

Katja Hänninen

Seleenin sorptio kiviainekseen ja määritysmenetelmien validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioalan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

päivämäärä 19.11.2012

ALKULAUSE

Opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopistossa Radiokemian laboratoriossa Helsingissä kesällä ja syksyllä 2012.

Haluan kiittää opinnäytetyöni ohjaajia yliopistonlehtori, FT Marja Siitari-Kauppia ja FM Jussi Ikosta kirjallisen työn ja käytännön työn ohjauksesta. Kiitoksia koko Radiokemian henkilökunnalle, te teitte ilmapiiristä mahtavan ja teidän seurassanne oli todella hauskaa ja mukavaa tehdä töitä.

Ohjaavalle opettajalleni yliopettaja, FL Jukka Niiraselle kiitokset opinnäytetyön kirjallisesta raportin ohjauksesta.

Kiitoksia myös perheelleni kannustuksesta ja eritoten kiitokset kämppikselleni ja poikaystävälleni, te jaksoitte kuunnella murheitani ja sieditte minun innostustani teille tuntemattomasta aiheesta.

Helsingissä 19.11.2012

Katja Hänninen

Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika	Katja Hänninen Seleenin sorptio kiviainekseen ja määritysmenetelmien validointi 47 sivua + 15 liitettä 19.11.2012
Tutkinto	Laboratorioanalyytikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Yliopistonlehtori, FT Marja Siitari-Kauppi, Helsingin yliopisto, Radiokemian laboratorio FM, Jussi Ikonen, Helsingin yliopisto, Radiokemian laboratorio Yliopettaja, FL, Jukka Niiranen, Metropolia Ammattikorkeakoulu
<p>Opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopiston Kemian laitoksen Radiokemian laboratoriolle. Työn tavoitteena oli tutkia seleenin sorptiota Kurun harmaaseen graniittiin ja Grimselin granodioriittiin eri olosuhteissa. Tämän lisäksi validoitiin kahta menetelmää ICP-MS:lle, toisella määritetään uraania ja toisella seleeniä vesiliuoksista.</p> <p>Seleenin ympäristökäyttäytyminen on tärkeää tuntea, koska seleeniä tarvitaan hivenaineena, mutta sen kohdalla ero tarpeellisuuden ja myrkyllisyyden välillä on pieni. Seleeniä esiintyy kaikkialla maailmassa heterogeenisesti.</p> <p>Sorptiokokeissa huomattiin pH:lla ja pitoisuudella olevan merkitystä seleenin sorboitumiselle. Lisäkokeiden avulla saataisiin tietää lisää seleenin käyttäytymisestä.</p> <p>Validoinnissa tutkittavina parametreinä olivat toteamis- ja määritysraja, lineaarisuus, herkkyys, tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuus. Osa tuloksista olivat onnistuneita ja osa vaatisi vielä lisää tutkimuksia. Mittausalueeksi uraanille valittiin 0,5–750 µg/l ja seleenille 0,6–10 µg/l. Lineaaraisuus tällä alueella oli erinomainen. Tarkkuuden ja toistettavuuden tulokset olivat kelvollisia ja mittausepävarmuudessa saadut tulokset olivat huonoja. Uraanin mittausepävarmuudeksi saatiin 12,1 % ja seleenin 12,0 %.</p>	
Avainsanat	ICP-MS, sorptio, seleeni, validointi

Author(s) Title	Katja Hänninen Sorption of selenium on rock material and validation of methods
Number of Pages Date	47 pages + 15 appendices 19.11.2012
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Marja Siitari-Kauppi, PhD, lecturer, University of Helsinki, Laboratory of Radiochemistry Jussi Ikonen, MSc, University of Helsinki, Laboratory of Radiochemistry Jukka Niiranen, PhL, Senior Lecturer, Metropolia University of Applied Sciences
<p>This thesis carried out for the University of Helsinki for the Laboratory of Radiochemistry in the Department of Chemistry. The purpose of this thesis was to examine selenium sorption to Kuru grey granite and to Grimsel granodiorite in different circumstances. In addition to sorption, two methods for ICP-MS was validated. One method was to determine uranium on watery solutions and second was to determine selenium in watery solutions.</p> <p>The environmental behavior of selenium is significant to know because people and animals need selenium as a trace element but its difference between necessary and poisonous is very small. Selenium appears heterogenically in world's soils.</p> <p>In sorption tests it was noticed pH and concentration have an effect on the sorption of selenium. With extra tests it will be possible to know more about behavior of selenium.</p> <p>In validation the investigated subjects of parameters were the limit of detection, the limit of quantitation, the linearity, the sensitivity, the accuracy, the reparability and the uncertainty of measurement. Some results were successful but some results need more research. As the effective range was chosen for uranium 0,5–750 µg/l and for selenium 0,6–10 µg/l. Linearity of this range was excellent. The results for accuracy and reparability were acceptable and results of uncertainty of measurement were bad. Uncertainty of measurement for uranium was 12,1 % and for selenium 12,0 %.</p>	
Keywords	ICP-MS, sorption, selenium, validation

Sisällys

1	Johdanto	1
2	ICP-MS-tekniikka	2
2.1	ICP-MS laitteisto	2
2.2	Häiriöt ICP-MS-tekniikassa	6
3	Seleeni	8
4	Sorptio kivimurskeessa	11
5	Validointi	13
5.1	Spesifisyys ja selektiivisyys	14
5.2	Tarkkuus	14
5.3	Toistettavuus	14
5.4	Uusittavuus	15
5.5	Lineaarisuus ja mittausalue	15
5.6	Toteamis- ja määrittäysraja	16
5.7	Herkkyys	17
5.8	Häiriöalttius	17
5.9	Stabiilisuus	17
5.10	Mittausepävarmuus	18
6	Työn toteutus	19
6.1	Laitteisto	19
6.2	Reagenssit ja liuosten valmistus	20
6.3	Sorptionäytteen valmistus	21
6.4	Validointi	28
7	Tulokset ja tulosten käsittely	31
7.1	Seleenin sorptio	31
7.2	Validointi	32
7.2.1	Toteamis- ja määrittäysraja	32
7.2.2	Lineaarisuus ja mittausalue	34
7.2.3	Herkkyys	38
7.2.4	Tarkkuus	38
7.2.5	Toistettavuus	40
7.2.6	Mittausepävarmuus	41

8 Päätelmät	45
Lähteet	46
Liitteet	
Liite 1. Sorptiolaskut	
Liite 2. Uraanin nollanäytteet	
Liite 3. Seleenin nollanäytteet	
Liite 4. Uraanin residuaalilaskut	
Liite 5. Seleenin residuaalilaskut	
Liite 6. Validoinnin standardisuorat	
Liite 7. Uraanin ja seleenin herkkyiden tulokset	
Liite 8. Uraanin saannot	
Liite 9. Seleenin saannot	
Liite 10. Uraanin kontrollit	
Liite 11. Seleenin kontrollit	
Liite 12. Uraanin mittausepävarmuus	
Liite 13. Seleenin mittausepävarmuus	
Liite 14. Uraanin läpιδiffuusionäytteet	
Liite 15. Seleenin läpιδiffuusionäytteet	

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Helsingin yliopiston Kemian laitoksen Radiokemian laboratorioille. Radiokemian laboratorio perustettiin vuonna 1963 ja se on ainoa radiokemian instituutti Suomen yliopistoissa ja maailman mitassa suurimpia radiokemian yliopistollisia yksiköjä. Laboratorion suurimmat tutkimusprojektit keskittyvät ydinjätteiden ja käytetyn ydinpolttoaineen käsittelyyn ja loppusijoitukseen kallioperään. Ydinjätteen loppusijoituksen pitkäaikaisturvallisuutta selvitetään laboratoriossa tutkimalla radionuklidien pidättymistä ja kulkeutumista kallioperässä.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää seleenin pidättäytymistä kivimurskaan eri pH:issa ja eri pitoisuuksissa käyttäen ICP-MS-tekniikkaa. Käytössä oli kahta eri kiveä, Kurun harmaa graniitti ja Grimselin granodioriitti. Seleenin ympäristökäyttäytymistä on tutkittu laajalti, mikä johtuu sen merkityksestä hivenaineena sekä tarpeellisuuden ja myrkyllisyyden välisen eron pienuudesta. Ydinjätteen loppusijoituksessa radioaktiivinen seleeni, ^{79}Se , on fissiotuote ja sen merkittävyys turvallisuuden arvioinnissa johtuu sen pitkästä puoliintumisajasta, esiintymisestä eri olomuodoissa luonnossa ja helposta kulkeutuvuudesta. Radioaktiivisen seleenin oletetaan käyttäytyvän ympäristössä samoin kuin stabiilin seleenin. [6; 7.]

Seleenin pidättäytymistyön lisäksi validoitiin kahta eri menetelmää, joita käytetään ICP-MS:lla. Toinen menetelmä soveltuu uraanin ja toinen seleenin analysointiin vesiliuoksista. Menetelmät on kehitetty läpidiffuusiokokeille. Pidättäytymistyön seleenin analysointi tehtiin samankaltaisella menetelmällä kuin seleenin läpidiffuusio.

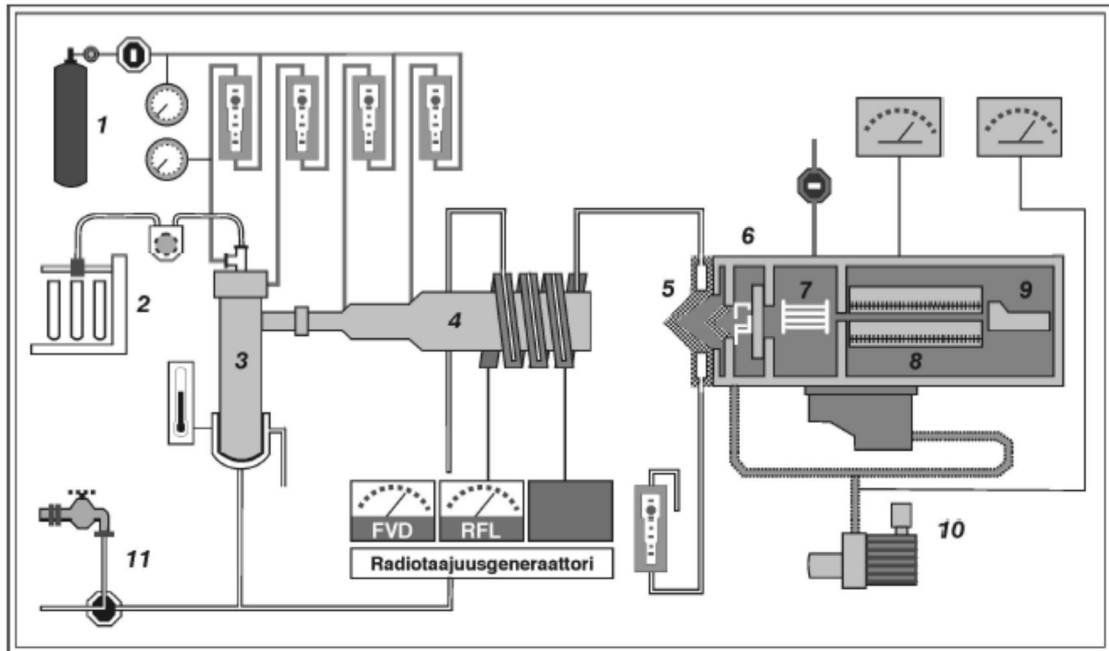
2 ICP-MS-tekniikka

ICP-MS-tekniikassa (Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) ionit jaetaan ja alkuaineet tunnistetaan niiden massa/varaus-suhteen (m/z) mukaan. ICP-MS:lla voidaan analysoida lähes kaikki alkuaineet, ainoastaan jalokaasut jäävät mittaamatta. Se on erittäin herkkä ja nopea usean alkuaineen yhtäaikainen analyysimenetelmä. Tyypilliset määrittämissuorat ovat 0,1-0,01 µg/l normaaleissa laboratorio-olosuhteissa, mutta puhdistiloissa päästään pienempiin määrittämissuoriin. Kuuma plasma ja tyhjiötä vaativa massaspektrometri yhdistyvät laitteistossa. [1]

2.1 ICP-MS-laitteisto

Kuvassa 1 on esitelty laitteen komponentit yksinkertaistetussa kuvassa. Seuraavassa listassa on lueteltu kuvan numeroita vastaavat komponentit:

- 1) Plasmakaasusäiliö
- 2) Näytteensyöttö tavallisesti peristalttisella pumpulla
- 3) Sumutin ja sumutinkammio (*Nebulizer/Spray chamber*)
- 4) Plasmasoihtu (*Torch*) ja käämi
- 5) Väliosa (*Interface*) kartioineen
- 6) Ionilinsistö (*Ion lenses*)
- 7) Reaktio/törmäyskammio
- 8) Massa-analysaattori
- 9) Detektori
- 10) Alipainejärjestelmä
- 11) Vesijäähdytys sumutusammion, kelan ja kartoille.



Kuva 1. ICP-MS laitteen komponentit [2, s.84]

Sumutin ja sumutinkammio

Näyte syötetään nesteinä sumuttimen kautta näyteastiasta pumpaamalla. Yleensä käytössä on Mainhard-sumutin, jossa näyte kulkee kapeassa sisäkapillaarissa ja kantajakaasu, argon, sitä ympäröivässä tilassa. Sumutinkammiossa pienet ja suuret pisarat erotetaan. Tavallisimmassa sumutinkammiossa, Scott, on kaksi sisäkkäistä putkea, jossa suuret pisarat tiivistyvät seinämille ja pienet kulkeutuvat kantajakaasun mukana plasmalle. Kammioon jäänyt neste valuu seinämiltä pohjalle, josta se pumpataan pois. Näyte on liuotettuna yleensä typpihappoon, muut mineraalihatot tuottavat plasmassa enemmän yhdisteitä ja siten häiriöitä massaspektriin. [1; 2.]

Plasmasoihtu ja plasma

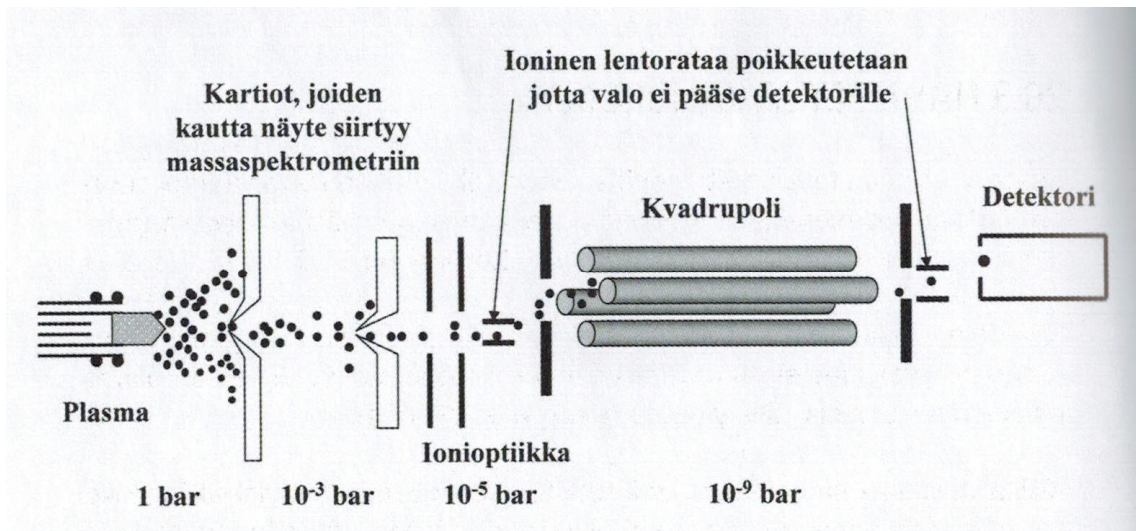
Plasmakaasuna käytetään nykyisin argonia, joka on inertti kaasu. Plasmasoihtu koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta, sisimmässä putkessa kulkee kuuma näytevirta, uloimpien putkien välissä johdatetaan argonia jäähdyttämään kvartsiusia. Putkia kiertää vesijäähdytteinen induktiokäämi. [1; 2.]

Induktiokäämin sisällä muodostetaan plasma yleensä radiotaajuudella 4–50 MHz ja teholla 0,5–7 kW. Sähkönjohtavaksi plasma saadaan teslapurkauksella, jolloin ionit ja

elektronit, jotka syntyivät purkauksessa, joutuvat magneettikentässä kiihtyvään liikkeeseen. Plasmassa näytteen liuottimet höyrystyvät, kiinteät partikkelit hajoavat ja lopulta neutraalit atomit ionisoituvat positiivisiksi ioneiksi. [2]

Välionsa

Plasmasta tuleva ionisuihku siirretään välionsassa asteittain alipaineeseen kartioiden läpi ionilinsseille. Välionsa koostuu pienireikäisistä kartioista, jotka on yleensä valmistettu nikkelistä ja platinasta. [2] Kartioita jäädytetään, jolloin näytekaasu jäähtyy laajentuessaan kartioiden väliseen tilaan [1]. Kuvassa 2 on ICP-MS-laitteisto plasmalta detektorille.



Kuva 2. ICP-MS-laitteisto [1, s. 204]

Ionilinsistö

Ionilinsit ovat reiällisiä metallisylintereitä ja niitä voi olla yksi tai useampi. Sylintereihin on kytketty virta, jolloin niiden avulla voidaan ionivirtaa vauhdittaa tai hidastaa. Ionivirrassa on haluttujen analyyttien lisäksi myös neutraaleja atomeja ja fotoneja, jotka täytyy poistaa ennen massa-analysointia ja detektoria. Tähän käytetään fotonipysäytintä tai off-axis-järjestelyä, jossa ionivirta poikkeutetaan. Fotonit ja neutraalit ainekset jatkavat suoraan ja törmäävät metallilevyyn. Analyyttien virta keskitetään sähköisesti ja välitetään massa-analysointilaitteille. [2]

Törmäys/reaktiokammio

Törmäys/reaktiokammiossa plasmasta tuleva ionivirta johdetaan oktopolin läpi suljetun kennon sisällä. Kenno on paineistettu törmäyskaasulla, joka on yleensä helium tai argon. Näytteen ionit törmäävät törmäyskaasuun ja menettävät kineettisen energiansa ja ajautuvat pois keskusvirrasta. Reaktiokaasuna käytetään yleensä vetyä, se ei reagoi lähes ollenkaan atomaaristen ionien kanssa. Kennoa voidaan käyttää myös tyhjänä. [2]

Massa-analysaattori

Massa-analysaattorina käytetään yleensä kvadrupolia. Kvadrupoli koostuu neljästä pyöreästä ja yhdensuuntaisesta metallisauvasta. Vastakkaiset sauvat ovat kytketty toisiinsa sähköisesti, kahteen vastakkaiseen on kytketty tasavirta ja toiseen pariin vaihtovirta. Sauvojen tuottama värähtelevä sähkökenttä ohjaa ionien kulkua, sauvojen jännitteitä säätämällä tietyn m/z -suhteen ionit lentävät sauvaston läpi, muut joko kevyemmät tai raskaammat ionit törmäävät sauvoihin eivätkä pääse detektorille. Suurella jännitteellä lentävät läpi raskaammat ionit, pienellä jännitteellä kevyemmät. [1]

Detektori

Elektronimonistinta käytetään tavallisimmin detektorina. Elektronimonistimessa ionien energia muutetaan sähköpulsseiksi. Ionit törmäävät elektronimonistimen sisäpintaan ja irrottavat elektroneja. Elektronit lentävät elektronimonistimen perää kohti ja törmäävät uudelleen seinään vapauttaen lisää elektroneja. Ionien tulotaajuudesta riippuen käytetään ionien eli pulssien laskentaa, jolloin saadaan alhaiset signaalit tai analogista menetelmää, jolloin voimakkaat signaalit lasketaan analogisesti virtana. [1; 2.]

Pulssi- tai analogiasignaalit muutetaan laskinyksikön avulla selkeäkielisiksi laskenta-
taajuuksiksi. Mittaukset tehdään analyyseissä tietyissä massapisteissä ja koko mitta-
alue, 250 AMU, on jaettu 5000 kanavaan, joita on 20 kpl/AMU. Koko alueen mittausta
nimitetään pyyhkäisyksi. Viipymä on yhden massan mittaukseen käytetty aika, tavalli-
sesti 10 ms – 10s. Mittaukset voidaan tehdä joko tietyillä massoilla tai vain yhdellä
massalla. Mitä tahansa isotooppia voidaan käyttää pitoisuuden määrittämiseen, kunhan
standardissa ja näytteessä on samanlainen isotooppijakauma. [2]

Kuvassa 3 on ICP-MS-laitteisto, jota on käytetty opinnäytetyön tekemiseen. Laite sijaitsee Helsingin yliopistossa Geotieteiden ja maantieteen laitoksella.



Kuva 3. ICP-MS Agilent 7500ce, Octopole reaction system. Etualalla myös Laser ablation unit New Wave UP213 with Nd:YAG deep UV (213 nm) laser.

2.2 Häiriöt ICP-MS-tekniikassa

ICP-MS-tekniikassa esiintyy spektraalisia häiriöitä, jos eri alkuaineiden isotoopeilla on samat massat ja silloin on käytettävä jotain toista alkuaineen isotooppia (esimerkiksi ^{58}Ni ja ^{58}Fe). Myös silloin, kun jokin alkuaine muodostaa kahdenarvoisia ioneja, voi syntyä päällekkäisiä signaaleja. Tällöin toisen ionisaatioenergia on pieni, kahdenarvoisen ionin m/z suhde on puolet yhdenarvoisen ionin massan ja varauksen suhteesta (esimerkiksi $^{138}\text{Ba}^{2+}$ ja $^{69}\text{Ga}^+$). Häiriöiden vaikutusta korostaa näytteen määritettävän alkuaineen vähyys. [1,2]

Raudan määrittystä häiritsee argonista ja hapesta syntyvä ArO^+ , ja rautaa voidaan tästä syystä määrittää korkean erotuskyvyn laitteilla. Näytteen huonosta hajoamisesta voi syntyä metallioksiedeja, myös plasmassa voi syntyä metallioksiedeja. Metallioksidit antavat signaalin $M+16$, jossa M on aineen isotooppi ja 16 on happiatomin massa. [1]

Ei-spektraaliset häiriöt eli matriisihäiriöt ovat häiriöitä, joita syntyy sumutuksessa, plasmassa tai välisosassa/ionilinsseissä. Yleisin häiriön syy on sumuttimen tukkeutuminen, joka johtuu liian vahvoista näyteliuoksien suolapitoisuuksista. Näytteet ovat yleensä happoliuoksissa, joten niiden fysikaaliset ominaisuudet ovat erilaiset kuin puhtailla vesiliuoksilla. Tästä aiheutuvat häiriöt voidaan välttää valmistamalla kalibrointistandardit samaan matriisiin kuin näytteet. Plasmassa matriisi aiheuttaa vaikeuksia niiden aineiden kanssa, joiden ionisaatiopotentiaali on yli 8 eV, ne ionisoituvat helposti plasmassa. Yleensä matriisi heikentää niiden ionisoitumista, esimerkiksi natrium ionisoituu helposti ja tuottaa runsaasti elektroneja, niin että vaikeasti ionisoituvat aineet pelkistyvät. Välisosassa positiiviset ja negatiiviset ionit eroavat toisistaan. Positiiviset ionit kulkeutuvat linssistön läpi, mutta koska ne hylkivät toisiaan, niin suurimassaiset ionit työntävät keveämmät syrjään keskuslinjalta ja heikentävät niiden määritysherkkyyttä. [2]

3 Seeleni

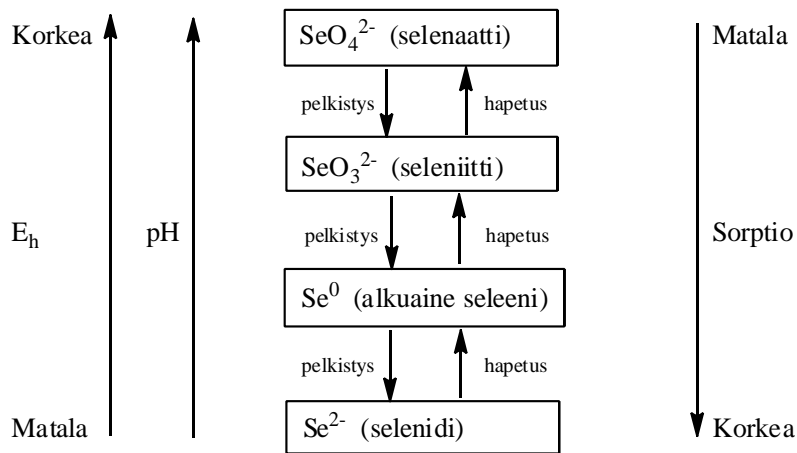
Seeleni on välttämätön hivenaine ihmisille sekä eläimille; kasveille se ei ole niinkään olennainen osa kasvua. Liian vähäinen seleenin saanti aiheuttaa sydänlihaksen rappeumaa, immuunisysteemin heikentymistä ja monia muita oireita. Suurina pitoisuuksina seeleni on kuitenkin myrkyllistä, oireina ovat muun muassa ovat hiusten ja kynsien lähtö ja hermostolliset muutokset ihmisillä ja eläimillä. Myrkyllisyyden rajana pidetään, kun seeleniä on enemmän kuin 1 mg henkilön painokiloa kohden. [3; 4; 5.]

Ympäristöön seeleniä päätyy pääasiassa maatalouden käyttämistä lannoitteista sekä fossiilisten polttoaineiden palamisesta. Seeleniä esiintyy luonnossa kaikkialla maailmassa heterogeenisesti, sen pitoisuus vaihtelee lähes nollasta 1 g/kg saakka, keskimäärin pintamaaperässä on 0,33 mg/kg. Hivenainepitoisuuksina seeleniä löytyy luonnonsulfideissa, pyriitissä (FeS_2), kalkopyriitissä (CuFeS_2) ja sfaleriitissä (ZnS), missä se korvaa rikin. Seeleniä voi olla paljon hiilessä, joka sisältää paljon rikkiä, mustaliuskeessa ja vulkaanisessa tuffissa. [3; 4; 5.]

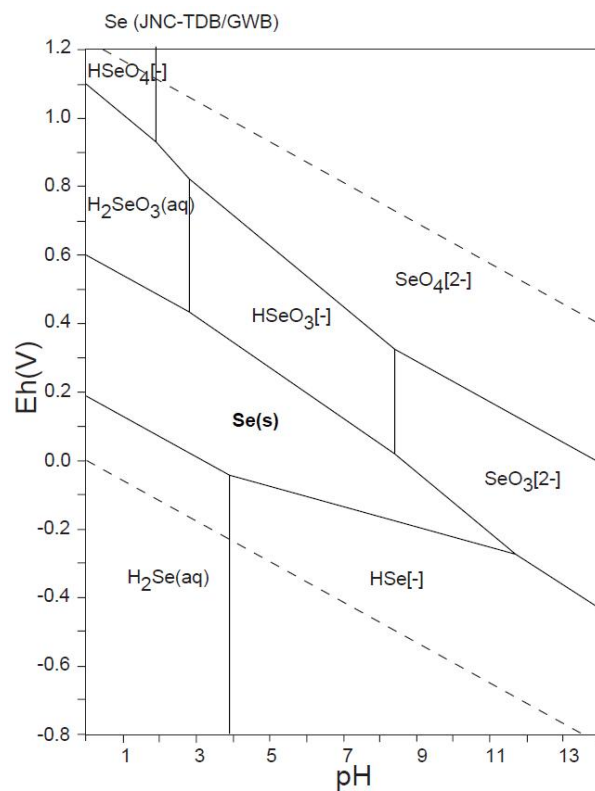
Jaksollisessa järjestelmässä seeleni sijaitsee ryhmässä 16. Samassa ryhmässä ovat myös rikki ja polonium, joiden kanssa seeleni on kemiallisesti samankaltainen. Seleenillä on melko mutkikas ympäristökemia ja se voi esiintyä viidellä eri hapetustilalla (VI, IV, 0, -II ja -I). Hapettavissa olosuhteissa seleenin hapetustila on Se(VI) ja vallitsevana kemiallisena olomuotona on seleniatti SeO_4^{2-} . Vähemmän hapettavissa olosuhteissa hapetustila on Se(IV) ja vastaavasti saadaan seleniitti SeO_3^{2-} ja biseleniitti HSeO_3^- . Pelkistävissä olosuhteissa seleenin hapetustila on Se(0) eli alkuaineseeleni. Hyvin pelkistävissä olosuhteissa hapetustila on Se(-II) ja kemialliset olomuodot ovat selenidit HSe^- ja H_2Se . Se(-I) esiintyy usein liukenemattomana yhdisteenä, kuten FeSe . Näitä kuitenkin havaitaan yleensä laboratoriokokeissa. [7; 16.]

Maaperässä normaaleissa olosuhteissa seeleni esiintyy pääasiassa hapetustiloilla Se(VI), Se(IV) ja Se(0). Kuitenkin Se(-II) saatetaan tavata vedellä kyllästetyssä maassa ja vesisedimenteissä. Seleenin kemiallisten olomuotojen muodostuminen ja hajaantuminen maaperässä riippuvat useista tekijöistä, kuten pH:sta, maaperän kemiallisesta ja mineralogisesta koostumuksesta, mikrobiallisesta vuorovaikutuksesta ja adsorboitumisesta maa-ainekseen. Kaikkein suurin vaikutus seleenin esiintymiseen on hapetus-pelkistyspotentiaalilla. Hapetus-pelkistyspotentiaalilla E_h :n ollessa korkea seleniatti (SeO_4^{2-}) on vallitsevana ja hapetus-pelkistyspotentiaalilla laskiessa seleniatti pelkistyy

seleniitiksi (SeO_3^{2-}) ja pelkistyy siitä edelleen kuvan 4 mukaisesti. Kuvassa 5 on kuvaaja, jossa kuvataan selenin eri muodot eri pH:issa ja eri hapetustiloissa.



Kuva 4. Selenin epäorgaanisten spesieksien sorptio, pH:n ja E_h vaikutuksista maaperässä [7, s. 126]



Kuva 5. Selenin E_h - pH kuvaaja [6, s. 234]

Seleenillä on viisi stabiilia isotooppia: ^{74}Se (80,89 %), ^{76}Se (9,36 %), ^{77}Se (7,63 %), ^{78}Se (23,78 %) ja ^{80}Se (49,61 %). Näiden lisäksi on 26 radioisotooppia, joista ^{75}Se ja ^{79}Se ovat tärkeimmät.

^{75}Se :n puoliintumisaika on 120 päivää ja se syntyy neutroniaktiivoinnin tuloksena stabiilista ^{74}Se :stä. ^{75}Se :ä käytetään laajalti merkkiaineena biolääketieteellisissä tutkimuksissa.

^{79}Se on pitkäikäinen β -säteilevä isotooppi ja sen puoliintumisaika on noin 300 000 vuotta ja se on neutroniaktiivoinnin tulos stabiilista ^{78}Se :stä tai syntynyt fissiotuotolla ydinreaktoreissa ^{235}U :n fissiotuotteeksi. ^{79}Se :n puoliintumisajasta ei ole vielä täysin tarkkaa tietoa. Riippuen lähteestä puoliintumisajaksi saadaan 300 000 – 450 000. [6; 7.]

Jos ympäristöön vuotaisi kallioperään sijoitetusta loppusijoituspaikasta radioaktiivista jätettä, jota ovat käytetty polttoaine ja säteilytetty materiaali, yksi potentiaalinen pitkäikäinen fissiotuote on ^{79}Se . Sen liikkuvuus kallioperässä ja biosfäärissä on tärkeää tietää. Ympäristöön vuotaneen ^{79}Se :n oletetaan käyttäytyvän samoin kuin stabiilin seleenin, jota esiintyy kaikkialla hivenaineena. Stabiilin seleenin ympäristökäyttämistä on tutkittu laajalti, mikä johtuu sen merkityksestä hivenaineena sekä tarpeellisuuden ja myrkyllisyyden välisen eron pienuudesta. [6; 7.]

4 Sorptio kivimurskeessa

4.1 Sorption määrittelyä

Sorptio-termin sisältyvät adsorptio, jossa kiinteän faasin pinnalle adsorboituu tiettyä komponenttia pintakompleksaationa tai ioninvaihdossa; desorptio, päinvastainen tilanne sorptiosta; ja absorptio, jossa aine tunkeutuu toisen aineen sisään. Sorptioksi voidaan laskea myös saostuminen ja keraosaostuminen aineen pinnalle. [8; 9.]

Adsorptiossa käsitellään yleensä rajapintaa, jossa haihtumaton kiintoaine ja kaasu ovat kosketuksissa. Liuoksen ja kiintoaineen rajapinnalle sovelletaan kaasun/kiinteän rajapinnan adsorptioyhtälöitä, koska adsorptio liuoksen ja kiinteänfaasin välillä on monimutkaisempaa. Adsorptioon osallistuvat liuos/kiinteä-rajapinnassa kiinteästä faasista vapautuvat molekyylit sekä liuoksessa olevat molekyylit.

Kiintoaineen pinnalle tapahtuva adsorptio jaetaan kahteen ryhmään sitoutumistapojen perusteella:

- Fysikaalinen adsorptio: adsorbaattimolekyylit sitoutuvat kiinteän aineen molekyyleihin suhteellisen heikoilla van der Waalsin voimilla.
- Kemiallinen adsorptio: adsorboitunut aine reagoi pinnan molekyyliden kanssa. Sitoutuminen siis tapahtuu kemiallisten sidoksien välityksellä. [9]

Tässä työssä sorptio määritetään perustuen jakaantumiskertoimeen K_d

$$K_d = \frac{c_0 - c}{c} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

missä c_0 = lisätyn aineen konsentraatio
 c = mitattu konsentraatio liuoksessa
 V = tilavuus (m^3)
 m = massa (kg)

4.2 Seleenin sorptio

Seleenin sorptiota erilaisiin maa-aineksiin ja materiaaleihin on tutkittu paljon ydinjätteidensä loppusijoituspaikan kannalta. Seleenä esiintyy kaikkialla hivenaineena, mutta tutkimuksissa on haluttu selvittää, missä seleeni sorboituu parhaiten ja mitkä keinotekoiset aineet pidättävät myös seleeniä. ^{79}Se on pitkäikäinen radioisotooppi, joten on tärkeää oppia tuntemaan seleenin käyttäytymistä luonnossa.

Tutkimuksissa on huomattu seleenin sorboituvan rautamineraaleihin, esimerkiksi hematitiiniin (Fe_2O_3) ja götiittiin ($\text{FeO}(\text{OH})$). Seleenin sorboituminen hematitiiniin on vahva laajalla pH-alueella, aina happamasta jopa pH:hon 9 saakka. Hematiitti ja götiitti ovat rautaoksihydroksimineraaleja ja esiintyvät laajalti levinneinä maaperässä. Rautaoksihydroksimineraalit ovat läsnä lähes jokaisessa luonnon väliaineessa, jotka ovat kosketuksissa veteen, kuten maaperä, sedimenttikivilajit ja vulkaanisten kivien halkeamat. [10; 18.]

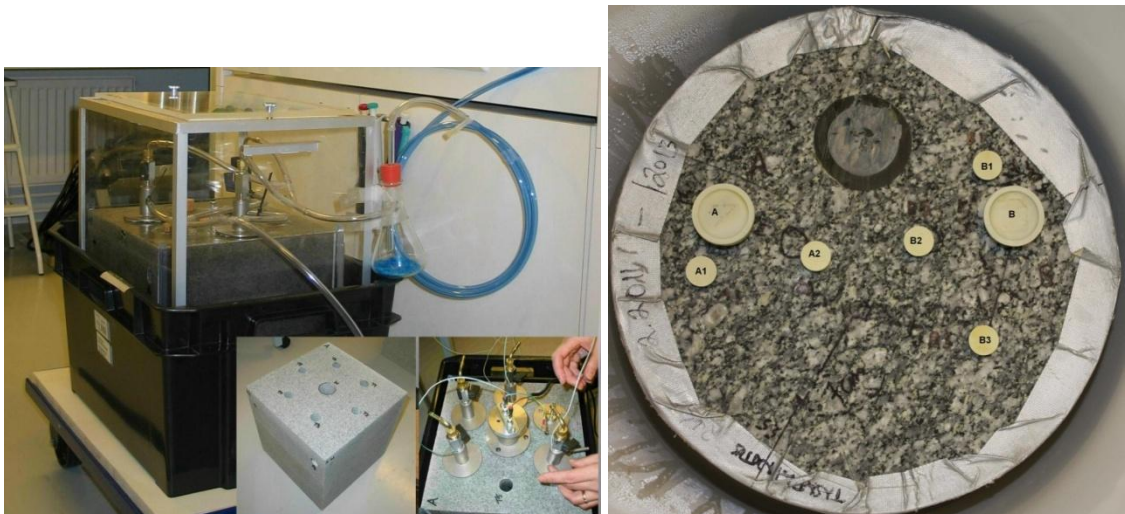
Seleenin oksoanionit seleniitti (SeO_3^{2-}) ja seleniitti (SeO_4^{2-}) sorboituvat rautaoksihydroksideihin pintakompleksaationa, näistä seleniitin sorptio on voimakkaampaa. Pintakompleksaatiota pidetään pääsääntöisenä anionien sorptiomekanismina oksidipinnoille. Mekanismi on hyvin pH-riippuvainen anioneille. Alhaisessa pH:ssa sorptio on nopeaa ja voimakasta. Maaperässä mineraalipinnat ovat tyypillisesti negatiivisesti varautuneita. Seleniitin voimakkaampi sorptio verrattuna seleniittiin johtuu näiden erilaisista pintakompleksaatiomekanismeista. Seleniitti sorboituu sisäisenä pintakompleksina siten, että sen ja pinnan välissä on kovalenttinen sidos ja seleniitti sorboituu ulkoisena pintakompleksina siten, että sen ja pinnan välissä on elektrostaattinen vuorovaikutus. [8; 10; 11; 12.]

Seleenin sorboitumista hydroksiapatiitteihin koskevassa tutkimuksessa [8] huomattiin, että oksoanionien sorptiomekanismi on ioninvaihto fosfaattiryhmien kanssa ja seleniitti sorboituu hyvin, mutta seleniitti ei sorboidukaan. Sorptio on myös pH-riippuvainen, kuten rautaoksihydroksideissa, mutta maksimi on noin pH-alueella 7-9. [8; 11.]

5 Validointi

Massaspektrometriaan perustuvat analyysimenetelmät ovat olleet käytössä Radiokeemian laboratoriossa vuodesta 2008 lähtien, ja nyt niiden käytettävyyttä testataan. Työssä on käytetty kahta analyysimenetelmää. Toisella menetelmällä mitataan seleeniä ja toisella uraania.

Vasemmanpuoleisessa kuvassa 6 on kaksi graniitti-näytettä, toisen keskireiässä on uraania ja toisen seleeniä. Molemmat ovat Kurun harmaata graniittia Suomesta. Oikeanpuoleisessa kuvassa 6 on kiviläyte, jossa isohalkaisijassa syöttöreikässä on seleeniä. Kivilaji on Grimselin granodioriitti, joka on peräisin Sveitsin Grimselin vuorilaboratoriosta.



Kuva 6. Kiviblokkeja.

Näillä koejärjestelyillä tutkitaan uraanin ja seleenin kulkeutumista läpidiffuusiolla kivi-matriisissa seuraamalla niiden pitoisuuksien muutoksia eri etäisyyksillä olevissa seurantareikässä ICP-MS:lla.

Validoinnilla osoitetaan että menetelmä soveltuu aiottuun käyttötarkoitukseen ja tulokset tulevat olemaan luotettavia. Laboratoriot itse, asiakkaat tai viranomaiset voivat laatia kriteerit, joilla hyväksytään tulokset. Käytännössä tehtyjen testien tulokset antavat tietoa menetelmän luotettavuudesta ja toimivuudesta. On olemassa erilaisia parametreja, joilla voidaan osoittaa menetelmän toimivan: selektiivisyys, spesifisyys, tarkkuus,

täsmällisyys, mittausalue, toteamisraja, määritysraja, herkkyys, häiriöalttius, stabiilisuus ja mittausepävarmuus. Menetelmän toimivuutta seurataan jatkuvasti. [13; 15.]

Seuraavaksi on kerrottu jokaisesta parametristä, mutta validointiin näistä on käytetty vain osaa, koska ei pidetty tarpeellisena tutkia kaikkia parametrejä ja ICP-MS:n käyttöaika on ollut rajallinen.

5.1 Spesifisyys ja selektiivisyys

Menetelmä on spesifinen, kun se mittaa pelkästään tutkittavaa analyyttiä ja selektiivinen, kun se mittaa myös muita komponentteja, mutta pystyy erottamaan tutkittavan analyytin muista. Ideaalitapauksissa mitattava signaali on peräisin ainoastaan tutkittavasta analyytistä näytematriisista riippumatta. Todellisuudessa harvat menetelmät ovat täysin spesifisiä. [13; 14.]

5.2 Tarkkuus

Tarkkuus kuvaa analyysituloksen ja tuntemattoman oikean arvon yhteensopivuutta. Minkä tahansa analyysimenetelmän yhtenä tavoitteena voidaan pitää riittävää tarkkuutta. Tarkkuus saadaan määritettyä arvioimalla systemaattisia ja satunnaisia virheitä ja näiden lisäksi mittauksen oikeellisuutta ja toistotarkkuutta tutkimalla. Oikeellisuudessa useiden mittauksien tuloksien keskiarvo on yhtäpitävä sovitun oikean arvon kanssa. Toistotarkkuudessa mittaustulokset ovat keskinäisesti paikkansapitäviä toisistaan riippumatta tunnetuissa olosuhteissa. Tarkkuutta voidaan tutkia esimerkiksi saantokokeilla, joissa lisäys tehdään näytteeseen, joka ei sisällä tutkittavaa analyyttiä. [13; 14.]

5.3 Toistettavuus

Täsmällisyys, joka saavutetaan tekemällä mittaukset samasta näytteestä, samalla menetelmällä, samoilla laitteilla, samalla henkilökunnalla ja lyhyellä aikavälillä. Toistettavuutta voidaan tutkia tekemällä rinnakkaismäärittäyksiä erilaisista näytteistä ja eri pituusalueilla. Toistettavuuskokeita voidaan suunnitella suoritettavaksi useammalla eri tavalla. Tällöin voidaan itse päättää kuinka monta rinnakkaismäärittäystä on. Kokeita suositellaan tehtäväksi useammassa eri sarjassa. Toistettavuutta arvioidaan hajontojen

perusteella. Sarjan sisäinen hajonta on yleensä pienempi kuin sarjojen välinen hajonta, mutta tavoitteena on, etteivät ne eroaisivat toisistaan paljoa. Jos ero on suuri, niin sarjojen välillä esiintyy todellista vaihtelua, joka on pyrittävä poistamaan. [14]

5.4 Uusittavuus

Uusittavuudella tarkoitetaan täsmällisyyttä, joka saavutetaan tekemällä mittaukset samasta näytteestä, samalla menetelmällä, eri laboratorioissa, eri laitteilla ja eri henkilöiden toimesta. Laboratorioiden välillä menetelmän uusittavuutta tutkitaan vertailukokeilla, jolloin kukin laboratorio ilmoittaa tuloksensa. Laboratorion sisäistä uusittavuutta voidaan tutkia mittaamalla hyvin säilyvää näytettä useamman kerran pitkällä aikavälillä. [13; 14.]

5.5 Lineaarisuus ja mittausalue

Mittausaluetta voidaan määrittää tutkimalla näytteitä, joiden tutkittavan analyytin pitoisuudet vaihtelevat. Se alue, jolla voidaan saavuttaa hyväksyttävä täsmällisyys ja tarkkuus, on menetelmän suurin käytettävissä oleva mittausalue. Lineaarinen alue on mittausalueella oleva suora, jolla tutkittavan analyytin vaste käyttäytyy lineaarisesti suhteessa konsentraatioon. Mittausalueella voi olla useampi lineaarinen alue

Lineaarisuutta voidaan määrittää valmistamalla tutkittavasta analyytistä nollanäytteen lisäksi vähintään 5 eripitoista näytettä, jotka kattavat koko mittausalueen. Näytteiden on oltava mittausalueen sisällä tai niitä voidaan laimentaa tarpeen mukaan. Kalibrointifunktion sovittamisessa käytetään ensimmäisen asteen yhtälöä. Yhtälössä $y = a+bx$, y on mittalaitteen vaste, x on kalibrointiliuosten pitoisuus, b on suoran kulmakerroin ja a on y -akselin leikkauspiste.

Regressioanalyysin avulla voidaan laskea suoran tai käyrän yhtälö pistejoukosta helposti. Suoran hyvyttä kuvaavat residuaalikuvaajat ja Excel-ohjelmistossa regressiokerroin (R^2). Residuaalit saadaan laskemalla mitattujen ja regressiosuoralta laskettujen y -arvojen erotukset. Residuaaleista piirretään kuvaaja pitoisuuden funktiona. Kun kalibrointisuora on lineaarinen, residuaalit jakautuvat tasaisesti nollatason molemmin

puolin. Kalibrointisuoran ollessa epälineaarinen, residuaalit muodostavat selvän käyrän, jolloin pitoisuusaluetta tulisi pienentää. [1; 13; 14.]

5.6 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisraja (LOD, *limit of detection*) kertoo analyytin pienimmän pitoisuuden, joka voidaan luotettavasti todeta (95 %:n todennäköisyydellä) ja joka eroaa nollanäytteestä merkittävästi.

$$\text{LOD} = \mu_B + 3s \quad (2)$$

missä μ_B = nollanäytteiden tulosten keskiarvo
 s = nollanäytteiden tulosten keskihajonta

Määrittysraja (LOQ, *limit of quantitation*) kertoo näytetaustassa eli matriisissa pitoisuusalarajan, jolle voidaan suorittaa mittauksia tietyllä luotettavuustasolla (yleensä 95 %). Kertoimen k arvona käytetään yleensä arvoja 5,6 tai 10. Jos k :n arvo on 10, niin suhteellinen standardipoikkeama on noin 10 %.

$$\text{LOQ} = \mu_B + ks \quad (3)$$

missä μ_B = nollanäytteiden tulosten keskiarvo
 s = nollanäytteiden tulosten keskihajonta
 k = kerroin, yleensä väliltä 6–14

Rajat voidaan määrittää valmistamalla useita (yleensä 10 kappaletta) rinnakkaisia nollanäytteitä, joista jokainen käy läpi näytteenkäsittelyn eri vaiheet. Jos analyyttiä on alle määrittysrajan, mutta yli toteamisrajan, voidaan todeta analyyttiä olevan näytteessä mutta alle määrittysrajan. Määrittysrajan ja toteamisrajan välille jää kuitenkin harmaa alue, jolla analyyttiä voidaan todeta olevan luotettavasti, mutta kvantitatiiviseen määrittymiseen se sisältää huomattavan epävarmuuden. [1; 13; 14.]

5.7 Herkkyys

Herkkyys on menetelmän kyky havaita pienemmätkin erot vasteessa. Jos menetelmä on herkkä, pienikin muutos pitoisuudessa aiheuttaa muutoksen detektorin vasteessa. Käytettäessä lineaarista kalibrintia, herkkyys on vakio koko pitoisuusalueella ja arvoltaan suoran yhtälön kulmakerroin. [14]

5.8 Häiriöalttius

Häiriöalttius kuvaa menetelmän tulosten herkkyyttä häiriötekijöissä tai muutoksissa testausolosuhteissa ja laiteasetuksissa. Menetelmän häiriöalttiutta voidaan testata muuttamalla olosuhteita, kuten esimerkiksi lämpötilaa ja laiteasetuksia. Periaatteena on kuitenkin se, että useita muutoksia tehdään kerralla, koska yhden tekijän muuttaminen on hyvin työlästä. Häiriökestävyyttestejä on muutamia erilaisia ja niistä pitää valita omalle menetelmälle se sopivin. On muistettava, että kun uutta menetelmää tehdään, häiriöalttius on testattava perusteellisesti. [13; 14.]

5.9 Stabiilisuus

Stabiilisuus liitetään, menetelmää validoitaessa, näytteiden ja reagenssien säilyvyyteen ja analyysilaitteiden stabiiliuteen. Standardimenetelmien ohjeita käytetään yleensä standardien ja liuosten valmistukseen. Ohjeissa on myös annettu niiden säilyvyys tiedot tietyissä olosuhteissa. Jos oman laboratorion olosuhteet ovat erilaiset, pitää varmistaa, että ne säilyvät aiotun käyttöajan ajan ja jos ei tiedetä säilyvyydestä, valmistetaan joka käyttökerta uudet liuokset. Näytteitä käsiteltäessä tulee selvittää niiden käyttöikä ja säilyvyys, yleensä vesinäytteet voidaan kestäväidä käyttämällä typpihappoa tai rikkihappoa. [14]

Analyysi- ja mittalaitteilla tulee olla omat kalibrintisuunnitelmat, joiden mukaan laboratorioissa toimitaan. Kalibrintisuunnitelmassa tulee olla kalibrintitarve ja -väli. Useimmissa instrumentaalisissa analyysimenetelmissä kalibrinti tehdään jokaisella käyttökerralla ja kalibroinnin on pysyttävä riittävän vakaana mittauksien aikana. Ajon aikana laitteen herkkyys saattaa muuttua ja sitä voidaan seurata toistettavuuskokeiden aikana tai käyttämällä sisäistä standardia. [14]

5.10 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus kuvaa tulosten arvojen oletettuja vaihteluita. Se kertoo tietyllä todennäköisyydellä mittaustulosalueen, jonka sisältä oikea arvo löytyy. Jokaisessa mittauksessa on mukana systemaattisia ja satunnaisia virheitä eri tapahtumista, esimerkiksi näytteen käsittelyssä saattaa tulla virhe. Mittausepävarmuus kuvaa näitä tapahtumia. Mittausepävarmuuteen vaikuttavat monet eri tekijät, esimerkiksi näytteenotto, matriisin vaikutus ja sen häiriöt ja satunnaiset vaihtelut.

Systemaattiset virheet yritetään löytää ja minimoida, etteivät ne vaikuttaisi kokonaisepävarmuuteen merkittävästi. Systemaattisen virheen tekijät otetaan huomioon laskennallisesti tai yritetään poistaa kokonaan. Kun virhe otetaan huomioon laskuissa, se kasvattaa tuloksen epävarmuutta. Jos systemaattiset virheet eivät vaikuta merkittävästi tulosten epävarmuuteen, voidaan kokonaisepävarmuus laskea yksittäisten satunnaisvaihteluiden perusteella.

Epävarmuus lukuarvona voidaan ilmaista standardipoikkeamana tai suhteellisena standardipoikkeamana ja näiden monikertana. Epävarmuuskomponentit asetetaan merkittävyyssjärjestykseen ja ne komponentit, joiden osuus on alle viidesosa suurimman epävarmuudesta, voidaan jättää huomioimatta. Kvantitoinnin apuna voidaan käyttää esimerkiksi toistokokeiden tuloksia, aiempia tuloksia tai kalibrointitodistuksia. Jonkinasteisena mittausepävarmuuden arviointilähteenä voidaan pitää laboratorion sisäistä uusittavuutta, tällöin useimmat merkittävät epävarmuustekijät tulevat otettua huomioon-otetuiksi. Tarvittaessa otetaan huomioon myös muita epävarmuustekijöitä. [13; 14.]

6 Työn toteutus

6.1 Laitteisto

Näytteiden mittaukset ja validointi suoritettiin Agilentin ICP-MS 7500 ce:llä.

Menetelmiä käytettäessä laitteen suorituskyvyn tarkistus tehtiin joka mittauskerta ohjeen mukaan.

Seleenin sorptiossa, ICP-MS -menetelmä laadittiin menetelmän teko -ohjeen mukaan. Seleenin ja uraanin validoinnissa ICP-MS -menetelmät olivat jo valmiina. Taulukossa 1 on kaikkien kolmen menetelmän tiedot, joita voi itse helposti muuttaa. Laitteella oli omat säädöt, eikä niihin tarvinnut koskea itse menetelmää tehtäessä tai käytettäessä.

Taulukko 1. ICP-MS menetelmät

	Seleenin sorptio	Seleenin validointi	Uraanin validointi
Mittausmuoto	Spektri usealla viritystilalla	Spektriajo yhdellä viritystilalla	Spektri usealla viritystilalla
Sisäiset standardit	⁴⁵ Sc, ⁷² Ge, ¹¹⁵ In ja ²⁰⁵ Tl	⁷² Ge ja ¹¹⁵ In	⁷² Ge, ¹¹⁵ In ja ²⁰⁵ Tl
Toistojen määrä mitauksissa	7	3	5
Mittapisteiden määrä	3	3	3
Viritystilojen asetukset	Helium	Helium	Helium ja no gas
Mittauksissa käytetyt isotoopit	⁸² Se, ²³ Na, ²⁴ Mg, ²⁷ Al, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁶⁶ Zn	⁸² Se, ²³ Na, ²⁴ Mg, ⁴⁴ Ca, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe	²³⁵ U ja ²³⁸ U, ³ Na, ²⁴ Mg, ³⁹ K, ⁴⁴ Ca, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe

Kuvassa 7 on esitetty validoinnissa käytettyjen peristalttisten pumppujen ohjelmointi. Seleenin sorptio -menetelmässä Uptake Time oli 50 sekuntia ja Stabilization Time oli 70 sekuntia, tämä vain sen vuoksi, että neula ja letku olisivat varmasti puhdistettuja.

Peristaltic Pump Program

Before Acquisition

Uptake Speed: 0.30 rps

Uptake Time: 40 sec

Stabilization Time: 40 sec

After Acquisition (Rinse Port)

Rinse Speed: 0.50 rps

Rinse Time (Sample): 10 sec

Rinse Time (STD): 10 sec

After Acquisition (Rinse Vial)

	Step1	Step2	Step3	
Rinse Vial:	1	2	3	
Rinse Speed:	0.30	0.30	0.30	rps
Rinse Time:	20	20	20	sec
Rinse Port Rinse Time:	0	0	0	sec

Intelligent Rinse out After Acquisition

Execute Pre-emptive Rinse

Pre-emptive Time: 0 sec

Terminate a Rinse Step at the end of Acq.

OK Cancel Help

Kuva 7. Peristalttisten pumppujen ohjelmointi

6.2 Reagenssit ja liuosten valmistus

Työn liuosten valmistukseen käytettiin seuraavia reagensseja:

- ultrapuhdas MilliQ-vesi
- 69 – 70 % HNO₃, suprapur, CAS No: 7697-37-2
- NaOH
- 1000 mg/l seleeniliuos, Romil, Code E3SE6
- ICP Calibration mix EX8, Romil, Code ME1552
- 1000 mg/l uraaniliuos, Romil, Code E3U6

- Allard-pohjavesi, valmistettu ennen opinnäytetyön aloittamista. Sisältää seuraavia suoloja:
 - NaCl
 - KCl
 - CaCl · 2 H₂O
 - MgCl₂ · 6 H₂O
 - Na₂SiO₃ · 9 H₂O
 - Mg₂SO₄ · 7 H₂O
 - NaHCO₃
- Grimsel-pohjavesi: Grimsel-pohjaveden tiedot ovat esitetty taulukossa 2. Pohjavesi valmistettiin punnitsemalla aineet omissa astioissaan ja liuottamalla ne niissä milliQ-veeteen, ennen kuin ne kaadettiin 5 litran mittapulloon. Säädettiin merkkiin milliQ-vedellä. pH säädettiin 10,2:sta 9,6:een seuraavana päivänä tyypihapolla.

Taulukko 2. Grimsel-pohjavesi

Kemikaali	Valmistaja	CAS No.	Lisätty reagenssia	Pitoisuus (mmol/l)
KF	MERCK	7789-23-3	2,4 mg	0,038
Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Riedel-de Haën	13477-34-4	213,3 mg	0,705
NaHCO ₃	MERCK	144-55-8	189,8 mg	2,26
NaCl	J.T. Baker	7647-14-5	50 mg	0,855
H ₂ SO ₄	J.T. Baker	7664-93-9	16,6 µl	0,3
HF	Riedel-de Haën	7664-39-3	80 µl	1,8
Na ₂ SiO ₃ · 9 H ₂ O	J.T. Baker	13517-24-3	722,8 mg	1,253

6.3 Sorptionäytteiden valmistus

Kurun harmaata graniittia murskattiin ja siivilöitiin, jotta saatiin raekooltaan alle 0,3 mm:n murskaa. Kivimurskaa punnittiin 1 g 20 ml nestetuikepulloon ja lisättiin 10 ml Allard-pohjavettä. Näytteitä tehtiin yhteensä 30 kappaletta, pH:ta säädettiin 7:ään,

8:aan ja 9,6:een (10 jokaista) taulukon 3 mukaan. pH:n säätö tehtiin siten, että Allard-pohjavettä otettiin dekantterilasiin ja siinä säädettiin pH:ta, sitten vasta pipetoitiin nestetuikepulloon 10 ml.

Kivimurskaa punnittiin myös 10 g kahteen 100 ml:n muovipulloon ja lisättiin 100 ml synteettistä pohjavettä molempiin. Näytteet jätettiin seisomaan kahdeksi päiväksi ja mitattiin uudelleen pH:t 10 ml:n näytteistä ja ne säädettiin taulukon 3 mukaisiin pH -arvoihin käyttämällä laimennettua typpihappoa ja natriumhydroksidia.

Grimselin granodioriitille tehtiin täsmälleen samoin mutta synteettisenä pohjavetenä käytettiin Grimsel-pohjavettä.

Kaikki näytteet laitettiin sekoittumaan kolmeksi viikoksi. 100 ml:n muovipulloista otettiin kerran viikossa näytteet viiden viikon ajan. Näytteenotossa pipetoitiin 100 µl näytevettä sentrifugiputkeen ja lisättiin 9,9 ml 0,5 M typpihappoa. Näytteet säilytettiin jääkaapissa.

Kolmen viikon sekoituksen jälkeen säädettiin 10 ml näytteiden pH:t ja lisättiin seleenin taulukon 3 mukaisesti. Näytteitä oli yhteensä 60 kappaletta, molemmilla kivilajeilla oli 30 näytettä. pH:n säädön ja seleenin lisäyksen jälkeen näytteet laitettiin takaisin sekoittumaan kahdeksi viikoksi.

Samana päivänä, kun lisättiin seleeniä näytteisiin, valmistettiin vesi+seleeni-näytteet. Grimsel-pohjavettä pipetoitiin 10 ml:aa viiteen 20 ml:n nestetuikepulloon. Jokaiseen lisättiin seleeniä eri määrä, jotta pitoisuuksiksi saatiin: 3948 µg/l; 394,8 µg/l; 39,48 µg/l; 3,948 µg/l ja 0,3948 µg/l. Allard-pohjavedellä tehtiin samoin. Nämä laitettiin myös sekoittumaan kahdeksi viikoksi.

Taulukko 3. Teoreettiset pH:t ja seleenipitoisuudet

Näytepullo	pH	Se ($\mu\text{g/l}$)	Näytepullo	pH	Se ($\mu\text{g/l}$)
1	9,6	3948	16	8	39,48
2	9,6	3948	17	8	3,948
3	9,6	394,8	18	8	3,948
4	9,6	394,8	19	8	0,3948
5	9,6	39,48	20	8	0,3948
6	9,6	39,48	21	7	3948
7	9,6	3,948	22	7	3948
8	9,6	3,948	23	7	394,8
9	9,6	0,3948	24	7	394,8
10	9,6	0,3948	25	7	39,48
11	8	3948	26	7	39,48
12	8	3948	27	7	3,948
13	8	394,8	28	7	3,948
14	8	394,8	29	7	0,3948
15	8	39,48	30	7	0,3948

Kahden viikon sekoituksen jälkeen vesi+seleeni-näytteet siirrettiin sentrifugiputkiin ja lisättiin 350 µl:aa 69–70 %:sta typpihappoa.

Kurun näytteiden nestetuikepullot sentrifugattiin 4 minuuttia 3000 rpm:lla. Näytevesi siirrettiin sentrifugiputkiin ja nestetuikepullossa olevan hiekan joukkoon lisättiin 10 ml:aa milliQ-vettä pesua varten. Pesunäytteet sekoitettiin ja sentrifugattiin uudelleen. Pesuvesi siirrettiin sentrifugiputkiin ja merkittiin nimellä pesu. Kaikkiin lisättiin 350 µl 69–70 %:sta typpihappoa ja suodatettiin.

Grimselin näytteille tehtiin samoin seuraavana päivänä, mutta näytteet suodatettiin samalla kun niitä otettiin.

Mittauspäivänä valmistettiin nollanäytteet: synteettistä pohjavettä pipetoitiin 10 ml sentrifugiputkiin, Allard-pohjavedelle ja Grimsel-pohjavedelle omat, näihin lisättiin 350 µl 69–70 %:sta typpihappoa. Lisäksi kaadettiin noin 10 ml 0,5 M:sta typpihappoa yhteen sentrifugiputkeen.

Kalibrintiliuokset valmistettiin käyttämällä valmiita standardiliuoksia. 1000 mg/l vahvuisesta seleenistandardiliuksesta valmistettiin 10 mg/l ja 1 mg/l liuokset, joista laimennettiin taulukon 4 mukaiset kalibrintiliuokset (ylempi sarja). ICP Calibration mix EX8:ssa oli kahdeksaa eri alkuainetta: Na, Ca, Zn, Al, Fe, K, Mg, Mn. Natriumin pitoisuus liuoksessa oli 500 mg/l, kalsiumin ja sinkin pitoisuus 250 mg/l ja loppujen 50 mg/l. Tästä valmistettiin suoraan kalibrintiliuokset taulukon 3 mukaan (ylempi sarja). Kalibrintiliuokset olivat tilavuudeltaan 20 ml, niihin oli lisätty 69–70 %:sta typpihappoa 700 µl:aa ja täytetty milliQ-vedellä 20 ml:aan. Valmistettiin myös toinen sarja kalibrintiliuoksia samalla tavalla, mutta eri pitoisuuksilla. Toisen kalibrintisuoran tiedot ovat taulukon 4 alempi sarja.

Kalibrintinäytteet jätettiin analysoitumaan seuraavaan päivään asti. Vahvempi kalibrintiliuos-sarja toimi ensisijaisena kalibrintisuorana ja matalapitoisempi sarja oli näytteenä.

Taulukko 4. Kalibroitiliuokset

	Se (µg/l)	Na (mg/l)	Ca, Zn (mg/l)	Al, Fe, K, Mg, Mn (mg/l)
Std 0	0	0	0	0
Std 1	50	5	2,5	0,5
Std 2	100	10	5	1
Std 3	150	15	7,5	1,5
Std 4	200	30	10	2
Std 5	250	25	12,5	2,5
Std 6	300	30	15	3
Std 7	350	35	17,5	3,5
Std 8	400	40	20	4
Std 9	450	50	25	5

Std 0	0	0	0	0
Std 1	0,5	5	2,5	0,5
Std 2	1,5	10	5	0
Std 3	2,5	15	7,5	1,5
Std 4	3,5	25	12,5	2,5
Std 5	4,5	50	25	5

Tuloksista huomattiin, että osa näytteistä oli aivan liian vahvoja, vahvempia kuin mitä oli odotettu, eivätkä ne sopineet kalibrintisuoralle. Myöskään kalibrintialue ei ollut sopiva. Päätettiin laimentaa osa näytteistä ja valmistaa uusi kalibrintialue sekä jakaa näytteiden analysointi kahdelle eri päivälle, johtuen kahdesta eri kalibrintialueesta. 1000 mg/l seleenistandardista valmistettiin 10 mg/l ja 1 mg/l liuokset ja niistä laimennettiin kalibrintiliuokset. ICP Calibration mix EX8:sta valmistettiin suoraan kalibrintiliuokset. Liuoksiin lisättiin 1,05 ml 69–70 %:sta typpihappoa ja täytettiin 30 ml:aan milliQ-vedellä. Kalibrintiliuokset pitoisuuksineen ovat esitettyinä taulukossa 5. Taulukon ylemmässä sarjassa on vahvemmat kalibrintiliuokset ja alemmassa matalammat pitoisuudet seleenille.

Taulukko 5. Kalibrintiliuokset (lopulliset)

	Se (µg/l)	Na (mg/l)	Ca, Zn (mg/l)	Al, Fe, K, Mg, Mn (mg/l)
STD 0	0	0	0	0
STD 1	50	1	0,5	0,1
STD 2	100	10	5	1
STD 3	150	20	10	2
STD 4	200	30	15	3
STD 5	250	40	20	4
STD 6	300	50	25	5
STD 7	350	60	30	6
STD 8	400	80	40	8
STD 9	450	100	50	10

STD 0	0	0	0	0
STD 1	0,5	1	0,5	0,1
STD 2	1,5	10	5	1
STD 3	2,5	50	25	5
STD 4	3,5	70	35	7
STD 5	4,5	100	50	10

Edellisen mittauksen tulosten perusteella huomattiin, että laite ei ollut kunnossa ja jouduttiin hylkäämään kaikki tulokset. Kun päästiin uudelleen ICP-MS:lle, valmistettiin uudet nollanäytteet pipetoimalla 10 ml synteettistä pohjavettä ja 350 µl 69–70 %:sta happoa. Nollanäytteitä valmistettiin 5 kappaletta molemmista pohjavesistä. Näytteet, joihin oli lisätty seleeniä 3948 µl/g, laimennettiin 1:10. Yhteensä niitä oli 6 kappaletta, 4 kivi-näytteistä ja 2 vesi+seleeni-näytteistä. Kalibrointisarja 0-450 µl/g (Se) ja näytteistä ne, joiden pitäisi sisältää seleeniä yli 4,5 µg/l mitattiin ICP-MS:lla. Taulukosta 3 nähdään, että näytteet ovat 1–6, 11–16 ja 21–26. Vesi+seleeni-näytteistä mitattiin pitoisuudet 3948 µg/l; 394,8 µg/l ja 39,48 µg/l (Allard ja Grimsel).

Seuraavana mittauspäivänä valmistettiin nollanäytteet Grimsel- ja Allard-pohjavesistä, viisi kappaletta kumpaakin, samoin kuin aiemmatkin. Näytteet, joissa pitäisi olla seleeniä alle 4,5 µl/g, mitattiin ICP-MS:lla, käyttäen kalibrointisuoraa 0-4,5 µg/l (Se). Taulukosta 3 katsoen näytteet olivat 7–10, 17–20 ja 27–30. Näiden lisäksi mitattiin vesi+seleeni-näytteistä pitoisuudet 3,948 µg/l ja 0,3948 µg/l (Allard ja Grimsel).

Näytteissä, joissa piti olla teoreettisesti alle 4,5 µg/l seleeniä, huomattiin että osassa oli enemmän seleeniä ja tulokset eivät tästä syystä kelvanneet. Näytteet, joissa oli liikaa seleeniä, mitattiin uudelleen käyttäen kalibrointisarjaa 0-450 µg/l (Se). Grimsel-näytteet olivat G7 ja G8 ja pesuliuksista G1–G4, G11–G14 ja G21–G24. Kuru-näytteet olivat K7–K10, K17–K20 ja K27–K30.

6.4 Validointi

Validointia varten valmistettiin nollanäytteitä, kontrollinäytteitä ja saantokokeita. Nollanäytteillä määritettiin LOD ja LOQ, kontrollinäytteillä toistettavuus ja saantokokeilla tarkkuus. Käytössä olivat aiemmin valmistetut kalibrintiliuokset, joihin valmistettiin yksi kalibrintiliuos lisää. Uraanin kalibrintiliuoksien pitoisuudet ovat esitetty taulukossa 6. Uraanin kalibrintiliuoksissa STD 4 valmistettiin itse, muut olivat jo valmiina. Seleenin kalibrintiliuoksien pitoisuudet ovat esitetty taulukossa 7. Seleenissä valmistettiin STD 5 itse. Jokaisessa kalibrintiliuoksessa on typpihappoa samassa suhteessa kuin näytteissä.

Taulukko 6. Uraanin kalibrintiliuokset

	U (µg/l)	Na (mg/l)	Ca, Zn (mg/l)	Al, Fe, K, Mg, Mn (mg/l)
STD 0	0	0	0	0
STD 1	75	5	2,5	0,5
STD 2	10	10	5	1
STD 3	500	25	12,5	2,5
STD 4	600	40	20	4
STD 5	750	50	25	5

Taulukko 7. Seleenin kalibrintiliukset

	Se ($\mu\text{g/l}$)	Na (mg/l)	Ca, Zn (mg/l)	Al, Fe, K, Mg, Mn (mg/l)
STD 0	0	0	0	0
STD 1	1	5	2,5	0,5
STD 2	2	10	5	1
STD 3	5	25	12,5	2,5
STD 4	10	50	25	5
STD 5	20	75	37,5	7,5

Uraanimenetelmässä valmistettiin nollanäytteet Allard-pohjavedestä, koska käytössä oleva kivilaji oli Kurun harmaa graniitti. Allardia pipetoitiin 10 ml sentrifugiputkeen ja lisättiin pipetoimalla 350 μl 69–70 %:sta typpihappoa. Nollanäytteitä valmistettiin kymmenen kappaletta ja ne valmistettiin joka mittauskerta uudelleen.

Saantokokeita ja kontrollinäytteitä varten valmistettiin 1000 mg/l:n uraanistandardista 10 mg/l:n työliuos.

Saantokokeiden pitoisuuksiksi valittiin 1,0 mg/l ja 0,5 mg/l. Saantokoenäytteet valmistettiin sentrifugiputkiin milliQ-veteen ja happoa lisättiin samassa suhteessa kuin nollanäytteissä. Saantokoenäytteitä valmistettiin kaksi rinnakkaista jokaiselle mittauskerralle erikseen.

Kontrollinäytteitä valmistettiin kolme rinnakkaista pitoisuuksilla 0,1 mg/l; 0,4 mg/l ja 0,7 mg/l. Kontrollinäytteissä oli samassa suhteessa happoa kuin nollanäytteissäkin, ja ne oli valmistettu milliQ-veteen. Kontrollinäytteet valmistettiin vain kerran ja ne mitattiin jokaisella mittauskerralla.

Seleenimenetelmässä näytteet otettiin kahdesta eri kivistä, toinen oli Kurun harmaata graniittia ja toinen oli Grimselin granodioriittia. Opinnäytetyötä varten käytettiin Kurun harmaasta graniitista saatavia läpιδiffusionäytteitä, koska siinä näytemäärät olivat 10 ml kun Grimselin granodioriitissä ne olivat 5-7 ml.

Nollanäytteitä valmistettiin Allard-pohjavedestä kymmenen kappaletta samoin kuin uraanin nollanäytteet.

Saantokokeissa käytettiin seleenin 1 mg/l työliuosta, joka oli valmistettu 1000 mg/l:n standardiliuoksesta. Saantokokeet valmistettiin samoin kuin uraanissa, mutta seleenin pitoisuuksiksi valittiin 5 mg/l ja 15 mg/l.

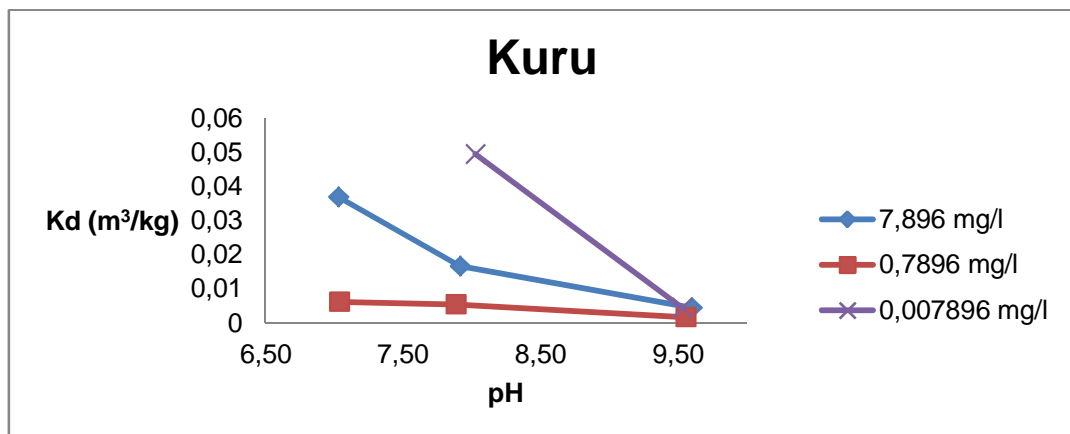
Kolme rinnakkaista kontrollinäytettä valmistettiin samoin kuin uraanissa. Seleenin pitoisuuksiksi valittiin 3 mg/l, 10 mg/l ja 17 mg/l. Kontrollinäytteet valmistettiin vain kerran ja niitä mitattiin jokaisella mittauskerralla.

7 Tulokset ja tulosten käsittely

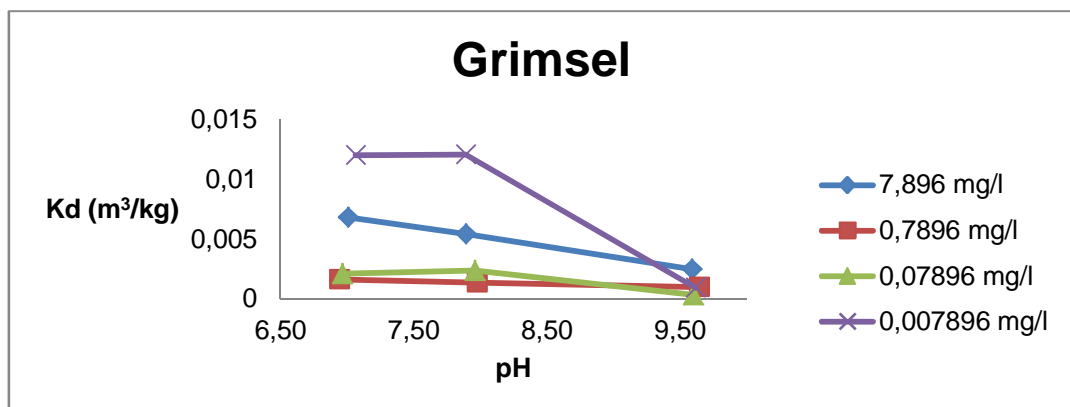
Tässä kappaleessa on esitelty sorptiokokeiden ja validoinnin tulokset.

7.1 Seleenin sorptio

Seleenin jakaantumismvakio laskettiin kaavan 1 mukaan, joka oli esitetty luvussa 4. Nollanäytteet eivät toimineet odotetulla tavalla, joten seleenitaustan määrittämiseen käytettiin näytteitä, joiden pitoisuus oli 0,3948 µg/l. Tuloksien pohjalta huomattiin, että mitaustulokset olivat systemaattisesti puolitoistakertaisia verrattuna lisättyyn seleeni-määrään. Tämän pohjalta pääteltiin, että pipetoinnissa on sattunut virhe ja oikeasti lisätty määrä on kaksinkertainen. Kuvissa 8 ja 9 ovat jakaantumiskertoimet pH:n funktiona.



Kuva 8. Kurun harmaa graniitti, jakaantumiskerroin pH:n funktiona



Kuva 9. Grimselin granodioriitti, jakaantumiskerroin pH:n funktiona

Kurun kuvaajaa katsottaessa huomattiin pienimmän pitoisuuden pH 7:ssä olevan erilainen kuin odotettiin, ja epäiltiin kyseessä olevan satunnaisvirhe. Molemmista kuvaajista nähdään kuitenkin sorption olevan voimakkaampaa alhaisemmassa pH:ssa. Liitteessä 1 ovat jakaantumiskerroin-laskut.

7.2 Validointi

Seleeni-menetelmässä hylättiin kalibrintisuoralta vahvin näyte jokaisella mittauskerralla ja jokaiselta analyytiltä, koska se vaikutti merkittävästi kalibrintisuoran lineaarisuuteen. Kyseessä oli jälkepäin valmistettu kalibrintipiste.

7.2.1 Toteamis- ja määrittäysraja

Rajat määritettiin nollanäytteiden rinnakkaismääritysten keskihajonnan perusteella. Mittaustulokset ovat taulukossa esitetty 8, siinä on yhdistetty kahden eri menetelmän tutkittavat analyytit samaan taulukkoon. Toteamisraja laskettiin kaavan 2 mukaisesti, ja määrittäysraja laskettiin kaavalla 3.

$$\text{LOD} = \mu_B + 3s \quad (2)$$

$$\text{LOQ} = \mu_B + 10s \quad (3)$$

missä μ_B = nollanäytteiden keskiarvo
 s = nollanäytteiden keskihajonta

Taulukko 8. Määritetyt toteamis- ja määrittäysrajat nollanäytteistä

	Keskiarvo ($\mu\text{g/l}$)	Keskihajonta ($\mu\text{g/l}$)	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/l}$)
U-235	0,0738	0,0259	35,13	0,152	0,333
U-238	0,1325	0,0314	23,67	0,227	0,446
Se	0,0864	0,0513	59,33	0,240	0,599

Seleenin nollanäytteistä jouduttiin kolme kappaletta hylkäämään, koska ICP-MS ei havainnut niille pitoisuuksia. Uraanin ja seleenin nollanäytteiden tulokset ovat liitteissä 2 ja 3.

Jokaisena mittauspäivänä mitattiin myös 0,5 M typpihappo taustanäytteenä, koska typpihapolla kestävästi kaikki näytteet. Tästä laskettiin muille analyyteille määritys- ja toteamisrajat, koska nollina käytettiin synteettisiä pohjavesiä, jotka sisälsivät suuria määriä suoloja. Muiden analyttien tulokset ovat esitetty taulukoissa 9 ja 10.

Taulukko 9. Määritetyt toteamis- ja määritysrajat nollanäytteistä uraani-menetelmässä

	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
Na	0,0895	0,0395	44,16	0,208	0,485
Mg	0,0021	0,0008	39,15	0,005	0,0106
Fe	0,0004	$4,71 \cdot 10^{-6}$	1,25	0,0004	0,0004

Taulukko 10. Määritetyt toteamis- ja määritysrajat nollanäytteistä seleeni-menetelmässä

	Keskiarvo (µg/l)	Keskihajonta (µg/l)	RSD (%)	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
Na	0,0792	0,0342	43,18	0,182	0,421
Mg	0,0028	0,0007	23,79	0,005	0,009
K	0,0102	0,0373	367,10	0,122	0,383
Ca	-0,0444	0,0954	214,94	0,242	0,910
Mn	-0,00002	0,00002	106,86	0,0001	0,0002
Fe	0,0083	0,0093	111,63	0,036	0,101

Uraani-menetelmässä kaliumille, kalsiumille ja mangaanille ei saatu tuloksia happoa mitattaessa. Happo mitattiin vain kerran yhden ajon aikana.

7.2.2 Lineaarisuus ja mittausalue

Menetelmien lineaarisuutta tutkittiin korrelaatiokertoimien avulla ja tekemällä tuloksista residuaalikuvaajat.

Residuaalit ovat mitattujen ja regressiosuoralta laskettujen y-arvojen erotuksia:

$$\varepsilon = y_i - y \quad (4)$$

missä y_i = mitattu y-arvo
 y = laskettu y-arvo

U-235

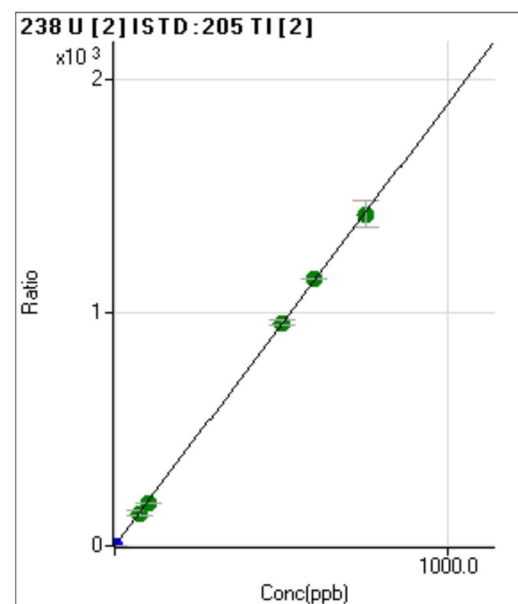
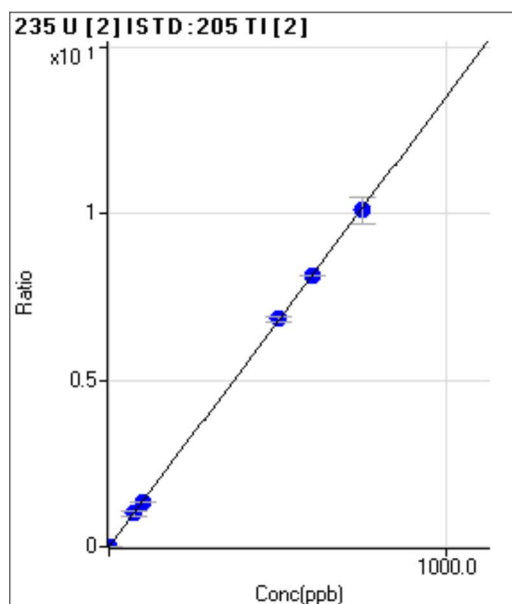
Yhtälö $y = 0,0136 x + 0,00018715$

Korrelaatiokerroin 1,000

U-238

Yhtälö $y = 1,8993 x + 0,0059$

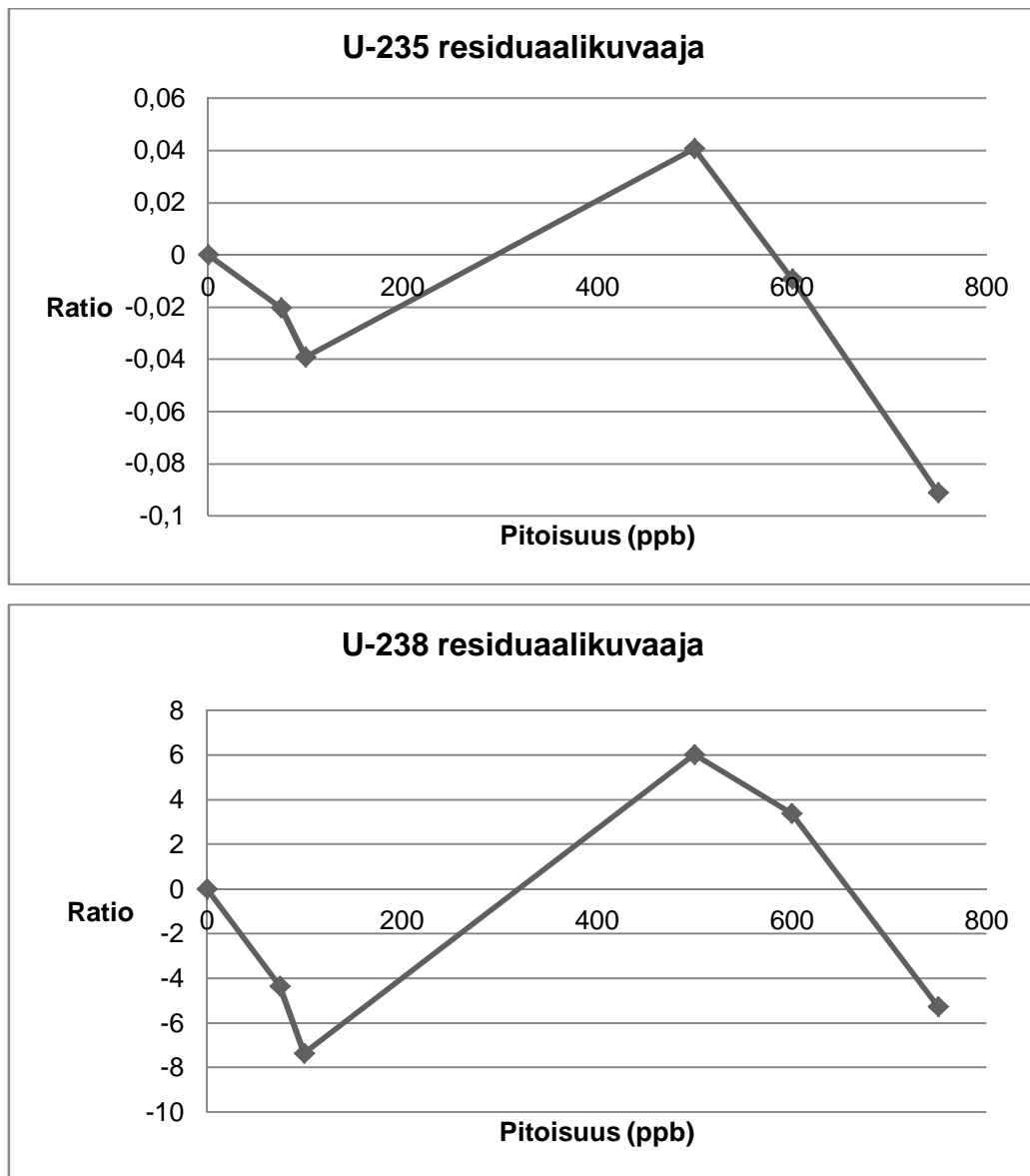
Korrelaatiokerroin 1,000



Kuva 10. Uraanin kalibrointikuvaajat 20.9.2012 pitoisuusalueella 0–750 $\mu\text{g/l}$

Kuvaajissa oleva ratio on analyytistä mitattu signaali suhteutettuna sisäisen standardin signaaliin. Tällä tavalla pystytään korjaamaan mittalaitteen ryömintä ja mahdolliset muutokset näytteensyöttöjärjestelmän toiminnassa.

Korrelaatiokertoimet molempien uraanien kohdalla täyttävät vaatimukset, mutta suoria tarkasteltiin vielä residuaalien avulla (kuva 10).



Kuva 11. Uraanin kalibrintiliuosten residuaalikuvaajat

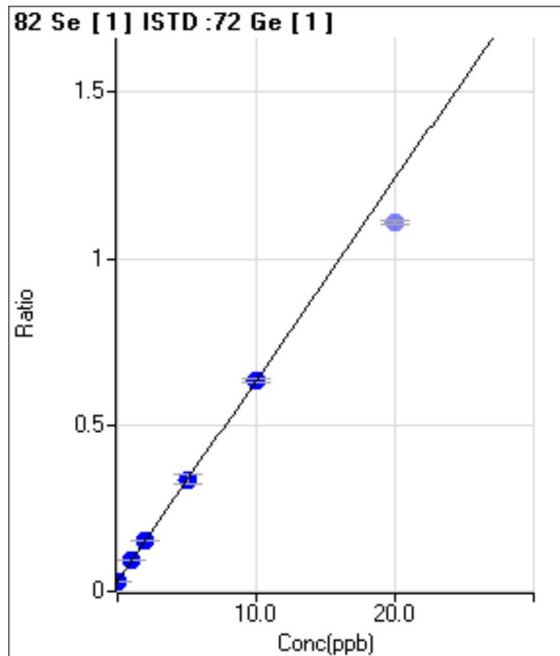
Kun suora on lineaarinen, residuaalit jakautuvat nollatason molemmin puolin (kuva 11). Tämä toteutui, joten uraanin menetelmä oli lineaarinen standardiliuoksille pitoisuusalueella 0–750 µg/l. Liitteessä 4 ovat residuaalikuvaajien laskut.

Seleenillä jouduttiin poistamaan vahvin pitoisuus kalibrintiasteikolta joka mittauskerta, koska se ei sopinut suoralle ja korrelaatiokertoimet olivat huonot.

Se

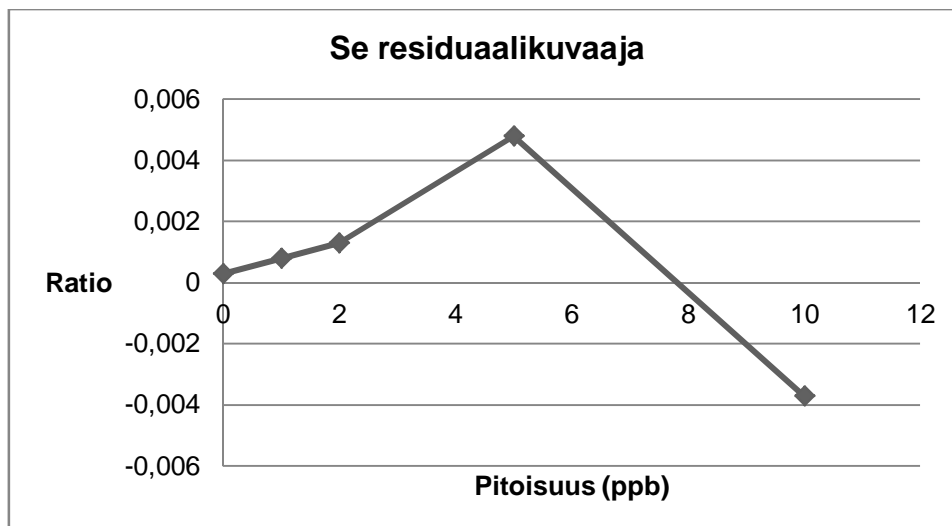
Yhtälö $y = 0,0605 x + 0,0297$

Korrelaatiokerroin 0,9999



Kuva 12. Selenin kalibrointikuvaaja 27.9.2012. Viimeinen piste hylättiin.

Korrelaatiokerroin selenin kohdalla täyttää vaatimukset, mutta suoraa (kuva 12) tarkasteltiin vielä residuaalien avulla.



Kuva 13. Selenin kalibrointiliuosten residuaalikuvaaja

Seleenin residuaalikuvajaa (kuva 13) tarkasteltaessa ei oltu täysin varmoja suoran lineaarisuudesta, koska pisteet eivät jakaantuneet tasaisesti nollatason molemmin puolin. Liitteessä 5 on residuaalikuvaajan laskut. Laskettiin ANOVA:n avulla regressioanalyysi (liite 5) ja saatiin seuraavat tunnusluvut seleenin kalibrointisuoralla, jossa F:n tarkkuus on todennäköisyys konsentraation kyvylle ennustaa intensiteettiä.

Kerroin R = 0,99993826

Korrelaatiokerroin = 0,99987652

Keskivirhe = 0,00311668

Havainnot = 5

F:n tarkkuus = $5,8237 \cdot 10^{-7}$

H0 = x:n perusteella ei pystytä ennustamaan yhtään y:n arvoa.

H1 = ainakin yksi y:n arvo on ennustettavissa x:n arvon perusteella.

Koska seleenin regressiosuoran F:n tarkkuus on alle 0,05, hylätään H0, ja voidaan x:n arvon todeta ennustavan ainakin yhden y:n arvon 95 %:n todennäköisyydellä. Regressioanalyysien tulosten perusteella voidaan lineaarisen suoran katsoa sopivan kalibrointisuoran sovituskäyttöksi.

Muiden analyyttien osalta tarkasteltiin pelkästään korrelaatiokertoimia. Tulokset ovat esitetty taulukossa 11. Liitteessä 6 on jokaisen mittauspäivän standardisuora tietoihin.

Taulukko 11. Korrelaatiokertoimet

	4.9.2012 Uraani	5.9.2012 Uraani	20.9.2012 Uraani	5.9.2012 Seleeni	20.9.2012 Seleeni	27.9.2012 Seleeni
Na	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999	0,9999	1,0000
Mg	0,9998	0,9998	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999
K	0,9998	0,9996	0,9998	1,0000	1,0000	0,9999
Ca	0,9997	0,9997	0,9998	1,0000	1,0000	0,9999
Mn	0,9998	0,9997	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000
Fe	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999

Uraanin ja seleenin menetelmien suorat olivat onnistuneita jokaisella mittauskerralla. Kaikki korrelaatiokertoimet olivat hyväksyttäviä ja suorat lineaarisia. Uraanin tuloksista ei huomattu jälkeensä tehtyä standardipistettä. Seleenin tuloksissa hylättiin jälkeensä tehty standardipiste.

Mittausalueeksi päätettiin alue, jolla suora on lineaarinen ja alin pitoisuus on yli määrittämissä rajojen. Uraanille mittausalue on 0,5–750 µg/l ja seleenille 0,6–10 µg/l. Uraanin alimaksi rajaksi päätettiin ottaa ²³⁸U määrittämissä raja, koska menetelmällä mitataan kahta eri uraanin isotooppia.

7.2.3 Herkkyys

Menetelmissä käytettiin lineaarista kalibrointia, jolloin herkkyys on vakio ja saadaan suoran kulmakertoimesta. Standardisuorat löytyvät liitteestä 6 ja niiden kulmakertoimet löytyvät liitteestä 7.

7.2.4 Tarkkuus

Tarkkuutta määritettiin saantokokeilla. Saantokokeissa oli kaksi pitoisuutta, mittausalueen alusta ja lopusta, ja rinnakkaisia oli kaksi kappaletta. Saantokokeita mitattiin jokaisella mittauskerralla. Saantoprosentit laskettiin kaavalla 5. Tulokset ovat esitetty taulukoissa 12 ja 13.

$$\text{Saanto (\%)} = \left(1 - \left| \frac{(\text{lisäys}_{\text{mitattu}} - \bar{x} - \text{lisäys}_{\text{laskettu}})}{\text{lisäys}_{\text{laskettu}}} \right| \right) \cdot 100 \% \quad (5)$$

missä $\text{lisäys}_{\text{mitattu}}$ = lisätyn yhdisteen mitattu pitoisuus

$\text{lisäys}_{\text{laskettu}}$ = lisätyn yhdisteen laskennallinen ja tunnettu pitoisuus

\bar{x} = nollanäytteiden keskiarvo

Jos suhteellinen saanto lähestyy 100 %:n arvoa, on menetelmä tarkka. Poikkeamat kertovat systemaattisesta virheestä ja satunnaisvirheestä.

Taulukko 12. Uraanin saantokoenäytteiden tulokset

	U-235 100 µg/l	U-238 100 µg/l	U-235 500 µg/l	U-238 500 µg/l
	saanto- %	saanto- %	saanto- %	saanto- %
4.9.2012	94	95	77	73
	96	97	86	90
5.9.2012	96	97	87	81
	93	93	86	80
20.9.2012	97	97	95	90
	96	96	96	90
Keskiarvo	95	96	88	84
Keskihajonta	1,5	1,5	7,2	7,1
RSD (%)	1,6	1,6	8,2	8,5

Taulukko 13. Selleenin saantokoenäytteiden tulokset

	Se 5 µg/l	Se 15 µg/l
	saanto- %	saanto- %
5.9.2012	91	94
	94	87
21.9.2012	95	89
	91	91
27.9.2012	79	82
	88	84
Keskiarvo	90	88
Keskihajonta	6,0	4,4
RSD (%)	6,7	5,0

Uraanin saantokokeiden prosentit olivat välillä 77–97 % ja keskiarvo kaikista uraanin saantokokeista oli 91 %. Uraanin tuloksien perusteella voidaan sanoa, että 4.9.2012 mitatussa näytteessä pitoisuudella 500 µg/l a-näytteessä oli satunnaisvirhe. Loput näytteistä olivat hyväksyttäviä. Seleenin saantokokeiden prosentit olivat välillä 82–95 % välillä. Seleenin keskiarvo kaikista saantokokeista oli 89 %. Seleenin b-näyte pitoisuudella 5 µg/l ja päivältä 27.9.2012 luettiin myös satunnaisvirheeksi. Liitteissä 8 ja 9 ovat saantokokeiden laskut ja tulokset.

7.2.5 Toistettavuus

Toistettavuutta määritettiin kontrollinäytteiden avulla. Kontrollinäytteiden pitoisuuksiksi oli valittu uraanille 100, 400 ja 700 µg/l ja seleenille 3, 10 ja 17 µg/l. Tulokset käsiteltiin ANOVA:lla ja ne ovat nähtävissä liitteissä 10 ja 11. Kontrollinäytteiden tulokset on esitelty taulukoissa 14 ja 15.

Taulukko 14. Uraanin kontrollinäytteiden mittaustulokset

Pitoisuus	U-235			U-238		
	100 µg/l	400 µg/l	700 µg/l	100 µg/l	400 µg/l	700 µg/l
Mittauspäivät	2	2	3	2	2	3
Rinnakkaiset	3	3	3	3	3	3
Ryhmien sisäinen keskijajonta	1,51 %	2,07 %	1,88 %	1,05 %	1,41 %	1,41 %
Ryhmien välinen keskijajonta	0,89 %	1,22 %	1,15 %	0,66 %	0,65 %	0,67 %
Kokonaiskeskijajonta	1,75 %	2,40 %	2,21 %	1,24 %	1,55 %	1,56 %

Taulukko 15. Seleenin kontrollinäytteiden mittaustulokset

Pitoisuus	3 µg/l	17 µg/l
Mittauspäivät	3	3
Rinnakkaiset	3	3
Ryhmien sisäinen keskijajonta	3,57 %	5,03 %
Ryhmien välinen keskijajonta	1,28 %	1,05 %
Kokonaiskeskijajonta	3,80 %	5,14 %

Uraanin tuloksista havaittiin, että ryhmien sisäinen hajonta kaikilla pitoisuuksilla oli suurempi kuin ryhmien välinen hajonta.

Seleenillä mitattiin 10 µg/l kontrollinäyte vain kerran, johtuen inhimillisestä virheestä, tästä syystä ei saatu tehtyä ANOVA:a. Seleenin tuloksissa ryhmien sisäinen hajonta oli suurempi kuin ryhmien välinen hajonta.

7.2.6 Mittausepävarmuus

Satunnaisvirhe

Satunnaisvirhettä kuvaa toistettavuus eli standardiepävarmuus $u(R_w)$, joka saadaan kontrollinäytteiden ANOVA-taulukoiden kokonaiskeskijajonnoista, toisin sanoen kokonaiskeskijajonta S_{tot} (%) = $u(R_w)$. Toistettavuusmittaustuloksista päätettiin valita uraanille kokonaiskeskijajontatuloksena 2,40 %, koska se oli korkein tulos ja vastaa pitoisuusrajoiltaan normaaleja näytteitä. Seleenille valittiin 5,14 %, korkeimman tuloksen mukaan.

Systemaattinen virhe

Systemaattista virhettä arvioidaan tarkkuuden saantokokeilla. Suhteellinen erotus eli tarkkuus (%) saadaan miinustamalla saantojen (%) tulokset 100 %:sta. Epävarmuusosatekijä RMS_{bias} (%) saadaan kaavalla 6 ja saannon epävarmuus kaavalla 7. Kaavalla 8 lasketaan poikkeaman epävarmuustekijä, $u(bias)$. [15]

$$RMS_{bias}(\%) = \sqrt{\frac{\sum (tarkkuus(\%))^2}{n}} \quad (6)$$

missä n = mittaustulosten lukumäärä

$$u(Csaanto) = \sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} \quad (7)$$

missä $u(conc)$ = sertifikaatissa ilmoitettu epävarmuus jaettuna kahdella

$u(vol)$ = pipetin tilavuuden epävarmuus, löytyy pipetin teknisistä tiedoista

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Csaanto)^2} \quad (8)$$

Uraanin saantokokeissa hylättiin 4.9.2012 mitattu a-näyte pitoisuudella 500 µg/l ja seleenin saantokokeissa hylättiin 27.9.2012 mitattu a-näyte pitoisuudella.

Uraanin ja seleenin tulokset on esitelty taulukossa 16.

Taulukko 16. Systemaattisen virheen tulokset

	Uraani		Seleen	
	100 µg/l	500 µg/l	5 µg/l	15 µg/l
RMS_{bias}	4,7 %	11,9 %	5,5 %	9,0 %
$u(Csaanto)$	8 %	8 %	8 %	8 %
$u(bias)$	9,3 %	14,4 %	9,7 %	12,1 %

Tuloksista nähdään, että systemaattista virhettä esiintyi uraanilla enemmän vahvemmassa näytteessä. Liitteessä 12 ovat esiteltynä laskut ja tulokset. Katsottaessa tarkkuutta (%), huomattiin uraanin 100 µg/l näytteen b päivämäärältä 5.9.2012 olevan tark-

kuudeltaan suurempi kuin muiden 100 µg/l näytteiden. Tämä nosti epävarmuutta 100 µg/l näytteillä.

Seleenillä vahvemmassa näytteessä esiintyi enemmän systemaattista virhettä. Katsottaessa tarkkuuden (%) tuloksia liitteessä 13 huomattiin, etteivät tulokset ole tasaisia edes rinnakkaisilla.

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus määritettiin laskemalla systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen suhteellisista keskihajonnoista yhdistetty standardiepävarmuus u_c kaavalla 9.

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (9)$$

Laajennettu epävarmuuden, U , tarkoituksena on saavuttaa riittävän korkea luotettavuus tulokselle. Epävarmuus pystytään tällöin ilmoittamaan paremmalla luottamustasolla kuin standardiepävarmuus. Laajennettu epävarmuus saadaan kertomalla yhdistetty standardiepävarmuus kattavuuskertoimella k . Kerroin valitaan luottamustason mukaan. Yleensä k on 2, jolloin saadaan 95 % luottamustaso. Laajennettu epävarmuus on laskettu kaavalla 10.

$$U = k \cdot u_c \quad (10)$$

Uraanin standardiepävarmuus oli 12,1 % ja laajennettu epävarmuus 24,1 %.

Seleenin standardiepävarmuus oli 12,0 % ja laajennettu epävarmuus 24,1 %.

Seleenin ja uraanin mittausepävarmuuslaskut ovat liitteessä 12 ja 13.

Läpιδiffuusionäytteet

Samalla kun validoitiin menetelmiä niin mitattiin joka kuukausi otettuja näytteitä. Näytteistä mitattiin rinnakkaismittaukset ja niille laskettiin keskiarvo, keskihajonta ja näiden perusteella suhteellinen keskihajonta RSD %. Satunnaisvirhe saatiin ottamalla neliöjuuri RSD %:n neliöiden keskiarvosta.

Uraani-menetelmässä mitattiin 38 näytettä ja niiden rinnakkaiset. Osa näytteiden tuloksista jouduttiin hylkäämään. Uraanin pitoisuudet keskireiässä vaihtelivat 220–250 mg/l ja muissa rei'issä 0,09–2,5 mg/l välillä. Satunnaisvirheeksi saatiin 5,5 %. Liitteessä 14 ovat mittaustulokset ja myös muiden analyyttien tulokset.

Seleeni-menetelmässä mitattiin 70 näytettä ja niiden rinnakkaisnäytteet. Tuloksista hylättiin yksi näyte rinnakkaisineen. Seleenin pitoisuudet keskireiässä vaihtelivat 5200–7400 µg/l ja muissa rei'issä 0,14–21,4 µg/l välillä. Satunnaisvirheeksi saatiin 18 %. Liitteessä 15 ovat mittaustulokset ja myös muiden analyyttien tulokset.

8 Päätelmät

Työn tavoitteena oli selvittää, miten seleeni sorboituu kivimurskaan eri olosuhteissa sekä kahden eri menetelmän validointi.

Sorptiokokeissa kivimurskaa ja synteettistä pohjavettä sekoitettiin keskenään tasapainon saavuttamiseksi kolmen viikon ajan, jonka jälkeen näytteisiin lisättiin stabiilia seleeniä. Lisäyksen jälkeen sekoitettiin kaksi viikkoa, jonka aikana seleenin oletettiin sorboituvan kivimurskaan, ja mitattiin ICP-MS:lla.

Tässä työssä saatujen suuntaa-antavien tulosten sekä aikaisempien tutkimusten perusteella voidaan sanoa konsentraatiolla ja pH:lla olevan vaikutusta sorboitumiseen. Seleenin sorptiokokeita jatketaan yhä. Uudet nollanäytteet eri pH:issa ovat tulossa, jotta voidaan laskea uudelleen jakaantumiskvotit, mutta tämän opinnäytetyö puitteissa sitä ei enää keritty tekemään. Uusi työ tullaan tekemään uudelleen joko yhdellä tai useammalla pitoisuudella samoissa pH:issa. Työssä tullaan käyttämään joko inaktiivista tai radioaktiivista seleeniä.

Seleenin määrittäminen ICP-MS:lla oli jo itsessään haastavaa sen kevyen massan takia, joten uusi seleenin sorptiotyö tehdään todennäköisesti ICP-AES:llä (Induktiivisesti kytketty plasma atomiemissiospektroskopia, *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*).

Validoinnin tarkoituksena ei ollut tehdä laajaa tutkimusta, vaan vain selvittää, ovatko menetelmät käyttökelpoisia. Seleenin menetelmä tullaan jatkossa siirtämään ICP-AES:n käyttöön ja menetelmä tullaan validoimaan uudelleen. Uraanin menetelmä voidaan jättää edelleen ICP-MS:lle. Validoinnissa oli tarkoitus mitata näytteitä neljänä eri päivänä, mutta koska ICP-MS oli usein poissa käytöstä, pystyttiin mittaamaan vain kolmena päivänä. Mittausepävarmuudet olivat molemmille menetelmille suuria, mutta niitä voidaan yrittää jatkossa pienentää tutkimalla systemaattisen virheen lähteitä, kuten vaihtamalla näytteiden tekijää tai kokeilemalla, onko eri pipeteillä vaikutusta tulokseen. Menetelmät ovat kuitenkin herkkiä ja toistettavia pitoisuusalueillaan.

Lähteet

- [1] Jaarinen, S. & Niiranen, J. Laboratorion analyysitekniikka. 2005. Helsinki: Edita.
- [2] Heikkilä, P., Reijola, H., Ruth, O., Vaahtojärvi, T. & Virkanen J. Geotieteen ja maantieteen laitoksen geokemian laboratorion toimintakäsikirja. Verkkodokumentti. Saatavissa: http://www.helsinki.fi/maantiede/pdf/toimintakasikirja_labrat.pdf. Viitattu: 5.6.2012.
- [3] Han, D.S., Batchelor, B. & Abdel-Wahab, A. Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) to mackinawite (FeS): Effect of contact time, extent of removal, sorption envelopes. 2011. Journal of Hazardous Materials vol.186. Verkkodokumentti. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410014275> Viitattu: 31.8.2012.
- [4] Rovira M., Giménez J., Martínez M., Martínez-Lladó X., de Pablo J., Martí V. & Duro L. Sorption of selenium (IV) and selenium (IV) onto natural iron oxides: Goethite and hematite. 2008. Journal of Hazardous Materials vol. 150. Verkkodokumentti. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407005973> Viitattu: 31.8.2012.
- [5] Vogler, E. Biogeochemistry of Radioselenium in Soils. 2008. Term paper. Insitute of Diogeochemistry an Pollutant Dynamics Department Environmental Sciences. ETH. Verkkodokumentti. Saatavissa: http://www.ibp.ethz.ch/research/aquaticchemistry/teaching/archive_past_lectures/term_paper_08_09/HS08_VOGLER_rev_termpaper.pdf Viitattu: 31.8.2012.
- [6] Lehto, J. & Hou, X. Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory techniques and Methodology. 2010. Saksa, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.
- [7] Atwood, D.A. (toim.) Radionuclides in the Environment. 2010. UK, Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- [8] Monteil-Rivera, F., Fedoroff, M., Jeanjean, J. Minel, L., Barthes, M. & Dumonceau, J. Sorption of Selenite (SeO_3^{2-}) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. 2000. Journal of Colloid and Interface Science vol. 221. Verkkodokumentti. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799965669#> Viitattu: 28.8.2012.

- [9] Kalliorinne, K., Kankaanperä, A., Kivinen, A. & Liukkonen, S. Fysikaalinen kemia 3. Dynamiikka. 1990. Helsinki: Kirjayhtymä.
- [10] Duc, M., Lefèvre, G. & Fédoroff, M. Sorption of selenite ions on hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 298.
Verkkodokumentti. Saatavissa:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970600035X>
Viitattu: 12.9.2012.
- [11] Duc, M., Lefèvre, G., Fédoroff, M., Jeanjean, J., Rouchard, J.C., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J. & Milonjic, S. Sorption of selenium anionic species on apatites and iron oxides from aqueous solutions. *Journal of Environmental Radioactivity* vol. 70.
Verkkodokumentti. Saatavissa:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X03001255>
Viitattu: 12.9.2012.
- [12] Sheha, R.R. & El-Sazly, E.A. Kinetics and equilibrium modeling of Se (IV) removal from aqueous solutions using metal oxides. 2010. *Chemical Engineering Journal* vol. 160.
Verkkodokumentti. Saatavissa:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710002093#>
Viitattu: 31.8.2012.
- [13] Kemian metrologian opas. Verkkodokumentti. Saatavissa:
http://www.mikes.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf.
Viitattu: 24.5.2012.
- [14] Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje. 1997. Helsinki: Elintarvikevirasto.
- [15] Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille. 2003. Nordtest raportti Tr 537.
- [16] Puranen, Anders. Near field immobilization of selenium oxyanions. 2010. Väitöskirja, KTH, Tukholma, Ruotsi.

Sorptiolaskut**Taustat****Grimsel**

	G9	G10	G19	G20	G29	G30
c0 (mg/l)	0,000397	0,000397	0,000396	0,000397	0,000395	0,000395
c (mg/l)	0,00084	0,001114	0,000838	0,00088	0,00064	0,000618
tausta (mg/l)	0,000443	0,000717	0,000442	0,000483	0,000245	0,000223

keskiarvo

0,000425478

Kuru

	K9	K10	K19	K20	K29	K30
c0 (mg/l)	0,000399	0,000397	0,000399	0,00039	0,000395	0,000396
c (mg/l)	0,042407	0,035844	0,016642	0,030332	0,016631	0,023732
tausta (mg/l)	0,042008	0,035447	0,016243	0,029942	0,016236	0,023336

keskiarvo

0,02720199

Grimselin tiedot

	massa (kg)	v (m ³)	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	mitattu pesu (mg/l)	Kd	pH
1	0,001009	1,051E-05	7,901	6,128032	0,435579	0,00212	9,57
2	0,001004	1,045E-05	7,901	5,798833	0,416133	0,00282	9,61
3	0,001005	1,008E-05	0,7936	0,695706	0,029946	0,00095	9,6
4	0,001006	1,014E-05	0,7892	0,69038	0,031563	0,00095	9,69
5	0,001001	1,010E-05	0,06792	0,070504	0,002041	-0,0006	9,61
6	0,001007	1,013E-05	0,079	0,069076	0,002075	0,00118	9,59
7	0,001003	1,010E-05	0,00792	0,007798	0,000219	0,00044	9,63
8	0,001006	1,010E-05	0,00792	0,007141	0,000235	0,0014	9,6
11	0,001002	1,054E-05	7,893	4,90936	0,000436	0,0064	7,89
12	0,001005	1,052E-05	7,8898	5,158016	0,409692	0,00437	7,89
13	0,001003	1,014E-05	0,7888	0,664762	0,035229	0,00129	7,97
14	0,001000	1,011E-05	0,791	0,661268	0,034761	0,00139	7,99
15	0,000998	1,014E-05	0,0788	0,060133	0,002966	0,00262	7,92
16	0,001003	1,014E-05	0,0792	0,063292	0,002551	0,00213	8
17	0,001003	1,020E-05	0,00784	0,004079	0,000343	0,00979	7,89
18	0,001002	1,011E-05	0,00791	0,003421	0,000267	0,01437	7,89
21	0,001009	1,053E-05	7,9042	4,338752	0,440314	0,00682	7,01
22	0,001010	1,053E-05	7,9042	4,380354	0,422019	0,00673	7,01
23	0,001007	1,017E-05	0,7866	0,63195	0,034207	0,00183	6,93
24	0,001011	1,015E-05	0,7882	0,653389	0,037745	0,00142	6,96
25	0,001010	1,015E-05	0,0788	0,064651	0,002473	0,00182	6,95
26	0,001005	1,015E-05	0,0788	0,061871	0,002772	0,00229	6,98
27	0,001013	1,015E-05	0,00788	0,003723	0,000345	0,01166	7,07
28	0,001000	1,015E-05	0,00788	0,003514	0,000464	0,01236	7,06

tausta 0,00043

c= mitattu-
tausta+pesu
c0=laitettu

$$K_d = \frac{c_0 - c}{c} \cdot \frac{V}{m}$$

Kurun tiedot

	massa (kg)	v (m ³)	lisätty (mg/l)	mitattu (mg/l)	mitattu pesu (mg/l)	Kd	pH
1	0,001000	1,043E-05	7,8988	5,286477	0,362994	0,00422	9,66
2	0,001007	1,043E-05	7,9024	5,126308	0,384108	0,00457	9,54
3	0,001005	1,006E-05	0,7952	0,667081	0,040977	0,00168	9,55
4	0,001001	1,007E-05	0,7944	0,672109	0,043619	0,00155	9,57
5	0,001006	1,008E-05	0,0794	0,113284	0,013929	-0,0021	9,58
6	0,000998	1,010E-05	0,0792	0,121094	0,009571	-0,0024	9,53
7	0,001008	1,011E-05	0,00792	0,067948	0,009796	-0,0085	9,5
8	0,001004	1,010E-05	0,00792	0,022752	0,007376	0,01716	9,56
11	0,001001	1,042E-05	7,8918	2,785501	0,3175	0,01629	7,92
12	0,001001	1,042E-05	7,8918	2,757282	0,281576	0,01687	7,91
13	0,001006	1,004E-05	0,7896	0,508869	0,040068	0,00513	7,9
14	0,001001	1,004E-05	0,7888	0,500578	0,03592	0,0055	7,87
15	0,001002	1,004E-05	0,0788	0,088521	0,014945	0,00033	7,89
16	0,001001	1,004E-05	0,0788	0,079167	0,021088	0,00079	7,9
17	0,000999	1,004E-05	0,00788	0,028842	0,017562	-0,0059	8,09
18	0,001007	1,004E-05	0,00788	0,019847	0,008039	0,10485	7,96
21	0,001000	1,056E-05	7,8962	1,475376	0,168566	0,04101	7,02
22	0,001003	1,053E-05	7,886	1,757739	0,177359	0,03288	7,04
23	0,001000	1,016E-05	0,7878	0,446568	0,052256	0,00681	7,06
24	0,001004	1,012E-05	0,791	0,486237	0,051815	0,00553	7,02
25	0,001001	1,014E-05	0,079	0,133867	0,014362	-0,0035	7,03
26	0,001000	1,013E-05	0,079	0,113649	0,014493	-0,0022	7,11
27	0,001004	1,017E-05	0,00786	0,035953	0,019267	-0,0073	6,96
28	0,001003	1,015E-05	0,00788	0,103541	0,010955	-0,0092	7,08

tausta 0,0272

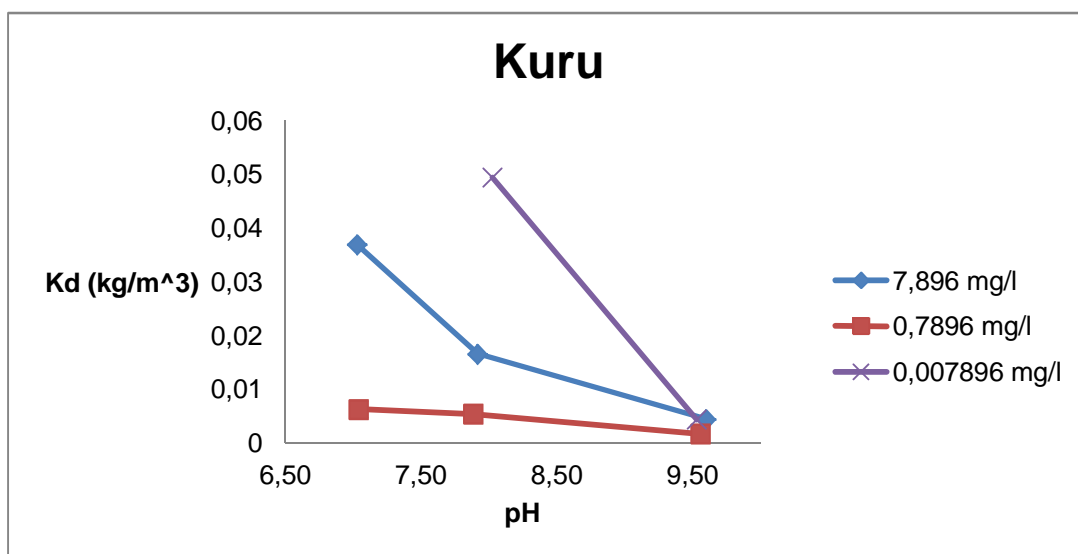
$$K_d = \frac{c_0 - c}{c} \cdot \frac{V}{m}$$

c= mitattu-tausta+pesu

c0=laitettu

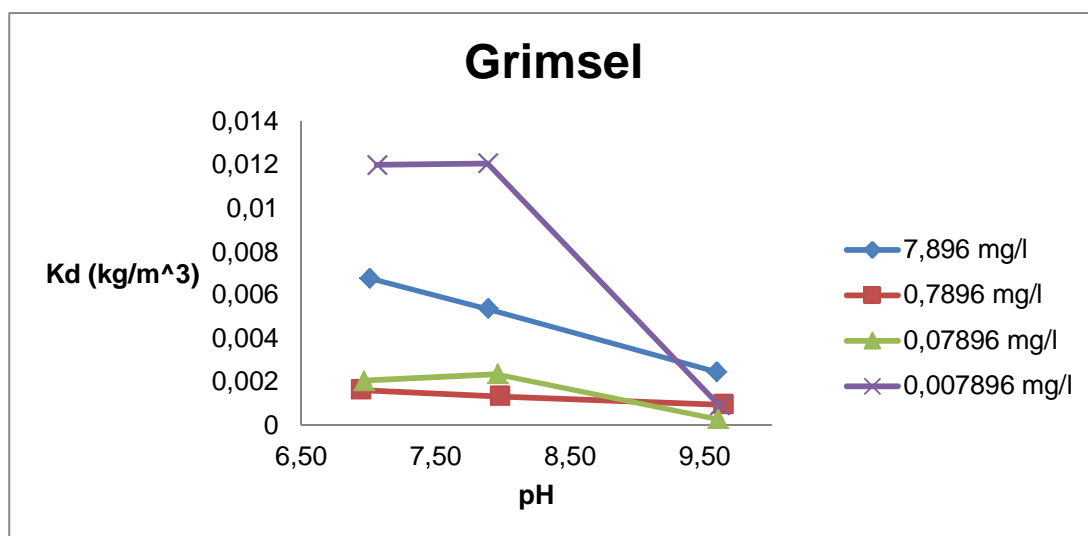
Kurun jakaantumiskerroin laskut

	Kd	keskiarvo	pH	keskiarvo
1	0,00422		9,66	
2	0,00457	0,004397	9,54	9,60
3	0,00168		9,55	
4	0,00155	0,001614	9,57	9,56
5	-0,0021		9,58	
6	-0,0024	-0,00222	9,53	9,56
7	-0,0085		9,5	
8	0,01716	0,004352	9,56	9,53
11	0,01629		7,92	
12	0,01687	0,016578	7,91	7,92
13	0,00513		7,9	
14	0,0055	0,005316	7,87	7,89
15	0,00033		7,89	
16	0,00079	0,000561	7,9	7,90
17	-0,0059		8,09	
18	0,10485	0,049464	7,96	8,03
21	0,04101		7,02	
22	0,03288	0,036947	7,04	7,03
23	0,00681		7,06	
24	0,00553	0,006168	7,02	7,04
25	-0,0035		7,03	
26	-0,0022	-0,00286	7,11	7,07
27	-0,0073		6,96	
28	-0,0092	-0,00825	7,08	7,02



Grimselin jakaantumiskerroin laskut

	Kd	keskiarvo	pH	keskiarvo
1	0,00212		9,57	
2	0,00282	0,002474	9,61	9,59
3	0,00095		9,6	
4	0,00095	0,000945	9,69	9,65
5	-0,0006		9,61	
6	0,00118	0,000295	9,59	9,60
7	0,00044		9,63	
8	0,0014	0,000919	9,6	9,62
11	0,0064		7,89	
12	0,00437	0,005382	7,89	7,89
13	0,00129		7,97	
14	0,00139	0,001339	7,99	7,98
15	0,00262		7,92	
16	0,00213	0,002373	8	7,96
17	0,00979		7,89	
18	0,01437	0,01208	7,89	7,89
21	0,00682		7,01	
22	0,00673	0,006778	7,01	7,01
23	0,00183		6,93	
24	0,00142	0,001625	6,96	6,95
25	0,00182		6,95	
26	0,00229	0,002059	6,98	6,97
27	0,01166		7,07	
28	0,01236	0,01201	7,06	7,07



Standardisuorat

Sample Data File	Date	Type	Na conc. (ppm)	Mg conc. (ppm)	Al conc. (ppm)	K conc. (ppm)	Ca conc. (ppm)
STD1.D	7.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	7.8.2012	CalStd	1,142490302	0,112884819	0,105419836	0,108172695	0,521549035
STD3.D	7.8.2012	CalStd	11,53314031	1,177830023	1,104565194	1,126884897	5,569752184
STD4.D	7.8.2012	CalStd	21,85627192	2,221132114	2,11068125	2,142778951	10,51499654
STD5.D	7.8.2012	CalStd	27,8370873	2,838332967	2,711753385	2,754431922	13,68296367
STD6.D	7.8.2012	CalStd	39,14456757	3,953446361	3,840682662	3,891921883	19,04895981
STD7.D	7.8.2012	CalStd	50,26085881	5,071177604	4,959226425	5,066033564	24,90937836
STD8.D	7.8.2012	CalStd	60,42752126	6,098165268	6,047937218	6,065903796	30,00087962
STD9.D	7.8.2012	CalStd	77,00571158	7,681891575	7,73276378	7,721642906	38,71096038
STD10.D	7.8.2012	CalStd	102,473542	10,16498207	10,32296738	10,22570228	51,6913517

STD1.D	8.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	8.8.2012	CalStd	1,144140569	0,11450203	0,103810904	0,125470148	0,551186972
STD3.D	8.8.2012	CalStd	10,57846895	1,088028959	1,032072783	1,067856301	5,221542872
STD4.D	8.8.2012	CalStd	48,06659948	4,890604489	4,746124198	4,810467444	23,58079591
STD5.D	8.8.2012	CalStd	69,11693952	6,930704867	6,93834453	6,900074036	34,54980629
STD6.D	8.8.2012	CalStd	101,5255543	10,09425643	10,16685134	10,15767412	51,00207148

STD1.D	23.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	23.8.2012	CalStd	1,113012436	0,10954309	0,099259687	0,091866251	0,453750169
STD3.D	23.8.2012	CalStd	12,05663587	1,221846348	1,162288814	1,128573337	5,604251177
STD4.D	23.8.2012	CalStd	22,99835271	2,330673624	2,241044871	2,205879718	10,78249148
STD5.D	23.8.2012	CalStd	28,39861086	2,844599997	2,77566703	2,779801963	13,62395263
STD6.D	23.8.2012	CalStd	39,47606673	3,962397092	3,906776903	3,892999156	19,48304901
STD7.D	23.8.2012	CalStd	50,80765308	5,117122533	5,080432323	5,049172979	25,29023018
STD8.D	23.8.2012	CalStd	60,93983231	6,144910143	6,137026947	6,052322696	30,38651593
STD9.D	23.8.2012	CalStd	76,92222291	7,693810964	7,679572988	7,735418967	38,68836484
STD10.D	23.8.2012	CalStd	101,3780215	10,07269025	10,17406796	10,21059253	51,07541717

Standardisuorat

Sample			Mn	Fe	Fe	Zn	Se
Data File	Date	Type	conc. (ppm)	conc. (ppm)	conc. (ppm)	conc. (ppm)	conc. (ppm)
STD1.D	7.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	7.8.2012	CalStd	0,112384531	0,114588147	0,10851445	0,586160607	48,4330124
STD3.D	7.8.2012	CalStd	1,147482715	1,153930811	1,142536216	5,832773784	96,89408036
STD4.D	7.8.2012	CalStd	2,138306427	2,171839089	2,150275657	10,94053763	150,0840178
STD5.D	7.8.2012	CalStd	2,741412717	2,767681993	2,754991826	13,98780294	194,6951505
STD6.D	7.8.2012	CalStd	3,8764681	3,905010968	3,883958551	19,51061865	258,6333889
STD7.D	7.8.2012	CalStd	5,014399534	5,019658696	5,00107226	25,2401091	292,3658543
STD8.D	7.8.2012	CalStd	6,060427549	6,061617438	6,042047114	30,34671434	365,5290626
STD9.D	7.8.2012	CalStd	7,705936445	7,695671135	7,729225701	38,53253311	397,4167351
STD10.D	7.8.2012	CalStd	10,27625009	10,25444752	10,26638018	51,07305551	443,7051979
STD1.D	8.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	8.8.2012	CalStd	0,1187023	0,115507597	0,109063407	0,593405942	0,422319417
STD3.D	8.8.2012	CalStd	1,076137812	1,069638236	1,050485512	5,408969464	1,14816272
STD4.D	8.8.2012	CalStd	4,789589642	4,806476764	4,767108924	24,11370892	2,456898206
STD5.D	8.8.2012	CalStd	6,912053784	6,904281373	6,880382808	34,67002673	3,2850728
STD6.D	8.8.2012	CalStd	10,15896673	10,15849068	10,19503839	50,63229583	4,348032635
STD1.D	23.8.2012	CalBlk	0	0	0	0	0
STD2.D	23.8.2012	CalStd	0,106094595	0,10749137	0,101509792	0,557359715	48,28221559
STD3.D	23.8.2012	CalStd	1,181673381	1,197151301	1,17636999	6,041274056	98,5979941
STD4.D	23.8.2012	CalStd	2,253859162	2,258163088	2,240614782	11,43030605	156,1933478
STD5.D	23.8.2012	CalStd	2,797342474	2,821402155	2,815808679	14,27998821	200,0436906
STD6.D	23.8.2012	CalStd	3,885258469	3,90587047	3,893808191	19,66951484	258,3508377
STD7.D	23.8.2012	CalStd	5,028224504	5,057658235	5,052645668	25,59190144	294,4951406
STD8.D	23.8.2012	CalStd	6,092645812	6,119846082	6,109554205	30,65997881	368,6364104
STD9.D	23.8.2012	CalStd	7,729863012	7,716782882	7,728289583	38,63001093	396,3791146
STD10.D	23.8.2012	CalStd	10,18410361	10,14564543	10,15727204	50,36148864	436,1726854

Uraanin nollanäytteet

Data File	Date	23 Na c (mg/l)	RSD	24 Mg c (mg/l)	RSD	39 K c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	4.9.2012	54,84299	0,558824	5,110872	0,614063	3,77356	0,795001
NOLLA2.D	4.9.2012	55,58103	0,283303	5,145962	0,46958	3,780117	0,744766
NOLLA3.D	4.9.2012	55,39467	0,940018	5,127278	1,322513	3,770337	1,821139
NOLLA4.D	4.9.2012	56,29694	0,922642	5,190001	1,297493	3,821895	1,140393
NOLLA5.D	4.9.2012	57,33846	3,250921	5,274036	3,405363	3,866643	3,925757
NOLLA6.D	4.9.2012	56,80796	1,650606	5,2325	1,426424	3,926868	2,142732
NOLLA7.D	4.9.2012	56,59343	1,087341	5,227677	1,19383	3,826053	1,451952
NOLLA8.D	4.9.2012	56,13326	1,090555	5,172787	1,111478	3,766279	1,596399
NOLLA9.D	4.9.2012	56,27739	0,499475	5,196725	0,456679	3,781927	0,238873
NOLLA10.D	4.9.2012	56,43896	0,415913	5,204128	0,260724	3,77561	0,66893
NOLLA1.D	5.9.2012	55,74092	0,464371	5,185739	0,936877	3,84492	0,787676
NOLLA2.D	5.9.2012	53,48665	3,054319	4,959044	3,190965	3,774729	3,963609
NOLLA3.D	5.9.2012	56,09279	0,332632	5,221416	0,507664	3,929509	0,785146
NOLLA4.D	5.9.2012	55,59308	0,689991	5,229201	0,440263	3,936459	0,745084
NOLLA5.D	5.9.2012	54,64746	0,929406	5,10592	0,721327	3,869164	0,596138
NOLLA6.D	5.9.2012	55,2192	0,447191	5,14911	0,459319	3,902923	0,650721
NOLLA7.D	5.9.2012	54,77785	0,415962	5,155073	0,634456	3,888648	0,670134
NOLLA8.D	5.9.2012	54,34945	1,537739	5,088663	1,466614	3,867283	0,941554
NOLLA9.D	5.9.2012	55,59101	5,503847	5,217754	6,00479	3,973976	5,604808
NOLLA10.D	5.9.2012	54,39336	0,569691	5,09427	1,049494	3,892715	1,689111
NOLLA1.D	20.9.2012	55,56258	4,498471	5,19865	4,748616	3,829938	4,361582
NOLLA2.D	20.9.2012	56,29111	3,685115	5,235334	3,259957	3,919657	3,380057
NOLLA3.D	20.9.2012	55,65271	9,23737	5,212764	9,521466	3,957612	9,613783
NOLLA4.D	20.9.2012	57,71267	2,277789	5,392255	1,941111	4,134773	2,423407
NOLLA5.D	20.9.2012	53,1714	3,893217	4,989165	3,693232	3,78248	3,392985
NOLLA6.D	20.9.2012	53,73894	1,01594	5,066846	1,161535	3,848626	1,284375
NOLLA7.D	20.9.2012	53,42839	0,711588	5,044059	0,248697	3,856075	0,984339
NOLLA8.D	20.9.2012	53,64566	2,300781	5,049318	1,871931	3,871794	2,034561
NOLLA9.D	20.9.2012	52,97834	1,201779	5,004698	0,794213	3,838798	0,598574
NOLLA10.D	20.9.2012	52,59666	0,63421	4,948524	0,639166	3,794987	1,176622
HAPPO.D	4.9.2012	<0.04	29,52061	0,001322	15,01921	<0.01	N/A
HAPPO.D	5.9.2012	0,06156	4,227771	0,00212	7,131767	<0.05	N/A
HAPPO.D	20.9.2012	0,117456	3,935178	0,003003	8,379609	<0.07	N/A

Data File	Date	44 Ca		55 Mn		56 Fe	
		c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	4.9.2012	15,89202	0,942498	0,000405	12,92417	0,00045	7,146848
NOLLA2.D	4.9.2012	16,13136	0,789632	0,000266	8,052117	0,000458	10,64882
NOLLA3.D	4.9.2012	16,10697	1,239095	0,000269	5,343744	0,00057	8,731115
NOLLA4.D	4.9.2012	16,26616	1,240903	0,000267	11,40775	0,000665	9,055557
NOLLA5.D	4.9.2012	16,5376	3,432852	0,000248	11,9638	0,00037	10,86136
NOLLA6.D	4.9.2012	16,37838	1,455782	0,000238	9,369726	0,00037	8,064692
NOLLA7.D	4.9.2012	16,3292	1,259876	0,000227	9,573847	0,000407	4,428224
NOLLA8.D	4.9.2012	16,23478	1,086576	0,00026	6,687829	0,000389	10,68421
NOLLA9.D	4.9.2012	16,32144	0,547829	0,000257	8,640873	0,000486	16,14259
NOLLA10.D	4.9.2012	16,2804	0,516635	0,000259	5,502346	0,000407	15,52271
NOLLA1.D	5.9.2012	16,19971	0,852123	0,000339	5,453508	0,000448	18,28789
NOLLA2.D	5.9.2012	15,7049	3,443342	0,000257	14,99401	0,000779	11,42664
NOLLA3.D	5.9.2012	16,59382	0,399913	0,000301	3,867685	0,001131	14,51008
NOLLA4.D	5.9.2012	16,55871	0,584825	0,000426	3,75388	0,003244	2,425091
NOLLA5.D	5.9.2012	16,36491	0,399023	0,000252	9,916154	0,000393	3,926398
NOLLA6.D	5.9.2012	16,53956	0,63703	0,000239	9,598472	0,000488	5,958804
NOLLA7.D	5.9.2012	16,55524	0,648989	0,000292	6,010892	0,000972	5,956485
NOLLA8.D	5.9.2012	16,3832	1,388163	0,00024	10,61589	0,00057	6,632433
NOLLA9.D	5.9.2012	16,71761	5,76515	0,000654	11,34552	0,009897	6,997814
NOLLA10.D	5.9.2012	16,58179	0,788607	0,000244	8,206717	0,000446	7,704048
NOLLA1.D	20.9.2012	16,27015	4,771809	0,000786	32,07852	0,001023	23,45558
NOLLA2.D	20.9.2012	16,47393	3,271005	0,000241	6,235126	<0.00	15,11281
NOLLA3.D	20.9.2012	16,6239	10,02235	0,000243	10,50964	<0.00	34,20534
NOLLA4.D	20.9.2012	17,15607	2,535696	0,000269	11,18554	<0.00	N/A
NOLLA5.D	20.9.2012	16,14383	4,072953	0,000269	7,602175	0,000683	10,9308
NOLLA6.D	20.9.2012	16,43575	0,952312	0,000223	4,683087	<0.00	10,89112
NOLLA7.D	20.9.2012	16,34326	0,37877	0,000243	11,707	<0.00	15,11491
NOLLA8.D	20.9.2012	16,5291	2,457873	0,000247	9,745641	<0.00	10,5402
NOLLA9.D	20.9.2012	16,26731	0,281965	0,000239	6,465775	<0.00	3,424138
NOLLA10.D	20.9.2012	16,20778	0,340229	0,00024	10,79879	<0.00	5,757698
HAPPO.D	4.9.2012	<0.03	N/A	<0.00	26,45925	0,000374	11,1118
HAPPO.D	5.9.2012	<0.02	10,24038	<0.00	33,99117	0,000381	10,19806
HAPPO.D	20.9.2012	0,016539	14,07115	<0.00	81,26842	<0.00	13,59673

Data File	Date	235 U		238 U	
		c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	4.9.2012	0,050527	17,5324	0,103693	0,940421
NOLLA2.D	4.9.2012	0,054199	16,826	0,10144	0,749273
NOLLA3.D	4.9.2012	0,058291	12,647	0,103992	0,575899
NOLLA4.D	4.9.2012	0,063622	10,7595	0,128152	1,214425
NOLLA5.D	4.9.2012	0,05769	11,0791	0,138863	4,319614
NOLLA6.D	4.9.2012	0,059918	13,7925	0,105038	1,444391
NOLLA7.D	4.9.2012	0,059283	12,8875	0,109303	1,234089
NOLLA8.D	4.9.2012	0,051846	15,8354	0,105939	0,248645
NOLLA9.D	4.9.2012	0,067598	11,2891	0,120894	0,573444
NOLLA10.D	4.9.2012	0,095062	12,0932	0,143723	1,004352
NOLLA1.D	5.9.2012	0,065189	11,4705	0,114101	0,839983
NOLLA2.D	5.9.2012	0,05979	12,6606	0,121184	3,546959
NOLLA3.D	5.9.2012	0,061954	5,76102	0,109669	1,196783
NOLLA4.D	5.9.2012	0,075903	8,60372	0,154138	7,602694
NOLLA5.D	5.9.2012	0,070911	12,7393	0,15345	8,17491
NOLLA6.D	5.9.2012	0,053035	10,6305	0,105354	0,892235
NOLLA7.D	5.9.2012	0,074729	13,2417	0,133942	2,222179
NOLLA8.D	5.9.2012	0,061962	18,7809	0,113443	0,269055
NOLLA9.D	5.9.2012	0,104857	3,62954	0,159332	3,898474
NOLLA10.D	5.9.2012	0,051645	15,7174	0,102808	0,798685
NOLLA1.D	20.9.2012	0,127009	11,5999	0,191092	9,227987
NOLLA2.D	20.9.2012	0,067753	14,6058	0,136726	1,123491
NOLLA3.D	20.9.2012	0,061683	11,2349	0,107582	0,429164
NOLLA4.D	20.9.2012	0,062191	13,3659	0,127146	4,345429
NOLLA5.D	20.9.2012	0,075762	11,1595	0,162132	4,85429
NOLLA6.D	20.9.2012	0,072264	15,6504	0,128738	9,419688
NOLLA7.D	20.9.2012	0,135719	10,8925	0,219438	3,756966
NOLLA8.D	20.9.2012	0,102025	8,2372	0,163724	5,401508
NOLLA9.D	20.9.2012	0,152475	10,3921	0,201866	6,647441
NOLLA10.D	20.9.2012	0,060451	8,06652	0,10691	3,614923
HAPPO.D	4.9.2012	0,055531	7,689	0,077051	4,770398
HAPPO.D	5.9.2012	0,055742	5,61642	0,075904	3,911445
HAPPO.D	20.9.2012	<0.03	19,2609	0,02427	8,23324

	4.9.2012		5.9.2012		20.9.2012	
	U-235	U-238	U-235	U-238	U-235	U-238
keskiarvo	0,061803523	0,1161036	0,0679975	0,1267421	0,0917332	0,1545354
keskihajonta	0,012764118	0,0157646	0,0153275	0,0217744	0,034862	0,0396325
RSD (%)	20,653	13,578	22,541	17,180	38,004	25,646
LOD	0,100095878	0,1633975	0,1139801	0,1920652	0,1963192	0,2734328
LOQ	0,189444707	0,2737499	0,2212729	0,3444857	0,4403534	0,55086

KAIKKI

	U-235	U-238
keskiarvo	0,073844746	0,1324604
keskihajonta	0,025938066	0,0313577
RSD (%)	35,125	23,673
LOD	0,151658945	0,2265336
LOQ	0,333225409	0,4460377

	Na	Mg	Fe	K	Ca	Mn
keskiarvo	0,089508	0,002148	0,0003777	#DIV/0!	0,0165392	#DIV/0!
keskihajonta	0,039524	0,000841	4,708E-06	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
RSD (%)	44,157	39,152	1,247	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
LOD	0,208081084	0,0046719	0,0003918	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
LOQ	0,484751468	0,01056	0,0004248	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Laskettu hapoista

Tulokset ovat mg/l muodossa

Seleniumin nollanäytteet

Data File	Date	23 Na		24 Mg		39 K	
		c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	5.9.2012	52,16515	0,235263	4,967411	0,641426	3,681446	0,251868
NOLLA2.D	5.9.2012	53,07046	0,203203	5,012338	0,536852	3,743041	0,336108
NOLLA3.D	5.9.2012	52,3112	3,645896	4,977312	3,899993	3,716909	3,949469
NOLLA4.D	5.9.2012	51,90636	2,118573	4,961982	2,894904	3,684859	3,348258
NOLLA5.D	5.9.2012	51,66808	2,549531	4,945425	2,691552	3,675727	2,498283
NOLLA6.D	5.9.2012	52,09834	5,021466	4,936503	4,498039	3,660528	5,075402
NOLLA7.D	5.9.2012	53,13066	3,144897	5,024749	2,569899	3,7249	2,605577
NOLLA8.D	5.9.2012	50,84956	3,51667	4,848058	3,687816	3,575023	3,29118
NOLLA9.D	5.9.2012	51,6771	0,433281	4,926363	0,524089	3,608591	0,797661
NOLLA10.D	5.9.2012	50,72263	0,975531	4,856008	0,881751	3,565023	1,083879
NOLLA1.D	20.9.2012	51,79732	2,739544	4,939845	3,021002	3,660142	2,63641
NOLLA3.D	20.9.2012	51,37625	0,421737	4,889878	0,154781	3,575931	1,166737
NOLLA4.D	20.9.2012	50,73679	0,431766	4,825804	0,690253	3,549689	0,51638
NOLLA5.D	20.9.2012	51,95039	3,995329	4,933125	4,141653	3,621019	3,501458
NOLLA6.D	20.9.2012	49,83054	6,055206	4,743406	6,942979	3,476064	7,039059
NOLLA7.D	20.9.2012	49,9151	2,176849	4,704406	2,10933	3,465589	0,998197
NOLLA8.D	20.9.2012	49,56475	5,944017	4,731287	4,958297	3,472414	6,27213
NOLLA9.D	20.9.2012	47,10981	0,469209	4,522114	1,610016	3,336699	0,980749
NOLLA10.D	20.9.2012	47,41311	0,920377	4,507505	0,139154	3,307873	0,460827
NOLLA1.D	27.9.2012	53,77335	0,886587	5,169721	0,713324	3,766592	0,727924
NOLLA3.D	27.9.2012	56,98169	0,63185	5,52291	0,742323	4,02816	0,69221
NOLLA4.D	27.9.2012	58,33354	0,712133	5,605036	0,67723	4,109701	1,011722
NOLLA5.D	27.9.2012	61,13968	17,75879	5,909268	18,10256	4,313853	17,80572
NOLLA7.D	27.9.2012	58,10483	0,11263	5,554566	0,518586	4,082521	0,377499
NOLLA8.D	27.9.2012	58,93405	1,548113	5,593824	0,677159	4,115569	1,063975
NOLLA9.D	27.9.2012	58,75137	0,220573	5,617432	0,282696	4,124884	0,337401
NOLLA10.D	27.9.2012	58,50032	0,468174	5,610475	1,048993	4,12279	0,442289
HAPPO.D	5.9.2012	0,056335	4,842383	0,002129	3,507041	0,002483	142,5406
HAPPO.D	20.9.2012	0,062796	1,70089	0,002697	15,48096	-0,02271	N/A
HAPPO.D	27.9.2012	0,118563	5,68959	0,003435	8,89982	0,050719	15,39248

Data File	Date	44 Ca		55 Mn		56 Fe	
		c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD	c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	5.9.2012	15,71225	1,157618	0,000759	3,018704	-0,00063	N/A
NOLLA2.D	5.9.2012	15,94585	0,155402	0,000253	1,709083	0,001658	32,88234
NOLLA3.D	5.9.2012	15,72218	3,802422	0,000233	5,915397	0,001592	102,7838
NOLLA4.D	5.9.2012	15,62018	3,283479	0,000236	7,225864	0,002236	53,70971
NOLLA5.D	5.9.2012	15,51421	3,074402	0,000209	2,087136	0,001478	12,92012
NOLLA6.D	5.9.2012	15,51646	4,361387	0,00021	9,219033	0,001291	194,2783
NOLLA7.D	5.9.2012	16,01885	2,802116	0,097848	2,867591	0,099957	3,734703
NOLLA8.D	5.9.2012	15,26539	3,591789	0,000239	8,042857	0,001716	65,31537
NOLLA9.D	5.9.2012	15,55229	0,849991	0,000224	3,886141	0,000285	131,7592
NOLLA10.D	5.9.2012	15,25869	1,101192	0,016972	1,080646	0,017291	3,291179
NOLLA1.D	20.9.2012	15,46071	3,274306	0,000586	19,44609	0,001798	6,079774
NOLLA3.D	20.9.2012	15,13519	0,857308	0,000228	1,355192	0,001057	3,227682
NOLLA4.D	20.9.2012	15,01817	0,952314	0,000213	8,106873	0,001076	3,866204
NOLLA5.D	20.9.2012	15,42603	4,104082	0,000218	3,137588	0,001129	14,27775
NOLLA6.D	20.9.2012	14,78274	7,499517	0,000222	11,6761	0,000946	7,772683
NOLLA7.D	20.9.2012	14,8941	1,368417	0,000234	10,0626	0,001171	7,153797
NOLLA8.D	20.9.2012	15,06496	5,272498	0,00023	6,56043	0,000918	14,48828
NOLLA9.D	20.9.2012	14,41029	0,873863	0,000208	4,764118	0,00568	1,791425
NOLLA10.D	20.9.2012	14,36587	0,477709	0,000211	14,84527	0,000822	4,31066
NOLLA1.D	27.9.2012	16,12019	0,752005	0,000691	17,60226	0,008666	5,022769
NOLLA3.D	27.9.2012	16,71938	0,670487	0,00049	1,122179	0,014739	0,024917
NOLLA4.D	27.9.2012	17,08836	1,183721	0,000206	5,108893	0,016033	7,47528
NOLLA5.D	27.9.2012	17,88326	18,19444	0,000216	30,34841	0,018106	73,89415
NOLLA7.D	27.9.2012	16,82796	0,642125	0,000193	1,457542	0,014079	3,421731
NOLLA8.D	27.9.2012	16,97066	0,542948	0,000205	2,568826	0,014252	6,129891
NOLLA9.D	27.9.2012	16,89185	0,801837	0,000201	2,63618	0,013869	4,230179
NOLLA10.D	27.9.2012	16,88141	0,832983	0,00019	2,95524	0,013442	4,280019
HAPPO.D	5.9.2012	0,008292	66,71932	-6,9E-06	N/A	0,005464	25,35447
HAPPO.D	20.9.2012	0,013064	7,282171	-1,1E-05	N/A	0,000783	6,348764
HAPPO.D	27.9.2012	-0,15452	N/A	-5,1E-05	N/A	0,01865	20,54741

82 Se

Data File	Date	c (mg/l)	RSD
NOLLA1.D	5.9.2012	0,187143	9,18025
NOLLA2.D	5.9.2012	0,185098	19,44588
NOLLA3.D	5.9.2012	0,167888	35,07815
NOLLA4.D	5.9.2012	0,130003	31,28175
NOLLA5.D	5.9.2012	0,124644	7,174408
NOLLA6.D	5.9.2012	0,144538	50,86882
NOLLA7.D	5.9.2012	0,112464	4,548742
NOLLA8.D	5.9.2012	0,09559	33,42939
NOLLA9.D	5.9.2012	0,099387	22,16144
NOLLA10.D	5.9.2012	0,101182	40,42109
NOLLA1.D	20.9.2012	0,053924	145,7321
NOLLA3.D	20.9.2012	0,019661	318,1063
NOLLA4.D	20.9.2012	0,022692	156,9231
NOLLA5.D	20.9.2012	0,065802	28,25103
NOLLA6.D	20.9.2012	0,052339	75,05406
NOLLA7.D	20.9.2012	0,041712	273,7369
NOLLA8.D	20.9.2012	0,027737	173,3643
NOLLA9.D	20.9.2012	0,137533	33,28648
NOLLA10.D	20.9.2012	-0,01378	N/A
NOLLA1.D	27.9.2012	0,077667	23,67621
NOLLA3.D	27.9.2012	0,054599	8,027044
NOLLA4.D	27.9.2012	0,071897	10,06478
NOLLA5.D	27.9.2012	0,120484	96,08374
NOLLA7.D	27.9.2012	0,069213	15,93506
NOLLA8.D	27.9.2012	0,068846	26,84184
NOLLA9.D	27.9.2012	0,059607	20,59548
NOLLA10.D	27.9.2012	0,055862	27,30748
HAPPO.D	5.9.2012	0,076419	51,61591
HAPPO.D	20.9.2012	-0,01207	N/A
HAPPO.D	27.9.2012	0,011107	243,0293

Seleeni

5.9.2012 21.9.2012 27.9.2012

keskiarvo	0,1347938	0,0452906	28,566455
keskihajonta	0,0349699	0,0418805	28,219359
RSD (%)	25,943	92,471	98,785
LOD	0,2397037	0,1709322	113,22453
LOQ	0,4844933	0,4640959	310,76005

KAIKKI

keskiarvo	0,0864344
keskihajonta	0,0512839
RSD (%)	59,333
LOD	0,240286
LOQ	0,5992732

	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe
keskiarvo	0,07923	0,00275	0,01016	-0,04439	-0,00002	0,00830
keskihajonta	0,03421	0,00066	0,03731	0,09541	0,00002	0,00926
RSD (%)	43,184	23,787	367,101	214,940	106,864	111,633
LOD	0,18188	0,00472	0,12210	0,24183	0,00005	0,03609
LOQ	0,42138	0,00930	0,38329	0,90967	0,00022	0,10095

Laskettu hapoista

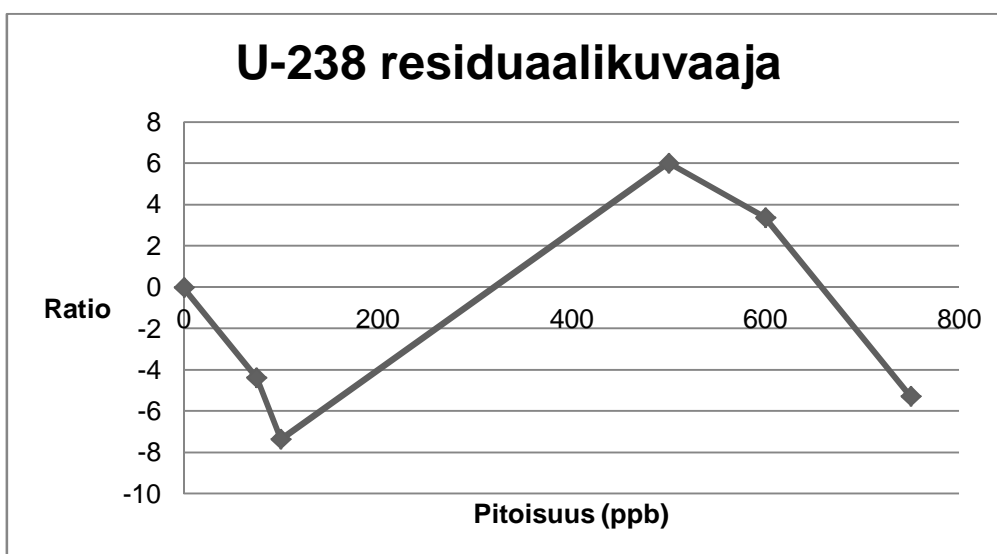
Tulokset ovat mg/l muodossa

Uraanin residuaalilaskut

U-238 21.9.2012

$$y = 1,8993 x + 0,0059$$

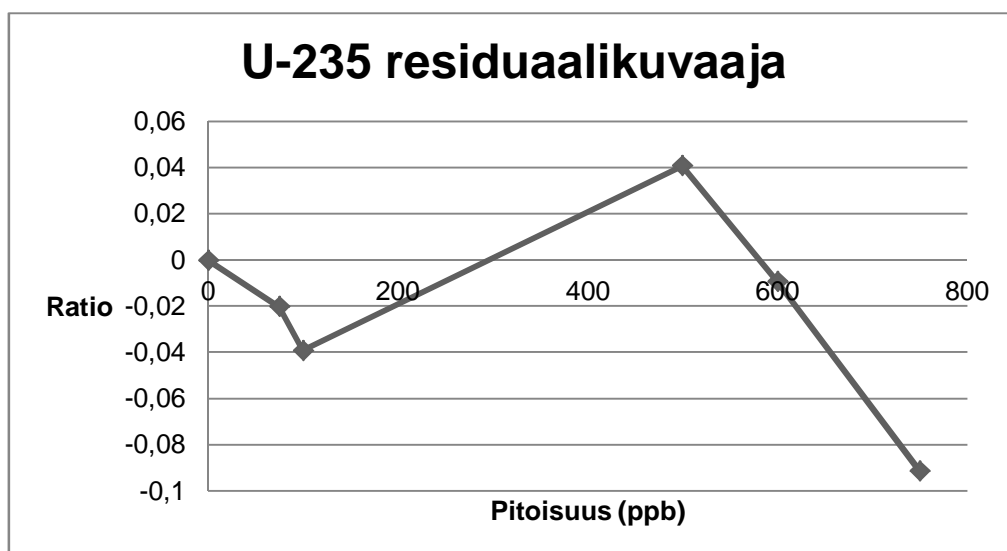
Ymitattu=	0,006	ratio, U-238 0 ppb	
Ylaskettu=	0,0059		
Yerotus=	0,0001		=mitattu-laskettu
Yerotus(%)=	1,666667	%	= erotus/mitattu*100%
Ymitattu=	138,097	ratio, U-238 75 ppb	
Ylaskettu=	142,4534		
Yerotus=	-4,3564		
Yerotus(%)=	3,154594	%	
Ymitattu=	182,575	ratio, U-238 100 ppb	
Ylaskettu=	189,9359		
Yerotus=	-7,3609		
Yerotus(%)=	4,031713	%	
Ymitattu=	955,681	ratio, U-238 500 ppb	
Ylaskettu=	949,6559		
Yerotus=	6,0251		
Yerotus(%)=	0,630451	%	
Ymitattu=	1142,978	ratio, U-238 600 ppb	
Ylaskettu=	1139,586		
Yerotus=	3,3921		
Yerotus(%)=	0,296777	%	
Ymitattu=	1419,22	ratio, U-238 750 ppb	
Ylaskettu=	1424,481		
Yerotus=	-5,2609		
Yerotus(%)=	0,37069	%	



U-235**21.9.2012**

$$y = 0,0136 x + 0,00018715$$

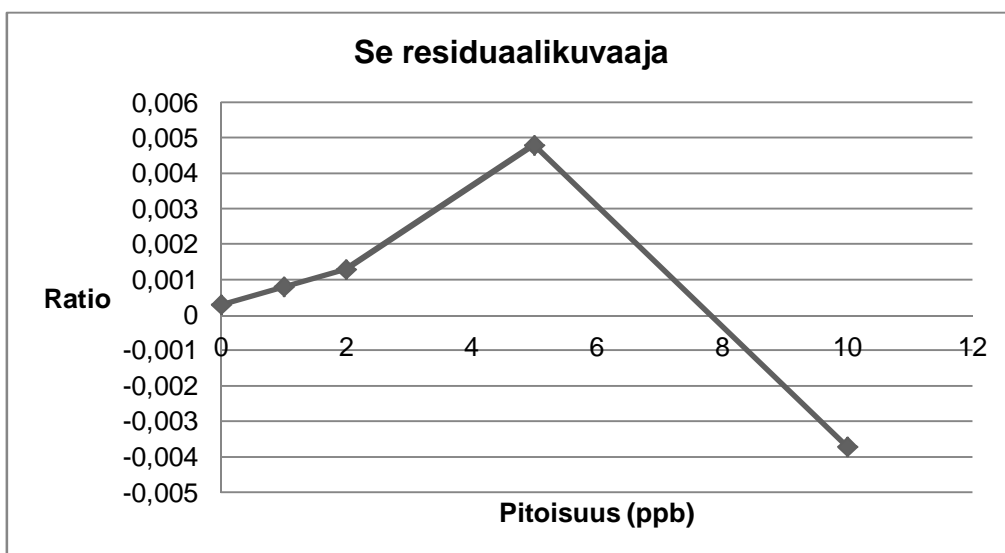
Ymitattu=	0	ratio, U-235 0 ppb
Ylaskettu=		
Yerotus=		ei voida laskea
Yerotus(%)=		
Ymitattu=	1	ratio, U-235 75 ppb
Ylaskettu=	1,020187	
Yerotus=	-0,02019	
Yerotus(%)=	2,018715	%
Ymitattu=	1,321	ratio, U-235 100 ppb
Ylaskettu=	1,360187	
Yerotus=	-0,03919	
Yerotus(%)=	2,966476	%
Ymitattu=	6,841	ratio, U-235 500 ppb
Ylaskettu=	6,800187	
Yerotus=	0,040813	
Yerotus(%)=	-0,59659	%
Ymitattu=	8,151	ratio, U-235 600 ppb
Ylaskettu=	8,160187	
Yerotus=	-0,00919	
Yerotus(%)=	0,112712	%
Ymitattu=	10,109	ratio, U-235 750 ppb
Ylaskettu=	10,20019	
Yerotus=	-0,09119	
Yerotus(%)=	0,902039	%



Seleenin residuaalilaskut**Se** **27.9.2012**

$$y = 0,0605 x + 0,0297$$

Ymitattu=	0,03	ratio, Se 0 ppb
Ylaskettu=	0,0297	
Yerotus=	0,0003	
Yerotus(%)=	1	%
Ymitattu=	0,091	ratio, Se 1 ppb
Ylaskettu=	0,0902	
Yerotus=	0,0008	
Yerotus(%)=	-0,87912	%
Ymitattu=	0,152	ratio, Se 2 ppb
Ylaskettu=	0,1507	
Yerotus=	0,0013	
Yerotus(%)=	0,855263	%
Ymitattu=	0,337	ratio, Se 5 ppb
Ylaskettu=	0,3322	
Yerotus=	0,0048	
Yerotus(%)=	1,424332	%
Ymitattu=	0,631	ratio, Se 10 ppb
Ylaskettu=	0,6347	
Yerotus=	-0,0037	
Yerotus(%)=	-0,58637	%



SUMMARY OUTPUT

<i>Regression Statistics</i>	
Kerroin R	0,999
Korrelaatiokerroin	0,999
Tarkistettu korrelaatiokerroin	0,999
Keskivirhe	0,007
Havainnot	6

ANOVA

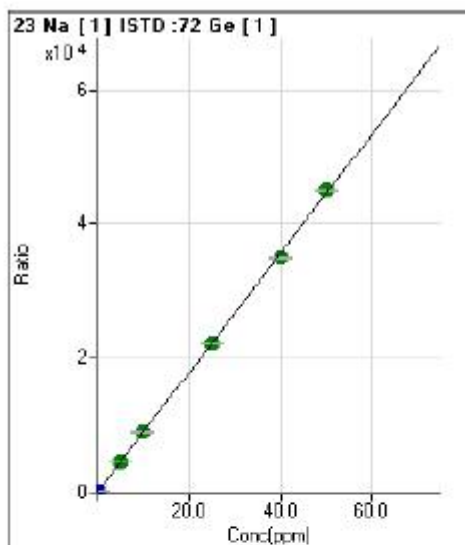
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Significance F</i>
Regression	1	0,187731221	0,1877312	3946,44531	3,846E-07
Residual	4	0,000190279	4,757E-05		
Total	5	0,1879215			

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>
Intercept	0,015	0,003810906	3,9820225	0,01637347	0,00459434
X Variable 1	0,025	0,000405477	62,820739	3,846E-07	0,02434657

	<i>Upper 95%</i>	<i>Lower 95,0%</i>	<i>Upper 95,0%</i>
	0,0257559	0,00459434	0,02575589
	0,0265981	0,02434657	0,02659813

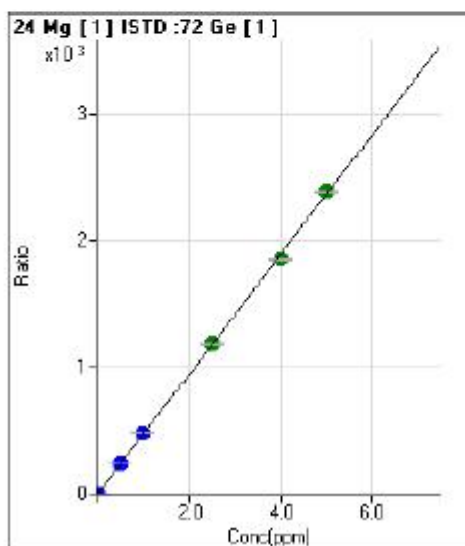
Validoinnin standardisuorat

Uraani 4.9.2012



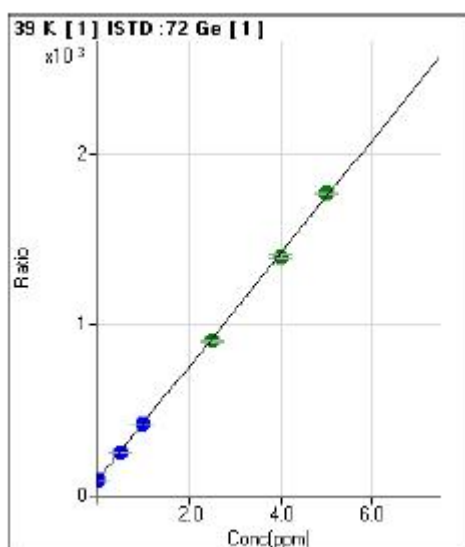
	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	94950.50	132.067	P	3.3
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.05	3614399.78	4,614.331	A	0.3
3	<input type="checkbox"/>	10.00	9.97	7069543.31	8,980.611	A	0.9
4	<input type="checkbox"/>	25.00	24.89	17464640.91	22,217.225	A	0.4
5	<input type="checkbox"/>	40.00	39.32	26683188.77	35,019.661	A	1.0
6	<input type="checkbox"/>	50.00	50.60	33109595.01	45,022.297	A	0.6

$y = 887.2249 * x + 132.0667$
 $R = 0.9998$
 $DL = 0.01452$
 $BEC = 0.1489$
 Weight: None
 Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	144.67	0.201	P	25.6
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	187972.27	239.976	P	0.5
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	375214.25	478.643	P	0.8
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	930258.05	1,183.410	A	0.9
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.93	1411180.38	1,852.080	A	0.9
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.05	1753133.04	2,383.875	A	0.5

$y = 471.7574 * x + 0.2012$
 $R = 0.9998$
 $DL = 0.0003278$
 $BEC = 0.0004264$
 Weight: None
 Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	68897.74	95.786	P	0.4
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.47	196862.84	251.325	P	0.5
3	<input type="checkbox"/>	1.00	0.99	334144.57	424.461	P	0.9
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.45	713235.34	907.329	A	0.6
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.95	1067720.35	1,401.361	A	1.7
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.07	1302568.97	1,771.150	A	0.3

$$y = 330.6066 * x + 95.7863$$

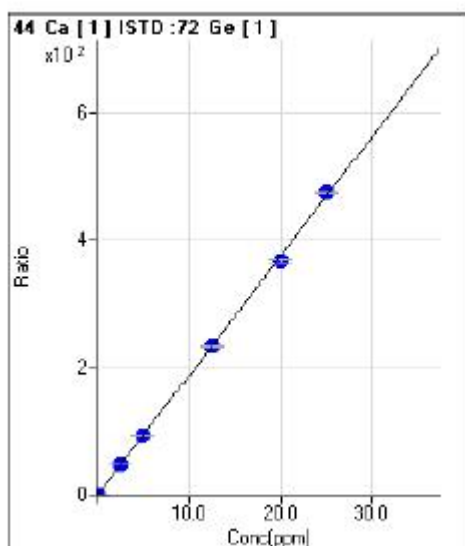
$$R = 0.9998$$

$$DL = 0.003882$$

$$BEC = 0.2897$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	264.01	0.367	P	16.4
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	36783.33	46.959	P	1.4
3	<input type="checkbox"/>	5.00	4.96	73400.74	93.241	P	1.6
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.44	183202.30	233.156	P	0.8
5	<input type="checkbox"/>	20.00	19.62	290061.93	367.565	P	0.9
6	<input type="checkbox"/>	25.00	25.35	349169.16	474.785	P	0.6

$$y = 18.7176 * x + 0.3669$$

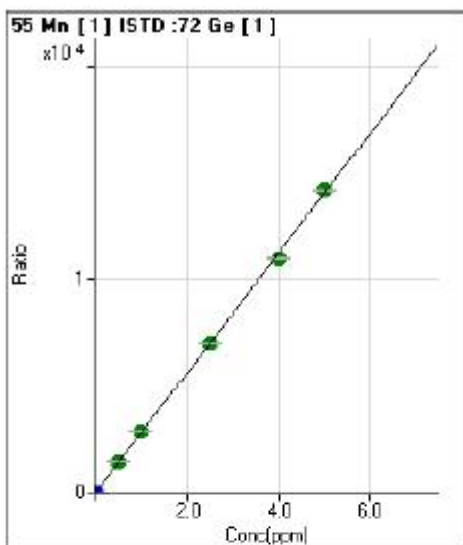
$$R = 0.9997$$

$$DL = 0.009632$$

$$BEC = 0.0196$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	92.67	0.129	P	18.4
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1147023.07	1,464.348	A	0.4
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	2262960.33	2,874.757	A	1.4
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.50	5508423.13	7,007.388	A	0.5
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.92	8394610.38	11,017.387	A	0.8
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.06	10437656.68	14,192.681	A	0.4

$y = 2807.3541 * x + 0.1292$

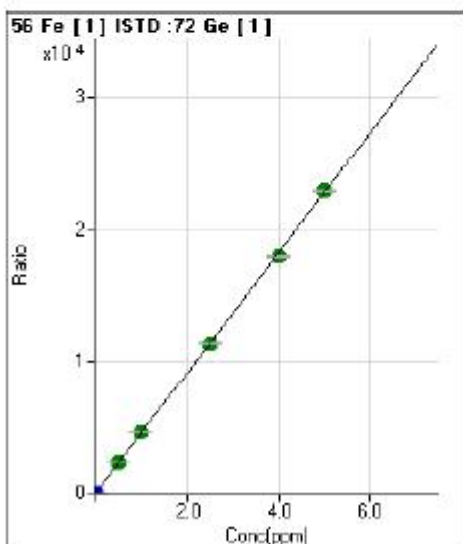
$R = 0.9998$

$DL = 2.538E-05$

$BEC = 4.602E-05$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	3896.03	5.139	P	3.5
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1850430.54	2,362.356	A	0.7
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	3817495.28	4,595.394	A	1.1
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.50	8933388.57	11,364.369	A	0.7
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.95	13700795.30	17,981.319	A	0.7
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.04	16870057.08	22,939.779	A	0.6

$y = 4551.4404 * x + 5.1394$

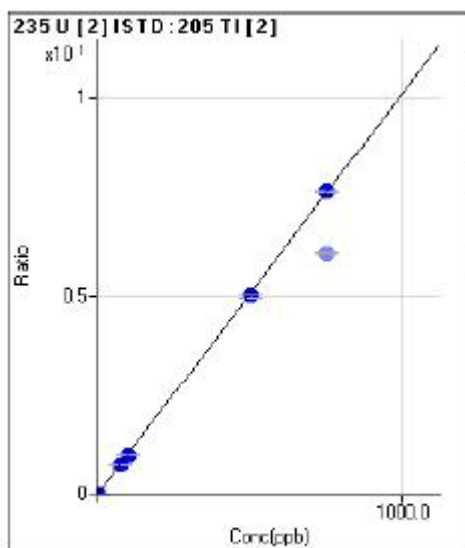
$R = 0.9999$

$DL = 0.0001182$

$BEC = 0.001129$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	10.53	0.000	P	8.5
2	<input type="checkbox"/>	75.00	73.41	37976.31	0.744	P	0.8
3	<input type="checkbox"/>	100.00	97.63	49849.81	0.989	P	0.6
4	<input type="checkbox"/>	500.00	494.46	246581.06	5.010	P	2.6
5	<input checked="" type="checkbox"/>	750.00		292052.67	6.090	P	0.5
6	<input type="checkbox"/>	750.00	754.17	363385.33	7.641	P	0.8

$y = 0.0101 * x + 2.0830E-004$

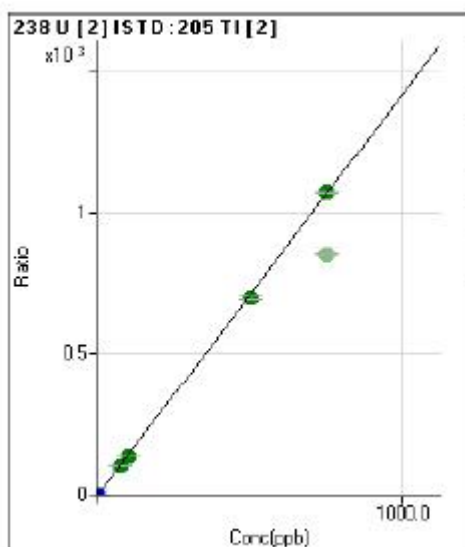
R = 0.9999

DL = 0.005212

BEC = 0.02056

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	99.63	0.002	P	2.6
2	<input type="checkbox"/>	75.00	72.46	5242566.37	102.599	A	0.8
3	<input type="checkbox"/>	100.00	96.24	6873331.25	136.414	A	0.8
4	<input type="checkbox"/>	500.00	494.02	34462264.53	700.192	A	2.6
5	<input checked="" type="checkbox"/>	750.00		40847063.47	851.704	A	0.6
6	<input type="checkbox"/>	750.00	754.74	50875221.33	1,069.735	A	0.5

$y = 1.4173 * x + 0.0020$

R = 0.9999

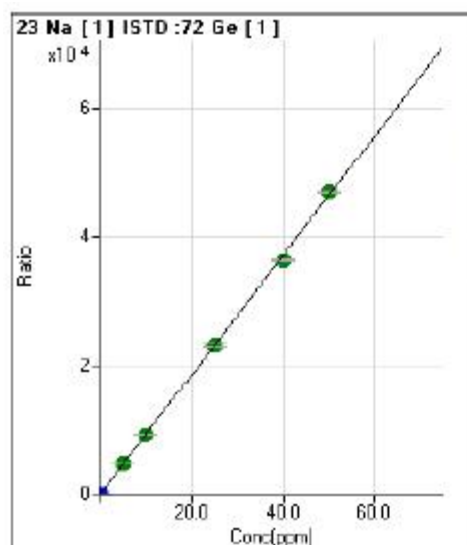
DL = 0.0001103

BEC = 0.00139

Weight: None

Min Conc: DL*3

Uraani 5.9.2012



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	71945.70	96.957	P	2.9
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.01	3828195.96	4,732.638	A	0.7
3	<input type="checkbox"/>	10.00	9.87	7554586.35	9,226.892	A	0.4
4	<input type="checkbox"/>	25.00	24.97	18627660.81	23,201.871	A	1.8
5	<input type="checkbox"/>	40.00	39.28	28607255.74	36,437.905	A	0.5
6	<input type="checkbox"/>	50.00	50.62	36008085.83	46,930.265	A	0.5

$$y = 925.2406 * x + 96.8573$$

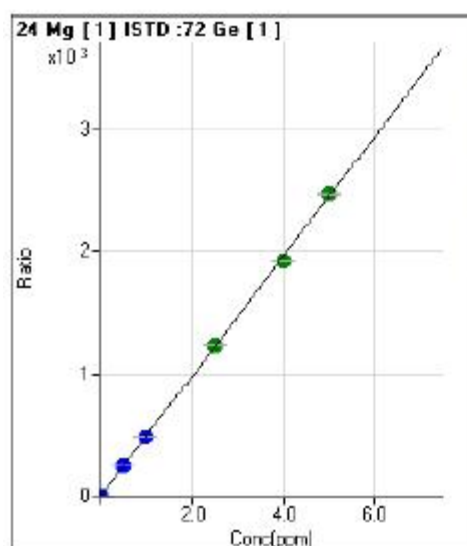
$$R = 0.9998$$

$$DL = 0.009196$$

$$BEC = 0.1047$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	213.34	0.287	P	6.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.50	189592.33	246.747	P	0.5
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.00	400248.35	488.850	P	0.3
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.52	991529.37	1,234.831	A	0.9
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.93	1510643.75	1,924.146	A	0.2
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.04	1894799.51	2,469.538	A	0.9

$$y = 489.4812 * x + 0.2875$$

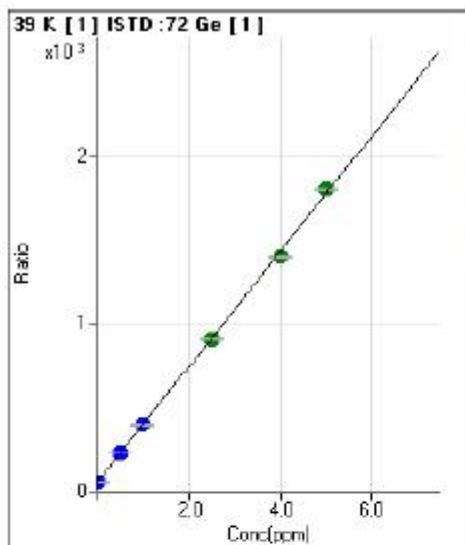
$$R = 0.9998$$

$$DL = 0.0001188$$

$$BEC = 0.0005873$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	43933.30	59.170	P	3.5
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.49	183813.80	227.237	P	0.3
3	<input type="checkbox"/>	1.00	0.98	324419.25	396.222	P	1.0
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	729923.56	909.136	A	1.7
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.91	1088491.98	1,398.179	A	0.3
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.08	1382091.70	1,801.281	A	0.5

$y = 342.6100 * x + 59.1705$

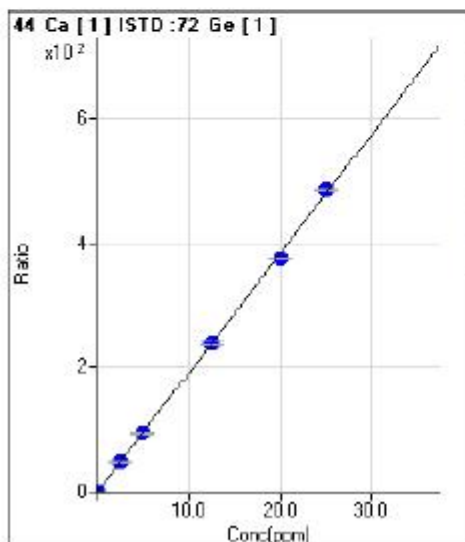
R = 0.9996

DL = 0.01827

BEC = 0.1727

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	172.01	0.232	P	16.3
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	38603.48	47.721	P	0.8
3	<input type="checkbox"/>	5.00	4.90	77029.65	94.081	P	0.7
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.47	192071.42	239.225	P	1.5
5	<input type="checkbox"/>	20.00	19.60	295127.59	375.911	P	0.3
6	<input type="checkbox"/>	25.00	25.36	373094.47	486.253	P	0.9

$y = 19.1666 * x + 0.2321$

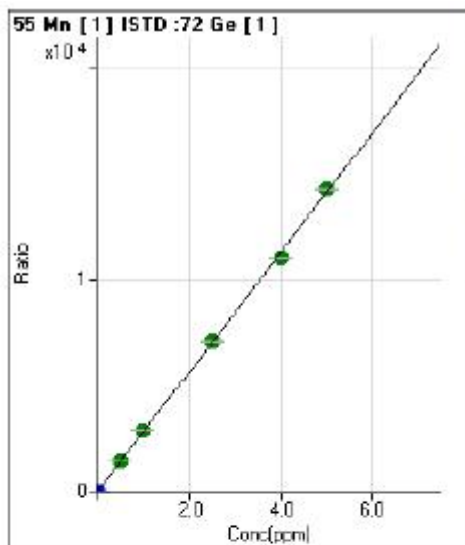
R = 0.9997

DL = 0.005921

BEC = 0.01211

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	146.01	0.197	P	14.6
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1184043.26	1,463.755	A	0.6
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	2342677.12	2,861.191	A	1.2
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	5702242.21	7,101.993	A	1.4
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.91	8676014.45	11,050.866	A	0.3
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.06	10975058.67	14,303.465	A	0.4

$y = 2826.1089 * x + 0.1970$

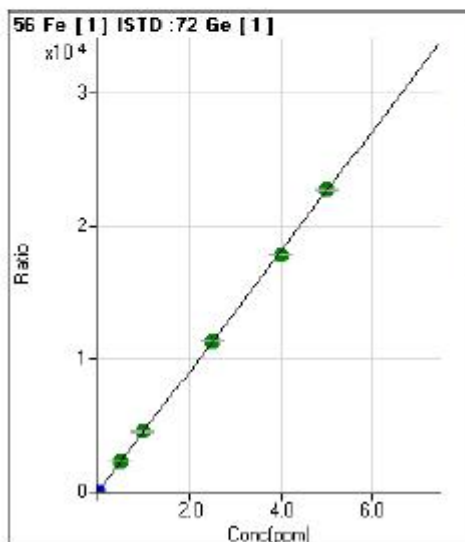
R = 0.9997

DL = 3.049E-05

BEC = 6.972E-05

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	3872.75	5.220	P	3.2
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1889273.91	2,335.592	A	0.7
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.00	3704106.92	4,523.991	A	0.8
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.52	9140288.41	11,393.753	A	1.2
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.95	14027946.29	17,867.746	A	0.5
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.03	17462947.99	22,759.513	A	0.3

$y = 4523.2342 * x + 5.2200$

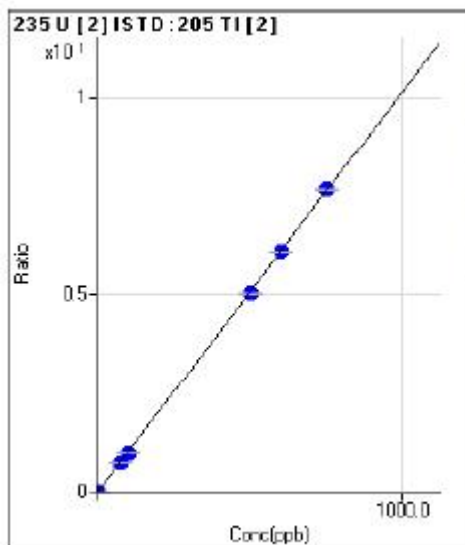
R = 0.9999

DL = 0.0001099

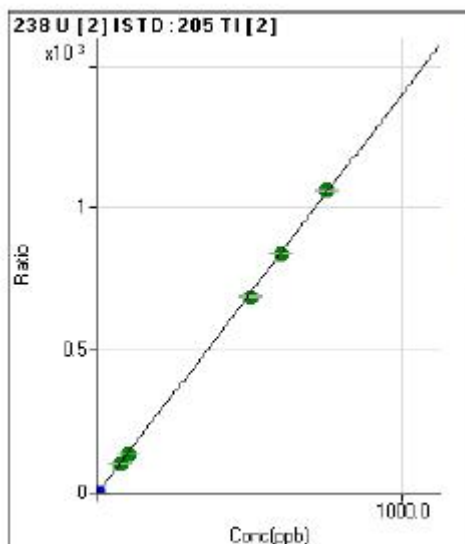
BEC = 0.001154

Weight: None

Min Conc: DL*3

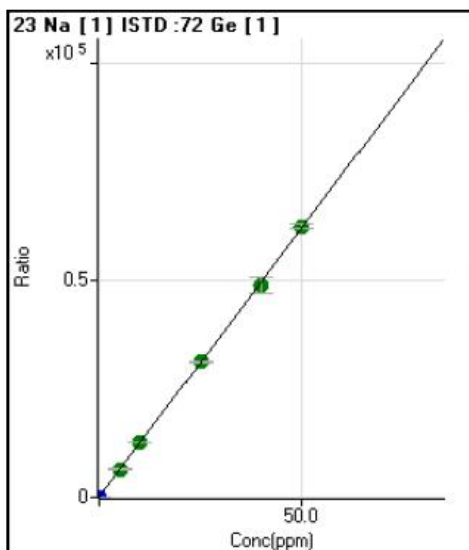


	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	12.33	0.000	P	17.3
2	<input type="checkbox"/>	75.00	73.50	40961.69	0.746	P	0.9
3	<input type="checkbox"/>	100.00	97.79	53815.55	0.992	P	0.9
4	<input type="checkbox"/>	500.00	494.47	267186.54	5.015	P	0.3
5	<input type="checkbox"/>	600.00	598.89	311417.27	6.073	P	0.6
6	<input type="checkbox"/>	750.00	755.02	387707.27	7.657	P	0.8



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	696.36	0.013	P	2.0
2	<input type="checkbox"/>	75.00	72.73	5607716.91	102.071	A	0.8
3	<input type="checkbox"/>	100.00	96.46	7344149.76	135.385	A	0.7
4	<input type="checkbox"/>	500.00	490.75	36692210.56	688.637	A	0.6
5	<input type="checkbox"/>	600.00	599.73	43151363.84	841.559	A	0.7
6	<input type="checkbox"/>	750.00	757.08	53794548.69	1,062.353	A	0.6

Uraani 21.9.2012



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	22011.55	52.122	P	2.8
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.21	3032799.87	6,498.776	A	1.5
3	<input type="checkbox"/>	10.00	10.08	5880958.79	12,537.085	A	0.5
4	<input type="checkbox"/>	25.00	25.22	14277382.87	31,270.927	A	1.4
5	<input type="checkbox"/>	40.00	39.36	21948908.51	48,782.732	A	7.6
6	<input type="checkbox"/>	50.00	50.37	28138536.41	62,406.720	A	1.4

$y = 1238.0428 * x + 52.1216$

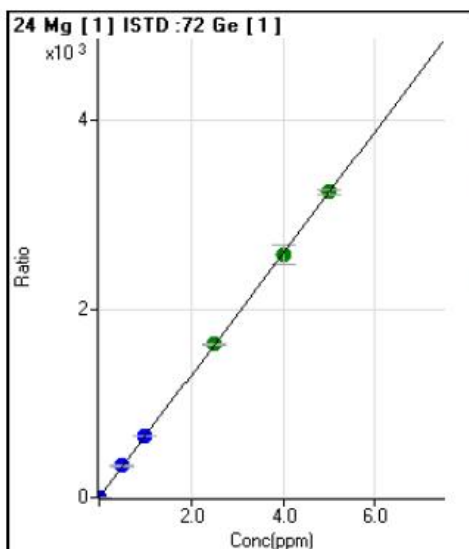
$R = 0.9998$

$DL = 0.00349$

$BEC = 0.0421$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	106.67	0.252	P	8.3
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	156768.15	335.920	P	1.3
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	306799.33	654.029	P	0.9
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.52	743489.95	1,628.401	A	1.2
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.97	1156866.70	2,571.778	A	8.0
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.01	1462142.90	3,242.763	A	1.5

$y = 647.2298 * x + 0.2520$

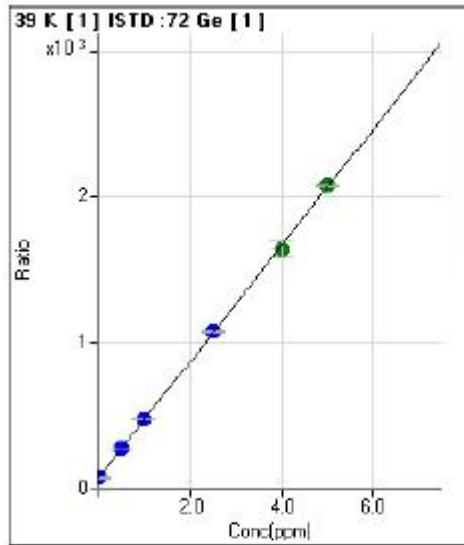
$R = 1.0000$

$DL = 9.669E-05$

$BEC = 0.0003894$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	30665.74	72.606	P	4.0
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	128432.20	275.201	P	1.0
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	222631.89	474.606	P	0.8
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.52	491764.99	1,077.061	P	1.1
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.94	737823.90	1,639.228	A	7.0
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.04	936776.18	2,077.551	A	1.0

$$y = 398.0546 * x + 72.6060$$

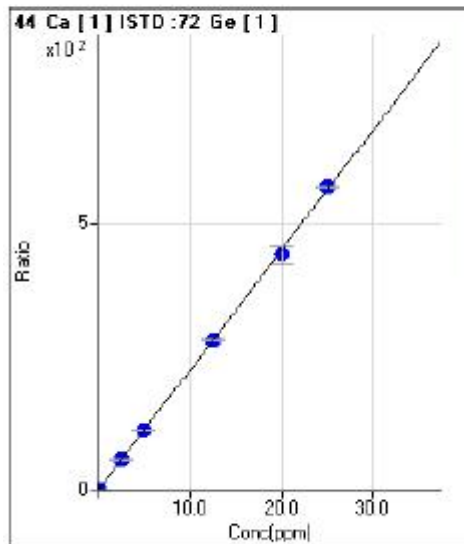
R = 0.9998

DL = 0.02201

BEC = 0.1824

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	64.00	0.152	P	15.3
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.49	26240.55	56.226	P	1.7
3	<input type="checkbox"/>	5.00	4.97	52526.01	111.973	P	1.0
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.48	120317.01	281.036	P	0.7
5	<input type="checkbox"/>	20.00	19.68	199373.70	443.089	P	7.5
6	<input type="checkbox"/>	25.00	25.27	256504.92	568.872	P	0.6

$$y = 22.5048 * x + 0.1520$$

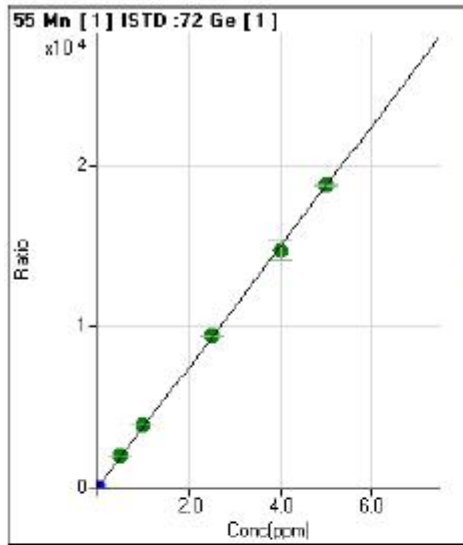
R = 0.9998

DL = 0.003109

BEC = 0.006752

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	72.00	0.171	P	17.3
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.53	916949.97	1,964.822	A	1.2
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.04	1813034.35	3,864.985	A	0.8
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.53	4304690.75	9,428.165	A	1.1
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.94	6625184.44	14,724.802	A	7.6
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.02	8456538.21	18,754.771	A	0.7

$$y = 3733.7866 * x + 0.1710$$

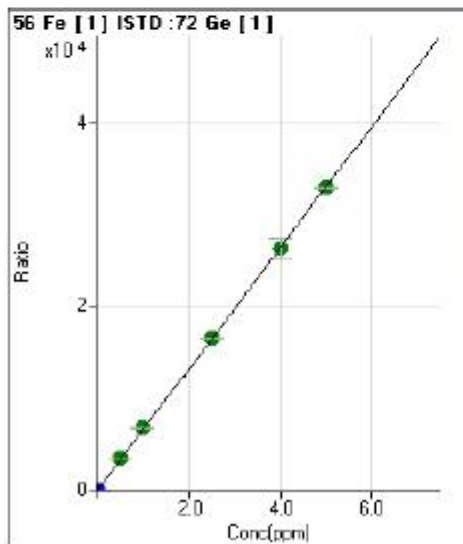
$$R = 0.9999$$

$$DL = 2.375E-05$$

$$BEC = 4.579E-05$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	3628.01	8.595	P	4.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.53	1634565.47	3,502.352	A	0.4
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	3159298.14	6,734.898	A	0.7
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	7556867.76	16,551.208	A	1.2
5	<input type="checkbox"/>	4.00	3.99	11833504.07	26,302.886	A	7.8
6	<input type="checkbox"/>	5.00	5.00	14849461.95	32,932.945	A	0.7

$$y = 6590.2811 * x + 8.5946$$

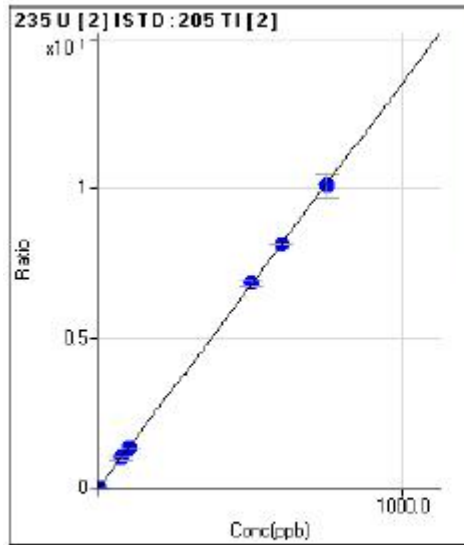
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.0001845$$

$$BEC = 0.001304$$

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	6.93	0.000	P	24.1
2	<input type="checkbox"/>	75.00	73.78	38119.98	1.000	P	17.9
3	<input type="checkbox"/>	100.00	97.45	49380.64	1.321	P	0.7
4	<input type="checkbox"/>	500.00	504.85	242539.17	6.641	P	2.1
5	<input type="checkbox"/>	600.00	601.52	288806.87	8.151	P	0.5
6	<input type="checkbox"/>	750.00	746.01	357450.07	10.109	P	7.8

$$y = 0.0136 * x + 1.8715E-004$$

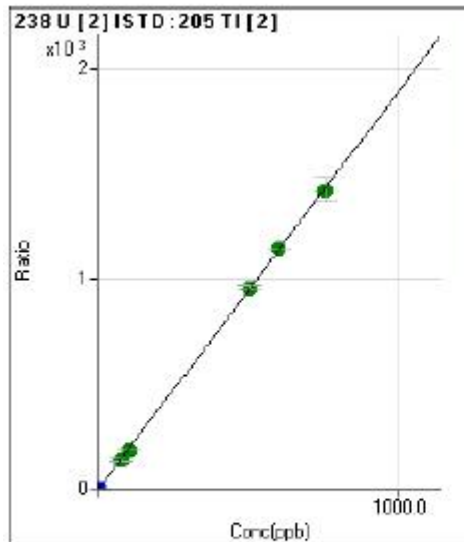
R = 1.0000

DL = 0.009984

BEC = 0.01381

Weight: None

Min Conc: DL*3



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	220.55	0.006	P	7.0
2	<input type="checkbox"/>	75.00	72.71	5267226.99	138.097	A	17.5
3	<input type="checkbox"/>	100.00	96.12	8826549.79	182.575	A	0.8
4	<input type="checkbox"/>	500.00	503.16	33860303.57	955.681	A	2.0
5	<input type="checkbox"/>	600.00	601.78	40486003.63	1,142.978	A	0.3
6	<input type="checkbox"/>	750.00	747.22	50172658.99	1,419.220	A	8.1

$$y = 1.8993 * x + 0.0059$$

R = 1.0000

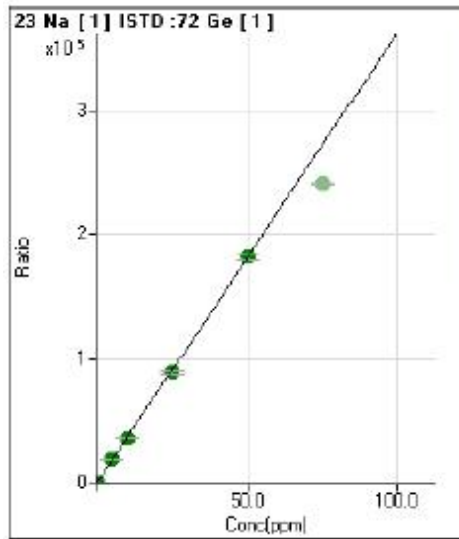
DL = 0.0006596

BEC = 0.003127

Weight: None

Min Conc: DL*3

Seleeni 5.9.2012



	Rjct	Conc.	Calc. Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	1798429.38	213.181	A	31.3
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.08	149273538.89	18,549.823	A	1.2
3	<input type="checkbox"/>	10.00	9.88	291098711.22	36,025.471	A	0.6
4	<input type="checkbox"/>	25.00	24.46	719600451.50	89,904.885	A	3.7
5	<input type="checkbox"/>	50.00	50.29	1447927658.42	182,538.694	A	2.9
6	<input checked="" type="checkbox"/>	75.00		1927422833.50	240,526.872	A	0.4

$$y = 3625.6533 * x + 213.1811$$

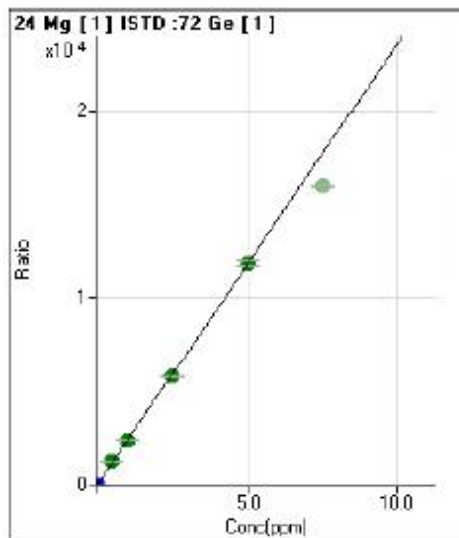
$$R = 0.9999$$

$$DL = 0.05523$$

$$BEC = 0.06347$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc. Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	9185.86	1.094	P	8.2
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	9887876.45	1,228.726	A	1.3
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	19375173.04	2,397.768	A	0.6
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	47425028.74	5,859.263	A	3.8
5	<input type="checkbox"/>	5.00	5.00	93776539.71	11,822.179	A	2.9
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		128050678.09	15,979.813	A	0.4

$$y = 2361.8873 * x + 1.0938$$

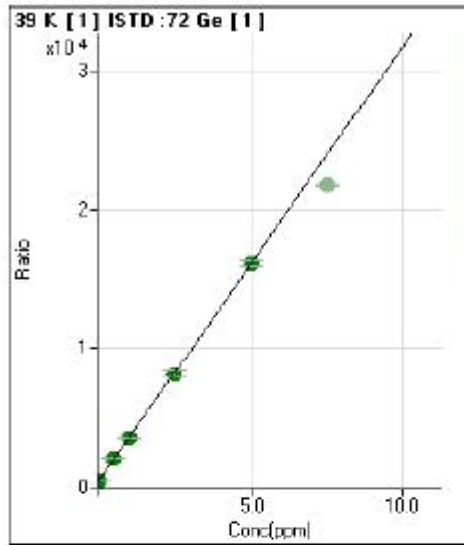
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.0001135$$

$$BEC = 0.0004938$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	3724543.39	444.508	A	3.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	16695850.72	2,074.746	A	1.4
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	29151855.12	3,607.804	A	0.5
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	66743447.89	8,245.454	A	3.3
5	<input type="checkbox"/>	5.00	5.01	128297028.09	16,175.017	A	3.1
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		174756310.73	21,809.208	A	0.7

$$y = 3142.5639 * x + 444.5079$$

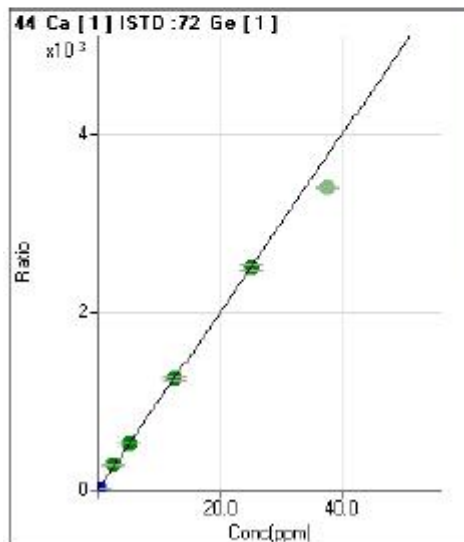
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.01576$$

$$BEC = 0.1504$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	129090.80	15.291	P	5.1
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.66	2252083.47	279.860	A	1.6
3	<input type="checkbox"/>	5.00	5.07	4204620.88	520.343	A	0.9
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.44	10143754.30	1,253.331	A	4.2
5	<input type="checkbox"/>	25.00	25.00	19857254.57	2,503.630	A	3.3
6	<input checked="" type="checkbox"/>	37.50		27204387.37	3,395.153	A	1.0

$$y = 99.5331 * x + 15.2915$$

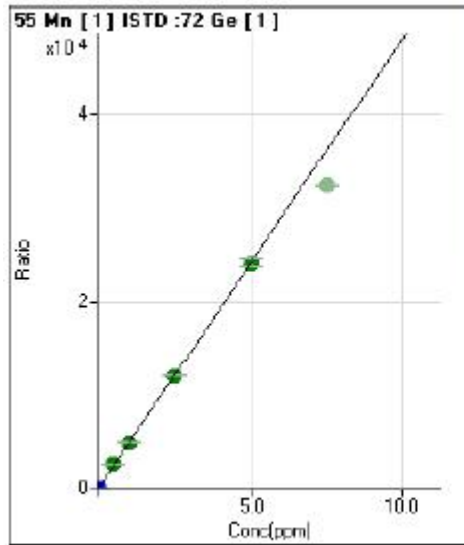
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.02341$$

$$BEC = 0.1634$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	5796.07	0.687	P	21.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	20149162.48	2,503.839	A	1.3
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	39542945.52	4,893.664	A	0.8
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.49	97326458.55	12,024.079	A	3.4
5	<input type="checkbox"/>	5.00	5.00	191283086.04	24,117.097	A	3.3
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		259876353.90	32,431.064	A	0.7

$$y = 4824.1563 * x + 0.6873$$

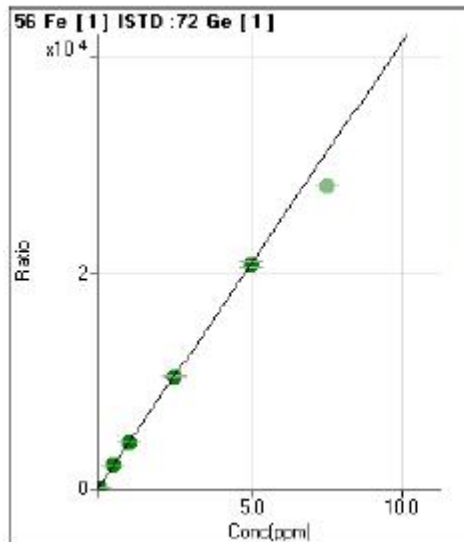
$$R = 1.0000$$

$$DL = 9.26E-05$$

$$BEC = 0.0001525$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	1043954.08	124.643	A	5.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	18149944.31	2,255.426	A	1.4
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.01	34802191.43	4,306.877	A	0.7
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.48	84366841.52	10,423.324	A	3.8
5	<input type="checkbox"/>	5.00	5.00	165554598.65	20,871.273	A	2.9
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		224985114.42	28,075.574	A	0.1

$$y = 4145.4609 * x + 124.6426$$

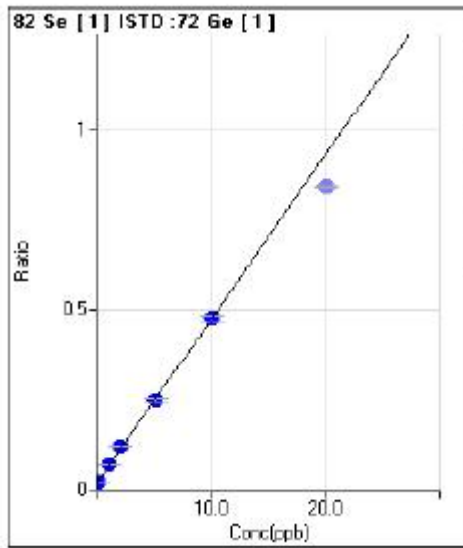
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.00515$$

$$BEC = 0.03212$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Fjct	Conc.	Calc.Conc.	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	187.67	0.022	P	4.6
2	<input type="checkbox"/>	1.00	1.10	585.10	0.073	P	2.3
3	<input type="checkbox"/>	2.00	2.15	972.62	0.120	P	0.8
4	<input type="checkbox"/>	5.00	5.02	2036.79	0.252	P	3.2
5	<input type="checkbox"/>	10.00	9.95	3779.77	0.477	P	3.0
6	<input checked="" type="checkbox"/>	20.00		6760.84	0.844	P	1.0

$$y = 0.0456 * x + 0.0224$$

$$R = 0.9999$$

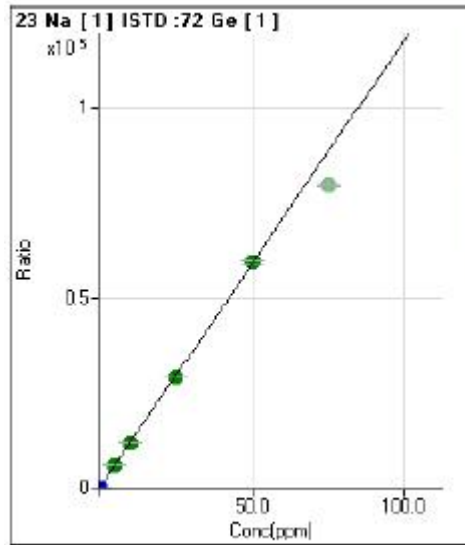
$$DL = 0.06761$$

$$BEC = 0.531$$

Weight: None

Min Conc: <None>

Seleeni 20.9.2012



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	66032.69	118.328	P	1.8
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.03	3382688.25	6,056.675	A	5.7
3	<input type="checkbox"/>	10.00	9.99	6584910.18	11,907.220	A	1.3
4	<input type="checkbox"/>	25.00	24.58	16014901.57	29,121.357	A	1.1
5	<input type="checkbox"/>	50.00	50.21	32146687.30	59,360.527	A	2.1
6	<input checked="" type="checkbox"/>	75.00		42856001.58	79,870.235	A	0.8

$y = 1179.9281 * x + 118.3278$

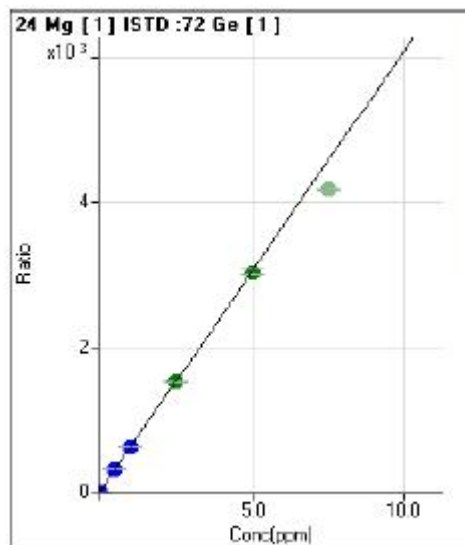
$R = 0.9999$

$DL = 0.005392$

$BEC = 0.1003$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	182.23	0.327	P	6.2
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	174318.90	312.110	P	5.6
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	344776.07	623.463	P	1.5
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	841844.47	1,530.771	A	2.1
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.99	1646847.39	3,041.265	A	2.7
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		2244835.80	4,173.278	A	0.2

$y = 609.5333 * x + 0.3267$

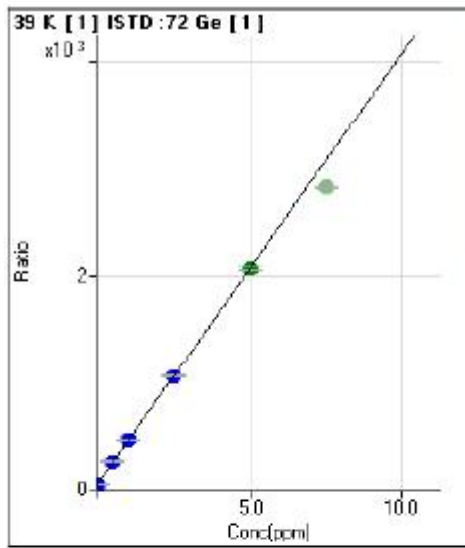
$R = 1.0000$

$DL = 9.951E-05$

$BEC = 0.000536$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	29497.12	51.050	P	2.1
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	143205.52	256.391	P	5.4
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.03	257511.00	485.647	P	1.0
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.52	586129.06	1,069.439	P	1.0
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.98	1118185.11	2,064.621	A	1.4
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		1522019.49	2,829.510	A	0.2

$$y = 404.0336 * x + 51.0504$$

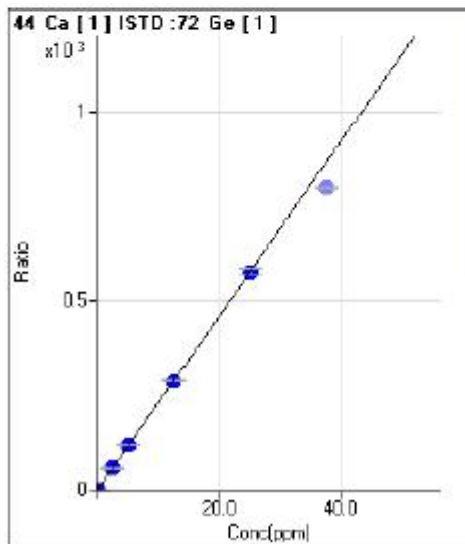
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.008134$$

$$BEC = 0.1264$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	95.58	0.153	P	19.4
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	32374.33	57.964	P	5.7
3	<input type="checkbox"/>	5.00	5.08	64810.38	117.195	P	1.3
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.54	159026.14	289.168	P	1.4
5	<input type="checkbox"/>	25.00	24.97	311769.07	575.762	P	2.9
6	<input checked="" type="checkbox"/>	37.50		429497.26	798.465	P	0.3

$$y = 23.0555 * x + 0.1534$$

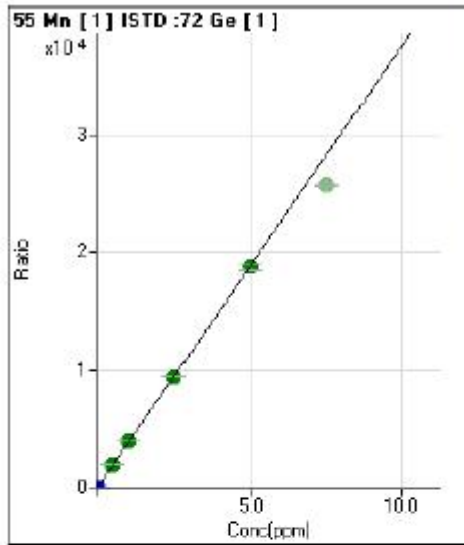
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.003873$$

$$BEC = 0.006652$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	130.00	0.233	P	15.0
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1101714.85	1,972.063	A	4.8
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.05	2178845.47	3,939.895	A	0.4
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	5205981.17	9,466.479	A	1.1
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.98	10160338.60	18,763.371	A	2.8
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		13840970.49	25,730.634	A	0.7

$$y = 3766.3593 * x + 0.2333$$

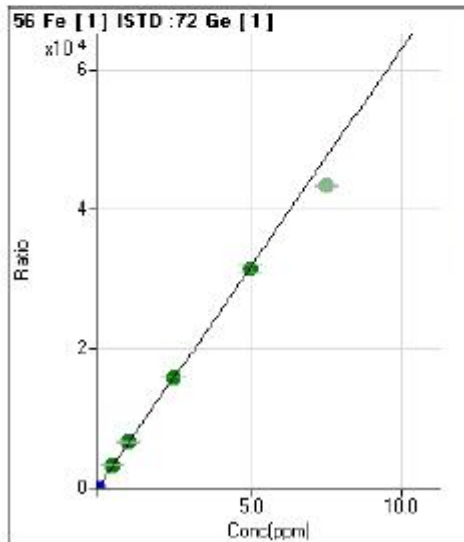
$$R = 1.0000$$

$$DL = 2.782E-05$$

$$BEC = 6.194E-05$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	2909.35	5.214	P	5.0
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	1845316.07	3,303.496	A	5.1
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.04	3825305.92	8,555.247	A	0.6
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.51	8716745.01	15,850.302	A	1.1
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.99	17063039.33	31,510.688	A	2.7
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		23325170.76	43,362.509	A	0.6

$$y = 6318.1311 * x + 5.2142$$

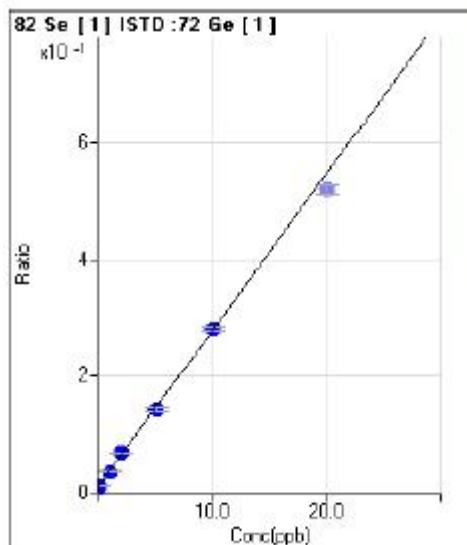
$$R = 1.0000$$

$$DL = 0.0001243$$

$$BEC = 0.0008253$$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc	Calc Conc	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	6.65	0.012	P	10.6
2	<input type="checkbox"/>	1.00	0.92	20.40	0.036	P	4.6
3	<input type="checkbox"/>	2.00	2.09	37.58	0.068	P	2.7
4	<input type="checkbox"/>	5.00	4.89	76.53	0.143	P	4.8
5	<input type="checkbox"/>	10.00	10.05	152.13	0.281	P	2.5
6	<input checked="" type="checkbox"/>	20.00		279.12	0.519	P	3.1

$$y = 0.0268 * x + 0.0119$$

R = 0.9998

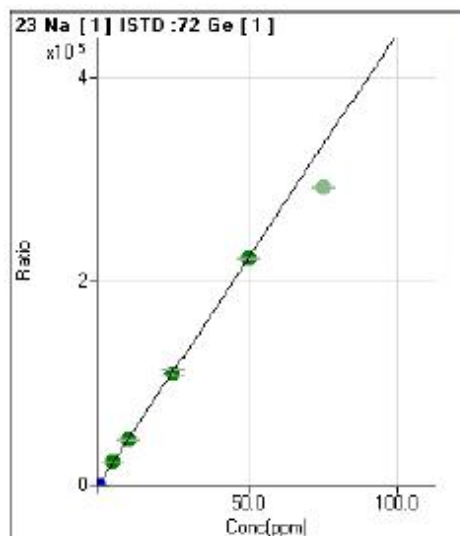
DL = 0.1415

BEC = 0.4449

Weight: None

Min Conc: <None>

Seleeni 27.9.2012



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	544989.93	58.494	P	0.7
2	<input type="checkbox"/>	5.00	5.08	214989767.91	22,648.639	A	1.4
3	<input type="checkbox"/>	10.00	9.95	426325940.31	44,274.333	A	1.7
4	<input type="checkbox"/>	25.00	24.69	1029260509.11	109,790.334	A	6.8
5	<input type="checkbox"/>	50.00	50.16	2119843257.30	222,952.372	A	1.5
6	<input checked="" type="checkbox"/>	75.00		2770769132.05	292,058.584	A	0.7

$y = 4444.0305 * x + 58.4945$

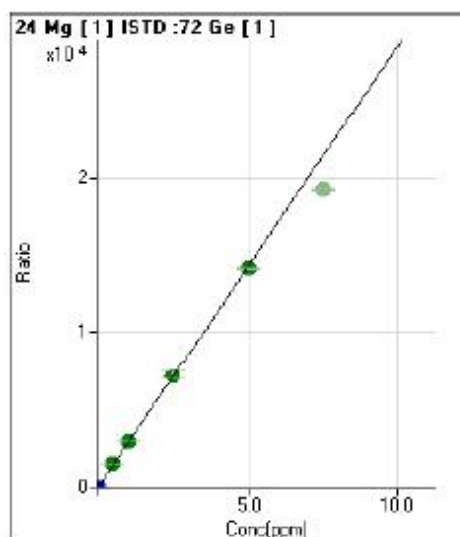
$R = 1.0000$

$DL = 0.0002653$

$BEC = 0.01316$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	13390.78	1.436	P	4.9
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.53	14292993.54	1,505.689	A	1.1
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.03	28285233.75	2,937.335	A	1.0
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.54	68221423.43	7,276.541	A	6.6
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.97	135271404.65	14,227.753	A	1.7
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		183057519.49	19,295.438	A	0.3

$y = 2861.7652 * x + 1.4365$

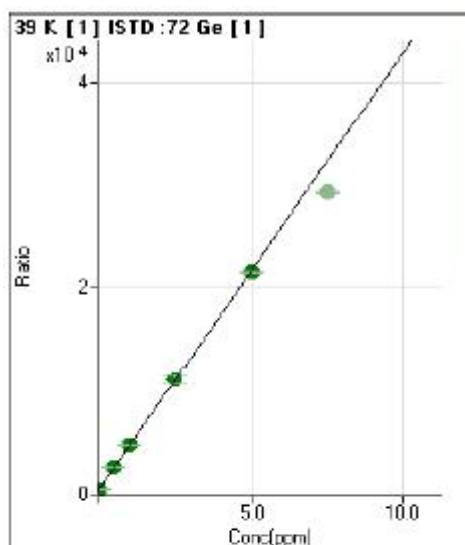
$R = 0.9999$

$DL = 7.351E-05$

$BEC = 0.000502$

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	4176494.45	448.278	A	0.7
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	24726109.35	2,604.749	A	1.1
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	46112716.53	4,788.703	A	1.2
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.54	105447922.87	11,249.851	A	7.1
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.98	205428063.61	21,606.024	A	1.2
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		278352084.74	29,340.279	A	0.4

$$y = 4252.6562 * x + 448.2777$$

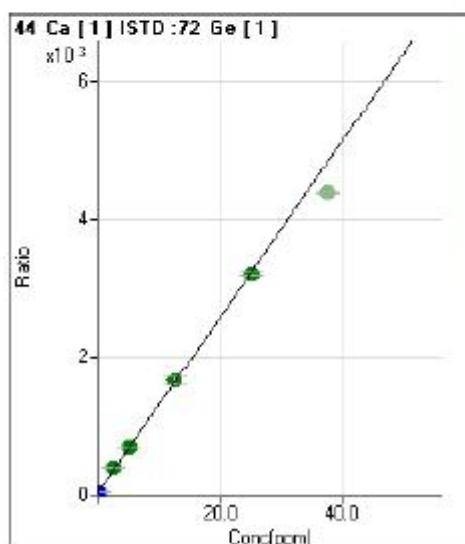
R = 0.9999

DL = 0.002337

BEC = 0.1054

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	459598.32	49.332	P	1.6
2	<input type="checkbox"/>	2.50	2.65	3668117.93	386.395	A	0.8
3	<input type="checkbox"/>	5.00	5.13	6759525.10	701.966	A	1.3
4	<input type="checkbox"/>	12.50	12.70	15601785.05	1,664.721	A	7.3
5	<input type="checkbox"/>	25.00	24.86	30535004.82	3,211.763	A	2.1
6	<input checked="" type="checkbox"/>	37.50		41593281.05	4,384.314	A	0.6

$$y = 127.2110 * x + 49.3321$$

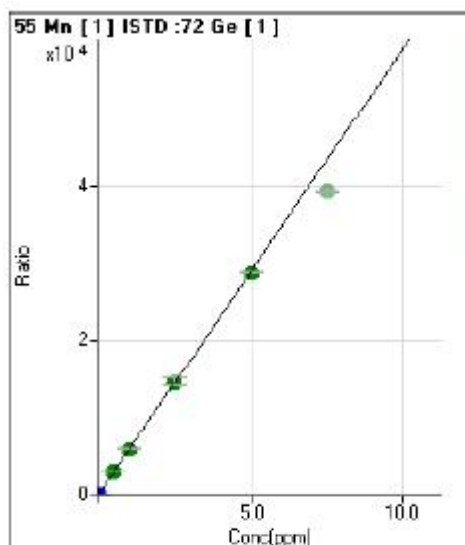
R = 0.9999

DL = 0.01853

BEC = 0.3878

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	9372.69	1.006	P	0.4
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.52	28311429.58	2,982.335	A	0.7
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	56727096.93	5,891.049	A	1.4
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.54	137211972.40	14,643.760	A	7.8
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.98	273276071.48	28,741.088	A	0.9
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		371925514.48	38,204.050	A	0.8

$$y = 5775.0154 * x + 1.0060$$

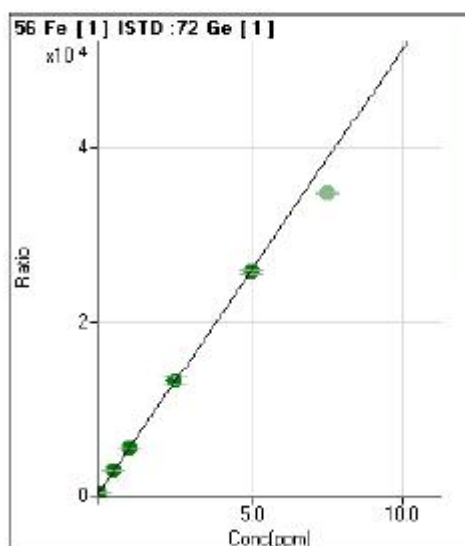
R = 1.0000

DL = 2.319E-06

BEC = 0.0001742

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc.	Calc Conc.	CPS	Ratio	Det.	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	2795215.69	298.942	A	0.5
2	<input type="checkbox"/>	0.50	0.51	27777780.42	2,926.013	A	0.3
3	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	53173478.65	5,521.959	A	1.2
4	<input type="checkbox"/>	2.50	2.54	124561053.70	13,290.268	A	7.3
5	<input type="checkbox"/>	5.00	4.98	244904516.35	25,758.551	A	1.5
6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.50		330331208.41	34,819.611	A	0.5

$$y = 5117.3204 * x + 298.9423$$

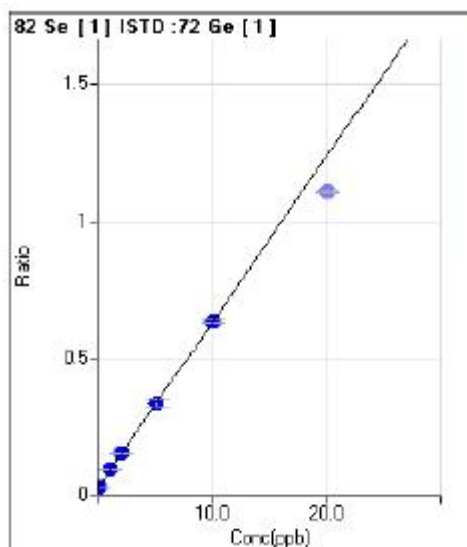
R = 0.9999

DL = 0.0008052

BEC = 0.05842

Weight: None

Min Conc: <None>



	Rjct	Conc	Calc Conc	CPS	Ratio	Det	RSD
1	<input type="checkbox"/>	0.00	0.00	276.58	0.030	P	2.7
2	<input type="checkbox"/>	1.00	1.02	867.43	0.091	P	0.4
3	<input type="checkbox"/>	2.00	2.02	1464.20	0.152	P	0.9
4	<input type="checkbox"/>	5.00	5.09	3160.44	0.337	P	7.8
5	<input type="checkbox"/>	10.00	9.95	6001.55	0.631	P	1.7
6	<input checked="" type="checkbox"/>	20.00		10502.85	1.107	P	1.0

$$y = 0.0605 * x + 0.0297$$

R = 0.9999

DL = 0.04024

BEC = 0.491

Weight: None

Min Conc: <None>

Uraanin ja seleenin herkkyiden tulokset**Uraani**

	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	U-235	U-238
4.9.2012	887,22	471,76	330,61	18,718	2807,4	4551,4	0,0101	1,4173
5.9.2012	925,24	489,48	342,61	19,167	2826,1	4523,2	0,0101	1,4032
20.9.2012	1238	647,23	398,05	22,505	3733,8	6590,3	0,0136	1,8993

Seleeni

	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Se
5.9.2012	3625,7	2361,9	3142,6	99,533	4824,2	4145,5	0,0456
21.9.2012	1179,9	609,53	404,03	23,056	3766,4	6318,1	0,0268
27.9.2012	4444	2861,8	4252,7	127,21	57775	5117,3	0,0605

Uraanin saannot

Data File	Date	235 U		238 U	
		Conc. [ppb]	RSD	Conc. [ppb]	RSD
100 ppb a	4.9.2012	105,6043	0,452016	104,8237	0,660796
100 ppb b	4.9.2012	104,4193	0,512752	103,523	0,288857
500 ppb a	4.9.2012	523,3561	0,705993	527,2751	0,717711
500 ppb b	4.9.2012	514,2774	0,918286	516,3752	0,684938

100 ppb a	5.9.2012	103,7355	0,840908	103,2319	1,029021
100 ppb b	5.9.2012	107,3911	0,429175	107,3233	0,597741
500 ppb a	5.9.2012	513,4445	0,321551	519,1958	0,463174
500 ppb b	5.9.2012	513,9471	1,49744	520,4353	1,698191

100 ppb a	20.9.2012	103,3165	0,645615	103,3783	0,88031
100 ppb b	20.9.2012	103,9676	1,764553	104,3367	1,794353
500 ppb a	20.9.2012	504,7181	0,740019	510,5392	0,966041
500 ppb b	20.9.2012	503,97	0,435629	510,2537	0,806155

		saanto 100 ppb		saanto 500 ppb	
		U-235	U-238	U-235	U-238
		4.9.2012	A	94	95
	B	96	97	86	90
5.9.2012	A	96	97	87	81
	B	93	93	86	80
20.9.2012	A	97	97	95	90
	B	96	96	96	90
	keskiarvo	95	96	88	84
	keskihajonta	1,5	1,5	7,2	7,1
	RSD (%)	1,6	1,6	8,2	8,5

$$\text{SAANTO (\%)} = (1 - |(\text{mitattu} - \text{nollat} - \text{laskettu}) / \text{laskettu}) * 100\%$$

Nollanäytteiden keskiarvo

U-235 0,073845

U-238 0,13246

Seleenin saannot**82 Se**

Data File	Date	Conc. [ppb]	Conc. RSD
5 ppb a	5.9.2012	4,654904	0,755188
5 ppb b	5.9.2012	4,790786	2,607274
15 ppb a	5.9.2012	15,99162	2,157332
15 ppb b	5.9.2012	13,19517	4,128974

5 ppb a	20.9.2012	4,849318	3,939796
5 ppb b	20.9.2012	4,649003	4,597074
15 ppb a	20.9.2012	13,40341	1,277335
15 ppb b	20.9.2012	13,74768	1,531445

5 ppb a	27.9.2012	4,022715	10,65463
5 ppb b	27.9.2012	4,492458	11,69575
15 ppb a	27.9.2012	12,41228	0,639661
15 ppb b	27.9.2012	12,68039	9,25385

		saanto 5 ppb	saanto 15 ppb
5.9.2012	A	91,237	94,010
	B	93,954	87,347
21.9.2012	A	95,125	88,736
	B	91,119	91,031
27.9.2012	A	78,593	82,128
	B	87,988	83,915
	keskiarvo	89,669	87,861
	keskihajonta	6,0	4,4
	RSD (%)	6,7	5,0

Nollanäytteiden keskiarvo
0,093074

Uraanin kontrollit

U-235

ANOVA: 100 ppb kontrollinäyte

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	100,761	101,988	102,35
5.9.2012	99,3574	99,3341	100,159

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	2	200,118	100,059	0,98458
Column 2	2	201,322	100,661	3,52078
Column 3	2	202,509	101,254	2,40115
			100,658	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1,42861	2	0,71431	0,31028	0,75426	9,55209
Within Groups	6,9065	3	2,30217			
Total	8,33512	5				

F < F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	
Ryhmien sis. Keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	1,517	1,50737	%
Ryhmien väl. Keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,891	0,8852	%
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	1,75957	1,74807	%
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$			
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$			

U-235**ANOVA: 400 ppn kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	406,37	398,579	399,708
20.9.2012	392,576	388,835	388,947

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	2	798,946	399,473	95,1469
Column 2	2	787,414	393,707	47,4757
Column 3	2	788,655	394,328	57,8921
			395,836	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	40,0728	2	20,0364	0,29977	0,76087	9,55209
Within Groups	200,515	3	66,8382			
Total	240,587	5				

F < F crit

Ryhmiin välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	
Ryhmiin sis. Keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	8,175	2,06537	%
Ryhmiin väl. Keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	4,837	1,22208	%
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	9,49943	2,39984	%
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$			
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$			

U-235

ANOVA: 700 ppb kontrollinäyte

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	701,245	697,545	701,236
5.9.2012	695,274	687,385	683,062
20.9.2012	679,537	672,925	671,603

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	2076,06	692,019	125,76
Column 2	3	2057,86	685,952	153,072
Column 3	3	2055,9	685,3	223,281
		687,757		

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	82,3712	2	41,1856	0,24607	0,78938	5,14325
Within Groups	1004,22	6	167,371			
Total	1086,6	8				

F < F crit

Ryhmiin välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	
Ryhmiin sis. Keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	12,937	1,88107	%
Ryhmiin väl. Keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	7,943	1,15493	%
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	15,181	2,20732	%
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$			
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$			

U-238**ANOVA: 100 ppb kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	100,121	101,095	101,315
5.9.2012	99,4021	99,2782	99,6221

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	2	199,523	99,7617	0,25861
Column 2	2	200,373	100,187	1,65051
Column 3	2	200,937	100,468	1,43226
			100,139	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,50615	2	0,25308	0,22722	0,80931	9,55209
Within Groups	3,34138	3	1,11379			
Total	3,84754	5				

F < F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. Keskihajonta $sw = MSw^{1/2}$	1,055	1,0539 %
Ryhmien väl. Keskihajonta $sb = [(MSb - MSw)/n]^{1/2}$	0,656	0,65511 %
Kokonaiskeskihajonta $u(Rw)$	1,24264	1,24092 %
stot = sw, kun sb = 0		
stot = $(sw^2 + sb^2)^{1/2}$, kun sb > 0		

U-238**ANOVA: 400 ppn kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	406,973	399,575	399,93
20.9.2012	396,404	392,223	395,181

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	2	803,377	401,689	55,8573
Column 2	2	791,798	395,899	27,0305
Column 3	2	795,11	397,555	11,2787
		398,381		

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	35,5635	2	17,7818	0,5665	0,61842	9,55209
Within Groups	94,1664	3	31,3888			
Total	129,73	5				

F < F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	%
Ryhmien sis. Keskihajonta $sw = MSw^{1/2}$	5,603	1,40633	%
Ryhmien väl. Keskihajonta $sb = [(MSb - MSw)/n]^{1/2}$	2,608	0,65474	%
Kokonaiskeskihajonta $u(Rw)$	6,17999	1,55128	%
stot = sw, kun sb = 0			
stot = $(sw^2 + sb^2)^{1/2}$, kun sb > 0			

U-238**ANOVA: 700 ppb kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
4.9.2012	707,041	702,353	708,234
5.9.2012	704,304	695,056	691,708
20.9.2012	693,079	683,412	684,825

Anova: Single Factor

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
Column 1	3	2104,42	701,475	54,7353
Column 2	3	2080,82	693,607	91,264
Column 3	3	2084,77	694,922	144,734
			696,668	

ANOVA

<i>Source of Variati- on</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	106,561	2	53,2805	0,54979	0,60361	5,14325
Within Groups	581,468	6	96,9113			
Total	688,029	8				

F<F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	
Ryhmien sis. Keskihajonta $sw=MSw^{1/2}$	9,844	1,41306	%
Ryhmien väl. Keskihajonta $sb=[(MSb-MSw)/n]^{1/2}$	4,671	0,67043	%
Kokonaiskeskihajonta $u(Rw)$	10,8962	1,56404	%
stot=sw, kun sb=0			
stot=(sw ² +sb ²) ^{1/2} , kun sb>0			

U-235

Pitoisuus	100 µg/l	400 µg/l	700 µg/l	
Mittauspäivät	2	2	3	
Rinnakkaiset	3	3	3	
Ryhmien sisäinen keskihajonta	1,51	2,07	1,88	%
Ryhmien välinen keskihajonta	0,89	1,22	1,15	%
Kokonaiskeskihajonta	1,75	2,40	2,21	%

U-238

Pitoisuus	100 µg/l	400 µg/l	700 µg/l	
Mittauspäivät	2	2	3	
Rinnakkaiset	3	3	3	
Ryhmien sisäinen keskihajonta	1,05	1,41	1,41	%
Ryhmien välinen keskihajonta	0,66	0,65	0,67	%
Kokonaiskeskihajonta	1,24	1,55	1,56	%

Seleenin kontrollit**Se****ANOVA: 3 ppb kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
5.9.2012	2,71938	2,64608	2,74476
21.9.2012	2,71293	2,62896	2,73875
27.9.2012	2,50216	2,52223	2,59637

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	7,93448	2,64483	0,01527
Column 2	3	7,79727	2,59909	0,0045
Column 3	3	8,07988	2,69329	0,00705
			2,64574	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,01332	2	0,00666	0,74435	0,51432	5,14325
Within Groups	0,05367	6	0,00894			
Total	0,06698	8				

F < F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. Keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,095	3,57457 %
Ryhmien väl. Keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,034	1,27801 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,10044	3,79616 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

Se**ANOVA: 17 ppb kontrollinäyte**

	Näyte A	Näyte B	Näyte C
5.9.2012	13,7915	13,9571	13,5681
21.9.2012	13,8385	14,3793	15,4268
27.9.2012	13,2455	13,0703	14,1002

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Column 1	3	40,8756	13,6252	0,10866
Column 2	3	41,4067	13,8022	0,44638
Column 3	3	43,0951	14,365	0,91627
			13,9308	

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	0,89542	2	0,44771	0,91288	0,45069	5,14325
Within Groups	2,94261	6	0,49044			
Total	3,83803	8				

F < F crit

Ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo	
Ryhmien sis. Keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,700	5,02706	%
Ryhmien väl. Keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,146	1,04919	%
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,7154	5,13538	%
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$			
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$			

Pitoisuus	3 µg/l	17 µg/l	
Mittauspäivät	3	3	
Rinnakkaiset	3	3	
Ryhmien sis. Keskihajonta	3,57	5,03	%
Ryhmien väl. Keskihajonta	1,28	1,05	%
Kokonaiskeskihajonta	3,80	5,14	%

Uraanin mittausepävarmuus

SAANTOTULOKSET

		saanto 100 ppb		saanto 500 ppb	
		U-235	U-238	U-235	U-238
4.9.2012	A	94	95	(77)	(73)
	B	96	97	86	90
5.9.2012	A	96	97	87	81
	B	93	93	86	80
20.9.2012	A	97	97	95	90
	B	96	96	96	90

TARKKUUS (%)

		saanto 100 ppb		saanto 500 ppb	
		U-235	U-238	U-235	U-238
4.9.2012	A	6	5		
	B	4	3	14	10
5.9.2012	A	4	3	13	19
	B	7	7	14	20
20.9.2012	A	3	3	5	10
	B	4	4	4	10

	100 ppb		500 ppb	
RMS(bias)=	4,72733 %		11,926 %	
u(vol)=	8 %		8 %	
u(conc)=	0,0015 %		0,0015 %	
u(Csaanto)=	8,0 %		8,0 %	keskiarvo
u(bias)=	9,29 %		14,36 %	11,83

Rw=	2,4 %	uraani
u c=	12,1 %	1003±3 ppm
U=	24,1 %	0,30 %

pipetit	virheellisyys
0,1 ml	8,00 %
0,5 ml	8,00 %

Seleenin mittausepävarmuus

SAANTOTULOKSET

		saanto 5 ppb	saanto 15 ppb
5.9.2012	A	91	94
	B	94	87
21.9.2012	A	95	89
	B	91	91
27.9.2012	A	(79)	82
	B	88	84

TARKKUUS
(%)

		saanto 5 ppb	saanto 15 ppb
5.9.2012	A	9	6
	B	6	13
21.9.2012	A	5	11
	B	9	9
27.9.2012	A		18
	B	12	16

	5 ppb	15ppb	
RMS(bias)=	5,47944 %	9,04355 %	
u(vol)=	8 %	8 %	
u(conc)=	0,0018 %	0,0018 %	
u(Csaanto)=	8,0 %	8,0 %	keskiarvo
u(bias)=	9,70 %	12,07 %	10,89

Rw=	5,14 %	seleeni
u c=	12,0 %	1000,4±3,6 ppm
U=	24,1 %	0,36 %

pipetit	virheellisyys
50 µl	8,00 %
150 µl	8,00 %

Uraanin läpidiffusionäytteet

23 Na

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	55,45182492	0,41015373	0,739657768
2004T2.D	53,52392527	0,267040155	0,49891736
2004T3.D	54,78877379	0,149233412	0,272379544
2004T4.D	55,45978636	0,418779221	0,755104282
2004T5.D	54,96056207	0,764184792	1,390423902
2004T6.D	55,42481257	0,648586648	1,170209907
2004A1.D	59,84577009	0,5932146	0,991238978
2004A2.D	61,36673719	0,394538687	0,642919446
2004A3.D	59,34007821	0,094706844	0,159600133
2004DIN.D	220,9081922	0,266377479	0,120582888
2105T1.D	57,14724865	0,447107202	0,782377477
2105T2.D	56,31638362	0,066380257	0,117870241
2105T3.D	58,0600366	0,046819417	0,080639661
2105T4.D	57,62896464	0,265212677	0,460207257
2105T5.D	57,09509719	0,24601537	0,430887033
2105T6.D	53,98596507	0,379732709	0,703391536
2105A1.D	59,10911441	0,337296789	0,570634144
2105A2.D	59,43463825	0,96030919	1,615739943
2105A3.D	57,38170488	0,352831346	0,614884738
1506T1B.D	55,48454188	0,379285297	0,683587327
1506T2B.D	53,80340561	0,142564578	0,264973149
1506T3B.D	55,8983942	0,191781961	0,343090286
1506T4B.D	55,55682398	0,395126446	0,711211364
1506T5B.D	54,80353635	0,185652986	0,33876096
1506T6B.D	55,17735963	0,44664016	0,809462728
1506A1B.D	58,08476704	0,582662244	1,003124009
1506A2B.D	60,15484657	0,397890199	0,661443295
1506A3B.D	57,17183136	0,098158289	0,17168995
1506DINB.D	188,2121227	0,451765633	0,24003004
1307T4B.D	55,28515834	1,768706864	3,199243553
1307T5B.D	56,31212152	1,193877378	2,120107263
1307T6B.D	55,27106648	0,348671451	0,630839014
1307A1B.D	58,24420678	0,288226984	0,49485949
1307A2B.D	59,31891635	0,316899293	0,53422974
1307A3B.D	56,06270291	0,294894261	0,526007927
1307DINB.D	208,3245394	0,643416091	0,308852761

satunnaisvirhe
(%)

5,02

24 Mg

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	4,529573251	0,016084199	0,355093042
2004T2.D	4,505850584	0,002525556	0,056050597
2004T3.D	4,538905573	0,001467491	0,032331395
2004T4.D	4,581327858	0,026309816	0,57428364
2004T5.D	4,580750626	0,044120734	0,963176954
2004T6.D	4,613099773	0,030668624	0,664815976
2004A1.D	4,773915498	0,019149865	0,401135405
2004A2.D	4,606897884	0,017019243	0,369429558
2004A3.D	4,752182888	0,019442877	0,409135712
2004DIN.D	7,415667535	0,043759335	0,590092994
2105T1.D	4,678549964	0,054898779	1,173414398
2105T2.D	4,759964341	0,030342043	0,637442651
2105T3.D	4,753816712	0,01106401	0,23273952
2105T4.D	4,830165378	0,019846021	0,410876645
2105T5.D	4,777531958	0,000176711	0,003698797
2105T6.D	4,553568763	0,027677703	0,607824419
2105A1.D	4,736974484	0,027392166	0,578262892
2105A2.D	4,515031898	0,079721374	1,765687952
2105A3.D	4,653626396	0,015587568	0,334955299
1506T1B.D	4,625516061	0,033695529	0,728470706
1506T2B.D	4,632674449	0,018042605	0,389464128
1506T3B.D	4,714188626	0,04383479	0,929848027
1506T4B.D	4,708866464	0,033696205	0,715590586
1506T5B.D	4,633004397	0,008968995	0,193589184
1506T6B.D	4,676120689	0,066815387	1,428863617
1506A1B.D	4,721311399	0,049472018	1,04784485
1506A2B.D	4,655860535	0,031640037	0,679574423
1506A3B.D	4,686611393	0,005138707	0,109646543
1506DINB.D	6,463885863	0,092001561	1,423316613
1307T4B.D	4,68530393	0,140580174	3,0004494
1307T5B.D	4,833033681	0,111190994	2,300645952
1307T6B.D	4,688011684	0,022055474	0,470465414
1307A1B.D	4,683372682	0,015249955	0,325619076
1307A2B.D	4,666939938	0,006924966	0,148383444
1307A3B.D	4,595910529	0,035537033	0,773231618
1307DINB.D	6,901351106	0,002320503	0,0336239

**satunnaisvirhe
(%)**

4,99

39 K

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	4,310460315	0,007152851	0,165941701
2004T2.D	3,839256862	0,026385628	0,687258728
2004T3.D	3,888914731	0,001368404	0,035187285
2004T4.D	3,891187244	0,012130509	0,311743132
2004T5.D	3,870931409	0,065430258	1,690297535
2004T6.D	3,910227378	0,079709121	2,038477894
2004A1.D	3,954462296	0,05145588	1,301210545
2004A2.D	3,94884853	0,011069832	0,280330625
2004A3.D	3,901165398	0,018678766	0,478799648
2004DIN.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T1.D	4,370637606	0,044402828	1,015934788
2105T2.D	4,017498326	0,006786298	0,1689185
2105T3.D	4,166427219	0,047414411	1,138011272
2105T4.D	4,197428944	0,049880901	1,18836796
2105T5.D	4,021126059	0,053412014	1,32828499
2105T6.D	3,862087753	0,046234581	1,197139578
2105A1.D	4,024242923	0,023423542	0,582060832
2105A2.D	3,916616797	0,091131514	2,32679168
2105A3.D	3,877372868	0,012792156	0,329918118
1506T1B.D	4,372794186	0,009651662	0,220720703
1506T2B.D	3,947009944	0,01454261	0,368446247
1506T3B.D	4,081217326	0,014951911	0,366359096
1506T4B.D	4,042697841	0,022968608	0,568150499
1506T5B.D	3,966548857	0,005300485	0,133629631
1506T6B.D	4,015609187	0,060189384	1,498885508
1506A1B.D	4,041048212	0,045585419	1,128059259
1506A2B.D	4,096628613	0,022939309	0,559955776
1506A3B.D	3,968431417	0,014436111	0,363773734
1506DINB.D	2,464363317	0,159897887	6,48840557
1307T4B.D	4,004829504	0,136540757	3,409402492
1307T5B.D	4,06737347	0,106545188	2,619508349
1307T6B.D	3,979450045	0,027869841	0,700344024
1307A1B.D	4,012270285	0,007144355	0,178062646
1307A2B.D	4,063191148	0,000191215	0,004706021
1307A3B.D	3,903050898	0,013345765	0,341931626
1307DINB.D	2,067695026	0,037458576	1,811610299

satunnaisvirhe
(%)

6,08

44 Ca

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	20,81597713	0,011059845	0,053131521
2004T2.D	21,69200542	0,013699664	0,063155359
2004T3.D	21,10350864	0,056945639	0,269839674
2004T4.D	20,87921711	0,046227762	0,221405629
2004T5.D	21,7101264	0,294167234	1,354977069
2004T6.D	20,97729453	0,111946941	0,533657667
2004A1.D	20,43730662	0,128246664	0,627512551
2004A2.D	20,0730445	0,045378719	0,226067942
2004A3.D	20,95511133	0,033565971	0,160180352
2004DIN.D	52,8486396	0,718955983	1,360405848
2105T1.D	21,26499079	0,188230011	0,885163847
2105T2.D	22,35573941	0,073353935	0,328121263
2105T3.D	21,38089201	0,006127628	0,028659365
2105T4.D	21,23669645	0,16349444	0,769867577
2105T5.D	21,63790248	0,07578933	0,350261906
2105T6.D	20,76657318	0,163978864	0,789628901
2105A1.D	20,24310041	0,255325754	1,261297673
2105A2.D	19,20967319	0,349127419	1,817456319
2105A3.D	19,81642696	0,001201713	0,006064227
1506T1B.D	20,91701794	0,116792332	0,558360336
1506T2B.D	21,55905814	0,077175155	0,357970902
1506T3B.D	21,17760917	0,02980331	0,140730284
1506T4B.D	20,46743394	0,146102819	0,713830662
1506T5B.D	21,26569735	0,029518837	0,138809635
1506T6B.D	20,94723764	0,222120376	1,060380275
1506A1B.D	19,98877414	0,136030038	0,680532166
1506A2B.D	20,16979181	0,047523341	0,23561642
1506A3B.D	20,27406441	0,060346249	0,297652447
1506DINB.D	47,36329982	0,885503037	1,869597432
1307T4B.D	20,53775773	0,663225673	3,229299329
1307T5B.D	21,84772571	0,519991072	2,380069573
1307T6B.D	21,07351935	0,045743325	0,217065427
1307A1B.D	19,98025414	0,046679761	0,233629467
1307A2B.D	20,28055016	0,053981944	0,266175935
1307A3B.D	20,21505508	0,071790752	0,355135079
1307DINB.D	53,09841922	0,184476517	0,347423746

satunnaisvirhe (%)

4,92

55 Mn

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	0,004851055	6,19508E-05	1,277057395
2004T2.D	0,000764434	1,13722E-05	1,487666458
2004T3.D	0,000647156	1,13763E-05	1,757893545
2004T4.D	0,00095744	2,87353E-05	3,001266754
2004T5.D	0,002378477	7,15785E-05	3,009425695
2004T6.D	0,000616316	1,42937E-06	0,231921877
2004A1.D	0,001969886	1,02615E-05	0,520918508
2004A2.D	0,018897227	5,38039E-05	0,284718718
2004A3.D	0,002727935	2,83584E-06	0,103955555
2004DIN.D	0,165791751	0,000330592	0,199401744
2105T1.D	0,005320191	2,3881E-05	0,448875751
2105T2.D	0,001134379	9,58644E-06	0,845082942
2105T3.D	0,000930909	9,29712E-06	0,998714967
2105T4.D	0,001096681	9,50602E-06	0,866799029
2105T5.D	0,001894731	3,52904E-05	1,862554622
2105T6.D	0,00120811	9,28309E-05	7,683974199
2105A1.D	0,002304634	1,88921E-05	0,819745717
2105A2.D	0,014833374	0,000299569	2,019563812
2105A3.D	0,001807016	1,82721E-06	0,101117659
1506T1B.D	0,007748609	0,00012551	1,619768664
1506T2B.D	0,001198631	2,66343E-06	0,222206077
1506T3B.D	0,001025892	7,3008E-06	0,711653931
1506T4B.D	0,000893851	8,95604E-06	1,001960463
1506T5B.D	0,001277082	8,0636E-06	0,631407889
1506T6B.D	0,000844919	2,40645E-05	2,848137686
1506A1B.D	0,002159184	3,70055E-05	1,713864365
1506A2B.D	0,012954133	1,86174E-05	0,143717625
1506A3B.D	0,002147164	4,42204E-05	2,059477928
1506DINB.D	0,152979613	0,002287546	1,495327394
1307T4B.D	0,001463272	1,51342E-05	1,034270709
1307T5B.D	0,001330875	3,89988E-06	0,293031591
1307T6B.D	0,001809745	1,76493E-05	0,975238089
1307A1B.D	0,002587271	5,35881E-05	2,071222645
1307A2B.D	0,00987506	4,55796E-05	0,461562986
1307A3B.D	0,002262326	3,94722E-05	1,744762218
1307DINB.D	0,15091916	0,007039907	4,664687282

satunnaisvirhe
(%)

7,16

56 Fe

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004T2.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004T3.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004T4.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004T5.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004T6.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004A1.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004A2.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004A3.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2004DIN.D	0,114203401	0,001555875	1,36237207
2105T1.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T2.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T3.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T4.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T5.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105T6.D	0,002023046	9,40872E-05	4,650771678
2105A1.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105A2.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
2105A3.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T1B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T2B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T3B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T4B.D	0,000330691	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T5B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506T6B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506A1B.D	0,000357329	#DIV/0!	#DIV/0!
1506A2B.D	0,000370039	1,50695E-05	4,07241789
1506A3B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1506DINB.D	0,110576775	0,000414449	0,374806151
1307T4B.D	0,000609722	6,52473E-05	10,7011579
1307T5B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1307T6B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1307A1B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1307A2B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1307A3B.D	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
1307DINB.D	0,016344875	0,006994824	42,79521281

satunnaisvirhe
(%)

8,00

235 U [2]

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	170,2891863	0,447642754	0,262872096
2004T2.D	153,4156497	0,566052111	0,368966342
2004T3.D	113,2107298	0,106160276	0,093772274
2004T4.D	147,4797928	1,048274597	0,710792019
2004T5.D	117,8765241	0,356254669	0,302226989
2004T6.D	90,12902839	1,156887878	1,283590757
2004A1.D	325,7710342	5,125746617	1,573420003
2004A2.D	358,5955328	0,390733165	0,108962084
2004A3.D	227,8945477	1,866017113	0,818807265
2004DIN.D	75676,95442	569,9890902	0,753187142
2105T1.D	161,4548796	0,993902939	0,615591763
2105T2.D	158,0126325	1,679579899	1,062940268
2105T3.D	126,1621465	0,142531247	0,112974653
2105T4.D	144,5487027	0,145530889	0,100679484
2105T5.D	112,3993717	1,498600265	1,333281711
2105T6.D	83,77279696	0,124744008	0,148907536
2105A1.D	282,8895969	0,313663946	0,110878572
2105A2.D	303,6592648	1,046822749	0,344735982
2105A3.D	161,5396954	0,367293835	0,227370637
1506T1B.D	174,2250502	0,747210463	0,428876595
1506T2B.D	146,5541006	1,912637245	1,305072487
1506T3B.D	113,1164644	4,314625903	3,814321749
1506T4B.D	126,8143671	0,354123127	0,279245274
1506T5B.D	110,6277036	1,547073096	1,398449977
1506T6B.D	83,9126091	1,744096467	2,078467688
1506A1B.D	227,8951496	2,838094486	1,245350983
1506A2B.D	660,5042711	8,382869611	1,26916206
1506A3B.D	142,0746289	0,630664936	0,443896945
1506DINB.D	64992,17285	158,4081074	0,24373413
1307T4B.D	122,674424	0,076417559	0,062292984
1307T5B.D	109,7083015	1,837281197	1,674696601
1307T6B.D	101,5309802	2,457693901	2,420634465
1307A1B.D	214,9986522	3,280731202	1,525931056
1307A2B.D	864,2399476	3,482398463	0,402943473
1307A3B.D	135,0299847	0,75278557	0,557495116
1307DINB.D	71546,31091	462,7112645	0,646729732

**satunnaisvirhe
(%)**

5,49

238 U [2]

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2004T1.D	200,4791954	1,083716842	0,540563244
2004T2.D	170,6104557	0,601864	0,352770877
2004T3.D	129,1690642	0,552361858	0,42762705
2004T4.D	174,0313862	0,653220865	0,375346585
2004T5.D	139,163518	0,167660119	0,120477063
2004T6.D	98,24712545	1,584362736	1,612630119
2004A1.D	736,7666205	8,981480098	1,219040039
2004A2.D	937,1210619	2,209229334	0,235746418
2004A3.D	526,8609754	2,203874688	0,41830289
2004DIN.D	250974,2515	1898,041122	0,756269263
2105T1.D	189,8816151	1,24811114	0,657310156
2105T2.D	185,1595922	2,18448023	1,179782373
2105T3.D	167,2662013	0,292154976	0,17466468
2105T4.D	179,6074849	0,034759393	0,019352976
2105T5.D	135,4910984	1,985277271	1,465245535
2105T6.D	92,91582138	0,266257482	0,286557745
2105A1.D	595,2260616	0,090939507	0,015278146
2105A2.D	784,860066	1,356721461	0,172861574
2105A3.D	353,739263	0,464533786	0,131320957
1506T1B.D	205,3626463	1,235729417	0,601730373
1506T2B.D	174,0601918	2,454422576	1,410099891
1506T3B.D	151,0042676	6,108381959	4,04517174
1506T4B.D	159,8366343	0,005629914	0,003522293
1506T5B.D	133,6062972	2,378987163	1,780595086
1506T6B.D	95,0344175	1,889263101	1,987977778
1506A1B.D	478,628003	5,076899015	1,060719177
1506A2B.D	1889,371783	26,38524189	1,39650873
1506A3B.D	305,9287968	0,656594831	0,214623415
1506DINB.D	216861,234	350,3357697	0,161548361
1307T4B.D	155,0724083	0,149172879	0,096195629
1307T5B.D	133,6982309	2,208138623	1,651584026
1307T6B.D	115,4612578	2,698623192	2,337254282
1307A1B.D	444,2452234	6,487522946	1,46034726
1307A2B.D	2530,407149	11,25317547	0,444717977
1307A3B.D	277,2664674	0,768908653	0,277317578
1307DINB.D	239497,1628	2038,708334	0,851245297

**satunnaisvirhe
(%)**

5,47

Seleenin läpιδiffuusionäytteet

23 Na

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1.D	50,13456	0,925516367	1,846064
2903T2.D	51,27481	0,314133127	0,612646
2903T3.D	49,51111	1,188029251	2,399521
2903T4.D	48,4988	0,261209917	0,53859
2903T5.D	50,09126	0,627382359	1,252479
2903T6.D	50,24369	0,016222371	0,032287
2903A1.D	53,1033	0,517604969	0,974713
2903A2.D	52,21382	0,03499529	0,067023
2903A3.D	54,34155	0,754068289	1,387646
2903EIN.D	150,4975	2,846006219	1,891065
2704T1.D	50,91177	0,244766922	0,480767
2704T2.D	51,64832	0,207426285	0,401613
2704T3.D	50,7278	1,927779997	3,800244
2704T4.D	50,05079	0,698603083	1,395788
2704T5.D	51,25055	0,893266521	1,74294
2704T6.D	50,79418	0,10448146	0,205696
2704A1.D	54,24877	0,061367414	0,113122
2704A2.D	52,34945	1,041135238	1,988818
2704A3.D	54,21649	0,141766224	0,261482
2704EIN.D	127,181	1,470259871	1,156038
2505T1.D	51,86819	1,217590245	2,34747
2505T2.D	52,32342	0,318801327	0,60929
2505T3.D	51,66901	1,899956408	3,677168
2505T4.D	50,72378	0,395612679	0,779935
2505T5.D	50,97721	0,175956194	0,345166
2505T6.D	54,17686	0,161051448	0,29727
2505A1.D	57,01095	0,011488156	0,020151
2505A2.D	53,52298	1,242814122	2,32202
2505A3.D	55,07193	0,303684563	0,551433
2505EIN.D	145,9487	2,115101956	1,449209
2506T1.D	51,24773	0,972800207	1,898231
2506T2.D	51,75257	0,28336438	0,547537
2506T3.D	49,9884	0,740624586	1,481593
2506T4.D	50,14109	0,084737358	0,168998
2506T5.D	50,94452	0,606420625	1,190355
2506T6.D	50,89901	0,280866361	0,551811
2506A1.D	53,55377	1,08119382	2,018894
2506A2.D	52,45661	1,007358189	1,920364

23 Na

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3.D	52,97323	0,000335151	0,000633
2506EIN.D	134,9458	3,874746367	2,871336
2007T1.D	50,29277	0,00027849	0,000554
2007T2.D	50,72498	1,335114875	2,632066
2007T3.D	49,46414	0,468055353	0,946252
2007T4.D	49,5612	0,059567407	0,12019
2007T5.D	49,89439	0,08543926	0,17124
2007T6.D	49,90433	1,14524259	2,294876
2007A1.D	51,81307	1,063482939	2,052538
2007A2.D	51,74726	0,994022926	1,920919
2007A3.D	51,98304	0,859196269	1,65284
2007EIN.D	142,608	1,021034179	0,715973
2008T1.D	51,35684	0,389278243	0,757987
2008T2.D	51,33368	0,173558934	0,3381
2008T3.D	48,155	1,099010418	2,282235
2008T4.D	48,70201	0,026711586	0,054847
2008T5.D	50,34193	0,074283014	0,147557
2008T6.D	49,06239	0,351680237	0,716802
2008A1.D	50,56918	0,017619921	0,034843
2008A2.D	49,333	0,570160846	1,155739
2008A3.D	51,22832	0,336262329	0,656399
2008EIN.D	128,8303	2,234561618	1,734501
1409T2.D	56,21504	0,089651457	0,159479
1409T3.D	56,69776	0,647605544	1,142207
1409T4.D	56,15604	1,69966941	3,026691
1409T5.D	57,4966	0,095298178	0,165746
1409T6.D	56,55674	1,054056277	1,863715
1409A1.D	59,38785	0,387023821	0,651689
1409A2.D	59,48784	1,645427473	2,765989
1409A3.D	59,56371	0,509348087	0,855132
1409EIN.D	142,5553	1,0981752	0,77035

satunnaisvirhe
(%)

8,91

24 Mg

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	4,531196	0,083256402	1,837405
2903T2B.D	4,523365	0,013805049	0,305194
2903T3B.D	4,397098	0,104193241	2,369591
2903T4B.D	4,301934	0,020916051	0,486201
2903T5B.D	4,475883	0,087089622	1,945753
2903T6B.D	4,477266	0,011111502	0,248255
2903A1B.D	4,610516	0,039300868	0,852418
2903A2B.D	4,509656	0,004557066	0,101051
2903A3B.D	4,447458	0,053191905	1,196007
2903EINB.D	4,323457	0,055237646	1,277627
2704T1B.D	4,596938	0,035382594	0,769699
2704T2B.D	4,598623	0,00287735	0,06257
2704T3B.D	4,56357	0,171652025	3,761354
2704T4B.D	4,440103	0,06104207	1,37479
2704T5B.D	4,604628	0,102970741	2,236245
2704T6B.D	4,55544	0,019241767	0,422391
2704A1B.D	4,691361	0,026374294	0,562189
2704A2B.D	4,630153	0,096693964	2,088354
2704A3B.D	4,642644	0,000256658	0,005528
2704EINB.D	3,993648	0,038098139	0,953968
2505T1B.D	4,6846	0,116756192	2,49234
2505T2B.D	4,6607	0,021931528	0,470563
2505T3B.D	4,612693	0,167555137	3,63248
2505T4B.D	4,553283	0,030985522	0,680509
2505T5B.D	4,582811	0,02740331	0,597959
2505T6B.D	4,864198	0,008207123	0,168725
2505A1B.D	5,255074	0,013074623	0,2488
2505A2B.D	4,728948	0,099788481	2,110163
2505A3B.D	4,726662	0,015241184	0,322451
2505EINB.D	4,089673	0,039003634	0,95371
2506T1B.D	4,658246	0,095870483	2,058081
2506T2B.D	4,630325	0,021663104	0,467853
2506T3B.D	4,512229	0,070944099	1,572263
2506T4B.D	4,476589	0,013286109	0,296791
2506T5B.D	4,617464	0,047879308	1,036918
2506T6B.D	4,587716	0,003223468	0,070263
2506A1B.D	4,821404	0,097471541	2,021642
2506A2B.D	4,683394	0,092947956	1,984628

24 Mg

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	4,541131	0,007623022	0,167866
2506EINB.D	4,008001	0,147323655	3,675739
2007T1B.D	4,582135	0,005809805	0,126793
2007T2B.D	4,56838	0,145107292	3,17634
2007T3B.D	4,454991	0,037744561	0,847242
2007T4B.D	4,477774	0,004955823	0,110676
2007T5B.D	4,546835	0,006107429	0,134323
2007T6B.D	4,507981	0,077093947	1,710166
2007A1B.D	4,577639	0,090888812	1,985495
2007A2B.D	4,587896	0,090154027	1,965041
2007A3B.D	4,505441	0,039501743	0,876756
2007EINB.D	4,295923	0,02056481	0,478705
2008T1B.D	4,648263	0,028468323	0,612451
2008T2B.D	4,596086	0,017746283	0,386117
2008T3B.D	4,378269	0,089245036	2,038364
2008T4B.D	4,385601	0,018537152	0,422682
2008T5B.D	4,602322	0,002726803	0,059248
2008T6B.D	4,427502	0,032371744	0,731151
2008A1B.D	4,523402	0,019483094	0,430718
2008A2B.D	4,43346	0,012541508	0,282883
2008A3B.D	4,430606	0,019746392	0,445681
2008EINB.D	3,845153	0,019583303	0,509298
1409T2B.D	5,097457	0,0115246	0,226085
1409T3B.D	5,207508	0,032479861	0,623712
1409T4B.D	5,132916	0,179351073	3,494136
1409T5B.D	5,303437	0,013261566	0,250056
1409T6B.D	5,179812	0,022882543	0,441764
1409A1B.D	5,281009	0,023706543	0,448902
1409A2B.D	5,334338	0,118339726	2,218452
1409A3B.D	5,188758	0,027397412	0,528015
1409EINB.D	4,566594	0,010591866	0,231942

satunnaisvirhe
(%)

8,58

39 K

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	3,581578	0,055978776	1,562964
2903T2B.D	3,647964	0,016560448	0,453964
2903T3B.D	3,541341	0,095364672	2,692897
2903T4B.D	3,626074	0,036579882	1,008801
2903T5B.D	3,605882	0,048363206	1,341231
2903T6B.D	3,580876	0,005055371	0,141177
2903A1B.D	3,616537	0,028107201	0,777185
2903A2B.D	3,561329	0,004731528	0,132858
2903A3B.D	3,619781	0,03676687	1,015721
2903EINB.D	5,799442	0,159579193	2,75163
2704T1B.D	3,564203	0,017308399	0,485618
2704T2B.D	3,610679	0,00187341	0,051885
2704T3B.D	3,579771	0,137490473	3,840762
2704T4B.D	3,661764	0,059054622	1,612737
2704T5B.D	3,611301	0,085658163	2,371947
2704T6B.D	3,562966	0,013766549	0,386379
2704A1B.D	3,647842	0,020685319	0,567056
2704A2B.D	3,55242	0,073970169	2,082247
2704A3B.D	3,62758	0,005597459	0,154303
2704EINB.D	2,943503	0,019240994	0,653677
2505T1B.D	3,630057	0,082747558	2,279511
2505T2B.D	3,638829	0,05281393	1,451399
2505T3B.D	3,618294	0,140567079	3,884899
2505T4B.D	3,637248	0,019106295	0,525295
2505T5B.D	3,574381	0,007942075	0,222194
2505T6B.D	3,747897	0,008564914	0,228526
2505A1B.D	3,92583	0,014592968	0,371717
2505A2B.D	3,617597	0,10194245	2,817961
2505A3B.D	3,692191	0,003393676	0,091915
2505EINB.D	4,312357	0,229209008	5,315168
2506T1B.D	3,529461	0,044586225	1,263259
2506T2B.D	3,572043	0,001046556	0,029299
2506T3B.D	3,449472	0,05490558	1,59171
2506T4B.D	3,56038	0,027654865	0,776739
2506T5B.D	3,540619	0,012750559	0,360122
2506T6B.D	3,528371	0,024910262	0,705999
2506A1B.D	3,669842	0,082254939	2,241375
2506A2B.D	3,586679	0,031733786	0,884768

39 K

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	3,538421	0,009351067	0,264272
2506EINB.D	3,414692	0,444790635	13,02579
2007T1B.D	3,484517	0,020203358	0,579804
2007T2B.D	3,489837	0,087737911	2,514098
2007T3B.D	3,442384	0,036523759	1,061002
2007T4B.D	3,534091	0,010212361	0,288967
2007T5B.D	3,488272	0,018724809	0,536793
2007T6B.D	3,45834	0,07160853	2,070604
2007A1B.D	3,488276	0,050892642	1,458963
2007A2B.D	3,507069	0,091263685	2,602278
2007A3B.D	3,489299	0,064267461	1,841844
2007EINB.D	3,048927	0,17037593	5,588063
2008T1B.D	3,534664	0,025590836	0,723996
2008T2B.D	3,566549	0,055981347	1,569622
2008T3B.D	3,32715	0,103737374	3,117905
2008T4B.D	3,467135	0,004701033	0,135588
2008T5B.D	3,523259	0,029303307	0,83171
2008T6B.D	3,357834	0,012600895	0,375269
2008A1B.D	3,426682	0,019830241	0,578701
2008A2B.D	3,314408	0,026620484	0,803175
2008A3B.D	3,396568	0,007922446	0,233249
2008EINB.D	1,677985	0,195055652	11,6244
1409T2B.D	3,85915	0,010751721	0,278603
1409T3B.D	3,919084	0,040112632	1,023521
1409T4B.D	4,007595	0,131690602	3,286026
1409T5B.D	4,038091	0,004802613	0,118933
1409T6B.D	3,957266	0,039719595	1,003713
1409A1B.D	4,042622	0,022986477	0,568603
1409A2B.D	4,075671	0,09745917	2,391243
1409A3B.D	4,061135	0,02554546	0,629023
1409EINB.D	8,163205	0,056357428	0,690384

satunnaisvirhe
(%)

10,53

44 Ca

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	18,67327	0,342429126	1,833793
2903T2B.D	18,90687	0,129318278	0,683975
2903T3B.D	18,96892	0,516742907	2,724156
2903T4B.D	18,82347	0,163715117	0,869739
2903T5B.D	18,49609	0,162026088	0,876002
2903T6B.D	18,82265	0,032753291	0,17401
2903A1B.D	18,41622	0,2203828	1,196678
2903A2B.D	17,9603	0,063047323	0,351037
2903A3B.D	17,72026	0,216788021	1,223391
2903EINB.D	29,69947	1,070117568	3,603154
2704T1B.D	17,71687	0,072454084	0,408955
2704T2B.D	17,9048	0,019260196	0,10757
2704T3B.D	18,27495	0,684308683	3,744518
2704T4B.D	18,19941	0,337051252	1,85199
2704T5B.D	17,68372	0,377977749	2,137434
2704T6B.D	17,74049	0,094634772	0,533439
2704A1B.D	17,45319	0,057704088	0,330622
2704A2B.D	17,50002	0,336932075	1,925324
2704A3B.D	17,21117	0,034508162	0,200499
2704EINB.D	20,74561	0,266461776	1,284425
2505T1B.D	18,10288	0,446489915	2,466403
2505T2B.D	18,13047	0,183314826	1,011087
2505T3B.D	18,5351	0,783091215	4,22491
2505T4B.D	17,69333	0,202070762	1,142073
2505T5B.D	17,51815	0,059261482	0,338286
2505T6B.D	18,69674	0,068306066	0,365337
2505A1B.D	19,48083	0,080765361	0,414589
2505A2B.D	17,52092	0,515387511	2,941555
2505A3B.D	17,53328	0,031552445	0,179957
2505EINB.D	25,07879	0,38400547	1,531196
2506T1B.D	18,11511	0,452160484	2,49604
2506T2B.D	18,08875	0,058795608	0,32504
2506T3B.D	18,03145	0,227843002	1,263587
2506T4B.D	17,89754	0,10328078	0,577067
2506T5B.D	17,80655	0,184520457	1,03625
2506T6B.D	18,08278	0,165111255	0,913085
2506A1B.D	18,32642	0,29604087	1,615378
2506A2B.D	17,77981	0,306640746	1,724657

44 Ca

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	17,15398	0,048510978	0,282797
2506EINB.D	22,98016	0,926321664	4,030962
2007T1B.D	17,83304	0,10002309	0,560886
2007T2B.D	17,58525	0,544029427	3,093669
2007T3B.D	17,73662	0,15524781	0,875295
2007T4B.D	17,63453	0,036580994	0,20744
2007T5B.D	17,47281	0,065346722	0,373991
2007T6B.D	17,68039	0,449378242	2,541677
2007A1B.D	17,32354	0,266691395	1,539474
2007A2B.D	17,13622	0,338603674	1,975953
2007A3B.D	16,57891	0,213309081	1,286629
2007EINB.D	27,00103	0,57285993	2,121622
2008T1B.D	18,31508	0,158685961	0,866422
2008T2B.D	18,05398	0,129401461	0,716747
2008T3B.D	17,38554	0,442833347	2,547136
2008T4B.D	17,33906	0,134809324	0,777489
2008T5B.D	17,88699	0,045418074	0,253917
2008T6B.D	17,58146	0,003392595	0,019296
2008A1B.D	17,20522	0,11098388	0,645059
2008A2B.D	16,83009	0,089501414	0,531794
2008A3B.D	16,61998	0,095865923	0,576811
2008EINB.D	25,01464	0,36151203	1,445202
1409T2B.D	19,03685	0,067367065	0,353877
1409T3B.D	19,74977	0,09769308	0,494654
1409T4B.D	19,30139	0,607393416	3,14689
1409T5B.D	19,58259	0,021830181	0,111478
1409T6B.D	19,71531	0,136697885	0,693359
1409A1B.D	19,21901	0,150221708	0,781631
1409A2B.D	19,3919	0,417243351	2,151637
1409A3B.D	18,60843	0,116696739	0,627117
1409EINB.D	12,40505	1,858968109	14,98558

satunnaisvirhe
(%)

10,06

55 Mn

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	0,001137	8,53711E-06	0,75077
2903T2B.D	0,001154	9,02607E-06	0,782436
2903T3B.D	0,001985	4,84136E-05	2,439091
2903T4B.D	0,001752	5,58996E-06	0,319002
2903T5B.D	0,001343	1,9999E-05	1,489272
2903T6B.D	0,000755	1,54968E-05	2,052785
2903A1B.D	0,000618	1,00998E-05	1,634081
2903A2B.D	0,000838	5,22312E-06	0,623582
2903A3B.D	0,00034	1,17945E-05	3,467325
2903EINB.D	0,034462	0,000303131	0,879617
2704T1B.D	0,000922	1,01256E-05	1,098156
2704T2B.D	0,001021	4,06117E-06	0,397795
2704T3B.D	0,001822	7,90663E-05	4,340273
2704T4B.D	0,002473	4,30637E-05	1,741253
2704T5B.D	0,001213	1,55173E-05	1,278927
2704T6B.D	0,00088	4,73159E-06	0,537946
2704A1B.D	0,00044	1,82238E-06	0,413787
2704A2B.D	0,000578	1,34613E-05	2,328098
2704A3B.D	0,000199	8,53305E-08	0,042804
2704EINB.D	0,02775	0,000512221	1,845871
2505T1B.D	0,001147	1,36654E-05	1,191374
2505T2B.D	0,001097	3,7371E-05	3,406811
2505T3B.D	0,001916	6,07838E-05	3,17183
2505T4B.D	0,001993	7,58265E-06	0,380407
2505T5B.D	0,001175	1,02602E-05	0,873564
2505T6B.D	0,000963	3,21496E-07	0,033398
2505A1B.D	0,000635	1,41042E-05	2,222591
2505A2B.D	0,000614	5,45768E-05	8,89324
2505A3B.D	0,000226	2,74699E-05	12,18085
2505EINB.D	0,028491	0,002029771	7,124222
2506T1B.D	0,001277	4,43335E-05	3,470421
2506T2B.D	0,000876	4,13764E-06	0,472463
2506T3B.D	0,001856	6,061E-05	3,265452
2506T4B.D	0,001591	2,92375E-05	1,837755
2506T5B.D	0,001065	1,87045E-05	1,75689
2506T6B.D	0,000863	7,88224E-05	9,134423
2506A1B.D	0,000442	1,47355E-05	3,333394
2506A2B.D	0,000827	1,63317E-05	1,975428

55 Mn

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	0,000277	2,81128E-07	0,101661
2506EINB.D	0,028112	0,00317153	11,28181
2007T1B.D	0,001335	4,54943E-05	3,408564
2007T2B.D	0,000776	3,62438E-06	0,46725
2007T3B.D	0,001307	4,75048E-05	3,635282
2007T4B.D	0,001442	6,49523E-05	4,505734
2007T5B.D	0,000896	3,05457E-06	0,340841
2007T6B.D	0,000783	2,46926E-05	3,154572
2007A1B.D	0,00045	2,1827E-05	4,850657
2007A2B.D	0,000463	6,19523E-06	1,338401
2007A3B.D	0,000266	1,86151E-05	7,006561
2007EINB.D	0,031028	0,000848038	2,733126
2008T1B.D	0,000902	5,09974E-06	0,565542
2008T2B.D	0,000666	1,63377E-05	2,452316
2008T3B.D	0,00098	1,15103E-05	1,174349
2008T4B.D	0,001564	1,42324E-05	0,909955
2008T5B.D	0,000802	2,57885E-05	3,215295
2008T6B.D	0,000998	2,57835E-05	2,583359
2008A1B.D	0,000482	1,22939E-05	2,550857
2008A2B.D	0,000454	8,50547E-06	1,875221
2008A3B.D	0,000363	1,19707E-05	3,293779
2008EINB.D	0,025017	0,000554598	2,216923
1409T2B.D	0,000539	1,54476E-06	0,286691
1409T3B.D	0,000883	1,14209E-05	1,294023
1409T4B.D	0,00177	6,24853E-05	3,531119
1409T5B.D	0,000767	1,00846E-05	1,315133
1409T6B.D	0,00114	2,09662E-05	1,839248
1409A1B.D	0,000323	1,09411E-05	3,385409
1409A2B.D	0,000371	1,42077E-05	3,830491
1409A3B.D	0,000256	3,63691E-06	1,422856
1409EINB.D	0,021435	1,43928E-05	0,067145

satunnaisvirhe
(%)

13,18

56 Fe

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	-0,0006	0,001398228	-232,093
2903T2B.D	0,00121	0,000566288	46,79377
2903T3B.D	0,000741	0,000584657	78,89308
2903T4B.D	0,000422	0,000109923	26,04046
2903T5B.D	0,000768	0,000153342	19,97418
2903T6B.D	0,001043	0,000228115	21,87174
2903A1B.D	0,001866	9,83241E-05	5,270512
2903A2B.D	0,001699	0,000231434	13,61964
2903A3B.D	0,00223	0,000209563	9,397607
2903EINB.D	0,577893	0,068557205	11,86331
2704T1B.D	0,001516	0,000413783	27,2948
2704T2B.D	0,000737	0,000119071	16,14703
2704T3B.D	0,001317	0,000867192	65,8551
2704T4B.D	0,024197	0,000938452	3,878398
2704T5B.D	0,000864	0,000473298	54,749
2704T6B.D	0,001018	0,000293421	28,82759
2704A1B.D	0,000761	2,89912E-05	3,809115
2704A2B.D	0,00092	0,000387929	42,15008
2704A3B.D	0,000904	2,13631E-05	2,362963
2704EINB.D	0,846835	0,037883064	4,473486
2505T1B.D	0,001181	1,39825E-05	1,183673
2505T2B.D	0,000784	2,79052E-05	3,557095
2505T3B.D	0,00368	0,000117816	3,201901
2505T4B.D	0,000663	2,52847E-05	3,811464
2505T5B.D	0,001673	3,89533E-06	0,232807
2505T6B.D	0,007406	0,000200673	2,709439
2505A1B.D	0,00944	0,000190349	2,016463
2505A2B.D	0,000896	5,80282E-05	6,475879
2505A3B.D	0,000345	3,94466E-05	11,42682
2505EINB.D	0,028078	0,002281565	8,125899
2506T1B.D	0,000755	1,92978E-05	2,556913
2506T2B.D	0,000745	1,84897E-05	2,480518
2506T3B.D	0,000781	3,81898E-05	4,888832
2506T4B.D	0,000535	3,04607E-05	5,698192
2506T5B.D	0,001039	3,19502E-05	3,075807
2506T6B.D	0,00122	1,06931E-07	0,008766
2506A1B.D	0,000914	5,09053E-05	5,569442
2506A2B.D	0,002808	1,82401E-06	0,064966

56 Fe

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	0,002308	4,04328E-05	1,751967
2506EINB.D	0,151088	0,002418311	1,6006
2007T1B.D	0,000564	1,36611E-05	2,423104
2007T2B.D	0,000156	5,76432E-06	3,704444
2007T3B.D	0,000703	3,56279E-07	0,050687
2007T4B.D	0,000552	2,53779E-05	4,600236
2007T5B.D	0,000536	1,00848E-05	1,880837
2007T6B.D	0,002059	6,38019E-05	3,098884
2007A1B.D	0,000264	4,09126E-05	15,47881
2007A2B.D	0,000166	4,8428E-05	29,17331
2007A3B.D	-0,00012	3,23394E-06	-2,68299
2007EINB.D	0,124509	0,004784444	3,842656
2008T1B.D	0,000268	4,8784E-05	18,23393
2008T2B.D	0,000284	5,19922E-06	1,830641
2008T3B.D	0,000399	8,79783E-05	22,05518
2008T4B.D	0,000413	5,54994E-06	1,344057
2008T5B.D	8,83E-05	2,69808E-05	30,54912
2008T6B.D	0,000236	1,03451E-07	0,043768
2008A1B.D	0,000212	1,91181E-05	9,007456
2008A2B.D	0,000263	7,11976E-06	2,710575
2008A3B.D	0,000352	8,77632E-06	2,494659
2008EINB.D	0,066603	0,002608281	3,916169
1409T2B.D	0,007684	0,001605901	20,89956
1409T3B.D	0,011638	0,001415829	12,16556
1409T4B.D	0,011456	0,001365082	11,91593
1409T5B.D	0,013229	0,000410079	3,099885
1409T6B.D	0,013586	0,000287833	2,118669
1409A1B.D	0,01465	0,000154131	1,0521
1409A2B.D	0,014864	0,00131528	8,848476
1409A3B.D	0,013666	0,000195535	1,430786
1409EINB.D	2,152156	0,034640176	1,609557

satunnaisvirhe
(%) 23,21

82 Se

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2903T1B.D	0,352293	0,006976427	1,98029
2903T2B.D	0,27695	0,006295153	2,273028
2903T3B.D	0,343147	0,00188203	0,548461
2903T4B.D	0,346128	0,005007088	1,4466
2903T5B.D	0,245189	0,005308494	2,165064
2903T6B.D	0,344357	0,006388237	1,855122
2903A1B.D	0,641301	0,008361211	1,30379
2903A2B.D	0,651224	0,005477738	0,841145
2903A3B.D	21,15701	0,310765374	1,468853
2903EINB.D	7049,115	102,0425541	1,447594
2704T1B.D	0,291869	0,030074956	10,30426
2704T2B.D	0,206382	0,003497999	1,694917
2704T3B.D	0,231665	0,020705016	8,937478
2704T4B.D	0,245858	0,013389121	5,445868
2704T5B.D	0,183135	0,015119828	8,256099
2704T6B.D	0,209646	0,004780584	2,280311
2704A1B.D	0,505687	0,014119932	2,792228
2704A2B.D	0,488979	0,003282449	0,671287
2704A3B.D	14,12741	0,031349697	0,221907
2704EINB.D	5973,476	39,74222989	0,665312
2505T1B.D	0,27265	0,010388339	3,810141
2505T2B.D	0,164347	0,012886953	7,84132
2505T3B.D	0,207932	0,024676956	11,86779
2505T4B.D	0,205798	0,01510051	7,337545
2505T5B.D	0,146604	0,019549378	13,33481
2505T6B.D	0,180317	0,003069176	1,702104
2505A1B.D	1,407305	0,029354692	2,08588
2505A2B.D	0,714021	0,060843751	8,521281
2505A3B.D	15,00841	0,113558663	0,756633
2505EINB.D	6619,149	49,59994975	0,74934
2506T1B.D	0,35101	0,011176915	3,184217
2506T2B.D	0,21933	0,016142208	7,359796
2506T3B.D	0,339299	0,01241485	3,658971
2506T4B.D	0,264433	0,017460111	6,602853
2506T5B.D	0,187829	0,005862432	3,121161
2506T6B.D	0,443566	0,030323291	6,836254
2506A1B.D	1,796028	0,021943955	1,221805
2506A2B.D	1,718761	0,014115958	0,821287

82 Se

Data File	keskiarvo	keskihajonta	RSD %
2506A3B.D	19,09567	0,029419302	0,154063
2506EINB.D	5977,922	124,975351	2,090615
2007T1B.D	0,346244	0,071376528	20,61454
2007T2B.D	0,288519	0,019819409	6,869366
2007T3B.D	0,309699	0,023104575	7,460326
2007T4B.D	0,237475	0,012821398	5,399044
2007T5B.D	0,215876	0,042899549	19,87229
2007T6B.D	0,467365	0,111918858	23,94678
2007A1B.D	1,535455	0,102069781	6,647526
2007A2B.D	1,248481	0,031029134	2,48535
2007A3B.D	17,57602	0,008533251	0,048551
2007EINB.D	6311,008	42,23426939	0,669216
2008T1B.D	0,392635	0,058074704	14,79101
2008T2B.D	0,30157	0,011316677	3,752587
2008T3B.D	0,29625	0,007696903	2,598114
2008T4B.D	0,242689	0,001810862	0,746166
2008T5B.D	0,270579	0,032736295	12,0986
2008T6B.D	0,495357	0,00366669	0,740211
2008A1B.D	1,321989	0,042957992	3,249496
2008A2B.D	1,170493	0,092984189	7,944017
2008A3B.D	18,74229	0,088071298	0,469907
2008EINB.D	5835,628	41,02740186	0,70305
1409T2B.D	0,236313	0,003181188	1,346176
1409T3B.D	0,301941	0,014794491	4,899793
1409T4B.D	0,212446	0,006259857	2,946571
1409T5B.D	0,250058	0,006730759	2,691674
1409T6B.D	0,436749	0,006792212	1,555176
1409A1B.D	1,263555	0,0167726	1,327414
1409A2B.D	1,17401	0,035100003	2,989753
1409A3B.D	17,14883	0,212639773	1,239967
1409EINB.D	5241,538	53,66560405	1,023852

satunnaisvirhe
(%)

17,63