



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Tiina Pelkonen

# Adsorboituvien orgaanisten halogeenien analysointi ja menetelmän validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (YAMK)

Älykäs teollisuus

Opinnäytetyö

10.12.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Tiina Pelkonen Adsorboituvien orgaanisten halogeenien analysointi ja menetelmän validointi 38 sivua + 7 liitettä 10.12.2020
Tutkinto	Insinööri (YAMK)
Tutkinto-ohjelma	Älykäs Teollisuus
Ammatillinen pääaine	Kemiantekniikka
Ohjaajat	Laboratoriopäällikkö Kaarina Fagerholm, Eurofins Labtium Oy Lehtori Ismo Halonen, Metropolia AMK Tutkintovastaava Jarno Varteva, Metropolia AMK
<p>Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli käyttöönottaa TE Instruments Xplorer –laite, joka on tarkoitettu adsorboituvien orgaanisten halogeenien, AOX-pitoisuuden määrittämiseen. Lisäksi tarkoituksena oli validoida EN ISO 9562:2004 standardiin pohjautuva menetelmä luonnon-, prosessi- ja jätevesinäytteille. Työ tehtiin Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteen tutkimuslaboratoriossa.</p> <p>Xplorer- laite on ollut aiemmin Eurofins Environment Testing Oy:n, Jyväskylän toimipisteessä käytössä vuosina 2015-2018. Laitteen käyttöönottovalidointi oli teetetty Jyväskylän yliopiston kanssa yhteistyössä. Laite siirrettiin Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteeseen vuoden 2019 lopulla. Validointisuunnitelma tehtiin aiemman validoinnin pohjalta, huomioiden erot ympäristö ja teollisuusanalytiikan näytematriisien välillä.</p> <p>Metsäteollisuudesta peräisin olevien prosessi-, ja jätevesinäytteiden AOX-pitoisuutta mitataan, koska AOX-päästöt kuuluvat jätevesitarkkailun pariin. Päästörajat on sidottu ympäristöluvilla, jotka ovat tehdaskohtaisesti viranomaisen hyväksymiä. Paperi- ja sellutehtaiden vesinäytteet lukeutuvat säännöllisesti, kuukausittain määritettäviin näytteisiin, kuin myös viranomaisnäytteet.</p> <p>Xplorer -laitteella saavutettiin menetelmän validoinnin suunnitellut tavoitteet. Aiemmin AOX-menetelmälle asetettu määräysraja &lt; 5 µg/l toteutui. Kontrollinäytteiden 25 µg/l ja 250 µg/l toistettavuus oli hyvä. Systemaattinen virheen osuus oli kaikilla kolmella pitoisuusalueella alle 10 % ja satunnaisvirheen osuudet olivat pienet, reilusti alle 5 %. Pitoisuusalueille asetetut mittausepävarmuudet toteutuivat; pitoisuusalueen 5-30 µg/l:ssa mittausepävarmuus säilytetään ennallaan 30 %:ssa ja pitoisuusalueen &gt; 500 µg/l:ssa mittausepävarmuus säilytetään ennallaan 10 %:ssa. Ainoastaan pitoisuusalueen 30-500 µg/l mittausepävarmuus joudutaan nostamaan hetkellisesti 15 %:sta -&gt; 18 %:n. Tämän pitoisuusalueen mittausepävarmuus päivitetään sekä kontrollinäytteiden x-korttien hälytysrajat kiinnitetään, kunnes saadaan tarpeeksi mittausdataa.</p> <p>Xplorer -laitteella saatiin korvattua vanha, vastaavaan käyttöön kehitetty laite. Laite otettiin tuotannolliseen käyttöön elokuussa 2020. Laitteen soveltuvuus muihin menetelmiin mm. ISO 11480:97 (Sellu, paperi ja kartonki – kokonaiskloorin ja orgaanisen kloorin määrittäminen) perustuen testataan myöhemmin.</p>	
Avainsanat	TE Instruments Xplorer, adsorboituvat orgaaniset halogeeniyhdisteet, AOX, akkreditointi, validointi, aktiivihiili, mikrokulometrin titraus.

Author Title	Tiina Pelkonen Analysis of adsorbable organic halogens and method validation
Number of Pages Date	38 pages + 7 appendices 10 December 2020
Degree	Master of Engineering
Degree Programme	Intelligent Industry Solutions
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Kaarina Fagerholm, Laboratory Manager Eurofins Labtium Oy Ismo Halonen, Senior Lecturer Jarno Varteva, Degree Supervisor
<p>The aim of this thesis was to introduce a TE Instruments Xplorer device for the determination of the AOX (adsorbable organic halogens) content. In addition, the purpose was to validate a method based on the EN ISO 9562:2004 (Water quality -Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)) standard used for natural, process and wastewater samples. The work was performed in the research laboratory of Eurofins Labtium Oy in Espoo. The Xplorer device has previously been in use at Eurofins Environment Testing Oy's Jyväskylä laboratory in 2015-2018. The commissioning validation of the device was commissioned in co-operation with the University of Jyväskylä. The device was transferred to Eurofins Labtium Oy's Espoo laboratory at the end of 2019. The validation plan was made based on previous validation, considering the differences between the environmental and industrial analytics sample matrices.</p> <p>The AOX content of process and wastewater samples from the forest industry is measured because AOX emissions are part of wastewater monitoring. Emission limits are tied to environmental permits, which are mill-specific approved by the authorities. Water samples from paper and pulp mills are included in samples that are determined regularly, on a monthly basis. Also process and wastewater monitoring samples are analysed regularly.</p> <p>The Xplorer achieved the planned objectives for method validation. The previously determined limit of <math>&lt;5 \mu\text{g} / \text{l}</math> for the AOX method was met. The reproducibility of the control samples <math>25 \mu\text{g} / \text{l}</math> and <math>250 \mu\text{g} / \text{l}</math> was good. The systematic error rate was less than 10 % in all three concentration ranges and the random error rates were small, well below 5 %. The measurement uncertainties set for the concentration ranges were realized. In the concentration range <math>5\text{-}30 \mu\text{g} / \text{l}</math> is kept at the concentration range of 30 % and in the concentration range <math>&gt; 500 \mu\text{g} / \text{l}</math> is kept at the concentration range of 10 % Only the limit of determination in the concentration range <math>30\text{-}500 \mu\text{g} / \text{l}</math> has to be raised temporarily from 15 % to 18 %. The determination limit of this concentration range is updated and the alarm limits of the x-cards of the control samples are fixed until enough measurement data are obtained.</p> <p>The Xplorer was used to replace an old device developed for a similar determination. AOX analyses with the new instrument were started to carry out in August 2020. The suitability of the device for other methods, e.g. ISO 11480: 97 and ISO 11480: 97 (Pulp, paper and board – Determination of total chlorine and organically bound chlorine) standards will be tested later.</p>	
Keywords	TE Instruments Xplorer, adsorbable organic halogens, AOX, accreditation, validation, active carbon, microcoulometric titration.

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Toimeksiantajan esittely	2
2.1	Eurofins Labtium Oy	2
2.1.1	Eurofins Labtium Oy Espoo	2
3	Orgaaniset halogeeniyhdisteet	3
3.1	AOX-päästöt vesistöön	4
4	Akkreditoidun menetelmän tekniset laatuvaatimukset	6
4.1	Akkreditointi	6
4.2	Laatu	6
4.3	AOX-menetelmän laadunvarmistus	7
4.4	Valvontakortit	8
4.5	Tulosten käsittely	8
4.5.1	Tulosten ilmoitustarkkuus	9
5	TE Instruments Xplorer toimintatapa	10
5.1	Käyttötarkoitus	11
5.2	Titrauskenno	12
5.2.1	Kennon huolto	14
5.3	Mikrokulometrinen titraus	14
6	TE Instruments Xplorer analysaattorin käyttö ja käyttöliittymä	15
6.1	Ennen laitteen käyttöönottoa	15
6.1.1	Laitteen huolto ja käyttöönottokoulutus	16
6.2	Mittausasetukset	16
6.3	Huoltotoimenpiteet	17
6.4	TE Instruments käyttöliittymä	18
6.4.1	Tehtävien hallinta, Task Manager	18
6.4.2	Visual devices	18
6.4.3	Järjestelmän tila, System Status	20

6.4.4	Näytteiden hallinta, Sample manager	21
7	Näytteiden käsittely	22
7.1	Näytteen suodattaminen	22
7.2	Aktiivihili	23
7.2.1	Jodiluku	24
7.3	Laitteet ja välineet	24
7.4	Reagenssit ja kaasut	24
8	Menetelmän validointi	25
8.1	Toteamis- ja määrittäysraja	27
8.1.1	Määrittäysrajan oikeellisuus	28
8.2	Mittausalue ja lineaarisuus	28
8.3	Toistettavuus, systemaattinen ja satunnaisvirhe	30
8.4	Mittausepävarmuus	30
8.5	Mukit-laskentaohjelma	31
8.6	Vertailtavuus	32
8.7	Vertailukokeet	33
9	Johtopäätökset	34
	Lähteet	36
	Liitteet	
	Liite 1. Akkreditointitodistus	
	Liite 2. Kontrollinäytteiden x-kortit ja > 0,5 mg/l näytteiden r-kortti	
	Liite 3. Näyteajojen kuvaajia	
	Liite 4. Kontrollinäytteen 25 µg/l ja 250 µg/l mittaustulokset	
	Liite 5. Rinnakkaisnäytteiden > 500 µg/l mittaustulokset	
	Liite 6. MUKIT-tulokset	
	Liite 7. Vertailukoetulokset	

## Lyhenteet

AOX            Adsorboituvat orgaaniset halogeenit, Adsorbable organic halogens.

AWWA        American Water works association.

BAT            Paras käyttökelpoinen tekniikka, Best available techniques.

D/H            Deuterium/ Vety, Deuterium/ Hydrogen.

LOD            Toteamisraja, Limit of detection.

LOQ            Määrittäysraja, Limit of quantitation.

SNIF-NMR    Isotooppinen fraktiointi ydinmagneettisen resonanssin avulla (NMR).

SYKE        Suomen ympäristökeskus.

## 1 Johdanto

Metsäteollisuus panostaa jatkuvasti ympäristönsuojeluun ja päästöjen vähentämiseen teettämällä vuosittain useita selvityksiä ympäristöasioista. Päästöjen vähentämisessä pyritään jatkuvaan parantamiseen kustannustehokkaasti ympäristönsuojelutyössä, esimerkiksi vähentämällä päästöjä aiheuttavia häiriötilanteita. Vesistöihin kohdistuvat päästöt kuuluvat tärkeänä osana selvityksiin. Massa- ja paperiteollisuudessa tuotannon kasvu ja päästöt eivät ole suhteessa toisiinsa sillä tuotannon kasvusta huolimatta päästöjä on pystytty vähentämään merkittävästi. Tuotantoprosesseja kehittämällä ja päästöjen puhdistusta tehostamalla metsäteollisuuden päästöt ilmaan ja vesistöihin ovat pienentyneet runsaasti. Adsorboituvat orgaaniset klooriyhdisteet (AOX), joita syntyy mm. sellun valkaisussa kuuluvat jätevesipäästöjen seurantaan. Klooriyhdisteiden päästöt ovat vähentyneet puhdistamotoimenpiteiden ja uusien valkaisumenetelmien myötä [24, s. 4-5, 8].

Orgaanisten klooriyhdisteiden, AOX -pitoisuuden määrittämiseen on kehitetty erilaisia laboratorio mittakaavaan sopivia mittausrakenteita. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli käyttöönottaa AOX-pitoisuuden määrittämiseen tarkoitettu TE Instruments Xplorer -laite. Laitteella on tarkoitus korvata vanha kyseiseen määrittämiseen tarkoitettu laite. Työn tarkoituksena oli myös suorittaa Eurofins Labtium Oy:n EN ISO 9562:2004 (Veden laatu- adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien määrittäminen) standardiin pohjautuvan akkreditoidun menetelmän validointi prosessi- ja jätevesien osalta. Lisäksi työhön sisältyi validointiraportin, menetelmäohjeen ja valvontakorttien laatiminen. Työssä tärkein tavoite oli saada laite tuotannolliseen käyttöön vesinäytteiden osalta. Laitteella testattiin alustavasti ISO 11480:97 sellun-, paperin- ja kartongin kokonais- ja orgaanisen kloorin määrittämiseen tarkoitettua menetelmää ja tulokset olivat lupaavia. Opinnäytetyön teoria osuus käsittelee laadunvalvontaan liittyvät asiat, laitteen käytön ja toimintaperiaatteen sekä akkreditoidun menetelmän tärkeimpiä määreitä. Työn kokeellinen osa käsittelee akkreditoidun menetelmän validoinnin.

Xplorer -laite on alun perin otettu käyttöön ja validoitu Jyväskylän yliopiston toimesta Eurofins Environment Testing Oy:n Jyväskylän toimipisteessä vuonna 2015. Koska laite oli ollut jo jonkun aikaa siellä käyttämättä ja menetelmä oli poistettu heidän toiminnastaan, laite siirrettiin Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteeseen vuoden 2019 loppupuolella.

## 2 Toimeksiantajan esittely

Eurofins Scientific perustettiin vuonna 1987 neljän henkilön toimesta markkinoimaan SNIF-NMR® -tekniikkaa, joka on patentoitu analyttinen menetelmä useiden elintarvikkeiden ja juomien alkuperän ja puhtauden tarkistamiseen määrittämällä D/H suhde.

Nykyään Eurofins-konserni on johtava analyttisten palveluiden tarjoaja. Se on koostunut kansainvälisestä verkostosta, johon kuuluu yli 900 riippumatonta yritystä yli 50 maassa. Sillä on yli 800 laboratoriota, yli 48 000 työntekijää ja yli 200 000 analyttistä menetelmää. Eurofins on yksi nopeimmin kasvavista eurooppalaisista pörssiyhtiöistä. Eurofins Scientific on riippumaton biotieteiden yritysryhmä, joka tarjoaa ainutlaatuisen valikoiman analyttisiä testauspalveluja asiakkaille useilla toimialoilla [1, 2, 3].

### 2.1 Eurofins Labtium Oy

Eurofins Labtium Oy on ollut osa Eurofins Scientific -konsernia siitä lähtien, kun yhtiö siirtyi Eurofins Oy:n omistukseen 1.6.2018 alkaen. Aiemmin Labtium Oy kuului VTT Expert Services –konserniin ja kaupallisina palveluina olivat testaus-, tarkastus- ja sertifiointipalvelut [4; 10, s.1].

Eurofins Labtium Oy:n toimipisteet sijaitsevat Espoossa, Jyväskylässä, Kuopiossa, Outokummussa ja Sodankylässä. Eurofins Labtium Oy on puolueeton ja riippumaton laboratorio- ja asiantuntijapalveluja tarjoava suomalainen yhtiö, joka on johtava laboratorio Suomessa ja Pohjoismaissa kaivosteollisuuden, paperiteollisuuden ja energiateollisuuden analyysipalveluissa. Laaja palveluvalikoima kattaa laboratoriopalvelut monipuolisista teollisuuden analyysi- ja testauspalveluista yksilöityihin asiantuntijapalveluihin. Eurofins Labtium Oy on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T025, akkreditointivaatimus SFS-EN ISO/IEC 17025 [5, 6].

#### 2.1.1 Eurofins Labtium Oy Espoo

Eurofins Labtium Oy Espoo koostuu Industry Testing yksiköstä, jonka toimipiste sijaitsee Otaniemessä. Yksikkö on muodostunut useamman liiketoimintajärjestelyn kautta. Taustaa on Geologian tutkimuslaitoksessa, KCL:ssä (Metsäteollisuuden tutkimuskes-



kus) ja Inspectan Jalometalliyksikössä. Lisäksi viime syksynä toimipisteeseen yhdistettiin Imatran Voiman ja Fortum -taustainen Muuntajaöljyn testausyksikkö.

Monipuoliset laboratorio- ja asiantuntijapalvelut kattavat sellu- / biotuoteteollisuuden tarpeet raaka-aineista lopputuotteisiin asti sivuvirtoja ja ympäristön seurantaa unohtamatta. Lisäksi Eurofins Labtium tarjoaa REACH -rekisteröintiä varten tarvittavaa valko-, viher- ja mustalipeäanalytiikkaa sekä sellutehtaiden kemikaalikierron saostumanäytteiden analysointia. Eri menetelmiin perustuvat määritykset ovat; sellutehtaan kuitulinjan ja talteenoton analytiikka, REACH- ja RoHS-analytiikka, biomassojen ja -lietteiden analytiikka, prosessiongelmien ja -kartoituksiin liittyvä analytiikka, ilmapäästöjen pienhiukasten analysointi, jalometallituotteiden tarkastus, muuntajaöljyanalytiikka, muuntajien eristepapereiden analytiikka ja tuoteturvallisuusanalytiikka [4, 5].

### 3 Orgaaniset halogeeniyhdisteet

AOX-yhdisteet ovat orgaanisia halogenoituja yhdisteitä (Adsorbed Organic Halogen). AOX on summaparametri, joka sisältää useita eri yhdisteitä. Se kuvaa orgaanisesti sitoutuneen kloorin, bromin ja jodin (mutta ei fluorin) kokonaismäärää, joka tietyissä olosuhteissa voidaan adsorboida aktiivihieleen. Orgaanisia halogeeniyhdisteitä löytyy kaikesta päivittäin käyttämästämme vedestä, mutta niitä esiintyy harvoin luonnostaan ympäristöstä. Ne kulkeutuvat ympäristöön ihmisten eri toiminnoista. AOX-yhdisteitä syntyy mm. sellun valkaisu-prosessissa. Sellutehtaan jätevesissä esiintyvät orgaaniset klooriyhdisteet ovat pääasiassa peräisin klooridioksidin ja ligniinin, sekä hiilihydraattien ja uuteaineiden välisistä reaktioista. Metsäteollisuuden jätevesissä AOX-yhdisteet ovat kloorattuja ligniinin hajoamistuotteita, jollaisia esiintyy myös luonnostaan vesistöissä pieninä pitoisuuksina.

AOX-yhdisteet voidaan jakaa pieni- ja suurimolekyyliisiin. Pienimolekyylisten (molekyylipaino, MW < 1000) ja suurimolekyylisten (molekyylipaino, MW > 1000) yhdisteiden kloorautumisaste on pieni. Haitallisemmat, hydrofobiset, pienimolekyylliset yhdisteet ovat myrkyllisiä, syöpää aiheuttavia, hitaasti hajoavia ja biokertyviä, mutta niitä esiintyy sellutehtaan jätevesissä hyvin vähän. Suurimolekyyllisiä yhdisteitä esiintyy jätevesissä sen sijaan paljon. Ne ovat vähemmän haitallisia ja hajoavat helpommin. Yhdisteiden kyky bioakkumuloidua eli kertyä eläviin eliöihin liittyy yhdisteen rasvaliukoisuuteen. Biologinen puhdistus pystyy poistamaan alhaisemman molekyylipainon yhdisteitä, jotka

hajoavat biologisesti ja jäteveteen jäävä jae on vaikeasti hajoavia suuremman molekyylipainon yhdisteitä. Tutkimusten mukaan metsäteollisuuden jätevesissä esiintyvien kloorattujen orgaanisten yhdisteiden suurimolekyyllisen fraktion rasvaliukoisuus on pieni ja siten kyseiset yhdisteet eivät kerry eläviin eliöihin [12; 32, s. 31-32; 8, s. 3; 39; 23, s. 12].

### 3.1 AOX-päästöt vesistöön

Teollisuudesta syntyy vuosittain satoja tuhansia kuutioita jätevettä. Jotta jätevesiä saa päästää luontoon, on tehtailla kehitetty toimenpiteitä, joilla luontoon ja vesistöön ei kulkeutuisi myrkyllisiä yhdisteitä. Tämän takia myös AOX parametria käytetään veden valvontatarkkailussa. Muuten ajan myötä klooratut halogeeniyhdisteet voivat olla uhka ympäristölle ja ihmiskunnalle. AOX pitoisuutta ei kuitenkaan kovin yleisesti mitata vesistöistä.

AOX-päästöjä tarkkaillaan tehtaiden ympäristölupien vesistöpäästörajoituksilla sekä säädetään teollisuuspäästödirektiivillä vahvistettujen sitovien BAT-päätelmien kautta. AOX-pitoisuudelle ei ole olemassa Suomessa ohje- tai raja-arvoa eikä AOX päästörajoihin ole kansainvälistä yhteisymmärrystä. Eri maiden lainsäädännössä on asetettu rajoituksia valkaistua massaa tuottavien laitosten AOX päästöille. Taulukossa 1 nähdään AOX-päästörajojen vertailua.

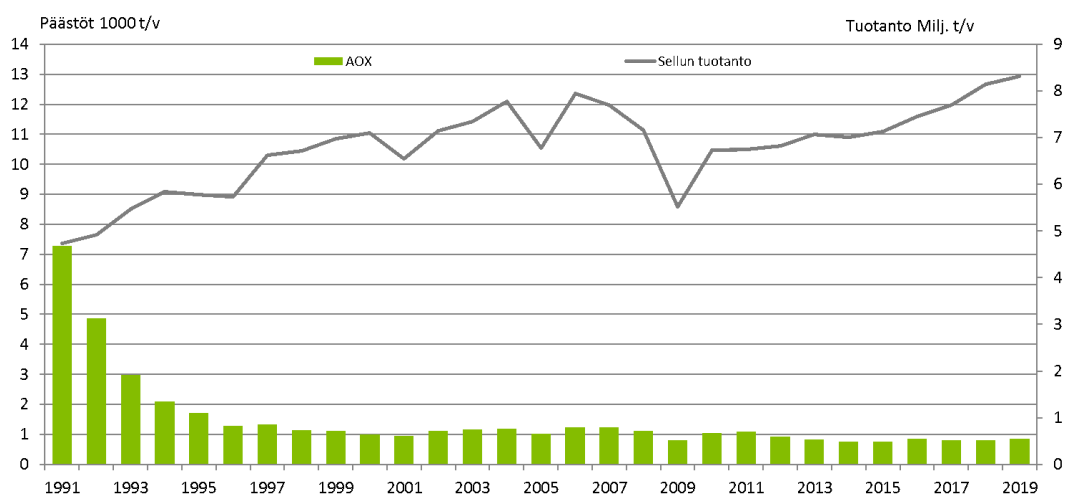
Taulukko 1: AOX:n päästörajojen vertailua (kg/tonni massaa) [32, s. 32].

Finnpulp	0.113
IPPC, vuosikeskiarvo	<0.20
US EPA, New Resource Performance Standard (monthly average)	0.272
Skandinavian tehtaat, nykyhetki	0.15-0.25
Joutsenmerkki, painotettu vuosikeskiarvo selluntuottajille	0.17

Euroopan Unionin ympäristön pilaantumisen ehkäisemisen ja vähentämisen yhtenäistämisen direktiivin (IPPC-direktiivi) mukaan AOX-päästöjen tulisi olla alle 0.20 kg/tonni

massaa. USA:n ympäristövirasto (US EPA) määrittää kuukausikeskiarvon AOX-päästöille 0.272 kg/tonni massaa. Pohjoismaissa AOX- päästöistä säädetään tehtaiden ympäristöluvuissa. Vielä 2000- luvun alussa AOX-päästörajat olivat tasolla 0.25 – 0.40 kg/tonni massaa. Nykyisen tietämyksen perusteella ei ole osoitettavissa eroja ympäristövaikutuksissa suhteessa AOX-päästöihin, jotka ovat välillä 0.2 – 0.05 kg/tonni massaa. Nykyisin AOX-päästöt lähes kaikilla Suomen tehtailla ovat tasolla 0.17 kg/tonni massaa. Ympäristömerkityssä paperituotteessa käytettävien massojen AOX:n painotettu keskiarvo saa olla enintään 0,17 kg paperitonnia kohti. Minkään yksittäisen käytetyn massan AOX-päästöt eivät saa ylittää 0,25 kg/tonnia [32, s. 32; 36; 33, s.14].

Kemiallisen sellun valkaisuprosessin kehittyminen on vähentänyt valkaisu-jätevesien orgaanisten klooriyhdisteiden määrää, jota kuvataan AOX-kuormituksella. Välittömiä myrkyllisiä vaikutuksia ei enää havaita massa- ja paperitehtaiden jätevesien purkupaikoilla. Kuvassa 1 nähdään Suomen selluteollisuuden orgaanisten klooriyhdisteiden (AOX) -päästöt vuosina 1991-2019.



Kuva 1: Suomen selluteollisuuden orgaanisten klooriyhdisteiden (AOX)-päästöt [26].

AOX-päästöt ovat 1990-luvun alkuun verrattuna alentuneet 90 % tuotettua tonnia kohti vuodesta 1992. Teollisuuden jätevedenpäästöistä massa- ja paperiteollisuuden osuus oli 667 947 (1000 m<sup>3</sup>) jätevettä vuonna 2017. AOX:n osuus jäteveden päästöistä oli 852 tonnia. Viime vuosina päästöt ovat olleet vuoden 2017 tasolla [32 s. 31; 25; 24, s. 8].

## 4 Akkreditoidun menetelmän tekniset laatuvaatimukset

Prosessi- ja jätevedet kuuluvat akkreditoinnin pätevyysalueeseen AOX menetelmällä EN ISO 9562:2004. Todistus siitä on esitetty liitteessä 1 2(2). AOX-menetelmä on kirjattu Eurofins Labtium Oy:n laboratorion sisäisellä testikoodilla 1.2.1116J.

Akkreditointi asettaa tiettyjä teknisiä laatuvaatimuksia. Siihen liittyviä toimenpiteitä ovat muun muassa henkilökunnan koulutus, laitteiden kalibrointi, laitteiden huollot ja toimintojen auditoinnit. Laboratorioissa käytettävät menetelmät ovat pääasiassa standardisoituja menetelmiä. Menetelmäkohtaiset laadunvalvontaohjeet ovat mainittu kussakin menetelmäohjeessa. Vain pätevät henkilöt voivat suorittaa menetelmän testausta. Määritykset tehdään kalibroiduilla mittalaitteilla. Jokaiselle laitteelle tulee olla laitekirja, josta löytyy vähintään laatukäsikirjassa mainitut, vaadittavat tiedot. Menetelmä-ohjeessa on mainittu mittaalue, referenssimateriaalin tai kontrollinäytteen käyttö sekä vertailukokeisiin osallistuminen. Menetelmään liittyvät poikkeamat tilastoidaan ja niiden seuranta tulee olla systemaattista [35, s. 6; 34, s.18-19; 38].

### 4.1 Akkreditointi

Akkreditoinnilla tarkoitetaan analyysi- ja testaustoiminnan pätevyyden toteamista. Sillä varmistetaan, että akkreditoidun toimielimen tarjoamat palvelut tunnustetaan ja hyväksytään sekä kansallisesti että kansainvälisesti. Eurofins Labtium Oy:n laboratorion akkreditointi on lähtöisin vuodelta 1994. Voimassa oleva akkreditointitodistus on esitetty liitteessä 1 1(2). Akkreditointiin ja sen ylläpitoon liittyvät määräaika- ja uudelleenarvioinnin vaatimukset kuvataan standardissa. Uusin standardiversio on vuodelta 2017. Yhtiön laboratorioiden akkreditointi kattaa tärkeimmät analyysi- ja testausmenetelmät [6; 37; 38, s. 1].

### 4.2 Laatu

Eurofins Labtium Oy:n laatu- ja toimintajärjestelmä perustuu standardiin SFS-EN ISO/IEC 17025. Laatujärjestelmän avulla varmistetaan, että tuotettu palvelu on käytävissä ajallaan ja vastaa sisällöltään asiakkaan kanssa sovittua, ja että sillä on asiakkaalle tarkoituksenmukainen laatutaso. Eurofins Labtiumin toiminta on kaikissa tilan-

teissa puolueetonta sekä asiakassuhteissa luottamuksellista. Laatujärjestelmän toteutumista seurataan säännöllisillä sisäisillä ja ulkoisilla arvioinneilla [6].

#### 4.3 AOX-menetelmän laadunvarmistus

Yleiset menetelmän laatuvaatimukset kuvataan standardissa SFS-EN ISO/IEC 17025:2017 ja yksityiskohtaisemmat AOX-menetelmän laatuvaatimukset standardissa ISO 9562:2004. AOX-menetelmän laadunvarmistus sisältää kennon tarkistuksen, nollanäytteen, kaksi tunnetun AOX-pitoisuuden omaavan kontrollinäytteen ja varsinaisten näytteiden rinnakkaismääritykset. Jokaisen näytesarjan alussa ajetaan kennon herätelynäyte, jona käytetään 0,1 M HCl: a. Tällä voidaan nopeuttaa kennon toimintaa. Esimerkiksi parantaa kennon palautumista nollatasoon näyteajojen välissä. Kennon herätely on onnistunut, kun signaali piiryy n. 300  $\mu\text{A}$ :n kohdalle ja palautuu laitteelle asetetussa kokonaismittausajassa n. 532 s:ssa (liite 3, 1(6)) sekä pitoisuus vastaa suolahapon teoreettista pitoisuutta 0,10 mol/l.

Kennon tarkistus suoritetaan aina, kun laite käynnistetään. Kennon tarkistusnäytteenä käytetään 0,002 mmol/l natriumkloridia. Liuosta ruiskutetaan 20  $\mu\text{l}$  suoraan kennoon. Kenno on kunnossa, kun tavoitearvo 2  $\mu\text{g/l}$ :ssa ja sallittu poikkeama  $\pm 10\%$  tavoitearvosta saavutetaan. Signaali piiryy  $> 60 \mu\text{A}$ :n ja palautuu 300 s:ssa. Kennon-tarkistusliuoksen kuvaaja on esitetty liitteessä 3, 2(6).

Menetelmän tarkistusnäytteenä käytetään kontrollinäytteitä, joiden pitoisuudet ovat 25  $\mu\text{g/l}$  (liite 3, 4(6)) ja 100  $\mu\text{g/l}$  (liite 3, 5(6)). Kontrollinäytteet valmistetaan 2-klorobentsoehappo liuoksesta, joka sisältää 250 mg orgaanista klooria litrassa. Teoreettiset tavoitearvot kontrollinäytteille ovat 25  $\mu\text{g/l}$  ja 100  $\mu\text{g/l}$ , mutta käytännössä xplorer laitteella päästään keskimäärin arvoihin 23,8  $\mu\text{g/l}$  ja 96,4  $\mu\text{g/l}$ . Tilastolliset hälytys- ja kontrollirajat katsotaan valvontakorteista. Kontrollinäytteiden valvontaraja on määritelty ko. pitoisuusalueen mittausepävarmuuden avulla.

Nollanäyte sisältää mittalusikallisen, n. 50 mg aktiivihiiltä, 100 ml Milli-Q-vettä ja 5 ml nitraattiliuosta  $\text{NaNO}_3$ . Tavoitearvo nollanäytteelle  $< 5 \mu\text{g/l}$ . Nollanäytteen kuvaaja on esitetty liitteessä 3, 3(6).

Jos laadunvalvonnallisia tavoitteita ei saavuteta, etsitään virheellisiin tuloksiin syy ja jatketaan mittaamista vasta sitten, kun häiriötekijä tai -tekijät on löydetty ja poistettu [22, s. 5-6; 27, s. 6].

#### 4.4 Valvontakortit

Valvontakortti on tilastollinen apuväline analyysitulosten luotettavuuden seuraamisessa. Valvontakortteina käytetään X- ja r%- kortteja. X-korttia käytetään analysoitaessa tunnettuja laadunvalvontanäytteitä tai vertailumateriaaleja ja sen avulla voidaan arvioida systemaattista virhettä (ubias). R%-korttia (rinnakkaisten näytteiden tulosten välinen ero prosentteina tulosten keskiarvosta) käytetään varsinaisten näytteiden satunnaisvirheen ( $u_{Rw}$ ) seurantaan. Laadunvarmistustuloksen on katsottu täyttävän valvontakortin vaatimukset, mikäli tulos sijoittuu valvontarajojen sisälle. Liitteessä 2 on esitetty kontrollinäytteiden 25 µg/l, 100 µg/l ja 250 µg/l X-kortit. Rinnakkaismääritysten r% -kortti on esitetty liitteessä 2, 2(2). Valvontakorteista voidaan todeta, että graafinen tarkastelu helpottaa tulosten tarkastelua. X-kortin keskiviivaksi on valittu kontrollinäytteen teoreettinen pitoisuus. Valvontakortin punainen viiva on merkinä näytteen ylä- ja alatoimintarajasta ja musta viiva on merkinä ylä- ja alahälytysrajasta. Toimintaraja = toistomittauksen keskiarvo  $\pm 2 \cdot$  keskihajonta. Hälytysraja = toistomittauksen keskiarvo  $\pm 3 \cdot$  keskihajonta. Keskiarvon avulla laskettuja hälytysrajoja käytetään siihen asti, kunnes dataa on kertynyt riittävästi valvontarajojen kiinnittämistä varten. Valvontarajat kiinnitetään, kun valvontakortille on kertynyt vähintään 60 toistomittausta [40, s. 1-3, 16].

#### 4.5 Tulosten käsittely

Laite laskee tuloksen automaattisesti mittausohjelmaan kirjattujen yksiköiden ja laimennuskertoimen perusteella. Ohjelma laskee myös samalla tavalla nimettyjen rinnakkaismääritysten keskiarvon automaattisesti. Lisäksi ohjelma voidaan määrätä vähentämään nollatulos näytteen pitoisuudesta.

Näytteen pitoisuuden laskennassa käytetään seuraavia asetuksia;

- kokonaisnäytetilavuus = 100 ml
- laimennuskerroin = esim. 1, 2, 20, 50, 100, 200, 400, 800 (riippuen näytteen pitoisuudesta)
- konsentraatio = tuloksen haluttu yksikkö µg/l tai mg/l.

Laskenta voidaan jälkikäteen muokata edellä mainittuja asetuksia muuttamalla ja laskea tulos esimerkiksi eri yksikköön. Näytteen tuloksesta vähennetään nollien keskiarvo. AOX-arvo lasketaan seuraavasta kaavasta:

$$X = 0,3674 \, d \, (a - b) / V \quad (1),$$

jossa  $X = \text{AOX, mg/l}$

$a = \text{näytteen lukema sample group ikkunasta, } \mu\text{As} = \mu\text{C}$

$b = \text{nollanäytteen lukema sample group ikkunasta, } \mu\text{As} = \mu\text{C}$

$d = \text{laimennuskerroin}$

$V = \text{näytetilavuus, ml}$

$$0,3674 = M / F \quad (2),$$

missä  $M = \text{kloorin moolimassa } 35,45 \cdot 10^6 \, \mu\text{g} / \text{mol}$

$F = 96,487 \cdot 10^6 \, \text{mc} / \text{mol}$

Esimerkki:  $\text{Näytteen lukema} = 27976,42 \, \mu\text{C} / 1000 = 27,97642 \, \text{mC}$

$\text{kokonaisnäytetilavuus} = 100 \, \text{ml}$

$\text{analyysiin otetun alkuperäisen näytteen tilavuus} = 2 \, \text{ml}$

$\text{laimennuskerroin} = 100/2 = 50$

$\text{nollanäytteen lukema} = 747,615 \, \mu\text{C} / 1000 = 0,747615 \, \text{mC}.$

$$\text{AOX-arvo} = 0,3674 \cdot 50 \cdot (27,97642 - 0,747615) / 100 = 5,0 \, \text{mg/l} \, [7, \text{ s.18; } 22, \text{ s. } 7].$$

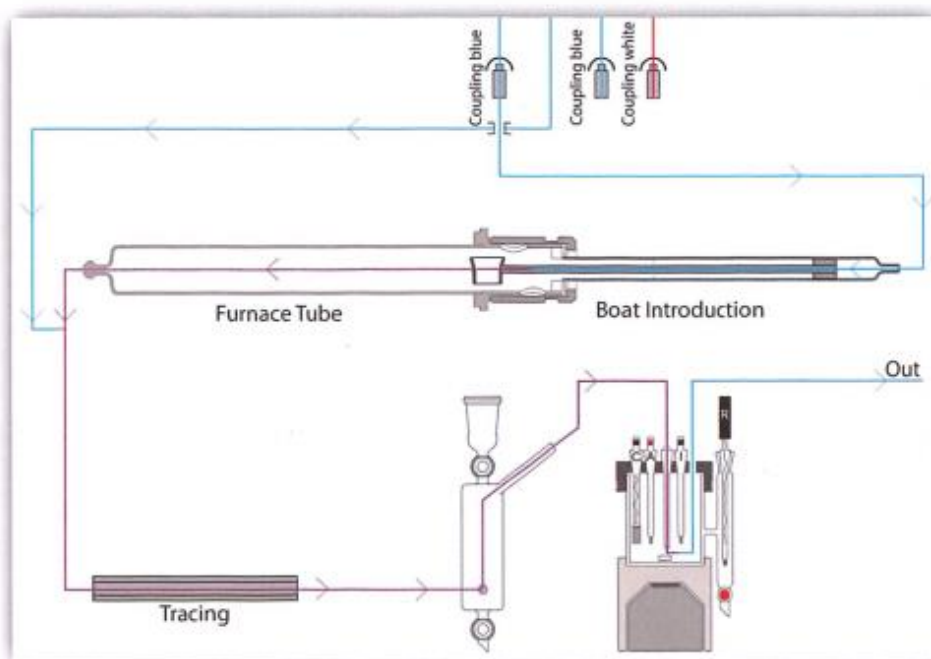
#### 4.5.1 Tulosten ilmoitustarkkuus

Tulokset ilmoitetaan yksiköissä  $\mu\text{g/l:ssa}$  ja  $\text{mg/l:ssa}$  (pitoisuuden ollessa yli  $0,5 \, \text{mg/l:ssa}$ ). Pitoisuuden ollessa  $> 10 \, \mu\text{g/l:ssa}$ , tulos ilmoitetaan kahdella merkitsevällä numerolla. Alle  $10 \, \mu\text{g/l:ssa}$  olevat tulokset pyöristetään lähimpään kokonaislukuun ja alle  $5 \, \mu\text{g/l:ssa}$  olevat tulokset merkitään  $< 5 \, \mu\text{g/l:ssa}$  [22, s. 7].

Rinnakkasimääryksiä tarkastellaan valvontakorttien avulla. Eri pitoisuusalueille on määritetty mittausepävarmuus, eikä rinnakkaismääritysten tulokset saavat poiketa toisistaan enempää kuin mittausepävarmuus sallii [7, s. 18; 22, s. 7, ].

## 5 TE Instruments Xplorer toimintatapa

TE Instruments Xplorer toimintatapa perustuu hapen avulla tapahtuvaan näytteen palamiseen ja mikrokulometriseen titraukseen. Suuren suorituskyvyn AOX-analyysi on mahdollista ainutlaatuisella liukusäätimen periaatteella. Xplorer käyttää Newtonin painolakia sallimalla kupin tai kvartsiupokkaan putoamisen laivaan, ennen sen uuniin menoa. Kuvassa 2 on esitetty Xplorer -laitteen yksinkertaistettu virtauskaavio laitteen eri vaiheista.



Kuva 2: Xplorer virtauskaavio [31, s. 12].

Vaiheet voidaan karkeasti jakaa kolmeen osaan. Ensimmäiseksi tapahtuu näytteen kulkeutuminen laivalla polttoputkeen. Laiva kulkeutuu polttoputken sisällä korkean lämpötilan uuniin. Kun klooria sisältävä näyte poltetaan happivirrassa 1000 °C:ssa uunissa syntyy vetyklooria, HCl reaktion 1 mukaisesti. Jodi ja bromi reagoivat määrittelyssä samalla tavalla kuin kloori, mutta metsäteollisuuden jätevesissä niiden pitoisuudet ovat pieniä [31, s. 11].



Toiseksi poltossa syntyneet näytekasut johdetaan rikkihappohöyryyn, jossa kaasuista poistuu vesi ja ne puhdistuvat. Kuivattu ja puhdas kaasu johdetaan lämpötilavalvottuun



titrauskennon elektrolyyttiliuokseen, jossa muodostuneet vetyhalogenidi -ionit reagoivat kennossa olevien hopeaionien kanssa. Kolmanneksi tapahtuu mikrokulometrinen titraus, jonka reaktioyhtälö (2) on esitetty sivulla 15. Laitteen käyttöjärjestelmän ohjelma laskee näytteen AOX-pitoisuuden automaattisesti. Kun laiva palaa uunista, liukusäädin siirtyy poistoasentoon ja ”palanut” kuppi tai kvartsiupokas tippuu putken alla olevaan upokkaiden keräysastiaan. Sieltä kupit tai upokkaat kerätään uudelleenkäyttöä varten, ilman että ne kasaantuvat uuniputkeen [12, 31, s. 11].

### 5.1 Käyttötarkoitus

Xplorer -laite (kuva 3) on suunniteltu mittaamaan nopeasti ja tarkasti monia nestemäisiä ja kiinteitä näyttematriiseja. AOX-moduuli on tarkoitettu luonnon-, prosessi-, ja jätevesien aox -pitoisuuden mittaamiseen. Laitteella on mahdollista määrittää orgaanisten halogeenien analyysia ympäri vuorokauden laitteelle asennettavien useiden näytteen-syöttäjien ansioista. Eri näytteenkäsittelymenetelmät mahdollistavat kiinteiden näytteiden aox-pitoisuuden mittaamisen, kuten sellu-, liete-, paperi- ja kartonkinäytteiden. Eri menetelmät toteutuvat moduulia vaihtamalla.

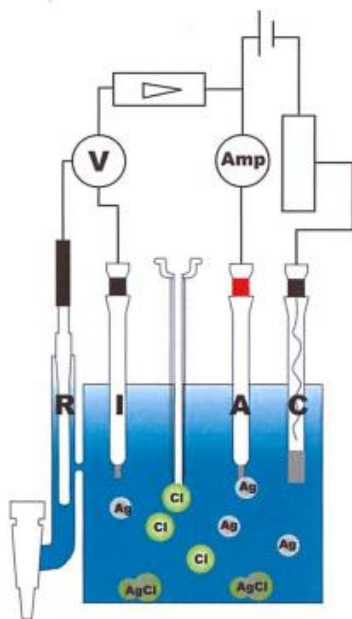


Kuva 3: TE Instruments Xplorer -laite Newton automaattisyöttäjän kanssa [12].

Tässä työssä keskityttiin mittaamaan vesinäytteiden AOX-pitoisuuksia, mutta kiinteitä näytteitä tullaan testaamaan jatkossa. Eurofins Labtiumin Espoon toimipisteessä säilytetään vanha AOX-pitoisuuden määrittämiseen soveltuva laite, Euroglas BV, ECS 1000, jolla voidaan määrittää kiinteiden näytteiden klooripitoisuus.

## 5.2 Titrauskenno

Titrauskenno on laitteen sydän ja kuten kaikki sydämet, jos se ei toimi kunnolla, se voi johtaa laitteen epänormaaliin toimintaan. Normaalisti kennon tulisi toimia yhden työpäivän ajan ilman ongelmia. Kun analysoidaan vain pari näytettä päivän aikana, kennon tulisi kestää kaksi tai jopa kolme päivää, ennen kuin se tulee puhdistaa ja päivittää uusi elektrolyyttiliuos. Kennon elektrolyytinä käytetään 75 % etikkahappoa. Kennoliuos valmistetaan 96 % etikkahaposta ja ionivaihdetusta vedestä. Titraus tapahtuu kennossa, jossa on useita elektrodeja. Titrauskennon kytkentäkaavio on esitetty kuvassa 4 [28, s. 1; 31, s. 25].



Kuva 4: Titrauskennon kytkentäkaavio [31, s. 25].

Kulometrinen titrauskenno sisältää seuraavat elektrodit:

- R = refesenssielektrodi
- I = indikaattorielektrodi
- A = anodi
- C = katodi.

Yllämainitut elektrodit muodostavat kahden piirin yhdistelmän kennon sisälle. Näitä piirejä kutsutaan mittauspiiriksi ja generaattori eli tuottavaksi piiriksi.

Mittauspiirin muodostavat:

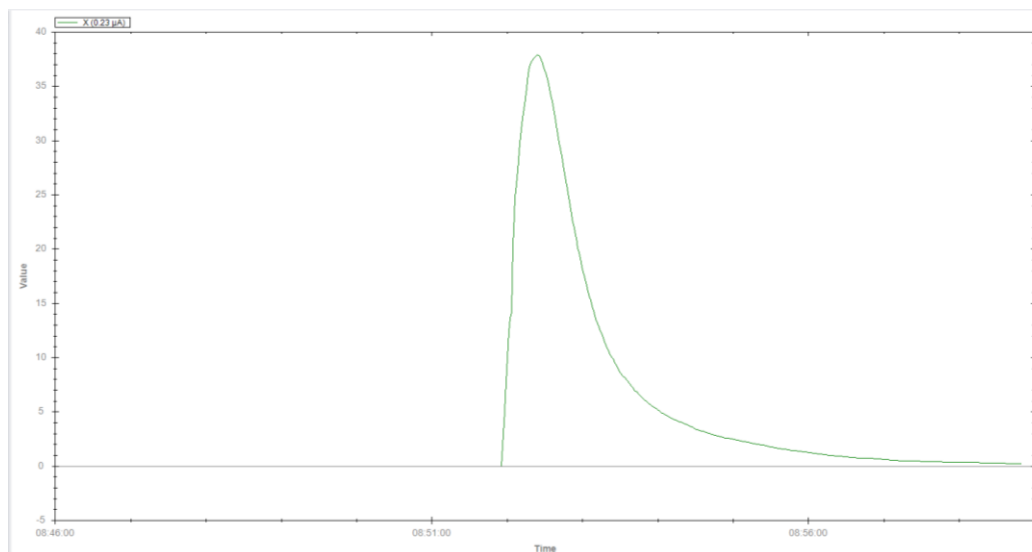
- Hopeaelektrodi, Indikaattorielektroni (I)
- Ag/AgCl Referenssielektrodi (R).

Tuottavan piirin muodostavat:

- Hopeaelektrodi, Anodi (A)
- Platinaelektrodi, Katodi (R).

Mittauspiirissä mitataan elektrodipotentiaalin,  $E$  ero indikaattori- ja referenssielektrodien välillä ( $E_{i-r}$ ). Tuottavassa piirissä anodilla muodostuu hopea-ioneja, kun indikaattorin ja referenssin välinen potentiaali muuttuu. [31, s. 26].

Elektrodit on liitettävä kennoon tietyssä järjestyksessä. Ensimmäisenä liitetään referenssielektrodi, toisena indikaattorielektrodi, kolmantena anodi ja viimeisenä katodi. Näin kahden elektrodipiirin parit muodostavat oikeat potentiaalit. Titrauskenno aktivoituu, kun katodi yhdistetään kennoon. Tämä nähdään käyttöjärjestelmän ikkunasta. Kun signaali kohoaa noin 20- 30  $\mu\text{A}$ :n kohdalle ja tasoittuu 5-10 minuutin kuluessa lähelle nollaviivaa, voidaan todeta kennon olosuhteet normaaliksi. Katodin kiinnittämisestä muodostuva signaali on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Katodi kiinnitetty kennoon.

Kun kennon olosuhteet ovat tasoittuneet signaali piirtyy lähelle pohjaviivaa  $\pm 1 \mu\text{A}$ :n tasolle ja mittaukset voi aloittaa. Kun kenno on irti, nollasignaali on piirtynyt  $\pm 0,5 \mu\text{A}$ :n tasolle. Tällöin laitteen tila on normaali [29].

### 5.2.1 Kennon huolto

Ennen mittausten aloittamista, normaaleihin arkirutiineihin sisältyy kennon puhdistaminen ja elektrolyyttiliuoksen vaihtaminen. Muissa tapauksissa kennoliuoksen vaihtaminen on tarpeen, kun;

- Elektrolyytin taso on laskenut alle kennossa olevan merkkiviivan
- elektrolyytti näyttää hieman harmaansävyiseltä mittauspäivän jälkeen
- kenno ei enää palaudu korkean pitoisuuden omaavan näytteen jälkeen
- kuvaajassa erottuu odottamattomia piikejä ja/ tai kohinaa [28, s. 1].

### 5.3 Mikrokulometrinen titraus

Xplorer mikrokulometri on luotu mittaamaan orgaanisia halogeeneja eri näytteistä. Mittattavia halogeeneja ovat kloori, bromi ja jodi, (muttei fluori), jotka ovat liitettynä johonkin orgaaniseen yhdisteeseen. Mikrokulometrinen titraus on kehitetty valitsemalla elektrolyyttejä ja elektrodeja. Menetelmässä tapahtuu orgaanisen halogeenin muuttuminen sitä vastaavaksi hapoksi (HCl, HBr, HI), joka titrataan hopealla. Mikrokulometriselle titraukselle on tyypillistä korkea herkkyys ja alhainen mittausalue. Titrauksessa tapahtuu yhtälön 2 mukainen reaktio. Anodilla ja katodilla tapahtuvat reaktiot on esitetty reaktioissa 3 ja 4 [15, s. 1-2; 31, s. 25, 11].

Titrauksessa tapahtuva reaktio:



Anodilla tapahtuva reaktio:



Katodilla tapahtuva reaktio:



Kulometrinen titraus on niin kutsuttu sähköanalyttinen menetelmä, joka perustuu halogenidi-ionien elektrolyyttiseen hapetus- tai pelkistysreaktioon. Mikrokulometri mittaa titrauksessa olevaa potentiaaliero hopea- ja referenssielektrodin välillä. Se vertaa tätä eroa vertailuarvojännitteeseen (bias) -315 mV. Luoden samalla generaattoriin eroa vastaavan potentiaalin kennoon. Anodilla muodostuu hopeaioneja reaktion 3 mukaisesti halogenidi/kloridi-ionien titraamiseen. Indikaattori- ja referenssielektrodin potentiaaliero hallitaan hopeaionien konsentraatiolla titrauskennon elektrolyytissä. Näytteen kloridi-ionit ja anodilla muodostuneet hopeaionit muodostavat yhdessä liukenemattoman yhdisteen hopeakloridi, AgCl. Tämä reaktio muuttaa hopeaionien konsentraatiota ja samalla indikaattori- ja referenssielektrodin potentiaaliero kasvaa. Kun muutos on tapahtunut, anodilla alkaa muodostua hopeaioneja uudelleen niiden alkuperäiseen tasoon asti. Tämä jatkuu, kunnes kaikki kloridi-ionit ovat reagoineet hopeaionien kanssa. Mittauspiirin saavutettua sen alkuperäisen potentiaalin, tuottavan piirin virta putoaa. Tämä kompensoi kennon sähkövastuksen. Hopea-ionien häviöön käytetty varausmäärä on suoraan verrannollinen näytteen halogeeni- eli kloridipitoisuuteen [31, s. 11, 25].

## 6 TE Instruments Xplorer analysaattorin käyttö ja käyttöliittymä

Trace Elementar Instruments Xplorer -laite, sarjanumero: 2015.053 on valmistettu Hollannissa. Laite on otettu käyttöön Eurofins Environment Testing Oy:n Jyväskylän toimipisteessä vuonna 2015 ja ollut siellä käytössä vuoteen 2018 asti. Laite siirrettiin Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteeseen syyskuussa 2019. Laitteen käyttöä ohjataan käyttöliittymän TEIS 2 kautta.

Mitattavien näytteiden tulee olla mittausalueella 5 -300 µg/l:ssa. Näytteiden laimentaminen takaa kennon toimintakyvyn mittauspäivän ajaksi.

### 6.1 Ennen laitteen käyttöönottoa

Uusi laite sijoitettiin laboratoriossa samaan huoneeseen vanhan laitteen kanssa. Vanhaa ja uutta laitetta käytettiin uuden laitteen menetelmän validoinnin aikana samanaikaisesti. Ja koska laitteen käyttö vaatii happikaasua, kaasupullon säätimeen viritettiin kaksi hanaa. Hanat rakennettiin swagelog -liittimistä kuvassa 6 esitetyllä tavalla.



Kuva 6. Hapen säätöhanat.

#### 6.1.1 Laitteen huolto ja käyttöönottokoulutus

Koska laite oli ollut jo jonkun aikaa käyttämättä ja siirretty rahdilla laboratorion toiseen, sovittiin laitteen edustajan Labdig Oy:n toimesta sille huolto. Tällä varmistettiin, että laite toimii moitteettomasti ja mahdolliset viat on korjattu ennen validointimittauksia. Laitteen huolto tehtiin Intermed Oy:n Ari Ylimaan toimesta. Huolto sisälsi vianetsinnän ja viallisten osien vaihdon ja testauksen. Vianetsinnässä havaittu O<sub>2</sub> -linjan virtausongelma korjattiin ja viallisista osista huollettiin magneettiventtiilit [9].

Laitehuollon jälkeen järjestettiin laitteen käyttökoulutus 29.11.2019 Labdig Oy:n Mats Peräsalon toimesta. Koulutuksessa käytiin läpi kennon kasaaminen ja kennon huolto, polttoputken huolto, laitteella tarvittavat säädöt sekä TEIS2 -käyttöjärjestelmän asetukset, että käyttö. Samalla laite todettiin valmiiksi menetelmän validointimittauksiin [29].

#### 6.2 Mittausasetukset

Laitteelle voidaan tehdä eri ajo-ohjelmia riippuen näytematriisista ja tarkoituksesta. Laitteen mittausmetodeina käytettiin Jyväskylässä aikaisemmin validointia varten tehtyjä mittausmetodeja, jotka suunniteltiin laitevalmistajan suosittelemien asetusten pohjalta. Ohjelmaan on asetettu seuraavat mittausmenetelmät; kennotesti, näytteiden ajo-ohjelma ja kuppien pesu ohjelma. Näytteiden ajomenetelmässä käytetään seuraavia asetuksia;

- Mittaukseen käytettävä aika 532 s
- näytteen palamisaika 300 s
- jäähdytysaika 160 s.

Kennotesti menetelmässä;

- Mittauksen kokonaisaika 360 s
- mittausaika 300 s
- mittauksen säätöaika 60 s

Kuppien pesuohjelmassa;

- Mittaukseen käytettävä aika 240 s
- kupin palamisaika 120 s
- jäähdytysaika 60 s

### 6.3 Huoltotoimenpiteet

Laitteen huoltotoimenpiteet voidaan jakaa rutiinihuoltotoimenpiteisiin ja vuosihuollon yhteydessä tehtäviin toimintoihin.

Päivittäisiä rutiinihuoltotoimenpiteitä ovat;

- Tyhjennetään titrauskenno ja huuhdellaan lasiosat tislatusella vedellä
- varmistetaan, että kennon lasiosat ovat puhtaat
- lasiosat kuivataan/ puhdistetaan pyyhkimällä paperipyyhkeellä
- huuhdellaan kenno uudelleen jäännösten varalta
- putsataan näytteesyöttäjä etanolilla tai asetonilla [28, s. 1; 29].

Vuosihuollon yhteydessä vaihdettavia osia ovat;

- Etikkahapon poistoputki (teflon)
- Happi-, ja argonkaasuletkut.

Lisäksi uuniin menevän kauhan tiivisteet suositellaan vaihdettavan puolen vuoden välein [29].

## 6.4 TE Instruments käyttöliittymä

TE Instruments ohjelmiston käyttöliittymä TEIS versio 2.3.5.26107 avulla ohjataan laitteen toimintaa. Sen avulla laitteen käyttö on yksinkertaista. Sillä voidaan suorittaa rutiinianalyysit tehokkaasti, nopeasti ja luotettavalla tavalla. TEIS2 ohjelmiston muokkausmahdollisuudet ovat laajat. Sillä on mahdollista muokata näyteluetteloita, mittausasetuksia, arvioida tuloksia sekä kalibrointisuoria. Tuloksista saa muokattua räätälöidyn raportin tai tulokset voidaan tallentaa haluttuun tiedostomuotoon. Huollot ja käytöntuki voidaan suunnitella ajoissa ilman suurempia käyttökatoja tai muita yllätyksiä, seuraamalla anturilukemia ja ohjelmaan luotuja lokitietoja. Ohjelmassa on neljä eri toimintakanavaa; Task Manager, Visual Devices, System status ja Sample manager [30, s. 4].

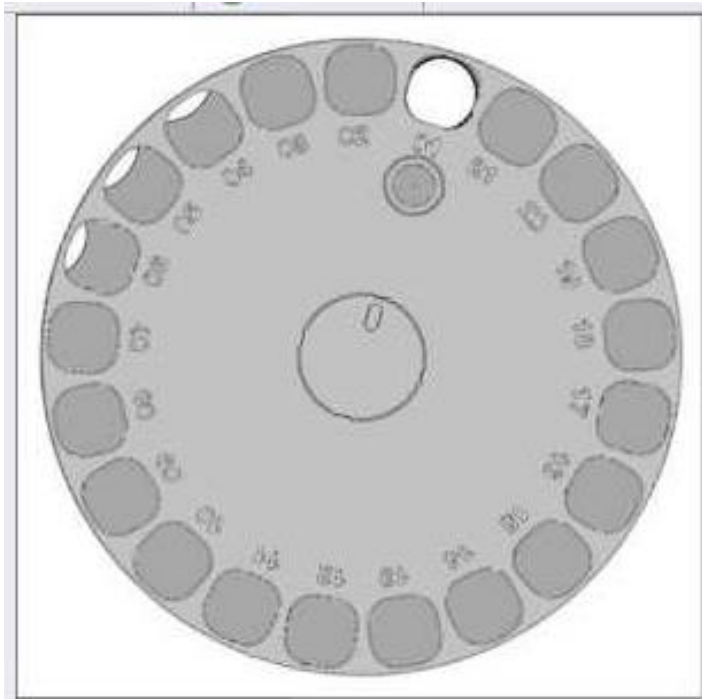
### 6.4.1 Tehtävien hallinta, Task Manager

Tehtävien hallinnan kautta laite ohjataan käynnistymään, sammumaan tai menemään valmiustilaan. Tehtävien hallinnassa valitaan laitteelle haluttu toiminto ja joko käynnistetään tai sammutetaan. Kun laiteella tiedetään olevan mittauksia edes kahden viikon välein, jätetään se valmiustilaan odottamaan seuraavaa mittauskertaa. Laite sammutetaan normaalisti vain lomien tai huollon ajaksi [30].

### 6.4.2 Visual devices

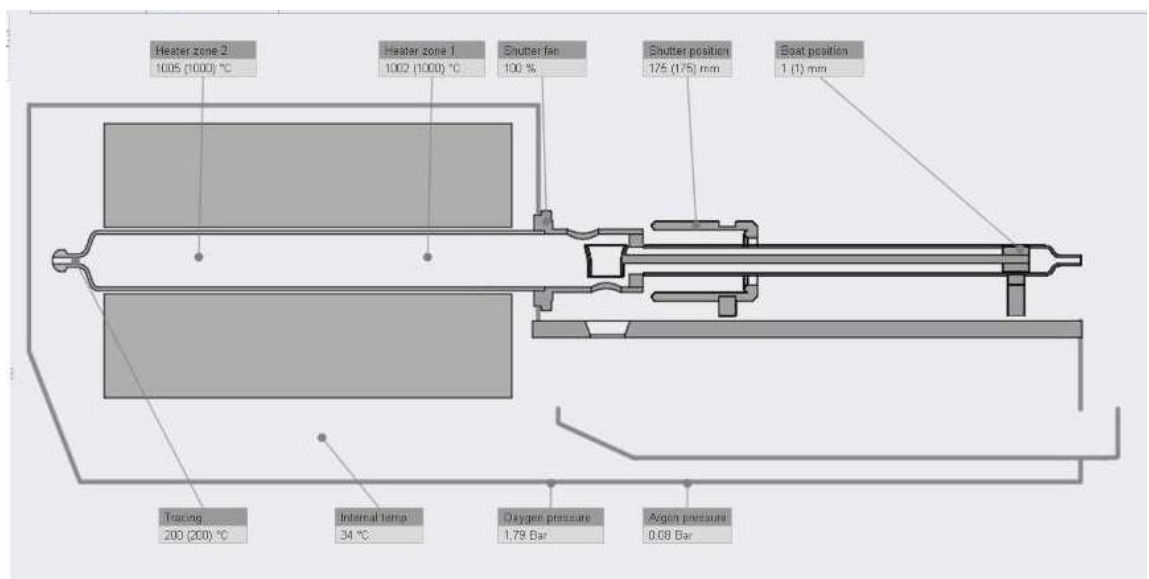
Visual devices kautta nähdään laitteeseen liitettyjen yksiköiden toiminnot. Tämän toiminnon kautta voi tarkistaa näytteensyöttäjän asennon, uunin ja titrauskennon parametrien lukemat. Näytteen automaattisyöttäjän näkymästä voidaan katsoa, mihin seuraava upokkaan vapaa paikka on kohdistettu (kuva 7). Mittaus alkaa vasta sitten, kun paikka vastaa näytteelle määrättyä seuraavana vapaana olevaa paikkaa.





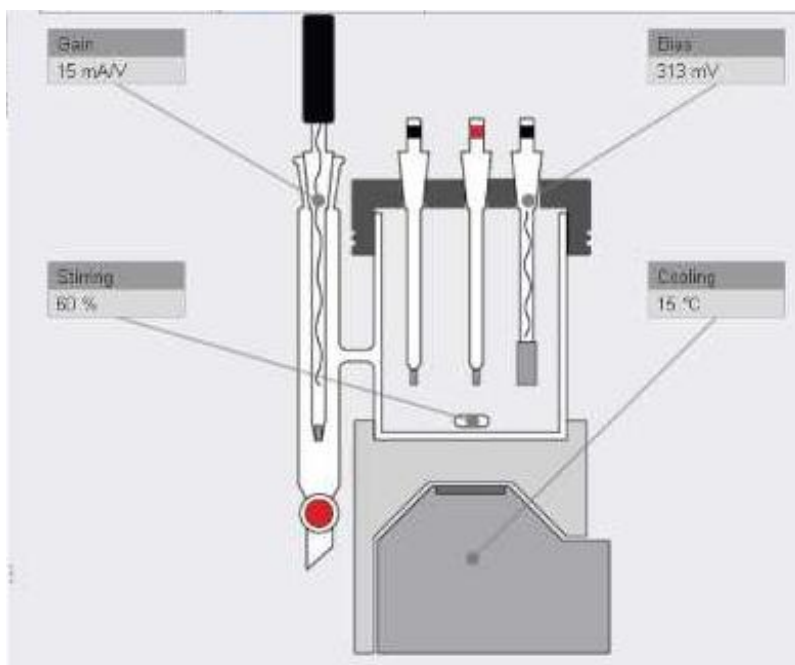
Kuva 7: Automaattisyöttäjän karuselli [31].

Uunin poikkileikkauksnäkyssä (kuva 8) voidaan seurata kauhan sijaintia ja upokkaan menoa kauhasa uuniin sekä uunin lämpötilan nousua ja laskua. Ohjelmaan on asetettu parametrien lukemat. Happikaasun paineen tulee olla n. 2 baaria ja uunin lämpötilan n. n. 1000 °C:ssa mittausten alkaessa. Lepotilassa uunin lämpötila on vähän alle 800 °C.



Kuva 8: Uunin asetukset [31, s. 34].

Titrauskennon parametrit nähdään kuvassa 9. Sekoituksen vakioasetus on 60 % ja kennon jäähdytys on asetettu 15 °C: n.



Kuva 9: Kulometrisen titrauskennon parametrit [31, s. 34].

BIAS eli mittaussysteemiin asetettu vertailujännite kertoo, millä mittauselektrodien jännitteellä systeemi on tasapainossa ja titraus lopetetaan. Halogeenimäärittäyksessä lukema on n. -315 mV [15, s. 6].

Gain eli vahvistussäätö tarkoittaa generaattorin virran tasoa mA:ssa, kun tulopotentiaali on 1 voltti. Se määrää kuinka suurella virralla systeemi vastaa havaittuun epätasapainotilanteeseen mittauskennossa. Säätö vaikuttaa suoraan mittaustapahtuman nopeuteen. Liian pieni vahvistus hidastaa mittausta. Liian suuri vahvistus aiheuttaa titrausvirtapiikkiin ylitystä nollaviivalle palatessa. Nollatilassa kennon gain-arvoksi on asetettu 15 mA/V [15, s. 6].

#### 6.4.3 Järjestelmän tila, System Status

Järjestelmän tilassa värikoodit ilmaisevat laitteen eri vaiheita. Laitteen etupaneelin merkkivalosta voi myös seurata toimintojen vaihtumista värin muuttuessa.

Värikoodit;



keltainen väri ilmaisee asetusten käynnistymisestä



sininen väri ilmoittaa mittauksen olevan käynnissä



vihreä väri ilmaisee, että lämpötilat ovat asettuneet

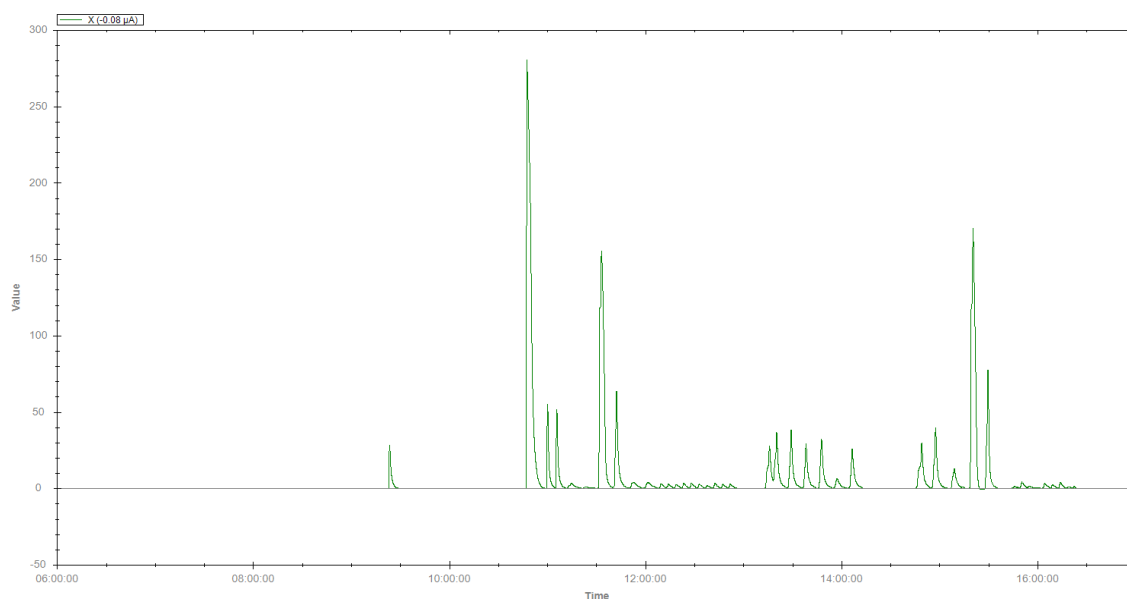


punainen väri kertoo, että jotain on vialla

Järjestelmän tila -ikkunasta voidaan seurata muun muassa kennon tasoittumista [31, s. 32-34].

#### 6.4.4 Näytteiden hallinta, Sample manager

Näytteiden hallinnassa hallitaan jo mitattuja ja kirjattuja, mutta myös mittaamattomia näytteitä. Kaikki näyteryhmät kirjataan täällä ja käynnistetään mittaukset. Näytteiden hallinta sallii näyteryhmien luomisen, näytteiden lisäämisen näyteryhmiin, näytetietojen tarkastelun ja tulosten manuaalisen integroinnin. Näytteet voidaan jakaa useampaan ryhmään saman päivän aikana. Kuvassa 10 näkyy yhden ajopäivän aikana kertyneet näytteiden signaalit [31, s. 39].



Kuva 10: Päivän ajot signaaleina.

Näytteiden kuvaajia voi seurata näytteiden hallinta -ikkunassa, mutta myös tehtävien hallinta -ikkuna näyttää mittauksen signaalin.

## 7 Näytteiden käsittely

Eurofins Labtium Oy:n Espoon toimipisteessä analysoidaan metsäteollisuudesta peräisin olevia vesinäytteitä. Prosessi- ja jätevedet tulevat metsäteollisuuden eri näytteenottopisteistä. Näiden AOX-pitoisuudet yleensä ylittävät mittausalueen, joten prosessi- ja jätevedet laimennetaan laitteelle sopivaan pitoisuuteen. Jos kyseessä on kuukausittain määritettävä näyte, voidaan näytteen pitoisuus ennakoida aiemman tuloksen perusteella. Silloin määrittäminen voidaan aloittaa käyttämällä samaa laimennoskerrointa kuin edellisellä kerralla. Laimennokset vaihtelevat 100-, 200-, 400- ja jopa 800- kertaaseen. Isoissa laimennoksissa laimennos suoritetaan kahdessa erässä. Prosessi- ja jätevesien AOX-pitoisuudet vaihtelevat 200 µg/l:sta jopa reilu 20 mg/l:ssa.

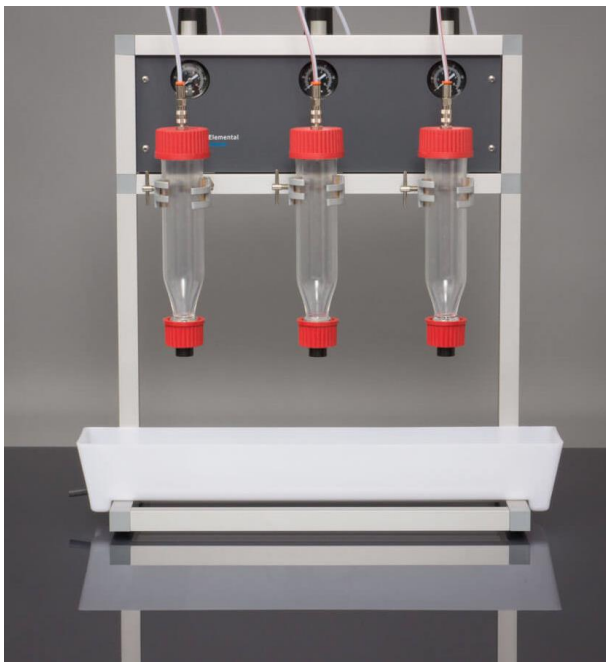
Luonnonvesinäytteet tulevat metsäteollisuuden läheisiltä vesistöalueiden näytteenottopisteistä. Luonnonvesinäytteiden AOX-pitoisuudet ovat yleensä matalia, joten niitä ei tarvitse laimentaa. Luonnonvesien AOX-pitoisuudet ovat luokkaa 15-100 µg/l:ssa.

Analysoitava näyte tehdään happamaksi typpihapolla. Näytteeseen lisätään aktiivihiili ja natriumnitraattiliuos. Näytettä ravistellaan vähintään tunnin verran, jonka aikana orgaaniset halogeeniyhdisteet sitoutuvat hiileen ja epäorgaaniset halogenidit korvautuvat nitraatti-ioneilla [7, s. 15].

### 7.1 Näytteen suodattaminen

Näytteen valmistelu AOX-määrittystä varten tapahtuu XPREP-3 suodatuslaitteiston avulla (kuva 11). Suodatuslaitteisto koostuu kolmesta erillisestä suodatusyksiköstä, joten se mahdollistaa kolmen näytteen samanaikaisen suodattamisen. Näyte suodatetaan adsorptiovaiheen eli ravistelun jälkeen. Suodatuksessa aktiivihiili erottuu vedestä kvartsiupokkaaseen argon paineen avulla, keskimäärin nopeudella 3 ml/min. Epäorgaaniset kloridit huuhdellaan suodatuksen lopuksi nitraattipesuliuksella. Suodatuksen

jälkeen kvartsiupokas siirretään Xplorer -laitteen automaattiseen näytteensyöttöjään [13; 14; 7, s. 17].



Kuva 11: Suodatusyksikkö Xprep-3 [13].

## 7.2 Aktiivihiili

Aktiivihiili on osoittautunut parhaaksi adsorptioväliaineeksi orgaanisten halogeenien määrittämisessä. Lähes kaikki orgaaniset halogeeniyhdisteet adsorboituvat vaivatta aktiivihiileen. Aktiivihiili on kuiva, musta jauhemainen tai rakeinen materiaali. Se koostuu melkein täysin hiilestä, jonka pinta-ala massayksikköä kohti on erityisen suuri, niin kuin huokoisuus. Yhdessä grammassa aktiivihiltä on aktiivista pintaa yli 500 m<sup>2</sup>. Aktivointitaso, joka on riittävä käyttökelpoiseen käyttöön, voidaan saada vain suurelta pinta-alalta. Kemiallinen jatkokäsittely parantaa usein adsorptio-ominaisuuksia. AOX menetelmässä parhaaksi aktiivihiileksi on todettu jodiluvultaan > 1050 mg/g oleva hiili, jonka reakoko on n. 10-50 µm ja kloridipitoisuus < 0,00015 %. ISO 9562:2004 standardin mukaan AWWA standardissa on määritetty, että aktiivihiilen jodiluvun on oltava suurempi kuin 1050 mg/g AOX-määrittämisessä [20, s. 10; 17; 18; 19].

### 7.2.1 Jodiluku

Jodiluku on tärkein parametri, jota käytetään aktiivihiihen suorituskyvyn kuvaamiseen. Todellisuudessa se vastaa vain hiilen tasapainokapasiteettia jodille, mutta kasvava jodiluku korreloi huokoisuuden lisääntymisen kanssa ja sen vuoksi sitä käytetään yleisenä suorituskykymittarina. Jodiluku on aktiivihiihen testauksessa laajalti käytetty parametri sen yksinkertaisuuden ja adsorbentin laadun nopean arvioinnin vuoksi. Monet hiilet adsorboivat ensisijaisesti pieniä molekyylejä. Ja koska jodi on melko pieni, se voi olla hyvä osoitus aktiivihiihen kapasiteetista hyvin pienissä ja/ tai suurenergisissä huokosissa. Jodiluku mittaa aktiivisuustasoa, joka määritellään milligrammoina jodia tasapainomassasta, jotka on adsorboitu yhdellä grammalla materiaalia, (mg / g). Mitä suurempi luku, sen korkeampi aktivoitumisaste. Tyypillinen jodiluvun vaihteluväli on 500 – 1200 mg/g [21].

### 7.3 Laitteet ja välineet

Näytteiden käsittelyyn tarvitaan seuraavia laitteita;

- Ravistelija IKA KS180 l/min
- suodatuslaitteisto TE Instruments XPREP-3.

ja seuraavia välineitä;

- Erlenmeyripulloja
- pH-liuoskoja
- annosteluvälineinä; annostelija 5,0 ml ja mittalusikka n. 50 mg
- kvartsiupokkaita.

Näytelaimennoksiin ja kalibrointiliuosten tekemiseen tarvitaan mittapulloja, mittalaseja ja eri tilavuusalueen omaavia automaattisia pipettejä.

### 7.4 Reagenssit ja kaasut

Menetelmässä käytetään kahta eri kaasua;

- Happikaasu, Instrument happi 5.0 puhtaus 99,999% ja
- argonkaasu, puhtaus 99,999%.

Menetelmässä tarvitaan useita reagensseja ja niiden on oltava laadultaan analyysi spesifistisesti puhdasta. Näytteiden laimentamiseen, reagenssien ja kontrollinäytteiden valmistamiseen käytetään Milli-Q -vettä, laadultaan 1, joka on tarkemmin määritelty ISO 3969:1987 standardissa.

Tarvittavia reagensseja ovat;

- Milli-Q-vesi, Milliporen Milli-Q Watersystemin vettä, AOX < 2 µg/l.
- Aktiivihili, TE Instrument CON100700(PANAL0101), AOX < 15 µg/g.
- Väkevä typpihappo, HNO<sub>3</sub>, tiheys 1,40 g/ml.
- Natriumkloridi, NaCl 0,2 ml/l.
- Natriumkloridi, NaCl 0,002 ml/l.
- Väkevä rikkihappo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tiheys 1,84 g/ml.
- Nitraattiliuos, Liuota 34 g natriumnitraattia, NaNO<sub>3</sub> veteen. Lisää 50 ml typpihappoa ja laimenna 2 l:ksi.
- Pesuliuos, Laimenna 50 ml nitraattiliuosta 1 litraksi vedellä.
- Kalibroinnin tarkistusliuos, 2-klorobentsoehappo Lot S6770963451 (tuote nro. 8.00463.0100). Liuota 110,4 mg 2-klorobentsoehappoa, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH veteen ja laimenna 100 ml:si. Tämä liuos sisältää 250 orgaanista klooria litrassa.
- Elektrolyyttiliuos, Laimenna 190 ml etikkaa 96 %, 250 ml:si vedellä.
- Natriumsulfiittiliuos, 1 mol/l. Liuota 12,6 g natriumsulfaattia, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> veteen ja laimenna 100 ml:si.
- Hopeakloridilla kyllästetty kaliumkloridiliuos, 3 mol/l, SI Analytics (L 301 4).
- Kaliumjodidi, KI.
- Tärkkelysliuos, 1 % m/m.
- Suolahappo, 0,1 mol/l [7, s. 9-12].

## 8 Menetelmän validointi

Validointi eli kelpoistaminen tarkoittaa, että menetelmä todetaan soveltuvan käyttötarkoitukseen ja asiakkaan tarpeisiin. Validointiin kuuluu arvioinnin suunnittelu, tavoitteiden laadinta, testien valinta ja menetelmän testaus, tulosten vertaaminen tavoitteisiin ja

johtopäätösten teko. Jokaisesta validoidusta menetelmästä laaditaan raportti tai täytetään validointikaavake. Nämä dokumentit ja alkuperäinen testausaineisto säilytetään menetelmien yhteydessä. Analyysimenetelmän tulisi tuottaa toistuvasti mahdollisimman luotettavaa ja tarkkaa tietoa mitattavasta parametrasta, kuten tunnistettavan aineen pitoisuudesta tai ainemäärästä. Validointimenettelyllä varmistetaan menetelmän tai testauksen toimivuus kyseisessä matriisissa. Validoinnista on pyrittävä tekemään aina mahdollisimman kattava [34, s.18-19; 35, s. 1].

Tässä työssä validointisuunnitelma tehtiin aiemmin laitteelle tehdyn validoinnin pohjalta. Validoinnin tarkoituksena oli todentaa Eurofins Labtium Oy:n TE Instruments Xplorer -laitteen toimivuus Eurofins Labtiumin AOX-menetelmälle EN ISO 9562:2004 (1116J). Laitteen käyttöönotosta ja menetelmän validoinnista tehtiin Finas:lle selvitys aineistopyynnön yhteydessä, koska menetelmä on akkreditoitu [10, s .5]. Validoinnissa määritettiin AOX-pitoisuus prosessi- ja jätevesistä. Taulukossa 5 on esitetty validoinnissa käytettyjä parametrejä, testaustapa ja tulosten hyväksymiskriteerit.

Taulukko 5: Validointisuunnitelman parametrit.

Parametri	Testi	Tuloksen hyväksymiskriteeri
<b>Määrittäysraja</b>	Lasketaan 0-tuloksista ja testataan standardilla (5 µg/l). Vähintään 6 toistomittausta/pvä ja testataan useampana päivänä (vähintään 3 päivänä)	0-tuloksista laskettu tulos (keskiarvo + 9 x σ <sub>0</sub> ) tulee olla alle määrittäysrajan (5 µg/l). Standardimittauksissa toistomittauksen keskiarvon tulisi olla mittausepävarmuuden puitteissa (20 %).
<b>Mittausalue</b>	Testataan standardisuoran lineaarisuus. Valmistetaan standardisuora 2,5; 5; 10; 20; 25; 50; 100; 200; 250; 300 µg/l	Mittausalueen 5- 300 µg/l tulokset tulee olla mittausepävarmuuden sisällä. Suoran lineaarisuus tulee tarkistaa.
<b>Toistettavuus</b>	Kontrollinäytteen (esim. 25 µg/l ja 250 µg/l) toistomittauksia rinnakkaisina päivinä useampana eri päivänä (väh. 10 tulosta useampana päivänä).	Tulokset eivät saa poiketa enemmän kuin mittausepävarmuus.



## 8.1 Toteamis- ja määrittäysraja

Menetelmän toteamisraja (LOD = Limit of detection) on pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti. Määrittäysraja (LOQ = limit of quantitation) on puolestaan pitoisuus, joka voidaan jo määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistotarkkuudella, ja jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. Menetelmän toteamis- ja määrittäysraja määritettiin kahdeksan nollanäytteen keskihajonnan avulla. Mittaustuloksista laskettiin menetelmän toteamis- ja määrittäysraja kaavojen 3 ja 4 avulla. Tulokset on esitetty taulukossa 6 [35, s. 3].

Taulukko 6: Nollanäytteiden tulokset.

Nollanäyte	µg/l
1	1,660
2	0,850
3	0,950
4	1,000
5	1,030
6	1,200
7	0,870
8	0,850
Keskiarvo:	1,05
Keskihajonta:	0,27
Toteamisraja:	1,87
Määrittäysraja:	3,50

Toteamisraja laskettiin kaavasta:

$$\text{LOD} = \mu_0 + 3 \times \sigma_0, \quad (3)$$

missä  $\mu_0$  = sokeanäytteen keskiarvo

$\sigma_0$  = sokeanäytteen keskihajonta

Määrittäysraja laskettiin kaavasta:

$$\text{LOQ} = \mu_0 + k \times \sigma_0, \quad (4)$$

missä k= menetelmälle asetettavista tarkkuusvaatimuksista riippuvainen kerroin.

Tässä tapauksessa käytettiin arvoa 9, koska kyseistä arvoa on käytetty myös aikanaan laitteen käyttöönottovalidoinnin yhteydessä.

### 8.1.1 Määrittäysrajan oikeellisuus

Saadun määrittäysrajan oikeellisuus varmistettiin analysoimalla viisi kontrollinäytteestä eli kalibroinnin tarkistusliuoksesta valmistettua näytettä, joissa teoreettinen liuospitoisuus vastasi 5 µg/l: a. Tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7: Määrittäysrajan oikeellisuus.

	Laimennoksen teoreettinen arvo 5 µg/l	Mitattu arvo µg/l
STD 1	5	4,68
STD 2	5	4,33
STD 3	5	4,56
STD 4	5	4,75
STD 5	5	5,11
Keskiarvo: (tavoite 5 µg/l)		4,69

Mitattujen arvojen keskiarvolla päästiin lähelle tavoiteltua 5 µg/l:a, joten määrittäysraja päätetään säilyttää ennallaan 5 µg/l:ssa.

### 8.2 Mittausalue ja lineaarisuus

Lineaarisella määrittäysalueella tarkoitetaan pitoisuusaluetta, jolla mitattavan vasteen ja konsentraation välinen riippuvuus on lineaarista. Lineaarisen alueen tunteminen on tärkeää, koska kaikilla laitetekniikoilla kalibroitikuvaajat alkavat kaareutumaan konsentraation kasvaessa ennemmin tai myöhemmin. Käytännössä lineaarinen määrittäysalue on kuitenkin usein eri kuin mittausalue. Mittausalue pyritään valitsemaan menetelmäkohtaisesti ja määritettävä komponentti huomioiden siten, että mittausalue vastaisi mahdollisimman hyvin näytteiden luontaisia pitoisuuksia (mitatut pitoisuudet useimmiten kalibroitialueen keskivaiheilla). Joissakin tapauksissa tämä tarkoittaa huomattavasti lineaarista määrittäysaluetta suppeampaa aluetta ja toisissa tapauksissa määrittäysalueen venyttämistä lineaarisen määrittäysalueen ulkopuolelle epälineaarisen kalibroitifunktion avulla [35, s.5].

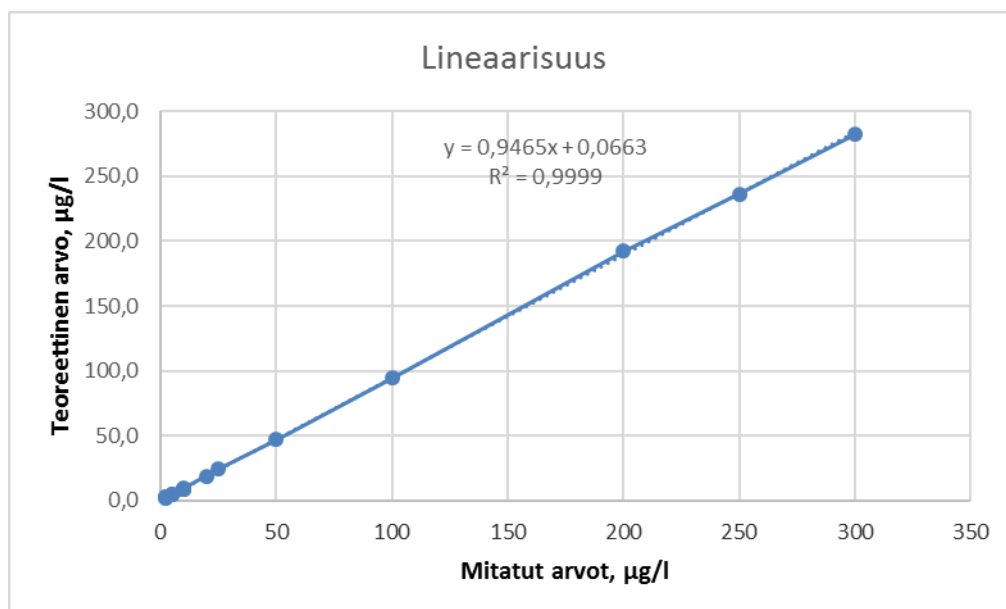
Lineaarisuutta tutkittiin mittaamalla kalibroinnin tarkistusliuoksia, joissa oli kasvavissa määrin AOX-pitoisuutta. Liuossarja tehtiin 10:lle eri pitoisuustasolle alkaen 2,5 µg/l:sta ja päättyen 300 µg/l:n. Pitoisuusalueet valittiin siten, että suurimman tutkittavan pitoi-

suus oli menetelmälle tavoitteena olevan mittausalueen yläpäässä. Mittaustulokset ovat esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8: Teoreettiset ja mitatut arvot.

Teoreettinen arvo µg/l	Mitatut arvot µg/l	Ero %
2,5	2,4	4 %
5	4,5	10 %
10	9,3	7 %
20	19,1	4 %
25	24,2	3 %
50	47,1	6 %
100	94,5	6 %
200	192,4	4 %
250	236,4	5 %
300	282,4	6 %

Teoreettisten ja mitattujen arvojen avulla piirrettiin kalibrointisuora ja laskettiin regressiosuoran yhtälö. Kalibrointisuoran kuvaaja nähdään kuvassa 12.



Kuva 12: Kalibrointisuora.

Korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,9999, joka täyttää korrelaatiokertoimelle asetetun vaatimuksen vähintään 0.99. Mittaustulosten ja kalibroitaisuoran perusteella voidaan todeta, että mittausalue on lineaarinen koko alueella 2,5 µg/l:sta aina 300 µg/l:n saakka.

### 8.3 Toistettavuus, systemaattinen ja satunnaisvirhe

Toistotarkkuus kuvaa sitä, kuinka paljon hajontaa esiintyy saman näytteen peräkkäisissä mittauksissa. Toistettavuus lyhyellä aikavälillä saadaan analysoimalla rinnakkaisnäytteitä ja laskemalla tuloksista hajonta. Toistettavuus pidemmällä aikavälillä (eli laboratorion sisäinen uusittavuus) antaa paremman kuvan laboratorion sisäisestä hajonnasta kyseisen menetelmän kohdalla.

AOX-menetelmän validoinnissa toistettavuus testattiin kontrollinäytteiden 25 µg/l ja 250 µg/l näytteiden avulla. Kontrollinäytettä 25 µg/l mitattiin yhteensä 11 kertaa ja mittaus tulokset kerättiin eri päiviltä. Tulokset olivat välillä 21,5 µg/l – 23,6 µg/l. Mittausepävarmuudeksi alueella 5 – 30 µg/l saatiin 16 % (liite 2 1(2)). Kontrollinäytettä 250 µg/l mitattiin 12 kertaa ja mittaus tulokset kerättiin eri päiviltä. Tulokset olivat välillä 230,4 µg/l – 284,1 µg/l. Mittausepävarmuudeksi alueella 30 – 500 µg/l saatiin 18 % (liite 2 2(2)) [35, s. 15]. Taulukkoon 9 on koottu eri pitoisuusalueiden systemaattinen virhe, satunnaisvirhe, mittausepävarmuus ja laajennetut mittausepävarmuudet.

Taulukko 9: Eri pitoisuusalueiden epävarmuustekijät.

Mittausepävarmuus	5 - 30 µg/l	30 – 500 µg/l	> 500 µg/l
Systemaattinen virhe, $s_{dr}$ (%)	8,23	8,99	7,25
Satunnaisvirhe, $s_r$ (%)	3,03	0,6	2,0
Mittausepävarmuus, $U_c$ (%)	8,2	9	6
Laajennettu mittausepävarmuus, $U$ (%)	<b>16</b>	<b>18</b>	<b>12</b>

### 8.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on testitulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon voidaan valitulla todennäköisyydellä katsoa olevan. Mittausepävarmuuden kvantitatiivinen ilmoittaminen tulosten yhteydessä on tärkeää, sillä sitä tarvitaan mm. arvioitaessa tulosten luotettavuutta, verrattaessa tuloksia ja menetelmiä kes-

kenään, tehtäessä johtopäätöksiä tuloksista tai verrattaessa tuloksia ohje- tai raja-arvoihin. Määrittelyn kokonaismittausepävarmuus muodostuu satunnaisvirheestä ”laboratorion sisäisestä uusittavuudesta” ( $u_{Rw}$ , satunnaisvirhe) ja systemaattisesta virheestä ”laboratorion poikkeamasta” ( $u_{bias}$ , systemaattinen virhe). Mittausepävarmuus ilmoitetaan tavallisesti suhteellisenä keskihajontana tai sen laskennallisena kerrannaisena (laajennettu mittausepävarmuus). Taulukossa 10 näkyy vertailu eri pitoisuusalueiden mittausepävarmuuksista ja vanhalle laitteelle ilmoitetut kokonaismittausepävarmuudet [22].

Taulukko 10: Pitoisuusalueita vastaavat mittausepävarmuus ja kokonaismittausepävarmuus.

Pitoisuusalue	Määrittäysraja	Mittausepävarmuus (uusi laite)	Kokonaismittausepävarmuus (vanha laite)
AOX $\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	%	%
5 - 30	5	16	30
30 - 500	30	18	15
> 500	500	12	10

## 8.5 Mukit-laskentaohjelma

Mittausepävarmuuden laskentaan käytettiin myös SYKE:n julkaisemaa MUKIT-laskentaohjelmaa, joka perustuu Nordtest Report 537-oppaaseen. Ohjelman laskennassa käytettiin näytteiden rinnakkaismäärittysten ja kontrollinäytteiden tuloksia. Taulukossa 11 ja liitteessä 7 on esitetty arvioinnin tulokset.

Taulukko 11: Yhteenveto MUKIT-menetelmän mittausepävarmuuksista.

Pitoisuusalue ( $\mu\text{g/l}$ )	Laboratorion sisäinen toistettavuus, $u(Rw)$	Menetelmän poikkeama, $u(bias)$	Yhdistetty mittausepävarmuus, $u$	Laajennettu mittausepävarmuus, $U$
5-300	3,11 %	7,36 %	7,99 %	16 %

Laboratorion sisäinen toistettavuus aiheuttaa n. 3 % poikkeaman tuloksiin. Kyseessä oleva poikkeama on sisällytetty mittausepävarmuusarvioon. Laboratorion poikkeama ( $u_{bias}$ ) on menetelmän systemaattisen virheen mitta [35, s. 13].

## 8.6 Vertailtavuus

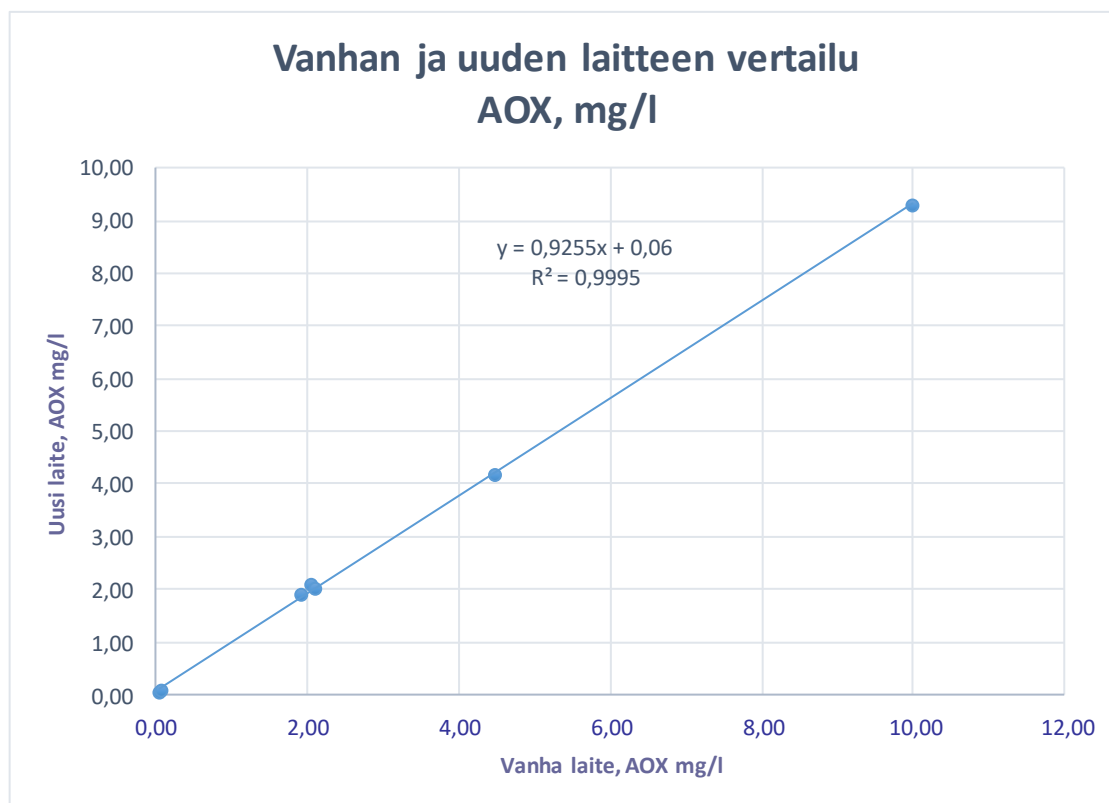
Tarkkuus kuvaa mitatun arvon ja oikean arvon läheisyyttä. Tarkkuusalue kuvastaa siis sitä, että kuinka paljon yksittäinen analyysituloks voi poiketa oikeasta arvosta. Tällä tavoin määritetty tarkkuusalue on hyödyllinen arvioitaessa mittausepävarmuuslaskelmien oikeellisuutta. Sitä voidaan arvioida vertaamalla tuloksia toisen menetelmän antamiin tuloksiin joko määrittämällä sertifioituja referenssimateriaaleja tai tekemällä tunnettuja lisäyksiä. Menetelmän tarkkuutta ja tulosten oikeellisuutta voidaan tutkia käyttämällä luotettavaksi tunnettua vertailumenetelmää apuna. Tuloksia ei voida hyödyntää sellaisenaan mittausepävarmuuslaskelmissa, mutta ne antavat tukea ja syvyyttä validointiin [35, s.13].

Tässä työssä tarkkuus toteutettiin vertailemalla uuden ja vanhan laitteen menetelmän eroja. Vertailua varten mitattiin pitoisuudeltaan vaihtelevia näytteitä kahdella eri menetelmällä. Mittaukset suoritettiin sekä uudella TE Instruments Xplorer -laitteella, että vanhalla Euroglas BV, ECS 1000 laitteella lyhyellä aikavälillä. Saadut tulokset koottiin kahdeksan jätevesinäytteen eri AOX-pitoisuusalueilta. Mittaustulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9: Vertailunäytteiden mitatut arvot.

AOX, mg/l	
Vanha laite	Uusi laite
0,056	0,049
0,081	0,080
1,99	1,88
2,05	2,00
2,10	2,10
4,47	4,16
10,0	9,30

Mitattujen arvojen perusteella piirettiin menetelmien vertailusuora ja laskettiin regressiosuoran yhtälö. Vertailusuora nähdään kuvassa 13.



Kuva 13: Vertailusuora.

Taulukon 9 ja vertailusuoran, kuva 15 perusteella voidaan todeta, että uusi ja vanha laite ovat hyvin vertailtavissa keskenään. Tulokset poikkesivat kahden näytteen osalta enemmän kuin mittausepävarmuus sallii, mutta yksittäistä määrittystä tarkasteltaessa, tulokset eivät poikkea keskenään merkittävästi.

## 8.7 Vertailukokeet

Eurofins laatuvastuuhenkilöt laativat vuosittain suunnitelman vertailukokeisiin osallistumisesta. Vertailukoesuunnitelma laaditaan siten, että vähintään kerran nelivuotiskaudella osallistutaan akkreditoitujen menetelmien osalta vertailukokeeseen ja vertailukokeiden tulokset toimitetaan vertailukokeen järjestäjälle. Vuosittaisen vertailukoesuunnitelman lisäksi tehdään 5-vuotissuunnitelma, jota päivitetään vuosittain. Mikäli tulokset ovat hylättyjä tai eivät täytä ennalta asetettuja kriteereitä, osallistumistiheyttä muutetaan [34, s. 1].

Eurofins Labtium Oy Espoon laboratorio osallistuu erilaisiin laboratorioiden välisiin erityyppisten järjestämiin vertailukokeisiin tarvittaessa. Jos edellisessä vertailukokeessa on menestytty hyvin, voidaan seuraavan kokeen tarpeellisuutta miettiä.

Tämän työn validointimittauksien aikaan AOX-määritys oli osallisena kansainvälisen Aquacheck:n järjestämässä vertailukokeessa. Taulukossa 12 esitetyistä tuloksista vertailuun lähetettiin vanhan Euroglas -laitteen antama tulos. Mutta, niin kuin tuloksista huomataan Xplorer -laitteen antama tulos ei poikennut tästä.

Taulukko 12: Vertailukokeen mittaustulokset.

Suorite	1116L
Suoritteen kuvaus	AOX (vesi)
Parametri	AOX mg/l
Määritysraja	0,5
Asiakkaan näytetunnus	mg/l
Round AQ0582 (Euroglas)	3,4
Round AQ0582 (Xplorer)	3,4

Vertailukokeesta saimme lisätietoa menetelmän tarkkuudesta validoinnin yhteydessä. Vertailukokeeseen osallistui yhteensä 14 laboratoriota. Tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13: Vertailukokeen tulokset.

Result	Units	Z Score	Assigned Value	Ux AV	SDPA	Exp.SDPA	Number of results	Median	Mean	Robust SD	SD
3.40	mgCl/L	-0.31	3.51	0.02	0.35	N/A	14	3.40	3.46	0.260	0.272

Saamamme tulos sijoittuu tuloksissa lähelle keskiarvoa ja poikkeaa vertailuarvosta (= assigned value) vain vähän. Näin ollen tulos on erittäin hyvä. Vertailukokeen keskiarvon ja keskihajonnan ero on pieni. Vertailukokeen tulokset on esitetty myös liitteessä 7.

## 9 Johtopäätökset

TE Instruments Xplorer AOX –laite saatiin otettua tuotannolliseen käyttöön Eurofins Labtium Oy:n Espoon laboratoriossa. Validoinnin tarkoituksena oli osoittaa, että laite toimii oikealla tavalla ja se antaa luotettavia tuloksia. Mittaustulokset osoittivat, että Labtiumin menetelmä EN ISO 9562:2004 (1116J) soveltuu Xplorer laitteelle AOX-



pitoisuuksien määrittämiseen luonnon-, prosessi- ja jätevesinäytteille sekä täyttää validointisuunnitelmassa määritellyt kriteerit.

Laitteen herkkyys riittää menetelmän aiemmin asetettuun määrittämissrajaksi 5 µg/l. Mittausalueeksi päätettiin pitoisuusalue 5-300 µg/l, joka oli kontrollinäytteiden mittaustulosten perusteella lineaarinen koko alueella. Laite oli hyvin toistettava kontrollinäytteiden 25 µg/l ja 250 µg/l sekä rinnakkaismäärittysten osalta. Tälle laitteelle todettiin olevan tyypillistä, että kontrollinäytteiden mitattujen pitoisuuksien keskiarvo on linjassaan teoreettisen arvon alapuolella.

Pitoisuusalueiden mittausepävarmuudet saavutettiin kahden pitoisuusalueen osalta. Menetelmän mittausepävarmuudet voidaan pitää ennallaan pitoisuusalueilla 5 – 30 µg/l 30 % ja > 500 µg/l 10 %, taulukossa 10 esitettyjen eri pitoisuusalueiden mittausepävarmuuksien perusteella. Pitoisuusalueen 30 – 500 µg/l osalta päädyttiin käyttämään 18 %:n mittausepävarmuutta, kunnes rinnakkaismäärittysten on kertynyt riittävästi mitausdataa ja mittausepävarmuutta voidaan tarkentaa. Mittausepävarmuuden laskennassa selvisi, että laboratorion sisäinen toistettavuus aiheuttaa n. 3 % poikkeaman tuloksiin.

Kontrollinäytteiden ja rinnakkaismäärittysten seurannassa käytettävien valvontakorttien hälytys- ja valvontarajat lasketaan tällä hetkellä vielä tulosten keskiarvon perusteella. Rajat tullaan kiinnittämään, kunnes mitausdataa on kertynyt tarpeeksi.

Validointiaineisto esitetään seuraavan auditoinnin yhteydessä. Laitteella tullaan testaamaan paperi-, sellu- ja kartonkinäytteitä jatkossa. Lisäksi näytteen käsittelyyn liittyvää systemaattista virhettä voidaan tutkia. Uusi laite sai menetelmäohjeen myötä laboratorion sisäisen testikoodin 1117L (Adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien (AOX) määrittäminen).

## Lähteet

- 1 Eurofins yrityssivut. Eurofins-tietolomake. <<https://www.eurofins.com/about-us/our-business/eurofins-fact-sheet/>> Luettu 19.6.2020.
- 2 Eurofins yrityssivut. SNIF-NMR® -konsepti. <<https://www.eurofins.com/food-and-feed-testing/food-testing-services/authenticity/snif-nmr-concept/>> Luettu 19.6.2020.
- 3 Eurofins Env Suomi yleisesittely. Powerpoint. Eurofins Environment Testing - ympäristöanalyysit ja asiantuntijapalvelut. Luettu 17.8.2020.
- 4 Eurofins viikkotiedote 34/ 2019. Luettu 3.6.2020.
- 5 Labtiumin kotisivut <<https://labtium.fi/>>. Luettu 3.6.2020.
- 6 Akkreditointi. < <https://labtium.fi/labtium-oy/akkreditointi/>>. Luettu 3.6.2020.
- 7 Veden laatu, adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien (AOX) määrittäminen. ISO 9562:2004.
- 8 Veden laatu, adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien (AOX) määrittäminen. SFS-EN 1485 1997-03-10.
- 9 Lähete 75727. Intermed Oy 28.11.2019. Huoltoraportti.
- 10 T025 aineistopyyntö 191210\_12\_HK Word-tiedosto, FINAS aineistopyyntö.
- 11 Trace Elemental Instruments. Microcoulometry. <<https://www.teinstruments.com/knowledge-database/microcoulometry>>.
- 12 Trace Elemental Instruments. Xplorer. <<https://www.teinstruments.com/product/xplorer>>.
- 13 Trace Elemental Instruments. Xprep-3. <<https://www.teinstruments.com/product/xprep-3>> Luettu 5.8.2020.
- 14 Trace Elemental Instrument. Batch method. <<https://www.teinstruments.com/knowledge-database/batch-method>>.
- 15 Euroglas BV laitteen manuaali. Manual for determination of AOX, POX, and EOX. Euroglas BV. Version 1. date 31/5/88.

- 16 Laatukäsikirja Nab Labs Oy LKO-202. Laitekansio: AOX-analysaattori. 17.11.2016.
- 17 Wikipedia. Activated carbon. <[https://en.wikipedia.org/wiki/Activated\\_carbon](https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon)>. Luettu 31.8.2020.
- 18 Wikipedia. Aktiivihiili. <<https://fi.wikipedia.org/wiki/Aktiivihiili>>. Luettu 31.8.2020.
- 19 Aktiivihiilen sertifikaatti. Trace Elemental Instruments. Certificate of Analysis. Activated carbon AOX batch.
- 20 Oppinäytetyö. Aktivointiolosuhteiden vaikutukset puupohjaisen aktiivihiilen ominaisuuksiin ja adsorptiokykyyn. Tamminen Juho. <<http://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201910275824>>.
- 21 Jodiluvun merkitys. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 30th Jan, 2015 Martin O'Brien + Case Western Reserve University, 28th Jan, 2015 <[https://www.researchgate.net/post/What\\_is\\_iodine\\_number\\_in\\_terms\\_of\\_activated\\_carbon\\_What\\_is\\_the\\_significance\\_of\\_iodine\\_number\\_How\\_to\\_find\\_itB\\_estani\\_Benaouda](https://www.researchgate.net/post/What_is_iodine_number_in_terms_of_activated_carbon_What_is_the_significance_of_iodine_number_How_to_find_itB_estani_Benaouda)> Luettu 31.8.2020.
- 22 Menetelmäohje 1.2.1116J Adsorboituvien orgaanisesti sitoutuneiden halogeenien (AOX) määrittäminen.
- 23 Oppinäytetyö: Sellutehtaan jäteveden esikäsittelyn vaikutus AOX:n hajoamiseen. Emmi Kuusitunturi. <[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/81066/Oppari\\_Emmi\\_Kuusitunturi.pdf?sequence=1](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/81066/Oppari_Emmi_Kuusitunturi.pdf?sequence=1)>.
- 24 Metsäteollisuuden ympäristötilastot vuodelta 2012. <<https://extranet.metsateollisuus.fi/mediabank/606.pdf>>. Luettu 26.9.2020.
- 25 Teollisuuden vesistökuormitus. <[https://www.ymparisto.fi/FI/Kartat\\_ja\\_tilastot/Vesistojen\\_kuormitus\\_ja\\_luonnon\\_huuhoutuma/Teollisuuden\\_vesistokuormitus](https://www.ymparisto.fi/FI/Kartat_ja_tilastot/Vesistojen_kuormitus_ja_luonnon_huuhoutuma/Teollisuuden_vesistokuormitus)>. Luettu 9.6.2020.
- 26 Metsäteollisuuden tilastot. Päästöt veteen. <<https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/ymparisto/>>. Luettu 26.8.2020.
- 27 Menetelmä-ohje KCL Services. Kemiallinen analytiikka 21.7.2004. Massa, paperi, kartonki – Kokonaiskloorin (TCL) ja orgaanisesti sitoutuneen kloorin (OCl) määrittäminen.
- 28 Tips & Tricks TX Microcoulometry 5 sivua. Luettu 4.8.2020.

- 29 Xplorer-laitteen käyttökoulutus, muistiinpanot 22.11.2019 Anna Keskitalo ja Tiina Pelkonen.
- 30 Trace Elemental Instruments. Xplorer esite.  
<<https://www.teinstruments.com/sites/default/files/brochure/xplorer.pdf>>.
- 31 Trace Elemental Instruments. User Manual. Xplorer-X. DOC0100200 user manual.
- 32 Metsä Fibre Oy:n Kemin biotuotetehtaan YVA-selostus. Jätevesien vesistövaikutukset, täydennysosa. Jukka Tana 29.11.2019. <LAP-PI\_YVA\_Metsa\_Fibre\_Arviointiselostus\_taydennys\_jateveden\_vesistovaikutukset%20(1).pdf>.
- 33 Joutsenmerkin kriteerit. Paperituotteet-perusmoduuli. Versio 2.4.  
<<https://joutsenmerkki.fi/wp-content/uploads/2017/03/Perusmoduuli-2.4.pdf>>.
- 34 Eurofins Environment Testing toimintakäsikirja SFS-EN ISO/IEC 17025:2017 SFS-EN ISO 14001:2015. Versio 2.2.  
<<http://intra/Toimintakasikirja/Handbook/EUROFINS%20ENVIRONMENT%20TESTING%20TOIMINTAK%c3%84SIKIRJA.pdf>>.
- 35 Eurofins Environment Testing toimintaohje 5. Validointi, kemialliset menetelmät.  
<http://intra/Toimintakasikirja/Handbook/Toimintaohje%205%20Kemiallisten%20menetelmien%20validointi.pdf>.
- 36 Mukit mittausepävarmuusohjelma. <[https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu\\_ ja\\_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut\\_ ja\\_sopimuslaboratorio/MUkit\\_mittausepavarmuusohjelma](https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ ja_sopimuslaboratorio/MUkit_mittausepavarmuusohjelma)>.
- 37 Akkreditointiprosessi.  
<<https://www.finas.fi/akkreditointi/Akkreditointiprosessi/Sivut/default.aspx>>.
- 38 Akkreditoidun laboratorion voimassa oleva pätevyysalue.  
<<https://www.finas.fi/Documents/T025%20M34%202020.pdf#search=T025>>.
- 39 Finnulpin arvioitujen ympäristövaikutukset.  
<<https://www.finnulp.fi/ymparistovaikutusten-arviointi/>>.
- 40 Eurofins Environment Testing toimintaohje 8. Laadunvalvonta ja valvontakortit.

## Akkreditointitodistus

T025/M34/2020  
Vaatus/Requirement  
25.6.2020  
02.11.2022  
www.finas.fi

Liite 1 / Appendix 1  
SFS-EN ISO/IEC 17025:2005  
Päätöksen päiväys / Date of decision  
Päätöksen viimeinen voimassaolopäivä / Date of expiry  
Voimassaoleva pätevyysalue / Current scope of accreditation

Sivu / Page 1(8)

## AKKREDITOITU TESTAUSLABORATORIO

ACCREDITED TESTING LABORATORY



EUROFINS LABTIUM OY

Tunnus Code	Laboratorio Laboratory	Osoite Address	www WWW
T025	Eurofins Labtium Oy Espoon laboratorio	Tekniikantie 2 02150 ESPOO	<a href="http://www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus">www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus</a>
	Eurofins Labtium Oy Espoo Laboratory	Tekniikantie 2 FI-02150 ESPOO FINLAND	<a href="http://www.eurofins.fi/environmentandindustry">www.eurofins.fi/environmentandindustry</a>
	Eurofins Labtium Oy Kuopion laboratorio	Neulaniementie 5 70211 KUOPIO	<a href="http://www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus">www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus</a>
	Eurofins Labtium Oy Kuopio Laboratory	Neulaniementie 5 FI-70211 KUOPIO FINLAND	<a href="http://www.eurofins.fi/environmentandindustry">www.eurofins.fi/environmentandindustry</a>
	Eurofins Labtium Oy Sodankylän laboratorio	Poikajuntintie 34 99600 SODANKYLÄ	<a href="http://www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus">www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus</a>
	Eurofins Labtium Oy Sodankylä Laboratory	Poikajuntintie 34 FI-99600 SODANKYLÄ FINLAND	<a href="http://www.eurofins.fi/environmentandindustry">www.eurofins.fi/environmentandindustry</a>
	Eurofins Labtium Oy Jyväskylän laboratorio	Koivurannantie 1 40400 JYVÄSKYLÄ	<a href="http://www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus">www.eurofins.fi/ymparistojateollisuus</a>
	Eurofins Labtium Oy Jyväskylä Laboratory	Koivurannantie 1 FI-40400 JYVÄSKYLÄ FINLAND	<a href="http://www.eurofins.fi/environmentandindustry">www.eurofins.fi/environmentandindustry</a>

Testausalat  
Fields of testing

Ympäristötestaus  
Environmental testing

Materiaali- ja tuotetestaus  
Material and product testing

FINAS kuuluu European co-operation for Accreditation (EA) monenkeskiseen tunnustamissopimukseen (EA MLA).  
FINAS is a signatory of the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement for accreditation.

## Akkreditoinnin AOX-menetelmän todistus

T025/M34/2020

Liite 1 / Appendix 1

Sivu / Page 6(8)

Vaatus/Requirement

SFS-EN ISO/IEC 17025:2005

25.6.2020

Päätöksen päiväys / Date of decision

02.11.2022

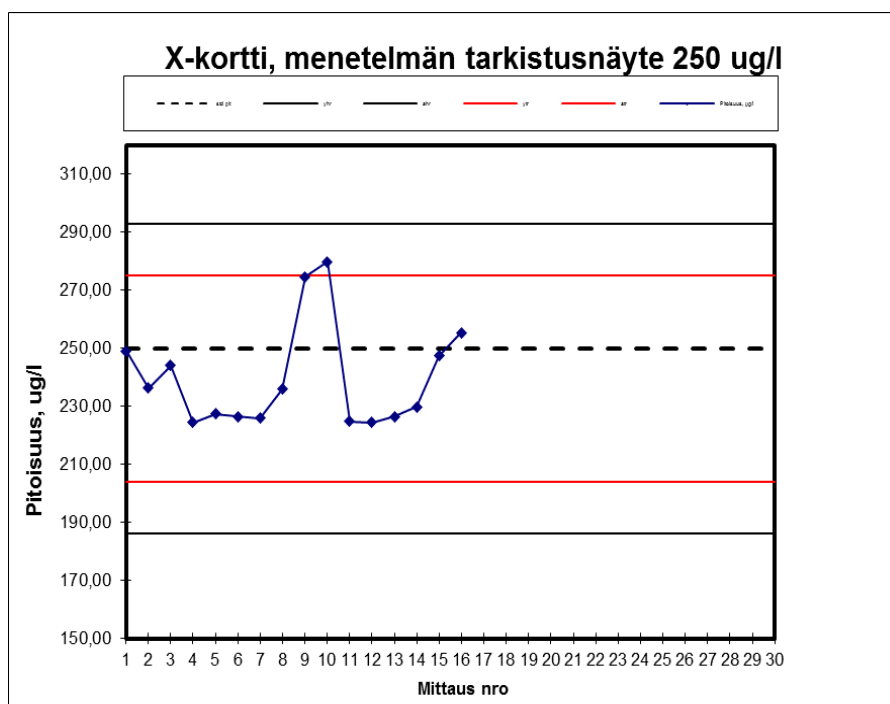
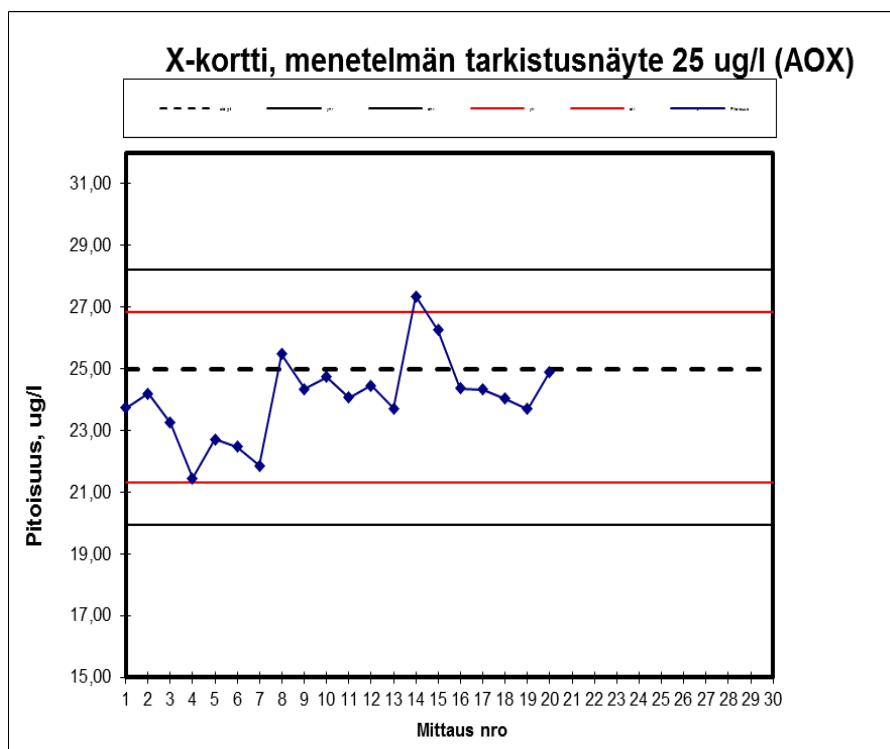
Päätöksen viimeinen voimassaolopäivä / Date of expiry

www.finas.fi

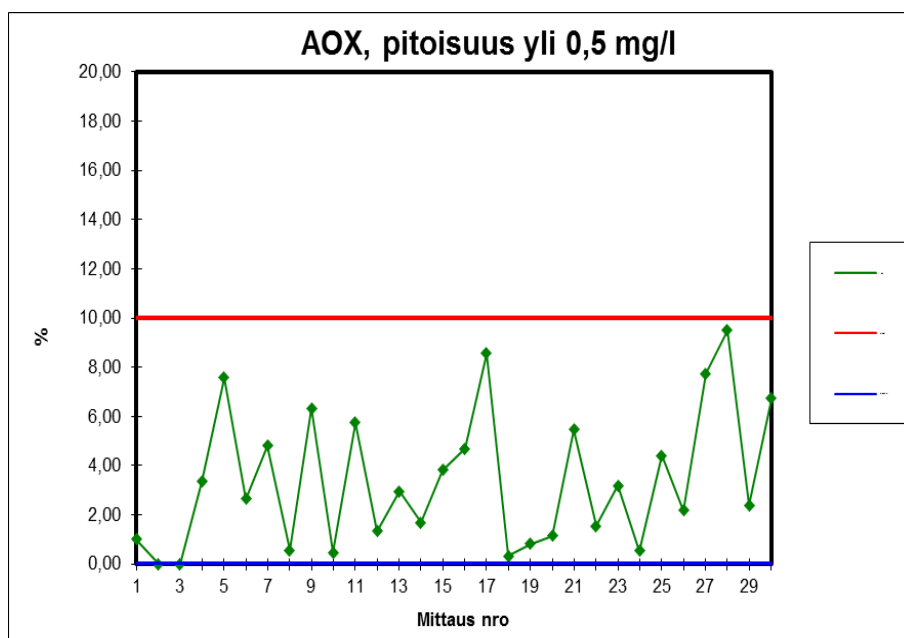
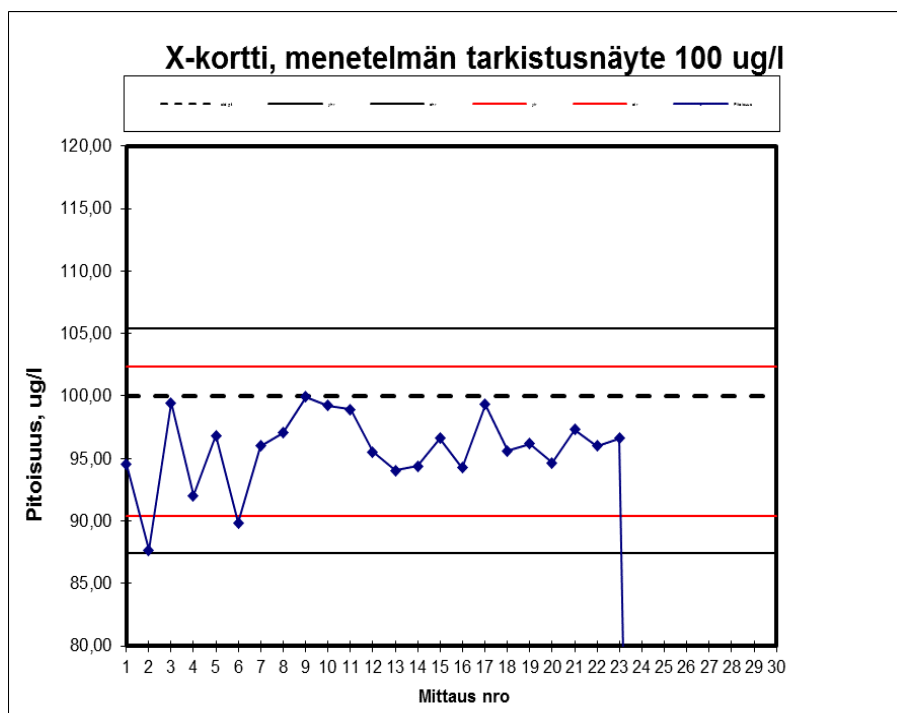
Voimassaoleva pätevyysalue / Current scope of accreditation

PÄTEVYYSALUE SCOPE OF ACCREDITATION			
Testattava materiaali / tuote <i>Material / product tested</i>	Testityyppi, mitta-alue <i>Type of test, measured range</i>	Testausmenetelmä <i>Test method</i>	Paikka- kunta <i>City</i>
Luonnonvesi ja savukaasujen kuplitusliuokset ja liukoisuustestiliuokset <i>Natural water and absorption solutions of stack emission and leaching test solutions</i>	Elohopea, Hg <i>Mercury, Hg</i>	SFS-EN ISO 17852:2008, muunneltu / <i>modified</i>	Espoo
Luonnonvesi ja savukaasujen kuplitusliuokset <i>Natural water and absorption solutions of stack emission</i>	Hivenalkuaineet (31) <i>Trace elements (31)</i>	SFS-EN ISO 17294-2:2016	Espoo
Liukoisuustestiliuokset <i>Leaching test solutions</i>	Hivenalkuaineet (25) <i>Trace elements (25)</i>	SFS-EN ISO 17294-2:2016	Espoo
Luonnonvesi <i>Natural water</i>	Pääkomponenttialkuaineet (10) <i>Major elements (10)</i>	SFS-EN ISO 11885:2009	Espoo
Liukoisuustestiliuokset <i>Leaching test solutions</i>	Pääkomponenttialkuaineet (8) <i>Major elements (8)</i>	SFS-EN ISO 11885:2009	Espoo
Luonnonvesi ja prosessivesi <i>Natural water and process water</i>	Orgaaninen kokonaishiili, TOC <i>Total organic carbon, TOC</i>	SFS 1484:1997	Espoo
Prosessivesi ja jätevesi <i>Process water and waste water</i>	AOX	EN ISO 9562:2004	Espoo

## Kontrollinäytteiden x-kortit



### Kontrollinäytteen 100 µg/l x-kortti ja > 500 µg/l rinnakkaisten r-kortti





## Herättelynäytteen, 0,1 mol/l HCl kuvaaja

Voltaweg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0) 15 8795559[Http://www.TEInstruments.com](http://www.TEInstruments.com)  
Info@TEInstruments.comTrace Elemental  
Instruments

Signal : X

HCl

Area : 48030.96

Sample amount : 5.00 uL

Sample position : 1

Dilution factor : 1

Density : 1

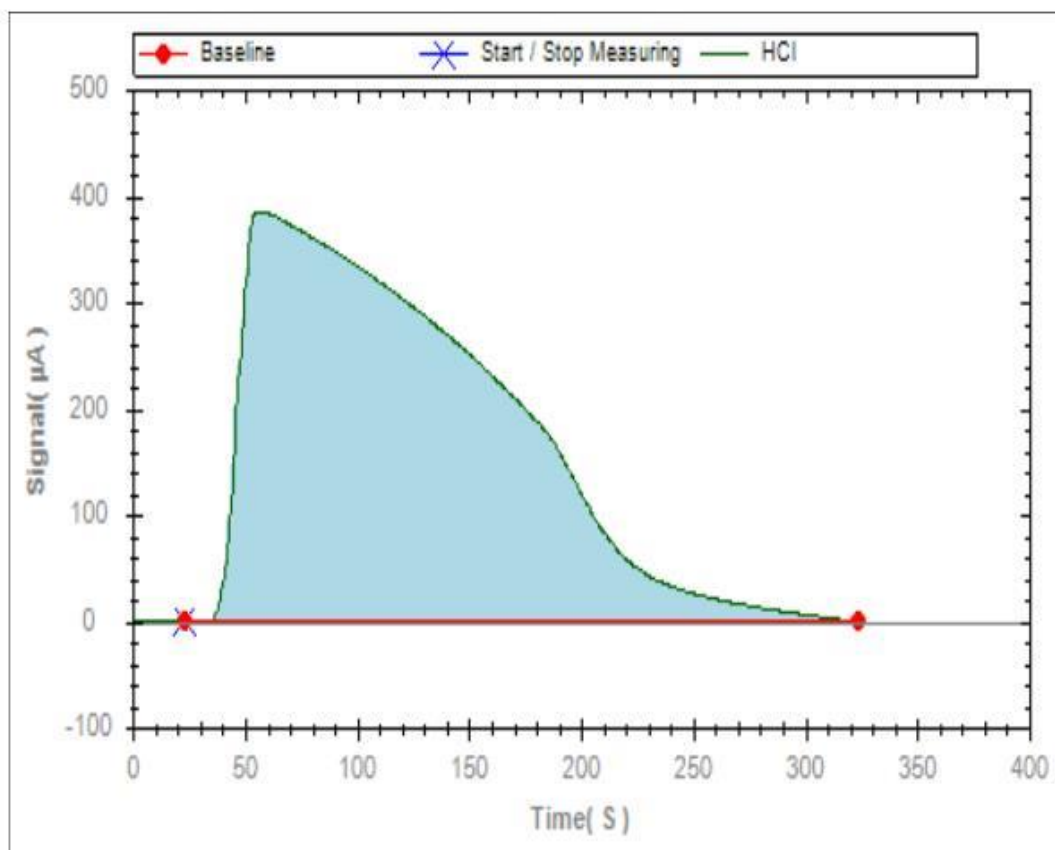
Concentration : 0.10 mol\_L

Method : Cell test (0/7)

Analysis date : 05-03-20 09:59 AM

Sample type : Sample

Comment :



Analyst name : Testi

Sample list name : 05-03-20

Print date : 30-09-20

## Kennontarkastusnäytteen kuvaaja

Voltaweg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0) 15 8795559Http://www.TEInstruments.com  
Info@TEInstruments.comTrace Elemental  
Instruments

Signal : X

kennotesti

Area : 4058.05

Sample amount : 20.00 uL

Sample position : 3

Dilution factor : 1

Density : 1

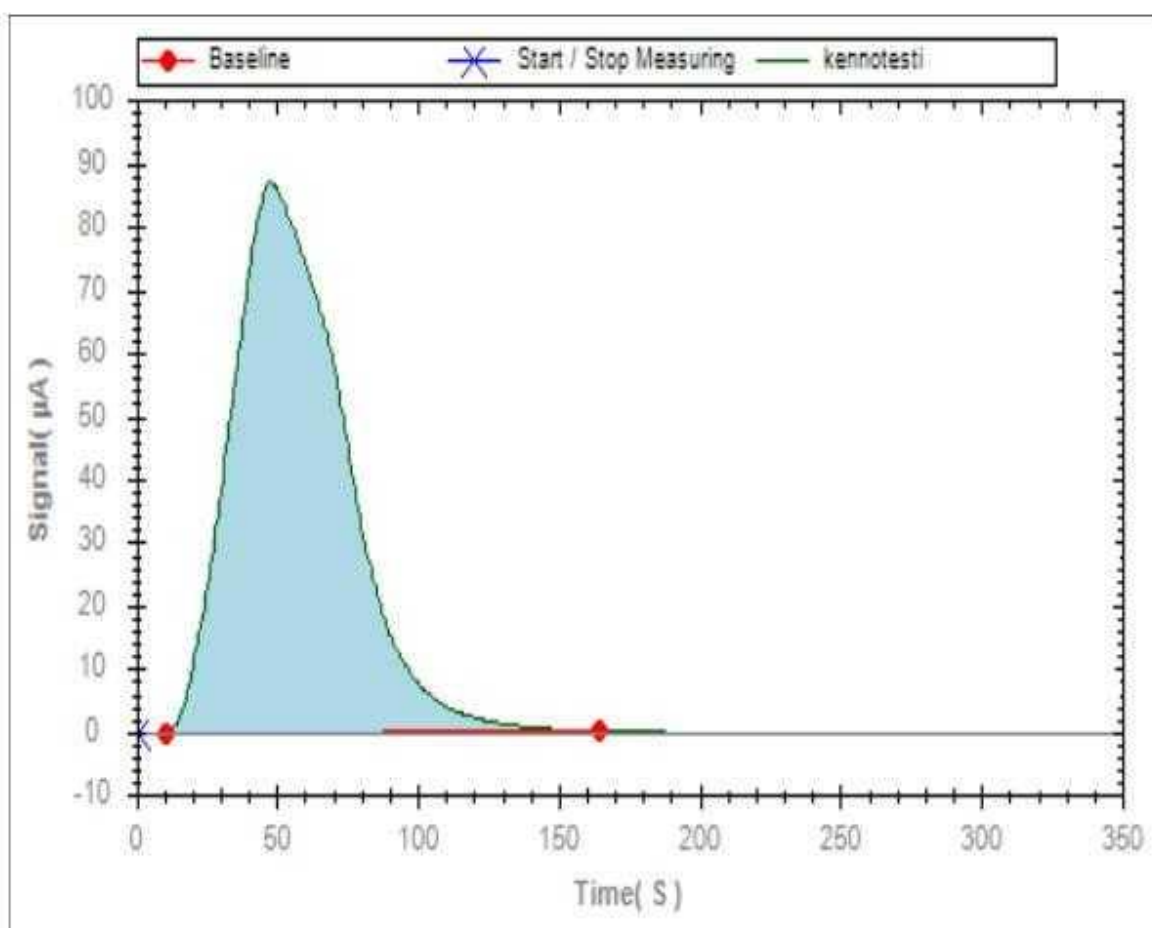
Concentration : 2.10 mmol\_L

Method : Cell test (0/7)

Analysis date : 03-02-20 12:09 PM

Sample type : Sample

Comment :



Analyst name : Testi

Sample list name : 03-02-20

Print date : 30-09-20

## Nollanäytteen kuvaaja

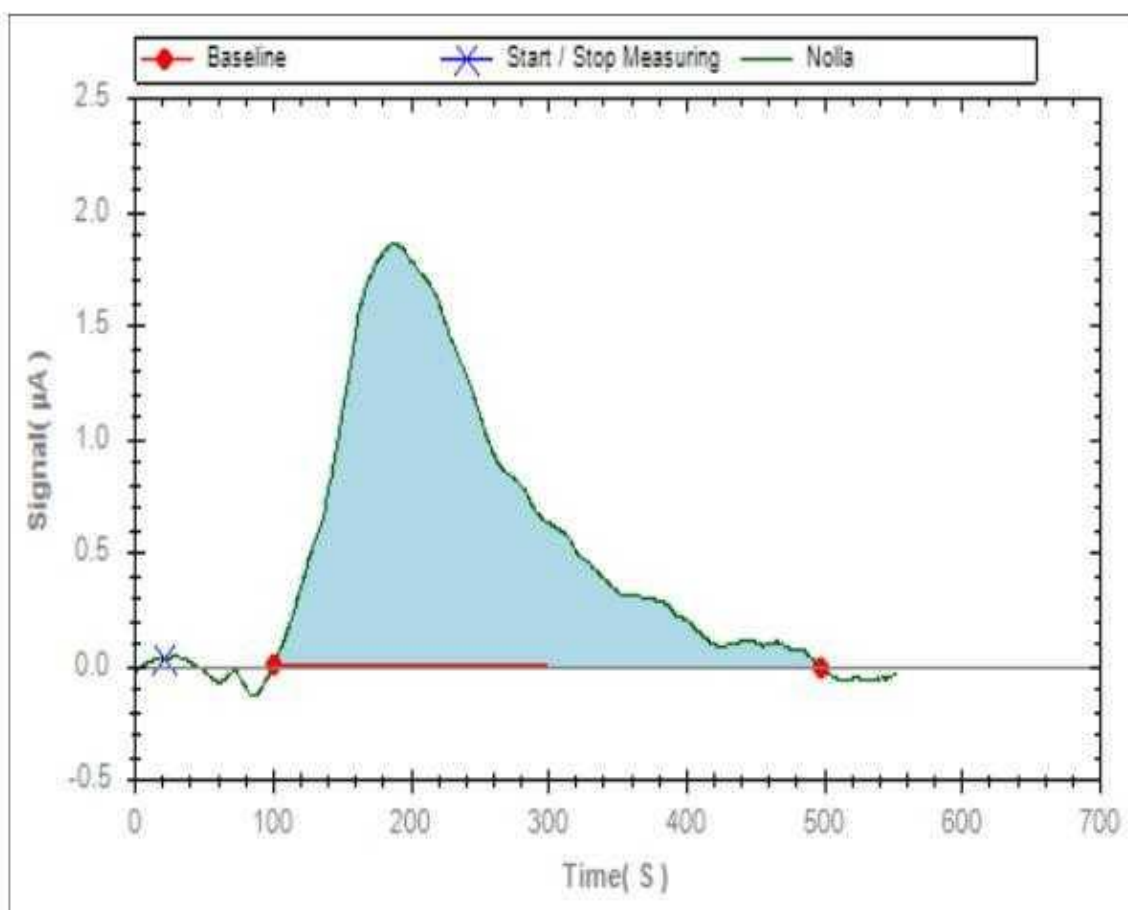
Volta weg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0) 15 8795559Http://www.TEInstruments.com  
Info@TEInstruments.comTrace Elemental  
Instruments

Signal : X

Nolla

Area : 271.62  
Sample amount : 100.00 mL  
Sample position : 11  
Dilution factor : 1  
Density : 1

Concentration : 1.00 ug/L  
Method : AOX Measuring Newton (0/2)  
Analysis date : 07-02-20 11:13 AM  
Sample type : Sample  
Comment :



Analyst name : Testi

Sample list name : 07-02-20

Print date : 30-09-20

## Kontrollinäytteen 25 µg/l kuvaaja

Völtaweg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0) 15 8795559Http://www.TEInstruments.com  
Info@TEInstruments.comTrace Elemental  
Instruments

Signal : X

## STD 25 alku

Area : 7243.70

Sample amount : 100.00 mL

Sample position : 20

Dilution factor : 1

Density : 1

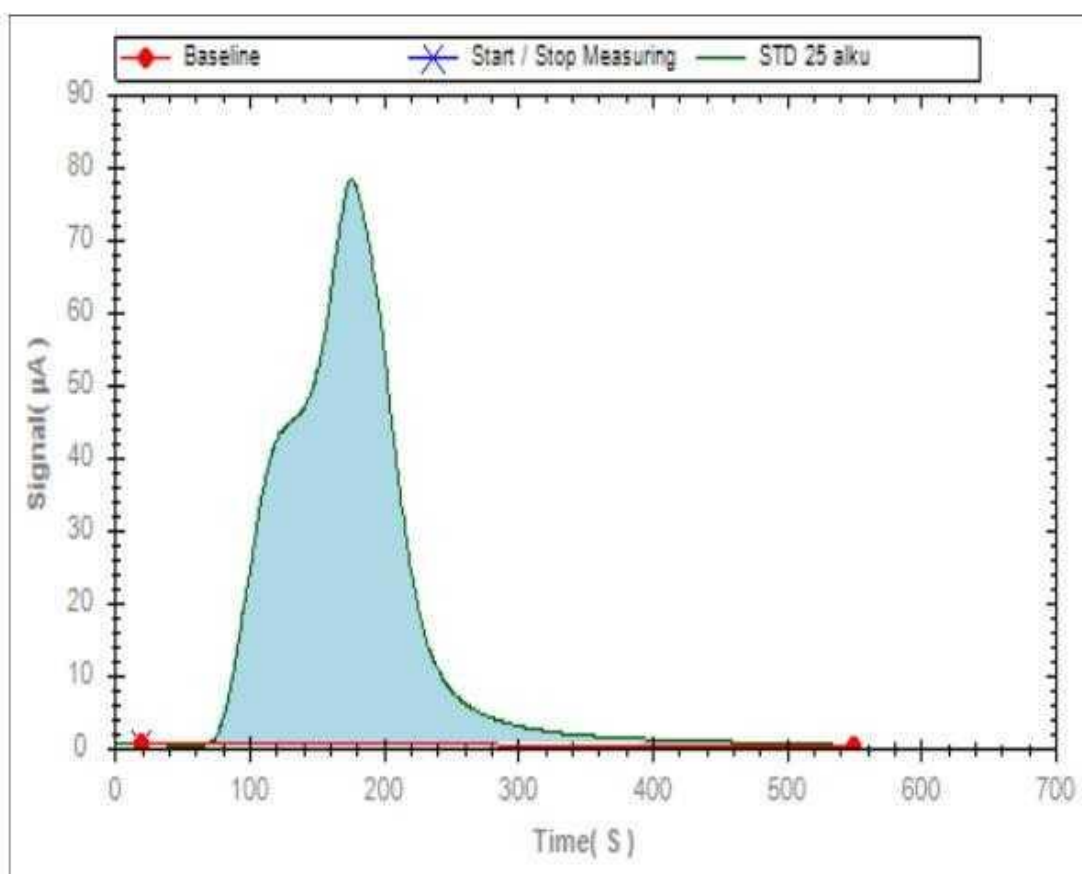
Concentration : 26.62 ug\_L

Method : AOX Measuring Newton (0/2)

Analysis date : 13-08-20 11:38 AM

Sample type : Sample

Comment :



Analyst name : AVK

Sample list name : 13-08-20 AOX ajot

Print date : 30-09-20

**Kontrollinäytteen 100 µg/l kuvaaja**Voltaweg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0)15 8795559Http://www.TEInstruments.com  
Info@TEInstruments.com**Trace Elemental  
Instruments**

Signal : X

**STD 100 alku**

Area : 27434.86

Sample amount : 100.00 mL

Sample position : 19

Dilution factor : 1

Density : 1

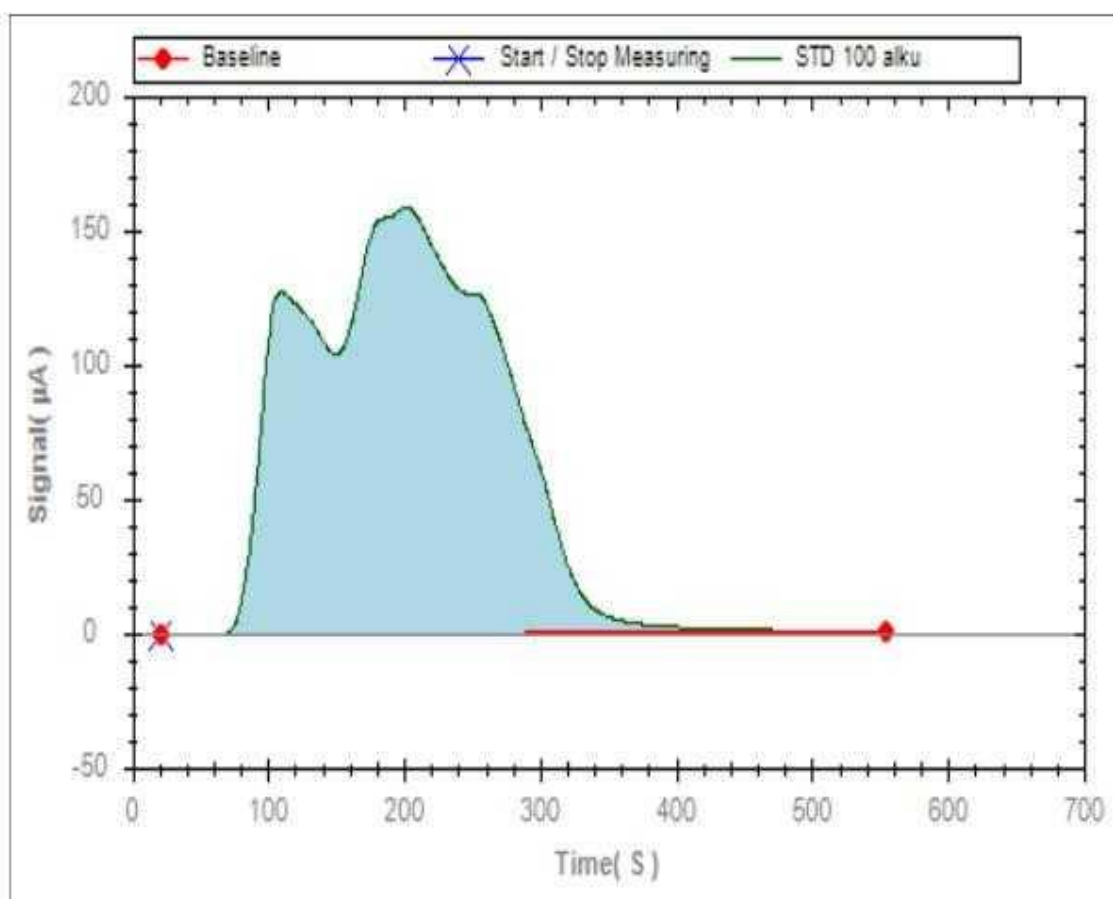
**Concentration : 100.81 ug\_L**

Method : AOX Measuring Newton (0/2)

Analysis date : 13-08-20 11:29 AM

Sample type : Sample

Comment :



Analyst name : AVK

Sample list name : 13-08-20 AOX ajot

Print date : 30-09-20

**Kontrollinäytteen 250 µg/l kuvaaja**Voltaweg 22  
2627 BC DelftThe Netherlands  
+31 (0)15 8795559[Http://www.TEInstruments.com](http://www.TEInstruments.com)  
Info@TEInstruments.com**Trace Elemental  
Instruments**

Signal : X

**STD 250**

Area : 67942.86

Sample amount : 100.00 mL

Sample position : 1

Dilution factor : 1

Density : 1

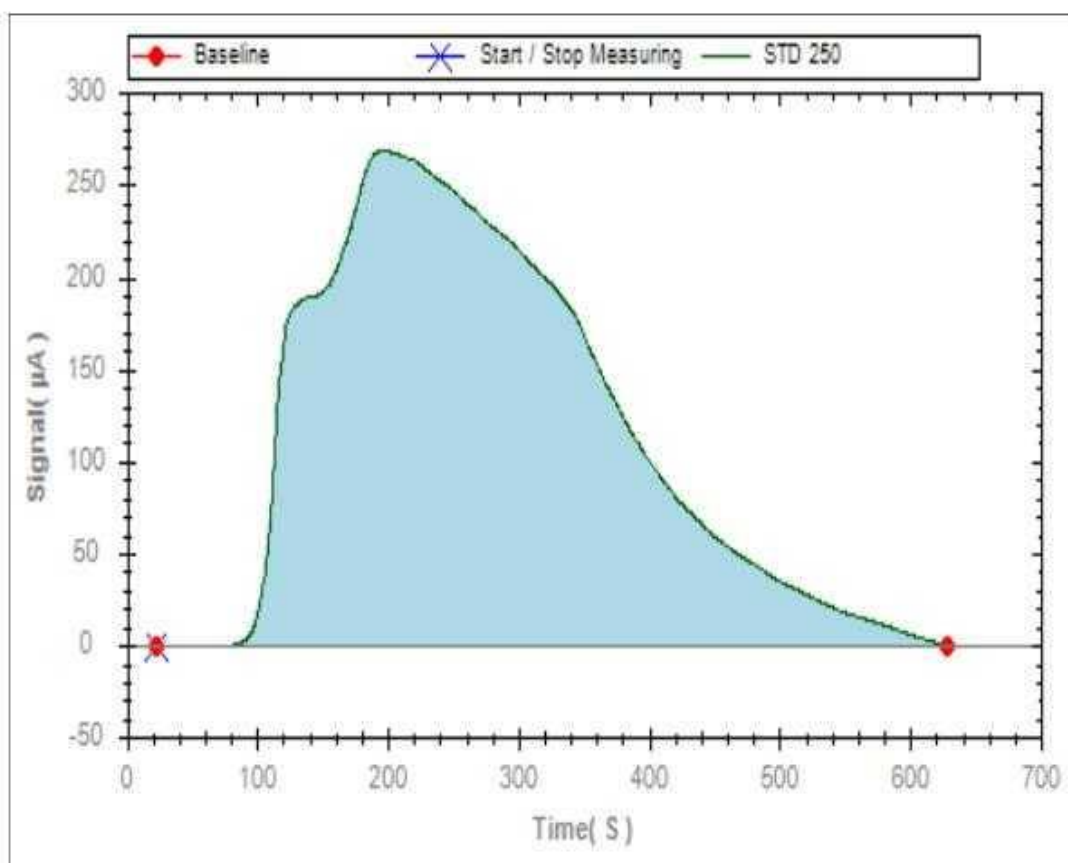
**Concentration : 249.65 ug/L**

Method : AOX Measuring Newton (0/2)

Analysis date : 03-09-20 03:00 PM

Sample type : Sample

Comment :



Analyst name : TP

Sample list name : 03-09-20 S20-  
23877

Print date : 30-09-20



## Kontrollinäytteen 25 µg/l mittaustulokset

### STD 25 mittaustulokset

Punn. 110.4 mg/100ml	25	AOX µg/l
STD 25	Kalibrointiiluoksen arvot	25
STD 25	9.12.2019	23,5
STD 25	3.2.2020	24,2
STD 25	5.2.2020	23,6
STD 25	5.2.2020	23,0
STD 25	7.2.2020	23,1
STD 25	13.2.2020	22,3
STD 25	13.2.2020	23,1
STD 25	13.2.2020	21,5
STD 25	13.2.2020	23,4
STD 25	26.2.2020	22,8
STD 25	5.3.2020	23,5
	Kalibrointiiluoksen pitoisuus	25 µg/l
	Kalibrointiiluoksen arvon epävarmuus	0 µg/l
	Mittaustulosten keskihajonta = Satunnaisvirhe	0,7 µg/l
	Mittaustulosten keskiarvo	23,1 µg/l
	Δ = erotus kalibrointiiluoksen arvon ja laboratorion määrittämän arvon välillä	1,9 µg/l
	Systemaattisen virheen osuus µg/l	1,9 µg/l
	Yhdistetty epävarmuus U µg/l	2,0 µg/l
	Yhdistetty epävarmuus U %	8,2 %
	Kokonaismittausepävarmuus 95%:n todennäköisyydellä	16 %

Yhdistetty epävarmuus on laskettu kaavasta

$$U = (UR^2 + UC^2 + \Delta^2)^{1/2} \quad (1),$$

missä

UR = satunnaisvirhe = keskihajonta

UC = kalibrointiiluoksen arvon epävarmuus

Δ = erotus kalibrointiiluoksen laskennallisen arvon ja laboratorion määrittämän arvon välillä

Mittausepävarmuus 95%:n todennäköisyydellä on laskettu kaavasta:

$$B = z \cdot U \quad (2) \text{ missä}$$

U = yhdistetty epävarmuus

z = luottamustasosta riippuvainen kerroin = 1.96, kun luottamustaso on 95%

## Kontrollinäytteen 250 µg/l mittaustulokset

### STD 250 mittaustulokset

Punn. 110.4 mg/100ml		Kalibrointiliuoksen arvot		250
STD 250				AOX µg/l
STD 250	3.2.2020			236,4
STD 250	5.2.2020			244,2
STD 250	3.3.2020			230,4
STD 250	3.3.2020			234,5
STD 250	3.3.2020			235,0
STD 250	3.3.2020			236,9
STD 250	3.3.2020			235,0
STD 250	5.3.2020			273,3
STD 250	5.3.2020			276,2
STD 250	5.3.2020			275,9
STD 250	5.3.2020			284,1
STD 250	6.3.2020			232,3
Kalibrointiliuoksen pitoisuus				250 µg/l
Kalibrointiliuoksen arvon epävarmuus				0 µg/l
Mittaustulosten keskihajonta = Satunnaisvirhe				22,6 µg/l
Mittaustulosten keskiarvo				251,4 µg/l
Δ = erotus kalibrointiliuoksen arvon ja laboratorion määrittämän arvon välillä				-1,4 µg/l
Systemaattisen virheen osuus µg/l				1,4 µg/l
Yhdistetty epävarmuus U µg/l				22,6 µg/l
Yhdistetty epävarmuus U %				9,1 %
Kokonaismittausepävarmuus 95%:n todennäköisyydellä				18 %

Yhdistetty epävarmuus on laskettu kaavasta

$$U = (UR^2 + UC^2 + \Delta^2)^{1/2} \quad (1),$$

missä

UR = satunnaisvirhe = keskihajonta

UC = kalibrointiliuoksen arvon epävarmuus

Δ = erotus kalibrointiliuoksen laskennallisen arvon ja laboratorion määrittämän arvon välillä

Mittausepävarmuus 95%:n todennäköisyydellä on laskettu kaavasta:

$$B = z \cdot U \quad (2) \text{ missä}$$

U = yhdistetty epävarmuus

z = luottamustasosta riippuvainen kerroin = 1,96, kun luottamustaso on 95%



## Rinnakkaismääritysten mittaustulokset

pvm	mitattu tulos mg/l		Erotus	Keskiarvo	dri(%)	dri(%)^2
	Tulos1	Tulos2				
5.2.2020	2,0	2,0	0,02	2,0	1,00	1,00
5.2.2020	1,1	1,4	0,33	1,2	26,51	702,57
7.2.2020	8,6	10,0	1,32	9,3	14,19	201,46
7.2.2020	2,1	2,1	0,07	2,1	3,34	11,16
13.2.2020	1,3	1,4	0,10	1,3	7,58	57,39
13.2.2020	1,9	1,9	0,05	1,9	2,64	6,96
13.2.2020	4,1	4,3	0,20	4,2	4,80	23,00
26.2.2020	3,6	3,6	0,02	3,6	0,56	0,31
26.2.2020	3,2	3,4	0,21	3,3	6,33	40,13
5.3.2020	2,2	2,1	-0,01	2,1	-0,47	0,22
5.3.2020	2,2	2,3	0,13	2,3	5,74	32,94
5.3.2020	2,3	2,2	-0,03	2,2	-1,34	1,79
5.3.2020	2,3	2,4	0,07	2,4	2,96	8,76
5.3.2020	2,3	2,4	0,04	2,4	1,69	2,87

Lukumäärä	14
Summa, dri (%)	75,5
Summa, dri(%)^2	1090,6
Summa, dri(%)^2/2.n	38,9
<b>Mittausepävarmuus, U</b>	<b>6,2</b>

6
---

**MUKIT -menetelmän mittausepävarmuus pitoisuusalueella 5-300 µg/l**

Eurofins Labtium Oy MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	EN-ISO 9562	5.10.2020																		
1	Specify Measurand	Measurand: AOX  Concentration range: 5 - 300 µg/l  Sample Type (Matrix): Water  Sample preparation: Acidification																			
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$  Control sample that covers all the steps in the analytical process	<b>Control samples:</b> Sample Type (Matrix): Water Period of measurements: 9.12.2019 - 3.3.2020 Number of control samples: 11 Average concentration: 23,09 µg/l Standard deviation, $s_{Rw}$ : 3,11 %  $u(R_w) = s_{Rw} = 3,11 \%$																			
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	<b>Method and laboratory bias from certified reference material:</b> Different certified reference materials count, $N$ : 2 <table><tr><th>i</th><th>1</th><th>2</th></tr><tr><td>Certified concentration, <math>c_{ref i}</math></td><td>25 µg/l</td><td>250 µg/l</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, <math>u(c_{ref i})</math></td><td>5,00 %</td><td>5,00 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, <math>c_i</math></td><td>23,09 µg/l</td><td>249,52 µg/l</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, <math>s_{bias}</math></td><td>3,11 %</td><td>8,41 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, <math>n_i</math></td><td>11</td><td>12</td></tr></table>		i	1	2	Certified concentration, $c_{ref i}$	25 µg/l	250 µg/l	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %	Measured concentration, $c_i$	23,09 µg/l	249,52 µg/l	Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	3,11 %	8,41 %	Number of Measurements, $n_i$	11	12
i	1	2																			
Certified concentration, $c_{ref i}$	25 µg/l	250 µg/l																			
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %																			
Measured concentration, $c_i$	23,09 µg/l	249,52 µg/l																			
Standard deviation of measured concentration, $s_{bias}$	3,11 %	8,41 %																			
Number of Measurements, $n_i$	11	12																			

		<table border="1"> <tr> <td><math>bias_i = \frac{c_i - c_{refi}}{c_{refi}} \cdot 100\%</math></td><td>-7,64 %</td><td>-0,19 %</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>3.3.2020 - 9.12.2019</td><td>5.3.2020 - 9.12.2019</td></tr> <tr> <td>Sample Type (Matrix)</td><td>Water</td><td>Water</td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td></tr> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{refi})}{N} = 5,00 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 5,40 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 7,36 \%$	$bias_i = \frac{c_i - c_{refi}}{c_{refi}} \cdot 100\%$	-7,64 %	-0,19 %	Period of measurements	3.3.2020 - 9.12.2019	5.3.2020 - 9.12.2019	Sample Type (Matrix)	Water	Water	Additional information		
$bias_i = \frac{c_i - c_{refi}}{c_{refi}} \cdot 100\%$	-7,64 %	-0,19 %												
Period of measurements	3.3.2020 - 9.12.2019	5.3.2020 - 9.12.2019												
Sample Type (Matrix)	Water	Water												
Additional information														
<b>4</b>	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 3,11 \%$ $u(bias) = 7,36 \%$												
<b>5</b>	Calculate combined standard uncertainty, $u_c$	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 7,99 \%$												
<b>6</b>	Calculate expanded uncertainty, $U$	$U = 2 \cdot u_c = 16 \%$												

Vertailukoetulokset

AQ582 - (Round 582) 09 Mar 2020

Scheme: Water Chemistry (AQUACHECK)



Water Chemistry (AQUACHECK) Individual Report

AQ582 - (Round 582) 09 Mar 2020

AQ0556 - Eurofins Labtium OY

Issue Number: 1

Issued: 13/03/2020

Scheme: Water Chemistry (AQUACHECK)

AQ582 - (Round 582) 09 Mar 2020

27 - AOX in Waste Water

Analyte	Analyst	Method	Result	Units	Z Score	Assigned Value	Ux AV	SDPA	Exp SDPA	Number of results	Median	Mean	Robust SD	SD	Your Reference
AOX	Lab Result	Coulometric Titration	3.40	mgC/L	-0.31	3.51	0.02	0.35	N/A	14	3.40	3.46	0.260	0.272	Coulometric Titration