

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2022

Heidi Dunderfelt

Kierrätyspolttoaineiden elohopeapitoisuuden määrittämenetelmän validointi



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2022 | 36 sivua

Heidi Dunderfelt

Kierrätyspolttoaineiden elohopeapitoisuuden määrittämenetelmän validointi

Opinnäytetyön tarkoituksena oli validoida kierrätyspolttoaineiden elohopeapitoisuuden määrittämiseen tarkoitettu atomifluoresenssispektrometrinen menetelmä. Menetelmä pohjautuu standardiin SFS-EN ISO 17852. Toimeksiantajana toimi Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Validoinnissa tutkittiin menetelmän lineaarisuus, toteamis- ja määrittärajat sekä mittausepävarmuus. Lineaarisuus tutkittiin käyttämällä pienimmän neliösumman suoraa. Toteamis- ja määrittärajat saatiin määrittämällä nollanäytettä 20 eri sarjassa. Laajennettu mittausepävarmuus arvioitiin satunnaisvirheen ja standardinäytteiden systemaattisen virheen tarkastelulla. Uusittavuutta arvioitiin osallistamalla kansalliseen vertailututkimukseen.

Menetelmä todettiin lineaariseksi korrelaatiokertoimen ja jäännöskuvaajan perusteella. Toteamisrajaksi saatiin 0,06 µg/l ja määrittärajaksi 0,20 µg/l. Satunnaisvirheeksi saatiin 2,3 % ja systemaattiseksi virheeksi 5,5 %. Kokonaismittausepävarmuus oli 6 % ja laajennettu mittausepävarmuus 12 %. Menetelmävertailussa vertailtiin tunnetun pitoisuuden omaavia näytteitä kahdella eri menetelmällä. Vertailutulokset olivat hyväksytyjä. Validoinnin tuloksena menetelmä voidaan akkreditoida ja ottaa käyttöön.

Asiasanat:

validointi, elohopea, atomifluoresenssispektrometri, kierrätyspolttoaine

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical and Materials Engineering

2022 | 36 pages

Heidi Dunderfelt

Validation of a method for determining mercury content of recovered fuels

The objective of this thesis was to validate an atomic fluorescence spectrometric method to define the mercury content of recovered fuels. The method is based on the SFS-EN ISO 17852 standard, and the client of this thesis was Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy.

Linearity of the method, detection and determination limits and measurement uncertainty were studied in the validation. Linearity was studied with a least squares method. The detection and determination limits were found out by determining blank sample in 20 different sequences. The extended measurement uncertainty was evaluated by observing random error and systematic error of a standard sample. Reproducibility was evaluated by participating in a national comparison test.

The method was found to be linear by the coefficient of correlation and a residual graph. Detection limit was 0.06 µg/l and the determination limit 0.20 µg/l. The random error was 2.3 % and the systematic error 5.5 %. The overall measurement uncertainty was 6 % and the extended 12 %. Two different methods were used to compare the known concentration of sample. As a result of the validation, the method can be accredited and put into use.

Keywords:

validation, mercury, atomic fluorescence spectrometer, reusable fuel

Sisältö

Käytetyt lyhenteet tai sanasto	6
1 Johdanto	7
2 Elohopea	8
2.1 Altistuminen	8
2.2 Päästölähteitä	8
2.3 Valvonta	9
2.4 Elohopean määrittymenetelmät	9
3 Kierrätyspolttoaineet	10
4 Menetelmän validointi	11
4.1 Validoinnin tavoite	11
4.2 Validoinninparametrit	11
5 Kokeellinen osa	19
5.1 Käytetty laitteisto ja toimintaperiaate	19
5.2 Näytteen esikäsittely	20
5.3 Reagenssit	21
5.3.1 Kalibrointiliuokset	22
5.3.2 Kontrollinäytteet	23
5.4 Validoinnin parametrit	25
5.5 Mittausten suoritus	26
6 Tulokset	27
6.1 Lineaarinen mittausalue	27
6.2 Toteamis- ja määrittäysraja	29
6.3 Mittausepävarmuus	30
6.4 Uusittavuus	33
6.5 Menetelmävertailu	33
7 Yhteenveto	35

Lähteet	36
----------------	-----------

Kuvat

Kuva 1. PSA-analysaattori	19
Kuva 2. Automaattinen näytteensyöttäjä	19
Kuva 4. Kalibroitisuora	26
Kuva 5. Standardikuvaaja	28
Kuva 6. Jäännöskuvaaja	28
Kuva 7. Suhteellisen keskihajonnan riippuvuus pitoisuudesta	31

Taulukot

Taulukko 1. Määrityksessä käytetyt reagenssit	21
Taulukko 2. Määrityksessä käytetyt työliuokset	22
Taulukko 3. Määrityksessä käytetyt standardiliuokset	22
Taulukko 4. Epäorgaaniset välilaimennokset	23
Taulukko 5. Epäorgaaniset kontrollit	23
Taulukko 6. Orgaaniset välilaimennokset	24
Taulukko 7. Orgaaniset kontrollit	24
Taulukko 8. Standardi pitoisuudet	27
Taulukko 9. Nollanäytteiden tulokset	29
Taulukko 10. Rinnakkaistulokset, suhteelliset erotukset ja -keskihajonnat	30
Taulukko 11. Systemaattisen virheen arviointi	32
Taulukko 12. Vertailukokeet	33
Taulukko 13. Menetelmävertailu	34
Taulukko 14. Tulosten vertailu tunnettuun pitoisuuteen	34

Käytetyt lyhenteet tai sanasto

ICP-MS	Plasma massaspektrometri
PSA	Atomifluoresenssispektrometri
REF	Kierrätyspolttoaine

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy:n laboratoriossa Turussa. Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy tekee vesien- ja ympäristösuojeluun liittyviä tutkimuksia ja selvityksiä, sekä tarjoaa asiantuntijapalveluita yrityksille, yhteisöille ja yksityisasiakkaille. Laboratorio on FINAS-akkreditoitu testauslaboratorio.

Elohopea on raskasmetalli, jota esiintyy maaperässä luonnostaan ja seurauksena ihmisen toiminnasta. Suomessa elohopeaa pääsee ympäristöön energia- tuotannosta ja metalliteollisuudesta. Ympäristölainsäädäntö velvoittaa seuraamaan elohopean vapautumista luontoon.

Kierrätyspolttoaineet tuotetaan vaarattomasta jätteestä. Standardissa SFS-EN ISO 21640:2021 otetaan kantaa muuan muassa teholliseen lämpöarvoon saapumistilassa, klooripitoisuuteen ja elohopeapitoisuuteen.

Tässä työssä on käytetty kylmähöyry atomifluoresenssispektrometriaa (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, CV-AFS). Tekniikka soveltuu hyvin elohopean määrittämiseen, koska sillä voidaan mitata alhaisia elohopeapitoisuuksia.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää atomifluoresenssispektrometrille (PSA-analysaattori) menetelmä, jolla voidaan mitata elohopeapitoisuuksia kierrätyspolttoaineista. Menetelmä pohjautuu standardiin SFS-EN ISO 17852.

Menetelmän kalibrointi todettiin lineaariseksi, määritettiin toteamis- ja määrittämiss raja, sekä kokonaismittausepävarmuus ja laajennettu mittausepävarmuus satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Validoinnin tuloksena menetelmä voidaan akkreditoida ja ottaa käyttöön.

2 Elohopea

Elohopeaa esiintyy maaperässä luonnostaan ja sitä vapautuu ympäristöön myös ihmisen toiminnan seurauksena. Elohopeaa esiintyy eri kemiallisissa muodoissa, kuten alkuainemuodossa, ionimuodossa ja useana orgaanisena yhdisteenä ympäristössä. Ihmiselle haitallisin orgaanisista eli hiiltä sisältävistä elohopea yhdisteistä on metyylielohopea (THL).

2.1 Altistuminen

Pääsääntöisesti ihminen altistuu elohopealle ravinnon kautta. Merkittävimpiä lähteitä ihmiselle on ravintoketjun huipulla olevat suuret petokalat. Noin 95 % metyylielohopeasta imeytyy ruuansulatuskanavassa ja elimistössä sen puoliintumisaika on noin 50 vuorokautta. Alle 46 µg/l veren elohopeapitoisuudesta ei aiheudu merkittäviä terveysriskejä Euroopan elintarvikeviranomaisen EFSA:n mukaan. Mitatut veren elohopeapitoisuudet ovat Suomessa pienempiä kuin EFSA:n arvioima raja-arvo (THL).

2.2 Päästölähteitä

Ihmisen toiminnasta syntyy merkittävä osa elohopea päästöistä, mutta sitä pääsee ympäristöön myös tulivuorenpurkausten ja kiviaineksen rapautumisen yhteydessä. Pienimuotoinen kullankaivuu, fossiiliset polttoaineet ja teollisuus ovat suurimpia päästölähteitä maailmanlaajuisesti. Viime vuosina Aasiassa elohopeapäästöt ovat kasvaneet ja noin puolet päästöistä on sieltä lähtöisin. Samaan aikaan Euroopassa ja Pohjois-Amerikassa päästöt ovat pienentyneet (THL).

Elohopeaa pääsee ympäristöön Suomessa esimerkiksi energiatuotannosta ja metalliteollisuudesta. Elohopea voi kulkeutua ilmakehässä pitkiä matkoja, jopa mantereelta toiselle. Viimeisen kymmenen vuoden aikana Suomeen päätyvä elohopealasku ei ole pienentynyt merkittävästi (THL).

Metylaatioksi kutsutussa prosessissa elohopea voi muuntua metyylielohopeaksi vesiympäristössä, erityisesti hapettomissa olosuhteissa, jolloin bakteerit muuntavat maaperään ja sedimenttiin varastoitunutta elohopeaa (THL).

2.3 Valvonta

Elohopea-asetuksen 5 ja 8 artiklassa tarkoitettujen tuotantoa ja markkinoille saattamista koskevien kieltojen ja rajoitusten noudattamista valvoo Suomessa Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes). Elohopeaa sisältävien tuotteiden viennin ja tuontia valvoo Tulli, ja elohopean käytön rajoituksia valvovat ELY-keskukset ja kunnan ympäristöviranomaiset. Elohopea-asetuksen toimivaltaisena viranomaisena toimii Suomen ympäristökeskus. Tukes on kuitenkin toimivaltainen viranomaisena uusien lisättyä elohopeaa sisältävien tuotteiden ja valmistusprosessien arvioinnin osalta (8 artiklan 3 kohta). Esimerkiksi kosmetiikassa, leluissa, sähkö- ja elektroniikkalaitteissa ja mittalaitteissa elohopeaa rajoitetaan myös muilla säädöksillä (Tukes).

2.4 Elohopean määritysmenetelmät

Yleisimpiä analyysimenetelmiä elohopean määrittämiseen ovat kylmähöyry atomiabsorptiospektrometria (Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry, CV-AAS), induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, ICP-MS), sekä liekkiön kylmähöyrytekniikka atomifluoresenssispektrometria (Jaarinen & Niiranen 2005).

3 Kierrätyspolttoaineet

Mietittäessä jätehuollon mahdollisuuksia vähentää kasvihuonepäästöjä, jätteen energiahyötykäyttö on avainasemassa. Kasvihuonepäästöjä vähennetään tehokkaimmin valmistamalla jätteestä laadukasta kierrätyspolttoainetta, joka poltetaan lämmön ja sähkön yhteistuotantolaitoksissa, sementtihuoneissa tai teollisuuden kattiloissa (YTP 2010).

Suomella on pitkät perinteet kierrätyspolttoaineen käytössä ja pääosin kierrätysteknologia onkin suomalaista. Myös Euroopassa on lisääntynyt kiinnostus kierrätyspolttoaineen käyttöön, koska biohajoavien jätteiden kaatopaikkasijoittamista rajoitetaan kaatopaikkadirektiivin mukaan (YTP 2010).

Lämpöarvoltaan kierrätyspolttoaine on erinomaista ja se halutaan hyödyntää tehokkaasti, uusituvan energian käytön vaatimusten lisääntyessä jatkuvasti. Joustavuus ja helppo varastoitavuus on myös kierrätyspolttoaineen etuna (YTP 2010).

Kierrätyspolttoaineet tuotetaan vaarattomasta jätteestä. Materiaalina voi olla muun muassa tuotantokohtaista jätettä, kiinteää yhdyskuntajätettä, teollisuusjätettä, rakennus- ja purkujätettä ja puhdistamolietettä. (SFS EN ISO 21640:2021)

Kierrätyspolttoaineiden kolme tärkeintä tekijää luokitusjärjestelmässä ovat taloudellinen tekijä (tehollinen lämpöarvo), tekninen tekijä (klooripitoisuus) ja ympäristötekijä (elohopeapitoisuus). Luokat antavat myös rajat esittämällä kierrätyspolttoaineiksi nimettäville polttoaineille teholliset minimilämpöarvot ja kloorin ja elohopean maksimiarvot. Luokkia on yhteensä viisi. (SFS EN ISO 21640:2021)

4 Menetelmän validointi

Validointi eli varmentaminen on menettely, jolla arvioidaan tiettyyn käyttötarkoitukseen tarkoitetun menetelmän tai laitteen soveltuvuutta ja suorituskykyä. Menetelmän luotettavuutta kuvaavat vertailuarvot parametreille saadaan validoinnilla. Riippuen menetelmästä ja sen käyttötarkoituksesta validoinnille on asetettava vaatimukset tapauskohtaisesti. Validointitulosten tulee täyttää lain ja säästösten vaatimukset, olla loogisesti oikeita, sopivia käyttötarkoitukseen ja biologisen tai muun luokituksen mukaisia, nämä kaikki varmennetaan validoinnilla. Tutkittava analyysimenetelmä ja sen käyttötarkoitus määräävät validoinnin laajuuden (Hägg 2016).

4.1 Validoinnin tavoite

Validoinnissa on olennaista arvioida mittausmenetelmän suorituskykyä ja menetelmän soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen. Laatutavoitteet osataan asettaa tapauskohtaisesti oikein, kun matriisi tunnetaan riittävän hyvin. Tavoitteet validoinnille voi asettaa laboratorio itse, asiakas tai viranomainen. Nämä tekijät määrittävät esimerkiksi menetelmän pitoisuuksien pienuuden ja tulosten tarkkuuden. Validoinnilla ei aina pyritä mahdollisimman alhaisiin määritysrajoihin vaan voidaan pyrkiä tunnistamaan myös menetelmään liittyviä häiriöitä (selektiivisyys, spesifisyys) ja kriittiset suureet. Validoinnissa kannattaa keskittyä oikeasti merkityksellisiin tuloksiin, kriittisiin parametreihin ja tekijöihin (Hägg 2016).

4.2 Validoinninparametrit

Selektiivisyys ja spesifisyys

Selektiivisyys tarkoittaa menetelmän kykyä määrittää tarkasti ja spesifisesti analyytti, kun näytematriisissa esiintyy muita komponentteja tietynlaisissa mitausolosuhteissa. Spesifisyys tarkoittaa menetelmän kykyä mitata vain tarkoitettua analyyttia (Ehder 2005).

Lineaarisuus ja mittausalue

Mittausalue tarkoittaa mittasuureen arvojen joukkoa, jolla mittauslaitteen virhe pysyy spesifioiduissa rajoissa. Menetelmän mittausalueella analyttisessä ja kliinisessä kemiassa tarkoitetaan yleensä lineaarista mittausaluetta, laimennusrajaa tai analyttistä toiminta-aluetta (Ehder 2005).

Lineaarisuudella tarkoitetaan tiettyä aluetta, jolla menetelmä antaa hyväksyttävän lineaarisen korrelaation tulosten ja näytteistä tutkittavan aineen välillä. Suositellaan, että lineaarisuus määritetään vähintään viidellä eripitoisella näytteellä (nollanäytteen lisäksi), joiden mitattavan aineen pitoisuus kattaa koko mittausalueen. Tuloksista laaditaan regressiosuora käyttämällä pienimmän neliösumman menetelmää. Suorasta voidaan silmämääräisesti arvioida menetelmän lineaarinen alue (Ehder 2005).

Luotettava mittausalue määritetään, jotta voidaan saavuttaa hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys. Luotettava mittausalue on yleensä lineaarista aluetta laajempi (Ehder 2005).

Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysraja voidaan määrittää laskemalla keskihajonta sellaisen rinnakkaisnäytteen tuloksesta, joka sisältää määritettävää yhdistettä hyvin vähän tai ei ollenkaan. Arviointiin tulisi käytännössä valita samanlainen näyte matriisiltaan kuin määritettävä näyte. Aina tämä ei kuitenkaan ole mahdollista, joten testaukseen voidaan valita myös nollanäyte (Mäkinen ym. 1996).

Toteamisraja eli analyytin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa merkittävästi nollanäytteen arvosta ollen esim. kolme kertaa nollanäytteen keskihajonnan (s) suuruinen eli

$$\text{nollanäytteen keskiarvo} \pm 3 * s \quad (1)$$

Määrittämiss raja eli analyytin pienin pitoisuus näytetaustaa vastaan mitattuna, jolle voidaan suorittaa kvantitatiivisia mittauksia tietyllä luotettavuustasolla. Määrittämiss raja lasketaan nollanäytteen hajonnan (s) avulla.

$$\text{nollanäytteen keskiarvo} \pm 10 * s \quad (2)$$

(Jaarinen & Niiranen 2005.)

Saanto

Saanto tarkoittaa koko analyysimenetelmän tehoa havaita tutkittavan analyytin kokonaismäärää. Saantoon vaikuttavat häiritsevästi monet tekijät, joiden tunnistaminen ei aina onnistu. Tietyllä määrittämiss menetelmällä tietyn aineen saanto tulee aina määrittää menetelmäkohtaisesti. Muun muassa seuraavilla tavoilla voidaan tutkia määrittämiss aineen saantoa:

- Vertaamalla saatua tulosta saannoltaan tunnetun menetelmän tuloksiin
- Vertaamalla sertifioidulla matriisipohjaisella vertailumateriaalilla saatuihin tuloksiin
- Gravimetrisesti mitattujen tunnettujen lisäysten avulla

Useimmiten saanto R ilmoitetaan prosentteina tunnetun lisäyksen laskennallisesta arvosta:

$$R = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) * 100 \quad (3)$$

C_1 = useimpien tunnetuilla lisäyksillä tehtyjen mittausten keskiarvo

C_2 = mittaustulos näytteestä ilman tunnettua lisäystä

C_3 = tunnetun lisäyksen laskennallinen arvo

(Ehder 2005.)

Häiriökestävyys, toimintavarmuus

Häiriökestävyys tarkoittaa menetelmän antamien tulosten herkkyyttä pienille muutoksille testausolosuhteissa sekä suorituksen vaiheissa, laboratoriossa, henkilökunnassa jne. Mittausmenetelmän toimintavarmuus tarkoittaa hyväksytyjen tulosten tuottamista, vaikka mittausmenetelmän yksityiskohdissa olisi poikkeama. Mitä todennäköisimmin menettelytavat eri laboratorioista poikkeavat toisistaan, vaikka käytössä olisi sama menetelmä. Riippuen tapauksesta, poikkeavuudet voivat vaikuttaa tai olla vaikuttamatta merkittävästi menetelmän toimintavarmuuteen (Ehder 2005).

Tarkkuus

Mittauslaitteen tarkkuus tarkoittaa kykyä antaa lähellä todellista arvoa olevia vasteita, kun taas mittauksen tarkkuus tarkoittaa mittaustuloksen ja tosiarvon yhteensopivuutta. Tulosten tarkkuus pyritään määrittämään menetelmän validoinnissa arvioimalla systemaattista sekä satunnaista virhettä. Mittauksen oikeellisuutta ja toistotarkkuutta tutkimalla tarkastellaan menetelmän tarkkuutta (Ehder 2005).

Mittauksen oikeellisuus tarkoittaa useista mittauksista saatujen tulosten keskiarvon yhtäpitävyyttä mitattavan suureen sovitun tosiarvon kanssa. Yleensä mittauksen oikeellisuus ilmaistaan poikkeamana. Käytännössä menetelmällä saatuja mittaustuloksia verrataan tiettyyn referenssiarvoon, joka on saatu tunnetusta vertailumateriaalista tai toisen tunnetun menetelmän avulla. Toistotarkkuus tarkoittaa tunnetuissa olosuhteissa saatujen toisistaan riippumattomien mittaustulosten keskinäistä paikkansapitävyyttä (Ehder 2005).

Toistettavuus

Mittaustulosten toistettavuus tarkoittaa samoissa mittausolosuhteissa suoritettuja saman mitattavan suureen peräkkäisten mittaustulosten paikkansapitävyyttä. Kun määritys tehdään toistettavissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä, saavutetaan toistettavuus, joka tarkoittaa täsmällisyyttä. Toistettavuus

määritetään tekemällä erityyppisistä näytteistä eri pitoisuuksilla useita rinnakkaismääriytyksiä (Ehder 2005).

Uusittavuus

Uusittavuus tarkoittaa tulosten välistä yhtäpitävyyttä, kun määritykset on tehty samalla menetelmällä, mutta yhtä tai useampaa seuraavista on muutettu: mittaustilaite, suorituspaikka, suorittaja tai jokin muu oleellinen tekijä. Menetelmän uusittavuutta voidaan arvioida analysoimalla vertailumateriaalia ja osallistumalla vertailumittauksiin. Menetelmän uusittavuutta kuvaa kokonaishajonta. Laboratorion sisäistä uusittavuutta testataan pitkällä aikavälillä analysoimalla valvontänäytteitä tai vertailumateriaalin rinnakkaismääriytyksillä. Rinnakkaisten erotuksen perusteella lasketaan tulosaineistosta keskihajonta. Vertailuarvon avulla lasketaan todellinen uusittavuus (Hägg 2016).

Tuloksien tulkinnassa ja mittaustuloksien vertailussa käytetään tilastollisia menettelyjä. Tuloksia verrataan pätevyyskoejärjestäjän asettamaan vertailuarvoon tai vertailuarvoon, joka on hyväksytty muulla perusteella. Esimerkiksi kaavassa 4 tuloksen poikkeamaa vertailuarvosta, käytetään tulosten vertailussa (Hiltunen ym. 2011).

$$z_{tod} = \frac{x_i - x_{pt}}{s} \quad (4)$$

x_i = tulos

x_{pt} = vertailuarvo

s = tulosten keskihajonta

Uusittavuuden olleessa alle 2 on tulos hyväksyttävä, 2-3 on tulos kyseenalainen ja yli 3 tulosta ei voida hyväksyä (Hiltunen ym., 2011).

Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus on määritelty virhearvojen avulla ja se kuvaa mittaustulosten vaihtelua. Tietty epävarmuus liittyy jokaiseen menetelmään ja johtuu

yleensä virheistä tai epätarkkuuksista näytteenotossa, näytteen säilytyksessä, laitteissa tai analyysin eri vaiheissa. Mittausepävarmuus on arvio rajoista, jotka tietyllä todennäköisyydellä pitävät sisällään ”oikean” arvon. Mittausepävarmuus koostuu systemaattisesta ja satunnaisesta virheestä, jotka esiintyvät mittauksissa. Menetelmän oikeellisuus kuvaa systemaattista virhettä ja toistotarkkuus satunnaisvirhettä (Hägg 2016).

Kokonaismittausepävarmuus saadaan, kun eri vaiheiden epävarmuustekijät u_i yhdistetään kaavalla 5.

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (5)$$

Laajennettu epävarmuus U , voidaan laskea kertomalla kokonaismittausepävarmuus kertoimella k , joka on tyypillisesti 2 tai 3. Kerroin 2 vastaa 95 % luotettavuusväliä ja kerroin 3 vastaa 99 % luotettavuusväliä (Mäkinen ym. 1996).

Satunnaisvirhettä arvioidaan analysoimalla rinnakkaisia näytteitä. Ensin lasketaan rinnakkaismääritysten erotus kaavan 6 mukaan. Keskiarvo lasketaan kaavan 7 mukaan. Kaavan 8 avulla lasketaan rinnakkaismääritysten suhteellinen erotus ja kaavalla 9 suhteellisten erotusten keskiarvo. Tulosjoukon suhteellinen keksihajonta lasketaan kaavan 10 mukaan.

$$r_b = |x_1 - x_2| \quad (6)$$

$$x_b = \frac{(x_1 + x_2)}{2} \quad (7)$$

$$r_b(\%) = 100 * \frac{|x_1 - x_2|}{x_b} \quad (8)$$

$$r(\%) = \frac{\sum_{b=1}^p r_b\%}{p} \quad (9)$$

$$CV_R = \frac{r\%}{1,128} \quad (10)$$

x_1 ja x_2 on rinnakkaismääritysten tulokset ja p on rinnakkaismääritysten lukumäärä (Mäkinen ym. 1996).

Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe tarkoittaa mitattavan suureen oletetun mittaustuloksen ja todellisen arvon tai sovitun arvon välistä eroa. Muun muassa seuraavat syyt voivat aiheuttaa mittalaitteen systemaattisen virheen:

- Mittalaitetta luetaan systemaattisesti väärin
- Mittalaite on säädetty väärän kalibroinnin perusteella
- Havaitsemistehokkuus on rajallinen
- Mittalaite on epäkuntoinen

Mittalaitteiden systemaattiset virheet on hyvä tunnistaa esim. mittausepävarmuuden määrittämisen vuoksi. Mittalaitteen jäljitettävästi suoritettu kalibrointi on hyvä apukeino. Yleensä mittalaitteen antama poikkeama ilmoitetaan prosentteina oikeasta tuloksesta, poikkeama voi vaihdella määrittämisen mukaan. Jos saatu tulos on suurempi tai pienempi kuin todellinen arvo, on määrittämisessä systemaattista virhettä. Systemaattinen virhe saadaan laskemalla määritysten ja teoreettisen arvon suhteellinen erotus kaavalla 11. (Mäkinen ym. 1996).

$$d_r(\%) = (x_i - T) * \frac{100\%}{T} \quad (11)$$

Määrittysten ja teoreettisen arvon suhteellisten erotusten keskiarvo d_r^- ja suhteellisten erotusten keskihajonta saadaan kaavasta 12. (Mäkinen ym. 1996).

$$s_{dr}(\%) = \sqrt{\frac{\sum (d_r(\%) - d_r^-(\%))^2}{n_2 - 1}} \quad (12)$$

t-testin avulla (kaava 13) voidaan arvioida systemaattisen virheen merkittävyyttä normaalijakautuneille tuloksille ($d_r(\%)$:n poikkeama nolasta). (Mäkinen ym. 1996).

$$t = \frac{|d_r^-(\%) - 0|}{S_{dr}(\%)} * \sqrt{n_2} \quad (13)$$

Jos laskettu tulos jää taulukon t-arvoa pienemmäksi, ei systemaattinen virhe ole merkitsevä (Mäkinen ym. 1996).

Menetelmävertailu

Kun menetelmä on validoitu, uudella menetelmällä saatuja tuloksia verrataan jollakin toisella menetelmällä saatuihin tuloksiin seuraavissa tilanteissa: (Mäkinen ym. 1996).

- Käytössä olevaan menetelmään tehdään muutoksia (esim. mittalaitteen uusinta)
- Laboratorion samanarvoisuutta verrataan viralliseen menetelmään (esim. standardimenetelmään)
- Uutta menetelmää verrataan vanhaan menetelmään
- Menetelmän vaihdon vaikutus tulostasoon halutaan tietää (esim. pitkäaikaiset seurantatutkimukset)

Erilaisia koejärjestelyjä ja tilastollisia testejä voidaan käyttää menetelmien välisessä vertailussa. Saksalaisen DIN 38 402 Teil 71 (1987) -standardin avulla voidaan tutkia esim. menetelmien mittausaluetta, lineaarisuutta, herkkyyttä, tarkkuutta ja toistettavuutta. Tilastollisessa tarkastelussa käytetään mm. Grubbin, F- ja t-testiä. Tuloksista lasketaan tulosparien erotusten keskiarvo d (kaava 14), varianssi s_d^2 (kaava 15) sekä t-testiarvo (kaava 16) (Mäkinen ym., 1996).

$$d = \frac{\sum d_i}{n} \quad (14)$$

$$s_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n - 1} \quad (15)$$

$$t = \frac{d}{\sqrt{\frac{s_d^2}{n}}} = \frac{d\sqrt{n}}{s_d} \quad (16)$$

5 Kokeellinen osa

5.1 Käytetty laitteisto ja toimintaperiaate

Elohopean määrittämiseen käytettiin Millennium Merlin 1631 PSA 10.035 analyysaattoria (kuva 1), johon kuuluivat automaattinen näytteensyöttäjä (kuva 2) ja tietokone.



Kuva 1. PSA-analysaattori



Kuva 2. Automaattinen näytteensyöttäjä

Näytteessä oleva elohopea pelkistetään laitteen kaasu-neste erottimessa elohopeahöyryksi. Elohopeahöyry absorboi ulkoisen valonlähteen lähettämää säteilyä. Virittyneiden atomien palatessa perustilaansa ne emittoivat ylimääräisen energiansa fotoneina. Tämän fluoresenssisäteilyn intensiteetti mitataan ja pitoisuus lasketaan piikin korkeudesta (PSA Customer Technical Information File 2013).

5.2 Näytteen esikäsittely

Kierrätyspolttoaineista määritettiin kuiva-aine, jonka jälkeen punnittiin noin 0,25 g näytettä mikroaaltouunin pussiin. Näytteeseen lisättiin varovasti 6 ml väkevää suolahappoa, 2 ml väkevää typpihappoa ja 2 ml vetyfluoridia. Sekoitettiin varovasti ja odotettiin, että kaasun kehitys loppuu. Tämän jälkeen näytteet märkäpoltettiin Cem Mars 6 mikroaaltouunissa, jonka jälkeen polttoastioden annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi. Jäähtyneisiin näytteisiin lisättiin 22 ml 4 % boorihappoa, laimennettiin 50 ml MilliQ-vedellä ja suodatettiin.

Näytteet laimennettiin niin, että elohopeapitoisuus oli 0-0,75 µg/l. Laimennettua näytettä otettiin 10 ml näytteenvaihtajan mittausputkeen, lisättiin 0,55 ml väkevää suolahappoa ja 0,22 ml kaliumbromidi-kaliumbromaattikäyttöliuosta. Sekoitettiin varovasti ja annettiin tasaantua vähintään 45 minuuttia. Ennen mittausta jokaiseen näytteeseen lisättiin vielä 0,22 ml 1 % askorbiinihappoa ja sekoitettiin hyvin.

5.3 Reagenssit

Taulukossa 1 on kerrottu työssä käytettävien reagenssien valmistus ja säilyvyys. Kaikki reagenssit laimennettiin MilliQ-veteen.

Taulukko 1. Määrittelyssä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Reagenssin valmistus	Säilymisaika
Kaliumbromidi-bromaattikäyttöliuos (Br+BrO)	50 % kaliumbromidia + 50 % kaliumbromaattia	Säilyy päivän
Kaliumbromidi	Kaliumbromidia liuotetaan 5,95 g 250 ml vettä	Säilyy noin 6 kk
Kaliumbromaatti	Kaliumbromaattia liuotetaan 1,39 g 150 ml vettä	Säilyy noin 6 kk
Tina(II)kloridiliuos, 2%	20 g tinakloridia liuotetaan 150 ml väkevää suolahappoa ja laimennetaan vedellä litraksi	Säilyy viikon
Askorbiinihappo, 1%	1 g askorbiinihappoa liuotetaan veteen ja laimennetaan 100 ml	Säilyy viikon
Reagenssinollaliuos	Laimennetaan 50 ml suolahappoa, 20 ml kaliumbromidi-kaliumbromaattikäyttöliuosta ja 20 ml 1 % askorbiinihappoa vedellä litraksi	Säilyy päivän

Kaasut

Argon N50, 99,999 %

Synteettinen ilma N50, 99,999 %

Käytettyjen kaasujen täytyi soveltua metallianalytiikkaan, eivätkä ne saaneet sisältää epäpuhtauksia.

5.3.1 Kalibrointiliuokset

Kalibroinnintyöliuokset valmistettiin taulukon 2 mukaisesti ja laimennettiin MilliQ-vedellä 50 millilitraksi. Kantaliuoksena käytettiin Perkin-Elmerin elohopealiuosta, jonka pitoisuus oli 10 µg/l. Liuosten annettiin tasaantua vähintään 45 minuuttia ennen käyttöä.

Taulukko 2. Määrittämissä käytetyt työliuokset

Työliuos	Pitoisuus (µg/l)	Suolahappo (ml)	Br+BrO (ml)	Pipetoitava liuos (ml)	
1	200	2,5	1,0	1,0	Kantaliuos
2	10	2,5	1,0	2,5	Työliuos 1
3	0,05	2,5	1,0	2,5	Työliuos 2

Elohopean kalibrointistandardit valmistettiin elohopean työliuoksista taulukon 3 mukaisesti. Liuokset laimennettiin reagenssinollaliuoksella 50 millilitraksi.

Taulukko 3. Määrittämissä käytetyt standardiliuokset

Standardi	Pitoisuus (µg/l)	Pipetoitava liuos (ml)	
1	0	0	
2	0,010	1,00	Työliuos 3
3	0,025	2,50	Työliuos 3
4	0,050	5,00	Työliuos 3
5	0,100	0,50	Työliuos 2
6	0,250	1,25	Työliuos 2
7	0,500	2,50	Työliuos 2
8	0,750	3,75	Työliuos 2

5.3.2 Kontrollinäytteet

Epäorgaaniset elohopeakontrollit

Välilaimennokset valmistettiin taulukon 4 mukaisesti. Välilaimennos 1 valmistettiin Alfa Asaer kantaliuoksesta. Kaikki välilaimennokset laimennettiin 50 millilitraksi MilliQ-vedellä. Liuosten annettiin tasaantua vähintään 45 min ennen käyttöä.

Taulukko 4. Epäorgaaniset välilaimennokset

Välilaimennos	Pitoisuus (µg/l)	Suolahappo (ml)	Br+BrO (ml)	Pipetoitava liuos (ml)	
1	20000	2,5	1,0	1,0	Kantaliuos
2	200	2,5	1,0	5,0	Välilaimennos 1
3	40	2,5	1,0	1,0	Välilaimennos 2
4	0,8	2,5	1,0	1,0	Välilaimennos 3

Epäorgaaniset kontrolliliuokset valmistettiin välilaimennoksista taulukon 5 mukaan. Liuokset laimennettiin 100 millilitraksi nollaliuoksella.

Taulukko 5. Epäorgaaniset kontrollit

Kontrolli	Pitoisuus (µg/l)	Pipetoitava liuos (ml)	
1	0,40	1,0	Välilaimennos 3
2	0,08	10,0	Välilaimennos 4
3	0,04	5,0	Välilaimennos 4

Orgaaniset elohopeakontrollit

Orgaaninen kantaliuos valmistettiin liuottamalla 262,5 mg fenyylielohopea-asetattia 12,5 millilitraan 100 % etikkahappoa ja laimennettiin MilliQ-vedellä 250 millilitraksi. Liuos säilyy 6 kuukautta.

Välilaimennokset valmistettiin taulukon 6 mukaisesti. Välilaimennokset laimennettiin 50 millilitraksi MilliQ-vedellä. Liuosten annettiin tasaantua 45 minuuttia ennen käyttöä.

Taulukko 6. Orgaaniset välilaimennokset

Välilaimennos	Pitoisuus (µg/l)	HCl (ml)	Br+BrO (ml)	Pipetoitava liuos (ml)	
1	62547	2,5	1,0	5,0	Kantaliuos
2	2502	2,5	1,0	2,0	Välilaimennos 1
3	50,04	2,5	1,0	1,0	Välilaimennos 2
4	1,001	2,5	1,0	1,0	Välilaimennos 3

Orgaaniset kontrolliliuokset valmistettiin välilaimennoksista taulukon 7 mukaan. Liuokset laimennettiin 100 millilitraksi nollaliuoksella.

Taulukko 7. Orgaaniset kontrollit

Kontrolli	Pitoisuus (µg/l)	Liuos (ml)	
1	0,50	1,0	Välilaimennos 3
2	0,05	5,0	Välilaimennos 4
3	0,02	2,0	Välilaimennos 4

5.4 Validoinnin parametrit

Lineaarinen mittausalue

Menetelmä kalibroitiin kaupallisilla liuoksilla. Lineaarisuutta tutkittiin kierrätyspolttoaineiden matriisitaustalla ja verrattiin vesikalibrointiin. Kalibroinneista tehtiin standardi- ja jäännöskuvaaja.

Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysraja arvioitiin analysoimalla nollanäytettä kahdessakymmenessä eri sarjassa. Tulosten keskihajonnan perusteella laskettiin toteamis- ja määrittäysraja matriisinäytteille.

Mittausepävarmuus

Kokonaismittausepävarmuuksien arvioinnissa huomioitiin sekä systemaattinen virhe (kontrollinäytteet) että satunnaisvirhe (rinnakkaisnäytteet).

Satunnaisvirhe

Satunnaisvirhettä arvioitiin analysoimalla näytteitä rinnakkaismäärittäyksinä. Näytteet analysoitiin useassa eri sarjassa.

Systemaattinen virhe

Systemaattista virhettä arvioitiin määrittämällä kontrollinäytettä kahdessakymmenessä eri ajossa.

Uusittavuus

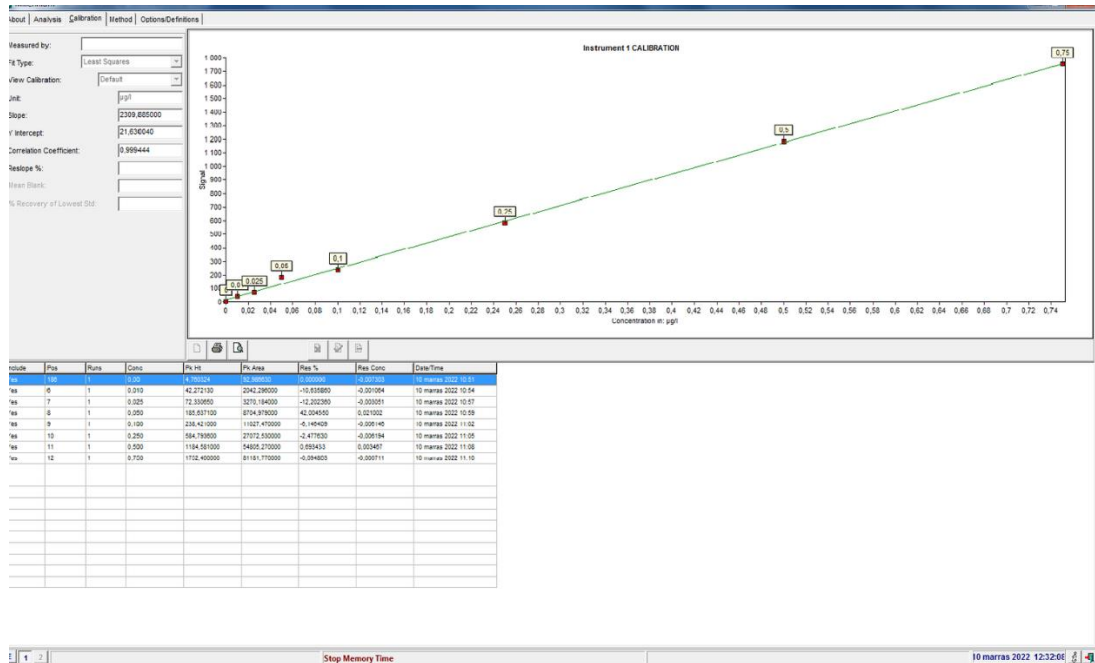
Uusittavuutta arvioitiin analysoimalla vertailukoenäytteitä.

Menetelmävertailu

Vertailukoenäytteiden pitoisuudet määritettiin kahdella eri menetelmällä ja laskettiin t-arvot. Vertailukoenäytteistä määritettiin elohopeapitoisuus ja saatuja tuloksia verrattiin tunnettuun pitoisuuteen t-testillä.

5.5 Mittausten suoritus

Ennen mittausten aloitusta tarkastettiin PSA-analysaattorin mittaussparametrit. Seuraavaksi tehtiin laitteen kalibrointi. Mikäli kalibroinnin korrelaatiokerroin on vähintään 0,99 voidaan kalibrointi hyväksyä. Mittausparametrien tarkistukset ja kalibrointi suoritettiin aina ennen mittauksia.



Kuva 3. Kalibrointisuora

6 Tulokset

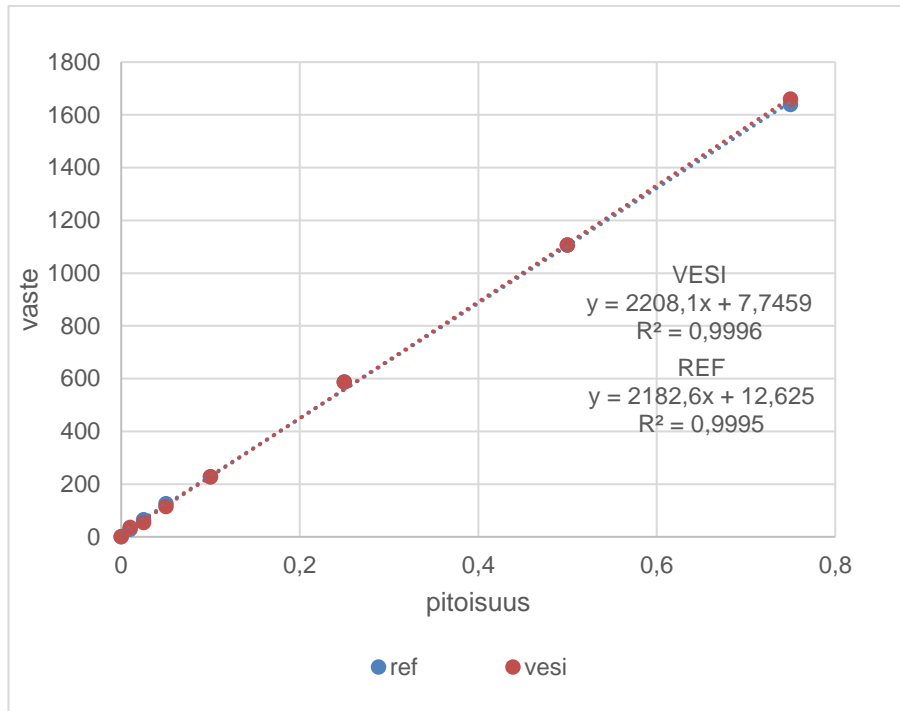
Validoitavien ominaisuuksien tulokset on esitelty tässä kappaleessa. Tulokset on taulukoitu ja niistä on tehty kuvaajat. Tulokset on ilmoitettu yksikössä µg/l.

6.1 Lineaarinen mittausalue

Linearisuussuoralle saatiin taulukon 8 mukaiset tulokset. \bar{y}_i tarkoittaa taustan korjausta, \hat{y}_i pitoisuuksia vastaavia vasteita ja $\hat{y}_i - \bar{y}_i$ jäännösarvoja. Lineaarisen mallin sovitukselta saatu kuvaaja esitetään kuvassa 5.

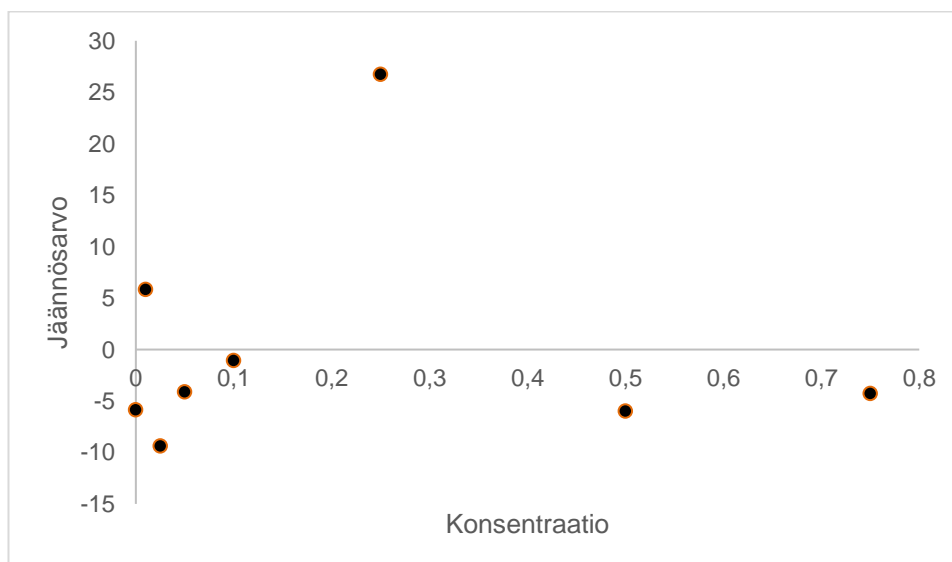
Taulukko 8. Standardi pitoisuudet

Standardi	µg/l	tulos (piikin korkeus)	\bar{y}_i	\hat{y}_i	$\bar{y}_i - \hat{y}_i$
VESI					
S1	0	1,89	0,00	7,75	-5,86
S2	0,01	37,54	35,65	29,83	5,83
S3	0,025	55,45	53,57	62,95	-9,38
S4	0,05	115,93	114,04	118,15	-4,11
S5	0,1	229,38	227,49	228,56	-1,06
S6	0,25	588,38	586,49	559,77	26,72
S7	0,5	1107,70	1105,82	1111,80	-5,98
S8	0,75	1661,44	1659,55	1663,82	-4,27
REF					
S1	0	4,25	0,00	-0,01	4,25
S2	0,01	32,76	28,51	34,45	-5,94
S3	0,025	69,14	64,89	67,19	-2,30
S4	0,05	130,00	125,75	121,76	4,00
S5	0,1	231,98	227,74	230,89	-3,15
S6	0,25	590,80	586,55	558,28	28,28
S7	0,5	1110,70	1106,45	1103,93	2,52
S8	0,75	1642,98	1638,73	1649,58	-10,84



Kuva 4. Standardikuvaaja

Käyrä näyttää olevan lineaarinen kuvaajan ja korrelaatiokertoimien perusteella. Myös eri matriisitaustat ovat keskenään hyvin samanlaisia. Linearisuutta tarkasteltiin lähemmin piirtämällä myös jäännöskuvaaja (kuva 6).



Kuva 5. Jäännöskuvaaja

Jäännösarvot eivät jakaantuneet ideaalisesti nollatason molemmin puolin, mutta selvää käyrääkään ei ole havaittavissa. Tästä syystä toisen asteen yhtälön sovittamista ei ole tarpeen tehdä.

6.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Matriisin nollanäytteille saatiin taulukon 9 tulokset, joista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta.

Taulukko 9. Nollanäytteiden tulokset

Näyte	Päivämäärä	Tulos
HgREF_OH	26.1.2022	-0,023
HgREF_OH	2.2.2022	-0,015
HgREF_OH	9.2.2022	-0,010
HgREF_OH	18.3.2022	0,012
HgREF_OH	21.4.2022	0,002
HgREF_OH	26.4.2022	0,002
HgREF_OH	21.6.2022	-0,016
HgREF_OH	28.6.2022	-0,033
HgREF_OH	6.7.2022	-0,039
HgREF_OH	13.7.2022	-0,006
HgREF_OH	19.7.2022	0,008
HgREF_OH	28.7.2022	-0,072
HgREF_OH	15.8.2022	-0,001
HgREF_OH	18.8.2022	-0,011
HgREF_OH	22.8.2022	-0,012
HgREF_OH	10.10.2022	0,000
HgREF_OH	14.10.2022	-0,001
HgREF_OH	24.10.2022	0,012
HgREF_OH	31.10.2022	-0,061
HgREF_OH	10.11.2022	0,006

Keskiarvoksi saatiin -0,01 ja keskihajonnaksi 0,02. Keskiarvon ja -hajonnan perusteella laskettiin kaavojen 1 ja 2 avulla toteamisrajaksi 0,06 µg/l ja määrittäysrajaksi 0,20 µg/l.

6.3 Mittausepävarmuus

Laajennetun epävarmuuden arviointi perustuu matriisinäytteiden satunnaisvirheen ja standardinäytteiden systemaattisen virheen tarkasteluun.

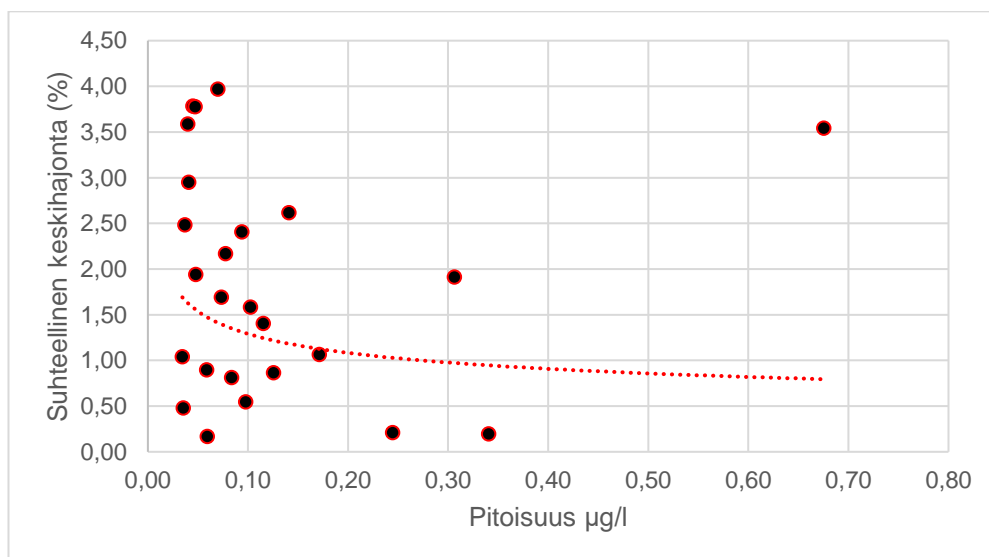
Satunnaisvirheen tilastolliseen tarkasteluun valittiin rinnakkaismääritykset 25 eri näytteestä, jotka sijoituivat useaan eri näytesarjaan (taulukko 10).

Taulukko 10. Rinnakkaistulokset, suhteelliset erotukset ja -keskihajonnat

Päivämäärä	Näyte	Tulos 1	Tulos 2	Keskiarvo	Suhteellinen erotus	Keskihajonta	Suhteellinen keskihajonta
18.01.2022	2022000219	0,076	0,079	0,08	3,07	0,00	2,17
09.02.2022	2022001277	0,047	0,048	0,05	2,75	0,00	1,94
18.02.2022	2022001660	0,244	0,245	0,24	0,29	0,00	0,21
10.03.2022	2022002369	0,104	0,101	0,10	2,24	0,00	1,58
18.03.2022	2022003214	0,072	0,068	0,07	5,62	0,00	3,97
18.03.2022	2022003215	0,658	0,692	0,68	5,01	0,02	3,54
29.03.2022	2022003636	0,035	0,035	0,04	0,68	0,00	0,48
29.03.2022	2022003638	0,048	0,046	0,05	5,34	0,00	3,78
04.04.2022	2022003643	0,083	0,084	0,08	1,15	0,00	0,81
26.04.2022	2022005025	0,036	0,038	0,04	3,51	0,00	2,49
26.04.2022	2022005015	0,125	0,126	0,13	1,22	0,00	0,86
26.04.2022	2022005023	0,341	0,340	0,34	0,28	0,00	0,20
12.05.2022	2022005486	0,042	0,040	0,04	4,17	0,00	2,95
17.05.2022	2022006342	0,035	0,034	0,03	1,47	0,00	1,04
03.06.2022	2022007667	0,059	0,058	0,06	1,27	0,00	0,90
03.06.2022	2022007663	0,095	0,092	0,09	3,40	0,00	2,41
03.06.2022	2022007665	0,117	0,114	0,12	1,99	0,00	1,40
28.06.2022	2022009345	0,046	0,044	0,04	5,35	0,00	3,78
19.07.2022	2022011181	0,072	0,074	0,07	2,39	0,00	1,69
19.07.2022	2022010808	0,098	0,097	0,10	0,77	0,00	0,55
19.07.2022	2022010814	0,310	0,302	0,31	2,70	0,01	1,91
28.07.2022	2022011595	0,060	0,059	0,06	0,24	0,00	0,17
28.07.2022	2022011596	0,170	0,173	0,17	1,51	0,00	1,06
09.08.2022	2022012411	0,143	0,138	0,14	3,70	0,00	2,62
18.08.2022	2022013337	0,039	0,041	0,04	5,07	0,00	3,59

Suhteellisten erotusten keskiarvo oli 2,61 ja tulosjoukon suhteellinen keskihajonta 2,31 %.

Suhteellisen keskihajonnan pitoisuuden funktiosta piirrettiin kuvaaja sovittamalla tuloksiin toisen asteen yhtälön käyrä (kuva 7). Satunnaisvirheen voidaan arvioida olevan enintään 2 % kuvaajan perusteella.



Kuva 6. Suhteellisen keskihajonnan riippuvuus pitoisuudesta

Jokaisen näytesarjan yhteydessä määritettiin kontrollinäyte, jonka teoreettinen elohopeapitoisuus oli 0,71 µg/l. Tilastolliseen tarkasteluun otettiin 20 tulosta eri päiviltä.

Taulukossa 11 on käytetty seuraavia merkintöjä:

x_i = määritysten tulos

$x_i - T$ = määritysten tulos – teoreettinen arvo

$d_r(\%)$ = määritysten ja teoreettisen arvon suhteellinen erotus

Taulukko 11. Systemaattisen virheen arviointi

Näyte	Päivämäärä	x_i	$x_i - T$	$d_i(\%)$
VKI_REF	26.1.2022	0,655	-0,055	-7,677
VKI_REF	10.3.2022	0,641	-0,069	-9,767
VKI_REF	8.4.2022	0,726	0,016	2,233
VKI_REF	21.4.2022	0,748	0,038	5,328
VKI_REF	26.4.2022	0,714	0,004	0,616
VKI_REF	17.5.2022	0,664	-0,046	-6,434
VKI_REF	30.5.2022	0,753	0,043	6,065
VKI_REF	3.6.2022	0,663	-0,047	-6,627
VKI_REF	21.6.2022	0,760	0,050	6,994
VKI_REF	6.7.2022	0,718	0,008	1,088
VKI_REF	6.7.2022	0,739	0,029	4,029
VKI_REF	28.7.2022	0,691	-0,019	-2,681
VKI_REF	9.8.2022	0,766	0,056	7,846
VKI_REF	15.8.2022	0,726	0,016	2,262
VKI_REF	22.8.2022	0,686	-0,024	-3,391
VKI_REF	12.9.2022	0,705	-0,005	-0,733
VKI_REF	12.9.2022	0,756	0,046	6,413
VKI_REF	14.10.2022	0,683	-0,027	-3,734
VKI_REF	14.10.2022	0,688	-0,022	-3,053
VKI_REF	24.10.2022	0,681	-0,029	-4,117

Määritysten ja teoreettisen arvon suhteellisten erotusten keskiarvo oli -0,27 ja keskihajonta 5,34. Eli systemaattisen virheen osuus oli 5,52 %.

t-testin avulla arvioitiin systemaattisen virheen merkitsevyyttä normaalijakautuneille tuloksille. t-arvoksi saatiin 0,22. Taulukkoarvo 2-suuntaisessa testauksessa oli $t_{0,05(19)} = 2,093$. Systemaattinen virhe ei ole kokeen perusteella merkitsevää, koska taulukon t-arvo on laskettua t-arvoa suurempi.

Vaikka systemaattinen virhe ei ollut merkitsevää, otettiin se silti huomioon, jotta mittausepävarmuudesta saatiin riittävän realistinen. Kokonaismittausepävarmuus oli 6 % ja laajennettu mittausepävarmuus 12 %.

6.4 Uusittavuus

Uusittavuutta arvioitiin osallistumalla vertailukokeisiin.

Taulukko 12. Vertailukokeet

Näyte	Tulos	Vertailuarvo	d_i	d_i^2	z/tod
MARSEP 2-2022/1	0,46	0,50	-0,05	0,00	-1,0
MARSEP 2-2022/1	0,44	0,50	-0,06	0,00	-1,3
MARSEP 2-2022/2	0,14	0,16	-0,02	0,00	-0,9
MARSEP 2-2022/2	0,12	0,16	-0,04	0,00	-1,8
MARSEP 2-2022/3	1,76	1,83	-0,07	0,00	-0,5
MARSEP 2-2022/3	2,08	1,83	0,25	0,06	2,0
MARSEP 2-2022/4	0,34	0,37	-0,03	0,00	-0,5
MARSEP 2-2022/4	0,33	0,37	-0,04	0,00	-0,6

Erotusten keskiarvo oli 0,00, varianssi 0,01 ja t-arvo 0,01. Taulukosta saatu $t_{0,05(7)} = 2,365$. Koska laskettu arvo on pienempi kuin teoreettinen voidaan todeta uusittavuuden olevan hyvä eikä systemaattista virhettä esiinny.

Vertailukoetuloksille laskettiin z-arvot, joilla arvioitiin tulosten hyväksyttävyyttä. Kaikki vertailukoe tulokset olivat alle kahden, joten tulokset olivat hyväksyttäviä.

6.5 Menetelmävertailu

Menetelmävertailussa analysoitiin t-testin avulla eroavatko kahdella eri menetelmällä saadut tulokset toisistaan. Taulukossa 13 on laskettu tulosten erotus d_i ja erotusten potenssit d_{i2} .

Taulukko 13. Menetelmävertailu

Näyte	ICP-MS	PSA	di	di2
MARSEP 206 10x	0,89	0,77	0,12	0,01
MARSEP 222 10x	3,14	2,61	0,53	0,28
MARSEP 222R 10x	2,50	2,06	0,44	0,19
BIMEP 404 10x	1,95	1,72	0,23	0,05
BIMEP 404R 10x	1,85	1,56	0,29	0,08
BIMEP 464 10x	1,39	1,10	0,29	0,08
BIMEP 464R 10x	1,20	0,95	0,25	0,06

Erotusten keskiarvo oli 0,31, varianssi 0,03 ja t-arvo 0,849. Taulukosta saatu teoreettinen $t_{0,05(6)} = 2,365$. Koska laskettu arvo oli pienempi kuin teoreettinen arvo, ei menetelmillä ollut eroa 5 % merkitsevyytasolla.

Koska ICP-MS elohopeanmääritysmenetelmää ei ole akkreditoitu matriisinäytteille, verrattiin PSA-analysaattorilla saatuja tuloksia lisäksi tunnettuun pitoisuuteen (taulukko 14). (BIMEP 404, BIMEP 464, MARSEP)

Taulukko 14. Tulosten vertailu tunnettuun pitoisuuteen

Näyte	tunnettu	PSA	di	di2
MARSEP 206 10x	0,73	0,77	-0,04	0,00
MARSEP 222 10x	2,45	2,61	-0,16	0,03
MARSEP 222R 10x	2,45	2,06	0,39	0,15
BIMEP 404 10x	1,59	1,72	-0,13	0,02
BIMEP 404R 10x	1,59	1,56	0,03	0,00
BIMEP 464 10x	1,14	1,10	0,04	0,00
BIMEP 464R 10x	1,14	0,95	0,19	0,04

Erotusten keskiarvo on 0,04, varianssi 0,03 ja t-arvo 0,71. Laskettu t-arvo on pienempi kuin teoreettinen arvo, joten voidaan todeta, ettei eroa ole 5 % merkitsevyytasolla.

7 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli validoida menetelmä kierrätyspolttoaineiden elohopeapitoisuuksien määrittämiseen. Elohopeapitoisuus määritettiin PSA-analysaattorilla.

Lineaarisuus määritettiin matriisi- ja vesikalibroinnilla. Kuvaajan perusteella voitiin todeta, että suorat olivat samanlaiset. Kalibrointi todettiin lineaariseksi korrelaatiokertoimen ja jäännöskuvaajan avulla. Vaikka jäännösarvot eivät jakaantuneet tasaisesti nollatason molemmiin puolin ei kuvaajassa ollut havaittavissa selvää käyrää, joten toisen asteen yhtälön sovitusta ei ollut tarpeen tehdä.

Toteamis- ja määrittäysraja laskettiin matriisin nollanäytteistä. Toteamisrajaksi saatiin 0,06 µg/l ja määrittäysrajaksi saatiin 0,20 µg/l. Uusittavuutta arvioitiin osallistamalla vertailukokeisiin. Kaikki vertailukoetulokset olivat hyväksyttäviä.

Mittausepävarmuutta analysoitiin satunnaisvirheen ja systemaattisen virheen avulla. Satunnaisvirhe saatiin laskemalla rinnakkaistuloksista suhteellinen keskijajonta ja piirtämällä kuvaaja, jonka perusteella voitiin todeta satunnaisvirheen olevan enintään 2 %. Systemaattinen virhe saatiin laskemalla kontrollinäytteistä suhteellisen erotuksen keskiarvon ja -hajonnan perusteella systemaattinen virhe. Tulokseksi saatiin 5,5 %. Näin ollen kokonaismittausepävarmuus oli 6 % ja laajennettu mittausepävarmuus 12 %.

Menetelmävertailussa ajettiin tunnetun pitoisia näytteitä PSA-analysaattorilla ja ICP-MS laitteella. Tuloksia verrattiin toisiinsa t-testin avulla, eikä tuloksilla ollut eroa 5 % merkitsevyydellä. Koska ICP-MS menetelmää ei ole akkreditoitu matriisinäytteille, verrattiin PSA tuloksia lisäksi tunnettuun pitoisuuteen. Eroavuutta ei ollut.

Opinnäytetyön tulosten voidaan todeta olevan luotettavia ja menetelmälle voidaan hakea akkreditointia.

Lähteet

Certificate of analysis, BIMEP sample 404

Certificate of analysis, BIMEP sample 464

Ehder, T. Kemian metrologian opas, Metrologian neuvottelukunta. Helsinki 2005

Hägg, M. Validoinnin suunnittelun opas, Metrologian neuvottelukunta, 2016

Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. & Kärhä, P. Laadukkaan mittaamisen perusteet, Metrologian neuvottelukunta, Espoo 2011

International Manure and Refuse Sample Exchange Program, Marsep, 2022

Mäkinen, I., Suortti, A-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J., Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin, Suomen ympäristökeskus, Helsinki 1996

PSA Customer Technical Information File, 2013

SFS-EN ISO 21640:2021 Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Määrittelyt ja luokat. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

Terveysten ja hyvinvoinnin laitos. Elohopea. Viitattu 25.03.2022

<https://thl.fi/fi/web/ymparistoverveys/ymparistomyrkyt/elohopea>

Viitteessä (THL)

Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. Elohopea. Viitattu 19.03.2022. <https://tukes.fi/kemikaalit/elohopea>

Viitatteessa (Tukes)

Ympäristöteollisuus ja -palvelut YTP ry. Kierrätyspolttoaine on joustava ja kotimainen polttoaine. Helsinki 2010. Viitattu 26.10.2022. <https://www.sttinfo.fi/tiedote/kierratyspolttoaine-on-joustava-ja-kotimainen-polttoaine?publishid=1743&releaseld=43468> Viitteessä (YTP, 2010)