, jossa

\bar{x} =keskiarvo

s= kokonaiskeskihajonta

Kaava 6 Alin ja ylin hälytysraja

$\bar{x} \pm 2 \cdot s$, jossa

\bar{x} =keskiarvo

s= kokonaiskeskihajonta

5.4 Satunnaisvirhe

Satunnaisvirheen avulla voidaan todeta analyysin toistotarkkuus. Menetelmän satunnaisvirhe määritetään normaalisti tutkittaville näytetyypeille analysoimalla näytteitä rinnakkaisina useassa eri sarjassa. Satunnaisvirheen laskennassa laskettiin rinnakkaistulosten erotus, keskiarvo ja suhteellinen keskihajonta sekä suhteellisen erotuksen keskiarvo ja tulosjoukon suhteellinen keskihajonta. [13] Laskennassa käytetyt kaavat ovat menettelyohjeiden mukaisia. [19]

Kaava 7 Rinnakkaistulosten erotus

$r_b = |x_1 - x_2|$, jossa

x_1 ja x_2 = rinnakkaismäärityksen tulokset

Kaava 8 Rinnakkaistulosten keskiarvo

$$\bar{x}_b = \frac{(x_1+x_2)}{2} , \text{ jossa}$$

x_1 ja x_2 = rinnakkaismäärittelyn tulokset

Kaava 9 Rinnakkaismäärittelyjen suhteellinen erotus

$$rb(\%) = 100 \cdot \frac{|x_1-x_2|}{\bar{x}_b} , \text{ jossa}$$

x_1 ja x_2 = rinnakkaismäärittelyn tulokset

Kaava 10 Rinnakkaisnäytteiden suhteellisen erotuksen keskiarvo

$$r(\%) = \frac{\sum_{b=1}^p rb\%}{n}$$

n = rinnakkaismäärittelyjen lukumäärä

Kaava 11 Tulospöytäsuhteellisen keskihajonta

$$CV_R = \frac{r\%}{1,128} , \text{ jossa}$$

käytetty kerroin 1,128 on kahden rinnakkaismäärittelyn taulukkoarvo. Kerrointa käytetään, koska keskiarvoa käytettiin suoraan valvonta- ja toimintarajojen laskemisessa keskihajonnan sijasta. [13]

5.5 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe on mittausvirhe, joka pysyy mittausta toistettaessa vakiona tai voi vaihdella ennustettavalla tavalla. [10] Systemaattista virhettä ei saisi esiintyä, jos analyysitulosten halutaan olevan mahdollisimman tarkkoja ja todellisia. Systemaattista virhettä saattaa esiintyä esimerkiksi virheellisestä kalibroinnista tai määrittäolosuhteista. [18]

Systemaattisen virheen arviointiin käytettiin pitoisuudeltaan tunnettuja kontrollinäytteitä ja vertailukoenäytteitä. Systemaattinen virhe lasketaan suhteellisen erotuksena (RD%) tulosten keskiarvosta tai yksittäisestä tuloksesta.

Kaava 12 Suhteellinen ero

$$RD \% = \frac{\bar{x}-T}{T} \cdot 100 \% \text{ tai}$$

$$RD \% = \frac{x_i-T}{T} \cdot (100 \%) , \text{ jossa}$$

RD%= suhteellisen hajonnan keskiarvo

T= tunnettu pitoisuus

\bar{x} = keskiarvo

x_i = yksittäinen tulos

Systemaattisen virheen arviointia varten laskettiin myös suhteellisten erotusten keskiarvo ja keskihajonta. T-testillä arvioitiin systemaattisen virheen merkittävyyttä vertaamalla suhteellisten erotusten keskiarvoa oletettuun suhteelliseen keskivirheeseen (0%).

Kaava 13 suhteellisten erotusten keskiarvo

$$\overline{RD}\% = \frac{\sum RD\%}{n}, \text{ jossa}$$

RD %= suhteellinen erotus

n= näytemäärä

Kaava 14 suhteellisten erotusten keskihajonta

$$S_{RD}\% = \sqrt{\frac{\sum (RD\% - \overline{RD}\%)^2}{(n-1)}}, \text{ jossa}$$

RD %= suhteellinen erotus

$\overline{RD}\%$ = suhteellisen erotuksen keskivirhe

n= näytemäärä

Kaava 15 t-testiarvo

$$t = \frac{|\overline{RD}\% - RD\%(oletus)|}{S_{RD}\% / \sqrt{N}}, \text{ jossa}$$

RD %= oletettu suhteellinen erotus

$\overline{RD}\%$ = suhteellisen erotuksen keskivirhe

n= näytemäärä

5.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kertoo menetelmän ja tulosten luotettavuudesta sekä oikeellisuudesta. Mittausepävarmuus on mittaustulosten vaihtelua ja se on määritelty virherajojen avulla. [10] Kaikkiin menetelmiin liittyy tiettyä mittausepävarmuutta, joka voi johtua monesta eri tekijästä, kuten kalibroinnista, lineaarisuudesta tai mittalaitteesta aiheutuvasta epävarmuudesta. [15]

Kokonaismittausepävarmuuksien arvioinnissa huomioitiin sekä systemaattinen virhe että satunnaisvirhe. Systemaattinen virhe määritettiin kontrollinäytteiden ja vertailunäytteiden avulla. Satunnaisvirheen osuus arvioitiin varsinaisten rinnakkaismääritysten keskihajonnan avulla.

Mittausepävarmuuden laskentaan käytettiin satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen prosenttien summan neliöjuurta. [18]

Kaava 16 Kokonaismittausepävarmuus

$$u_c = \sqrt{(\text{Satunnaisvirhe}\%)^2 + (\text{systemaattinen virhe})^2}$$

5.7 Laite- ja menetelmävertailu

Uudella laitteella analysoituja tuloksia verrattiin vanhojen käytössä olleiden laitteiden analysoimiin tuloksiin. Näytteistä määritettiin validoitavat analyytit kahdella eri laitteella ja menetelmällä. Saatuja analyysituloksia verrattiin toisiinsa t-testillä, 5 %:n merkitsevyytasolla. [12]

Tulospareina käytettiin 20 eri näytettä, jotka analysoitiin kahdella eri menetelmällä. Analysoiduista tuloksista laskettiin tulosparien erotus, keskiarvo \bar{x} ja varianssi s_t^2 . [18]

T-testin avulla voidaan tutkia ovatko tulokset yhtä suuria tai eroavatko tulokset toisistaan tilastollisesti. Luotettavan tuloksen saaminen t-testillä määräytyy tulosparien erotusten jakautumisen mukaan. [18] T-testitulokset on luotettava, jos varianssit ovat samantaisia.

Kaava 17 Tulosparien erotus

$x_1 - x_2$, jossa

x_1 = vanhan laitteen rinnakkaistulos

x_2 = uuden laitteen rinnakkaistulos

Kaava 18 Tulosparien erotusten keskiarvo

$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}$, jossa

d_i = erotus

n = tulosparien lukumäärä

Kaava 19 Tulosparien varianssi

$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2/n}{n-1}$, jossa

d_i = erotus

n = tulosparien lukumäärä

s_d^2 = varianssi

Kaava 20 t-testi

$t = \frac{\bar{x}\sqrt{n}}{s_d}$, jossa

\bar{x} = keskiarvo

n = tulosparien lukumäärä

Kaava 21 t-testin teoreettinen arvo

$$t_{0,05(n-1)}$$

6 VALIDOINNIN SUORITUS

Opinnäytetyössä validointiin sisältyi kalibrointi, kalibrointiliuosten valmistus, kontrollien valmistus, reagenssien valmistus, validoinnin koeajot ja tulosten käsitteleminen sekä menetelmävertailu. Ennen validointia tutustuttiin lainsäädännön vaatimuksiin ja tarkastettiin laitteen toimintaa sekä valittiin parhaalta tuntuva toimintatapa.

Validoinnissa käytetyt nolla-, kontrolli- ja rinnakkaisnäytteet on koostettu rutiininomaisesti ajetuista ajoista pidemmältä aikaväliltä. Valitut tulokset sijoittuvat kesäkuusta lokakuuhun.

6.1 Kalibrointi

Kokonaistypen kalibrointistandardien valmistuksessa käytettiin valmista kaupallista kantaliuosta AccuTrace™ Reference Standard IC-NO₃-N-10X-1, jonka pitoisuus on 1000 mg N/l. Kokonaisfosforin kalibrointistandardien valmistuksessa käytettiin 100 mg P/l pitoista valmista kaupallista kantaliuosta AccuTrace™ Reference Standard IC-PO₄-P-1X-1.

Taulukko 1 Kokonaisfosforin kalibrointistandardien pitoisuudet 0-200 µg/l

Standardi	Pitoisuus µg P/l
S1	0
S2	5,0
S3	10
S4	25
S5	50
S6	100
S7	200

Taulukko 2 Kokonaisfosforin kalibroitistandardien pitoisuudet 0-1000 µg/l

Standardi	Pitoisuus µg P/l
S1	0
S2	5,0
S3	10
S4	25
S5	50
S6	100
S7	250
S8	500
S9	1000

Taulukko 3 Kokonaistypen kalibroitistandardien pitoisuudet 0-2000 µg/l

Standardi	Pitoisuus µg P/l
S1	0
S2	25
S3	50
S4	100
S5	250
S6	500
S7	750
S8	1000
S9	2000

Kalibroinnin tarkastamiseen käytettiin ajon aikana Drift-nimistä liuosta. Puhdasvesifosforin kalibroitikäyrän tarkistamiseen käytettiin kalibroitistandardia S7, jonka pitoisuus oli 200 µg/l ja jätevesifosforin tarkastamiseen S9, pitoisuus 1000 µg/l. Kokonaistypen kalibroitikäyrän tarkastamiseen käytettiin kalibroitistandardia S9, jonka pitoisuus oli 2000 µg/l. Tämä liuos valmistettiin kalibrointiliuosten kanssa samanaikaisesti. Drift-liuos säilyy 3 ± 2 °C lämpötilassa kuusi kuukautta. [17]

6.2 Kontrollinäytteet

Kontrollinäytteet valmistettiin 200 ml mittapulloihin pakastetuista valmiiksi tehdyistä kantaliuoksista. Pakastetut kantaliuoskontrollit sisälsivät taulukossa 4 olevia yhdisteitä. Kontrollinäytteet pyrittiin valmistamaan siten, että jokaisessa kontrollissa olisi hyvä määrä molemmille määryyksille sopivia yhdisteitä. [20] Alla olevissa taulukoissa 5-8 on käytetyt kontrollinäytteet ja niiden oletetut pitoisuudet.

Taulukko 4 Kontrolliliuoksen sisältämät reagenssit

Dinatriumadenosiini 5-monofosfaatti ($C_{10}H_{12}N_5Na_2O_7P$)
Dinatriumvetyfosfaatti (Na_2HPO_4)
Natriumpyrofosfaattidekahydraatti ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)
Natriumtripolyfosfaatti ($Na_5P_3O_{10}$)
Pyroksidaali 5-fosfaattimonohydraatti ($C_8H_{10}NO_6P \cdot H_2O$)
Di-isopropyylifosfiitti, 98% ($((CH_3)_2CHO)_2P(O)H$)
Glysiini ($C_2H_5NO_2$)
Natriumnitraatti ($NaNO_3$)
Ammoniumkloridi (NH_4Cl)
Natriumnitriitti ($NaNO_2$)

Taulukko 5 TOT1

Kontrolli TOT1	Pitoisuus
Kokonaisfosfori 0-1000 μm	180 μg P/l
Kokonaisfosfori 0-200 μm	180 μg P/l
Kokonaistyyppi	1501 μg N/l

Taulukko 6 TOT2

Kontrolli TOT2	Pitoisuus
Kokonaisfosfori 0-200 µm	90,1 µg P/l
Kokonaistyyppi	751 µg N/l

Taulukko 7 TOT3

Kontrolli TOT3	Pitoisuus
Kokonaisfosfori 0-200 µm	18,0 µg P/l
Kokonaistyyppi	150 µg N/l

Taulukko 8 TOTJV

Kontrolli TOTJV	Pitoisuus
Kokonaisfosfori 0-1000 µm	721 µg P/l

6.3 Näytteiden käsittely

Kokonaisfosforipitoisuutta määritettiin kolmenlaisista näytteistä: suodattamattomat, suodatetut ja sentrifugoidut näytteet. Fosforinäytteet suodatettiin vakuumsuodatuslaitteistolla, jossa käytettiin polykarbonaattisuodattimia (Whatman 0.4 µm Nuclepore) menettelyohjeen mukaisesti. Sentrifugoidut fosforinäytteet sentrifugoitiin 15 minuuttia kierrosnopeudella 3000 rpm. [17]

Näytteet esikäsiteltiin pipetoimalla 25 ml näytettä tai laimennosta 50 ml hapetuspulloihin. Fosforinäytteet kestävästi lisäämällä hapetuspulloihin 0,25 ml 4 molaarista rikkihappoa ja 5 ml hapetusliuksena käytettyä peroksidisulfaattiliuosta. Kokonaistyyppinäytteitä ei kestävästi vaan niihin lisättiin hapetusvaiheessa 2,5 ml kaliumperoksidisulfaattiliuosta. Näytteitä autoklavoitiin 30 minuuttia 120 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen liuosten annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Hapetetut näytteet kaadettiin 10 ml kertakäyttöisiin koeputkiin ja sentrifugoitiin ennen määrittystä 15 minuuttia kierrosnopeudella 3000 rpm.

6.4 Työturvallisuus

Turvalliseen työskentelyyn kuuluvat huolellinen työhön perehtyminen, työn suunnittelu, tietoisuus kemikaalien ominaisuuksista sekä jätteiden käsittely. [21]

Tässä työssä on useita reagensseja, joiden turvalliseen käsittelyyn pitää kiinnittää huomiota. Pylväiden valmistuksessa käytettävä Cd-rae, joka saattaa aiheuttaa syöpää, heikentää hedelmällisyyttä ja vaurioittaa sikiötä. Laitteen osien puhdistuksessa käytetään 10 %:sta kromirikkihapporeagenssia, joka sisältää väkevää rikkihappoa ja kaliumdikromaattia. Kaliumdikromaatti on erittäin myrkyllistä ja aiheuttaa syöpäsairauden vaaraa ja saattaa aiheuttaa periytyviä perimävaurioita. Rikkihappo on voimakkaasti syövyttävää ja sitä käytetään monien liuoksien valmistuksessa.

Fosforin määrittämisessä käytettävä asetoni on helposti syttyvää ja se voi ärsyttää silmiä. Toistuva altistuminen aiheuttaa ihon kuivumista tai halkeilua. Asetonin höyryt voivat aiheuttaa uneliaisuutta ja huimausta. Typen näytteiden hapetuksessa käytettävä natriumhydroksidi on voimakas emäs, joka syövyttää ihoa, silmiä ja limakalvoja. Pölyn hengittäminen on vaarallista. Typen mittauksessa käytettävä reagenssi sisältää 25 % ammoniakkiiliuosta, joka on voimakkaasti syövyttävää ja ärsyttävää hengitettynä. Lisäksi typen määrittämisessä käytettävä suolahappoliuos on syövyttävää ja ihoa ärsyttävää. Happohöyryt myös ärsyttävät ja samaan reagenssiin lisättävä (N-(1-naftyyli)-etyleenidiamiiniliuos on myrkyllistä hengitettynä, nautittuna tai ollessaan kosketuksessa ihoon.

Reagensseja käsitellään vetokaapissa suojalasit päässä ja suojakäsineet kädessä. Jotkin reagenssit ovat hengitykselle vaarallisia, joten on käytettävä hengitysmaskia ja kohdeilmapoistoa. [5]

7 TULOKSET

7.1 Toteamis- ja määrittäysrajat

Validoinnissa käytetyt nolla-, kontrolli- ja rinnakkaisnäytteet koostettiin rutiininomaisesti ajoista ajoista pidemmältä aikaväliltä. Valitut tulokset sijoittuvat kesäkuusta lokakuuhun. Vertailuarvoja valittiin 30 kappaletta ja niiden perusteella laskettiin toteamis- ja määrittäysrajat, joiden laskemisessa käytettiin keskihajontaa. Esitetyt tulokset ovat noudataetun mittausepävarmuuden rajoissa.

Taulukko 9 Toteamis- ja määrittäysraja P_mh 0-200 µg/l

Keskiarvo		0,01	µg/l
Keskihajonta s		0,29	µg/l
Laskettu toteamisraja	3s	0,863	µg/l
Laskettu määrittäysraja	9s	2,588	µg/l

Laskettujen tulosten perusteella määrittäysrajaksi todettiin 3 µg/l.

Taulukko 10 Toteamis- ja määrittäysraja P_mh 0-1000 µg/l

Keskiarvo		1,71	µg/l
Keskihajonta s		0,45	µg/l
Laskettu toteamisraja	3s	1,353	µg/l
Laskettu määrittäysraja	9s	4,060	µg/l

Laskettujen tulosten perusteella määrittäysrajaksi todettiin 5 µg/l.

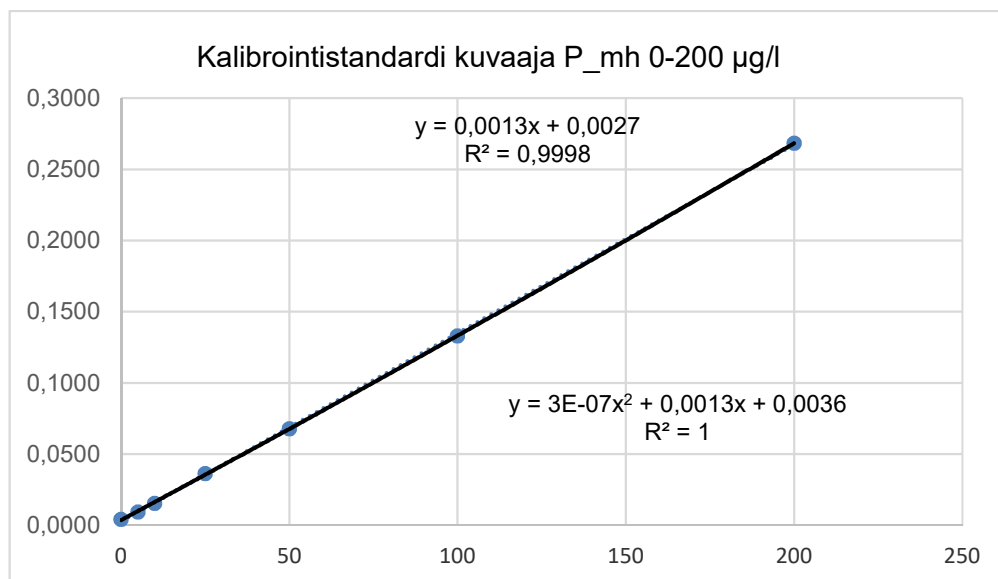
Taulukko 11 Toteamis- ja määrittysraja N_mh

Keskiarvo		0,64	µg/l
Keskihajonta s		2,95	µg/l
Laskettu toteamisraja	3s	8,847	µg/l
Laskettu määrittysraja	9s	26,542	µg/l

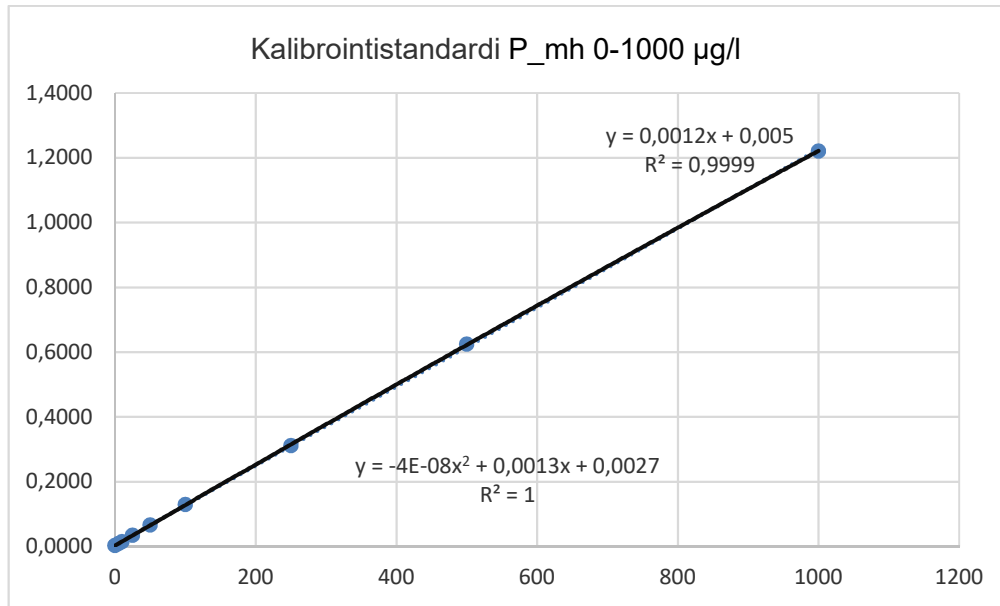
Laskettujen tulosten perusteella määrittysrajaksi todettiin 30 µg/l.

7.2 Kalibrointi ja mittausalue

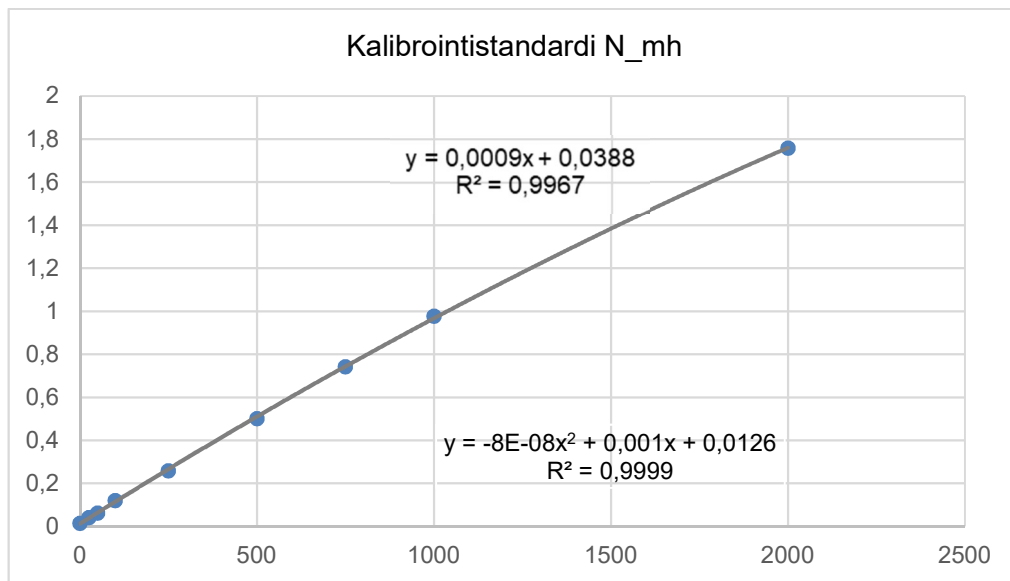
Kalibrointialueen määrittelyä varten käytettiin standardiliuoksia, jotka valmistettiin menetelmäohjeen mukaisesti. Puhdasvesifosforin kalibrointiin käytettiin seitsemää standardiliuosta, joiden pitoisuudet olivat 0-200 µg/l. Jätevesifosforin kalibrointiin käytettiin yhdeksää kalibrointistandardi liuosta 0-1000 µg/l. Kokonaistypen tarkasteluun käytettiin yhdeksää eri standardia 0-2000 µg/l pitoisuusväillä. Oheisissa kuvaajissa (kuvaajat 6-8) on esitetty mittausten kalibrointikuvaajat. Tavoitearvo suoran korrelaatiokertoimelle oli 0,999. Kokonaisfosforien kalibrointikuvaajat ovat lineaarisia. Kokonaistypen kalibrointikuvaajassa ilmenee kaartumista ja eikä se ole täysin lineaarinen.



Kuva 6 Kalibrointikuvaaja P_mh 0-200 µg/l



Kuva 7 Kalibrintikuvaaja P_mh 0-1000 µg/l



Kuva 8 Kalibrintikuvaaja N_mh

7.3 Kontrolli- ja nollanäytteiden hälytys- ja toimintarajat

Jokaisessa analyysiajossa oli käytössä kolme eri pitoisuuden omaavaa kontrollinäytettä ja nollanäyte. Valmistustapa oli aina näille samanlainen. Hälytys- ja toimintarajat on laskettu excel-taulukon avulla, käyttäen analysoituja kontrollinäytteiden tuloksia, joista oli laskettu keskiarvo ja keskihajonta. Hälytysrajat on määritetty sisäisen laadunhallinnan tarkastelemiseen. Hälytys- ja toimintarajojen kaavat on esitetty kappaleesta 5.3. Taulukossa olevat lyhenteet AHR ja ATR tarkoittavat alempia hälytys- ja toimintarajoja, YHR ja YTR tarkoittavat ylempiä hälytys- ja toimintarajoja.

Mittausepävarmuudet määritettiin keskiarvojen ja keskihajonnan perusteella. Keskihajonnoissa on lisäksi suhteellisen pienet toimenpiderajat. Sisäisille laadunvalvontatuloksille oli määritetyt toimintarajat. Valvontarajojen x-kortit ovat liitteissä 1-6, joissa on esitetty graafisessa muodossa kontrolli- ja nollanäytteiden yksittäiset analyysitulokset.

Taulukko 12 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat P_mh 0-200 µg/l

X-KORTTI		NOLLA	TOT1	TOT2	TOT3
VERTAILUARVO	µg/l	0,00	180	90	18
HAVAINNOT	kpl	30	30	31	30
KESKIARVO:	µg/l	0,0	177	89	18
SYST. VIRHE	µg/l	0,0	-3	-0,83	0,14
SAANTO	%		98	99	101
KESKIHAJONTA	µg/l	0,29	6,5	2,3	0,7
KESKIHAJONTA	%		3,62	2,58	3,82
YTR	µg/l	0,9	196	96,1	20,2
YHR	µg/l	0,6	190	93,8	19,5
AHR	µg/l	-0,6	164	84,5	16,8
ATR	µg/l	-0,9	157	82,2	16,1

Taulukko 13 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat P_mh 0-1000 µg/l

X-KORTTI		NOLLA	TOTJV	TOT1	TOT2
VERTAILUARVO	µg/l	0,00	721	180	90
HAVAINNOT	kpl	29	29	30	28
KESKIARVO:	µg/l	1,7	725	182	90
SYST. VIRHE	µg/l	1,7	4	1,71	0,00
SAANTO	%		101	101	100
KESKIHAJONTA	µg/l	0,45	16,5	5,4	2,6
KESKIHAJONTA	%		2,29	3,01	2,86
YTR	µg/l	3,06	774	198	97,7
YHR	µg/l	2,61	758	193	95,1
AHR	µg/l	0,81	692	171	84,8
ATR	µg/l	0,36	675	165	82,3

Taulukko 14 Kontrolli- ja nollanäytteiden rajat N_mh

X-KORTTI		NOLLA	TOT1	TOT2	TOT3
VERTAILUARVO	µg/l	0,00	1 500	750	150
HAVAINNOT	kpl	28	28	28	28
KESKIARVO:	µg/l	0,6	1 449	750	152
SYST. VIRHE	µg/l	0,6	-51	-0,05	1,57
SAANTO	%		97	100	101
KESKIHAJONTA	µg/l	2,95	36,6	15,2	6,4
KESKIHAJONTA	%		2,44	2,03	4,30
YTR	µg/l	9,5	1 559	796	171
YHR	µg/l	6,5	1 523	780	164
AHR	µg/l	-5,3	1 376	720	139
ATR	µg/l	-8,2	1 340	704	132

7.4 Satunnaisvirhe

Satunnaisvirheen arviointiin käytettiin rinnakkaistuloksia kesä-lokakuussa analysoiduista näytteistä. Satunnaisvirhe todettiin tulosten keskihajonnasta. Hylättyjä näytteitä ei ollut. Pieniä pitoisuuksia oli yhdeksän kappaletta kaikissa analyyseissa. Rinnakkaistulosten laskennalliset toimintarajat on esitetty alla olevissa taulukoissa. Uudella laitteella todetut määritysrajat vastaavat tämän hetkisiä laboratorion määrittämiä epävarmuusrajoja. Ensisijaisesti laboratorio noudattaa Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) asettamia määritysrajoja. Liitteissä 7-8 esitetään laskennassa käytettyjen rinnakkaistulosten yksittäiset eroavaisuusprosentit.

Taulukko 15 Satunnaisvirheen tulokset P_mh 0-200 µg/l

Tulokset rinnakkaismääryksistä		
Tulosparien lkm	kpl	39
Keskimääräinen ero	%	0,98
Keskihajonta	%	0,87
Keskihaj pien. pit	µg/l	0,2955
Toimintaraja	%	±6
Abs. raja	µg/l	±3,0

Puhdasvesifosforinäytteitä analysoitiin 39 kappaletta. Toimintaraja on ±6 %, kun fosforipitoisuus on yli 50 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 3-50 µg/l:n pitoisuusalueella on ±3,0 µg/l.

SYKE:n suositukset kokonaisfosforin luonnonvesille ovat toimintaraja ±15 %, kun fosforipitoisuus on yli 10 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 3-10 µg/l:n pitoisuusalueella on ±1,5 µg/l. [22]

Laboratorion tämän hetkiset epävarmuuden toimintaraja on ±15 %, kun pitoisuus on yli 33,33 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 5-33,33 µg/l:n pitoisuusalueella on ±3,0 µg/l. [23]

Taulukko 16 Satunnaisvirheen tulokset P_mh 0-1000 µg/l

Tulokset rinnakkaismäärytyksistä		
Tulosparien lkm	kpl	32
Keskimääräinen ero	%	2,80
Keskihajonta	%	2,50
Keskihaj pien. pit	µg/l	0,9000
Toimintaraja	%	±10
Abs. raja	µg/l	±5,0

Jätevesifosforinäytteitä analysoitiin 32 kappaletta. Toimintaraja on ±10 %, kun fosforipitoisuus on yli 50 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 5-50 µg/l:n pitoisuusalueella on ±5,0 µg/l.

SYKE:n asettamat suositukset toimintarajaksi kokonaisfosforin määrittämiselle luonnonvesistä on ±15 %, kun pitoisuus on yli 20 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja ±3 µg/l, kun pitoisuus alue on 10-20 µg/l. [22]

Laboratorion nykyinen epävarmuuden toimintaraja on ±15 %, kun pitoisuus on yli 33,33 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 5-33,33 µg/l:n pitoisuusalueella on ±5,0 µg/l. [23]

Taulukko 17 Satunnaisvirheen tulokset N_mh

Tulokset rinnakkaismäärytyksistä		
Tulosparien lkm	kpl	33
Keskimääräinen ero	%	1,92
Keskihajonta	%	1,70
Keskihaj pien. pit	µg/l	2,9019
Toimintaraja	%	±10
Abs. raja	µg/l	±10,0

Kokonaistyyppinäytteitä analysoitiin 33 kappaletta. Toimintaraja on ±10 %, kun pitoisuus on yli 100 µg/l. Absoluuttinen toimintaraja 30-100 µg/l:n pitoisuusalueella on ±10,0 µg/l.

SYKE:n asettamat suositukset toimintarajaksi kokonaistypen määrittämiselle luonnonvesistä on $\pm 15\%$ kun pitoisuus on yli $70 \mu\text{g/l}$. Absoluuttinen toimintaraja $\pm 10 \mu\text{g/l}$, kun pitoisuus alue on $50\text{-}70 \mu\text{g/l}$. [22]

Laboratorion nykyisen epävarmuuden toimintaraja on $\pm 15\%$, kun pitoisuus on yli $67 \mu\text{g/l}$. Absoluuttinen toimintaraja $50\text{-}67 \mu\text{g/l}$:n pitoisuusalueella on $\pm 10,0 \mu\text{g/l}$. [23]

7.5 Systemaattinen virhe ja uusittavuus

Suomen ympäristökeskus (SYKE) järjestää vertailumittauskierroksia ja sieltä saatiin vertailunäytteet, joiden tulosten perusteella arvioitiin onko menetelmissä systemaattista virhettä. Systemaattinen virhe laskettiin SYKE:n ilmoittamien tavoitearvojen ja validoitavalla CFA-analysaattorilla saatujen tulosten suhteellisten erotusten (RD%) keskiarvona. RD%:lle laskettiin keskivirhe sekä keskihajonta. T-testillä verrattiin poikkeako systemaattinen virhe merkittävästi asetetusta oletusvirheestä (0%).

7.5.1 Kokonaisfosfori P_{mh} 0-200 $\mu\text{g/l}$

Kokonaisfosforimenetelmällä P_{mh} 0-200 $\mu\text{g/l}$ analysoitiin kahden luonnonvesien vertailukoekierroksen ja yhden jätevesien vertailukierroksen näytteet. Vertailukoe NW 02-2019 (synteettinen näyte, rannikkovesinäyte ja jokivesinäyte), vertailukoe WW 14-2018 (synteettinen näyte, massa- ja paperiteollisuuden jätevesi ja viemärilaitosjätevesi) ja vertailukoe NW 03-2018 (rannikkovesinäyte).

Taulukko 18 Vertailukoe tulokset P_{mh} 0-200 $\mu\text{g/l}$

Vertailukoe	Näyte	Oma tulos $\mu\text{g/l}$	Vertailuarvo $\mu\text{g/l}$	RD%
NW 02-19	A1P Synteettinen	13,6	12,1	12,4
NW 02-19	B2P Rannikkovesi	37,0	35,2	5,1
NW 02-19	N3P Jokivesi	122	118	3,4
WW14-18	A1P Synteettinen	295	280	5,4
WW14-18	P2P Massa- ja paperiteollisuus	997	1000	-0,3
WW14-18	V3P Viemärilaitos	364	360	1,1
NW03-18	B2N Rannikkovesi	33,1	31,1	6,4

Taulukko 19 t-testi tulokset P_mh 0-200 µg/l

	t-testi
Suhteellisten erotusten keskiarvo	4,8
Suhteellisten erotusten keskihajonta	4,1
Oletus ero%	0
Laskettu t-arvo	3,05
Kriittinen $t_{0,05 (6)}$	2,45

T-testin tulosten perusteella kokonaisfosforimäärityksessä on systemaattista virhettä.

7.5.2 Kokonaisfosfori P_mh 0-1000 µg/l

Kokonaisfosforimenetelmällä P_mh 0-1000 µg/l analysoitiin yhden luonnonvesien vertailukoekierroksen ja yhden jätevesien vertailukierroksen näytteet. Vertailukoe NW 02-2019 (synteettinen näyte, rannikkovesinäyte ja jokivesinäyte) ja vertailukoe WW 14-2018 (synteettinen näyte, massa- ja paperiteollisuuden jätevesi ja viemärilaitosjätevesi).

Taulukko 20 Vertailukoe tulokset P_mh 0-1000 µg/l

Vertailukoe	Näyte	Oma tulos µg/l	Vertailuarvo µg/l	RD%
NW 02-19	A1P Synteettinen	10,5	12,1	-13,2
NW 02-19	B2P Rannikkovesi	35,5	35,2	0,9
NW 02-19	N3P Jokivesi	114	118	-3,4
WW14-18	A1P Synteettinen	289	280	3,2
WW14-18	P2P Massa- ja paperiteollisuus	1014	1000	1,4
WW14-18	V3P Viemärilaitos	360	360	0,0

Taulukko 21 t-testi tulokset P_mh 0-1000 µg/l

	t-testi
Suhteellisten erotusten keskiarvo	-1,9
Suhteellisten erotusten keskihajonta	6,0
Oletus ero%	0
Laskettu t-arvo	0,76
Kriittinen $t_{0,05 (5)}$	2,57

T-testin tulosten perusteella kokonaistyyppimäärityksessä ei ole systemaattista virhettä.

7.5.3 Kokonaistyyppi N_mh

Kokonaistyyppimenetelmällä N_mh analysoitiin kahden luonnonvesien vertailukoekieroksen näytteet. Vertailukoe NW 03-2018 (synteettinen näyte, rannikkovesinäyte ja jokivesinäyte) ja vertailukoe NW 02-2019 (synteettinen näyte, rannikkovesinäyte ja jokivesinäyte).

Taulukko 22 Vertailukoe tulokset N_mh

Vertailukoe	Näyte	Oma tulos µg/l	Vertailuarvo µg/l	RD%
NW 02-19	A1N Synteettinen	305	317	-3,8
NW 02-19	B2N 'Rannikkovesi	483	469	3,0
NW 02-19	N3N Jokivesi	625	612	2,1
NW03-18	A1N Synteettinen	310,56	304	2,2
NW03-18	B2N 'Rannikkovesi	440,41	423	4,1
NW03-18	N3N Jokivesi	1031,37	1042	-1,0

Taulukko 23 t-testi tulokset N_mh

	t-testi
Suhteellisten erotusten keskiarvo	1,1
Suhteellisten erotusten keskihajonta	2,94
Oletus ero%	0
Laskettu t-arvo	0,91
Kriittinen $t_{0,05 (5)}$	2,57

T-testin tulosten perusteella kokonaistyyppimäärityksessä ei ole systemaattista virhettä.

7.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuusarviossa otettiin huomioon sekä satunnaisvirhe että systemaattinen virhe, vaikkei sitä t-testin perusteella määrittäessä esiintynytäkään. Kokonaisfosforimäärittämissä (P_mh 0-200 µg/l) mittausepävarmuusarviossa huomioitiin suhteellinen ero vertailukoetuloksista. Kokonaisfosforimäärittämissä (P_mh 0-1000 µg/l) ja kokonaistyyppimäärittämissä osalta systemaattisen virheen osuus on huomioitu kontrollinäytetuloksista. Kokonaismittausepävarmuudet jäivät 10 % mittausepävarmuuden sisälle, mikä asetettiin ennakkoon tavoitteeksi. Mittausepävarmuus laskettiin kaavan 12 perusteella.

Taulukko 24 Mittausepävarmuuden tulokset P_mh 0-200 µg/l

Mittausepävarmuuskomponentit		Peruste
Keskihajonta	0,87 %	Rinnakkaismittaustulokset
Systemaattinen virhe	4,78 %	Vertailukokeet
Mittausepävarmuus	9,55 %	Systemaattinevirhe + satunnaisvirhe

Taulukko 25 Mittausepävarmuuden tulokset P_mh 0-1000 µg/l

Mittausepävarmuuskomponentit		Peruste
Keskihajonta	2,5 %	Rinnakkaismittaustulokset
Systemaattinen virhe	3,0 %	Kontrollit
Mittausepävarmuus	5,96 %	Systemaattinevirhe + satunnaisvirhe

Taulukko 26 Mittausepävarmuuden tulokset N_mh

Mittausepävarmuuskomponentit		Peruste
Keskihajonta	1,70 %	Rinnakkaismittaustulokset
Systemaattinen virhe	2,9 µg/l	Kontrollit
Mittausepävarmuus	5,80 %	Systemaattinevirhe + satunnaisvirhe

7.7 Laittevertailu

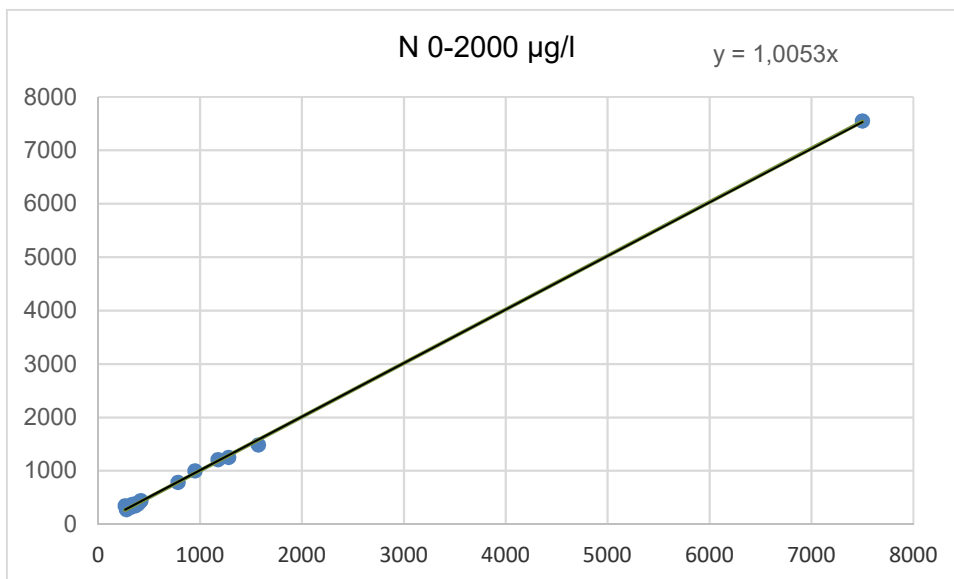
Laittevertailussa analysoitiin typen rinnakkaisnäytteitä käyttöön otettavalla Skalar CFA-analysointilaitteella ja käytössä olleella Skalar online CFA-analysointilaitteella. Fosforinäytteet analysoitiin käyttöön otettavalla Skalar CFA-analysointilaitteella sekä Lachat QuickChem FIA8500-analysointilaitteella. Menetelmävertailussa näytteitä oli 20 kappaletta jokaisessa analyysissä. Näytteet käsittivät useita matriiseja, joihin kuului luonnonvesinäytteitä ja jätevesinäytteitä. T-testillä verrattiin saatuja tuloksia laskennallisesti toisiinsa. Kyseisten tulosten tulee olla tosia, jotta menetelmien saadut tulokset ovat samoja. Kaikissa menetelmissä laskettujen t-testiarvojen perusteella menetelmät eivät eronneet toisistaan merkitsevästi, joten tulokset ovat tosia. Lisäksi tulosten korrelaatiokerroin suoran kuvaajissa oli lähellä tavoitearvoa yksi.

7.7.1 Skalar online CFA-analysointilaitte: kokonaistyyppimääritys

Laittevertailussa analysoitiin rinnakkaisnäytteitä käyttöön otettavalla Skalar CFA-analysointilaitteella ja käytössä olleella Skalar online CFA-analysointilaitteella. Laskettujen t-testiarvojen perusteella menetelmät eivät eroa toisistaan merkitsevästi, joten tulos oli tosi. Lisäksi korrelaatiokerroin suoran kuvaajassa oli lähellä tavoitearvoa yksi.

Taulukko 27 Kokonaistyyppinäytteiden t-testi

Näytemäärä	20 kpl
Keskiarvo d_i	-9,567
s_d^2	1738,02
t-laskennallinen arvo	0,122
$t_{0,05}(20)$	2,093
$t < t_{teor}$	TOSI



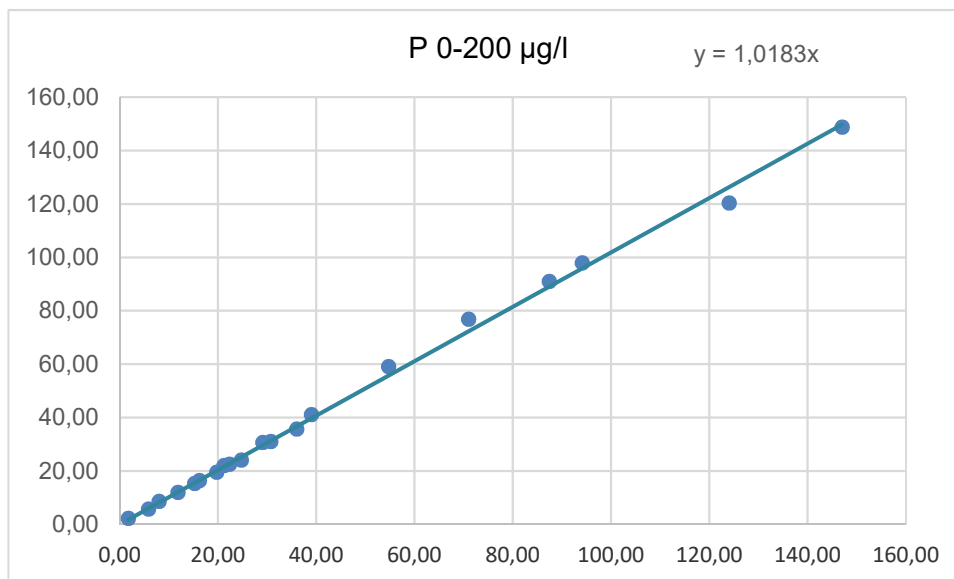
Kuva 9 Kokonaistyyppi näytteiden laitevertailu

7.7.2 Lachat QuickChem FIA8500: kokonaisfosforimääritys

Laitevertailussa kaikki fosforinäytteet analysoitiin käyttöönotettavalla Skalar CFA-analysaattorilla sekä vanhalla käytössä olleella Lachat QuickChem FIA8500-analysaattorilla. Menetelmissä laskettujen t-testiarvojen perusteella menetelmät eivät eroa toisistaan merkitsevästi, joten tulokset olivat tosia. Lisäksi tulosten korrelaatiokerroin suoran kuvaajissa oli lähellä tavoitearvoa yksi.

Taulukko 28 Kokonaisfosforinäytteiden t-testi 0-200 µg/l

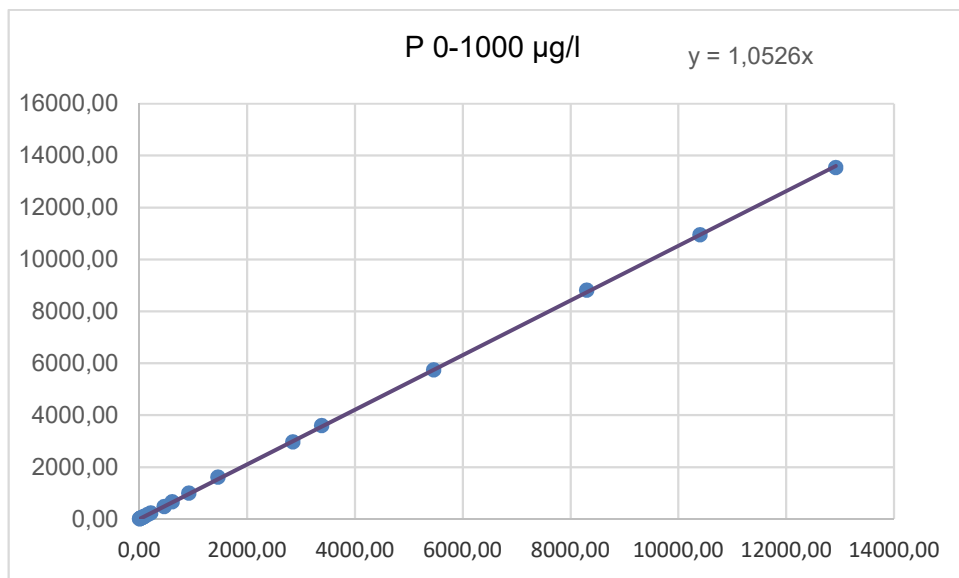
Näytemäärä	20 kpl
Keskiarvo d_i	-1,042
s_d^2	19,64
t-laskennallinen arvo	0,774
$t_{0,05}(20)$	2,093
$t < t_{teor}$	TOSI



Kuva 10 Kokonaisfosfori näytteiden laitevertailu 0-200 µg/l

Taulukko 29 Kokonaisfosforinäytteiden t-testi 0-1000 µg/l

Näytemäärä	20 kpl
Keskiarvo d_i	-134,80
s_d^2	345252,23
t-laskennallinen arvo	0,221
$t_{0,05}(20)$	2,093
$t < t_{teor}$	TOSI



Kuva 11 Kokonaisfosfori näytteiden laitevertailu 0-1000 µg/l

8 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida automaattinen CFA-analysaattori manuaalisesti hapetettaville fosfori- ja typpinäytteille. Tulokset olivat luotettavia ja toistettavia, sekä määritetyissä rajoissa. Uusi laite on soveltuva tehtäväänsä ja sille on haettu onnistuneesti akkreditointia.

Kokonaistyyppimäärityksessä mittausalueen korkeimmaksi pitoisuudeksi haluttiin 2000 µg/l, mutta standardikalibrointikäyrässä ilmenee kaartumista, joten päädyttiin pudottamaan mittausaluetta. Laskelmien perusteella lineaarinen käyrä soveltuu kalibrointiin paremmin kuin epälineaarinen sovitus. Kehitysideoita kokonaistyyppimääritykseen olisi käyrän nykyisen suurimman pitoisuuden (1500 µg/l) pudottaminen 1000 µg/l:aan tai lisätä yksi kalibrointipiste suurimman ja toiseksi suurimman (1000 µg/l) pitoisuuden väliin, joka olisi 1250 µg/l. Lisäksi voisi testata vaikuttaako näyteletkun koon vaihtaminen pienempään tai kokeilla vahvempia reagensseja lineaarisemman kalibrointikäyrän saavuttamiseksi.

Suurin eroavuus käytössä olleeseen Lachat-analyysilaitteeseen on uuden Skalar CFA-analysaattoriin kaksikanavaisuus, jossa typpeä ja fosforia voidaan analysoida samanaikaisesti. Lachat:lla ajettiin vain fosforinäytteitä. Skalar Online CFA-analysaattorin ja uuden Skalar CFA-analysaattorin eroavaisuus on näytteiden hapetuksessa. Uudella laitteella hapetetaan manuaalisesti näytteet, kun taas käytössä olleella online-analysaattorissa laitteen sisäosissa tapahtuu automaattinen hapetus UV-hajotuksessa. Lisäksi laitteistoissa on pieniä eroavaisuuksia reagensseissa ja laitteiston virtauskanavissa.

Validoinnissa analysoidut tulokset ovat pidemmältä aikaväliltä mitattuja ja useassa eri sarjassa. Tulokset jäivät sallitun 10 % mittausepävarmuuden alapuolelle, jokaisessa laskennallisesti määritetyssä keskiarvoeroproosentissa, keskihajonnoissa ja keskihajontojen eroproosenteissa. Johtopäätöksenä voidaan todeta opinnäytetyön tuloksien olevan luotettavia. Opinnäytetyön tavoite saavutettiin ja laitteisto on otettu käyttöön.

LÄHTEET

- [1] Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, "Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy," [Online]. Available: <https://www.lsvsy.fi/yritys/>. [Haettu 29 10 2019].
- [2] Centrum Balticum -säätiö, "saaristomerensuojelurahasto," [Online]. Available: <http://www.saaristomerensuojelurahasto.fi/ssr/saaristomeri/saaristomeri-termistoa>. [Haettu 12 10 2019].
- [3] KVVY, "vesienhoito.kvvy.fi," kvvy, [Online]. Available: <https://vesienhoito.kvvy.fi/kunnostajan-abc/vesistotulokset/>. [Haettu 18 11 2019].
- [4] Ympäristöministeriö, "finlex.fi," 2006. [Online]. Available: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060888>. [Haettu 10 11 2019].
- [5] Niina Kohonen, *Työohje*, Turku: Niina Kohonen, 2018.
- [6] M. K. M. L. H. M. j. M. P. Anna-Maija Anttila, "Tekniikan kemia," Helsinki, Edita, 2014, p. 239.
- [7] R. Oravainen, "kvvy.fi," Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry , 2015. [Online]. Available: <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>. [Haettu 18 11 2019].
- [8] Suomen standardisoimisliitto SFS, "SFS-EN ISO 11905-1:1998 Veden laatu. Typen määräitys. Osa 1: Peroksidisulfaattihapetus," Helsinki, Suomen standardisoimisliitto SFS ry, 1998, p. 6.
- [9] SFS, Suomen Standardisoimisliitto, "SFS-ISO 29441:2018 Veden laatu. Kokonaistypen määrittäminen UV-hajotuksen jälkeen. Menetelmä virtausanalyysin (CFA ja FIA) ja spektrometrinen määrittämisen avulla," Helsinki, Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, 2018.
- [10] M. H. (toim.), "Validoinnin suunnittelun opas," Espoo, Teknologian tutkimuskeskus

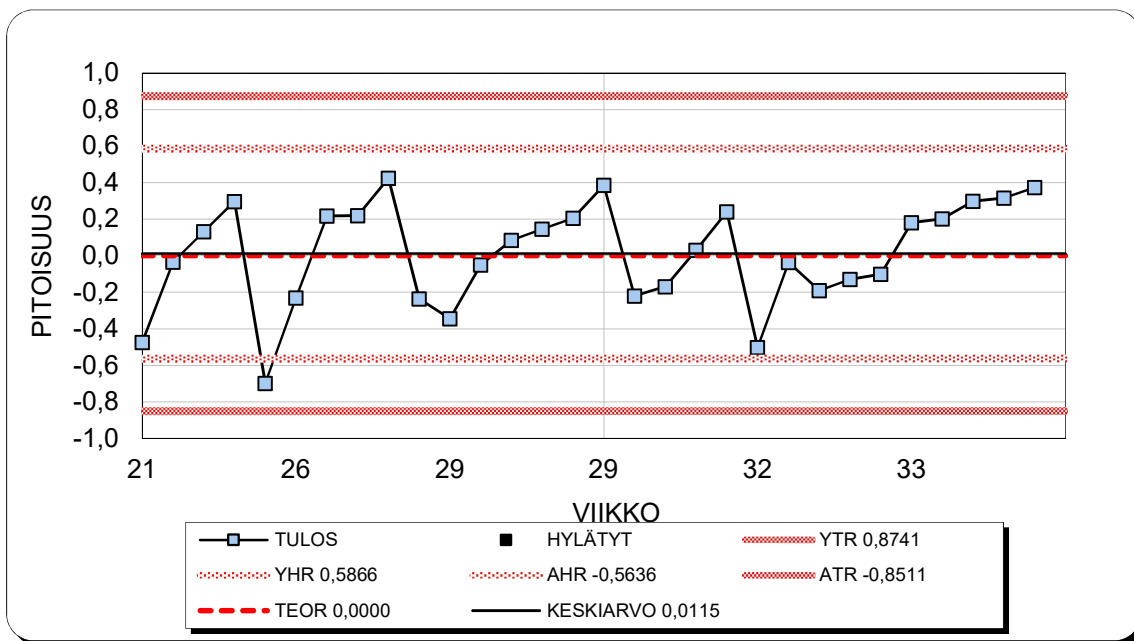
VTT Oy, 2016.

- [11] Suomen standardisoimisliitto SFS ry, *Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset*, Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry, 2017.
- [12] N. Kohonen, *Validointisuunnitelma*, Turku: Niina Kohonen, 2019.
- [13] Nordic Innovation Centre, "Sisäinen laadunohjaus," tekijä: *Käsikirja kemian laboratorioille*, Helsinki, Suomen ympäristökeskus, laboratorio, 2006, p. 38.
- [14] Suomen Standardoimisliitto SFS ry, "SFS-EN ISO/IEC 17025:2005 Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset," Helsinki, Suomen Standardoimisliitto SFS ry, 2005.
- [15] L. L. S. H. M. H. E. J. P. S. S. S. P. K. E. Hiltunen, "Laadukkaan mittaamisen perusteet," Espoo, Metrologian neuvottelukunta ja Mittatekniikan keskus, MIKES, 2011.
- [16] J. Puusa, *Analyysien validointi*, Turku: Jari Puusa, 2016.
- [17] N. Kohonen, "P ja N CFA-analysointilaboratorion manuaalihakemus," Niina Kohonen, Turku, 2019.
- [18] A.-M. S. R. S. R. N. j. (. J. J. M. Irma Mäkinen, *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*, Helsinki: Suomen ympäristökeskus, 1996.
- [19] J. Puusa, *Kemiallisten määrittelyjen laadunvarmistus*, Turku: Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, 2018.
- [20] S. N. Niina Kohonen, *Kontrollinäytteet*, Turku: NK/SN, 2018.
- [21] M. R. A. S. S. S. Hanna Hänninen, *Laboratoriotyön perusteet*, Porvoo: Edita, 2012.
- [22] H. K. A. I. R. T. P. j. M. T. Näykki, "Laatusuosituksen ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin viettävälle tiedolle," Helsinki, Suomen ympäristökeskus, 2016.

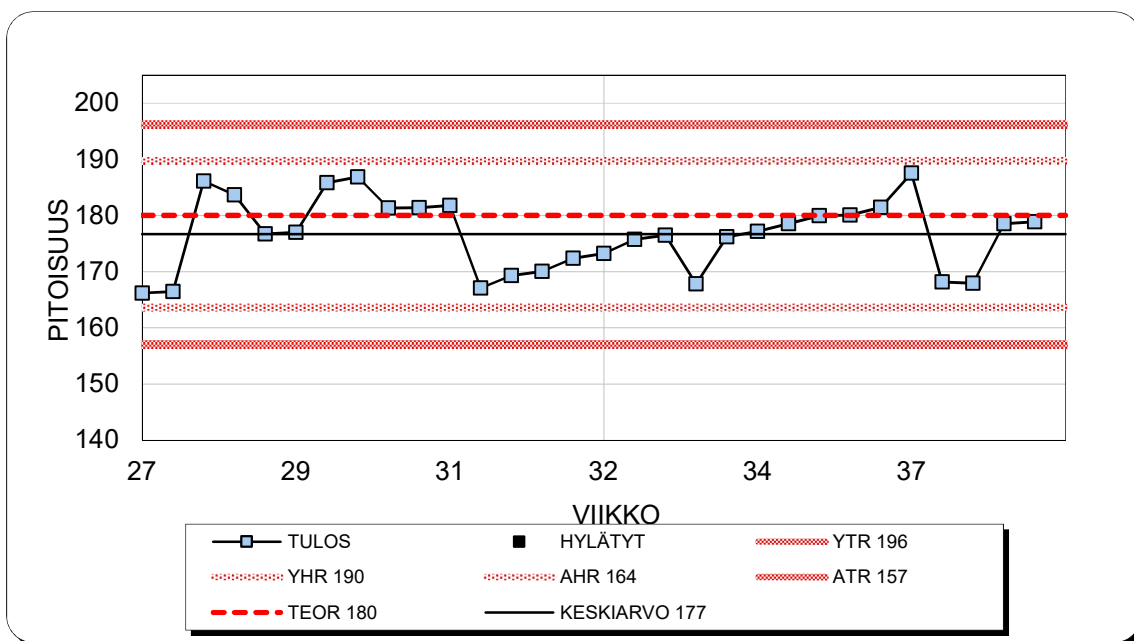
- [23] J. Puusa, "Mittausepävarmuudet," Lounais-Suomen vesijäyrympäristötutkimus Oy, Turku, 2018.
- [24] Ympäristökeskus, 2008. [Online]. Available: <https://www.hel.fi/static/ymk/julkaisut/julkaisu-10-08.pdf>.
- [25] R. Oravainen, "https://kvvy.fi/," kvvy, 11 11 1999. [Online]. Available: <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>. [Haettu 12 10 2019].

Liitteet

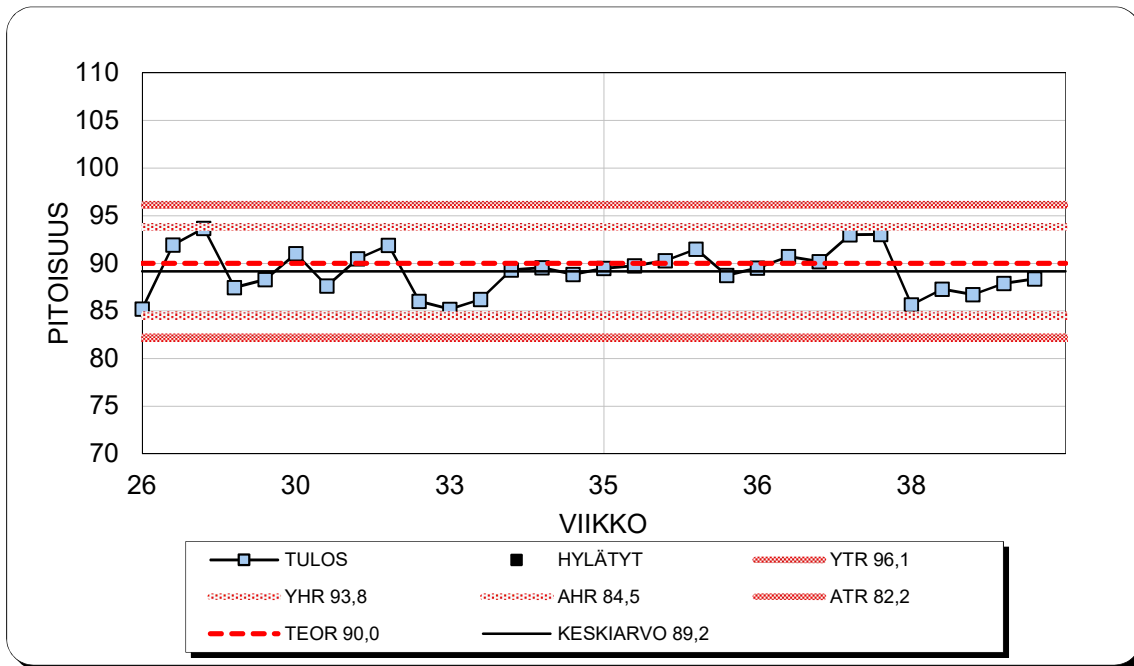
X-kortti nollanäytteiden P_mh 0-200 µg/l



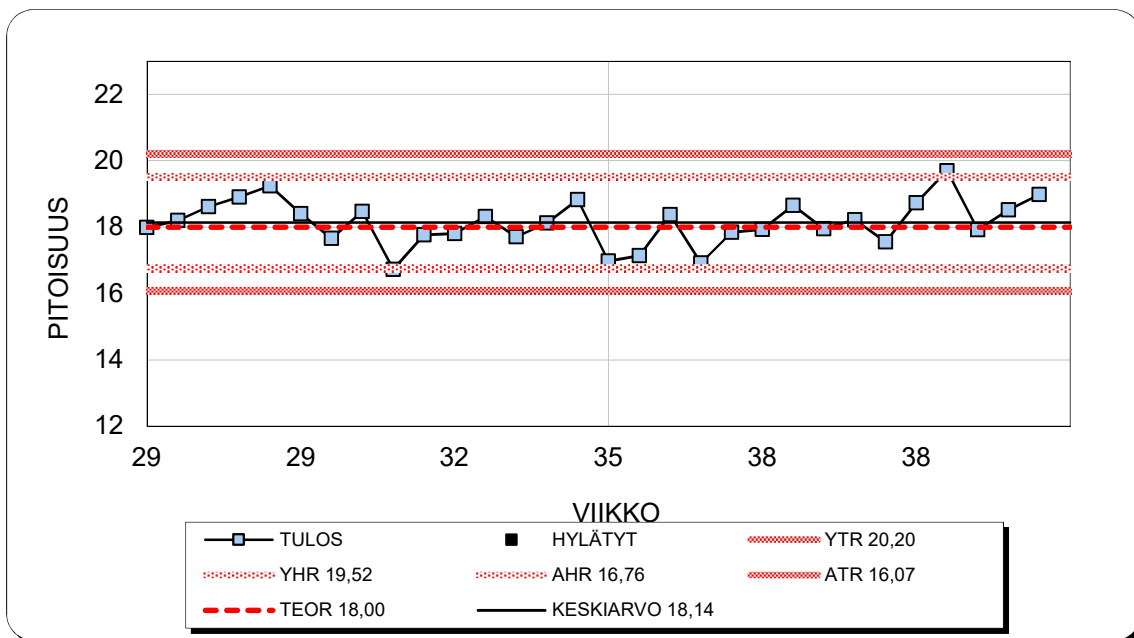
X-kortti TOT1-kontrollin P_mh 0-200 µg/l



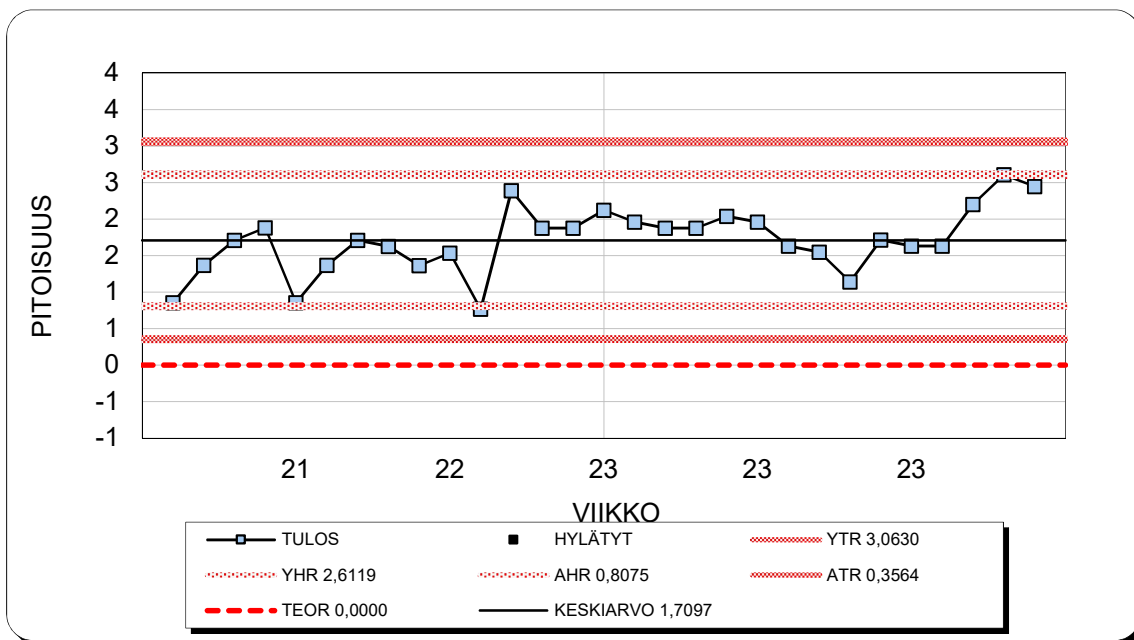
X-kortti TOT2-kontrollin P_mh 0-200 µg/l



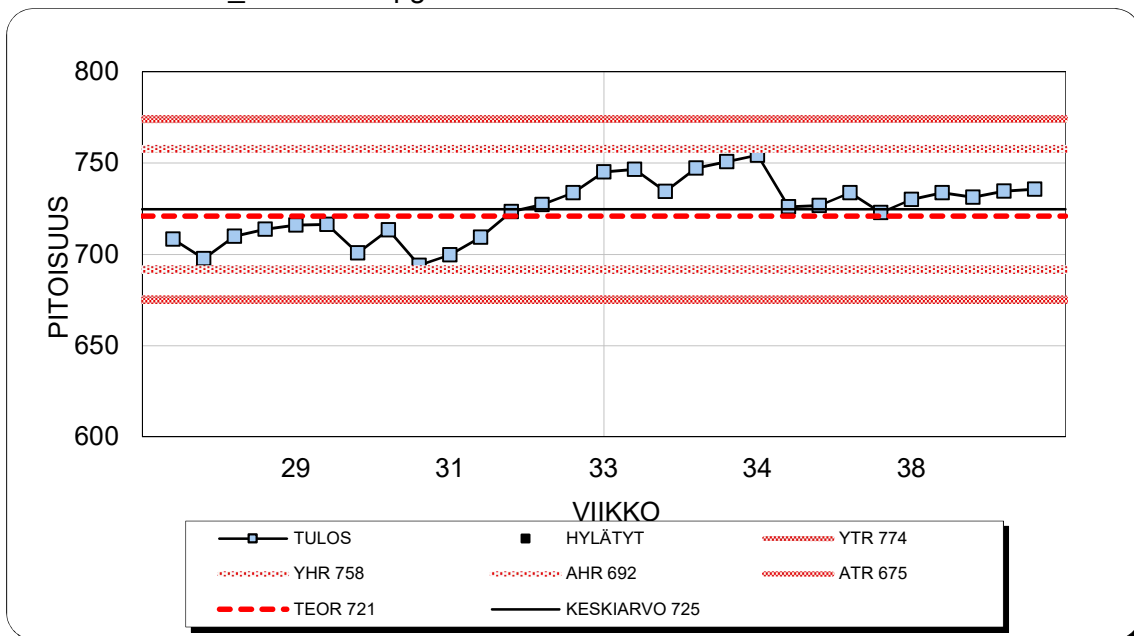
X-kortti TOT3-kontrollin P_mh 0-200 µg/l



X-kortti nollanäytteiden P_mh 0-1000 µg/l



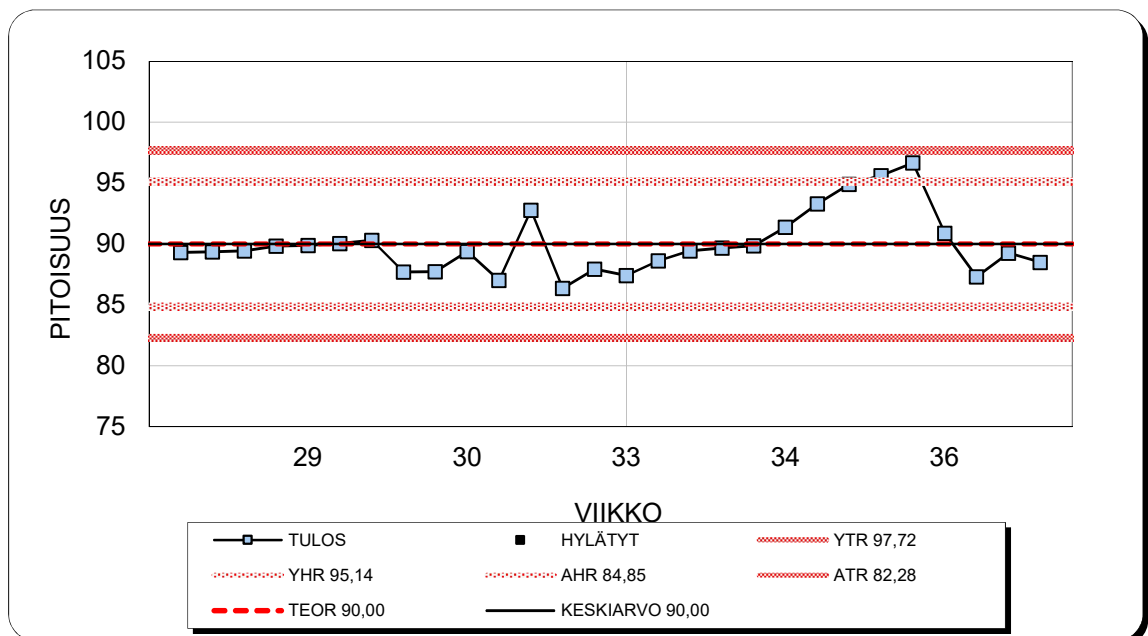
X-kortti TOTJV P_mh 0-1000 µg/l



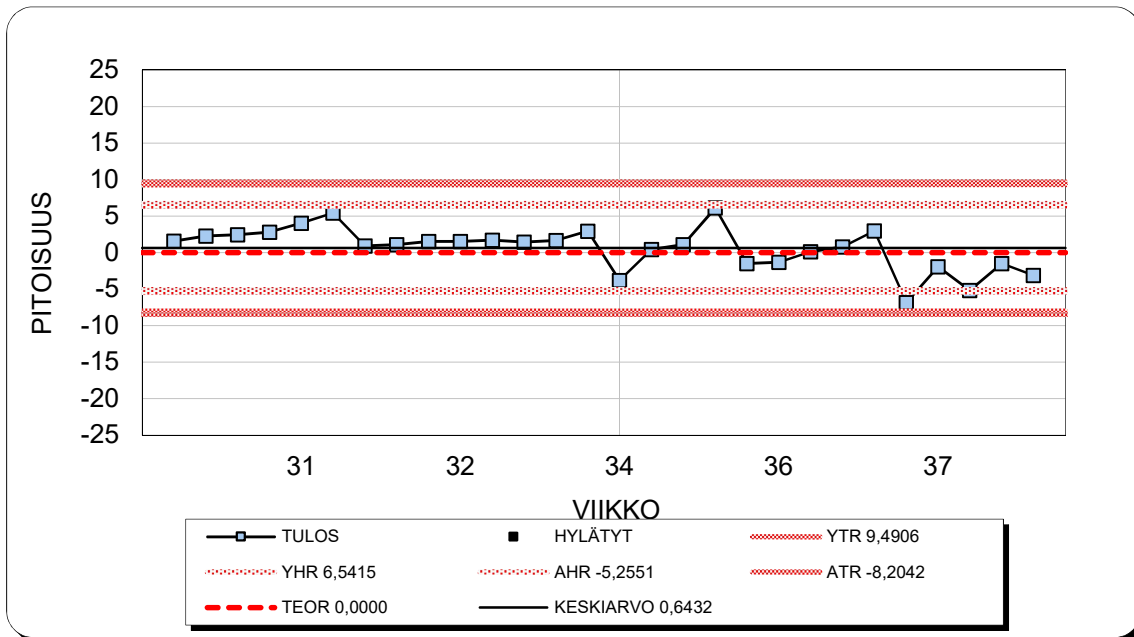
X-kortti TOT1 P_mh 0-1000 µg/l



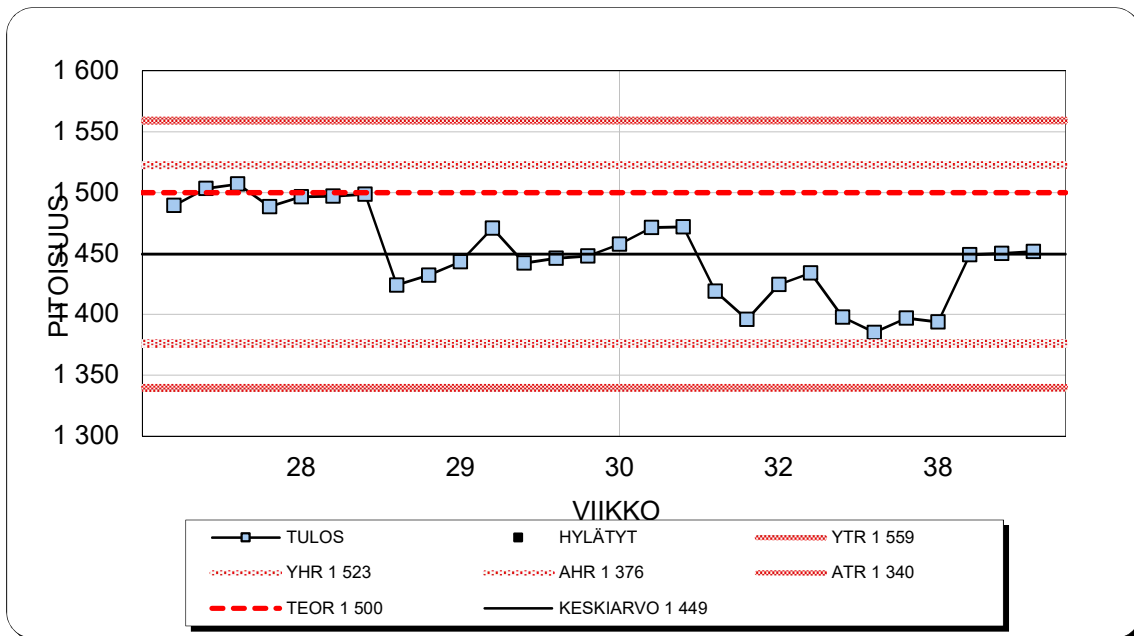
X-kortti TOT2 P_mh 0-1000 µg/l



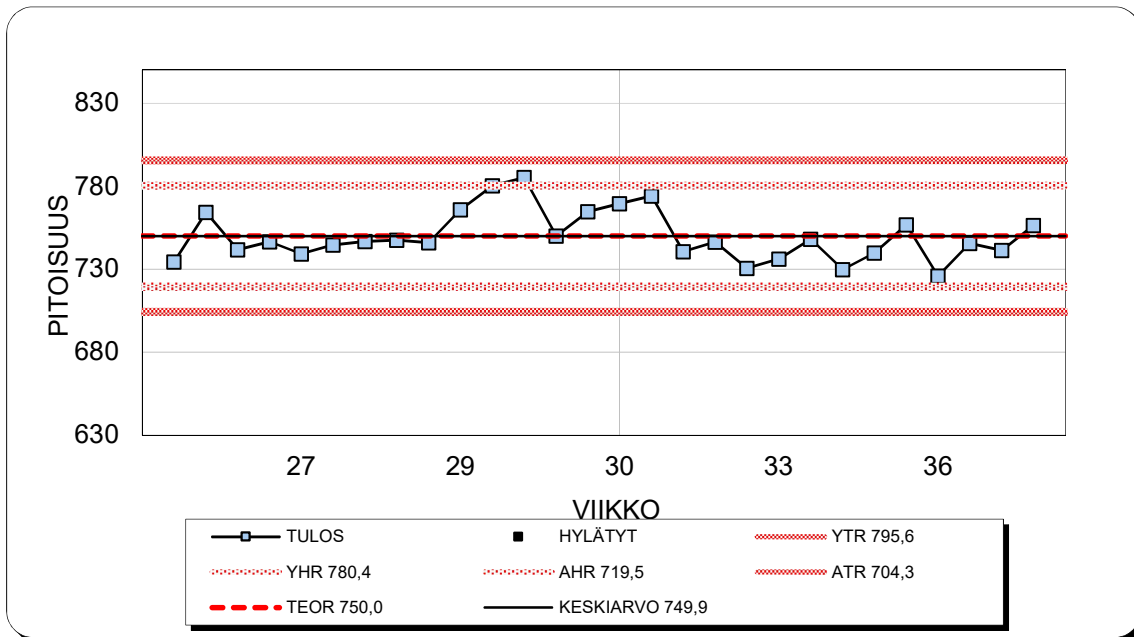
X-kortti Nollanäyte N_mh



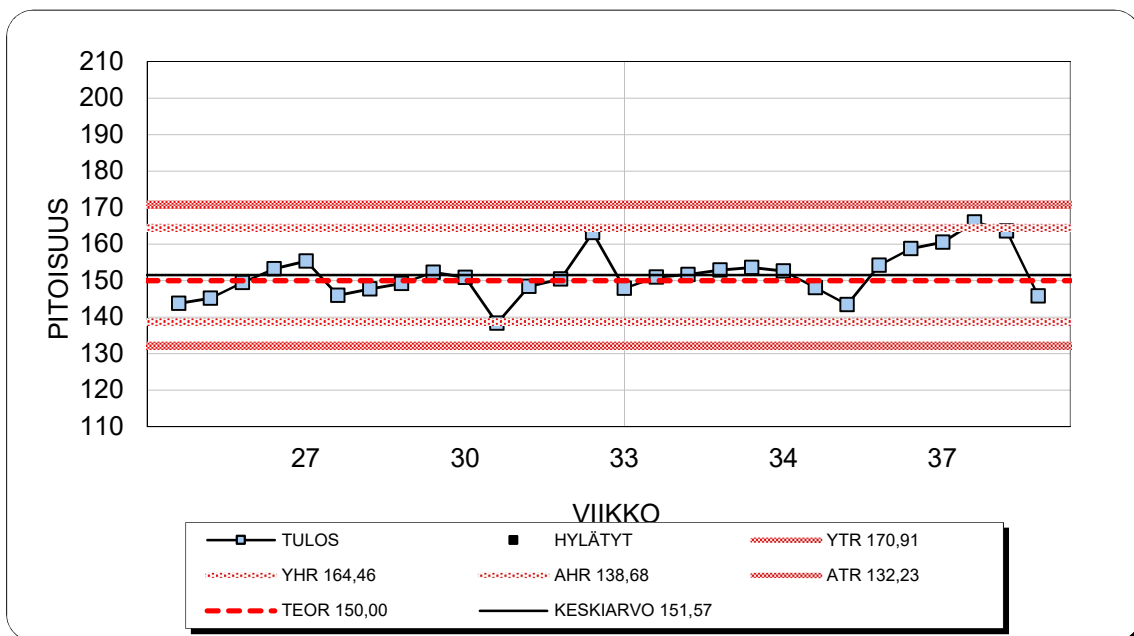
X-kortti TOT1 N_mh



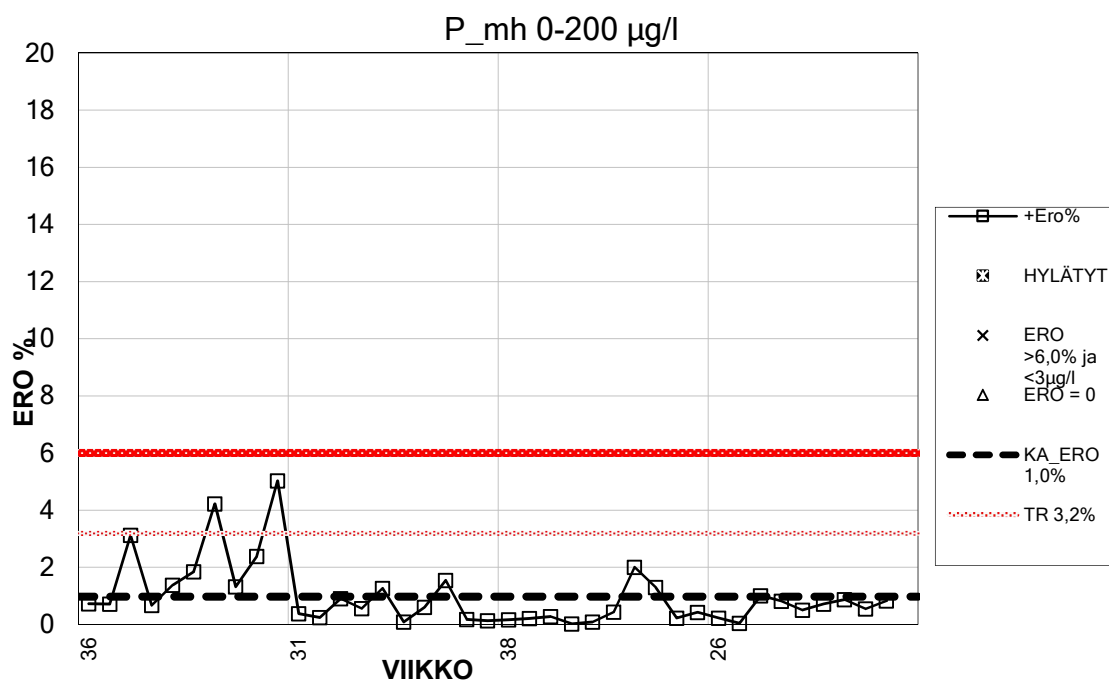
X-kortti TOT2 N_mh



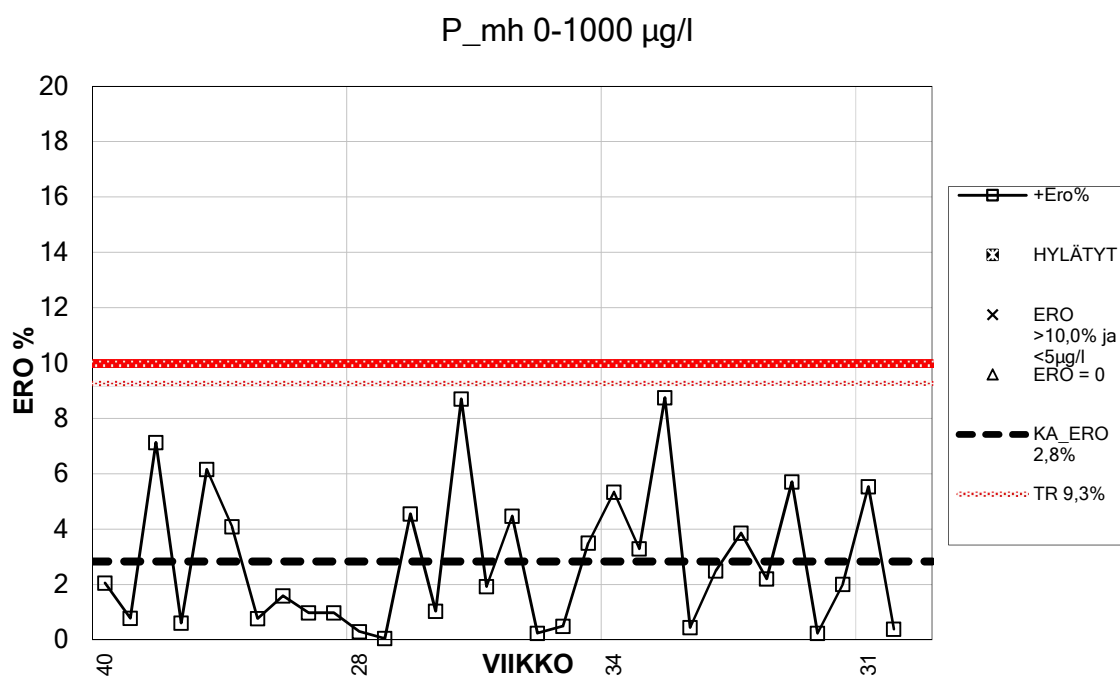
X-kortti TOT3 N_mh



Rinnakkaistulosten eroprosentti P_mh 0-200 µg/l



Rinnakkaisten eroprosentit 0-1000 µg/l



Rinnakkaisten ero prosentit 0-2000 µg/l

