

ICP-OES-MENETELMÄN OPTIMOINTI JA VALIDOINTI



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Hämeenlinna, Bio- ja elintarviketekniikka

Kevät, 2020

Anssi Järvinen

Bio- ja elintarviketekniikka
Hämeenlinna

Tekijä	Anssi Järvinen	Vuosi 2020
Työn nimi	ICP-OES-menetelmän optimointi ja validointi	
Työn ohjaaja	Pekka Rantakylä	

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida ja validoida jäte- ja prosessivesien analyysimenetelmä uudelle ICP-OES-laitteelle, joka hankittiin laboratorioon korvausinvestointina. Lyhenne ICP-OES tulee englanninkielisistä sanoista Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. Plasmaemissiospektrometriaan perustuva ICP-OES-laite on yksi monipuolisimmista epäorgaanisten analyysien menetelmistä.

ICP-OES-laitteella ei ole aiemmin pystytty määrittämään luotettavasti fosforia jäte- ja prosessivesien näytematriisista. Näin ollen tutkimuksen tavoitteena oli myös selvittää, voidaanko ICP-OES-laitteella määrittää näytematriisista luotettavasti fosforin pitoisuus. Optimoitavat ja validoitavat analyytit olivat alumiini, koboltti, kromi, rauta, magnesium, fosfori ja sinkki. Validoinnissa määritettiin toistettavuus, lineaarisuus, toteamis- ja määrittämissrajat, tarkkuus, kahden laitteen ja kahden menetelmän välinen ero ja mittausepävarmuus.

Optimoinnin myötä mittausolosuhteet saatiin määritettyä analyyteille spesifisemmiksi sekä analyysiaika puolittui vanhaan ICP-OES-laitteeseen verrattuna. Lisäksi optimointi mahdollisti myös fosforin määrittämisen luotettavasti. Menetelmän toistettavuus, lineaarisuus ja tarkkuus olivat laboratorion hyväksymällä tasolla. Lisäksi alumiinille, magnesiumille ja fosforille määritetty menetelmän mittausepävarmuus oli hyväksyttävällä tasolla. Laitteen mittausepävarmuus määritettiin kaikille analyyteille ja ne olivat laboratorion hyväksymällä tasolla. Validoinnin perusteella menetelmä voidaan ottaa käyttöön, kun kobolttin, kromin, raudan ja sinkin mittausepävarmuus on laskettu.

Avainsanat ICP-OES, optimointi, validointi

Sivut 53 sivua, joista liitteitä 14

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna

Author	Anssi Järvinen	Year 2020
Subject	Optimization and validation of the ICP-OES Method	
Supervisor	Pekka Rantakylä	

ABSTRACT

The aim of this thesis was to optimize and validate the waste- and process water analysis method for the new ICP-OES device that was purchased as a replacement investment for the laboratory. ICP-OES stands for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. Plasma emission spectrometry based ICP-OES is one of the most versatile methods for inorganic analysis.

In the past, the ICP-OES device has not been able to reliably determine phosphorus from a sample matrix of waste- and process water. Thus, the aim of the study was also to figure out whether the ICP-OES can reliably determine the phosphorus content of the sample matrix. The analytes in the optimization and validation were aluminium, cobalt, chromium, iron, magnesium, phosphorus and zinc. The validation determined repeatability, linearity, detection and determination limits, accuracy, difference between two devices and methods, and measurement uncertainty.

As a result of the optimization, the measurement conditions were made more specific to the analytes and the analysis time was halved in comparison with the old ICP-OES device. In addition, the optimization also enabled the reliable determination of phosphorus. The repeatability, linearity and accuracy of the method were within the range accepted by the laboratory. In addition, the measurement uncertainty of the method for aluminum, magnesium and phosphorus were also at an acceptable level. The measurement uncertainty of the device was determined for all analytes and they were within the range accepted by the laboratory. Based on the validation, the method can be implemented after the measurement uncertainty for cobalt, chromium, iron and zinc has been calculated.

Keywords ICP-OES, optimization, validation

Pages 53 pages including appendices 14 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	ICP-OES-TEKNIikka	2
3	ICP-OES-LAITE	2
3.1	Näytteen syöttö.....	2
3.1.1	Pumppu	3
3.1.2	AVS.....	3
3.1.3	Sumutin.....	4
3.1.4	Sumutinkammio	5
3.2	ICP.....	6
3.2.1	RF-generaattori.....	6
3.2.2	Plasmasoihtu	6
3.2.3	Plasma.....	6
3.3	Optiikka	7
3.4	Detektori	8
4	NÄYTTEIDEN ESİKÄSITTELY	9
4.1	Mikroaaltouuni.....	9
4.2	Mikroaaltohajotus.....	10
5	ICP-OES-MENETELMÄN OPTIMOINTI	11
5.1	Optimoitavat olosuhteet.....	11
5.2	Sisäinen standardi	12
6	VALIDOINTI	12
6.1	Toistettavuus.....	13
6.2	Selektiivisyys.....	14
6.3	Lineaarisuus.....	14
6.4	Toteamisraja.....	15
6.5	Määrittämisraja	15
6.6	Tarkkuus	15
6.7	Satunnaisvirhe	17
6.8	Systemaattinen virhe	17
6.9	Mittausepävarmuus	17
6.10	Kahden menetelmän toisiinsa vertaaminen	18
7	TYÖN TOTEUTUS.....	19
7.1	Käytetyt laitteet ja välineet	20
7.2	Käytetyt reagenssit.....	20
7.3	Menetelmällä analysoitavat näytteet	20
7.4	Standardi- ja tarkastusliuokset.....	21
7.5	Näytteiden esikäsitteily	22

7.6	ICP-OES-laitteen esivalmistelu	23
7.7	ICP-OES-menetelmän optimointi	24
7.7.1	Aallonpituudet	25
7.7.2	Ajo-olosuhteet	26
8	VALIDOINNIN TULOKSET	28
8.1	Toistettavuus	28
8.2	Lineaarisuus	29
8.3	Toteamis- ja määrittäysraja	30
8.4	Tarkkuus	31
8.5	Kahden laitteen tai menetelmän toisiinsa vertaaminen	32
8.6	Mittausepävarmuus	33
8.6.1	Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus	34
8.6.2	Laitteen laajennettu mittausepävarmuus	35
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	36
	LÄHTEET	38

Liitteet

Liite 1	Radial olosuhdeoptimointi
Liite 2	Ionivaihdetun veden vaikutus sokea näytteeseen
Liite 3	Toteamis- ja määrittäysrajan laskeminen
Liite 4	Toistettavuuden laskeminen tarkastusnäytteistä
Liite 5	Laitteiden välinen vertailu t-testin avulla
Liite 6	Menetelmien välinen vertailu t-testin avulla
Liite 7	Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus analyyteille laskelmat
Liite 8	Laitteen laajennettu mittausepävarmuus analyyteille laskelmat
Liite 9	Tarkkuuslaskelmat
Liite 10	Lineaarisuus
Liite 11	T-testin kriittiset arvot

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli optimoida ja validoida korvausinvestointina hankitun uuden Agilent 5110 ICP-OES -laitteen jäte- ja prosessivesien analyysimenetelmä. Uusi ICP-OES-laite korvasi vanhan Perkin-Elmer 7300 ICP-OES-laitteen, joten saatuja tuloksia oli tarkoitus verrata uuden ja vanhan laitteen välillä. Aiemmin kokonaisfosforia ei ole pystytty mittaamaan ICP-OES-laitteella, vaan käytössä on ollut spektrofotometrinen menetelmä. Tarkoitus oli tutkia, voidaanko fosfori määrittää uudella ICP-OES:llä ja näin ollen korvata spektrofotometrinen menetelmä.

Tehtaan jätevesien ja -veden käytön tarkkailu suoritetaan ympäristöluvassa määritellyn päästö- ja vaikutustarkkailuohjelman mukaisesti. Jäte- ja prosessivesistä analysoidaan ympäristöluvassa olevien päästö- ja vaikutustarkkailuohjelman mukaisia näytteitä, jotka ovat tehtaan kokonaisprosessijätevesi, raakavesi, tuotantolinja 1:n jätevedenkäsittelyn poistovesi sekä tuotantolinja 2:n jätevesi. Lisäksi menetelmällä analysoidaan prosessivesi, joka ei kuulu päästö- ja vaikutustarkkailuohjelmaan. Analysoitavat analyytit ovat alumiini, koboltti, kromi, rauta, magnesium, fosfori ja sinkki.

Menetelmän onnistuneen optimoinnin ja validoinnin jälkeen uuden laitteen menetelmä voitaisiin ottaa käyttöön jäte- ja prosessivesien analysoinnin osalta ja korvata vanhan laitteen menetelmä. Lisäksi fosforipitoisuuden määrittämiseen käytetty spektrofotometrinen menetelmä voitaisiin korvata ICP-OES-menetelmällä.

Menetelmän optimointivaiheessa etsittiin näytematriiseille sopivat aallonpituudet ja analyysiolosuhteet. Optimointivaiheessa oli tarkoitus myös tutkia, voidaanko fosfori määrittää näytematriisista ICP-OES-laitteella luotettavasti. Validoinnissa määritettiin menetelmän toistettavuus, mitta-alue ja lineaarisuus, toteamis- ja määrittämissrajat, tarkkuus ja menetelmän sekä laitteen mittausepävarmuus. Lisäksi verrattiin tilastollisen menetelmän avulla uuden- ja vanhan laitteen välistä eroa. Fosforin osalta verrattiin ICP-OES-menetelmän ja spektrofotometrisen menetelmän eroa.

2 ICP-OES-TEKNIikka

Induktiivisesti kytketystä plasma optinen emissiospektrometristä käytetään tyypillisesti lyhennettä ICP-OES, joka on muodostettu tekniikan englanninkielisen nimityksen alkukirjaimista (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). ICP-OES on yksi monipuolisimmista epäorganisten analyysien menetelmistä. Plasmaemissiospektrometritekniikkaan perustuvalla ICP-OES-laitteella voidaan analysoida samalla mittauskerralla kymmeniä alkuaineita nopeasti ja laajalla pitoisuusalueella. ICP-OES:llä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä tai kaasumuodossa olevia näytteitä. Pääasiassa analysoitavat näytteet ovat kuitenkin nestemäisessä muodossa. (Agilent Technologies, 2017, s. 3) Laajan dynaamisen alueen vuoksi laitteella voidaan mitata sekä suuria että pieniä pitoisuuksia samoilla asetuksilla. Parhaimmillaan alkuainemääryksiä voidaan tehdä jopa tuhansia tunnissa. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83)

ICP-OES-laitteella analysointi perustuu korkeaan lämpötilaan, jossa tyypillisesti nestemäisessä muodossa oleva näyte johdetaan argonvirtauksen mukana useita tuhansia asteita olevaan plasmaan, jolloin näytteen liuotin haihtuu, näyte höyrystyy ja atomisoituu sekä ionisoituu. Plasmassa atomit ja ionit virittyvät törmäysten kautta kineettisen energian vuoksi. Plasman lämpötila määrää atomien virittymisen eri energiatiloille. Alemmissä lämpötiloissa virittyvät lähellä perustilaa olevat energiatasot ja korkeissa lämpötiloissa atomit ionisoituvat. Viritystilan purkautuessa atomit ja ionit emittoivat kullekin alkuaineelle ominaista, aallonpituuksista koostuvaa säteilyä. Näytteessä olevat alkuaineet tunnistetaan emittoituvien spektriviivojen aallonpituuksien perusteella optiikan ja detektorin avulla. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83) ICP-OES mittaa valon optista säteilyenergiaa aallonpituusalueella 167–785 nm. Kvantitatiivinen analyysi perustuu siihen, että jokaisella mitattavalla alkuaineella on ainutlaatuinen aallonpituus ja tämän aallonpituuden intensiteetti kasvaa alkuaineen konsentraation kanssa, jolloin mitattu energia on suoraan verrannollinen pitoisuuteen. (Agilent Technologies, 2017, s. 3, 18, 56)

3 ICP-OES-LAITE

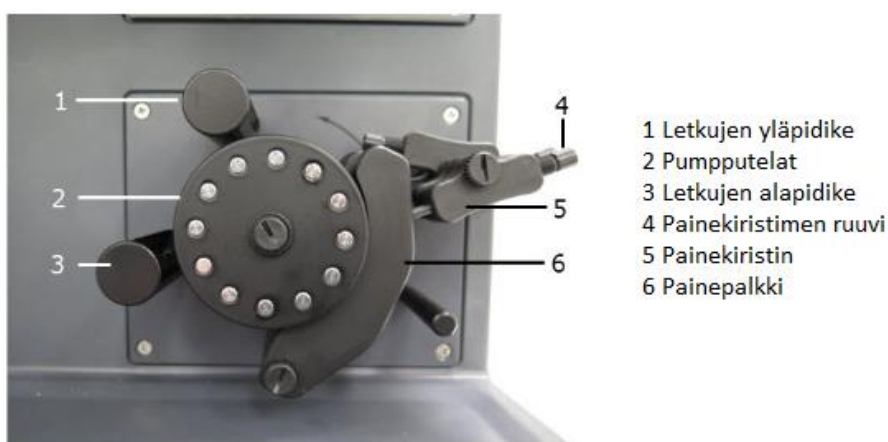
ICP-OES-laite koostuu näytteesyöttöjärjestelmästä, plasmasta, optiikasta ja detektorista.

3.1 Näytteen syöttö

Näytteesyöttöjärjestelmään kuuluu peristalttinen pumppu, AVS-näytteesyöttö (Advanced Valve Systems), sumutin sekä sumutinkammio. Suurin osa ICP-OES-menetelmän ongelmista johtuu juuri näytteesyöttöjärjestelmästä. (Agilent Technologies, 2017, s. 37)

3.1.1 Pumppu

Tavanomaisessa ICP-OES-analyysissä peristalttisen pumpun tehtävänä on kuljettaa rullien avulla analysoitava näyte mahdollisimman tasaisesti näyteastiasta sumuttimeen. Analysoitava näyte kulkee letkuissa, joten itse pumppu ei ole kosketuksessa analysoitavaan näytteeseen. Pumppu koostuu pumpputelasta, jonka kautta näyteletkut ja jäteletkut kulkevat. Letkujen pidikkeiden tehtävä on keskittää letkut pumpputelalle. Letkujen kiristimien ja kiristinpalkkien tehtävä on tuottaa paine letkuihin, jotta liuokset kulkeutuvat eteenpäin. Kuvassa 1 peristalttinen pumppu. (Boss & Fredeen, 1999, s. 3–7)



Kuva 1. Peristalttinen pumppu (Kuva: Agilent Technologies, 2018, s. 4; muokattu: A. Järvinen, 2019).

3.1.2 AVS

AVS (Advanced Valve Systems) on näytteenyöttömenetelmä, jossa on toimintaa tehostava ”looppi-injektointi”. AVS on täysin integroitu laitteeseen ja ohjelmistoon, josta toimintaa säädetään ja optimoidaan. AVS:n etuja ovat lyhyt näytteenottoaika, jolloin koko analyysiaika on myös lyhyempi. AVS:ää käytettäessä argonkulutus laskee, sekä näytteenyöttövaiheessa tapahtuva kontaminaatoriski on pienempi. Tutkimusten mukaan AVS parantaa tuottavuutta noin 130 %.

AVS on kaksiasentoinen venttiili, joka sisältää kuusi kytkentäporttia. AVS:ssä on myös erillinen portti sisäisen standardin lisäykselle, jolloin sisäinen standardi voidaan lisätä suoraan näytteeseen. AVS sijaitsee sumuttimen ja peristalttisen pumpun välissä. AVS:n nopeus perustuu siihen, että se huuhtelee näytteenottojärjestelmän samalla, kun seuraava näyte viedään laitteelle. Tällä käytännössä poistetaan tavanomaisen ICP-OES-analyysin viiveet. Injektoimalla argonkupla näytteen ja huuhteluvirran väliin, estetään näytteen sekoittuminen ja vähennetään näytteenotto ja huuhteluajoja. Lyhyempien analyysien vuoksi argonin kulutusta voidaan pienentää noin puoleen näytettä kohti. Lisäksi lyhyempien analyysiaiko-

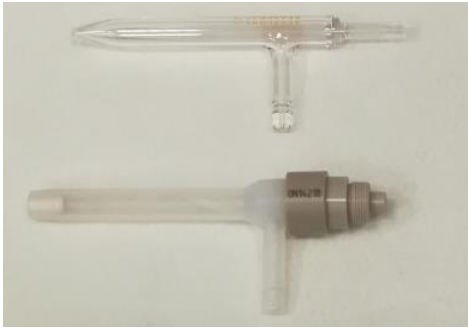
jen vuoksi polttimoiden, sumuttumien ja pumppuletkujen altistuminen kemikaaleille on pienempää, jolloin se lisää näiden tarvikkeiden käyttöikä ja vähentää näin ollen kustannuksia. AVS:n käytössä argonin injektointi näytteen ja huuhteluliuksen väliin pienentää sumutusta sumutinkammiossa. Myös analyttistä tarkkuutta ja pitkän aikavälin vakautta parannetaan poistamalla peristalttisen pumpun nopea pumppaus näytteen välillä, mikä vaikuttaa plasman tehoon.

AVS on suunniteltu nopeampaa, kustannustehokkaampaa ja yksinkertaisempaa näyteanalyysia varten ja se sopii erityisesti laboratorioille, joissa analysoidaan paljon näytteitä. (Agilent Technologies, 2017, s. 273–283)

3.1.3 Sumutin

Sumutin muodostaa syötetystä näyteliuksesta hienojakoisen aerosolin. Sumuttimia on monen tyyppisiä, kuten esimerkiksi pneumaattiset-, ultraääni- ja suorainjektiosumuttimet. Näistä yleisimmin käytetty tyyppi on pneumaattiset sumuttimet. Pneumaattisessa sumuttimessa näyte kulkee kapillaarin läpi alipainealueella, jossa argonkaasu virtaa suurella nopeudella kapillaarin suuntaisesti. Kun nestemäinen näytevirta törmää sumuttimen kärjessä olevaan sumutinkaasuun, se hajoaa pieniksi pisaroiksi. Sumuttimen läpi syötetystä näytemäärästä noin 2–3 % kulkeutuu analysoitavaksi, mikä tarkoittaa, että noin 97 % syötetystä näytteestä kulkeutuu sumutinkammion kautta jäteastiaan.

Pneumaattisia sumuttimia on monen tyyppisiä, kuten esimerkiksi SeaSpray- ja OneNeb-sumuttimet (kuva 2, s. 5). SeaSpray-sumutin on valmistettu borosilikaattilasista, joka kestää erinomaisesti lämpötilan vaihteluita ja on lisäksi sekä mekaanisesti että kemiallisesti kestävä. SeaSpray-sumuttimen TDS (Total Dissolved Solids) on keskitasoa, jolloin se soveltuu parhaiten puhtaille näytteille. OneNeb-sumutin on valmistettu etyleenitetrafluorietyleenistä, joka on fluoripohjainen muovi. OneNeb-sumutin soveltuu kaikille näytteille, mukaan lukien vahvat hapot ja orgaaniset liuottimet. OneNeb-sumuttimen TDS-taso on korkea, jolloin se antaa suuremman toleranssin liuenneille kiintoaineille, jotka voivat aiheuttaa tavallisen sumuttimen tukkeutumisen. OneNeb-sumutin lisää analyttistä herkkyyttä, jonka vuoksi havaitsemisrajat ovat pienemmät. (Agilent Technologies, 2017, s. 39–40; Boss & Fredeen, 1999, s. 3–2)



Kuva 2. Sumuttimet. Kuvassa (ylhällä) SeaSpray-sumutin ja (alhaalla) OneNeb-sumutin (kuva: A. Järvinen 2019)

3.1.4 Sumutinkammio

Sumutinkammio sijaitsee sumuttimen ja plasmasoihdun välissä. Sumutinkammion tehtävä on erotella sumutusprosessissa syntyneet aerosolipisarot koon mukaan, jolloin pienet pisarat kulkeutuvat kammion kautta plasmasoihdulle ja suuret pisarat pumpataan peristalttisella pumpulla sumutinkammion pohjassa olevasta aukosta jäteastiaan.

Tyypilliset ICP-OES:ssä käytetyt sumutinkammiot ovat borosilikaattilasista valmistettuja pyörresumutinkammioita. Pyörresumutinkammio tyyppejä ovat single-pass- ja double-pass-kammiot. Single-pass-kammio soveltuu parhaiten erittäin puhtaille näytteille, kun taas double-pass-kammio soveltuu likaisemmille näytteille. Double-pass mallissa sumutin on kiinnitetty kammion keskelle, jotta näyteaerosoli virtaa pyörteenä. Sumutinkammion keskellä on siirtoputki, jonka ansiosta suuret näytepisarat saadaan poistettua tehokkaammin kuin single-pass mallissa. Agilentin sumutinkammioiden muotoilussa on otettu huomioon myös lyhyt etäisyys soihtuun. (ks. kuva 3). (Agilent Technologies, 2017, s. 41)



Kuva 3. Double-pass-sumutinkammio (kuva: A. Järvinen 2019)

3.2 ICP

ICP (induktiivisesti kytketty plasma) koostuu RF-generaattorista, plasmasoihdusta ja plasmasta.

3.2.1 RF-generaattori

RF-generaattorilla tuotetaan radiotaajuista energiaa plasman luomiseen ja ylläpitämiseen. RF-generaattorilla tuotetaan sekä sähköenergiaa että sähkömagneettista energiaa. Sähkömagneettinen energia ionisoi argonin muodostaen plasman. RF-generaattorin tuottama energia kulkee vesijäähdytetyn induktiokelan läpi plasmasoihdun ympärillä, mikä aiheuttaa magneettikentän kelan pystysuorassa tasossa ionien ja elektronien liikkussa vaakatasossa. Tyypillisesti ICP-OES:llä mitattaessa RF-virta on välillä 800 – 1 500 W, jonka on pysyttävä stabiilina tasaisen emissiosignaalin saavuttamiseksi. (Agilent Technologies, 2017, s. 50)

3.2.2 Plasmasoihtu

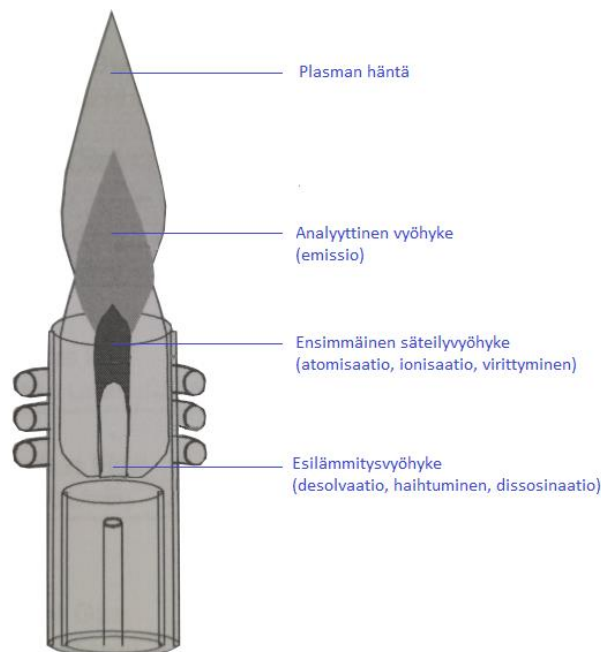
Plasmasoihtu voi olla joko vaakatasossa (horisontal) tai pystyssä (vertical), applikaatiosta riippuen. Plasmasoihtu koostuu kolmesta samankeskeisestä kvartsiputkesta. Plasmakaasu virtaa uloimman putken läpi. Apukaasu virtaa väliputken läpi ja toimii sähkö- ja lämpöeristeenä sekä pitää myös plasman väliputken yläpuolella. Sisimmäinen putki eli injektioputki kuljettaa argonvirtauksen avulla näyteaerosolia plasman läpi luoden plasman keskelle keskikanavan. Plasmasoihtu sijaitsee soihtukammiossa, jossa plasmasoihtua ympäröi vesijäähdytteinen induktiokela. Soihdun yläpuolella on metallikartio, jonka kautta tapahtuu aksiaalinen mittausta. Soihdun takana on keraaminen nokka radiaalista mittausta varten. (Agilent Technologies, 2017, s. 24, 48)

3.2.3 Plasma

Plasma muodostetaan radiotaajuisen magneettikentän avulla plasmasoihdussa. Plasma generoidaan, kun inertti argonkaasu ionisoidaan sähkökipinän avulla, jolloin syntyneet vapaat elektronit tuottavat energiaa törmäillessään neutraaleihin argonatomeihin radiotaajuisen magneettikentän avulla. Magneettikentän läheisyydessä muodostettu plasma ei ole liekki, sillä se koostuu vain argonista, joka on palamaton jalokaasu. Plasman lämpötila voi olla jopa 10 000 °C. (Agilent Technologies, 2017, s. 23; Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 83)

Plasma koostuu eri lämpötilavyöhykkeistä. Kuumin plasmavyöhyke sijaitsee induktiokelan välissä, jossa lämpötila on noin 10 000 °C. Tätä vyöhykettä kutsutaan esilämmitysvyöhykkeeksi (PHZ), jossa tapahtuu desolvatio, haihtuminen ja dissosiaatio. Induktiokelan jälkeen plasman lämpötila

laskee. Induktiokelan jälkeistä aluetta kutsutaan ensimmäiseksi säteilyvyöhykkeeksi (IRZ), jossa tapahtuu atomisaatio, ionisaatio ja virittyminen. Analyttisellä vyöhykkeellä tapahtuu varsinainen emissio, josta valoenergia ohjataan optiikalle. Plasman viilein alue on analyttisen vyöhykkeen jälkeen tuleva plasman häntä (kuva 4). (Agilent Technologies, 2017, s. 26, 69)

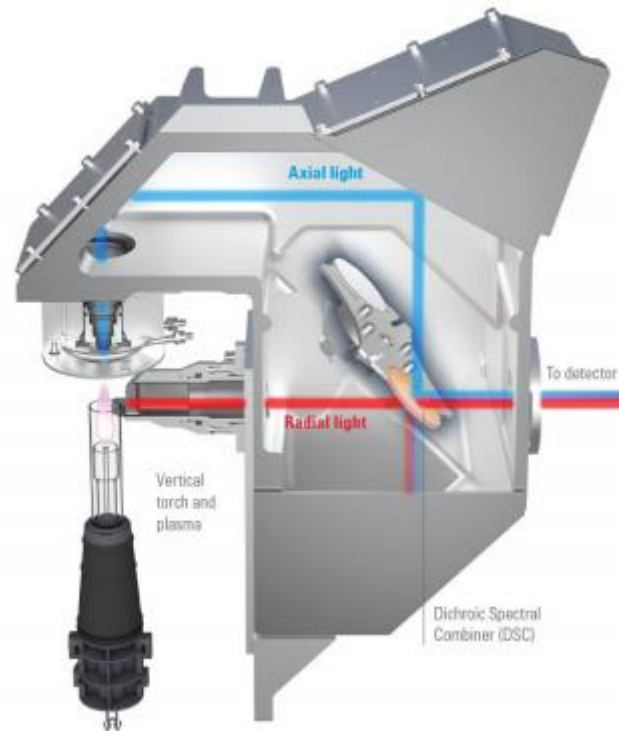


Kuva 4. ICP-OES:n plasmasoihtu ja sen eri vyöhykkeet (kuva: Agilent Technologies, 2017, s. 69; muokattu: A. Järvinen 2019).

3.3 Optiikka

Optiikan tarkoitus on muuttaa plasmasta emittoituva valoenergia aallonpituuksiksi. Laite käyttää polykromaattoria aallonpituuden valitsemiseen. Polykromaattori havaitsee plasmassa viritettyjen atomien emissiosäteilyä plasmasta katsottuna vaakasuorasti (radial), pystysuorasti (axial), jolloin axial on hieman herkempi mutta voi olla herkempi myös matriisin aiheuttamille häiriöille. Radial tekniikkaa käytetäänkin yleisimmin raskaille matriiseille, esimerkiksi kaivosteollisuudessa, jolloin plasmasoihtu on asetettu pystyyn (vertical plasma). Polykromaattorin avulla pystytään samanaikaisesti mittaamaan useita eri aallonpituuksia. Kollimoiva (puoliläpäisevä) peili, jonka tarkoituksena on saattaa optisten osien optiset akselit samalle suoralle, ohjaa plasmalta tulevan emissiosäteilyn echelle-hilalle, jonka tehtävä on hajottaa se eri aallonpituuksiksi. Emissiosäteilyn osuessa hilalauran lyhyempään reunaan, voidaan hyödyntää korkeiden kertalukujen emissioviivoja. Kertaluvut erotetaan toisistaan prisman avulla. Prisman jälkeen tuleva peili ohjaa emissiosäteilyn detektorille. (Agilent Technologies, 2017, s. 53; Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 87; Boss & Fredeen, 1999, s. 3–18)

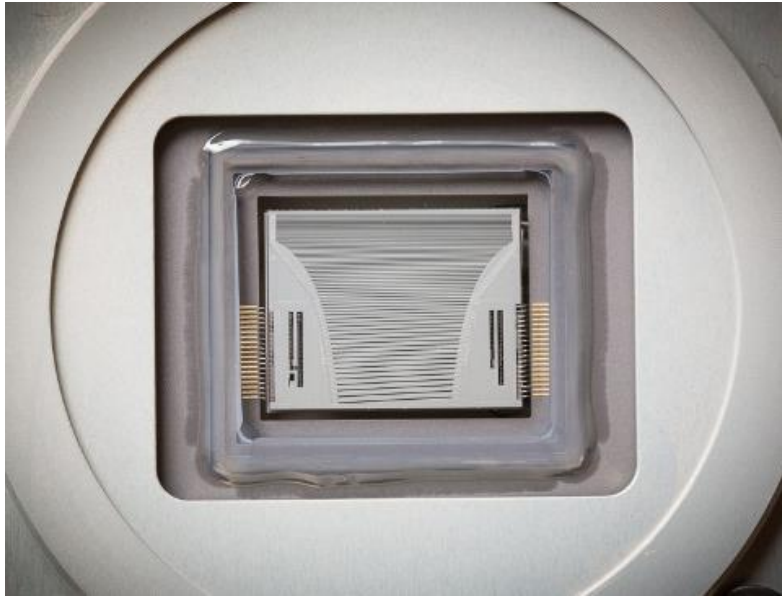
Markkinoilla on perinteisesti ollut myös ns. Dual view (DV) laitteita, jotka mittaavat aksiaalisen ja radiaalisen peräkkäin, mikä lisää tulosten luotettavuutta mutta kaksinkertaistaa mittaussajan. Perinteisesti dual view laitteissa plamasoihtu on ollut vaakatasossa, mikä on rajoittanut niiden käyttöä kaivosteollisuudessa. Agilentin patentoima uusi tekniikka mahdollistaa mittaamisen molemmista suunnista yhtäaikaaisesti pystyssä (vertical) olevan plamasoihdun avulla (kuva 5). Tekniikasta käytetään lyhennettä SVDV (Synchronous Vertical Dual View). Tekniikka kattaa koko analysoitavan aallonpituusalueen. (Agilent Technologies, 2017, s. 53)



Kuva 5. Aksiaalinen ja radiaalinen emissiosäteily kerätään SVDV tekniikassa yhtäaikaisesti puoliläpäisevän peilin (DSC) avulla optiikalle (Agilent Technologies. 2017).

3.4 Detektori

CCD (Charged-Coupled Detector) detektori on puolijohteinen integroitu virtapiiri, joka muuttaa saapuvat fotonit elektroneiksi (kuva 6, s. 9). Detektori kattaa aallonpituusalueen 167 nm:sta 785 nm:iin. Lisäksi kaikkia aallonpituuksia pystytään mittaamaan samanaikaisesti. Detektoria jäähdytetään peltier-jäähdyttimellä $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen, joka vähentää elektronista kohinaa, mikä parantaa herkkyyttä ja pienentää havaitsemisrajoja. (Agilent Technologies, 2017, s. 56)



Kuva 6. CCD detektori, joka kattaa aallonpituusalueen 167–785 nm (Agilent Technologies, 2019).

4 NÄYTTEIDEN ESİKÄSITTELY

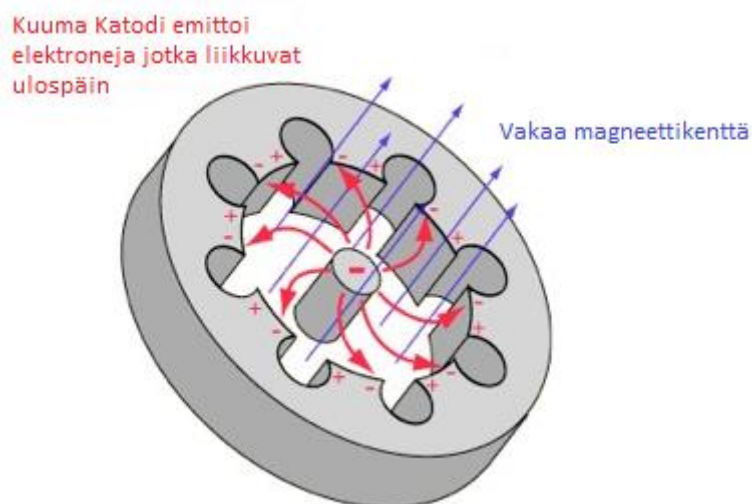
Näytteiden esikäsittelyllä mahdollistetaan näytteiden analysointi. Esikäsittely parantaa analyysin selektiivisyyttä, toistettavuutta sekä määrittämisen herkkyyttä. Esikäsittelyssä on otettava huomioon analyysilaitteen vaatimukset, käytetyn tekniikan tarkkuus, toistettavuus, selektiivisyys, kestävyys ja nopeus. Näytteen esikäsittelyssä tärkeintä on homogenisointi eli näytteen tulee olla mahdollisimman tasalaatuinen. Tällöin analysoitavaksi päätyvän näytteen osa vastaa täysin otettua näytettä, joka edustaa alkuperäistä systeemiä. (Suomi, 2019. s. 10, 14–15)

4.1 Mikroaaltouuni

Mikroaaltouuni toimii mikroaalloilla, eli sähkömagneettisilla aalloilla, joiden taajuus on 2,4 GHz ja aallonpituus noin 12,2 cm elektromagneettisessa spektrissä. Mikroaallot sijoittuvat pituudeltaan infrapuna- ja radioaaltojen väliin. Mikroaaltojen tuottamisen pääkomponenttina on magnetroni. Magnetroni on muodoltaan ontto putki, jossa on keskellä lieriömäinen katodi ja putken ulkopuolella useita onteloita, jotka toimivat anodina. Katodi saa energian sähkövirrasta. Kuumentumisen seurauksena elektroneja alkaa irrota katodista (kuva 7, s. 10). Anodin päissä on voimakkaat magneetit, jotka synnyttävät magneettikentän kotisuoraan sähkökenttää vastaan, jolloin elektrodit yrittävät suunnata katodilta anodille, mutta magneettikenttä ohjaa ne kiertämään anodin ja katodin välissä. Kun elektronit ohittavat anodissa olevat tyhjät aukot, nämä resonoivat ja saa-

vat aikaan mikroaaltoja. Onkaloiden tuottama mikroaaltosäteily kerätään ja ohjataan eteenpäin aallonjohtimen kanavaan, josta se uudelleen ohjataan mikroaaltouunin sisään.

Mikroaaltosäteily tuottaa aaltoilevan magneettikentän, jolloin magneettikenttä vaihtaa jatkuvasti suuntaa ja sitä suuntaa, joka sähkökentän positiivisella ja negatiivisella varauksella on. Suunnanmuutoksen saavat polaariset molekyylit kuten esimerkiksi vesimolekyylit kieppumaan samalla, kun ne yrittävät pysyä vaihtelevien varausten suuntaisina. Molekyyliä kieppuessa syntyy lämpöä, joka kiihdyttää molekyylin liikettä ja lisää painetta hajotusastiassa. (Zerner, n.d.; Woodford, 2009/2015)



Kuva 7. Ontelomagnetroni (kuva: Zerner, n.d.; muokattu A. Järvinen 2019).

4.2 Mikroaltohajotus

Mikroaltohajotuksen tarkoituksena on saada kiinteä näyte tai mahdolliset liukenemattomat partikkelit hajoamaan liuosmuotoon käyttämällä korkeaa painetta ja lämpötilaa. Paineen ja lämpötilan lisäksi hajotukseen tarvitaan myös happoa. Tyypillisiä hajotuksessa käytettäviä happoja ovat typpihappo ja suolahappo.

Mikroaltohajotukset tehdään teflonastioissa, sillä ne kestävät korkeaa lämpötilaa sekä niissä on vähemmän adsorptiopintaa, jolloin metallien kontaminaatio on vähäistä. Teflonastiat läpäisevät mikroaaltoja, jolloin näytteisiin kohdistuva säteily ei heikkene. Astiat ovat umpinaisia, jolloin ilmassa leijuva pöly tai muu aine ei pääse näytteen joukkoon. Suljettu ja paineistettu astia myös vähentää näytteiden haihtumista. (Suomi, 2019, s. 143)

5 ICP-OES-MENETELMÄN OPTIMOINTI

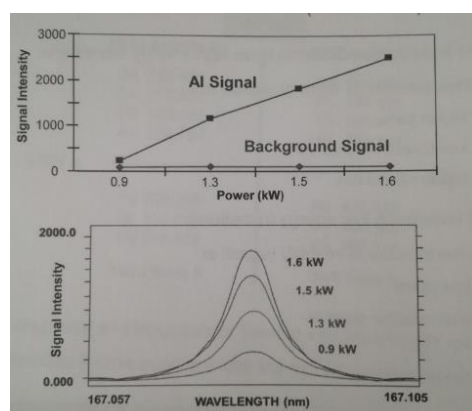
Menetelmän optimoinnin tavoitteena on saavuttaa laitteen parhaat mahdolliset tulokset analyysistä. Laitteessa olevilla oletusasetuksilla päästään usein tuloksissa hyvälle tasolle, mutta optimointia tarvitaan etenkin silloin, kun menetelmällä analysoitavien näytteiden pitoisuudet ovat pieniä tai näytematriisi on määrittelyn kannalta hankala.

Optimoinnissa on otettava huomioon analyysin tarkoitus, toistuvuus, määrittelyraja, tarkkuus, häiriöiden poissulkeminen ja analyysin nopeus. Näihin ominaisuuksiin vaikuttavien tekijöiden asettelemista on kuitenkin ajateltava kokonaisuutena. (Agilent Technologies, 2017, s. 123)

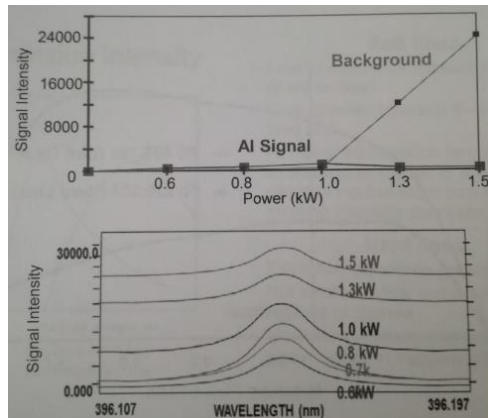
5.1 Optimoitavat olosuhteet

Optimoinnissa erityisen tärkeä on valita oikea aallonpituus näytematriisille sopivaksi. Aallonpituuksia on heikko- ja vahvasignaalisia sekä atomisoituvia ja ionisoituvia. Aallonpituudet reagoivat tehon muutoksiin eri tavoin, joten jokaisella aallonpituudella on omat optimaaliset analyysiolosuhteet. Optimoitavia olosuhteita ovat muun muassa tehon muutokset, sumutinpaine ja plasmavirtaus.

Esimerkiksi alumiinia analysoidessa vahvasignaalisella ionisoituvalla aallonpituudella 167,019 nm tehon lisääminen lisää signaalia, kun taas taustavaste pysyy lähes vakiona. Korkea teho on paras, sillä se antaa korkeimman signaalin voimakkuuden eli intensiteetin (kuva 8). Vastaavasti alumiinia analysoidessa heikkosignaalisella atomisoituvalla aallonpituudella 396,152 nm tehon lisääminen lisää suoraan taustavastetta, kun taas intensiteetti pysyy lähes vakiona (kuva 9, s. 12). Aallonpituudelle 396,152 nm paras teho on 0,9 kW.



Kuva 8. Tehon vaikutus intensiteettiin ja taustavasteeseen alumiinin aallonpituudella 167,019 nm (Agilent Technologies, 2017, s. 134).



Kuva 9. Tehon vaikutus intensiteettiin ja taustavasteeseen alumiinin aallonpituudella 396,152 nm (Agilent Technologies, 2017, s. 135).

5.2 Sisäinen standardi

Sisäistä standardia käytetään kompensoimaan näytteiden matriisista johtuvia häiriöitä, sillä atomien ja ionien populaation vaihtelut voivat vaikuttaa analyytin intensiteettiin. Sisäisen standardin käyttö perustuu siihen, että matriisi vaikuttaa analyysiin ja valittuun sisäiseen standardiin yhtä paljon. Analyytin intensiteetti korjataan muutoksen kompensoimiseksi. Sisäisen standardin käyttöedellytyksenä on, että kaikkiin näytteisiin, mukaan lukien standardit, nollanäyte ja tutkittavat näytteet, lisätään sama pitoisuus sisäistä standardia. Sisäistä standardia ei saisi olla valmiiksi alkuperäisessä näytteessä. Käytetyimpiä sisäisiä standardeja on skandium, yttrium, europium ja indium, sillä nämä eivät yleensä esiinny näytematriiseissa. Sisäisen standardin suhde tulisi olla lähellä 1, jolloin matriisissa ei ole fyysisiä vaikutuksia. Suhde lasketaan vertaamalla näytteiden sisäisen standardin voimakkuutta nollanäytteen intensiteettiin. Mikäli sisäisen standardin suhde on > 1 , analyytin pitoisuuden tuloksia korjataan pienemmiksi, mikäli taas suhde on < 1 , pitoisuuden tuloksia korjataan suuremmiksi. (Agilent Technologies, 2017, s. 169–173)

6 VALIDOINTI

Validointi on analyysimenetelmän luotettavuuden ja pätevyysominaisuuksien testaamista. Validoinnilla arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä ja menetelmän soveltuvuutta aiottuun käyttötarkoitukseen. Menetelmän validoinnissa saadaan kerättyä tietoa siitä, millä varmuudella määrittäminen on mahdollista suorittaa. Validointi koostuu validointisuunnitelmasta, kokeiden suorittamisesta, tulosten tilastollisesta arvioinnista ja

dokumentoinnista. Validointitulosten perusteella sovitaan tarvittavat toimintatavat, joilla varmistetaan, että menetelmä toimii kuten pitääkin. Jos kyseessä on standardimenetelmä, validointituloksia verrataan myös standardissa esitettyihin vaatimuksiin. Menetelmän validoinnissa saatuja tuloksia valvotaan säännöllisesti. Menetelmän pätevyyttä seurataan esimerkiksi päivittäin mittaamalla kontrollinäytteitä ja seuraamalla näytteiden rinnakkaistulosten hajontaa. Menetelmän pätevyyttä voidaan valvoa myös osallistumalla säännöllisesti vertailukokeisiin, jossa käytetään varmennettua vertailumateriaalia. (Mäkinen, Suortti, Saare, Niemi & Marjanen, 1996, s. 6–7, 64, 65; Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 36; Ehder, 2005, s. 25)

Menetelmän validointiasteeseen vaikuttavat menetelmän käyttötarkoitus, sisältö ja käytetty analyysitekniikka. Myös tulosten luotettavuudelle asetettavat vaatimukset vaikuttavat menetelmän validointitasoon, kokeiden laatuun, määrään ja laajuuteen sekä tulosten käsittely- ja raportointitapaan. Validoinnin laajuuteen vaikuttaa suuresti myös se, onko käytettävä menetelmä standardimenetelmä vai itse kehitetty menetelmä, sillä itse kehitettyyn menetelmään tulee suorittaa täydellinen validointi. (Mäkinen ym., 1996, s. 6–7, 64, 65; Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 36)

Validoinnissa tarkastetaan referenssimateriaalien avulla menetelmän kyky tuottaa oikeita tuloksia sekä menetelmän sisäinen toistettavuus toistomittausten avulla. Nämä selvitetään suunnitellun pitoisuusalueen ääripäässä, eli alarajalla ja ylärajalla sekä keskivaiheilla. Validoinnissa määritellään myös lineaarinen mittausalue ja luotettava mittausalue. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 30)

6.1 Toistettavuus

Toistettavuus on mittaussarjan sisäinen toistuvuus, kun sama mittaja tekee mittaukset samalla menetelmällä ja laitteella lyhyen ajan sisällä. Toistuvuutta arvioidaan analysoimalla näytettä useana päivänä. Toistettavuutta voidaan arvioida keskihajonnan (kaava 2) avulla ja se ilmoitetaan prosentteina keskiarvosta (kaava 1). (Mäkinen ym., 1996, s. 40, 42; Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 12)

$$\text{Keskiarvo} \quad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

missä

n = mittaustulosten lukumäärä

x_i = yksittäinen mittaustulos

$$\text{Keskihajonta} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

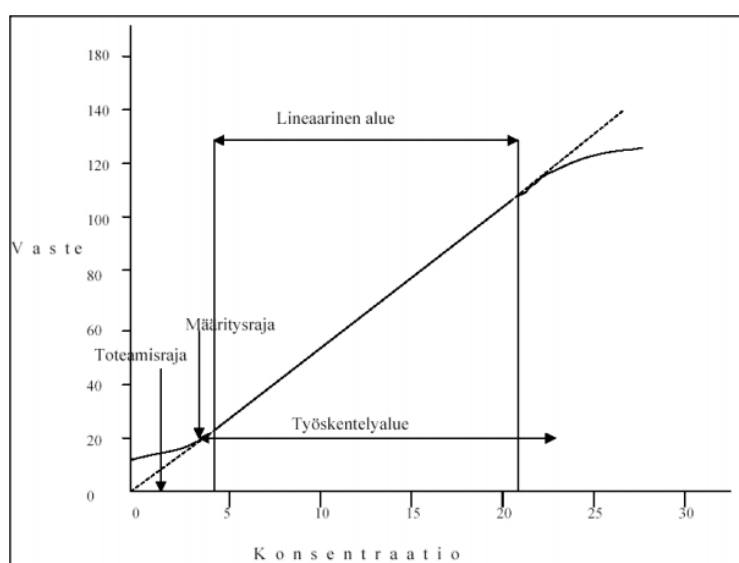
missä
 x_i = yksittäinen mittaustulos
 \bar{x} = keskiarvo
 n = mittaustulosten lukumäärä

6.2 Selektiivisyys

Selektiivisyys tarkoittaa menetelmän kykyä määrittää tarkasti ja spesifisesti tietty analysoitava aine monikomponenttisesta näytematriisista siten, että muut komponentit eivät häiritse. (Ehder, 2005, s. 27) Selektiivisyyskokeilla selvitetään erilaisten taustatekijöiden aiheuttamaa systemaattista virhettä. Taustahäiriöiden aiheuttamaa systemaattista virhettä voidaan tutkia vertailemalla standardiliuoksen signaalia ennen näytematriisilisyä ja näytematriisilisyksen jälkeen. Tällöin kokeiden tuloksia arvioidaan yksisuuntaisella t-testillä. Selektiivisyyttä voidaan arvioida myös vertailemalla normaalia kalibrointisuoraa näytematriisiin tehtyyn kalibrointisuoraan. Tällöin arvioidaan lineaarisen regressiosovituksen kulmakertoimia. (Mäkinen ym., 1996, s. 13, 15)

6.3 Lineaarisuus

Lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä (kuva 10). (Ehder, 2005, s. 27) Lineaarisuuden arvioinnissa selvitetään mittausalueen pitoisuusalue, jossa kalibrointisuora täyttää lineaarisuuden ehdot. Ensisijaisesti pyritään käyttämään niin sanottua pienimmän neliösumman suoraa $y = a + bx$ kalibrointifunktion sovittamisessa.



Kuva 10. Analyysimenetelmän lineaarisuus (Ehder, 2005, s. 29).

Lineaarisuutta voidaan tarkastella myös residuaalien avulla. Mikäli kalibrointisuora on lineaarinen, residuaalit jakautuvat vuorotellen nollatason molemmin puolin. (Mäkinen ym., 1996, s. 16, 18)

Residuaalit (ϵ) ovat mitattujen (y_i) ja regressiosuoralta laskettujen (\hat{y}_i) y -arvojen erotuksia. Residuaalit lasketaan kaavan 3 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 18)

$$\epsilon = y_i - \hat{y}_i \quad (3)$$

6.4 Toteamisraja

Toteamisraja eli detektioraja on se pitoisuus, jolla voidaan todeta luotettavasti, onko näytteessä määritettävää yhdistettä ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. Yleisesti toteamisrajana käytetään nollanäytteen rinnakkaismääritysten keskiarvoa lisättynä kolminkertaisella keskihajonnalla 95 % todennäköisyydellä. Toteamisraja lasketaan kaavan 4 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 29–30)

$$\text{Toteamisraja} = \mu_B + 3s \quad (4)$$

missä

μ_B = rinnakkaismääritysten keskiarvo

s = keskihajonta

6.5 Määrittäysraja

Määrittäysraja eli kvantitointiraja on se pitoisuus, joka voidaan määrittää tietyllä luotettavuustasolla. Määrittäysraja lasketaan nollanäytteen hajonnan s , avulla kuten toteamisrajakin. Määrittäysraja voidaan arvioida olevan nollanäytteen rinnakkaismääritysten keskiarvo lisättynä viisi-, kuusi- tai kymmenkertaisella keskihajonnalla. Määrittäysraja lasketaan kaavan 5 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 29–30)

$$\text{Määrittäysraja} = \mu_B + 5s, 6s \text{ tai } 10s \quad (5)$$

missä

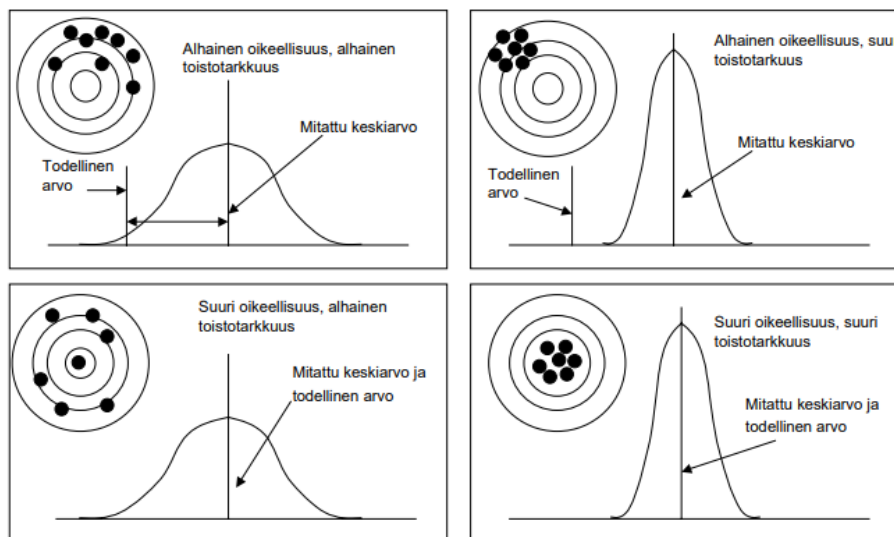
μ_B = rinnakkaismääritysten keskiarvo

s = keskihajonta

6.6 Tarkkuus

Tarkkuus voidaan määrittää, kun näytteen todellinen pitoisuus tunnetaan. Tarkkuus lasketaan poikkeamana todellisesta tai odotetusta arvosta ja ilmoitetaan prosentteina. Tarkkuus ja samalla siihen liittyvä kokonaisvirhe voidaan määrittää, kun tunnetaan mittauksiin liittyvä systemaatti-

nen virhe ja satunnaisvirhe. Siksi tarkkuutta tarkastellaan sekä mittauksen oikeellisuutta että toistotarkkuutta tutkimalla. Oikeellisuus kuvaa systemaattisten virheiden osuutta ja toistotarkkuus satunnaisia virheitä (kuva 11). Menetelmän tarkkuutta voidaan arvioida myös vertailemalla tuloksia toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin tai osallistumalla vertailukokeisiin. (Mäkinen ym., 1996, s. 33–34; Ehder, 2005, s. 35)



Kuva 11. Menetelmän oikeellisuuden ja toistotarkkuuden välinen ero (Ehder, 2005, s. 36).

Mikäli näytteiden todellinen pitoisuus tunnetaan, voidaan tarkkuus laskea poikkeamana todellisesta arvosta. Tarkkuus ilmoitetaan yleensä prosentteina ja lasketaan kaavan 6 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 33–34)

$$\text{Tarkkuus-\%} = \frac{100(X - \mu)}{\mu} \quad (6)$$

missä

X= määrittämällä saatu tulos

μ = todellinen arvo

Tarkkuuden arvioimiseen voidaan käyttää myös t-testiä, mikäli halutaan selvittää, poikkeako saatu tulos merkittävästi todellisesta tuloksesta. T-testiä käytetään kaavan 7 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 34)

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s/\sqrt{n}} \quad (7)$$

missä

\bar{x} = tulosten keskiarvo

μ = vertailumateriaalin ilmoitettu arvo

s = tulosten keskihajonta

n = näytteiden lukumäärä

Jos kaavalla saatu t-arvo on pienempi kuin taulukosta saatu vertailuarvo $t_{(0,05, n-1)}$ (kaksisuuntainen testi, 95 % todennäköisyys), ei tulos eroa tilastollisesti merkittävästi todellisesta arvosta.

Tarkkuutta voidaan myös arvioida vertaamalla tuloksia toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin tai osallistumalla vertailukokeisiin. (Mäkinen ym., 1996, s. 34)

6.7 Satunnaisvirhe

Satunnaisvirhe on ennustamaton ja esiintyy kaikissa analyyseissä. Sitä voidaan kuitenkin pienentää huolellisella työskentelyllä ja standardoiduilla olosuhteilla. Satunnaisvirheen suuruutta voidaan määrittää tekemällä validoinnin yhteydessä toistomittauksia ja laskemalla tulosten keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 32)

6.8 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe eli poikkeama on virhe, joka vaikuttaa aina samalla tavalla. Yleensä systemaattinen virhe aiheutuu virheellisistä kalibrointiliuoksista, olosuhdevirheistä tai analyysilaitteessa olevasta viasta. Systemaattinen virhe voidaan määrittää käyttämällä varmennettua vertailumateriaalia, käyttämällä toista luotettavaksi havaittua analyysimenetelmää tai saantokokeella standardin lisäyksen avulla, jossa tarkoituksena on osoittaa, onko analysoitavassa näytteessä yhdisteitä, jotka häiritsevät määrittystä. Mittaustulosten systemaattinen virhe ilmoitetaan suhteellisenä lukuna. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 34; Mäkinen ym., 1996, s. 33–34)

6.9 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kuvaa aluetta, jolla mitatun suureen todellisen arvon uskotaan olevan tietyllä todennäköisyydellä suhteessa mittaustulokseen. Näin ollen mittausepävarmuus on mittaustulosten satunnaisen vaihtelun alue. Mittausepävarmuus koostuu kaikkien mittausprosessiin vaikuttavien tekijöiden aiheuttamista epävarmuuksista u_i . Virhelähteitä ovat esimerkiksi sarjan sisäinen toistuvuus, sarjojen välinen toistuvuus, systemaattinen virhe sekä muut tekijät, kuten esimerkiksi näytteenotto, näytteen esikäsittely ja säilyvyys. Mittausepävarmuus voidaan määrittää kontrollinäytteiden tai varmennettujen vertailumateriaalien avulla, jolloin saadaan selville systemaattinen virhe. Satunnaisvirhettä arvioidaan varsinaisten näytteiden rinnakkaismääritysten hajonnan avulla. Mittausepävarmuutta voidaan määrittää myös suorittamalla kokeellisia mittauksia,

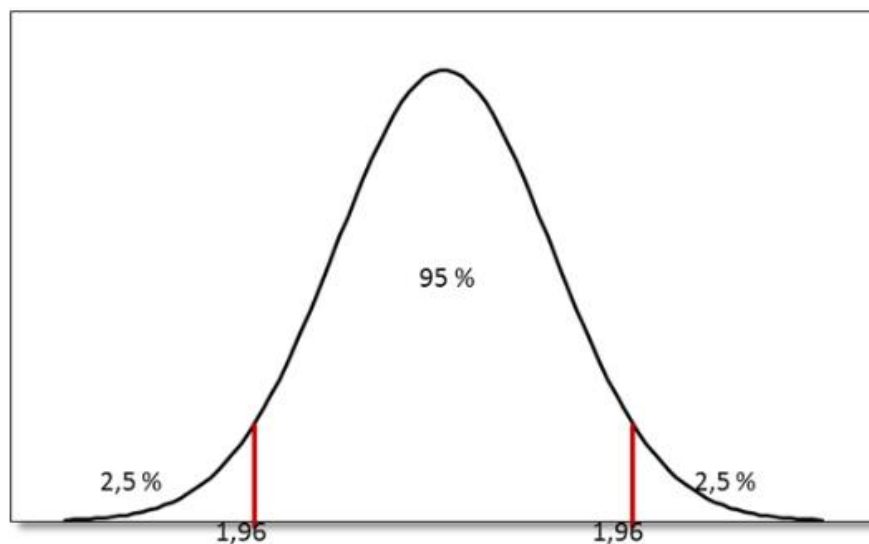
hyödyntämällä aikaisempia mittaustuloksia tai hyödyntämällä vertailumateriaaleista saatuja tuloksia. Mittausepävarmuus kertoo alueen, jolle mittaustulos osuu 68,27 % todennäköisyydellä, jolloin siis lähes joka kolmannes mittaustuloksista saattaa olla ilmoitetun epävarmuuden rajojen ulkopuolella. Mittausepävarmuus lasketaan kaavan 8 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 53–54, Taanila, 2013)

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (8)$$

Laajennetulla mittausepävarmuudella U_p , saadaan katettua suurempi otanta mittauksista, laajentamalla mittausepävarmuutta kattavuuskerroin k . Näin ollen laajennettu mittausepävarmuus saadaan kaavan 9 mukaisesti. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 36)

$$U_p = u_c k \quad (9)$$

Yleisesti käytetään luottamusväliä 95 %, jolloin kattavuuskerroin (t-jakauman kerroin) $k = 2$, mikäli vapausasteiden lukumäärä on >30 . Jos otoskoko on <30 , peittävyyskerroin määräytyy t-jakauman taulukosta vapausasteiden mukaan. Kattavuuskerroin perustuu Studentin t-jakaumaan, joka korvaa normaalijakaumaa hajonnan määrityksessä (kuva 12). Luottamusvälillä otannan keskivirheen on laskettu olevan likimain 1,96, joka tarkoittaa, että tulosten virhemarginaali on 1,96. (Jaarinen & Niiranen, 2005, s. 35–36; Mäkinen ym., 1996, s. 53–54, Taanila, 2013)



Kuva 12. Kattavuuskerroin, T-jakauma (Taanila 2013).

6.10 Kahden menetelmän toisiinsa vertaaminen

Uuden menetelmän validoinnin jälkeen uudella menetelmällä saatuja tuloksia voidaan joutua vertaamaan toisella menetelmällä saatuihin tulok-

siin, mikäli käytössä olevaan menetelmään tehdään muutoksia, laboratorion oman menetelmän samanarvoisuutta verrataan referenssimenetelmään, uutta menetelmää verrataan vanhaan menetelmään tai halutaan tietää, vaikuttaako menetelmän vaihto tulostasoon. (Mäkinen ym., 1996, s. 61–62)

Mikäli molemmilla menetelmillä saatujen tulosten lukumäärä on yhtä suuri eli $n_1 = n_2$, lasketaan kahdella eri menetelmällä saaduista tuloksista tulosparien x_1 ja x_2 erotukset d_i , keskiarvo \bar{d} (kaava 10) ja varianssi s_d^2 kaavan 11 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 63)

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \quad (10)$$

$$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - (\sum d_i)^2/n}{n-1} \quad (11)$$

Ovatko menetelmillä 1 ja 2 saadut tulokset yhtä suuria vai eroavatko ne toisistaan tilastollisesti, tutkitaan t-testin avulla kaavan 12 mukaisesti. (Mäkinen ym., 1996, s. 63)

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{s_d^2/n}} = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (12)$$

Saatu t-arvoa verrataan taulukosta saatuun teoreettiseen t-arvoon (2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla). Mikäli laskettu t-arvo on pienempi kuin teoreettinen t-arvo, menetelmillä 1 ja 2 ei voida katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla. Vastaavasti jos laskettu t-arvo on suurempi kuin teoreettinen t-arvo, menetelmillä 1 ja 2 voidaan katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla.

7 TYÖN TOTEUTUS

Työn toteutus jakautui selkeästi kahteen osa-alueeseen. Ensimmäinen vaihe oli menetelmän optimointi. Optimointiin varattiin riittävästi aikaa, sillä laitteen näytteensyöttöjärjestelmästä ei ollut aiempaa käyttökokeumusta, jolloin analyysiolosuhteita jouduttiin etsimään näytematriiseille sopiviksi. Toisena osa-alueena oli menetelmän validointi, jossa menetelmän validointi suoritettiin optimoidulle menetelmälle.

7.1 Käytetyt laitteet ja välineet

Työssä käytettiin seuraavia laitteita ja välineitä.

Laitteet ja välineet:

ICP-OES Agilent 5100

- Näytteensyöttöjärjestelmä: AVS (Advanced Valve Systems 7)
- Sumutin: Pneumaattinen OneNeb sumutin
- Sumutinkammio: Double-pass sykloninen
- SPS 4 Autosampler

Milestone Ethos One mikroaaltouuni

Milestone Twister

A-luokan täyspipetit

A-luokan mittapullot

Muovipullot

Näyteputket

7.2 Käytetyt reagenssit

Alla on lueteltu näytevalmistuksessa käytetyt reagenssit.

Reagenssit:

1. Suolahappo p.a., tiheys 1,18 g/cm³
2. Typpihappo p.a., tiheys 1,42 g/cm³
3. Natriumhydroksidi p.a
4. Metallistandardien perusliuos, 1 ml = 1mg rauta (Fe), kromi (Cr), sinkki (Zn), alumiini (Al), magnesium (Mg), koboltti (Co), fosfori (P)
5. Yttrium perusliuos 1 ml = 1mg
6. Metallitarkistuksen perusliuos 1ml = 1 mg rauta (Fe), kromi (Cr), sinkki (Zn), alumiini (Al), magnesium (Mg), koboltti (Co), fosfori (P)
7. ICP-OES ajoliuos 1% HNO₃
mitataan 15 ml typpihappoa (2) ja laimennetaan 1000 ml:ksi

7.3 Menetelmällä analysoitavat näytteet

Työssä analysoitiin seuraavia näytteitä.

Analysoitavat näytteet:

- Näyte A Kokonaisprosessijätevesi
- Näyte B Tuotantolinja 1 jätevedenkäsittelyn poistovesi
- Näyte C Tuotantolinja 2 jätevesi
- Näyte D Raakavesi
- Näyte E Prosessivesi

Taulukko 2. Tarkastusnäytteiden pitoisuudet

	Pitoisuus							
	Y	Fe	Cr	Co	Zn	Al	P	Mg
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Tarkastus 1	1,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,4
Tarkastus 2	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	4,0	1,0	4,0

7.5 Näytteiden esikäsittely

Vesinäytteiden esikäsittelyyn käytettiin kestäväointiä, mikrohajotusta ja väkevointiä. Kokonaisprosessijätevesinäytteet (näyte A) ja Tuotantolinja 2:n jätevesinäytteet (näyte C) olivat seitsemän päivän kokoomanäytteitä, jotka oli kerätty edellisen viikon näytteistä. Tuotantolinja 1:n jätevedenkäsittelyn poistovesinäytteet (näyte B) olivat viiden päivän kokoomanäytteitä, jotka myös oli kerätty edellisen viikon näytteistä. Raakavesinäyte (näyte D) ja prosessivesinäyte (näyte E) otettiin kerran viikossa. Näytteiden kestäväointi suoritettiin kokoomanäytteille päivittäin näytelisäyksen yhteydessä lisäämällä näytteisiin typpihappoa. Näytteet säilytettiin jääkaapissa. Ennen hajotus- ja väkevointiprosessia näytteet temperoitiin vesihauteessa.

Hajotus- ja väkevointiprosessissa hyödynnettiin Milestone Ethos One mikroaaltouunia. Mikrotuksen ensimmäinen vaihe oli hajotusprosessi, jossa näytteiden mahdolliset liukenemattomat partikkelit saatiin liukoiseen muotoon kumentamalla näytettä teflonastiassa. 100 ml:n teflon astiaan lisättiin näytettä 40 ml, typpihappoa 2 ml ja väkevää suolahappoa 5 ml. Näyteastiat asetettiin suojukseen ja astia suljettiin teflonkannella. Kannen päälle asetettiin HTC adapteri ja turvajousi. Koottu näytekapseli asetettiin roottorin runkoon, joka ruuvattiin kiinni twister kapselin sulki-jaa apuna käyttäen (kuva 13, s. 23). Runko asetettiin kiinni mikron roottorilevylle, jonka yhteydessä lämpöanturi kiinnitettiin yhteen näyteastiaan. Kun kaikki näytekapselit olivat paikoillaan, asetettiin roottorilevyn päälle kansi. Tämän jälkeen valittiin hajotusohjelma, jossa näytteitä kuumennettiin 1 500 W teholla 20 minuuttia, jonka seurauksena näytteiden lämpötila kohosi 180 °C:seen. Tämän jälkeen lämpötila pidettiin vakiona 10 minuuttia. Esikäsittelyn toimivuus varmistettiin mittaamalla ionivaihdetun vesinäytteen lämpötilaa koko mikroajon ajan näyteastiassa olevalla lämpötila-anturilla. Ionivaihdettu vesinäyte toimi mittauksessa nollanäytteenä (sokea).



Kuva 13. Näytekapselin osat sekä roottorilevy (Milestone. n.d.).

Näytteiden hajotuksen jälkeen näytekapselit purettiin ja näyteastian päälle laitettiin haihdutuskapseli, joka ruuvattiin kiinni laitteeseen vaihdettuun väkevöintiyksikköön. Väkevöinnissä näytteiden nestemäärästä haihtui noin puolet. Väkevöinnissä käytettiin 400 W tehoa 45 minuutin ajan. Näytteiden ylikuumenemista estettiin ulkoisella jäähdytysyksiköllä, jossa jäähdytysveden lämpötila oli 9 °C. Haihtuneet hapot neutraloitiin neutralointiyksikössä, jossa oli 10 % natriumhydroksidiliuos.

Hajotus ja väkevöinti-prosessin jälkeen näytteisiin lisättiin 1 ml 25 mg/l yttriumia ja laimennettiin ionivaihdetulla vedellä 25 ml:ksi, jolloin yttriumin pitoisuus lopullisessa näytteessä oli 1 mg/l. 25 mg/l yttriumliuos valmistettiin pipetoimalla yttriumin perusliuosta 2,5 ml 100 ml:n mittapulloon. Lisättiin 2 ml typpihappoa ja laimennettiin ionivaihdetulla vedellä 100 ml:ksi.

Jokaisesta näytteestä tehtiin rinnakkaisnäytteet sekä näyte B:stä tehtiin neljät näytteet, sillä näyte B:n magnesiumipitoisuus oli suuri, jolloin kahdet näytteet jätettiin väkevöimättä. Magnesiumin pitoisuus analysoitiin näyte B:n mikrohajotetuista näytteistä. Näyte B:n muiden analyttien pitoisuudet analysoitiin mikrohajotus- ja väkevöinti-prosessin käyneistä näytteistä.

7.6 ICP-OES-laitteen esivalmistelu

Menetelmään valittiin double-pass-sumutinkammio, sekä OneNed-sumutin, vaikka Agilent suosittelee käyttämään AVS näytteensyöttöjärjestelmän kanssa SeaSpray tyyppistä sumutinta. ICP-OES-laitetta käynnistettäessä huolehdittiin, että jäähdytin on päällä. Jäähdyttimen käyttötarkoi-

tus oli jäähdyttää optiikkaa. Automaattiannostelijaan kytkettiin virta päälle, jonka jälkeen annostelija teki tarvittavat koordinaatiotarkastukset. Pumppuletkut asennettiin peristalttisen pumppuun. Ennen pumppuletkujen kiristämistä pidikkeillä, peristalttinen pumppu kytkettiin päälle nopeudella 10 rpm/min pumppuletkujen keskittämistä varten. Keskittämisen jälkeen pumppuletkut kiristettiin pidikkeellä, jonka yhteydessä varmistettiin, että näyte varmasti kulkee letkuissa ennen plasman sytyttämistä. Mikäli näytevirtausta ei ole, plasma soihtu rikkoutuu plasman kuumuuden vuoksi, sillä näyteaerosoli toimii myös yhtenä jäähdyttävä tekijänä plasmasoihdussa. Pumppuletkujen kireys tarkastettiin näytevirtauksen perusteella. Pumppuletkujen kireydellä on suuri merkitys, sillä mikäli letkut ovat liian kireällä tai liian löysällä, näyte ei pääse virtaamaan oikealla paineella, jolloin näytteen syöttö on epätasaista, joka johtaa toistettavuuden heikkenemiseen. Automaattiannostelijalta tulevalle näytteenottoletkulle on oma peristalttinen pumppu, joten letku kiristettiin pidikkeellä.

Plasmaa päälle kytkemisvaiheessa oli noin 30 sekunnin viive, sillä laite puhdisti kanavat argon kaasulla poistaen hapen ennen plasman sytytystä. Päälle kytkemisen jälkeen plasman annettiin lämmitä ja stabiloitua noin 15 minuuttia. Tässä yhteydessä kytkettiin päälle myös snout-toiminto, jonka tehtävä on puhdistaa radiaalimittaukseen käytettävä kuono argon kaasulla. Puhdistusta suositellaan käytettävän analysoitaessa alhaisilla aallonpituuksilla, koska myös ilma absorboi < 200 nm aallonpituudella. Lisäksi asetettiin boost-toiminto päälle, jonka tehtävä on huuhdella optiikassa oleva ilma, joka antaa hieman paremmat intensiteetit alhaisilla aallonpituuksilla.

7.7 ICP-OES-menetelmän optimointi

Optimointivaiheessa menetelmälle etsittiin sopivat aallonpituudet ja ajo-olosuhteet, joiden ensisijainen valinta perustui laiteohjelmiston suosittelimiin aallonpituuksiin, vanhan ICP-OES:n käyttämiin aallonpituuksiin, standardin SFS EN ISO 11885 standardin suositteliimiin aallonpituuksiin sekä ajo-olosuhteisiin. Optimointivaiheessa kokeiltiin useita eri olosuhteita ja tutkittiin niiden vaikutusta tuloksiin. Optimoinnissa muutettavia ajo-olosuhteita olivat muun muassa RF-teho, katselutila (Axial, radial, SVDV) sekä sumuttimen virtaus.

Näytesarjojen alussa ajettiin kuuden pisteen kalibrointisuora standardiliuksilla, joiden pitoisuudet ovat esitettyinä taulukossa 1 (s. 21). Tarkastusnäytteet ajettiin standardiliuosten jälkeen, joka viidennen näytteen jälkeen sekä ajosarjojen lopussa. Tarkastusnäytteiden pitoisuudet ovat esitettyinä taulukossa 2 (s. 22).

7.7.1 Aallonpituudet

Aallonpituuksien valinnassa hyödynnettiin useiden optimointiajojen tuloksia. Aallonpituuden valinnassa kokeiltiin useita aallonpituuksia eri ajo-olosuhteilla tutkittaville alkuaineille. Optimoinnissa käytetyt aallonpituudet ja niiden ominaisuudet ovat esitetty Taulukossa 3. Optimointiajojen tulosten perusteella valittiin validoinnissa käytettävät aallonpituudet. Valinnoissa tarkasteltiin intensiteettitasoa, mahdollisia matriisin aiheuttamia häiriöitä, toisen alkuaineen aiheuttamia häiriöitä, kalibroitaisuoran lineaarisuutta kalibroitaisuoran korrelaatiokertoimen ja residuaalitarkastelun avulla, analysoitavien näytteiden suhteellista keskihajontaa sekä tulostasoa vanhan laitteen antamiin tuloksiin.

Taulukko 3. Optimointiin valitut aallonpituudet

Aallonpituuksien valinta optimoinnissa						
Alkuaine	Aallonpituus, nm	Intensiteetti	Aallonpituus tyyppi	Tyyppi	Taustan korjaus	Katselutila
Al	167.019	909.7	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Al	167.019	909.7	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Al	308.215	9874.7	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Al	394.401	7581.6	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Al	396.152	32702.1	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Co	228.615	6936.5	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Co	230.786	21829	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Co	258.033	10966.5	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Cr	205.56	11435	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Cr	205.56	11435	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Cr	267.716	33439	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Cr	283.563	57375.5	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	234.35	15400	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	238.204	41015	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	239.562	10719.4	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	259.94	27160	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Mg	279.553	1290270	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Mg	279.553	1290270	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Mg	280.27	464735	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Mg	285.213	82150	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Y	371.029	277976.8	Ioni	Internal Standard	Fitted	Axial
Y	371.029	277976.8	Ioni	Internal Standard	Fitted	Radial
P	213.618	1550.9	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
P	177.434	436.5	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Zn	202.548	25904.6	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Zn	206.2	7588.4	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Zn	213.857	42500.9	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
		Aallonpituus käytössä Perkin Elmer laitteessa				

Optimoinnin tuloksena valikoitui selkeästi parhaat ja soveltuvimmat aallonpituudet laitteelle, jotka ovat esitetty taulukossa 4 (s. 26). Vanhalla laitteella katselutilaksi oli valittu aksiaalinen, mutta optimoinnin tulosten perusteella osalle alkuaineista valittiin radiaalinen katselutila, joka sopi parhaiten valitulle aallonpituudelle. Jokaiselle alkuaineelle valittiin ensisijainen aallonpituus, josta tuloksia tarkastellaan. Lisäksi jokaiselle alkuaineelle valittiin referenssiksi toinen aallonpituus, joka soveltuu analysoitaville näytteille.

Esimerkiksi alumiinille (Al) valittiin vahvasignaalin ionisoituva aallonpituus 167,019 nm radiaalisesti tarkasteltuna. Vanhassa laitteessa käytössä oli aallonpituus 396,152 nm aksiaalisesti tarkasteltuna. Aallonpituus 396,152 nm aksiaalisesti tarkasteltuna antoi uudella laitteella lähes kaksinkertaiset tulokset vanhaan laitteeseen verrattuna. Aallonpituudella

167,019 nm radiaalisesti tarkasteltuna tulostaso oli yhteneväinen vanhan laitteen kanssa sekä kolmannella osapuolella teetettyjen tulosten kanssa. Aallonpituuden 167,019 nm kalibrointisuora oli lineaarinen mitta-alueella korrelaatiokertoimen ollessa 1,0000. Lisäksi resuduaalit jakautuvat nollatason molemmiin puolin, piikki oli terävä, suhteellinen keskihajonta pientä eikä häiriötekijöitä esiintynyt tällä aallonpituudella.

Fosforin kohdalla havaittiin matriisihäiriö. Fosforin analysointia häiritsi kupari, jonka aallonpituus on lähellä fosforin aallonpituutta, jolloin piikit olivat päällekkäin. Kuparin pitoisuus oli pieni, mutta aallonpituuden intensiteetti iso, jolloin tulokset vääristyivät huomattavasti. Kuparin tuottama häiriö onnistuttiin poistamaan käyttäen FACT-menetelmää. FACT-menetelmässä ajettiin tunnettua vertailumateriaalia, joka sisälsi tunnetun määrän kuparia. Tämän avulla kupari saatiin poistettua varsinaisesta analyysistä, jolloin fosforin analysointi onnistui luotettavasti.

Optimointivaiheessa kiinnitettiin erityistä huomiota mittausten toistettavuuteen. Mittauksia tehtiin noin kahden kuukauden ajalta. Yksittäisistä tuloksista tarkasteltiin mittauksen RSD-arvoa, eli suhteellista keskihajontaa, sillä laite mittasi yhdellä mittauksella kolme toistoa. Toistettavuudessa seurattiin yksittäisiä mittauksia ja sarjojen sisäistä hajontaa.

Taulukko 4. Menetelmälle valitut aallonpituudet

Aallonpituuksien valinta optimoinnissa							
Alkuaine	Aallonpituus, nm	Valinta	Intensiteetti	Aallonpituus tyyppi	Tyyppi	Taustan korjaus	Katselutila
Al	167.019		909.7	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Al	167.019	Ensisijainen	909.7	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Co	228.615	Ensisijainen	6936.5	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Co	230.786		21829	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Cr	205.56		11435	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Cr	267.716	Ensisijainen	33439	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	234.35		15400	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Fe	238.204	Ensisijainen	41015	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Mg	279.553	Ensisijainen	1290270	Ioni	Analyte	Fitted	Radial
Mg	280.27		464735	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Y	371.029	Ensisijainen	277976.8	Ioni	Internal Standard	Fitted	Axial
Y	371.029	Ensisijainen	277976.8	Ioni	Internal Standard	Fitted	Radial
P	213.618	Ensisijainen	1550.9	Atomi	Analyte	Fitted	Axial
Zn	202.548		25904.6	Ioni	Analyte	Fitted	Axial
Zn	213.857	Ensisijainen	42500.9	Atomi	Analyte	Fitted	Axial

7.7.2 Ajo-olosuhteet

Aksiaalisesti mitattuihin aallonpituuksiin valittiin ajo-olosuhteiksi lähes täysin laitteen suosittelemat olosuhteet. Ainoa muutos oli AVS:n virtausolosuhteet, joita optimoitiin ohjelmiston laskuria apuna käyttäen. Radiaalisesti mitattuihin aallonpituuksiin haettiin optimiolosuhteita näyteajojen perusteella. Muutoksia tehtiin RF-tehoon, katselukorkeuteen, stabilointiaikaan ja sumuttimen virtaukseen, jotka on esitetty taulukossa 5 (s. 27). Radiaalisesti mitattujen aallonpituuksien optimointi löytyy liitteestä 1.

Taulukko 5. Ajo-olosuhteet aksiaalisesti ja radiaalisesti mitattuna

Aksiaalinen**Yleiset olosuhteet**

Replicates:	3
Pump Speed (rpm):	12

AVS

Pump rate - Uptake (mL/min)	32.7
Pump rate - Inject (mL/min)	4.0
Valve uptake delay (s)	8.4
Bubble injection time (s)	1.8
Preemptive rinse time (s)	2.4
Rinse time (s):	0
Fast pump	No

Mittausolosuhteet

Read Time (s):	5
RF Power:	1.2
Stabilization time (s):	3
Viewing mode:	Axial
Nebulazer Flow (L/min):	0.70
Plasma Flow (L/min):	12.0
Aux Flow (L/min):	1.00
Make up flow (L/min):	0.00

Radiaalinen**Yleiset olosuhteet**

Replicates:	3
Pump Speed (rpm):	12

AVS

Pump rate - Uptake (mL/min)	32.7
Pump rate - Inject (mL/min)	3.2
Valve uptake delay (s)	8.4
Bubble injection time (s)	1.8
Preemptive rinse time (s)	2.4
Rinse time (s):	0
Fast pump	No

Mittausolosuhteet

Read Time (s):	7
RF Power:	1.3
Stabilization time (s):	15
Viewing mode:	Radial
Viewing height (mm):	8
Nebulazer Flow (L/min):	0.60
Plasma Flow (L/min):	12.0
Aux Flow (L/min):	0.40
Make up flow (L/min):	0.00

Optimointivaiheessa havaittiin standardiliuosten nollanäytteessä kontaminaatiota etenkin magnesiumin ja sinkin kohdalla. Useiden tutkimusten jälkeen havaittiin, että sinkin kontaminaatio tulee käytetystä ionivaihdetusta vedestä ja käytetyistä näyteputkista. Magnesium kontaminaation syyksi osoittautui esikäsitteilyvaiheessa käytettävät hapot. Sinkki kontaminaatiota selvitettiin käytetyn ioniveden laatuun liittyvillä kokeilla. Sinkki kontaminaatio saatiin eliminoidua valuttamalla runsaasti vettä ionivaihtimen läpi, sekä käyttämällä puhtaita näyteputkia. Happojen aiheuttaman kontaminaation ei katsottu olevan niin suurta, että happojen laatua olisi pitänyt vaihtaa, sillä näytteiden magnesiumpitoisuus oli suurta. Kontaminaatioiden tutkimustulokset on esitetty liitteessä 2.

Optimoinnissa havaittiin myös, että nollanäytteiden (sokea) pitoisuudet olivat kasvaneet uudella sekä vanhalla laitteella. Nollanäytteiden tuloksia verrattiin aiemmin mikrohajotusprosessin validoinnissa saatuihin tuloksiin. Nollanäytteiden pitoisuudet olivat lisäksi hieman korkeammat uudella laitteella. Nollanäytteiden pitoisuudet vaikuttavat oleellisesti toteamis- ja määritysrajoihin. Pitoisuuksien nousujen syyksi epäiltiin kontaminaatiota mikrohajotusvaiheessa ja mahdollisesti vajaata huuhtelua näytteiden välillä. Mikrohajotukseen otettiin käyttöön uudet teflon näyteastiat, jotta voitiin pois sulkea näyteastiasta aiheutuva kontaminaatio. Uuden laitteen AVS näytteesyöttöjärjestelmän virtaus- ja huuhteluasetuksia optimoitiin paremmalle tasolle. Nollanäytteiden pitoisuuseron syyksi uuden ja vanhan laitteen välillä osoittautui vanhalle laitteelle valmistettävien standardien nollanäytteen voimakas intensiteetti.

Analyysimenetelmässä käytettiin sisäisenä standardia yttriumia. Yttriumin suhde optimointimittauksista pysyi asetetuin rajan sisällä, joka oli $1 \pm 0,2$.

Optimointivaiheessa kokeiltiin myös standardilisäysmenetelmää, jolla haluttiin selvittää analyytin pitoisuus ja mahdollinen näytteiden aiheuttama matriisiefekti tekemällä mitattavaan näytteeseen tunnettuja analyyttilisäyksiä.

8 VALIDOINNIN TULOKSET

Uuden laitteen käyttöönotossa menetelmälle määritettiin toistettavuus, mittausalue ja kalibrointisuoran lineaarisuus, toteamis- ja määritysrajat, tarkkuus, kahden laitteen tai menetelmän välinen vertailu ja mittausepävarmuus.

Kuten optimointivaiheessa myös validointivaiheessa näytesarjojen alussa ajettiin kuuden pisteen kalibrointisuora standardiliuoksilla, joiden pitoisuudet ovat esitettyinä taulukossa 1 (s. 21). Tarkastusnäytteet ajettiin standardiliuosten jälkeen, joka viidennen näytteen jälkeen sekä ajosarjojen lopussa. Tarkastusnäytteiden pitoisuudet ovat esitettyinä taulukossa 2 (s. 22).

8.1 Toistettavuus

Toistettavuutta arvioitiin 36 tarkistusnäytteiden rinnakkaistuloksista. Kustakin analyytistä valmistettiin tarkistusnäytteet kahdella eri pitoisuusalueella. Tarkistusnäytteiden 1 pitoisuudet vaihtelivat 0,1–0,4 mg/l ja tarkistusnäytteiden 2 pitoisuudet vaihtelivat 1,0–4,0 mg/l analyytistä riippuen. Tarkistusnäytteet ajettiin varsinaisten näyteajojen yhteydessä mittausarjan alussa, keskellä ja lopussa. Näistä tuloksista laskettiin keskiarvot \bar{x} sekä keskihajonnat s_i . Näiden avulla laskettiin analyyteille toistettavuus kahdelle eri pitoisuusalueelle ja se ilmoitettiin prosentteina kaavan 13 mukaisesti:

$$\frac{s_i}{\bar{x}_i} \cdot 100 \quad (13)$$

missä

s_i = mittausarjan keskihajonta

\bar{x} = mittausarjan keskiarvo

Tulokset on esitetty taulukossa 6 (s. 29). Toistettavuuslaskelmat löytyvät liitteestä 4.

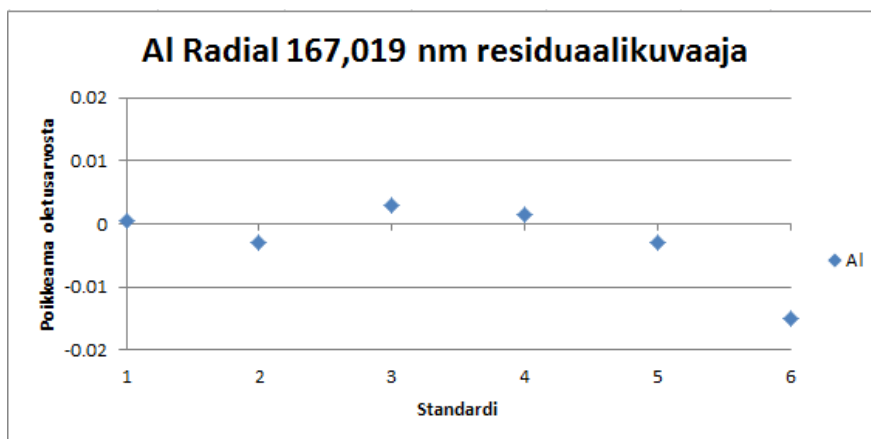
Taulukko 6. Toistettavuustulokset analyteille

<u>Alkuaine</u>	<u>Pitoisuus, mg/l</u>	<u>Toistettavuus, mg/l</u>	<u>Toistettavuus, %</u>
<u>Alumiini, Al</u>	0.40	0.0039	0.95
	4.00	0.0337	0.85
<u>Koboltti, Co</u>	0.10	0.0008	0.76
	1.00	0.0035	0.36
<u>Kromi, Cr</u>	0.10	0.0009	0.91
	1.00	0.0046	0.47
<u>Rauta, Fe</u>	0.20	0.0009	0.46
	2.00	0.0071	0.35
<u>Magnesium, Mg</u>	0.40	0.0028	0.72
	4.00	0.0263	0.68
<u>Fosfori, P</u>	0.10	0.0021	2.02
	1.00	0.0097	0.93
<u>Sinkki, Zn</u>	0.10	0.0012	1.20
	1.00	0.0099	0.98

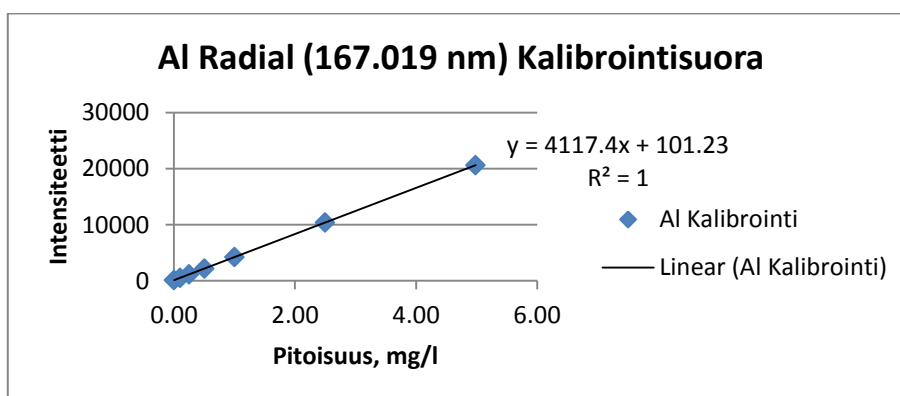
Menetelmän toistettavuus voidaan tuloksien perusteella todeta olevan hyvällä tasolla tavoitearvon ollessa $\pm 10\%$.

8.2 Lineaarisuus

Kalibrointisuoran lineaarisuutta tarkasteltiin residuaalien avulla (kaava 3, s. 15). Kaikille mitattaville alkuaineille tehtiin residuaalitarkastelu. Esimerkkinä alumiinin residuaalikuvaaja (kuva 14, s. 30), jossa residuaalit jakautuivat nollan molemmiin puolin, jolloin voidaan todeta kalibrointisuoran olevan lineaarinen. Myös kalibrointisuoran selitysaste R^2 tukee kalibrointisuoran lineaarisuutta käytetyllä mittausalueella R^2 ollessa 1.000, jota tarkasteltiin pienimmän neliösumman menetelmällä (kuva 15, s. 30). Mikäli R^2 luku on lähellä 1, kalibrointisuoran voidaan todeta lineaarisiksi tarkasteltavalla mittausalueella.



Kuva 14. Alumiinin (167,019 nm radiaalisesti tarkastelu) residuaalikuvaaja.



Kuva 15. Alumiinin kalibrointisuora ja suoran selitysaste (R^2).

Kaikkien analyyttien kalibrointisuorat todettiin lineaarisiksi edellä mainitun esimerkin mukaisesti.

8.3 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajat laskettiin 15 nollanäytteen tuloksista. Nollanäytteen rinnakkaistuloksista laskettiin keskiarvot \bar{x} sekä keskihajonnat s . Näiden avulla laskettiin analyteille toteamisrajat ja määrittäysrajat. Samat näytteet analysoitiin uudella ja vanhalla laitteella, lukuun ottamatta fosforia. Uuden laitteen toteamis- ja määrittäysrajoja verrattiin vanhan laitteen toteamis- ja määrittäysrajoihin. Fosforin osalta uuden laitteen toteamis- ja määrittäysrajoja verrattiin spektrofotometrillä mitattuihin vanhoihin tuloksiin. Tulokset on esitetty taulukossa 9 (s. 31). Toteamis- ja määrittäysrajalaskelmat löytyvät liitteestä 3.

Toteamisraja laskettiin kaavan 4 (s. 15) mukaisesti:

$$\text{Toteamisraja} = \mu_B + 3s$$

Määrittäysraja laskettiin kaavan 5 (s. 15) mukaisesti:

$$\text{Toteamisraja} = \mu_B + 5s$$

Taulukko 9. Toteamis- ja määrittäysrajat analyyteille

	Toteamisraja, mg/l	Tavoite, mg/l
Al	0.057	0.068
Co	0.001	0.017
Cr	0.008	0.019
Fe	0.054	0.048
Mg	0.010	0.021
P	0.014	-
Zn	0.021	0.029

	Määrittäysraja, mg/l	Tavoite, mg/l
Al	0.078	0.106
Co	0.002	0.029
Cr	0.011	0.032
Fe	0.073	0.072
Mg	0.014	0.034
P	0.021	0.047
Zn	0.029	0.045

Toteamis- ja määrittäysrajoissa päästiin paremmalle tasolle alumiinin, kobolttin, kromin, magnesiumin ja sinkin osalta kuin vanhalla laitteella. Raudan määrittäysraja pysyi samalla tasolla. Fosforin määrittäysrajassa päästiin alhaisemmalle tasolle kuin spektrofotometrimenetelmällä.

8.4 Tarkkuus

Tarkkuus laskettiin 17 tarkistusnäytteen rinnakkaistuloksista. Tarkistusnäytteet olivat valmistettu sertifioiduista vertailumateriaaleista. Tarkkuuden rajat olivat $\pm 10\%$. Tulokset on esitetty taulukossa 10 (s. 32). Tarkkuuslaskelmat löytyvät liitteestä 9.

Tarkkuus laskettiin kaavan 6 (s. 16) mukaisesti.

Taulukko 10. Tarkkuus analyyteileille

Alkuaine	Pitoisuus, mg/l	Keskiarvo	Keskihajonta	Tarkkuus, %	t-vertailuarvo	t-arvo
Alumiini, Al	0.40	0.405	0.003	1.37	2.11	0.45
	4.00	3.969	0.041	0.78	2.11	0.18
Koboltti, Co	0.10	0.099	0.001	0.58	2.11	0.21
	1.00	0.971	0.004	2.88	2.11	1.87
Kromi, Cr	0.10	0.098	0.000	1.83	2.11	0.89
	1.00	0.973	0.004	2.73	2.11	1.68
Rauta, Fe	0.20	0.205	0.001	2.71	2.11	1.15
	2.00	2.044	0.007	2.20	2.11	1.63
Magnesium, Mg	0.40	0.395	0.002	1.29	2.11	0.79
	4.00	3.878	0.015	3.06	2.11	1.93
Fosfori, P	0.10	0.103	0.003	3.14	2.11	0.26
	1.00	1.035	0.008	3.47	2.11	0.99
Sinkki, Zn	0.10	0.101	0.001	1.24	2.11	0.30
	1.00	1.007	0.011	0.71	2.11	0.16

Kaikkien analyyttien osalta tarkkuudessa päästiin hyvälle tasolle. Myös t-testien perusteella tulokset eivät eroa tilastollisesti merkittävästi todellisesta arvosta (kaksisuuntainen testaus, 95 % todennäköisyys). Testimuutujat laskettiin kaavan 7 (s. 16) mukaisesti. T-testin tulokset on esitetty taulukossa 10.

Fosforin osalta osallistuttiin SYKE:een järjestämään vertailukokeeseen.

Taulukko 11. Alustavat vertailukoetulokset

Fosfori			
	Vertailuarvo	Laitteen tulos	Z-arvo
Näyte 1	0.29	0.28	-1.03
Näyte 2	0.86	0.93	1.60

Alustavien vertailukoetulosten perusteella fosfori määrittämisen tarkkuus on hyvällä tasolla Z-arvojen ollessa -1,03 ja 1,60 (taulukko 11). Z-itseisarvon ollessa alle 2, tulokset ovat hyvällä tasolla.

8.5 Kahden laitteen tai menetelmän toisiinsa vertaaminen

Laitteiden ja menetelmien välisessä vertailussa vertailtiin uuden ICP-OES-laitteen tuloksia vanhan ICP-OES-laitteen tuloksiin alumiinin, kobolttin, kromin, raudan, magnesiumin ja sinkin osalta t-testillä. Fosforin tuloksia vertailtiin uuden ICP-OES-laitteen ja spektrofotometrin välillä t-testillä. Tulokset on esitetty taulukossa 12 (s. 33). Laitte- ja menetelmävertailun laskelmat löytyvät liitteestä 5 ja 6.

Laitteiden ja menetelmien välinen vertailu tehtiin kaavan 12 (s. 19) mukaisesti.

Taulukko 12. Kahden laitteen tai menetelmän vertailutulokset

Analyytti	Muuttuja	Muuttuja	laskettu t-arvo	Kriittinen t-arvo
Alumiini	Uusi ICP	Vanha ICP	4.490	2.131
Koboltti	Uusi ICP	Vanha ICP	-3.960	-2.160
Kromi	Uusi ICP	Vanha ICP	2.107	2.110
Rauta	Uusi ICP	Vanha ICP	1.577	2.093
Magnesium	Uusi ICP	Vanha ICP	1.616	2.201
Fosfori	Uusi ICP	Spektrofotometri	-0.368	-2.201
Sinkki	Uusi ICP	Vanha ICP	11.633	2.257

Kromin, raudan, magnesiumin osalta t-arvo oli pienempi kuin teoreettinen arvo, joten laitteilla ei katsottu olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla. Fosforin määrittämisessä t-arvo oli pienempi kuin teoreettinen arvo, joten menetelmillä ei katsottu olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla.

Alumiinin, koboltin ja sinkin osalta t-arvo oli suurempi kuin teoreettinen arvo, joten laitteilla katsottiin olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla.

8.6 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuudet määritettiin koko menetelmälle, joka sisälsi näytteiden esikäsittelystä johtuvat satunnaisvirheet ja systemaattiset virheet. Lisäksi mittausepävarmuudet laskettiin laitteelle hyödyntäen tunnettuja näytteitä, jotka eivät olleet esikäsiteltyjä. Mittausepävarmuudet laskettiin yhdistämällä mittaussarjojen suhteelliset keskihajonnat neliöllisesti ja ottamalla tuloksesta neliöjuuri kaavan 16 mukaisesti. Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus määritettiin 95 %:n luottamusvälillä kertoen mittausepävarmuus 2-suuntaisen t-jakauman kriittisellä arvolla eli niin sanotulla peittävyyskertoimella, joka määräytyi näytteiden n lukumäärän mukaan.

Mittaussarjojen tuloksista laskettiin keskiarvot keskiarvot \bar{x} kaavan 14 mukaisesti:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (14)$$

missä

n = mittaustulosten lukumäärä

x_i = yksittäinen mittaustulos

Mittaussarjojen tuloksille laskettiin keskihajonta s kaavan 15 mukaisesti:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (15)$$

missä

x_i = yksittäinen mittaustulos

\bar{x} = keskiarvo

n = mittaustulosten lukumäärä

Mittausepävarmuus U_c määritettiin kaavan 16 mukaisesti:

$$U_c = \sqrt{\frac{\sum\left(\frac{s_i}{\bar{x}_i}\right)^2}{n}} \cdot 100 \quad (16)$$

missä

s_i = mittaussarjojen keskihajonta

\bar{x}_i = mittaussarjojen keskiarvo

n = mittaussarjojen lukumäärä

Laajennettu mittausepävarmuus U_p määritettiin kaavan 17 mukaisesti:

$$U_p = U_c * k \quad (17)$$

missä

U_c = mittausepävarmuus

k = kattavuuskerroin

8.6.1 Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus

Menetelmän laajennetut mittausepävarmuudet laskettiin näytteiden lopullisista tuloksista, joista vähennettiin nollanäytteen tulos. Menetelmän laajennetussa mittausepävarmuudessa on huomioitu koko menetelmän kaikki virhelähteet. Virhelähteitä ovat muun muassa esikäsittelyn kestäväointi, mikrohajotus, mikroväkevöinti ja pipetointi. Mittausepävarmuus laskettiin alumiinille, magnesiumille ja fosforille, sillä niiden pitoisuudet olivat mittausepävarmuuden laskemiseen käytetyissä tuloksissa yli määrittäysrajan. Koboltin, kromin, raudan ja sinkin tulokset olivat alle määrittäysrajan, jolloin mittausepävarmuuksia ei pystytty laskemaan.

Uuden laitteella analysoituja menetelmän laajennettuja mittausepävarmuuksia verrattiin vanhan laitteen laajennettuihin mittausepävarmuuksiin alumiinin ja magnesiumin osalta. Fosforin osalta laajennettua mittausepävarmuutta verrattiin spektrofotometrimenetelmän laajennettuun

mittausepävarmuuteen. Tulokset on esitetty taulukossa 13. Menetelmän laajennetut mittausepävarmuuslaskelmat löytyvät liitteestä 7.

Taulukko 13. Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus analyytille

	Pitoisuusalue, mg/l	Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus	
		Uusi ICP-OES	Tavoite
Alumiini	0,1 – 5,0	21.84 %	24.30 %
Magnesium	0,1 – 5,0	2.78 %	6.29 %
Fosfori	0,1 – 5,0	16.27 %	18.33 %

Menetelmän laajennetuissa mittausepävarmuuksissa uudella laitteella päästiin alhaisemmille tasoille kuin vanhalla laitteella.

8.6.2 Laitteen laajennettu mittausepävarmuus

Laitteen laajennetut mittausepävarmuudet laskettiin tarkistusnäytteistä, jotka eivät olleet esikäsiteltyjä. Näin saatiin selville ICP-OES-analyysivaiheen mittausepävarmuudet, jotka ovat vain osa menetelmän mittausepävarmuuksista. Uudella laitteella analysoituja laitteen laajennettuja mittausepävarmuuksia verrattiin vanhan laitteen laajennettuihin mittausepävarmuuksiin. Koska analysoitavat tarkistusnäytteet sisälsivät tunnetun määrän analyyttiä, voitiin laskea kaikille analysoitaville analyytille laajennetut mittausepävarmuudet. Tulokset on esitetty taulukossa 14. Laitteen laajennetut mittausepävarmuuslaskelmat löytyvät liitteestä 8.

Taulukko 14. Laitteen laajennettu mittausepävarmuus analyytille.

	Pitoisuusalue, mg/l	Laitteen laajennettu mittausepävarmuus	
		Uusi ICP-OES	Tavoite
Alumiini	0,1 – 5,0	1,93 %	4,01 %
Koboltti	0,1 – 5,0	1,28 %	4,44 %
Kromi	0,1 – 5,0	1,52 %	5,14 %
Rauta	0,1 – 5,0	0,89 %	5,40 %
Magnesium	0,1 – 5,0	1,56 %	4,04 %
Fosfori	0,1 – 5,0	3,23 %	-
Sinkki	0,1 – 5,0	2,35 %	5,19 %

Laitteen laajennetut mittausepävarmuudet jäivät hyvin alhaisiksi, joten suurimmat epävarmuustekijät tulevat menetelmään esikäsitelyvaiheesta. Uuden laitteen laajennetut mittausepävarmuudet jäivät alhaisemmille tasoille kuin vanhan laitteen laajennetut mittausepävarmuudet.

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Työn tavoitteena oli optimoida ja validoida jäte- ja prosessivesien analyysimenetelmä uudelle ICP-OES-laitteelle. Optimoinnissa etsittiin näytematriiseille sopivat analyysiolosuhteet. Validoinnissa selvitettiin menetelmän toistettavuus, mittausalue ja lineaarisuus, toteamis- ja määrittäysrajat, tarkkuus, kahden laitteen tai menetelmän välinen vertailu ja laajennettu mittausepävarmuus. Lisäksi tarkoitus oli tutkia, voidaanko fosfori määrittää ICP-OES-laitteella jäte- ja prosessivesien näytematriiseista.

Optimoinnin myötä analysoitaville näytematriiseille löydettiin oikeat aallonpituudet ja analysointiolosuhteet, joilla analysoitavat analyytit saadaan analysoitua luotettavasti. Uuden ICP-OES-laitteella menetelmän analyysiaika puolittui verrattuna vanhaan ICP-OES-laitteeseen. Lisäksi analyysiolosuhteita saatiin spesifioitua analysoitaville analyyteille, jolloin määrittäminen oli luotettavampaa. OneNeb-sumutin osoittautui optimoinnissa hyväksi, vaikka Agilent suosittelee käyttämään AVS-näytteensyöttöjärjestelmän kanssa SeaSpray-sumutinta.

Validoinnissa saatuja tuloksia verrattiin vanhalla laitteella saatuihin tuloksiin. Vertailun tuloksena todettiin toistettavuuden, lineaarisuuden ja tarkkuuden olevan hyvällä tasolla. Menetelmän toteamis- ja määrittäysrajoissa päästiin alhaisemmille tasoille kuin vanhalla laitteella. Tulosten perusteella menetelmä voidaan todeta soveltuvan metallien määrittämiseen jäte- ja prosessivesistä.

Menetelmän laajennetut mittausepävarmuudet saatiin laskettua alumiinille, magnesiumille ja fosforille. Laajennettujen mittausepävarmuuksien katsottiin olevan hyvällä tasolla. Koboltin, kromin, raudan ja sinkin mittaasepävarmuuksia ei voitu laskea, sillä mittaustulokset olivat alle määrittäysrajan. Jatkotutkimuksena näille analyyteille tehdään lisäsnäytteet, jotta mittaasepävarmuus ja selektiivisyys voidaan laskea.

Laitteen laajennetut mittaasepävarmuudet analyyteille saatiin laskettua kaikille analyyteille. Mittaasepävarmuudet laskettiin esikäsittelemättömistä tarkastusnäytteistä, jotka olivat valmistettu sertifioiduista vertailumateriaaleista. Tuloksia verrattiin uuden ja vanhan laitteen välillä. Laajennetut mittaasepävarmuudet olivat pienemmät uudella ICP-OES-laitteella, joka tukee menetelmän soveltuvuutta.

Kahden laitteen tai menetelmän välinen vertailu suoritettiin kaksisuuntaisella t-testillä. Analyyteille laskettiin testimuuttujat, joita verrattiin taulukosta saataviin kriittisiin arvoihin. Testin perusteella todettiin laitteilla olevan eroa alumiinin, sinkin ja koboltin kohdalla. Tulostasoa tarkasteltaessa havaittiin, että uusi laite antaa systemaattisesti suurempia tuloksia alumiinia ja sinkkiä analysoitaessa. Erot katsottiin olevan kuitenkin hyväksyttävillä tasoilla. Tuloseroja selittäviä tekijöitä löydettiin muun muassa

kalibrointiliuosten valmistuksessa käytetystä veden laadusta ja näyteputkista sekä vanhalla laitteella analysoitaessa alumiinin korkeasta intensiteetistä kalibrointiliuosten nollanäytteessä. Koboltin kohdalla erolla ei ole käytännössä merkitystä ottaen huomioon koboltin alhaisen pitoisuuden.

Fosfori onnistuttiin määrittämään luotettavasti jäte- ja prosessivesimenetelmää käyttäen. Uuden ICP-OES:n ja spektrofotometrimenetelmän välillä ei ole eroa. Lisäksi ICP-OES:llä osallistuttiin SYKE:een järjestämään vertailukokeeseen, jonka alustavien tulosten perusteella tulokset ovat hyvällä tasolla.

Työn tavoitteet saavutettiin. Uusi ICP-OES-laitteen jäte- ja prosessivesien analyysimenetelmä todettiin soveltuvaksi tutkittavien analyyttien määrittämiseen. Jatkotutkimuksena osallistutaan SYKE:een järjestämään vertailukokeeseen myös muiden analysoitavien analyyttien osalta. Fosfori onnistuttiin analysoimaan laitteella, joten spektrofotometrimenetelmä voidaan korvata ICP-OES-menetelmällä, jolloin fosforin pitoisuus saadaan analysoitua yhdessä muiden analyyttien kanssa.

LÄHTEET

Agilent Technologies. (2017). *Agilent 5100 Techniques for Simultaneous ICP-OES*. Student Manual.

Agilent Technologies. (2018). *Agilent 5100 Techniques for Simultaneous ICP-OES*. Student Manual.

Agilent Technologies. (2017). *Synchronous Vertical Dual View (SVDV) for superior speed and performance*. Haettu 11.9.2019 osoitteesta <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-4853EN.pdf>

Agilent Technologies. (2019). *Agilent esitys ICP-OES*.

Boss, C. & Fredeen, K. (1999). *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Second edition. The Perkin-Elmer Corporation.

Ehder, T. (2005). *Kemian metrologian opas*. Helsinki: Mittatekniikan keskus. Haettu 12.9.2019 osoitteesta <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. (2005). *Laboratorion analyysitekniikka*. 5. uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy

Milestone. (n.d.). *Digestion Rotor Technology* Haettu 27.8.2019 osoitteesta. <https://www.milestonesrl.com/products/microwave-digestion/accessories>

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saare, R., Niemi, R. & Marjanen J-J. (1996). *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin* 59. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

SFS-EN ISO 11885 (2007). *Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007)*. SFS Online. Haettu 16.9.2019 osoitteesta <https://online.sfs.fi>

Suomi, J. (2019). *Kemiallisen näytteen käsittely*. 1. painos. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy

Taanila, A. (2013). *Keskiarvon virhemarginaali – lisätietoa*. Verkkojulkaisu. Päivitetty 25.4.2019. Haettu 17.8.2019 osoitteesta. <https://tilastoapu.wordpress.com/2013/01/03/keskiarvon-virhemarginaali-lisatietoa/>

Zerner, T. (n.d.). *The Physics of Microwave Ovens*. Verkkojulkaisu. Haettu 15.8.2019 osoitteesta <http://tobyzerner.com/microwaves/>

Woodford, C. (2009/2015) *Magnetrons*. Haettu 15.8.2019 osoitteesta <https://www.explainthatstuff.com/how-magnetrons-work.html>

Radial olosuhdeoptimointi

Liite 1

Näyte: Näyte B

Esikäsittely: Hajotus

Olosuhteet			Intensiteetti			Näytteen pitoisuus (mg/l)
RF	Nebulaizer virtaus	Rad lukemiskorkeus	Al-0	Al (näyte)	Näytteen suhde nollaan	Al
1.5	0.65	5	92	1134	12.33	0.194
1.5	0.60	5	103	1250	12.15	0.196
1.4	0.65	5	103	1316	12.74	0.192
1.4	0.60	5	110	1395	12.73	0.200
1.3	0.65	5	112	1480	13.21	0.204
1.3	0.60	5	116	1581	13.69	0.202
1.5	0.65	8	73	985	13.44	0.200
1.5	0.60	8	84	973	11.62	0.192
1.4	0.65	8	83	1080	12.96	0.202
1.4	0.60	8	86	1089	12.66	0.201
1.3	0.65	8	93	1227	13.19	0.201
1.3	0.60	8	97	1240	12.78	0.200

Olosuhteet			Intensiteetti			Näytteen pitoisuus (mg/l)
RF	Nebulaizer virtaus	Rad lukemiskorkeus	Cr-0	Cr (näyte)	Näytteen suhde nollaan	Cr
1.5	0.65	5	26	39	1.51	0.002
1.5	0.60	5	27	54	2.02	0.007
1.4	0.65	5	29	59	2.04	0.003
1.4	0.60	5	24	50	2.09	0.007
1.3	0.65	5	20	57	2.80	0.006
1.3	0.60	5	34	65	1.93	0.007
1.5	0.65	8	15	34	2.25	0.004
1.5	0.60	8	15	34	2.24	0.006
1.4	0.65	8	12	34	2.82	-0.004
1.4	0.60	8	21	43	2.09	0.007
1.3	0.65	8	19	49	2.66	0.006
1.3	0.60	8	24	48	2.05	0.008

Olosuhteet			Intensiteetti			Näytteen pitoisuus (mg/l)
RF	Nebulaizer virtaus	Rad lukemiskorkeus	Mg-0	Mg (näyte)	Näytteen suhde nollaan	Mg
1.5	0.65	5	1153	1155600	1002.52	5.799
1.5	0.60	5	1125	1130500	1004.98	5.768
1.4	0.65	5	1217	1221100	1003.45	5.932
1.4	0.60	5	1147	1157800	1009.59	5.825
1.3	0.65	5	1288	1288200	1000.16	5.995
1.3	0.60	5	1294	1269900	981.45	5.847
1.5	0.65	8	965	943190	976.99	5.881
1.5	0.60	8	934	875110	937.25	5.786
1.4	0.65	8	1033	985640	954.15	5.929
1.4	0.60	8	944	906730	960.52	5.807
1.3	0.65	8	1086	1049200	966.20	5.902
1.3	0.60	8	1036	993670	959.14	5.844

Ionivaihdetun veden vaikutus sokea näyttöeseen

Liite 2

Ionivaihdetun veden vaikutus sokea (blank) näyttöeseen.

Esitietoja: Tutkittiin ionivaihdettujen vesipisteiden vesien ja happolisäysten Fe, Mg ja Zn intensiteettejä ICP-OES:llä
Näytteitä otettiin kolmesta eri pisteestä (Iso labra, pikkulabra ja vetokaappi).
Näytteet: Näyte 1: Vettä ei juoksutettu ennen vedenottoa
Näyte 2: Vettä juoksutettiin runsaasti ennen vedenottoa

	Ei juoksutettu vesi					
	Iso labra		Pikkulabra		Vetokaappi	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	18	1111	19	1111	8	1184
Zn AX 213,857 nm	1310	644	2399	655	12288	754
Mg AX 279.553 nm	32	1243	103	1252	358	1345
Mg RD 279.553 nm	58	1444	48	2362	143	2358

	Juoksutettu vesi					
	Iso labra		Pikkulabra		Vetokaappi	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	26	1173	7	1180	8	1109
Zn AX 213,857 nm	440	674	235	684	175	624
Mg AX 279.553 nm	10	1326	35	1318	30	1249
Mg RD 279.553 nm	18	2358	67	9813	45	2346

Esitietoja: Tehtiin rinnakkaismääritykset juoksutetusta vedestä (iso labra vettä juoksutettiin runsaammin kuin aiemmassa testissä)
Lisäksi tutkittiin:
- Aiheutuuko tiskikoneessa pestystä lasiastiaista kontaminaatiota
- Aiheutuuko suolahaposta tai typpihaposta kontaminaatiota
- Kaikissa testeissä käytettiin Ison labran luoksutettua ionivaihdettua vettä

	Iso labra juoksutettu vesi		Iso labra juoksutettu vesi	
	Näyte 1		Näyte 2	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	3	1101	28	1163
Zn AX 213,857 nm	16	634	30	677
Mg AX 279.553 nm	7	1225	28	1316
Mg RD 279.553 nm	42	2341	13	2330

	(lasiastia)		(lasiastia)	
	Näyte 1		Näyte 2	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	11	1107	4	1184
Zn AX 213,857 nm	27	638	21	679
Mg AX 279.553 nm	75	1253	107	1332
Mg RD 279.553 nm	65	2348	65	2344

	HCl 1ml + 10ml H2O		HCl 2ml + 10ml H2O	
	Näyte 1		Näyte 2	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	135	1153	382	1220
Zn AX 213,857 nm	113	665	151	704
Mg AX 279.553 nm	2557	1313	6047	1399
Mg RD 279.553 nm	810	2355	1756	2387

	HNO3 1ml + 10ml H2O		HNO3 2ml + 10ml H2O	
	Näyte 1		Näyte 2	
	Intensiteetti	Tausta	Intensiteetti	Tausta
Fe AX 238,204 nm	180	1171	245	1149
Zn AX 213,857 nm	217	676	183	663
Mg AX 279.553 nm	3701	1351	5938	1330
Mg RD 279.553 nm	1128	2382	1784	2374

Toteamis- ja määrittäysrajan laskeminen

Liite 3

Toteamis- ja määrittäysrajat		Al	Co	Cr	Fe	Mg	P	Zn
1	JV VKO 40	0.0376	0.0002	0.0031	0.0332	0.0062	-0.001	0.0102
2	15.10.2019	0.0226	0.0002	0.0037	0.0343	0.0051	-0.0018	0.0114
3	JV VKO 41	0.0129	-0.0005	0.0053	0.0227	0.0074	0.0081	0.015
4	18.10.2019	0.0161	-0.0002	0.0049	0.0385	0.0067	0.0090	0.0172
5	JV VKO 42	0.0416	0.0000	0.0027	0.0268	0.0041	-0.0001	0.008
6	22.10.2019	0.0396	-0.0001	0.0012	0.0183	0.0029	-0.0007	0.0066
7	JV VKO 43	0.0145	-0.0001	0.0011	0.0193	0.0033	0.0000	0.0134
8	29.10.2019	0.0131	-0.0002	0.0016	0.0182	0.0005	0.0007	0.0127
9	JV VKO 44	0.0345	0.0004	0.0031	0.0341	0.0068	0.006	0.0113
10	5.11.2019	0.0372	0.0005	0.003	0.0304	0.006	0.0056	0.0114
11	SV VKO 41	0.0254	0.0005	0.0028	0.0177	0.0055	0.0045	0.0056
12	SV VKO 42	0.0122	0.0003	-0.0005	0.0061	0.0034	-	0.0077
13	SV VKO 43	0.0271	-0.0001	0.0013	0.0117	0.0039	-	0.0041
14	SV VKO 44	0.02	0.0002	0.0034	0.0269	0.0033	0.0000	0.0127
15	1.11.2019	0.0263	0.0001	0.0053	0.0354	0.0031	0.0007	0.0121
	Keskiarvo	0.02538	0.00008	0.0028	0.024907	0.004547	0.002385	0.010627
	Keskiahajonta	0.010565	0.000285857	0.001655	0.009559	0.001892	0.00372	0.003607
	Toteamisraja	0.057	0.001	0.008	0.054	0.010	0.014	0.021
	Määrittäysraja	0.078	0.002	0.011	0.073	0.014	0.021	0.029
	tavoite	0.106	0.029	0.032	0.072	0.034	0.047	0.045

Toistettavuuden laskeminen tarkastusnäytteistä

Liite 4

Toistettavuus

Alumiini, Al Tark 1, pitoisuus 0,4 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.4019	0.4023	0.4105	0.4079	0.4071	0.4023
	0.4070	0.3995	0.4132	0.4060	0.4076	0.4011
	0.4073	0.3977	0.4177	0.4063	0.4081	0.3918
	0.4057	0.4065	0.4026	0.4090	0.4042	0.4039
	0.4094	0.4016	0.4071	0.4056	0.4033	0.4062
	0.4057	0.3939	0.4138	0.4025	0.4114	0.3931
keskiarvo	0.4062	0.4003	0.4108	0.4062	0.4070	0.3997
s	0.0025	0.0043	0.0054	0.0022	0.0029	0.0059

Toistettavuus 0,0039 mg/l / 0,95 %
pitoisuusalueella 0,4 mg/l

Alumiini, Al Tark 2, pitoisuus 4,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	3.9639	3.9636	4.0417	3.9158	3.9894	3.9527
	3.9496	3.9293	4.0169	3.9688	3.9504	3.9352
	3.9328	3.9072	4.1274	3.9841	3.9603	3.8804
	3.9440	3.9995	3.9580	3.9918	3.9594	3.9475
	3.9894	3.9830	4.0067	3.9584	4.0100	3.9389
	3.9527	3.9166	4.0925	3.9532	4.0049	3.8900
keskiarvo	3.9554	3.9499	4.0405	3.9620	3.9791	3.9241
s	0.0195	0.0377	0.0613	0.0270	0.0257	0.0309

Toistettavuus 0,03373 mg/l / 0,85 %
pitoisuusalueella 4,0 mg/l

Koboltti, Co Tark 1, pitoisuus 0,1 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.1006	0.1000	0.0992	0.0994	0.0982	0.0992
	0.0991	0.0989	0.0986	0.0979	0.0977	0.0981
	0.0986	0.0970	0.0994	0.0985	0.0983	0.0987
	0.0992	0.1005	0.0989	0.0994	0.1005	0.0994
	0.0989	0.0984	0.0981	0.0987	0.0993	0.0988
	0.0986	0.0987	0.0991	0.0983	0.0987	0.0991
keskiarvo	0.0992	0.0989	0.0989	0.0987	0.0988	0.0989
s	0.0007	0.0012	0.0005	0.0006	0.0010	0.0005

Toistettavuus 0,0008 mg/l / 0,76 %
pitoisuusalueella 0,1 mg/l

Koboltti, Co Tark 2, pitoisuus 1,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.9662	0.9664	0.9718	0.9745	0.9713	0.9705
	0.9646	0.9632	0.9751	0.9704	0.9698	0.9678
	0.9607	0.9616	0.9728	0.9672	0.9701	0.9659
	0.9679	0.9743	0.9712	0.9789	0.9721	0.9727
	0.9703	0.9770	0.9690	0.9752	0.9696	0.9721
	0.9697	0.9766	0.9742	0.9766	0.9708	0.9723
keskiarvo	0.9666	0.9699	0.9724	0.9738	0.9706	0.9702
s	0.0036	0.0069	0.0022	0.0043	0.0010	0.0028

Toistettavuus 0,0035 mg/l / 0,36 %
pitoisuusalueella 1,0 mg/l

Kromi, Cr Tark 1, pitoisuus 0,1 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.0979	0.0990	0.0980	0.0978	0.0985	0.0975
	0.0967	0.0966	0.0965	0.0968	0.0978	0.0962
	0.0973	0.0961	0.0966	0.0961	0.0974	0.0950
	0.0980	0.0990	0.0977	0.0976	0.0989	0.0989
	0.0971	0.0973	0.0967	0.0973	0.0972	0.0979
	0.0963	0.0975	0.0974	0.0977	0.0970	0.0978
keskiarvo	0.0972	0.0976	0.0972	0.0972	0.0978	0.0972
s	0.0007	0.0012	0.0006	0.0007	0.0008	0.0014

Toistettavuus 0,0009 mg/l / 0,91 %
pitoisuusalueella 0,1 mg/l

Kromi, Cr Tark 2, pitoisuus 0,1 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.9691	0.9685	0.9671	0.9722	0.9812	0.9658
	0.9643	0.9628	0.9676	0.9698	0.9792	0.9598
	0.9679	0.9629	0.9654	0.9666	0.9784	0.9597
	0.9750	0.9720	0.9745	0.9747	0.9754	0.9749
	0.9706	0.9731	0.9716	0.9752	0.9733	0.9715
	0.9737	0.9783	0.9742	0.9761	0.9725	0.9716
keskiarvo	0.9701	0.9693	0.9701	0.9724	0.9767	0.9672
s	0.0039	0.0062	0.0039	0.0037	0.0035	0.0046

Toistettavuus 0,0046 mg/l / 0,47 %
pitoisuusalueella 1,0 mg/l

Rauta, Fe Tark 1, pitoisuus 0,2 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.2073	0.2069	0.2051	0.2041	0.2057	0.2046
	0.2065	0.2042	0.2039	0.2027	0.2052	0.2034
	0.2075	0.2030	0.2065	0.2030	0.2048	0.2044
	0.2071	0.2074	0.2043	0.2049	0.2049	0.2038
	0.2062	0.2057	0.2049	0.2052	0.2047	0.2031
	0.2064	0.2061	0.2063	0.2056	0.2042	0.2050
keskiarvo	0.2068	0.2056	0.2052	0.2043	0.2049	0.2041
s	0.0005	0.0017	0.0010	0.0012	0.0005	0.0007

Toistettavuus 0,0009 mg/l / 0,46 %
pitoisuusalueella 0,2 mg/l

Rauta, Fe Tark 2, pitoisuus 2,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	2.0465	2.0359	2.0385	2.0338	2.0549	2.0449
	2.0398	2.0331	2.0394	2.0361	2.0553	2.0329
	2.0367	2.0341	2.0390	2.0246	2.0474	2.0311
	2.0442	2.0541	2.0463	2.0483	2.0394	2.0418
	2.0414	2.0551	2.0429	2.0427	2.0353	2.0342
	2.0381	2.0602	2.0475	2.0409	2.0370	2.0372
keskiarvo	2.0411	2.0454	2.0423	2.0377	2.0449	2.0370
s	0.0037	0.0123	0.0039	0.0082	0.0089	0.0054

Toistettavuus 0,0071 mg/l / 0,35 %
pitoisuusalueella 2,0 mg/l

Magnesium, Mg Tark 1, pitoisuus 0,4 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.3935	0.3909	0.3945	0.3928	0.3948	0.3936
	0.3914	0.3912	0.3900	0.3929	0.3940	0.3904
	0.3839	0.3917	0.3892	0.3927	0.3954	0.3856
	0.3963	0.3941	0.3971	0.3963	0.3956	0.3970
	0.3923	0.3937	0.3962	0.3966	0.3967	0.3952
	0.3916	0.3943	0.3996	0.3921	0.3972	0.3907
keskiarvo	0.3915	0.3927	0.3944	0.3939	0.3956	0.3921
s	0.0041	0.0015	0.0041	0.0020	0.0012	0.0041

Toistettavuus 0,0028 mg/l / 0,72 %
pitoisuusalueella 0,4 mg/l

Magnesium, Mg Tark 2, pitoisuus 4,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	3.8720	3.8582	3.8472	3.8564	3.8636	3.8911
	3.8299	3.8448	3.8358	3.8538	3.8793	3.8368
	3.7751	3.8437	3.8484	3.8787	3.8756	3.8078
	3.8775	3.8769	3.9065	3.8846	3.8915	3.8906
	3.8604	3.8690	3.8967	3.8839	3.8973	3.8715
	3.8583	3.8694	3.9575	3.8665	3.8862	3.8420
keskiarvo	3.8455	3.8603	3.8820	3.8707	3.8823	3.8566
s	0.0382	0.0138	0.0469	0.0137	0.0121	0.0333

Toistettavuus 0,0263 mg/l / 0,68 %
pitoisuusalueella 4,0 mg/l

Fosfori, P Tark 1, pitoisuus 0,1 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.0997	0.1044	0.1004	0.1059	0.1005	0.1043
	0.1026	0.1036	0.1034	0.1063	0.1006	0.1045
	0.1034	0.1052	0.0985	0.1020	0.1009	0.1014
	0.1012	0.1091	0.0999	0.1041	0.1040	0.1073
	0.0969	0.1074	0.0986	0.1006	0.1027	0.1032
	0.0997	0.1068	0.1025	0.1008	0.0998	0.1046
keskiarvo	0.1006	0.1061	0.1006	0.1033	0.1014	0.1042
s	0.0023	0.0021	0.0020	0.0025	0.0016	0.0019

Toistettavuus 0,0021 mg/l / 2,02 %
pitoisuusalueella 0,1 mg/l

Fosfori, P Tark 2, pitoisuus 1,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	1.0309	1.0195	1.0294	1.0364	1.0522	1.0373
	1.0378	1.0277	1.0401	1.0301	1.0521	1.0488
	1.0286	1.0344	1.0406	1.0253	1.0540	1.0479
	1.0388	1.0514	1.0344	1.0340	1.0341	1.0249
	1.0330	1.0536	1.0389	1.0393	1.0253	1.0211
	1.0479	1.0543	1.0360	1.0378	1.0307	1.0172
keskiarvo	1.0362	1.0402	1.0366	1.0338	1.0414	1.0329
s	0.0070	0.0150	0.0043	0.0053	0.0128	0.0138

Toistettavuus 0,0097 mg/l / 0,93 %
pitoisuusalueella 1,0 mg/l

Sinkki, Zn Tark 1, pitoisuus 0,1 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.1014	0.1007	0.1021	0.1015	0.1014	0.1008
	0.0995	0.0987	0.0994	0.0993	0.0995	0.1006
	0.0993	0.0980	0.1011	0.0987	0.0995	0.0986
	0.1012	0.1036	0.0997	0.1008	0.1018	0.1017
	0.0996	0.1012	0.0997	0.0995	0.1000	0.1011
	0.0998	0.1010	0.1003	0.0995	0.0992	0.1015
keskiarvo	0.1001	0.1005	0.1004	0.0999	0.1002	0.1007
s	0.0009	0.0020	0.0010	0.0010	0.0011	0.0012

Toistettavuus 0,0012 mg/l / 1,20 %
pitoisuusalueella 0,1 mg/l

Sinkki, Zn Tark 2, pitoisuus 1,0 mg/l						
Sarja	1	2	3	4	5	6
	JV VKO 40	SV VKO 41	JV VKO 42	JV VKO 43	SV VKO 44	JV VKO 44
	0.9856	0.9848	1.0176	1.0038	1.0080	1.0107
	0.9902	0.9896	1.0177	1.0068	1.0063	1.0069
	0					

Laitteiden välinen vertailu t-testin avulla

Liite 5/1 (1.sivu)

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Alumiini, Al					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK42 JV	Näyte B	1	0.133	0.115	0.018	0.0003	
	Näyte B	2	0.114	0.086	0.029	0.0008	
VK 43 JV	Näyte B	3	0.111	0.093	0.018	0.0003	
	Näyte B	4	0.083	0.070	0.013	0.0002	
VK 44 SV	Näyte E	5	0.091	0.083	0.008	0.0001	
	Näyte E	6	0.060	0.053	0.007	0.0000	
	Näyte D	7	0.291	0.272	0.019	0.0004	
VK 44 JV	Näyte D	8	0.308	0.292	0.017	0.0003	
	Näyte B	9	0.104	0.092	0.013	0.0002	
	Näyte B	10	0.081	0.077	0.005	0.0000	
VK 45 SV	Näyte E	11	0.113	0.086	0.027	0.0007	
	Näyte E	12	0.079	0.072	0.007	0.0001	
	Näyte D	13	0.388	0.330	0.058	0.0034	
	Näyte D	14	0.414	0.356	0.058	0.0034	
VK 45 JV	Näyte B	15	0.121	0.119	0.002	0.0000	
	Näyte B	16	0.127	0.120	0.007	0.0000	
				$\sum d_i = 0.306$	$\sum d_i^2 = 0.010$		

d	0.01909
s_d^2	0.00029
s_d	0.01701
t- arvo	4.49044

Taulukon teoreettinen $t(0.05(15))$ -arvo = 2.131 ($df = n-1 = 15$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla koska laskettu t-arvo = 4.49 on suurempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 voidaan katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla alumiinia mitatessa.

Agilentin tulokset systemaattisesti suuremmat kuin Perkin Elmerin tulokset (noin 0,019 mg/l)
Tuloseroa selittää kalibroinnin (blank) intensiteettitaso.

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Koboltti, Co					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK40 JV	Näyte B	1	0.0006	0.0012	-0.00057	0.00000	
	Näyte B	2	0.0010	-0.0005	0.00148	0.00000	
VK 41 JV	Näyte B	3	0.0008	0.0022	-0.00138	0.00000	
	Näyte B	4	0.0003	0.0015	-0.00118	0.00000	
VK 42 JV	Näyte E	5	0.0005	0.0015	-0.00104	0.00000	
	Näyte E	6	0.0005	0.0012	-0.00078	0.00000	
VK 43 JV	Näyte D	7	0.0009	0.0028	-0.00194	0.00000	
	Näyte D	8	0.0008	0.0022	-0.00146	0.00000	
VK 44 JV	Näyte B	9	0.0004	0.0025	-0.00211	0.00000	
	Näyte B	10	0.0015	0.0023	-0.00083	0.00000	
VK 45 JV	Näyte E	11	0.0005	0.0022	-0.00174	0.00000	
	Näyte E	12	0.0004	0.0031	-0.00265	0.00001	
				$\sum d_i = -0.0142$	$\sum d_i^2 = 0.00003$		

d	-0.00118
s_d^2	0.00000
s_d	0.00103
t- arvo	-3.95987

Taulukon teoreettinen $t(0.05(11))$ -arvo = -2.160 ($df = n-1 = 11$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla. Koska laskettu t-arvo = -3,96 on suurempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 voidaan katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla kobolttia mitatessa.

Tässä tapauksessa erolla ei ole käytännössä merkitystä ottaen huomioon kobolttin alhaisen pitoisuuden.

Laitteiden välinen vertailu t-testin avulla

Liite 5/2 (2.sivu)

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Kromi, Cr					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK40 JV	Näyte B	1	-0.002	-0.001	-0.001	0.0000	
	Näyte B	2	-0.004	-0.003	-0.001	0.0000	
VK 41 JV	Näyte B	3	-0.002	-0.005	0.003	0.0000	
	Näyte B	4	-0.001	-0.004	0.003	0.0000	
VK 42 JV	Näyte B	5	-0.002	-0.003	0.001	0.0000	
	Näyte B	6	-0.002	-0.003	0.002	0.0000	
VK 43 JV	Näyte B	7	0.007	0.001	0.006	0.0000	
	Näyte B	8	-0.001	0.000	-0.001	0.0000	
	Näyte C	9	0.006	0.014	-0.009	0.0001	
	Näyte C	10	-0.001	-0.002	0.001	0.0000	
VK 44 JV	Näyte B	11	0.000	-0.005	0.005	0.0000	
	Näyte B	12	-0.001	-0.007	0.006	0.0000	
	Näyte C	13	0.001	-0.007	0.008	0.0001	
	Näyte C	14	0.000	-0.005	0.004	0.0000	
VK 45 JV	Näyte B	15	-0.001	-0.003	0.003	0.0000	
	Näyte B	16	0.002	-0.001	0.002	0.0000	
	Näyte C	17	-0.002	-0.005	0.003	0.0000	
	Näyte C	18	0.000	0.000	0.000	0.0000	
				$\Sigma d_i = 0.034$	$\Sigma d_i^2 = 0.000$		

d	0.00188
s_d^2	0.00001
s_d	0.00378
t- arvo	2.10730

Taulukon teoreettinen $t(0.05(17))$ -arvo = 2.110 ($df = n-1 = 17$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla). Koska laskettu t-arvo = 0.693 on pienempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 ei voida katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla kromia mitatessa.

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Rauta, Fe					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK 41 SV	Näyte E	1	0.006	0.004	0.002	0.0000	
	Näyte E	2	0.014	0.009	0.005	0.0000	
	Näyte D	3	0.363	0.322	0.042	0.0017	
	Näyte D	4	0.362	0.381	-0.018	0.0003	
VK 42 SV	Näyte E	5	0.031	0.087	-0.056	0.0031	
	Näyte E	6	0.020	0.021	-0.001	0.0000	
	Näyte D	7	0.351	0.352	-0.001	0.0000	
	Näyte D	8	0.331	0.320	0.011	0.0001	
VK 44 SV	Näyte E	9	0.077	0.088	-0.011	0.0001	
	Näyte E	10	0.051	0.075	-0.024	0.0006	
	Näyte D	11	0.526	0.481	0.046	0.0021	
	Näyte D	12	0.489	0.458	0.031	0.0010	
VK 44 JV	Näyte A	13	0.369	0.336	0.033	0.0011	
	Näyte A	14	0.478	0.443	0.034	0.0012	
VK 45 JV	Näyte A	15	0.506	0.420	0.086	0.0074	
	Näyte A	16	0.562	0.455	0.106	0.0113	
	Näyte E	17	-0.002	0.009	-0.011	0.0001	
	Näyte E	18	0.005	0.051	-0.046	0.0021	
	Näyte D	19	0.545	0.527	0.019	0.0003	
	Näyte D	20	0.562	0.529	0.033	0.0011	
				$\Sigma d_i = 0.279$	$\Sigma d_i^2 = 0.034$		

d	0.01397
s_d^2	0.00157
s_d	0.03964
t- arvo	1.57654

Taulukon teoreettinen $t(0.05(19))$ -arvo = 2.093 ($df = n-1 = 19$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla). Koska laskettu t-arvo = 1.58 on pienempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 ei voida katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla rautaa mitatessa.

Laitteiden välinen vertailu t-testin avulla

Liite 5/3 (3.sivu)

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Magnesium, Mg					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK 40 JV	Näyte B	1	5.526	5.502	0.024	0.0006	
	Näyte B	2	5.409	4.977	0.432	0.1865	
VK 41 JV	Näyte B	3	4.534	4.606	-0.072	0.0051	
	Näyte B	4	4.548	4.737	-0.189	0.0358	
VK 42 JV	Näyte B	5	4.663	4.977	-0.313	0.0980	
	Näyte B	6	4.649	4.613	0.036	0.0013	
VK 43 JV	Näyte B	7	6.994	6.478	0.516	0.2663	
	Näyte B	8	6.962	6.100	0.862	0.7437	
VK 44 JV	Näyte B	9	6.864	6.856	0.008	0.0001	
	Näyte B	10	6.852	6.850	0.002	0.0000	
VK 45 JV	Näyte B	11	6.600	6.062	0.538	0.2893	
	Näyte B	12	6.659	6.564	0.095	0.0091	
				$\sum d_i =$	1.941	$\sum d_i^2 =$	1.636

d	0.16173
s_d^2	0.12017
s_d	0.34665
t- arvo	1.61621

Taulukon teoreettinen $t(0.05(11))$ -arvo = 2.201 ($df = n-1 = 11$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla). Koska laskettu t-arvo = 1.62 on pienempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 ei voida katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla magnesiumia mitatessa.

		$x_1 = \text{Agilent}$		$x_2 = \text{Perkin Elmer}$			
		Sinkki, Zn					
		x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2		
VK 40 JV	Näyte B	1	0.015	-0.018	0.032	0.0011	
	Näyte B	2	0.017	-0.008	0.025	0.0006	
VK 41 JV	Näyte B	3	0.021	-0.002	0.022	0.0005	
	Näyte B	4	0.019	-0.002	0.020	0.0004	
VK 42 JV	Näyte B	5	0.010	-0.009	0.018	0.0003	
	Näyte B	6	0.034	0.006	0.027	0.0008	
VK 43 JV	Näyte B	7	0.008	-0.024	0.032	0.0010	
	Näyte B	8	0.021	-0.017	0.037	0.0014	
VK 43 JV	Näyte C	9	0.077	0.031	0.046	0.0021	
	Näyte C	10	0.026	-0.002	0.028	0.0008	
VK 44 JV	Näyte B	11	0.048	-0.018	0.066	0.0043	
	Näyte B	12	0.025	-0.019	0.044	0.0019	
VK 44 JV	Näyte C	13	0.024	-0.001	0.025	0.0006	
	Näyte C	14	0.031	0.004	0.027	0.0007	
VK 45 JV	Näyte B	15	0.048	0.002	0.046	0.0021	
	Näyte B	16	0.037	0.000	0.037	0.0013	
VK 45 JV	Näyte C	17	0.052	0.017	0.035	0.0012	
	Näyte C	18	0.104	0.050	0.054	0.0029	
				$\sum d_i =$	0.621	$\sum d_i^2 =$	0.024

d	0.03452
s_d^2	0.00016
s_d	0.01259
t- arvo	11.63304

Taulukon teoreettinen $t(0.05(17))$ -arvo = 2.257 ($df = n-1 = 17$; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla). Koska laskettu t-arvo = 11,63 on suurempi kuin teoreettinen arvo, laitteilla 1 ja 2 voidaan katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla sinkkiä mitatessa.

Agilentin tulokset systemaattisesti suuremmat kuin Perkin Elmerin tulokset (noin 0,035 mg/l)
Tuloseröä selittää kalibroinnin (blank) intensiteettitaso, joka johtuu veden valutuksesta

Menetelmien välinen vertailu t-testin avulla

Liite 6

			$x_1 = \text{Agilent}$	$x_2 = \text{kyvettitesti}$		
			Fosfori, P			
			x_1	x_2	$d_i = x_1 - x_2$	d_i^2
VK 40 JV	Näyte B	1	0.046	0.051	-0.005	0.0000
	Näyte C	2	0.536	0.488	0.048	0.0023
VK 41 JV	Näyte B	3	0.050	0.054	-0.004	0.0000
	Näyte C	4	0.568	0.568	0.000	0.0000
VK 42 JV	Näyte B	5	0.037	0.042	-0.005	0.0000
	Näyte C	6	0.837	0.860	-0.023	0.0005
VK 43 JV	Näyte B	7	0.030	0.030	0.000	0.0000
	Näyte C	8	0.172	0.178	-0.006	0.0000
VK 44 JV	Näyte B	9	0.036	0.046	-0.011	0.0001
	Näyte C	10	0.242	0.264	-0.022	0.0005
VK 45 JV	Näyte B	11	0.047	0.046	0.001	0.0000
	Näyte C	12	0.200	0.196	0.004	0.0000
					$\sum d_i = -0.023$	$\sum d_i^2 = 0.003$
d	-0.00188					
s_d^2	0.00031					
s_d	0.01772					
t-arvo	-0.36811					
Taulukon teoreettinen t(0.05(11))-arvo = -2.201 (df = n-1 = 11; 2-suuntainen testi 5 % merkitsevyystasolla. Koska laskettu t-arvo = -0,368 on pienempi kuin teoreettinen arvo, menetelmillä 1 ja 2 voidaan katsoa olevan eroa 5 % merkitsevyystasolla fosforia mitatessa.						

Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus analyteille laskelmat

Liite 7

Menetelmän laajennettu mittausepävarmuus														
Agilent														
Sokea vähennetty														
Alumiini, Al														
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a)^2	RSD k.a	7.9676					
VKO40 JV	Näyte B 1	0.1705	0.1630	0.1668	0.0053	3.1804	0.0318	0.0010	$\sum (s/k.a)^2$	0.3072				
	Näyte B 2	0.1828	0.1447	0.1638	0.0269	16.4524	0.1645	0.0271	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	0.011814676				
	Näyte A 3	0.1231	0.1457	0.1344	0.0160	11.8903	0.1189	0.0141	Vapausaste	50				
VKO41 JV	Näyte B 4	0.1750	0.1882	0.1816	0.0093	5.1398	0.0514	0.0026	t-arvo	2.009				
	Näyte B 5	0.1529	0.1766	0.1648	0.0168	10.1720	0.1017	0.0103	MEV	10.86953334				
VKO42 JV	Näyte A 6	0.2309	0.2328	0.2319	0.0013	0.5795	0.0058	0.0000	min	0.0595				
	Näyte B 7	0.1596	0.1606	0.1601	0.0007	0.4417	0.0044	0.0000	max	1.1089				
VKO43 JV	Näyte B 8	0.1326	0.1142	0.1234	0.0130	10.5436	0.1054	0.0111	Vaihteluväli	1.0495				
	Näyte B 9	0.1063	0.1054	0.1059	0.0006	0.6012	0.0060	0.0000	Toistettavuus	0.0111				
VKO44 JV	Näyte B 10	0.1110	0.0824	0.0967	0.0202	20.9134	0.2091	0.0437	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	21.84				
	Näyte B 11	0.0997	0.0999	0.0998	0.0001	0.1417	0.0014	0.0000	tav	24.3				
	Näyte A 12	0.1042	0.0811	0.0927	0.0163	17.6300	0.1763	0.0311						
	Näyte A 13	0.1800	0.1792	0.1796	0.0006	0.3150	0.0031	0.0000						
VKO45 JV	Näyte C 14	-0.0036	-0.0040	-0.0038	0.0003	-7.4432	-0.0744	0.0055						
	Näyte B 15	0.1326	0.1163	0.1244	0.0115	9.2651	0.0927	0.0086						
	Näyte B 16	0.1215	0.1269	0.1242	0.0038	3.0756	0.0308	0.0009						
VKO41 SV	Näyte A 17	0.1403	0.1567	0.1485	0.0116	7.8118	0.0781	0.0061						
	Näyte C 18	0.0235	0.0240	0.0237	0.0004	1.4918	0.0149	0.0002						
VKO42 SV	Näyte E 19	1.1089	1.0787	1.0938	0.0214	1.9523	0.0195	0.0004						
	Näyte D 20	0.1658	0.2067	0.1863	0.0289	15.5279	0.1553	0.0241						
VKO43 SV	Näyte E 21	0.2078	0.1983	0.2031	0.0067	3.3083	0.0331	0.0011						
	Näyte D 22	0.1760	0.1412	0.1586	0.0246	15.5153	0.1552	0.0241						
VKO44 SV	Näyte E 23	0.0676	0.0761	0.0719	0.0060	8.3652	0.0837	0.0070						
	Näyte D 24	0.1764	0.1752	0.1758	0.0008	0.4827	0.0048	0.0000						
VKO45 SV	Näyte E 25	0.0919	0.0595	0.0757	0.0229	30.2845	0.3028	0.0917						
	Näyte D 26	0.2908	0.3082	0.2995	0.0123	4.1081	0.0411	0.0017						
Magnesium, Mg														
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a)^2	RSD k.a	0.986661538					
VKO40 JV	Näyte B 1	5.5265	5.4089	5.4677	0.0832	1.5209	0.0152	0.0002	$\sum (s/k.a)^2$	0.0044				
	Näyte B 2	5.1132	5.1647	5.1389	0.0364	0.7086	0.0071	0.0001	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	0.000190866				
	Näyte A 3	4.2684	4.1988	4.2336	0.0492	1.1625	0.0116	0.0001	Vapausaste	44				
VKO41 JV	Näyte B 4	4.5344	4.5479	4.5412	0.0095	0.2102	0.0021	0.0000	t-arvo	2.015				
	Näyte B 5	4.2514	4.2688	4.2601	0.0123	0.2888	0.0029	0.0000	MEV	1.381541584				
VKO42 JV	Näyte A 6	3.4625	3.4772	3.4699	0.0104	0.2996	0.0030	0.0000	min	2.5027				
	Näyte B 7	4.6642	4.6497	4.6569	0.0103	0.2202	0.0022	0.0000	max	6.9911				
VKO43 JV	Näyte B 8	4.5136	4.5457	4.5296	0.0227	0.5011	0.0050	0.0000	Vaihteluväli	4.4884				
	Näyte B 9	6.9911	6.9595	6.9753	0.0223	0.3203	0.0032	0.0000	Toistettavuus	0.0371				
VKO44 JV	Näyte B 10	6.8193	6.7911	6.8052	0.0199	0.2930	0.0029	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	2.78				
	Näyte C 11	3.0651	2.9387	3.0019	0.0894	2.9774	0.0298	0.0009	tav	6.29				
	Näyte B 12	6.8619	6.8500	6.8560	0.0084	0.1227	0.0012	0.0000						
	Näyte B 13	6.7169	6.5561	6.6365	0.1137	1.7133	0.0171	0.0003						
VKO41 SV	Näyte A 14	3.6737	3.6779	3.6758	0.0030	0.0808	0.0008	0.0000						
	Näyte C 15	2.5680	2.5027	2.5354	0.0462	1.8212	0.0182	0.0003						
VKO42 SV	Näyte E 16	3.0592	3.0795	3.0694	0.0144	0.4677	0.0047	0.0000						
	Näyte D 17	3.1292	3.1320	3.1306	0.0020	0.0632	0.0006	0.0000						
VKO43 SV	Näyte E 18	3.1869	3.0697	3.1283	0.0829	2.6491	0.0265	0.0007						
	Näyte D 19	3.2500	3.0818	3.1659	0.1189	3.7568	0.0376	0.0014						
VKO44 SV	Näyte E 20	3.2456	3.2939	3.2698	0.0342	1.0445	0.0104	0.0001						
	Näyte D 21	3.2941	3.3426	3.3184	0.0343	1.0335	0.0103	0.0001						
VKO45 SV	Näyte E 22	3.4442	3.4223	3.4333	0.0155	0.4510	0.0045	0.0000						
	Näyte D 23	3.5253	3.5047	3.5150	0.0146	0.4144	0.0041	0.0000						
Fosfori, P														
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a)^2	RSD k.a	7.235509804					
VKO40 JV	Näyte B 1	0.0367	0.0456	0.0412	0.0063	15.2934	0.1529	0.0234	$\sum (s/k.a)^2$	0.1218				
	Näyte B 2	0.0471	0.0446	0.0459	0.0018	3.8555	0.0386	0.0015	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	0.006411164				
	Näyte A 3	0.0827	0.0708	0.0768	0.0084	10.9636	0.1096	0.0120	Vapausaste	34				
VKO41 JV	Näyte B 4	0.0494	0.0497	0.0496	0.0002	0.4281	0.0043	0.0000	t-arvo	2.032				
	Näyte B 5	0.0504	0.0494	0.0499	0.0007	1.4170	0.0142	0.0002	MEV	8.006974391				
VKO42 JV	Näyte B 7	0.0375	0.0340	0.0358	0.0025	6.9227	0.0692	0.0048	min	0.0239				
	Näyte B 8	0.0371	0.0336	0.0354	0.0025	7.0011	0.0700	0.0049	max	0.2426				
VKO43 JV	Näyte B 9	0.0373	0.0310	0.0341	0.0045	13.0638	0.1306	0.0171	Vaihteluväli	0.2188				
	Näyte B 10	0.0279	0.0239	0.0259	0.0028	10.9417	0.1094	0.0120	Toistettavuus	0.0031				
VKO44 JV	Näyte C 11	0.1702	0.1675	0.1688	0.0019	1.1310	0.0113	0.0001	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	16.27				
	Näyte B 12	0.0460	0.0363	0.0412	0.0069	16.6681	0.1667	0.0278	tav	18.3				
	Näyte B 13	0.0359	0.0338	0.0349	0.0015	4.2609	0.0426	0.0018						
	Näyte A 14	0.0560	0.0577	0.0569	0.0012	2.1145	0.0211	0.0004						
VKO45 JV	Näyte C 15	0.2426	0.2404	0.2415	0.0016	0.6442	0.0064	0.0000						
	Näyte B 16	0.0405	0.0478	0.0442	0.0052	11.6917	0.1169	0.0137						
	Näyte B 17	0.0491	0.0500	0.0495	0.0006	1.2856	0.0129	0.0002						
	Näyte A 18	0.0713	0.0754	0.0733	0.0029	3.9552	0.0396	0.0016						
	Näyte C 19	0.2011	0.2065	0.2038	0.0038	1.8740	0.0187	0.0004						

Laitteen laajennettu mittausepävarmuus analyysiteille laskelmat

Liite 8/1 (1. sivu)

Laitteen laajennettu mittausepävarmuus

Agilent

Alumiini, Al

Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a) ²	RSD k.a	0.901109717	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.4019	0.4070	0.4073	0.4057	0.4094	0.4057	0.4062	0.0025	0.6138	0.0061	0.0000	$\sum (s/k.a)^2$	0.0011
SV VKO 41 Tark 1	2	0.4023	0.3995	0.3977	0.4065	0.4016	0.3939	0.4003	0.0043	1.0745	0.0107	0.0001	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	9.31949E-05
JV VKO 42 Tark 1	3	0.4105	0.4132	0.4177	0.4026	0.4071	0.4138	0.4108	0.0054	1.3035	0.0130	0.0002	Vapausaste	66
JV VKO 43 Tark 1	4	0.4079	0.4060	0.4063	0.4090	0.4056	0.4025	0.4062	0.0022	0.5486	0.0055	0.0000	t-arvo	2
SV VKO 44 Tark 1	5	0.4071	0.4076	0.4081	0.4042	0.4033	0.4114	0.4070	0.0029	0.7160	0.0072	0.0001	MEV	0.965374839
JV VKO 44 Tark 1	6	0.4023	0.4011	0.3918	0.4039	0.4062	0.3931	0.3997	0.0059	1.4782	0.0148	0.0002	min	0.3918
JV VKO 40 Tark 2	7	3.9639	3.9496	3.9328	3.9440	3.9894	3.9527	3.9554	0.0195	0.4941	0.0049	0.0000	max	4.1274
SV VKO 41 Tark 2	8	3.9636	3.9293	3.9072	3.9995	3.9830	3.9166	3.9499	0.0377	0.9540	0.0095	0.0001	Vaihteluväli	3.7356
JV VKO 42 Tark 2	9	4.0417	4.0169	4.1274	3.9580	4.0067	4.0925	4.0405	0.0613	1.5161	0.0152	0.0002	Toistettavuus	0.0188
JV VKO 43 Tark 2	10	3.9158	3.9688	3.9841	3.9918	3.9584	3.9532	3.9620	0.0270	0.6817	0.0068	0.0000		
SV VKO 44 Tark 2	11	3.9894	3.9504	3.9603	3.9594	4.0100	4.0049	3.9791	0.0257	0.6448	0.0064	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	1.93
JV VKO 44 Tark 2	12	3.9527	3.9352	3.8804	3.9475	3.9389	3.8900	3.9241	0.0309	0.7880	0.0079	0.0001	Pitoisuusalueella	0.3918 - 4.1274 mg/l

Koboltti, Co

Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a) ²	RSD k.a	0.558573552	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.1006	0.0991	0.0986	0.0992	0.0989	0.0986	0.0992	0.0007	0.7510	0.0075	0.0001	$\sum (s/k.a)^2$	0.0005
SV VKO 41 Tark 1	2	0.1000	0.0989	0.0970	0.1005	0.0984	0.0987	0.0989	0.0012	1.2520	0.0125	0.0002	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	4.1274E-05
JV VKO 42 Tark 1	3	0.0992	0.0986	0.0994	0.0989	0.0981	0.0991	0.0989	0.0005	0.4761	0.0048	0.0000	Vapausaste	66
JV VKO 43 Tark 1	4	0.0994	0.0979	0.0985	0.0994	0.0987	0.0983	0.0987	0.0006	0.6113	0.0061	0.0000	t-arvo	2
SV VKO 44 Tark 1	5	0.0982	0.0977	0.0983	0.1005	0.0993	0.0987	0.0988	0.0010	1.0091	0.0101	0.0001	MEV	0.642448751
JV VKO 44 Tark 1	6	0.0992	0.0981	0.0987	0.0994	0.0988	0.0991	0.0989	0.0005	0.4675	0.0047	0.0000	min	0.0970
JV VKO 40 Tark 2	7	0.9662	0.9646	0.9607	0.9679	0.9703	0.9697	0.9666	0.0036	0.3700	0.0037	0.0000	max	0.9789
SV VKO 41 Tark 2	8	0.9664	0.9632	0.9616	0.9743	0.9770	0.9766	0.9699	0.0069	0.7154	0.0072	0.0001	Vaihteluväli	0.8819
JV VKO 42 Tark 2	9	0.9718	0.9751	0.9728	0.9712	0.9690	0.9742	0.9724	0.0022	0.2255	0.0023	0.0000	Toistettavuus	0.002103687
JV VKO 43 Tark 2	10	0.9745	0.9704	0.9672	0.9789	0.9752	0.9766	0.9738	0.0043	0.4391	0.0044	0.0000		
SV VKO 44 Tark 2	11	0.9713	0.9698	0.9701	0.9721	0.9696	0.9708	0.9706	0.0010	0.0996	0.0010	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	1.28
JV VKO 44 Tark 2	12	0.9705	0.9678	0.9659	0.9727	0.9721	0.9723	0.9702	0.0028	0.2864	0.0029	0.0000	Pitoisuusalueella	0.0970 - 0.9789 mg/l

Kromi, Cr

Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a) ²	RSD k.a	0.691721249	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.0979	0.0967	0.0973	0.0980	0.0971	0.0963	0.0972	0.0007	0.6836	0.0068	0.0000	$\sum (s/k.a)^2$	0.0007
SV VKO 41 Tark 1	2	0.0990	0.0966	0.0961	0.0990	0.0973	0.0975	0.0976	0.0012	1.2355	0.0124	0.0002	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	5.81151E-05
JV VKO 42 Tark 1	3	0.0980	0.0965	0.0966	0.0977	0.0967	0.0974	0.0972	0.0006	0.6534	0.0065	0.0000	Vapausaste	66
JV VKO 43 Tark 1	4	0.0978	0.0968	0.0961	0.0976	0.0973	0.0977	0.0972	0.0007	0.6743	0.0067	0.0000	t-arvo	2
SV VKO 44 Tark 1	5	0.0985	0.0978	0.0974	0.0989	0.0972	0.0970	0.0978	0.0008	0.7733	0.0077	0.0001	MEV	0.762332279
JV VKO 44 Tark 1	6	0.0975	0.0962	0.0950	0.0989	0.0979	0.0978	0.0972	0.0014	1.4304	0.0143	0.0002	min	0.0950
JV VKO 40 Tark 2	7	0.9691	0.9643	0.9679	0.9750	0.9706	0.9737	0.9701	0.0039	0.4037	0.0040	0.0000	max	0.9812
SV VKO 41 Tark 2	8	0.9665	0.9628	0.9629	0.9720	0.9731	0.9783	0.9693	0.0062	0.6423	0.0064	0.0000	Vaihteluväli	0.8862
JV VKO 42 Tark 2	9	0.9671	0.9676	0.9654	0.9745	0.9716	0.9742	0.9701	0.0039	0.4012	0.0040	0.0000	Toistettavuus	0.002746975
JV VKO 43 Tark 2	10	0.9722	0.9698	0.9666	0.9747	0.9752	0.9761	0.9724	0.0037	0.3771	0.0038	0.0000		
SV VKO 44 Tark 2	11	0.9812	0.9792	0.9784	0.9754	0.9733	0.9725	0.9767	0.0035	0.3555	0.0036	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	1.52
JV VKO 44 Tark 2	12	0.9658	0.9598	0.9597	0.9749	0.9715	0.9716	0.9672	0.0065	0.6702	0.0067	0.0000	Pitoisuusalueella	0.0950 - 0.9812 mg/l

Rauta, Fe

Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a) ²	RSD k.a	0.404406292	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.2073	0.2065	0.2075	0.2071	0.2062	0.2064	0.2068	0.0005	0.2589	0.0026	0.0000	$\sum (s/k.a)^2$	0.0002
SV VKO 41 Tark 1	2	0.2069	0.2042	0.2030	0.2074	0.2057	0.2061	0.2056	0.0017	0.8110	0.0081	0.0001	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	1.9785E-05
JV VKO 42 Tark 1	3	0.2051	0.2039	0.2065	0.2043	0.2049	0.2063	0.2052	0.0010	0.5109	0.0051	0.0000	Vapausaste	66
JV VKO 43 Tark 1	4	0.2041	0.2027	0.2030	0.2049	0.2052	0.2056	0.2043	0.0012	0.5849	0.0058	0.0000	t-arvo	2
SV VKO 44 Tark 1	5	0.2057	0.2052	0.2048	0.2049	0.2047	0.2042	0.2049	0.0005	0.2458	0.0025	0.0000	MEV	0.444803404
JV VKO 44 Tark 1	6	0.2046	0.2034	0.2044	0.2038	0.2031	0.2050	0.2041	0.0007	0.3611	0.0036	0.0000	min	0.2027
JV VKO 40 Tark 2	7	2.0465	2.0398	2.0367	2.0442	2.0414	2.0381	2.0411	0.0037	0.1819	0.0018	0.0000	max	2.0602
SV VKO 41 Tark 2	8	2.0359	2.0331	2.0341	2.0541	2.0551	2.0602	2.0454	0.0123	0.6020	0.0060	0.0000	Vaihteluväli	1.8575
JV VKO 42 Tark 2	9	2.0385	2.0394	2.0390	2.0463	2.0429	2.0475	2.0423	0.0039	0.1923	0.0019	0.0000	Toistettavuus	0.004014003
JV VKO 43 Tark 2	10	2.0338	2.0361	2.0246	2.0483	2.0427	2.0409	2.0377	0.0082	0.4029	0.0040	0.0000		
SV VKO 44 Tark 2	11	2.0549	2.0553	2.0474	2.0394	2.0353	2.0370	2.0449	0.0089	0.4370	0.0044	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	0.89
JV VKO 44 Tark 2	12	2.0449	2.0329	2.0311	2.0418	2.0342	2.0372	2.0370	0.0054	0.2643	0.0026	0.0000	Pitoisuusalueella	0.2027 - 2.0602 mg/l

Magnesium, Mg

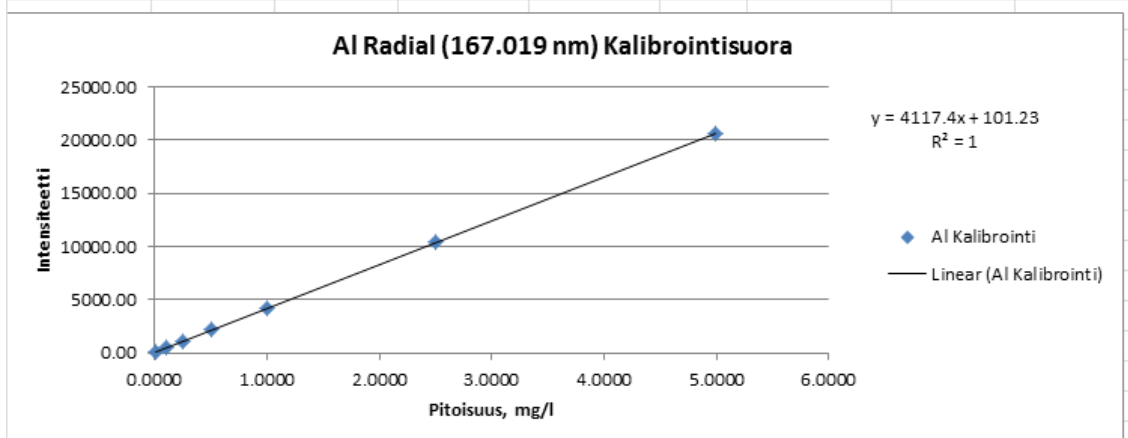
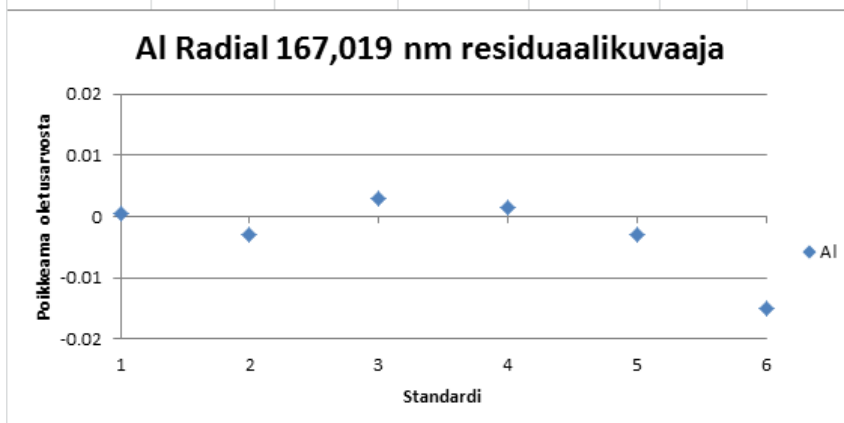
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/ka	(s/k.a) ²	RSD k.a	0.701993115	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.3935	0.3914	0.3839	0.3963	0.3923	0.3916	0.3915	0.0041	1.0560	0.0106	0.0001	$\sum (s/k.a)^2$	0.0007
SV VKO 41 Tark 1	2	0.3909	0.3912	0.3917	0.3941	0.3937	0.3943	0.3927	0.0015	0.3945	0.0039	0.0000	$(\sum (s/k.a)^2)/n$	6.10067E-05
JV VKO 42 Tark 1	3	0.3945	0.3900	0.3892	0.3971	0.3962	0.3996	0.3944	0.0041	1.0390	0.0104	0.0001	Vapausaste	66
JV VKO 43 Tark 1	4	0.3928	0.3929	0.3927	0.3963	0.3966	0.3921	0.3939	0.0020	0.5070	0.0051	0.0000	t-arvo	2
SV VKO 44 Tark 1	5	0.3948	0.3940	0.3954	0.3956	0.3967	0.3972	0.3956	0.0012	0.2993	0.0030	0.0000	MEV	0.78106758
JV VKO 44 Tark 1	6	0.3936	0.3904	0.3856	0.3970	0.3952	0.3907	0.3921	0.0041	1.0389	0.0104	0.0001	min	0.3839
JV VKO 40 Tark 2	7	3.8720	3.8299	3.7751	3.8775	3.8604	3.8583	3.8455	0.0382	0.9944	0.0099	0.0001	max	3.9575
SV VKO 41 Tark 2	8	3.8582	3.8448	3.8437	3.8769	3.8690	3.8694	3.8603	0.0138	0.3579	0.0036	0.0000	Vaihteluväli	3.5736
JV VKO 42 Tark 2	9	3.8472	3.8358	3.8484	3.9065	3.8967	3.9575	3.8820	0.0469	1.2077	0.0121	0.0001	Toistettavuus	0.014590219
JV VKO 43 Tark 2	10	3.8564	3.8538	3.8787	3.8846	3.8865	3.8707	0.0137	0.3541	0.0035	0.0000			
SV VKO 44 Tark 2	11	3.8636	3.8793	3.8756	3.8915	3.8973	3.8862	3.8823	0.0121	0.3109	0.0031	0.0000	Laajennettu MEV = t-arvo*MEV	1.56
JV VKO 44 Tark 2	12	3.8911	3.8368	3.8078	3.									

Laitteen laajennettu mittausepävarmuus analyysiteille laskelmat

Liite 8/2 (2. sivu)

Fosfori, P												
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/k.a	(s/k.a) ²	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.0997	0.1026	0.1034	0.1012	0.0969	0.0997	0.1006	0.0023	2.3320	0.0233	0.0005
SV VKO 41 Tark 1	2	0.1044	0.1036	0.1052	0.1091	0.1074	0.1068	0.1061	0.0021	1.9378	0.0194	0.0004
JV VKO 42 Tark 1	3	0.1004	0.1034	0.0985	0.0999	0.0986	0.1025	0.1006	0.0020	2.0076	0.0201	0.0004
JV VKO 43 Tark 1	4	0.1059	0.1063	0.1020	0.1041	0.1006	0.1008	0.1033	0.0025	2.4351	0.0244	0.0006
SV VKO 44 Tark 1	5	0.1005	0.1006	0.1009	0.1040	0.1027	0.0998	0.1014	0.0016	1.5720	0.0157	0.0002
JV VKO 44 Tark 1	6	0.1043	0.1045	0.1014	0.1073	0.1032	0.1046	0.1042	0.0019	1.8561	0.0186	0.0003
JV VKO 40 Tark 2	7	1.0309	1.0378	1.0296	1.0388	1.0390	1.0479	1.0362	0.0070	0.6718	0.0067	0.0000
SV VKO 41 Tark 2	8	1.0195	1.0277	1.0344	1.0514	1.0536	1.0543	1.0402	0.0150	1.4403	0.0144	0.0002
JV VKO 42 Tark 2	9	1.0294	1.0401	1.0406	1.0344	1.0389	1.0360	1.0366	0.0043	0.4106	0.0041	0.0000
JV VKO 43 Tark 2	10	1.0364	1.0301	1.0253	1.0340	1.0393	1.0378	1.0338	0.0053	0.5100	0.0051	0.0000
SV VKO 44 Tark 2	11	1.0522	1.0521	1.0540	1.0341	1.0253	1.0307	1.0414	0.0128	1.2274	0.0123	0.0002
JV VKO 44 Tark 2	12	1.0373	1.0488	1.0479	1.0249	1.0211	1.0172	1.0329	0.0138	1.3324	0.0133	0.0002
RSD k.a												1.477747929
$\sum (s/k.a)^2$												0.0031
$(\sum (s/k.a)^2)/n$												0.00026088
Vapausaste												66
t-arvo												2
MEV												1.615178796
min												0.0969
max												1.0543
Vaihteluväli												0.9574
Toistettavuus												0.005873148
Laajennettu MEV = t-arvo*MEV												3.23
Pitoisuusalueella												0.0969 - 1.0543 mg/l
Sinkki, Zn												
Näyte	Mittaus 1	Mittaus 2	Mittaus 3	Mittaus 4	Mittaus 5	Mittaus 6	k.a	s	RSD	V = s/k.a	(s/k.a) ²	
JV VKO 40 Tark 1	1	0.1014	0.0995	0.0993	0.1012	0.0996	0.0998	0.1001	0.0009	0.9189	0.0092	0.0001
SV VKO 41 Tark 1	2	0.1007	0.0987	0.0980	0.1036	0.1012	0.1010	0.1005	0.0020	1.9831	0.0198	0.0004
JV VKO 42 Tark 1	3	0.1021	0.0994	0.1011	0.0997	0.0997	0.1003	0.1004	0.0010	1.0322	0.0103	0.0001
JV VKO 43 Tark 1	4	0.1015	0.0993	0.0987	0.1008	0.0995	0.0995	0.0999	0.0010	1.0489	0.0105	0.0001
SV VKO 44 Tark 1	5	0.1014	0.0995	0.0995	0.1018	0.1000	0.0992	0.1002	0.0011	1.0941	0.0109	0.0001
JV VKO 44 Tark 1	6	0.1008	0.1006	0.0986	0.1017	0.1011	0.1015	0.1007	0.0011	1.1082	0.0111	0.0001
JV VKO 40 Tark 2	7	0.9856	0.9902	0.9904	0.9982	0.9952	1.0265	0.9977	0.0148	1.4812	0.0148	0.0002
SV VKO 41 Tark 2	8	0.9848	0.9896	0.9835	1.0216	0.9994	1.0216	1.0001	0.0176	1.7576	0.0176	0.0003
JV VKO 42 Tark 2	9	1.0176	1.0177	1.0218	0.9968	1.0016	1.0133	1.0115	0.0100	0.9877	0.0099	0.0001
JV VKO 43 Tark 2	10	1.0038	1.0068	0.9913	1.0079	0.9941	1.0017	1.0009	0.0068	0.6794	0.0068	0.0000
SV VKO 44 Tark 2	11	1.0080	1.0063	1.0101	1.0145	1.0051	1.0181	1.0104	0.0050	0.4985	0.0050	0.0000
JV VKO 44 Tark 2	12	1.0107	1.0069	1.0096	1.0191	1.0173	1.0171	1.0135	0.0050	0.4941	0.0049	0.0000
RSD k.a												1.090331422
$\sum (s/k.a)^2$												0.0017
$(\sum (s/k.a)^2)/n$												0.000138174
Vapausaste												66
t-arvo												2
MEV												1.175474732
min												0.0980
max												1.0265
Vaihteluväli												0.9285
Toistettavuus												0.005533415
Laajennettu MEV = t-arvo*MEV												2.35
Pitoisuusalueella												0.0969 - 1.0265 mg/l

Jätevesien metallit Validointi 2.1 27082019					
Alumiini, Al					
	Intensiteetti	Tavoite, mg/l	Tulos, mg/l	Erotus, mg/l	Virhe %
Blank	107.13	0.00	0.0014	0.0014	
Standardi 1	514.96	0.10	0.1005	0.0005	0.4888
Standardi 2	1118.70	0.25	0.2471	-0.0029	1.1551
Standardi 3	2171.70	0.50	0.5029	0.0029	0.5709
Standardi 4	4224.70	1.00	1.0015	0.0015	0.1472
Standardi 5	10383.00	2.50	2.4971	-0.0029	0.1168
Standardi 6	20626.00	5.00	4.9849	-0.0151	0.3023



Vapaus- asteet	1-suuntainen testi merkitsevyytasolla			2-suuntainen testi merkitsevyytasolla		
	5%	1%	0.1%	5%	1%	0.1%
1	6.314	31.82	318.3	12.71	63.66	636.6
2	2.920	6.965	22.33	4.303	9.925	31.60
3	2.353	4.541	10.21	3.182	5.841	12.92
4	2.132	3.747	7.173	2.776	4.604	8.610
5	2.015	3.365	5.894	2.571	4.032	6.869
6	1.943	3.143	5.208	2.447	3.707	5.959
7	1.895	2.998	4.785	2.365	3.499	5.408
8	1.860	2.896	4.501	2.306	3.355	5.041
9	1.833	2.821	4.297	2.262	3.250	4.781
10	1.812	2.764	4.144	2.228	3.169	4.587
11	1.796	2.718	4.025	2.201	3.106	4.437
12	1.782	2.681	3.930	2.179	3.055	4.318
13	1.771	2.650	3.852	2.160	3.012	4.221
14	1.761	2.624	3.787	2.145	2.977	4.140
15	1.753	2.602	3.733	2.131	2.947	4.073
16	1.746	2.583	3.686	2.120	2.921	4.015
17	1.740	2.567	3.646	2.110	2.898	3.965
18	1.734	2.552	3.610	2.101	2.878	3.922
19	1.729	2.539	3.579	2.093	2.861	3.883
20	1.725	2.528	3.552	2.086	2.845	3.850
21	1.721	2.518	3.527	2.080	2.831	3.819
22	1.717	2.508	3.505	2.074	2.819	3.792
23	1.714	2.500	3.485	2.069	2.807	3.768
24	1.711	2.492	3.467	2.064	2.797	3.745
25	1.708	2.485	3.450	2.060	2.787	3.725
26	1.706	2.479	3.435	2.056	2.779	3.707
27	1.703	2.473	3.421	2.052	2.771	3.689
28	1.701	2.467	3.408	2.048	2.763	3.674
29	1.699	2.462	3.396	2.045	2.756	3.660
30	1.697	2.457	3.385	2.042	2.750	3.646
31	1.696	2.453	3.375	2.040	2.744	3.633
32	1.694	2.449	3.365	2.037	2.738	3.622
33	1.692	2.445	3.356	2.035	2.733	3.611
34	1.691	2.441	3.348	2.032	2.728	3.601
35	1.690	2.438	3.340	2.030	2.724	3.591
36	1.688	2.434	3.333	2.028	2.719	3.582
37	1.687	2.431	3.326	2.026	2.715	3.574
38	1.686	2.429	3.319	2.024	2.712	3.566
39	1.685	2.426	3.313	2.023	2.708	3.558
40	1.684	2.423	3.307	2.021	2.704	3.551
41	1.683	2.421	3.301	2.020	2.701	3.544
42	1.682	2.418	3.296	2.018	2.698	3.538
43	1.681	2.416	3.291	2.017	2.695	3.532
44	1.680	2.414	3.286	2.015	2.692	3.526
45	1.679	2.412	3.281	2.014	2.690	3.520
46	1.679	2.410	3.277	2.013	2.687	3.515
47	1.678	2.408	3.273	2.012	2.685	3.510
48	1.677	2.407	3.269	2.011	2.682	3.505
49	1.677	2.405	3.265	2.010	2.680	3.500
50	1.676	2.403	3.261	2.009	2.678	3.496
51	1.675	2.402	3.258	2.008	2.676	3.492
52	1.675	2.400	3.255	2.007	2.674	3.488
53	1.674	2.399	3.251	2.006	2.672	3.484
54	1.674	2.397	3.248	2.005	2.670	3.480
55	1.673	2.396	3.245	2.004	2.668	3.476
56	1.673	2.395	3.242	2.003	2.667	3.473
57	1.672	2.394	3.239	2.002	2.665	3.469
58	1.672	2.392	3.237	2.002	2.663	3.466
59	1.671	2.391	3.234	2.001	2.662	3.463
60	1.671	2.390	3.232	2.000	2.660	3.460

t-testin kriittiset arvot