

Tatu Paloniemi

**SYANIDIUUTETUN KULLAN ATOMIABSORPTIOSPEKTROMET-
RISEN MÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI**

SYANIDIUUTETUN KULLAN ATOMIABSORPTIOSPEKTROMET- RISEN MÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI

Tatu Paloniemi
Opinnäytetyö
Syksy 2016
Energiatekniikan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Energiatekniikan koulutusohjelma, laboratorio- ja ympäristöala

Tekijä: Tatu Paloniemi

Opinnäytetyön nimi: Syanidiuutetun kullan atomiabsorptiospektrometrinen määrittämenetelmän validointi

Työn ohjaaja: Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2016

Sivumäärä: 45 + 9 liitettä

Työn tavoitteena oli validoida kullan määrittämenetelmä, jossa kulta uutetaan kivinäytteestä syanidiliuokseen PAL1000-uuttolaitteella ja määritetään Perkin Elmer AAnalyst 400 -liekkiatomiabsorptiospektrometrillä. Menetelmää kehitettiin ennen validointia, joten työssä tutkittiin uudistetun menetelmän suorituskykyä. Työ tehtiin Kemian Tutkimuspalvelut Oy:lle.

Työssä uutettiin varmennettuja vertailumateriaaleja useassa uuttoerässä ja tehtiin näin saaduille näyteliuoksille toistomittauksia. Osa uutetuista vertailumateriaaleista lähetettiin jäämäkulta-analyysiin. Työssä tutkittiin myös näytteeseen liunneen raudan vaikutusta menetelmän selektiivisyyteen ja tehtiin muita kokeellisia mittauksia. Mittausepävarmuuden arvioinnissa hyödynnettiin laadunvalvontatuloksia, spesifikaatioita ja kokeellista aineistoa. Validoinnissa määritetyt parametrit olivat lineaarisuus- ja mittausalue, toteamis- ja määrittärajat, selektiivisyys, saanto, jäämäkulta, tarkkuus, toistettavuus sekä mittausepävarmuus.

Mittaukset saatiin tehtyä tavoitteiden mukaan ja validointityö onnistui hyvin. Menetelmän toistettavuuden määrittäminen olisi tosin vaatinut laajempia toistokokeita, jotta tulokset olisivat luotettavia. Validoinnin tuloksilla saatiin varmennettua menetelmän suorituskykyä.

Asiasanat: validointi, FAAS, kulta, syanidiuutto

ABSTRACT

Oulu University of Applied Sciences
Degree Programme in Energy Technology (BSc), option of laboratory and environmental technology

Author: Tatu Paloniemi

Title of thesis: Validation of Flame Atomic Absorption Spectrometer Method for Determining Cyanide Extracted Gold

Supervisor: Eija Hakala

Term and year when the thesis was submitted: Autumn 2016

Pages: 45 + 9 appendices

The objective of this thesis was the validation of an analytical method for determining gold. In this method the samples are pulverized and leached with cyanide solution using PAL1000 leaching machine. This is done in order to extract the gold from the samples. The gold is then determined from sample solutions with flame atomic absorption spectrometer. The thesis was assigned by Kemian Tutkimuspalvelut Oy.

To acquire enough data for determining validation parameters certified reference materials were leached in several batches and each sample solution was analyzed with FAAS. Some of the sample residue was analyzed with Fire Assay method to determine the non-leachable gold. Selectivity was determined by investigating possible interferences dissolved iron might have on the analysis. In this experiment several iron additions were made to a gold sample. Quality control data, certificates, equipment specifications and experimental data were used to quantify uncertainty of the method. The parameters determined in the validation were linearity, range, limit of detection, limit of quantitation, selectivity, recovery, residual gold, accuracy, repeatability and measurement uncertainty.

Validation results were successfully acquired by aforementioned means, although more data would be needed for determining the repeatability more reliably. Results were used to verify the suitability of the method for its intended purpose.

Keywords: validation, FAAS, gold, cyanidation

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
ABSTRACT	4
SISÄLLYS	5
1 JOHDANTO	7
2 KULLAN LIUKENEMINEN SYANIDILIUOKSEEN	8
2.1 Liukenemisreaktio	8
2.2 Muut syanidiin liukenevat metallit	9
3 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA	10
3.1 Absorptio ja emissio	10
3.2 Rakenne	10
3.3 Valonlähde	10
3.4 Monokromaattori	11
3.5 Liekkiatomisaatio	11
3.6 Lambert-Beerin laki	12
3.7 Taustankorjaus	13
4 VALIDOINTI	14
4.1 Lineaarisuus ja mittausalue	14
4.2 Toteamis- ja määrittäysraja	14
4.3 Selektiivisyys ja spesifisyys	15
4.4 Poikkeama ja saanto	16
4.5 Tarkkuus ja oikeellisuus	16
4.6 Toistettavuus	17
4.7 Mittausepävarmuus	18
5 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄ	20
6 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI	22
6.1 Käytetyt laitteet, välineet, kemikaalit ja vertailumateriaalit	22
6.2 Varmennettujen vertailumateriaalien mittaukset	23
6.3 Jäämäkullan määrittäminen	24
6.4 Lineaarisuusalueen määrittäminen ja mittausalueen varmentaminen	24
6.5 Toteamis- ja määrittäysrajan määrittäminen	25
6.6 Selektiivisyys ja spesifisyys	25

6.7 Poikkeama ja saanto	25
6.8 Tarkkuus ja oikeellisuus	26
6.9 Toistettavuus	26
6.10 Mittausepävarmuus	26
7 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINNIN TULOKSET	29
7.1 Lineaarisuus ja mittausalue	29
7.2 Toteamis- ja määritysraja	33
7.3 Selektiivisyys ja spesifisyys	34
7.4 Saanto ja jäämäkulta	36
7.5 Tarkkuus ja oikeellisuus	37
7.6 Toistettavuus	38
7.7 Mittausepävarmuus	39
8 YHTEENVETO	41
LÄHTEET	43
LIITTEET	45

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehdään Kemian Tutkimuspalvelut Oy:lle. Opinnäytetyön tavoitteena on validoida kullan määrittäminen menetelmä, jossa kulta uutetaan kiviaineyhteestä syanidiliuokseen PAL1000-uuttolaitteella ja määritetään Perkin Elmer AAnalyst 400 -liekkiatomispektrometrillä. Ennen validointityötä menetelmää kehitettiin niin, että menetelmän saantoa saatiin parannettua entisestä, joten validoinnilla saadaan selvitettyä menetelmän uudistuksen tuomat muutokset menetelmän suorituskykyyn ja toimivuuteen.

Työssä uutetaan ja mitataan useita eri pitoisuuden varmennettuja vertailumateriaaleja useassa uuttoerässä, jotta saataisiin riittävästi aineistoa validointiparametrien määrittämiseen. Osa uutettujen näytteiden kiviaineksestä lähetetään myös jäämäkulta-analyysiin Kanadaan Activation Laboratories Ltd. laboratorioon. Validointityössä tehdään myös muita kokeellisia mittauksia ja käytetään pitemmän aikavälin laadunvalvontatuloksia.

Työssä määritetään lineaarisuus- ja mittausalue, toteamis- ja määrittämiss raja, selektiivisyys, saanto, jäämäkulta, tarkkuus, toistettavuus sekä mittausepävarmuus.

2 KULLAN LIUKENEMINEN SYANIDILIUOKSEEN

2.1 Liukenemisreaktio

Kulta on kemiallisesti hyvin pysyvä metalli, eikä se liukene useimpiin vesiliuoksiin. Kulta liukenee hapettaviin liuoksiin, joissa on komplekseja muodostavia ligandeja kuten syanidia, halideja, tiosulfaattia, tioureaa tai tiosyanaattia. (1, s. 111.)

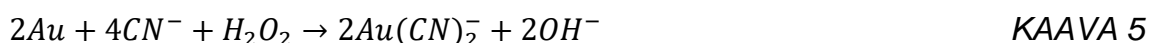
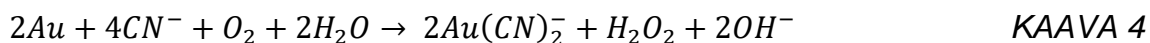
Natriumsyanidi liukenee vesiliuoksessa Na^+ - ja CN^- -ioneiksi (kaava 1). Syanidi-ioni hydrolysoituu vedessä vetysyanidiksi ja hydroksidiksi, jolloin liuoksen pH nousee (kaava 2).



Osa vetysyanidista heikkona happona dissosioituu takaisin vapaiksi syanidi-ioneiksi (kaava 3). Liuoksen pH-arvon ollessa 9,3 puolet syanidista on vetysyanidimuodossa ja puolet vapaina syanidi-ioneina. Emäksisemmässä liuoksessa vapaiden syanidi-ionien määrä on suurempi.



Vapaat syanidi-ionit ovat liuoksessa kompleksinmuodostajia, jotka mahdollistavat kullan hapettumisen. Kultasyanidikompleksia muodostuu kahdessa samanaikaisesti tapahtuvassa reaktiossa. Ensimmäisessä reaktiossa liuoksessa oleva happi pelkistyy vetyperoksidiksi ja kulta hapettuu muodostaen syanidikompleksin $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (kaava 4). Toisessa reaktiossa tapahtuu samanlainen hapetus-pelkistys-reaktio mutta hapettajana on edellisessä reaktiossa muodostunut vetyperoksidi (kaava 5). (2, s. 8–9.)



2.2 Muut syanidiin liukenevat metallit

Emäksiseen syanidiliuokseen liukenee myös muita alkuaineita ja yhdisteitä, jotka voivat heikentää kullan saantoa vähentämällä kullan liukenemiseen osallistuvien vapaiden syanidi-ionien ja hapen määrää. Esimerkiksi sulfidit liukenevat syanidiliuokseen muodostaen metallisyamidikomplekseja ja erilaisia rikkiyhdisteitä. Pyrroitiitti (Fe_7S_8) on rautasulfidi, joka reagoi herkästi vapaiden syanidi-ionien kanssa muodostaen ferrosyanidia. Myös kuparimineraalit, kuten kupariikiisu (CuFeS_2), kuparihohde (Cu_2S) ja kupriitti (Cu_2O), liukenevat syanidiliuokseen ja niissä oleva kupari muodostaa syanidikompleksin. (2, s. 12.)

3 ATOMIABSORPTIOSPEKTROMETRIA

3.1 Absorptio ja emissio

Valolla on aaltoluonteensa lisäksi hiukkasluonnetta. Valohiukkasella eli fotonilla on valon aallonpituuden mukaan määräytyvä energia. Valon absorptiossa fotoni atomiin osuessaan siirtää atomin korkeammalle energiatilalle ja samalla itse häviää. Tämän seurauksena atomi on virittyneessä tilassa, joka ei ole pysyvä, vaan atomi palaa takaisin perustilaansa emittoimalla fotonin. Jotta absorptio voisi tapahtua, on fotonin energian oltava yhtä suuri kuin energiatilojen välinen energiaero. Myös emittoidun fotonin energia vastaa energiatilojen välistä eroa. Kvanttimekaanisen atomimallin mukaan näkyvän valon ja ultravioletin aallonpituuksilla energiatilasiirtymät tapahtuvat atomin uloimpien orbitaalien elektronien siirtyessä orbitaalilta toiselle. (3, s. 48–49; 4, s. 19.)

3.2 Rakenne

Atomiabsorptiospektrometri koostuu valonlähteestä, atomisaattorista, monokromaattorista ja detektorista. Valonlähde emittoi tutkittavalle alkuaineelle ominaista kapeaa viivaspektriä. Valonsäde moduloidaan, minkä jälkeen se ohjataan näytteen atomisointitilaan, jossa tutkittavat atomit absorboivat osan siitä. Seuraavaksi valonsäde kulkeutuu monokromaattoriin, jossa se hajautuu spektriin ja haluttu tutkittava aallonpituus voidaan valita. Tämä kapea spektristä erotettu osa säteilyä ohjataan detektoriin – esimerkiksi valomonistinputkeen – jossa se muuttuu sähköiseksi signaaliksi. Signaali vahvistetaan ja luetaan tarkoitukseen sopivalla laitteella. (4, s. 78.)

3.3 Valonlähde

Yleisimmät valonlähteet atomiabsorptiospektrometriassa ovat onttokatodilamput (Hollow Cathode Lamp, HCL) ja elektrodittomat purkauslamput (Electrodeless Discharge Lamp, EDL). Valonlähteen tuottaman emissioviivan on oltava kapeampi kuin tutkittavien atomien absorptioviivan. Tämä johtuu siitä, että leveämmällä emissioviivalla suurin osa säteilystä jäisi absorboitumatta ja säteilyn

päästyä monokromaattorin kautta detektorille mittaustulos olisi vääristynyt. (4, s. 80.)

Myös atomisaattori säteilee valoa ja täten heikentää detektorin mittaamaa absorbanssia. Tämän vuoksi valonlähteen tuottama valonsäde moduloidaan ennen sen pääsyä atomisointitilaan, joko sähköisesti tai mekaanisesti, katkomalla sitä tietyllä taajuudella. Detektorin signaali vahvistetaan samalle modulaatiotaajuudelle viritetyllä vahvistimella, jolloin absorbanssi saadaan mitattua ilman atomisaattorin säteilyn aiheuttamaa häiriötä. (4, s. 84–85.)

3.4 Monokromaattori

Monokromaattorilla erotetaan mitattava aallonpituus muista valonlähteen emissioviivoista. Monokromaattori koostuu sisäänmeno- ja ulostuloraosta sekä dispergoivasta komponentista, joka on joko prisma tai hila. Dispergoiva komponentti hajottaa valonsäteen eri aallonpituuksiin. Monokromaattorin rakoja säättämällä voidaan valita sopiva detektorille menevä aallonpituuskaista. (4, s. 44–46.)

3.5 Liekkiatomisaatio

Atomisaattori muuttaa näytteessä olevat ionit ja molekyylit atomeiksi, jotka voivat absorboida niille ominaista lampun säteilemää valoa. Liekkiatomisaatiossa näyteliuos kulkeutuu kantajakaasun aiheuttaman alipaineen avulla kapillaariputkea pitkin sumuttimeen. Sumuksi muuttunut näyteliuos kulkeutuu kantajakaasun mukana sekoituskammioon, jossa sumupisarot homogenisoituvat, ja tämän jälkeen palotilaan, jossa atomisointi tapahtuu. (4, s. 90, 94.)

Yleisimmät liekeissä käytetyt polttoaineet ovat asetyleeni, propaani ja vety. Happimina käytetään yleensä ilmaa tai dityppioksidia. Eniten käytetty liekki on ilma-asetyleeniliekki, jonka ominaisuudet ovat sopivat noin 30 eri metallin määritykseen. (4, s. 91.)

3.6 Lambert-Beerin laki

Säteilyn kulkiessa atomisaattorin läpi ja absorboituessa näytteessä oleviin atomeihin sen intensiteetti pienenee. Lambert-Beerin lain mukaan säteilyn absorptanssi on suoraan verrannollinen säteilyn atomisaattorissa kulkeman matkan pituuteen ja atomisaattorissa olevan näytteen pitoisuuteen (kaava 6). Atomiabsorptiospektrometrin detektorin signaali on suoraan verrannollinen säteilyn transmittanssiin. Absorbanssin ja transmittanssin välinen yhteys on esitetty kaavassa 7. (4, s. 78–79.)

$$A = abc$$

KAAVA 6

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

KAAVA 7

A = absorptanssi

a = absorptiokerroin

b = säteilyn kulkema matka atomisaattorissa

c = näytteen pitoisuus

I_0 = säteilyn intensiteetti alussa

I = atomisaattorin läpi kulkeneen säteilyn intensiteetti

T = transmittanssi

3.7 Taustankorjaus

Koska tutkittavien atomien absorptioon lisäksi tapahtuu atomisaattorissa myös epäspesifistä absorptiota, on käytettävä jonkinlaista taustankorjausmenetelmää, jotta analyytin absorptio saataisiin erotettua taustan absorptiosta. Ohjaamalla atomisaattorin läpi vuorotellen analyytille ominaisen valonlähteen valoa ja jatkuvapektrisen deuteriumlampun valoa ja laskemalla näiden kahden intensiteetin suhde saadaan epäspesifiset absorptiot eliminoitua mittaustuloksesta. (4, s. 149–151.)

4 VALIDOINTI

Validoinnilla tutkitaan menetelmän tieteellistä pätevyyttä sekä sen suorituskykyä ja soveltuvuutta olosuhteissa, joissa menetelmää käytetään. Validoimalla osoitetaan, että menetelmän suorituskykyyn liittyvät ominaisuudet täyttävät ne spesifikaatiot joita menetelmällä saatujen tulosten käyttötarkoitus edellyttää. Validointi on tarpeen uutta menetelmää kehitettäessä, mutta myös jo käytössä olevaa menetelmää paranneltaessa tai mikäli laadunvarmistustoimenpiteet osoittavat menetelmässä tapahtuneen muutoksia. (5, s. 25–26; 6, s. 67.)

4.1 Lineaarisuus ja mittausalue

Lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio mittalaitteen vasteen ja tutkittavan analyysin pitoisuuden välillä. Menetelmän lineaarisuusalue on se alue, jolla tämä lineaarinen korrelaatio saavutetaan, eli tällä alueella mittalaitteen vasteen kaartumista ei enää havaita. Lineaarisuusalue voidaan määrittää mittaamalla laajalla pitoisuusalueella olevia standardiliuoksia.

Lineaarista korrelaatiota tutkitaan laskemalla mittaustuloksista regressiosuora pienimmän neliösumman menetelmällä. Vasteen voimakas kaartuminen voidaan havaita jo silmämääräisellä tarkastelulla, mutta tarkemmin se saadaan selville residuaalikuvaajan avulla. Residuaalit ovat lineaarisen mallin ennustamien ja mitattujen vasteiden erotuksia ja ne esitetään kuvaajassa pitoisuuden funktiona. Mikäli mittaustuloksilla on täysin lineaarinen korrelaatio, residuaalit jakautuvat tasaisesti nollatason molemmiin puolin. (5, s. 28; 6, s. 105.)

4.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisraja on pienin analyysimenetelmällä havaittava pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa merkittävästi nollanäytteen mittaustuloksesta. Tavallisesti se määritetään analysoimalla toistuvasti nollanäytteitä ja laskemalla rinnakkaismäärittysten tuloksista keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja on kolmen keskihajonnan päässä tulosten keskiarvosta. Toteamisraja lasketaan kaavalla 8. (5, s. 29.)

$$LOD = \mu_B + 3s_0$$

KAAVA 8

μ_B = nollanäytteiden tulosten keskiarvo

s_0 = mittaussarjan keskihajonta

Määrittäysraja eli kvantitointiraja on analyysin pienin hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä määritettävissä oleva pitoisuus. Määrittäysraja määritetään mittaamalla sopivan vahvuista standardia, näytettä tai varmennettua vertailumateriaalia. Määrittäysraja on tavallisesti kalibrointikäyrän alhaisin piste nollanäyte pois lukien. Mikäli määrittäysrajaa arvioidaan mittaamalla nollanäytteitä, sen voidaan katsoa asettuvan viiden, kuuden tai kymmenen keskihajonnan päähän nollanäytteiden tulosten keskiarvosta. Toteamisrajan ja määrittäysrajan väliin jää alue, jolla analyysi voidaan luotettavasti todeta mutta ei kvantitoida. (5, s. 30; 6, s. 103.)

4.3 Selektiivisyys ja spesifisyys

Selektiivisyydellä tarkoitetaan menetelmän kykyä määrittää tarkasti kysymyksessä oleva analyysi, kun näytematriisissa esiintyy muita komponentteja. Täysin määritettävälle analyysille selektiivistä menetelmää kutsutaan spesifiseksi. Selektiivisyyden puute aiheuttaa menetelmään systemaattisen virheen. Eri analyysimenetelmillä on omat selektiivisyysongelmansa. Atomiabsorptiospektrometrialle tyypillisiä ongelmia ovat ionisaatiohäiriöt, kemialliset häiriöt sekä harvinaisemmat spektraaliset häiriöt. (5, s. 27; 6, s. 94.)

Menetelmän selektiivisyyttä voidaan tutkia tarkistamalla kirjallisuudesta määritettävän analyysin tunnetut häiriöt ja määrittämällä häiriökomponentin pitoisuus näytteessä. Mikäli komponentti aiheuttaa häiriötä, se tulisi eliminoida sopivalla tekniikalla. Myös analysoimalla varmennettuja vertailumateriaaleja voidaan havaita puute selektiivisyydessä. Saannon ylittyminen tai alittuminen merkittävästi yli sadan prosentin on viite selektiivisyysongelmasta. Ulkoisella ja sisäisellä kalibrointitavalla saatuja mittaustuloksia vertailemalla voidaan myös todeta mahdollinen selektiivisyysongelma. Muita tapoja selektiivisyyden tutkimiseen ovat laimennuskokeet ja takaisinsaantokokeet. (6, s. 96–97.)

4.4 Poikkeama ja saanto

Saanto on menetelmän kyky määrittää koko näytteessä olevan analyytin määrä. Toisin sanoen saanto on se analyytin määrä, joka havaitaan näytteen esikäsitelyn jälkeen kysymyksessä olevalla analyysimenetelmällä määrittämällä. Saanto voidaan määrittää tutkimalla menetelmällä mitattujen varmennettujen matriisipohjaisten vertailumateriaalien mittaustuloksia (kaava 9). Näytteen esikäsitelyssä on monia saantoon häiritsevästi vaikuttavia tekijöitä, joista kaikkia ei voida edes tunnistaa. Tämän vuoksi analyytin saanto tulisi määrittää aina menetelmäkohtaisesti. (5, s. 32–33.)

$$\text{Saanto}\% = \frac{X}{\mu} \cdot 100\%$$

X = mitattu pitoisuus

KAAVA 9

μ = varmennettu oikea pitoisuus

4.5 Tarkkuus ja oikeellisuus

Menetelmän tarkkuus määritetään arvioimalla sen systemaattista virhettä ja satunnaisvirhettä. Oikeellisuus on käsite, joka kuvaa menetelmän systemaattista virhettä eli kuinka yhtäpitäviä mittaustulokset ovat todellisen arvon kanssa. Se määritetään mittaustulosten poikkeamana vertailumateriaalin varmennetusta pitoisuudesta (kaava 10). Mittaustulosten keskihajonta puolestaan kuvaa menetelmän tarkkuuden satunnaisvirheen osuutta. (5, s. 35–36; 6, s. 113–115.)

$$\text{Tarkkuus}\% = \frac{X - \mu}{\mu} \cdot 100\%$$

X = mitattu pitoisuus

KAAVA 10

μ = varmennettu oikea pitoisuus

4.6 Toistettavuus

Toistettavuus, joka on menetelmän uusittavuuden tavoin eräs toistotarkkuuden käsite, tarkoittaa tulosten täsmällisyyttä, kun määrittäminen tehdään samoissa mittausolosuhteissa lyhyellä aikavälillä. Toistettavuus määritetään tekemällä useita eri pitoisuuden näytteistä rinnakkaismäärittäksiä useana päivänä. Tulokset analysoidaan yksisuuntaisella varianssianalyysillä (ANOVA), jolloin saadaan selville näytesarjojen sisäinen hajonta (kaava 11) ja mittauspäivien välinen hajonta (kaava 12). Nämä yhdistämällä saadaan kokonaishajonta (kaava 13), joka kuvaa menetelmän toistettavuutta. (5, s. 37; 6, s. 108, 110.)

$$s_w = \sqrt{M_0}$$

KAAVA 11

$$s_b = \sqrt{\frac{M_1 - M_0}{n}}$$

KAAVA 12

$$s_t = \sqrt{s_w^2 + s_b^2}$$

KAAVA 13

s_w = näytesarjojen sisäinen hajonta

s_b = näytesarjojen välinen hajonta

s_t = kokonaishajonta

M_0 = keskineliö ryhmissä

M_1 = keskineliö luokkien välissä

n = vapausasteet luokkien välissä

Näytesarjojen sisäinen hajonta on yleensä niiden välistä hajontaa pienempää. Sarjojen välillä esiintyy todellista vaihtelua, eli mittauspäivien välillä on systemaattinen virhe, mikäli hajonta sarjojen välillä on merkittävästi suurempaa kuin

niiden sisällä. Näiden kahden hajonnan eroa kuvataan varianssianalyysissä F-testisuurella (kaava 14) ja eron tilastollinen merkittävyys saadaan selville vertaamalla sitä vapausasteiden ja luottamustason määräämään kriittiseen F-arvoon. (5, s. 37; 6, s. 80.)

$$F = \frac{M_1}{M_0}$$

KAAVA 14

F = F-testisuure

M_0 = keskineliö ryhmissä

M_1 = keskineliö luokkien välissä

4.7 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on kvantitatiivinen arvio rajoista, joiden sisäpuolella mitaustuloksen oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuutta arvioitaessa on aluksi määriteltävä mitaustulos yksityiskohtaisesti mittausmenetelmäkaavion avulla. Kaaviossa on otettava huomioon kaikki mittausmenetelmän eri vaiheiden ja lopullisen mitaustuloksen väliset riippuvuudet. (5, s. 19–20.)

Tämän jälkeen tunnistetaan epävarmuuden lähteet ja arvioidaan epävarmuustekijät kvantitatiivisesti. Epävarmuuden määrittämisessä voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi vertailumateriaalien sertifikaateissa ilmoitettuja epävarmuuksia, laitetoimittajien spesifikaatioita, teoreettisia malleja, kirjallisuustietoja sekä menetelmän validoinnin ja laadunvarmistuksen tuloksia. Määritetyille epävarmuuskomponenteille lasketaan standardiepävarmuudet eli tulokset ilmoitetaan suhteellisena keskihajontana. (5, s. 21, 23.)

Lopuksi lasketaan yhdistetty mittausepävarmuus kaavalla 15, joka on koko menetelmän mittausepävarmuus suhteellisena keskihajontana ilmoitettuna (6, s. 124). Laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamusvälillä saadaan kaavalla 16 kertomalla yhdistetty mittausepävarmuus kattavuuskertoimella 2 (6, s. 126).

$$u = \sqrt{\sum u_i^2}$$

KAAVA 15

$$U = 2u$$

KAAVA 16

u = yhdistetty mittausepävarmuus

u_i = standardiepävarmuuskomponentti 1, 2, 3, ...

U = laajennettu mittausepävarmuus

5 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄ

Opinnäytetyön tavoitteena on validoida atomiabsorptiospektrometrinen menetelmä, jolla määritetään kivinäytteessä oleva kulta. Menetelmässä kulta uuteaan kuivatusta ja murskatusta kivinäytteestä syanidiliuokseen käyttäen PAL1000-uuttolaitetta, joka jauhaa ja sekoittaa syanidiliuoksessa olevaa näytettä. Liuokseen syanidikompleksina liuennut kulta määritetään liekkiatomiasorptiospektrometrillä. Ennen validointia menetelmää kehitettiin tekemällä standardiliuosten matriisista näytteen kaltaisia. Osa validointiparametreista määritettiin jo ennen menetelmän kehittämistä, joten työn kuvauksessa ja tuloksissa viitataan välillä vanhaan ja uuteen menetelmään. Validointityössä tutkittiin myös liukenemattoman kullan osuutta näytteestä. Liukenematon jäämäkulta määritettiin Fire Assay -analyysillä.

Ennen syaniduuuttoa näyte kuivataan lämpökaapissa, murskataan ja ositetaan 500 g:n näytteiksi. PAL1000-uuttolaitteessa on 52 teräskuppia, joissa näytteiden uuttaminen tapahtuu. Teräskuppiin ladataan 500 g näytettä, 500 ml vettä, teräskuulia ja yksi 10 g:n syaniditabletti. Kun laitteen teräskupit alkavat pyöriä, kupeissa olevat teräskuulat jauhavat näytteen hienojakoiseksi jauheeksi, jonka partikkelikoko on 90 %:n otannalla alle 75 µm. Samanaikaisesti syaniditabletissa oleva natriumsyanidi liukenee teräskupissa 15 000 ppm:n syanidiliuokseksi ja vapaat syanidi-ionit liuottavat näytteessä olevan kullan. (7; 8.)

Syaniduuuton jälkeen teräskupeissa olevat näyteliuokset kerätään pipetillä koeputkiin ja koeputket peitetään parafilmillä. Näytteissä oleva kulta mitataan liekkiatomiasorptiospektrometrillä. (7.) Liekin kaasuseoksena käytetään asetyleeniä ja ilmaa. Kalibrointiliuoksina käytetään vastaavaan syanidimatriisiin valmistettuja 1, 2 ja 5 ppm:n Au-standardiliuoksia. Mittauksessa käytettävä detektointiaallonpituus on 242,80 nm, ja mittauksen aikana käytetään taustankorjausta.

Jäämäkulta määritetään rikastamalla näytteessä oleva kulta Fire Assay -menetelmällä ja mittaamalla saadun metallinäytteen kultamäärä instrumentaalisella neutroniaktivointianalyysillä (INAA). 5–50 g:n näytteeseen sekoitetaan juoksu- tetta (booraksia, natriumkarbonaattia, silikaa ja lyijymonoksidia sisältävä seos)

ja hopeaa. Seos kuumennetaan upokkaassa vaiheittain 1060 °C:n lämpötilaan. Kuumennus kestää kokonaisuudessaan 60 minuuttia. Upokas poistetaan uunista ja siinä oleva kuona kaadetaan varovasti pois. Upokkaaseen jäljelle jäävä lyijynappi kapelloidaan, jolloin siinä oleva lyijy absorboituu kapelliin jättäen jäljelle kultaa ja hopeaa sisältävän jalometallinäytteen. Kulta määritetään jalometallinäytteestä säteilyttämällä sitä neutroneilla ja mittaamalla kullon tämän seurauksena emittoimaa gammasäteilyä. (9.)

6 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINTI

6.1 Käytetyt laitteet, välineet, kemikaalit ja vertailumateriaalit

Taulukossa 1 on lueteltu työssä käytetyt laitteet ja välineet. Mettler Toledo -yläkuppivaakaa käytettiin vertailumateriaalien punnitsemiseen ja Precisa-yläkuppivaakaa kaikkeen muuhun punnitsemiseen. Vaa'at tarkistettiin kalibroitipunnuksilla ennen käyttöä. Näytteiden laimennokset tehtiin joko koeputkiin tai mittapulloihin 5 ml:n säädettävällä mäntäpipetillä. Pienempää 1000 µl:n mäntäpipettiä käytettiin pienen pitoisuuden kultaliuosten valmistamiseen lineaarisuus- ja selektiivisyysmäärityksissä.

TAULUKKO 1 Validointityössä käytetyt laitteet ja välineet

Laite/väline	Merkki ja malli	Ominaisuudet
atomiabsorptiospektrometri	PerkinElmer AAnalyst 400	liekkiatomisaattori
PAL1000-uuttolaite	Mineral Process Control PAL1000	
yläkuppivaaka	Precisa XT 620M	
yläkuppivaaka	Mettler Toledo Newclassic MF MS6001S/01	
mäntäpipetti	Brand Transferpette®S 1000 µl	100–1000 µl
mäntäpipetti	Brand Transferpette®S 5 ml	0,5–5 ml

Taulukkoon 2 on lueteltu työssä käytetyt reagenssit ja standardiliuokset.

TAULUKKO 2 Validointityössä käytetyt reagenssit ja standardiliuokset

Reagenssi	Tiedot	Valmistaja	Laatu	Tuotenumero
Kultastandardi: Certipur Gold standard solution 1000 mg/l Au	traceable to SRM from NIST H(AuCl ₄) in HCl 2 mol/l	Merck		1.70216.0500
Kaliumferrosyanidi	Kaliumheksasyanofer- raatti(II) · 3H ₂ O	Merck	pro analysi	Art. 4984 529 A37484
Natriumsyaniditab- letti: Assay Tabs	NaCN (~75%)	Mineral Process Control		CAS: 143-33-9
Natriumhydroksidi	NaOH	Merck	pro analysi	CAS: 1310-73-2

Taulukossa 3 on luettelo työssä käytetyistä varmennetuista vertailumateriaaleista. Taulukkoon on merkitty jokaisen vertailumateriaalin varmennettu pitoisuus sekä pitoisuuden keskihajonta, mikäli valmistaja on sen antanut.

TAULUKKO 3 Validointityössä käytetyt varmennetut vertailumateriaalit

Vertailumateriaali	Valmistaja	Varmennettu pitoisuus (mg/kg)	Pitoisuuden keskihajonta (mg/kg)
G908-1	Geostats	0,06	0,01
G314-4	Geostats	0,14	0,02
G311-3	Geostats	0,27	0,03
G908-3	Geostats	1,03	0,05
G912-2	Geostats	2,51	0,11
HiSiIP1	Rocklabs	12,05	-
G910-4	Geostats	16,92	0,73
SQ48	Rocklabs	30,25	-
G313-10	Geostats	46,27	1,99

6.2 Varmennettujen vertailumateriaalien mittaukset

Suurin osa validointiparametreista määritettiin varmennettuja vertailumateriaaleja mittaamalla saaduista tuloksista. Vertailumateriaalia punnittiin yläkuppi-vaamalla 500 g näytettä kohden ja näytteet uutettiin PAL1000-uuttolaitteella. Näytteitä uutettiin kuudessa erässä samanaikaisesti, kun laitteella uutettiin rutiininäytteitä. Käytettyjä vertailumateriaaleja oli yhdeksän ja niistä jokaisella oli eri pitoisuus. Näistä neljää uutettiin kolmessa eri erässä, joten näistä saatiin

enemmän ja pidemmältä aikaväliltä tuloksia. Muita vertailumateriaaleja uutettiin vain kerran. Uuton jälkeen vertailumateriaaleista määritettiin kultapitoisuus atomiabsorptiospektrometrillä tehden useita rinnakkaismäärittäyksiä. Liitteessä 1 on esitetty kaikki vertailumateriaalien mittaustulokset sekä punnitut näytemäärät ja uuttoeränumerot. Liitteen punaisella merkitty mittaustulos on virheellinen, joten sitä ei käytetty validointityössä. Tämän mittaustuloksen hyvin korkeasta suhteellisesta keskihajonnasta päätellen näytteensyötössä on ollut mahdollisesti tukos eikä mittaustulos näin ollen ole luotettava.

6.3 Jäämäkullan määrittäminen

Osa ensimmäisen, toisen ja kolmannen uuttoerän näytteistä käytettiin myös jäämäkullan määrittämiseen. Syanidiuutossa olleesta vertailumateriaalista jäljelle jäänyt kiviaines kerättiin talteen uuttolaitteesta. Kiviaines suodatettiin ja pestiin imusuodattimella, jotta kiviaineksen seassa oleva syanidi ei pääsisi liuottamaan enempää kultaa. Suodattimessa olevaa kiviainesta pestiin 500 ml erissä yhteensä noin neljällä litralla vettä, kunnes suodattimesta tippuva vesi oli kirkasta. Tämän jälkeen kiviaines kuivattiin ja lähetettiin Fire Assay -analyysiin Kanadaan Activation Laboratories Ltd. laboratorioon. Fire Assay -analyysillä kiviaineksesta saatiin määritettyä siihen jäänyt jäämäkulta.

6.4 Lineaarisuusalueen määrittäminen ja mittausalueen varmentaminen

Menetelmän lineaarisuutta tutkittiin 0–20 mg/l kultastandardiliuosten avulla (taulukko 4). Liuokset valmistettiin vanhan menetelmän mukaiseen matriisiin, mutta tällä tavoin selvitetty lineaarisuusalue kuvaa riittävän hyvin uudistetun menetelmän lineaarisuutta. Standardiliuokset valmistettiin menetelmäohjeen kalibrointistandardien mukaisesti.

TAULUKKO 4 Lineaarisuusalueen määrittämisessä käytetyt standardiliuokset

Standardin pitoisuus (mg/l)										
0	0,05	0,2	0,5	1	2,5	5	7,5	10	15	20

Mittausalue varmennettiin kalibroimalla atomiabsorptiospektrometri uudistetun menetelmän standardeilla ja mittaamalla PAL-uutettuja varmennettuja vertailu-

materiaaleja. Mittausten tuloksia verrattiin varmennettuihin pitoisuuksiin regressioanalyysillä.

6.5 Toteamis- ja määrittämissrajien määrittäminen

Toteamisraja määritettiin pitkältä aikaväliltä saaduista nollanäytteiden mittaustuloksista laskemalla otannan pitoisuuksien keskiarvo ja keskihajonta. Määrittämissrajan määrittämistä varten PAL-uuttolaitteessa uutettiin varmennettua 0,06 mg/kg vertailumateriaalia kolmessa erässä. Uutetut noin 0,06 mg/l liuokset mitattiin useaan kertaan ja mittaustuloksista määritettiin menetelmän tarkkuus ja hajonta määrittämissrajan lähellä.

6.6 Selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmän selektiivisyyttä arvioitiin tutkimalla häiritseekö näytteessä oleva rauta analyysiä. Rautapitoisuutta on aiemmin tutkittu laboratorion rutiininäytteistä käyttäen atomiabsorptiospektrometrissä rautalamppua ja mittaamalla 302,06 nm:n aallonpituudella. Näissä tutkimuksissa näytteissä havaittiin rautaa. Raudan vaikutusta kultamäärittämissmenetelmän selektiivisyyteen tutkittiin 1 mg/l kultaliuoksista, joihin oli liuotettu eri määriä rautaa pitoisuusvälillä 0–1000 mg/l. Toisin kuin menetelmän kalibroitiliuoksiin, näihin liuoksiin ei lisätty natriumhydroksidia. Tämä tutkimus tehtiin sekä vanhaa että uudistettua kalibroitiliuossarjaa ja matriisia käyttäen.

Rautaa oli vaikea saada pysyvästi liukenemaan kompleksoitunutta kultaa sisältävään syanidimatriisiin. Rautaliuoksia yritettiin valmistaa rauta(III)nitraatista, rauta(III)kloridista ja ammoniumrauta(II)sulfaatista eli Mohrin suolasta, mutta rauta ei näitä yhdisteitä käytettäessä pysynyt liuenneena. Lopulta päädyttiin käyttämään kaliumheksasyanoferraatti-(II)-trihydraattia eli kaliumferrosyanidia ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$), joka on syanidin kanssa kompleksoitunutta rautaa.

6.7 Poikkeama ja saanto

Menetelmän saanto määritettiin laskemalla keskimääräinen saantoprosentti useista eri pitoisuuden vertailumateriaalien mittaustuloksista.

6.8 Tarkkuus ja oikeellisuus

Oikeellisuutta eli menetelmän systemaattista virhettä tutkittiin laskemalla vertailumateriaalien mittaustuloksista suhteellinen ero varmennettuun pitoisuuteen eli prosentuaalinen poikkeama odotetusta arvosta. Tarkkuus koostuu sekä systemaattisesta että satunnaisvirheestä. Satunnaisvirhe määritettiin näiden mittaustulosten keskihajonnasta. Tarkkuusmäärittämiseen käytettiin kolmen eri pitoisuuden vertailumateriaalien mittaustuloksia, jotta saataisiin selville tarkkuuden konsentraattoriippuvuus. Tulosten tilastollista merkitsevyyttä arvioitiin kaksisuuntaisella t-testillä.

6.9 Toistettavuus

Toistettavuutta tutkittiin kolmella eri pitoisuudella, jotta toistettavuuden konsentraattoriippuvuus pystyttäisiin huomioimaan. Vertailumateriaaleja uutettiin ja mitattiin neljässä eri erässä. Toistettavuus määritettiin yksisuuntaisella varianssianalyysillä (ANOVA). Varianssianalyysissä määritettiin näiden neljän uuttoerän välinen hajonta ja sisäinen eli yksittäisen erän rinnakkaismäärittämisen hajonta. Nämä yhdistämällä saatiin mittausten kokonaishajonta, joka kuvaa menetelmän toistettavuutta. Varianssianalyysin F-testisuureesta saatiin taas tieto siitä, onko uuttoerien välisissä mittaustuloksissa tilastollisesti merkittävää eroa.

6.10 Mittausepävarmuus

Menetelmälle tehtiin epävarmuusarvio tutkimalla eri epävarmuutta aiheuttavia tekijöitä ja laskemalla mittausepävarmuus näiden avulla. Varmennetusta Geostats G313-10 -vertailumateriaalista valmistettujen 10 g:n laadunvalvontanäytteiden mittaustuloksista laskettiin menetelmän satunnaisvirheen sekä poikkeaman epävarmuuskomponentit. Satunnaisvirheen komponentti saatiin mittaustulosten keskihajonnasta ja systemaattisen virheen komponentti laskettiin kaavalla 17 (6, s. 127). Aineistona käytettiin ainoastaan menetelmän uudistuksen jälkeisiä laadunvalvontanäytteiden mittaustuloksia.

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

KAAVA 17

$u(bias)$ = systemaattisen virheen standardiepävarmuus

$bias$ = systemaattinen virhe

s_{bias} = poikkeaman keskihajonta

n = mittaustulosten lukumäärä

$u(Cref)$ = varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus

Näytteen punnituksessa epävarmuutta aiheuttavat vaaka ja punnitsija. Vaa'an epävarmuus laskettiin sen lukematarkkuuden perusteella ja tämän epävarmuuskomponentin todennäköisyysjakauma oletettiin suorakulmaiseksi. Taa-rauksen ja punnituksen aiheuttama epävarmuuden yhteisvaikutus otettiin huomioon kertomalla epävarmuuskomponentti kahdella. Punnitsijan aiheuttama epävarmuus arvioitiin siitä punnitustuloksen vaihteluvälistä, johon punnitsija pyrkii. Tämä vaihteluväli oletettiin normaalijakautuneeksi 95 %:n luottamustas-til- lä. Lopuksi vaa'an ja punnitsijan epävarmuuskomponentit yhdistettiin.

Veden lisäyksen aiheuttama epävarmuus määritettiin kokeellisesti punnitsemal- la useaan kertaan menetelmässä käytettävällä 0,5 l:n katkaistulla mittalasilla mitattua vesimäärää. Epävarmuuskomponentin arvona käytettiin mittaustulos- ten suhteellista keskihajontaa.

Näytteiden laimennukset tehdään usein pipetoimalla koeputkiin. Käytetyn 5 ml:n säädettävän mäntäpipetin tarkkuus ja toistotarkkuus saatiin valmistajan spesifi- kaatiosta suhteellisina keskihajontoina. Koska pipetoiteja voi yhteen laimen- nokseen tulla 10 ml koeputkeen pipetoitaessa korkeintaan kolme kappaletta (alle 5 ml näytettä, alle 5 ml blank ja 5 ml blank), kerrottiin pipetin yhdistetty epävarmuus kolmella. Alle 5 mg/l pitoisuuden näytteitä ei laimenneta, joten tällä

mittausalueella laimennuksen aiheuttamaa epävarmuutta ei otettu mukaan laskelmaan.

Kalibroitiliuosten epävarmuus arvioitiin yhdistämällä kantaliuoksen pitoisuuden epävarmuus ja 5 mg/l kalibroitiliuoksissa käytettyjen mittapullojen ja pipettien tilavuuksien epävarmuudet. Tiedot epävarmuuksista saatiin valmistajan spesifikaatioista. Kultastandardin kantaliuoksen ilmoitettu luottamusväli oletettiin 95 %:n luottamusväliksi. Mittapullojen ja pipettien todennäköisyysjakaumat oletettiin kolmiojakaumiksi, joiden päätepisteinä ovat ilmoitetut virherajat.

Edellä mainituista epävarmuuskomponenteista laskettiin yhdistetty mittausepävarmuus sekä laajennettu mittausepävarmuus, joka kuvaa menetelmän mittausepävarmuutta 95 %:n luottamusvälillä.

7 KULTAMÄÄRITYSMENETELMÄN VALIDOINNIN TULOKSET

Validointiparametrit määritettiin validointityössä saatujen mittaustulosten avulla. Validointiparametrien tulokset koottiin myös validointiraportiksi liitteeseen 2.

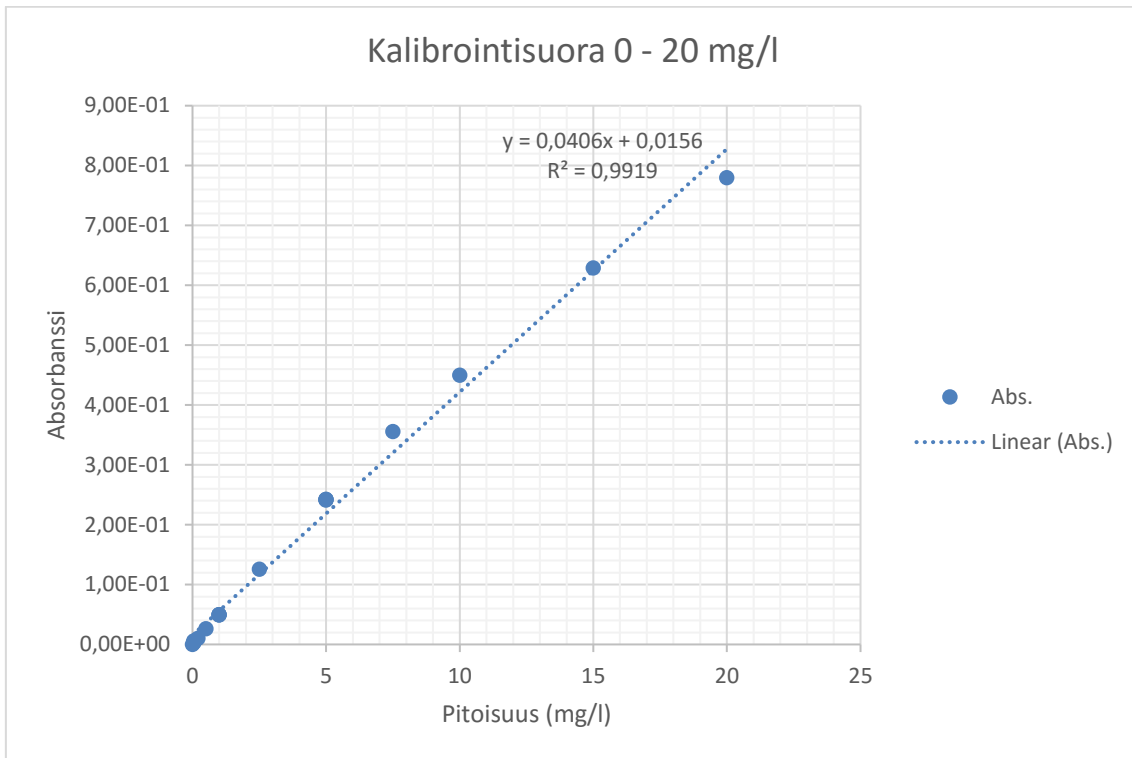
7.1 Lineaarisuus ja mittausalue

0–20 mg/l -pitoisuuden kultastandardiliuosten mittaustuloksista tehtiin pienimmän neliösumman menetelmällä useita suoran sovituksia jättäen detektorin vasteen kaartumista aiheuttavia korkeamman pitoisuuden standardeja yksitellen pois sovituksista. Näiden eri suoran sovitusien korrelaatiokertoimia tutkittiin ja todettiin, että pitoisuusalueella 0–7,5 mg/l on menetelmää varten riittävä lineaarinen korrelaatio. Menetelmässä tullaan kuitenkin edelleen käyttämään 0–5 mg/l lineaarisuusaluetta, jonka korrelaatiokerroin on hieman 0–7,5 mg/l pitoisuusaluetta parempi. (taulukko 5.)

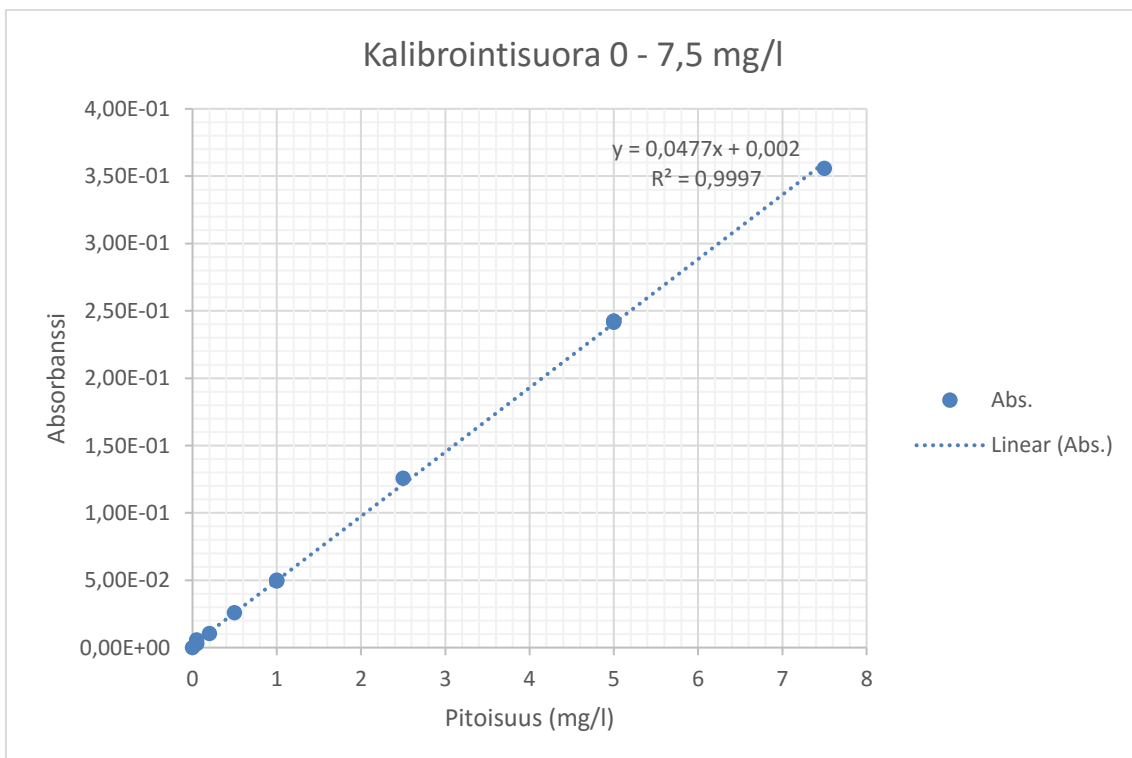
TAULUKKO 5 Eri pitoisuusalueen kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet

Kalibrointisuoran pitoisuusalue (mg/l)	Korrelaatiokerroin R ²
0 - 20	0,9919
0 - 15	0,9951
0 - 10	0,9982
0 - 7,5	0,9997
0 - 5	0,9998

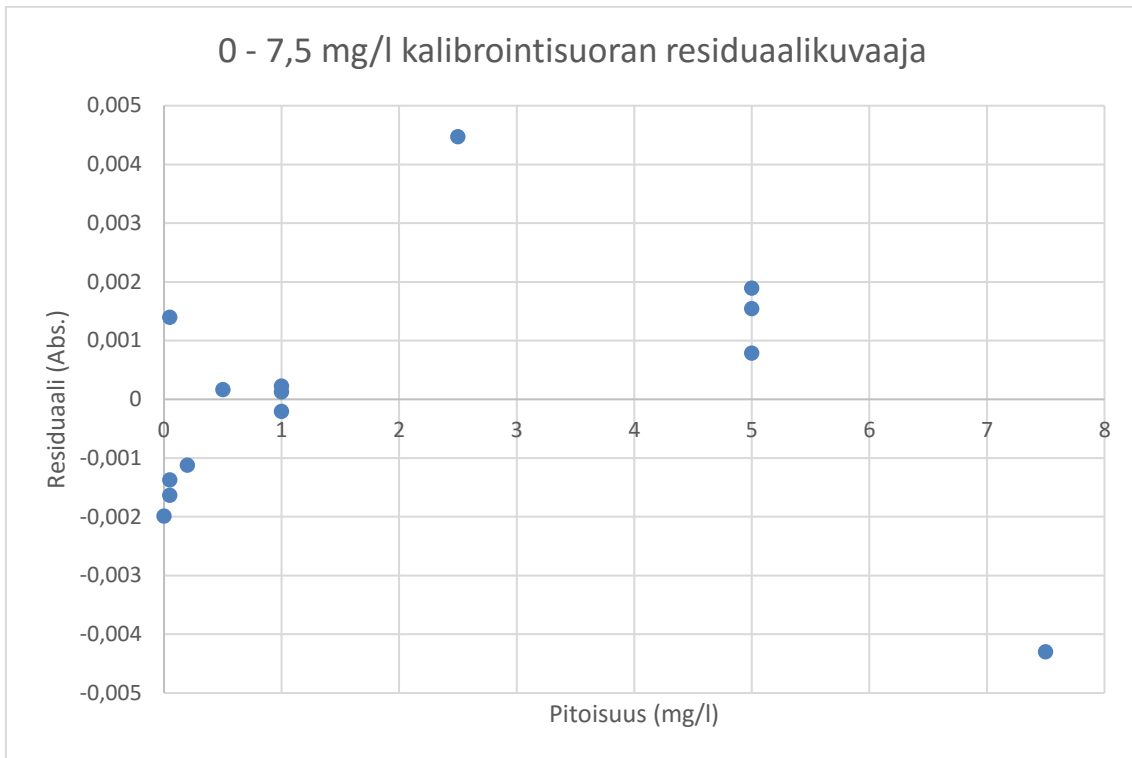
Kuvassa 1 on esitetty kalibrointisuora koko tutkittavalla pitoisuusalueella ja kuvassa 2 pitoisuusalueen 0–7,5 mg/l kalibrointisuora. Jälkimmäisestä kalibrointisuorasta tehtiin myös residuaalikuvaaja (kuva 3), jossa on kuvattuna mitatun absorbanssin erotus lineaarisen mallin kuvaamasta absorbanssista. Kuvaajasta nähdään, että pienillä pitoisuuksilla mittaustulokset asettuvat suoran molemmille puolille, mutta muutoin kuvaajassa näkyy kaareutumista.



KUVA 1. Kalibrintisuora pitoisuusalueella 0–20 mg/l

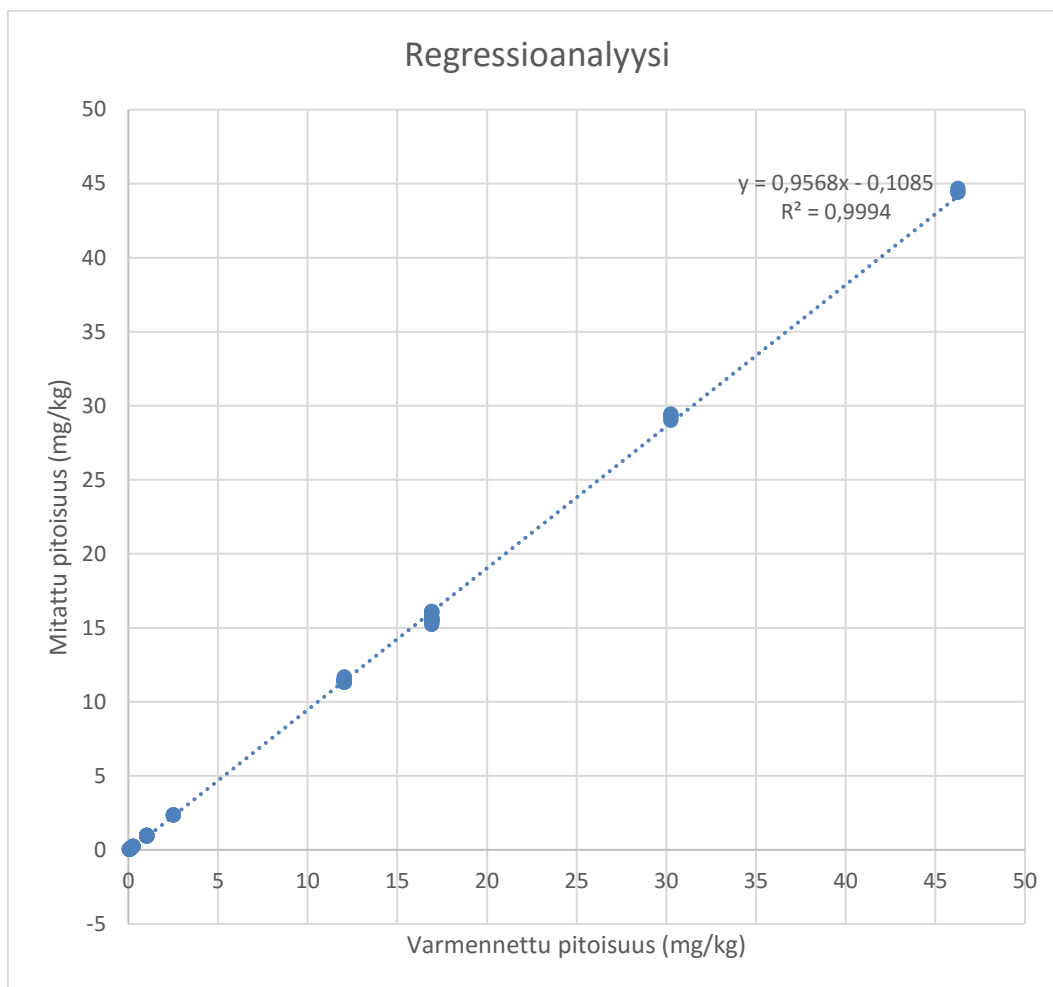


KUVA 2. Kalibrintisuora pitoisuusalueella 0–7,5 mg/l



KUVA 3. 0–7,5 mg/l pitoisuusalueen kalibrintisuoran sovituksen residuaalikuvaaja

Menetelmän mittausalue välillä 0,5–50 mg/kg varmennettiin vertaamalla vertailumateriaalien mittaustuloksia varmennettuihin pitoisuuksiin regressioanalyysillä. Kuvassa 4 on esitetty vertailumateriaalien mittaustulokset varmennetun pitoisuuden funktiona sekä tuloksiin sovitettu regressiosuora.



KUVA 4 Vertailumateriaalien mittaustulosten regressioanalyysi

Taulukossa 6 on esitetty regressioanalyysin tulokset. Jos mitatut pitoisuudet vastaisivat täydellisesti varmennettuja pitoisuuksia, olisi suoran kulmakerroin 1 ja leikkauspiste 0. Saadun regressiosuoran kulmakerroin poikkeaa siis noin 4 % täydellisestä vastaavuudesta. Regressiosuoran korrelaatiokerroin R^2 on 0,999358 eli malli pystyy selittämään 99,9 % tulosten vaihtelusta.

TAULUKKO 6 Regressioanalyysin tulokset

R^2	0,999358
kulmakerroin	0,956812
leikkauspiste	-0,10849

7.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisrajan määrittämistä varten rutiinimäärittysten blank-näytteiden mittaustuloksia koottiin taulukkoon (liite 3). Taulukossa 7 on tämän mittaustulosaineiston koko, keskiarvo, keskihajonta sekä kahden jälkimmäisen avulla laskettu menetelmän instrumentaalinen toteamisraja.

TAULUKKO 7 Menetelmän instrumentaalinen toteamisraja

Otoskoko	124
Keskiarvo (mg/l)	-0,001
Keskihajonta (mg/l)	0,005
Toteamisraja (mg/l)	0,015

Menetelmän määrittäysraja varmennettiin mittaamalla 0,06 mg/kg varmennettua vertailumateriaalia. Taulukkoon 8 on koottu mittaustulokset sekä niiden keskiarvo ja keskihajonta. Taulukossa on myös tulosten tarkkuus, joka on tulosten keskiarvon erotus varmennetusta pitoisuudesta. Tulosten keskihajonta kuvaa menetelmän satunnaisvirhettä ja tarkkuus menetelmän systemaattista virhettä 0,06 mg/kg pitoisuudella eli lähellä määrittäysrajaa.

TAULUKKO 8 Määrittäysrajan varmentamisen tulokset

Näytteen mitattu pitoisuus mg/kg	
0,0554	0,0523
0,0551	0,0453
0,0263	0,0467
0,0536	0,0512
0,0499	0,0472
0,0568	
Keskiarvo	0,0491
Keskihajonta	0,0085
RSD%	17,22 %
Tarkkuus	-0,0109
Tarkkuus-%	-18,20 %

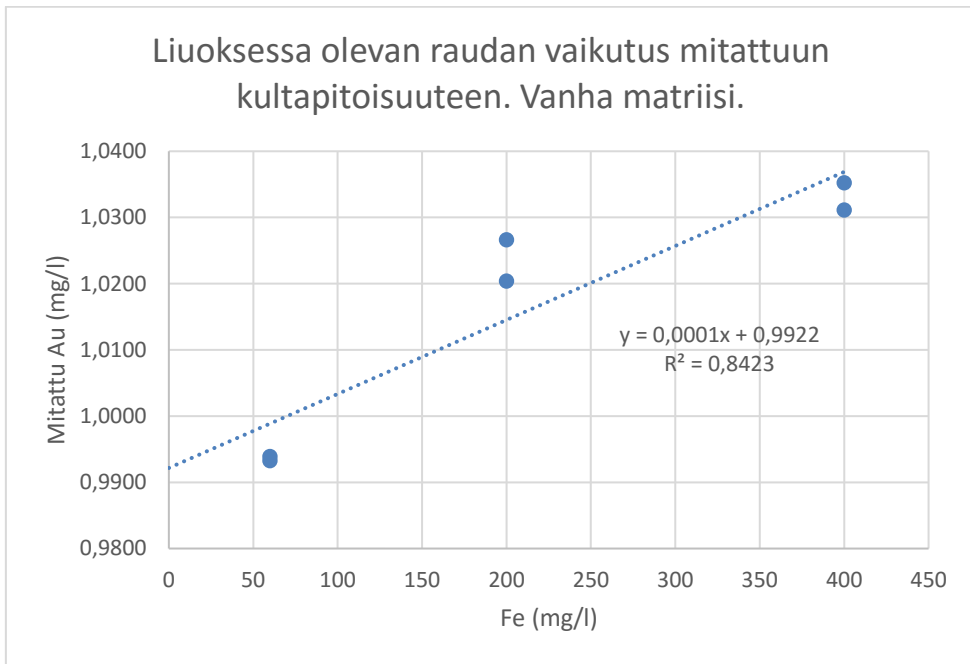
7.3 Selektiivisyys ja spesifisyys

Vanhan menetelmän matriisia käyttäen mitattiin 1 mg/l Au-liuoksia, joihin oli lisätty rautaa 60–400 mg/l. Uudistetun matriisin mittauksissa rautaa lisättiin 0–1000 mg/l. Selektiivisyyismäärittelyn mittaustulokset on esitetty liitteessä 4. Taulukossa 9 on esitetty mittaustulosten vaihteluväli ja suurimman ja pienimmän mittaustuloksen erotus Δx . Mittaustuloksille tehtiin myös suoran sovitus ja näiden suorien kulmakertoimet k ja leikkauspisteet b on esitetty taulukossa.

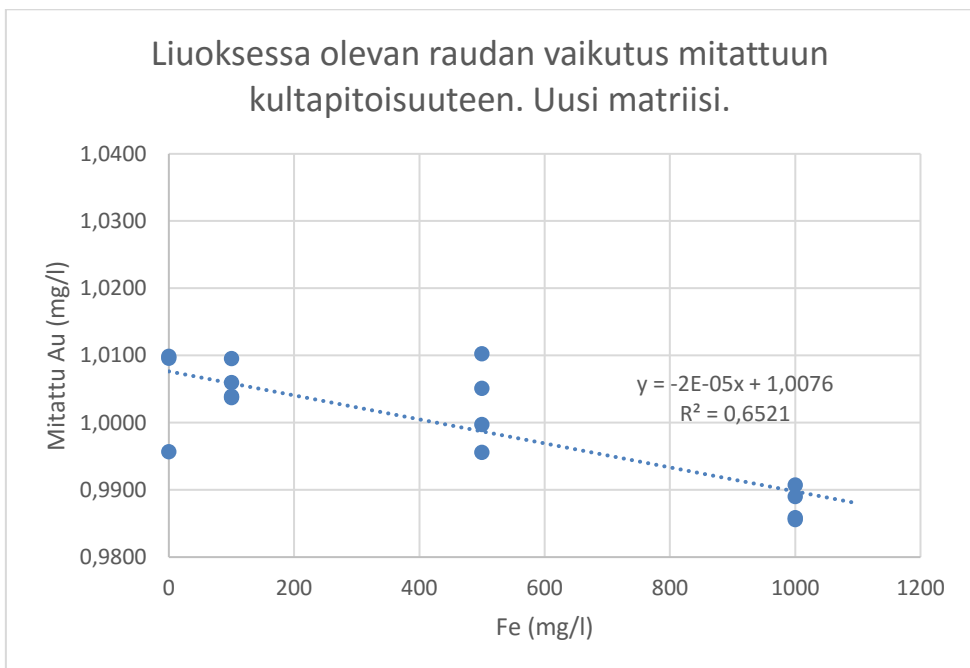
TAULUKKO 9 Selektiivisyyismäärittelyn mittaustulosten vaihteluväli ja tuloksiin sovitettujen suorien kertoimet

	Vanha matriisi	Uusi matriisi
min	0,9933	0,9856
max	1,0352	1,0103
Δx	0,0420	0,0247
k	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$-1,79 \cdot 10^{-5}$
b	0,9922	1,0076

Kuvissa 5 ja 6 on kuvaajat mittaustuloksista. Mitatut kultapitoisuudet on esitetty kuvaajissa liuokseen lisätyn raudan pitoisuuden funktiona. Kuvaajissa on myös mittaustuloksiin sovitettut suorat.



KUVA 5 Vanhaan matriisiin valmistetun 1 mg/l Au-liuoksen mittaustulokset liuokseen lisätyn raudan funktiona



KUVA 6 Uudistettuun matriisiin valmistetun 1 mg/l Au-liuoksen mittaustulokset liuokseen lisätyn raudan funktiona

Suoran kulmakerroin on uudistetun matriisin mittaustuloksissa suuruusluokaltaan kymmenen kertaa pienempi vanhaan matriisiin verrattuna ja korrelaatio on muuttunut negatiiviseksi. Myös mittaustulosten vaihteluväli on pienempi uuden matriisin mittaustuloksissa. Menetelmässä käytetyn matriisin vaihtaminen on siis parantanut menetelmän selektiivisyyttä tältä osin.

7.4 Saanto ja jäämäkulta

Varmennettujen vertailumateriaalien mittaustuloksista laskettiin saantoprosentit. Yksittäiset mittaustulokset on koottu liitteeseen 1. Taulukossa 10 on jokaisen vertailumateriaalin mittaustulosten saantoprosentin keskiarvo (\overline{Saanto}) sekä saantoprosentin vaihteluväli. Taulukossa on myös rinnakkaistulosten lukumäärät n sekä mittaustulosten keskiarvot \bar{x} .

TAULUKKO 10 Vertailumateriaalien mittaustulosten saantoprosentit

Vertailumateriaali	mg/kg	n	\bar{x}	$Saanto_{min}$	$Saanto_{max}$	\overline{Saanto}
G908-1	0,06	11	0,049	43,83 %	94,68 %	81,80 %
G314-4	0,14	4	0,113	78,92 %	81,94 %	80,36 %
G311-3	0,27	3	0,248	90,50 %	92,49 %	91,72 %
G908-3	1,03	15	0,965	91,39 %	95,01 %	93,72 %
G912-2	2,51	3	2,359	93,85 %	94,15 %	93,98 %
HiSiIP1	12,05	14	11,440	93,90 %	96,94 %	94,94 %
G910-4	16,92	15	15,658	90,07 %	95,29 %	92,54 %
SQ48	30,25	4	29,272	95,98 %	97,35 %	96,77 %
G313-10	46,27	3	44,518	95,99 %	96,57 %	96,21 %

Saanto näyttää tulosten perusteella paranevan suuremman pitoisuuden vertailumateriaaleilla. Lähellä menetelmän määrittämissä rajaa 0,06 mg/kg vertailumateriaalilla mittaustuloksissa on paljon vaihtelua ja yksittäiset mittaustulokset voivat olla hyvinkin kaukana oikeasta arvosta. 0,14 mg/kg vertailumateriaalilla vaihtelu ei ole niin suurta, mutta keskimääräinen saanto on huomattavan pieni muihin vertailumateriaaleihin verrattuna. Kaikkien mittaustulosten saantojen keskiarvo on 91,34 %.

Osasta uutetuista vertailumateriaaleista kerättiin jäljelle jäänyt kiviaines ja analysoitiin liukenemattoman kullan määrä Fire Assay -menetelmällä. Fire Assay -

analyysin tulokset on liitteessä 5. Taulukossa 11 on esitetty jäämäkullan pitoisuus kiviaineksessa sekä sen osuus prosentteina varmennetusta pitoisuudesta.

TAULUKKO 11 Vertailumateriaalien jäämäkulta-analyysin tulokset

Vertailumateriaali	mg/kg	jäämäkulta	mg/kg	%
G908-3	1,03		0,009	0,874 %
G912-2	2,51		0,029	1,155 %
HiSiIP1	12,05		0,013	0,108 %
G910-4	16,92		0,113	0,668 %
SQ48	30,25		0,024	0,079 %
G313-10	46,27		0,226	0,488 %

Jäämäkullan osuus on enimmillään hieman yli prosentin varmennetusta pitoisuudesta, joten liukenematta jäänyt kulta ei ole ainakaan menetelmän saantoon merkittävästi vaikuttava tekijä. Kaikkien mittaustulosten jäämäkullan osuus on keskimäärin 0,562 %.

Kullan saanto ja jäämäkulta ovat riippuvaisia näytetyypistä, joten tulokset koskevat vain validointityössä mitattuja vertailumateriaalinäytteitä. Saannon ja jäämäkullan suuruuteen vaikuttaa kullan esiintymismuoto näytteessä sekä näytteen muut komponentit, kuten uuttamisen saantoa heikentävät metallit ja kulta adsorboiva grafiitti.

7.5 Tarkkuus ja oikeellisuus

Varmennettujen vertailumateriaalien mittaustulokset ja yksittäisten tulosten tarkkuusprosentit on koottu liitteeseen 6. Taulukossa 12 on esitetty jokaisen vertailumateriaalin mittaustulosten perusteella laskettu tarkkuusprosenttien keskiarvo \bar{x} , joka kuvaa menetelmän oikeellisuutta. Taulukossa on myös mittaustulosten pienimmät ja suurimmat poikkeamat varmennetusta pitoisuudesta.

TAULUKKO 12 Tarkkuusprosenttien keskiarvot sekä pienimmät ja suurimmat arvot

Vertailumateriaali	G908-3 1,03 mg/kg	HiSiIP1 12,05 mg/kg	G910-4 16,92 mg/kg
\bar{x}	-6,28 %	-5,06 %	-7,46 %
min	-8,61 %	-6,10 %	-9,93 %
max	-4,99 %	-3,06 %	-4,71 %

Taulukossa 13 on esitetty satunnaisvirhettä kuvaavat mittaustulosten keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Taulukossa on myös kaksisuuntaisen t-testin testisuureet ja testisuureiden kriittiset arvot 95 %:n luottamustasolla.

TAULUKKO 13 Mittaustulosten keskiarvo ja keskihajonta sekä t-testin tulokset

Vertailumateriaali	G908-3	HiSiIP1	G910-4
Varmennettu pitoisuus (mg/kg)	1,03	12,05	16,92
Keskiarvo (mg/kg)	0,97	11,44	15,66
Keskihajonta (mg/kg)	0,012	0,112	0,287
Suhteellinen keskihajonta	1,19 %	0,98 %	1,83 %
Mittaustulosten lukumäärä	15	14	15
t-testisuure	21,77	20,42	17,02
t-kriittinen	2,14	2,16	2,14

Sekä systemaattinen virhe että satunnaisvirhe ovat pienimmillään 12,05 mg/kg vertailumateriaalin mittaustuloksissa, eli tarkkuus on korkeampi verrattuna muihin pitoisuuksiin. Systemaattisen virheen osuus on kaikilla vertailumateriaaleilla satunnaisvirhettä suurempi ja tämä systemaattinen virhe on selvästi nähtävissä, kun tarkastellaan koko validointityön mittaustulosten saantoprosentteja. Mitattu pitoisuus on aina hieman todellista pitoisuutta pienempi.

Systemaattisen virheen tilastollista merkitsevyyttä tutkittiin kaksisuuntaisella t-testillä. Jokaisen vertailumateriaalin testisuureen arvot ovat kriittistä t-arvoa suurempia, joten kaikilla tutkituilla pitoisuuksilla systemaattinen virhe on tilastollisesti merkittävä.

7.6 Toistettavuus

Varmennettuja vertailumateriaaleja analysoitiin neljänä eri päivänä toistettavuuden määrittämiseksi. Nämä mittaustulokset on koottu liitteeseen 7. Tuloksia tutkittiin yksisuuntaisella varianssianalyysillä, jonka tulokset ovat liitteessä 8. Taulukossa 14 on esitetty mittaustulosten keskiarvot, vaihteluvälit sekä varianssianalyysin tuloksista lasketut mittauspäivien sisäinen hajonta (s_w), mittauspäivien välinen hajonta (s_b) ja kokonaishajonta (s_t). Taulukossa on myös F-testisuure ja testisuureen kriittinen arvo 95 %:n luottamustasolla.

TAULUKKO 14 Yksisuuntaisen varianssianalyysin tulokset

Vertailumateriaali	G908-3 1,03 mg/kg	HiSiIP1 12,05 mg/kg	G910-4 16,92 mg/kg
\bar{x}	0,96	11,46	15,67
min	0,94	11,33	15,24
max	0,98	11,68	16,12
S_w	0,005	0,072	0,067
S_w %	0,57 %	0,63 %	0,43 %
S_b	0,013	0,091	0,302
S_b %	1,30 %	0,79 %	1,93 %
S_t	0,014	0,116	0,309
S_t %	1,42 %	1,01 %	1,97 %
F-testisuure	16,734	5,760	61,156
F-kriittinen	4,066	4,066	4,066

Tulosten kokonaishajonta s_t kuvaa menetelmän toistettavuutta. Hajonta on pienin 1,03 mg/kg näytteellä, mutta suhteellisena hajontana tarkasteltuna pienin hajonta on 12,05 mg/kg näytteellä. Koska F-testisuure on jokaisella näytteellä suurempi kuin F-kriittinen, mittauspäivien välillä on kaikissa mittaustuloksissa systemaattinen virhe 95 %:n luottamustasolla.

Toistettavuuden määrittämisessä tehtiin vain kolme rinnakkaismäärittystä mittauspäivää kohden. Varianssianalyysi voisi antaa luotettavamman arvion menetelmän toistotarkkuudesta, jos rinnakkaistuloksia olisi enemmän.

7.7 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuuskomponenttien laskelmat ja laskelmissa käytetyt aineistot ja tiedot on esitetty liitteessä 9. Taulukossa 15 on lueteltu jokainen komponentti ja niille lasketut standardiepävarmuudet.

TAULUKKO 15 Epävarmuuskomponenttien standardiepävarmuudet

Epävarmuuskomponentti	standardiepävarmuus
satunnaisvirhe	1,98 %
poikkeama	1,40 %
näytteen punnitus	0,35 %
veden lisäys	0,71 %
näytteen laimennus	1,10 %
kalibrointiliuos	0,52 %

Epävarmuuskomponenteista laskettiin yhdistetty epävarmuus, joka kuvaa menetelmän epävarmuutta standardiepävarmuutena. Koska alle 5 mg/l näytteitä ei laimenneta, jätettiin näytteen laimennus pois yhdistetystä epävarmuudesta tällä pitoisuusalueella. Taulukossa 16 on kummankin pitoisuusalueen yhdistetty mittausepävarmuus u sekä laajennettu mittausepävarmuus U 95 %:n luottamusvä-
lillä.

TAULUKKO 16 Menetelmän mittausepävarmuus kahdella eri pitoisuusalueella

	Mittausalue	
	alle 5 mg/l	yli 5 mg/l
u	2,60 %	2,82 %
U (95%:n luottamusväli)	5,21 %	5,65 %

8 YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli validoida kivinäytteen syaniduuuttoon ja liekkiatomiabsorptiospektrometriseen määrittämiseen perustuva kullan määrittäminen. Menetelmää kehitettiin niin, että menetelmän saanto parani entisestä, joten työssä päästiin tutkimaan menetelmän uudistuksen vaikutusta sen suorituskykyyn. Validointiparametrit määritettiin varmennettujen vertailumateriaalien mittaustuloksilla, jäämäkulta-analyysillä, muilla kokeellisilla mittaustuloksilla sekä hyödyntämällä laadunvalvontanäytteiden mittaustuloksia.

Atomiabsorptiospektrometrin lineaarisen mittausalueen havaittiin olevan hieman laajempi kuin menetelmässä aiemmin käytetty lineaarisuusalue. Menetelmän mittausalue varmennettiin vertailemalla mittaustuloksia ja varmennettuja pitoisuuksia regressioanalyysillä. Mittaustulokset asettuivat hyvin regressiosuoralle, joten pitoisuudet vastasivat hyvin toisiaan kyseisellä mittausalueella.

Menetelmän toteamisraja määritettiin pitkän aikavälin nollanäytteiden mittaustuloksista. Menetelmän suorituskykyä määrittämisrajalla saatiin kuvattua määrittämällä pienen pitoisuuden näytteelle mittauksen systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Kummatkin virhelähteet olivat suurempia kuin muilla pitoisuusalueilla, kun verrataan menetelmän tarkkuuden määrittämisen tuloksiin, mutta satunnaisvirhe oli moninkertaisesti suurempi.

Näytteessä olevan raudan vaikutusta menetelmän selektiivisyyteen tutkittiin mitaamalla kalibrointiliuosmatriisiin valmistettuja kulta- ja rautanäytteitä, joihin oli tehty rautalisäyksiä. Validointityössä tutkittiin sekä vanhan että uudistetun menetelmän matriisiin tehtyjä näytteitä. Raudan havaittiin vaikuttavan mittaustulokseen kummassakin matriisissa, mutta uudistetussa matriisissa mittaustulosten korrelaatio lisättyyn rautaan oli kääntynyt negatiiviseksi ja raudan vaikutus mittaustulokseen oli pienempi sekä korrelaatiokerroin oli pienentynyt. Raudan aiheuttama häiriö mittaukseen oli siis pienentynyt uudistetussa menetelmässä.

Mitattujen vertailumateriaalinäytteiden saanto oli hyvä varsinkin suuremman pitoisuuden näytteillä. Lukuun ottamatta kahta pienimmän pitoisuuden näytettä, joiden saanto oli hieman heikompi, saanto oli kaikilla pitoisuuksilla yli 90 %.

Jäämäkullan osuus näytteissä oli enimmillään hieman yli 1 %:n, joten merkittävää vaikutusta menetelmän saantoon liukenemattomalla kullalla ei ollut. Koska kullan liukeneminen ja saanto ovat riippuvaisia näytetyypistä, saannon ja jäämäkullan tulokset kuvaavat ainoastaan työssä käytettyjä vertailumateriaaleja tällä menetelmällä määritettynä. Jatkossa menetelmän saantoa voitaisiin parantaa esimerkiksi optimoimalla näytteen uuttoparametreja

Tarkkuutta ja toistettavuutta tutkittiin kolmella eri pitoisuuden vertailumateriaalilla. Menetelmän tarkkuuden määrittämisessä todettiin systemaattisen virheen olevan noin 6 % ja satunnaisvirheen noin 1 %. Toistettavuus määritettiin neljän eri mittauspäivän mittaustulosten yksisuuntaisella varianssianalyysillä. F-testin perusteella mittauspäivien tulosten välillä oli tilastollisesti merkittävää systemaattista virhettä. Systemaattinen virhe voi olla myös uuttoerien välillä, sillä kukin uuttoerä mitattiin eri päivinä. Mittaustulosaineisto oli hyvin pieni – vain kolme mittaustulosta päivää kohden – joten tieto systemaattisesta virheestä ei ole välttämättä riittävän luotettava. Laajemmilla toistokokeilla voitaisiin selvittää tarkemmin, kuinka merkittävä systemaattinen virhe mittauspäivien välillä todellisuudessa on.

Menetelmän mittausepävarmuus arvioitiin yhdistämällä epävarmuutta aiheuttavien tekijöiden standardiepävarmuuskomponentit. Pitemmän aikavälin laadunvalvontatuloksista sekä laadunvalvontanäytteen spesifikaatiosta saatiin tieto satunnaisvirheen ja poikkeaman epävarmuudesta. Näytteeseen lisättävän veden aiheuttama epävarmuus selvitettiin kokeellisesti punnitsemalla mittalasilla mitattua vettä. Punnitsemisen, laimennuksen ja kalibrointiliuoksen epävarmuuskomponentit laskettiin käyttämällä laitteiden ja välineiden spesifikaatioissa annettuja luottamusvälejä ja virherajoja. Mittausepävarmuutta voitaisiin pienentää kartoittamalla ja määrittämällä epävarmuuskomponentit entistä tarkemmin sekä parantamalla menetelmän työvaiheita.

LÄHTEET

1. Marsden, John O. – House, C. Iain 2006. Chemistry of Gold Extraction (2nd Edition). Littleton: SME
2. Srithammavut, Waroonkarn 2008. Modeling of gold cyanidation. Lappeenranta: Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
3. Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka 2005. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita.
4. Lajunen, Lauri H.J. – Perämäki, Paavo 2004. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission (2nd Edition). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
5. Ehder, Tapio 2005. Kemian metrologian opas. Helsinki: MIKES.
6. Nevanperä, Tomi – Välimäki, Ilkka 2015. Laboratorion laatutoiminta, 4 op. Opintojakson luentomateriaali syksyllä 2015. Oulu: Oulun ammattikorkeakoulu Oy, tekniikan yksikkö.
7. PAL1000 Validation and quality control plan. 2015. Kemian Tutkimuspalvelut Oy.
8. PAL1000 Menetelmäkuvaus. 2016. Kemian Tutkimuspalvelut Oy.
9. 1A1 - Au Fire Assay – INAA. Activation Laboratories Ltd. Saatavissa: <http://www.actlabs.com/page.aspx?page=472&app=226&cat1=549&tp=12&k=no&menu=64>. Hakupäivä: 21.7.2016
10. Certified Gold Reference Material 313-10. Geostats Pty Ltd. Saatavissa: <http://www.geostats.com.au/certs/G313-10.pdf>. Hakupäivä: 13.9.2016.
11. Transferpette® S, adjustable volume Single-channel microliter pipette. Brand GmbH & Co. KG. Saatavissa: http://catalog.brand.de/index.php?encrypt=0&ID_O_TREE_GROUP=466&chap-

[ter=1902&typ=Produkt&ID_O_PRODUCT=14851&begin=0&sLanguage=English&start_infoblock=1&](#). Hakupäivä: 13.9.2016.

12. 170216 Gold standard solution. Merck KGaA. Saatavissa:

https://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Gold-standard-solution,MDA_CHEM-170216. Hakupäivä: 13.9.2016.

13. Bulb pipettes Specifications. Brand GmbH & Co. KG. Saatavissa:

<http://www.brand.de/en/products/volumetric-instruments/bulb-pipettes/specifications/>. Hakupäivä: 13.9.2016.

14. Volumetric flasks, glass, Specifications. Brand GmbH & Co. KG. Saatavissa:

<http://www.brand.de/en/products/volumetric-instruments/volumetric-flasks/volumetric-flasks-glass/specifications/>. Hakupäivä: 13.9.2016.

LIITTEET

Liite 1 Vertailumateriaalien mittaustulokset

Liite 2 Validointiraportti

Liite 3 Blanknäytteiden mittaustulokset

Liite 4 Selektiivisyysmäärityksen tulokset

Liite 5 Fire Assay –analyysin tulokset

Liite 6 Tarkkuusmääritysten tulokset

Liite 7 Toistettavuusmäärityksen aineisto

Liite 8 Toistettavuusmäärityksen varianssianalyysit

Liite 9 Mittausepävarmuusarvio

Näyte	Abs	Conc (mg/l)	RSD%	PAL- erä	Massa (g)	Laimennos	Pitoisuus (mg/kg)	Saanto%
G908-1	0,002733	0,055	3,9	1	500	1/1	0,055	92,33 %
G908-1	0,002721	0,055	0,8	1	500	1/1	0,055	91,90 %
G908-1	0,001298	0,026	11,4	1	500	1/1	0,026	43,83 %
G908-1	0,002645	0,054	1,4	1	500	1/1	0,054	89,37 %
G908-3	0,049047	1,000	0,8	1	512,8	1/1	0,975	94,65 %
G908-3	0,049238	1,004	0,4	1	512,8	1/1	0,979	95,01 %
G908-3	0,049079	1,000	0,6	1	512,8	1/1	0,975	94,71 %
G908-3	0,048981	0,998	0,6	1	512,8	1/1	0,974	94,52 %
G910-4	0,155502	3,212	0,5	1	500,9	1/5	16,030	94,74 %
G910-4	0,156382	3,230	0,9	1	500,9	1/5	16,123	95,29 %
G910-4	0,156115	3,225	0,6	1	500,9	1/5	16,095	95,12 %
G910-4	0,155616	3,214	0,3	1	500,9	1/5	16,042	94,81 %
G314-4	0,005484	0,111	1,3	2	500,4	1/1	0,111	79,36 %
G314-4	0,005454	0,111	0,4	2	500,4	1/1	0,110	78,92 %
G314-4	0,005613	0,114	1,0	2	500,4	1/1	0,114	81,22 %
G314-4	0,005662	0,115	2,9	2	500,4	1/1	0,115	81,94 %
G912-2	0,115266	2,369	0,3	2	502,8	1/1	2,356	93,85 %
G912-2	0,115629	2,376	0,5	2	502,8	1/1	2,363	94,15 %
G912-2	0,085753	1,762	71,7	2	502,8	1/1	1,753	69,82 %
G912-2	0,115362	2,371	0,7	2	502,8	1/1	2,358	93,93 %
SQ48	0,140959	2,906	0,3	2	500,5	1/10	29,033	95,98 %
SQ48	0,142935	2,948	0,7	2	500,5	1/10	29,447	97,35 %
SQ48	0,141993	2,928	0,4	2	500,5	1/10	29,250	96,69 %
SQ48	0,142507	2,939	0,3	2	500,5	1/10	29,357	97,05 %
G311-3	0,012942	0,249	3,9	3	500,3	1/1	0,249	92,17 %
G311-3	0,012709	0,245	1,1	3	500,3	1/1	0,244	90,50 %
G311-3	0,012987	0,250	0,7	3	500,3	1/1	0,250	92,49 %
G313-10	0,230168	4,576	0,8	3	514,7	1/10	44,455	96,08 %
G313-10	0,229966	4,572	0,5	3	514,7	1/10	44,415	95,99 %
G313-10	0,231311	4,600	0,2	3	514,7	1/10	44,684	96,57 %
HiSiIP1	0,152448	2,995	0,7	3	521,5	1/4	11,487	95,33 %
HiSiIP1	0,154968	3,046	0,2	3	521,5	1/4	11,681	96,94 %
HiSiIP1	0,154022	3,027	0,4	3	521,5	1/4	11,608	96,33 %

Punaisella merkitty mittaustulos on virheellinen.

Näyte	Abs	Conc (mg/l)	RSD%	PAL- erä	Massa (g)	Laimennos	Pitoisuus (mg/kg)	Saanto%
G908-1	0,002538	0,050	17,3	4	503,5	1/1	0,050	83,21 %
G908-1	0,002888	0,057	12,9	4	503,5	1/1	0,057	94,68 %
G908-1	0,002656	0,053	1,6	4	503,5	1/1	0,052	87,09 %
G908-3	0,049158	0,982	0,5	4	512,7	1/1	0,958	92,96 %
G908-3	0,048335	0,965	1,5	4	512,7	1/1	0,941	91,39 %
G908-3	0,048367	0,966	1,0	4	512,7	1/1	0,942	91,45 %
G910-4	0,155806	3,172	0,7	4	101	1/1	15,701	92,80 %
G910-4	0,155220	3,159	0,4	4	101	1/1	15,640	92,44 %
G910-4	0,155021	3,155	0,7	4	101	1/1	15,620	92,32 %
HiSiIP1	0,117139	2,368	1,2	4	102,3	1/1	11,574	96,05 %
HiSiIP1	0,116161	2,348	0,9	4	102,3	1/1	11,475	95,23 %
HiSiIP1	0,115309	2,330	0,1	4	102,3	1/1	11,389	94,52 %
G908-1	0,003506	0,046	6,7	5	507,3	1/1	0,045	75,53 %
G908-1	0,003612	0,047	1,6	5	507,3	1/1	0,047	77,81 %
G908-1	0,003963	0,052	2,0	5	507,3	1/1	0,051	85,37 %
G908-1	0,003652	0,048	1,9	5	507,3	1/1	0,047	78,68 %
G908-3	0,074381	0,977	0,8	5	506,1	1/1	0,965	93,72 %
G908-3	0,074266	0,976	0,6	5	506,1	1/1	0,964	93,57 %
G908-3	0,073961	0,972	1,1	5	506,1	1/1	0,960	93,19 %
G908-3	0,074139	0,974	0,7	5	506,1	1/1	0,962	93,41 %
G910-4	0,238267	3,156	0,4	5	101	1/1	15,624	92,34 %
G910-4	0,237966	3,152	0,3	5	101	1/1	15,604	92,22 %
G910-4	0,236533	3,133	0,5	5	101	1/1	15,508	91,65 %
G910-4	0,236122	3,127	0,5	5	101	1/1	15,480	91,49 %
HiSiIP1	0,175543	2,315	0,8	5	101,3	1/1	11,426	94,83 %
HiSiIP1	0,174609	2,303	1,0	5	101,3	1/1	11,365	94,32 %
HiSiIP1	0,174943	2,307	0,5	5	101,3	1/1	11,387	94,50 %
HiSiIP1	0,174133	2,296	0,7	5	101,3	1/1	11,334	94,06 %
G908-3	0,076539	1,005	0,5	6	515,3	1/1	0,976	94,72 %
G908-3	0,076342	1,003	0,6	6	515,3	1/1	0,973	94,48 %
G908-3	0,075799	0,996	0,2	6	515,3	1/1	0,966	93,81 %
G908-3	0,076106	1,000	0,9	6	515,3	1/1	0,970	94,19 %
G910-4	0,238304	3,157	0,3	6	102,3	1/1	15,428	91,18 %
G910-4	0,237879	3,151	0,3	6	102,3	1/1	15,400	91,02 %
G910-4	0,235465	3,118	0,3	6	102,3	1/1	15,240	90,07 %
G910-4	0,236854	3,137	0,7	6	102,3	1/1	15,332	90,62 %
HiSiIP1	0,173250	2,284	0,9	6	100,3	1/1	11,388	94,51 %
HiSiIP1	0,173485	2,288	0,3	6	100,3	1/1	11,404	94,64 %
HiSiIP1	0,172360	2,273	0,6	6	100,3	1/1	11,329	94,02 %
HiSiIP1	0,172146	2,270	0,6	6	100,3	1/1	11,315	93,90 %

Validointiraportti

Lineaarisuusalue

Lineaarisuusalue	0 - 7,5 mg/l
Korrelaatiokerroin	0,9997

Mittausalueen varmennus

Mittausalue varmennettiin vertailemalla mitattuja ja varmennettuja pitoisuuksia regressioanalyysillä. Taulukossa on kuvattu analyysistä saatu regressiosuora.

Mittausalueen varmennus	
kulmakerroin	0,956812
leikkauspiste	-0,10849
korrelaatiokerroin	0,999358

Toteamisraja

Otoskoko	124
Toteamisraja	0,015 mg/l

Määrittämisraja

Tutkittu mittaamalla menetelmän suorituskykyä 0,06 mg/kg vertailumateriaalinäytteillä.

Mittaustulosten lukumäärä	11
Mittausten keskiarvo	0,0491
Satunnaisvirhe mg/kg	0,0085
Satunnaisvirhe %	17,22 %
Tarkkuus mg/kg	-0,0109
Tarkkuus %	-18,20 %

Selektiivisyys

1 mg/l Au-näytteeseen lisätyn raudan aiheuttama tulosten vaihtelu ilmoitettuna vaihteluvälinä ja mittaustuloksiin sovitettuna suorana.

	Vanha matriisi 60-400 mg/l Fe	Uusi matriisi 0-1000 mg/l Fe
min	0,9933	0,9856
max	1,0352	1,0103
vaihteluväli	0,0420	0,0247
kulmakerroin	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$-1,79 \cdot 10^{-5}$
leikkauspiste	0,9922	1,0076

Saanto ja jäämäkulta

Vertailumateriaali mg/kg	n	\bar{x}	Saanto			Jäämäkulta		
			min	max	\bar{x}	mg/kg	%	
G908-1	0,06	11	0,049	43,83 %	94,68 %	81,80 %		
G314-4	0,14	4	0,113	78,92 %	81,94 %	80,36 %		
G311-3	0,27	3	0,248	90,50 %	92,49 %	91,72 %		
G908-3	1,03	15	0,965	91,39 %	95,01 %	93,72 %	0,009	0,874 %
G912-2	2,51	3	2,359	93,85 %	94,15 %	93,98 %	0,029	1,155 %
HiSiIP1	12,05	14	11,440	93,90 %	96,94 %	94,94 %	0,013	0,108 %
G910-4	16,92	15	15,658	90,07 %	95,29 %	92,54 %	0,113	0,668 %
SQ48	30,25	4	29,272	95,98 %	97,35 %	96,77 %	0,024	0,079 %
G313-10	46,27	3	44,518	95,99 %	96,57 %	96,21 %	0,226	0,488 %

Tarkkuus ja oikeellisuus

Vertailumateriaali mg/kg	Systemaattinen virhe						Satunnaisvirhe	
	\bar{x}	min	max	t	t-kriit.	s	s%	
G908-3	1,03	-6,28 %	-8,61 %	-4,99 %	21,77	2,14	0,012	1,19 %
HiSiIP1	12,05	-5,06 %	-6,10 %	-3,06 %	20,42	2,16	0,112	0,98 %
G910-4	16,92	-7,46 %	-9,93 %	-4,71 %	17,02	2,14	0,287	1,83 %

Toistettavuus

CRM	\bar{x}	min	max	S _w	S _w %	S _b	S _b %	St	St %	F	F-kriit.
G908-3 1,03 mg/kg	0,96	0,94	0,98	0,005	0,57 %	0,013	1,30 %	0,014	1,42 %	16,734	4,066
HiSiIP1 12,05 mg/kg	11,46	11,33	11,68	0,072	0,63 %	0,091	0,79 %	0,116	1,01 %	5,76	4,066
G910-4 16,92 mg/kg	15,67	15,24	16,12	0,067	0,43 %	0,302	1,93 %	0,309	1,97 %	61,156	4,066

Mittausepävarmuus

Laajennettu mittausepävarmuus U on ilmoitettu 95 %:n luottamuvälillä.

	Mittausalue	
	alle 5 mg/l	yli 5 mg/l
<i>u</i>	2,60 %	2,82 %
<i>U</i>	5,21 %	5,65 %

Epävarmuusarviossa huomioitua epävarmuuden lähteet.

Epävarmuuskomponentti	standardiepävarmuus
satunnaisvirhe	1,98 %
poikkeama	1,40 %
näytteen punnitus	0,35 %
veden lisäys	0,71 %
näytteen laimennus	1,10 %
kalibrointiliuos	0,52 %

Data kerätty PAL-eristä M1300 -M1745			
AAS: Perkin Elmer AA400			pitoisuus
QC Blank -näytteet			mg/l
-0,00650	-0,00888	-0,00339	0,00740
-0,00953	0,00264	0,00086	0,00112
-0,00070	0,00628	0,00915	-0,00256
0,00008	0,00438	0,01183	-0,00527
-0,00758	0,00255	0,00361	-0,00200
-0,00106	0,01317	0,00772	-0,00357
0,00144	0,00122	0,00332	-0,00333
-0,00084	-0,00089	0,00361	-0,00615
-0,00974	-0,00620	0,00772	-0,00516
-0,00724	-0,00325	0,00332	-0,00018
0,00156	0,00215	-0,00447	-0,00615
0,00037	-0,00165	-0,00659	-0,00516
0,00534	-0,00032	-0,01144	-0,00018
-0,00156	-0,00116	-0,00570	0,00977
-0,00256	-0,00137	-0,00116	0,00036
-0,00066	0,00332	0,00131	-0,00352
-0,00091	0,00030	-0,00342	-0,00579
0,00261	0,00863	0,00328	-0,00063
0,00830	0,00141	0,00451	-0,00063
-0,00409	-0,00682	0,00857	0,00794
-0,00465	-0,00557	-0,00514	-0,00885
0,00159	-0,01011	-0,00379	0,00043
0,00363	-0,00217	-0,01051	0,00554
0,00116	0,00210	0,00792	-0,00843
-0,00994	-0,01011	0,00101	-0,00086
-0,00973	-0,00217	-0,00393	-0,00893
0,00296	0,00210	0,00221	-0,00503
0,00216	0,00435	-0,00206	-0,00847
-0,00627	0,00726	-0,01185	-0,00679
-0,00076	0,00337	-0,00396	-0,01119
0,00251	-0,00944	-0,00154	-0,00043

Vanhan menetelmän matriisi 1 mg/l Au-liuokset	
Fe (mg/l)	Au mitattu (mg/l)
60	0,9939
60	0,9933
200	1,0204
200	1,0266
400	1,0352
400	1,0311

Uudistetun menetelmän matriisi 1 mg/l Au-liuokset	
Fe (mg/l)	Au mitattu (mg/l)
0	0,9957
0	1,0096
0	1,0099
100	1,0096
100	1,0039
100	1,0037
100	1,0060
500	1,0103
500	1,0051
500	0,9997
500	0,9956
1000	0,9859
1000	0,9890
1000	0,9907
1000	0,9856

Report Number: A16-04478

Report Date: 15/6/2016

Analyte Symbol	Au	Mass
Unit Symbol	ppb	g
Detection Limit	1	
<u>Analysis Method</u>	<u>FA-INAA</u>	<u>FA-INAA</u>
G908-3 res	9	30
G910-4 res	113	30
G912-2 res	29	30
SQ48 res	24	30
HiSilP1 res	13	30
G310-10 res	226	30

Vertailumateriaali	G908-3	
Varmennettu pitoisuus (mg/kg)	1,03	
Mittaustulokset	pitoisuus (mg/kg)	tarkkuus-%
	0,97	-5,4 %
	0,98	-5,0 %
	0,98	-5,3 %
	0,97	-5,5 %
	0,96	-7,0 %
	0,94	-8,6 %
	0,94	-8,5 %
	0,97	-6,3 %
	0,96	-6,4 %
	0,96	-6,8 %
	0,96	-6,6 %
	0,98	-5,3 %
	0,97	-5,5 %
	0,97	-6,2 %
0,97	-5,8 %	

Vertailumateriaali	HiSiIP1	
Varmennettu pitoisuus (mg/kg)	12,05	
Mittaustulokset	pitoisuus (mg/kg)	tarkkuus-%
	11,49	-4,7 %
	11,68	-3,1 %
	11,61	-3,7 %
	11,57	-4,0 %
	11,48	-4,8 %
	11,39	-5,5 %
	11,43	-5,2 %
	11,37	-5,7 %
	11,39	-5,5 %
	11,33	-5,9 %
	11,39	-5,5 %
	11,40	-5,4 %
	11,33	-6,0 %
	11,32	-6,1 %

Vertailumateriaali	G910-4	
Varmennettu pitoisuus (mg/kg)	16,92	
Mittaustulokset	pitoisuus (mg/kg)	tarkkuus-%
	16,03	-5,3 %
	16,12	-4,7 %
	16,09	-4,9 %
	16,04	-5,2 %
	15,70	-7,2 %
	15,64	-7,6 %
	15,62	-7,7 %
	15,62	-7,7 %
	15,60	-7,8 %
	15,51	-8,3 %
	15,48	-8,5 %
	15,43	-8,8 %
	15,40	-9,0 %
	15,24	-9,9 %
15,33	-9,4 %	

G908-3 varmennettu pitoisuus 1,03 mg/kg			
1. päivä	2. päivä	3. päivä	4. päivä
0,97	0,96	0,97	0,98
0,98	0,94	0,96	0,97
0,98	0,94	0,96	0,97

HiSiIP1 varmennettu pitoisuus 12,05 mg/kg			
1. päivä	2. päivä	3. päivä	4. päivä
11,49	11,57	11,43	11,39
11,68	11,48	11,37	11,40
11,61	11,39	11,39	11,33

G910-4 varmennettu pitoisuus 16,92 mg/kg			
1. päivä	2. päivä	3. päivä	4. päivä
16,03	15,70	15,62	15,43
16,12	15,64	15,60	15,40
16,09	15,62	15,51	15,24

Anova: yksisuuntainen G908-3 varmennettu pit. 1,03 mg/kg

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1. päivä	3	2,928985	0,976328	4,16E-06
2. päivä	3	2,840812	0,946937	8,39E-05
3. päivä	3	2,888991	0,962997	7,96E-06
4. päivä	3	2,914971	0,971657	2,39E-05

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,001506	3	0,000502	16,73392	0,000829	4,066180551
Ryhmissä	0,00024	8	3E-05			
Yhteensä	0,001745	11				

Anova: yksisuuntainen HiSiIP1 varmennettu pit. 12,05 mg/kg

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1. päivä	3	34,77642	11,59214	0,009639
2. päivä	3	34,43867	11,47956	0,008532
3. päivä	3	34,17854	11,39285	0,000967
4. päivä	3	34,12124	11,37375	0,00155

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,089373	3	0,029791	5,7604	0,021312	4,066180551
Ryhmissä	0,041374	8	0,005172			
Yhteensä	0,130747	11				

Anova: yksisuuntainen G910-4 varmennettu pit. 16,92 mg/kg

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>Lukumäärä</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
1. päivä	3	48,24791	16,08264	0,002251
2. päivä	3	46,96113	15,65371	0,00179
3. päivä	3	46,73579	15,5786	0,003854
4. päivä	3	46,06805	15,35602	0,010252

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>NS</i>	<i>va</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,832365	3	0,277455	61,15562	7,37E-06	4,066180551
Ryhmissä	0,036295	8	0,004537			
Yhteensä	0,86866	11				

Laadunvalvontanäytteen mittaustulokset:

Geostats G313-10			Varmennettu pit. 45,86 mg/kg			
Otoskoko 294			10 g näytteen pit. 0,9172 mg/kg			
0,9100	0,9100	0,9100	0,9000	0,9000	0,9100	0,9000
0,9800	0,8900	0,8976	0,9100	0,8900	0,9200	0,8900
0,9000	0,8900	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000
0,8800	0,9000	0,9300	0,9100	0,8800	0,9700	0,9000
0,9200	0,9100	0,9200	0,8900	0,8800	0,9400	0,8900
0,9000	0,9000	0,9400	0,9200	0,9000	0,9200	0,8900
0,9100	0,9100	0,9200	0,8900	0,9000	0,9000	0,9200
0,9000	0,8800	0,9200	0,8800	0,8900	0,9100	0,9100
0,9200	0,8800	0,8800	0,9000	0,8800	0,9000	0,9100
0,9000	0,9000	0,9500	0,9300	0,9200	0,9100	0,8900
0,8800	0,8900	0,9000	0,9000	0,9000	0,9400	0,8900
0,9000	0,9000	0,9200	0,9300	0,9000	0,9200	0,9000
0,9000	0,9100	0,8900	0,9200	0,9200	0,9100	0,9300
0,8800	0,9100	0,9100	0,9000	0,9200	0,9400	0,8900
0,9400	0,9000	0,9100	0,9000	0,9300	0,9100	0,8700
0,8800	0,9100	0,9300	0,9000	0,9100	0,9400	0,8700
0,9400	0,9100	0,9000	0,9100	0,9074	0,8900	0,8700
0,9200	0,9100	0,9200	0,9000	0,8894	0,9300	0,9000
0,9200	0,9200	0,9000	0,8900	0,9100	0,9400	0,9000
0,9200	0,9100	0,8700	0,9300	0,9100	0,9344	0,9200
0,9000	0,9300	0,9200	0,8600	0,9100	0,9200	0,9100
0,9200	0,9200	0,9300	0,9000	0,9200	0,9200	0,9200
0,9200	0,9000	0,9200	0,9100	0,9400	0,9100	0,8900
0,8900	0,9000	0,8900	0,9200	0,8900	0,9100	0,8900
0,9400	0,9100	0,8900	0,9000	0,9100	0,9200	0,9300
0,9000	0,9200	0,9100	0,8600	0,9100	0,9000	0,9000
0,8900	0,8900	0,9000	0,9100	0,9626	0,9100	0,8800
0,8900	0,9000	0,9100	0,9200	0,9000	0,9000	0,8800
0,9000	0,9000	0,8800	0,9200	0,9300	0,9300	0,9013
0,8900	0,9100	0,8800	0,9400	0,9200	0,9000	0,9161
0,9000	0,9100	0,8800	0,9500	0,9200	0,8900	0,8997
0,9400	0,9000	0,8900	0,9100	0,9200	0,9100	0,9337
0,9300	0,8900	0,8900	0,9000	0,9200	0,8800	0,9303
0,9000	0,9100	0,8800	0,9300	0,9100	0,9300	0,8950
0,9000	0,8900	0,9000	0,9100	0,9100	0,9200	0,9022
0,9000	0,9200	0,9100	0,9000	0,9200	0,9000	0,9110
0,8800	0,9000	0,9100	0,9200	0,9100	0,8900	0,9104
0,8800	0,8700	0,9400	0,8900	0,9100	0,8800	0,8952
0,9000	0,9100	0,9100	0,9300	0,9100	0,8800	0,9100
0,8900	0,9000	0,9200	0,9100	0,9100	0,8900	0,9064
0,8900	0,9400	0,8900	0,9300	0,9100	0,8900	0,9158
0,8900	0,8900	0,8900	0,9000	0,9100	0,8900	0,9000

Laadunvalvontanäytteet	
Tavoitepitoisuus	0,9172 mg/kg
Keskiarvo	0,9066 mg/kg
Keskihajonta	0,0180 mg/kg
RSD	1,981 %
Otoskoko	294

Vertailumateriaalin pitoisuuden epävarmuus:

Vertailumateriaalin pitoisuus, u(Cref)	
Pitoisuus	45,86 mg/l
95 %:n luottamusväli	0,703 mg/l
keskihajonta	0,359 mg/l
standardiepävarmuus	0,782 %

Pitoisuuden luottamusväli on saatu valmistajan spesifikaatiosta (10).

Laadunvalvontanäytteiden tuloksista laskettu poikkeaman aiheuttama epävarmuus:

Systemaattinen virhe, u(bias)	
bias	-1,156 %
s_{bias}/\sqrt{n}	0,116 %
u(Cref)	0,782 %
u(bias)	1,401 %

Veden lisäyksen aiheuttama mittausepävarmuus:

Katkaistulla 0,5 l mittalasilla mitatun veden massa (g)	
	498,9
	495,2
	494,7
	495,8
	498,6
	497,1
	505,3
	501,1
	506,1
	500,8
	498,6
	500,4
	507,4
	502,4
	497,2
	498,7
	500,4
	498,9
	498,4
	503,7
Keskiarvo	499,985
Keskihajonta	3,534
RSD%	0,71 %

500 g näytteen punnitsemisen epävarmuus:

	epävarmuus (g)	standardiepävarmuus	
		g	%
Vaa'an epävarmuus (suorakulmainen jakauma)	1	0,577	0,115 %
Taaraamisen ja punnitsemisen yhdistetty epävarmuus			0,163 %
Punnitustulosten vaihtelu (95 %:n luottamusväli.)	3	1,531	0,306 %
Koko näytteen punnituksen yhdistetty epävarmuus			0,347 %

Yli 5 mg/l näytteiden laimennuksen aiheuttama epävarmuus:

Brand Transferpette®S 5 ml säädettävä mäntäpipetti	
Tarkkuus	0,60 %
Toistotarkkuus	0,20 %
Yhdistetty epävarmuus	0,63 %
Kolmen pipetoinnin yhdistetty epävarmuus	1,10 %

Tiedot pipetin tarkkuudesta ja toistotarkkuudesta on saatu valmistajan spesifikaatiosta (11).

Kalibroitiliuoksen epävarmuus:

	arvo	epävarmuus	standardiepävarmuus	
			u(x)	u(x)/x
1000 ppm kantaliuos	1000 mg/l	10 mg/l	5,102 mg/l	0,510 %
100 ppm kantaliuos				
200 ml mittapullo	200 ml	0,15 ml	0,061 ml	0,031 %
20 ml lasipipetti	20 ml	0,03 ml	0,012 ml	0,061 %
5 ppm standardi				
500 ml mittapullo	500 ml	0,25 ml	0,102 ml	0,020 %
25 ml lasipipetti	25 ml	0,03 ml	0,012 ml	0,049 %
Yhdistetty epävarmuus				0,518 %

Tiedot standardiliuoksen pitoisuuden luottamusvälistä ja täyspipettien sekä mittapullojen virherajoista on saatu valmistajan spesifikaatiosta (12, 13, 14)