

MicroMac1000 fosfaattifosforianaly- saattorin mittausepävarmuuden mää- ritys

Maiju Häkkinen

Opinnäytetyö
Marraskuu 2016
Maaseutuelinkeinojen koulutusohjelma.
Luonnonvara- ja ympäristöala

| | | |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| Tekijä(t) Häkkinen, Maiju | Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK | Päivämäärä 14.11.2016 |
| | Sivumäärä 40 | Julkaisun kieli Suomi |
| | | Verkkojulkaisulupa myönnetty: x |
| Työn nimi MicroMac1000 fosfaattifosforianalysaattorin mittausepävarmuuden määrittäminen | | |
| Tutkinto-ohjelma Maaseutuelinkeinojen koulutusohjelma | | |
| Työn ohjaaja(t) Riihinen, Arto Siimekselä, Tiina | | |
| Toimeksiantaja(t) Jyväskylän ammattikorkeakoulun Biotalousinstituutti | | |
| Tiivistelmä <p>Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Jyväskylän ammattikorkeakoulun Biotalousinstituutti. Biotalousinstituutin laboratorion MicroMac1000 fosfaattifosforianalysaattorille ei tiedetty mittausepävarmuutta, mikä tarvitaan, kun laitteen antamia tuloksia halutaan arvioida luotettavasti. Tavoitteena oli määrittää laitteelle laajennettu mittausepävarmuus ja tarkastella, ovatko tulokset toivottujen raja-arvojen sisällä.</p> <p>Työssä selvitettiin mittausepävarmuuden määrittämistä ja Nordtest TR 537 -oppaan laskentamallin eri vaiheet. Työ rajattiin käsittämään ainoastaan MicroMac1000 analysointilaitteen toimintaa ja mittausepävarmuuden määrittämistä ympäristölaboratorioille suunnitellun mallin mukaisesti.</p> <p>Mittausepävarmuuden selvittämiseksi tarvittiin tietoa analysointilaitteen toiminnasta, miten sillä tehdään laskentamalliin tarvittavat mittaukset. Laitteen käytössä tärkeintä oli tietää reagensseista, kalibroinnista sekä standardiliuoksesta, jotta mahdolliset virheet voitiin välttää. Määrittämistä varten mittauksia tehtiin kontrolliliuoksilla sekä liuoksilla, joiden PO₄-P pitoisuutta ei tiedetty. Mittauksien jälkeen laskettiin Nordtest TR 537 -laskentamallin ja siihen perustuvan MUKit -ohjelman avulla laajennettu mittausepävarmuus. Tuloksena saatiin määritettyä analysointilaitteen mittausepävarmuus sekä tarkasteltiin sopivatko tulokset toivottujen raja-arvojen sisälle. Suuremmat pitoisuudet olivat toivottujen arvojen sisällä ja kahdella pienimmällä pitoisuudella päästiin lähelle niitä.</p> <p>Mittausepävarmuuden määrittämisen jälkeen pohdittiin, mitkä tekijät ovat voineet vaikuttaa tuloksen oikeellisuuteen. Tarkasteltiin MUKit -ohjelman toimivuutta ja tuloksista saadut lukuarvot analysoitiin sanallisesti. Laskentaohjelmaa oli helppo käyttää ja tulokset olivat selkeästi luettavissa. Ainoana ongelmana koettiin se, että ohjelma antoi tulokset ainoastaan suhteellisina lukuarvoina, vaikka pienet pitoisuudet vaativat absoluuttista lukuarvoa.</p> | | |
| Avainsanat (asiasanat) mittausepävarmuus, määrällinen tutkimus, laboratoriotutkimus | | |
| Muut tiedot | | |

| | | |
|--|--|---|
| Author(s) Häkkinen, Maiju | Type of publication Bachelor's thesis | Date 14.11.2016 Language of publication: Finnish |
| | Number of pages 40 | Permission for web publication: x |
| Title of publication Determination of measurement uncertainty for MicroMac1000 phosphate phosphor analyzer | | |
| Degree programme Degree programme in Agricultural and Rural Industries | | |
| Supervisor(s) Riihinen, Arto Siimekselä, Tiina | | |
| Assigned by The Institute of Bioeconomy of JAMKS University of applied sciences | | |
| Abstract <p>In the laboratory of the Institute of Bioeconomy, there was a phosphatephosphorus analyzer MicroMac1000. The measurement uncertainty of which was unknown. Measurement uncertainty is required when the results are evaluated reliably. The goal was to define expanded measurement uncertainty for the device and to investigate, if the results are within the desired limits.</p> <p>In this thesis the definition of measurement uncertainty and different phases of the calculation patterns of the Nordtest TR 537 guide were clarified. This thesis only discussed the activity of MicroMac1000 analyzer and the definition of measurement uncertainty from the environmental laboratories' point of view.</p> <p>The information how the needed measurements are made by the analyzer, were necessary when clarifying measurement uncertainty. The most important thing in using this device was to know what reagent, calibration and standard solution mean. This way the possible mistakes were avoided. To make the definition, measurements were made with control solutions and with solutions, the PO₄-P –concentration of which was unknown. After the measurements, the extended measurement uncertainty was calculated. As a result, the measurement uncertainty of the analyzer was defined. The results were also compared to the desired limits. The bigger concentrations were between the desired limits, two of the lowest concentrations got close to desired limits. After the measurement uncertainty was defined, the factors which may have affected the result validity were under consideration. The functionality of MUKIT program was examined and the numerical values of the results were analyzed verbally. The calculation program was easy to use and the results were clearly readable. The only thing considered as a problem was the fact that the program gave the results as relative numerical values even though low concentrations demand absolute numerical values.</p> | | |
| Keywords/tags (subjects) measurement of uncertainty, quantitative research, laboratory research | | |
| Miscellaneous | | |

Sisältö

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Johdanto..... | 3 |
| 2 | Tutkimusasetelma | 4 |
| | 2.1 MicroMac1000 | 5 |
| | 2.2 Mittaukset | 6 |
| | 2.3 MUKit -laskentaohjelma | 7 |
| | 2.4 MUKit -ohjelman käyttö | 8 |
| | 2.5 Nordtest raportti TR 537 | 9 |
| 3 | Käsitelmäärittely | 10 |
| 4 | Laajennettu mittausepävarmuus (U) perusteet | 13 |
| | 4.1 Mittausepävarmuuden määritelmä | 13 |
| | 4.2 Kattavuuskerroin $k=2$ | 13 |
| | 4.3 Mittausepävarmuuden laskentamallin vaiheet | 14 |
| | 4.3.1 Määritetään mitattava suure | 15 |
| | 4.3.2 Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus eli R_W | 15 |
| | 4.3.3 Määritetään poikkeama eli bias | 16 |
| | 4.3.4 Muutetaan osatekijät standardiepävarmuuksiksi $u(R_W)$ ja $u(\text{bias})$ | 18 |
| | 4.3.5 Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus u_c | 18 |
| | 4.3.6 Lasketaan laajennettu mittausepävarmuus U..... | 19 |
| 5 | Tulokset ja tulosten tarkastelu..... | 19 |
| | 5.1 MUKit -ohjelman tulokset | 20 |
| | 5.2 Tulos pienimmälle pitoisuudelle Nordtest -oppaan laskentamallin mukaisesti..... | 21 |
| | 5.3 Laskentavaiheet pitoisuusalueelle 2-10 $\mu\text{g/l}$ | 21 |
| 6 | Johtopäätökset..... | 24 |
| 7 | Pohdinta | 26 |

| | |
|--|----|
| Lähteet..... | 28 |
| Liitteet | 31 |
| Liite 1. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 10-30 µg/l | 31 |
| Liite 2. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 30-50 µg/l | 32 |
| Liite 3. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 50-100 µg/l | 33 |
| Liite 4. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 100-300 µg/l | 34 |
| Liite 5. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueella 5-300 µg/l | 35 |
| Liite 6. Kontrollinäytteiden mittaustulokset ja fosfaattifosforipitoisuudet ... | 36 |
| Liite 7. Rinnakkaistulosten fosfaattifosforipitoisuudet | 37 |

Kuviot

| | |
|--|----|
| Kuvio 1. Biotalousinstituutin MicroMac1000 fosfaattifosforianalysaattori | 3 |
| Kuvio 2. MicroMac1000 laitteisto. | 6 |
| Kuvio 3. Kalibrointiliuos mittapullossa. | 7 |
| Kuvio 4. MUKit -ohjelman aloitussivu | 8 |
| Kuvio 5. T-jakauma, kattavuuskerroin (Taanila 2013)..... | 14 |
| Kuvio 6. Poikkeaman määrittäminen (Näykki 2015). | 17 |

Taulukot

| | |
|---|----|
| Taulukko 1. Laskuissa käytettävät merkit ja lyhenteet (Nordtest 2014) | 10 |
| Taulukko 2. Kertoimet perustuen näytteiden lukumäärään (Nordtest 2014, s.46). ... | 16 |
| Taulukko 3. MUKit -ohjelman tulokset..... | 20 |

1 Johdanto

Opinnäytetyö käsittelee mittausepävarmuuden määrittystä. Jyväskylän ammattikorkeakoulun biotalousinstituutin laboratoriossa on käytössä erittäin tarkasti mittaava fosfaattifosforianalysaattori, MicroMac1000 (ks. kuvio 1). Analysaattori mittaa vedestä fosfaattifosforia (PO₄-P) mikrogramman tarkkuudella litrasta vettä. Työn tarkoitus on määrittää fosfaattifosforianalysaattorille sen mittausepävarmuus, koska kyseisellä laiteella ei ole sitä tiedossa.



Kuvio 1. Biotalousinstituutin MicroMac1000 fosfaattifosforianalysaattori

Analysaattorin mittausepävarmuus on tärkeä tieto, kun mittauksia tehdään asiakkaille tai tuloksia julkaistaan tietokannoissa. Mittausepävarmuus kuvaa yleisesti laitteen luotettavuutta ja tarkkuutta mittauksissa. Laissa ja viranomaisilla voi olla säädöksiä sekä ohjeistusta mittausepävarmuuden raja-arvoille, mutta myös asiakas voi vaatia

tuloksille haluamansa raja-arvot, joiden sisälle mittausepävarmuuden on sovittava. Kun mittaustuloksen epävarmuus on tiedossa, tuloksia voidaan arvioida luotettavasti ja niistä voidaan tehdä vertailukelpoisia johtopäätöksiä. (Mittausepävarmuus, 2016.)

Mittausepävarmuuden määrittämiseen on toisistaan poikkeavia malleja ja niiden tarkkuus vaihtelee. Tässä työssä tullaan esittelemään mittausepävarmuuden määrittämisen perusteet, käyttäen ympäristölaboratorioille suunniteltua laskentamallia Nordtest TR537 ja siihen soveltuvaa MUKit-ohjelmaa. Nordtest TR537 –raportin laskentamalli sekä siihen perustuva laskentaohjelma on kehitelty niin, että se on yksinkertainen, käytännöllinen, ymmärrettävä ja mahdollistaa käytäntöjen yhtenäistämistä eri laboratorioiden välillä (Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille 2003, 4).

Tieteellistä tutkimusta varten on lukuisia oppaita, kirjoja ja nettijulkaisuja. Tässä opinnäytetyössä aihe on rajattu ainoastaan mittausepävarmuuden määrittämiseen, eikä keskitytä selvittämään tieteellisen tutkimuksen perusteita. Mittausepävarmuuden laskentaa tarvitaan monilla aloilla ja erilaisille laitteille ohjeita sen määrittämiseen on useita. Opinnäytetyön lähteenä käytetään Suomen ympäristökeskuksen julkaisuja ympäristölaboratorioille suunnitellusta mittausepävarmuuden arvioinnista. Suomen ympäristökeskus on tutkinut ja kehittänyt useiden ammattilaisten kanssa aineistoa ympäristölaboratorioille.

Opinnäytetyön ongelmasta ja sen ratkaisemisesta suoran hyödyn saa Jyväskylän ammattikorkeakoulun Biotalousinstituutti. Ongelman ratkaisun, eli mittausepävarmuuden määrittämisen jälkeen tiedetään enemmän analysoijan mittaustuloksien luotettavuudesta. Laitteen käyttö virallisissa tutkimuksissa tai tilaustöissä on tällöin mahdollista ja tulokset voidaan ilmoittaa tietyllä luottamusvälillä.

2 Tutkimusasetelma

Opinnäytetyön tavoitteena on esittää ymmärrettävästi, kuinka laajennettu mittausepävarmuus määritetään ympäristölaboratorioille suunnitellun mallin (Nordtest TR

537) mukaisesti. Työssä tullaan määrittämään mittausepävarmuus MicroMac1000 analyyttorille, sekä tarkastellaan tuloksia vastaavako ne toivottuja raja-arvoja.

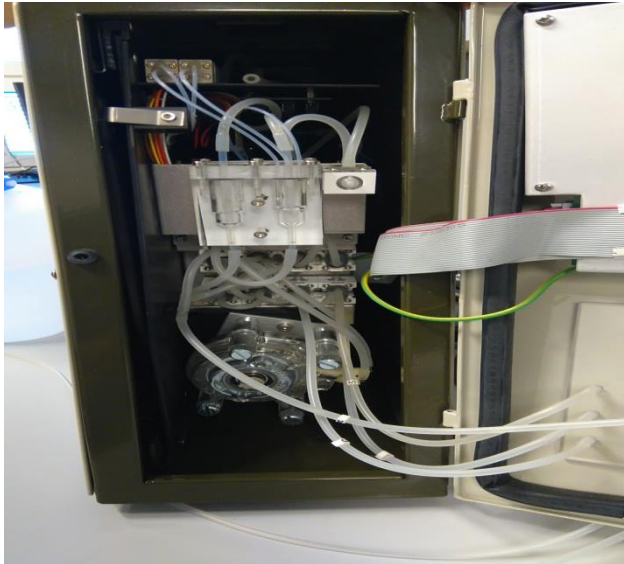
Työn tarkoitus on suorittaa kvantitatiivinen eli määrällinen tutkimus fosfaattifosforianalyttorille. Mittausepävarmuuden käsitteet tulee olla tarkasti määritelty. Työssä käytettävät menetelmät ovat standardisoituja, aineisto on kvantitatiivista ja ne ovat käsiteltävissä tilastomatematisin menetelmin. Tutkimus on empiiristä tiedettä eli se pohjautuu kokemuksen kautta saatavaan tietoon. (Soininen 1995,11-18.)

2.1 MicroMac1000

Opinnäytetyössä lasketaan mittausepävarmuus laitteelle nimeltä MicroMac1000. MicroMac1000 on analyyttori, joka mittaa vedestä liuennutta fosforia, eli fosfaattifosforia ($\text{PO}_4\text{-P}$). Analyyttori on Jyväskylän ammattikorkeakoulun biotalousinstituutin laboratoriossa ja sitä käytetään tutkimuksissa, hankkeissa ja palveluita voidaan tarjota ulkopuolisille asiakkaille.

MicroMac1000 on jatkuvatoiminen analyyttori eli siihen voidaan säätää asetukset, kuinka usein ja kuinka monta mittausta se tekee. Laite mittaa vedestä fosfaattifosforia maksimissaan $2000 \mu\text{g/l}$. Mittauksien aikana käytettävän kalibrintiliuoksen pitoisuus on $100 \mu\text{g/l}$. Analyyttori tarvitsee toimiakseen kaksi erilaista reagenssia, R1 värireagenssin ja R2 reagenssin. (Fosfaattianalyttorin käyttöohje 2015.)

Reagenssien käyttö perustuu siihen, että laitteella mitataan spektrofotometrillä (ks. kuvio 2) 880 nm aallonpituudella vedestä fosfaattifosforia. Ennen kuin se on mahdollista, on reagenssien avulla muutettava $\text{PO}_4\text{-P}$ sellaiseen muotoon, jota voi mitata aallonpituuksilla. Tässä tapauksessa reagenssit muuttavat fosfaattifosforin ortofosfaatiksi ja siitä edelleen kolloidiseksi siniseksi kompleksiyhdisteeksi, jota voidaan mitata 880 nm aallonpituudella (Ortophosphate in water and seawater n.d).



Kuvio 2. MicroMac1000 laitteisto.

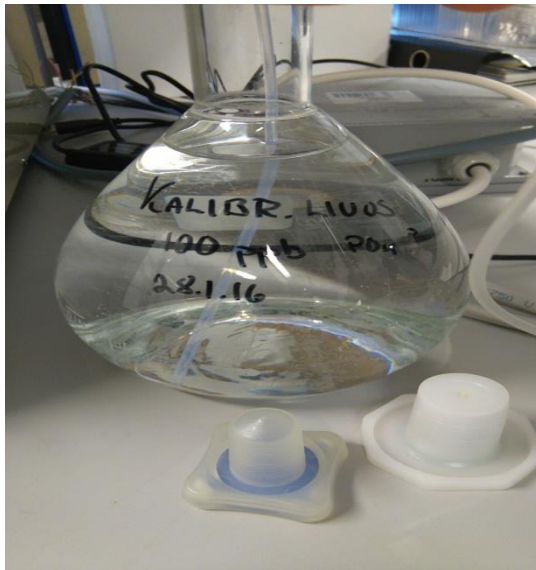
MicroMac1000 on helppokäyttöinen analysaattori. Laitteen käyttöön tarvitaan edellä mainitut reagenssit ja kalibrointiliuos. Niiden lisäksi tarvitaan huuhtelua varten ultra-puhdasta vettä, jota saadaan koulun laboratoriosta, näyteliuokset sekä säiliö minne jätevesi johdetaan. Aina kun analysaattori käynnistetään uusia mittauksia varten, suoritetaan pesu (wash), kalibrointi (calib) ja ultrapuhtaan veden aallonpituuden mittaust (reagents blank). Jos reagenssit on vaihdettu uusiin, on tehtävä prime -ajo eli analysaattori päivittää uudet reagenssit käyttöön.

2.2 Mittaukset

MicroMac1000 analysaattorin mittausepävarmuutta lähdetään määrittämään tekemällä mittauksia liuoksilla, joissa on fosfaattifosforia ($\text{PO}_4\text{-P}$). Kontrollimittaukset tehdään viidellä eri fosfaattifosforipitoisuudella, 10 $\mu\text{g/l}$, 30 $\mu\text{g/l}$, 50 $\mu\text{g/l}$, 100 $\mu\text{g/l}$ ja 300 $\mu\text{g/l}$. Suurempia pitoisuuksia ei nähdä tarpeellisiksi, koska harvoin Suomen vesistöistä löytyy isompia pitoisuuksia. Rinnakkaismittaukset tehdään satunnaisia pitoisuuksia sisältävillä liuoksilla, kuitenkin niin, että saadaan mahdollisimman kattavasti pieniä, keskisuuria ja isoja pitoisuuksia kontrolliliuoksien mukaisesti. Standardiliuokset on valmistettu itse, eikä niiden työvaiheille ole mitattu epävarmuutta. Standardiliuokset, laitteen kalibrointiliuos ja reagenssit on valmistettu Jyväskylän ammattikorkeakoulun Biotalousinstituutin ja laitteen myyjän työohjeiden mukaisesti.

Laitteella suoritetaan aina yhdelle näytteelle kolme mittausta, eli saadaan kolme tulosta, joista kaksi parhaita valitaan mittausepävarmuuden arviointiin. Käytännössä tehdään niin, että yhden päivän aikana suoritetaan mahdollisimman monta mittausta sekä kontrolli-, että rinnakkaisliuoksilla. Mittauspäiviä tehdään niin monta kuin tarpeelliseksi nähdään, jotta saadaan riittävästi tuloksia laskuja varten. Mittaustulokset tallentuvat analysaattorille, mutta ne on työlästä sieltä siirtää tietokoneelle, joten tulokset kirjataan käsin vihkoon, josta ne siirretään excel -taulukkoon.

Työvaiheet tehdään noudattaen tarkkuutta ja huolellisuutta kaikessa mitä tehdään. Liuoksien valmistuksessa käytetään mahdollisimman tarkkoja välineitä ja työtapoja, jotta vältetään mahdolliset virheet. Liuokset valmistetaan mittapulloihin (ks. kuvio 3) ja $\text{PO}_4\text{-P}$ lisätään mittapipetillä. Kaikissa liuoksissa käytetään ultrapuhdasta vettä. Rinnakkaistuloksia varten tehtävät liuokset sisältävät X määrän fosfaattifosforia, mutta liuosta laimennetaan tietoisesti niin, että saadaan paljon erilaisia pitoisuuksia.



Kuvio 3. Kalibrintiliuos mittapullossa.

2.3 MUKit -laskentaohjelma

Opinnäytetyössä aiotaan käyttää mittausepävarmuuden laskemiseen MUKit -tietokoneohjelmaa (ks. kuvio 4), jonka voi ladata ilmaiseksi Suomen ympäristökeskuksen internetsivuilta. Termi MUKit tulee englanninkielien sanoista Measurement

Uncertainty Kit. Ohjelma on suunniteltu ympäristölaboratorioille ja sen laskelmat perustuvat Nordtest TR 537 -raporttiin. ENVICAL SYKE on kehittänyt ohjelman helpotamaan hankalaksi koettua mittausepävarmuuden arviointia. Työssä on otettava huomioon, että ohjelma on uusi ja siinä on vielä kehittämistä. (Mittausepävarmuusohjelmisto MUKit 2013.) Laskentaohjelmaa päätettiin käyttää, koska se perustuu työssä käytettäviin Suomen ympäristökeskuksen Nordtest -raportteihin mittausepävarmuuden arvioinnista.

Menetelmän tiedot

Raportit

Määritä mittasuure

Menetelmän nimi Mittausyksikkö

Analyysimenetelmä Analyytti Matrиси

Esikäsittely Muuta mitattavasta suureesta

Pitoisuusalueet, joille määritetty mittausepävarmuus

| | Alaraja | Yläraja | Uusittavuuden määrittäminen* | Harhan määrittäminen** | u(Rw) (%) | u(bias) (%) | Laajennettu mittausepävarmuus (%) |
|--|---------|---------|------------------------------|------------------------|-----------|-------------|-----------------------------------|
| | | | | | | | |

Lisää Muokkaa Poista

* Laboratorion sisäinen uusittavuus, u(Rw) ** Menetelmän ja laboratorion harha, u(bias)

Kuvio 4. MUKit -ohjelman aloitussivu

2.4 MUKit -ohjelman käyttö

Ensimmäisenä ohjelmaan syötetään mittauksiin liittyvät perustiedot, eli mitattava suure, menetelmän nimi ja mittausyksikkö. Seuraavaksi ilmoitetaan pitoisuusalue ja valitaan menetelmät, kuinka sisäinen uusittavuus ja laboratorion harha arvioidaan. Opinnäytetyössä käytetään uusittavuudessa menetelmää kontrollinäytteistä ja ruutiinäytteiden rinnakaistuloksista ja harhan arvioinnin menetelmänä varmennetun

vertailumateriaalin tai kontrollinäytteiden tuloksista. Seuraavissa vaiheissa tuodaan excel -taulukosta kontrollimittausten- sekä rinnakkaismittausten tuloksia. Ohjelma ilmoittaa keskihajonnan, näytteiden lukumäärän ja niin minimi- kuin maksimipitoisuudet kyseisistä otannoista. Vertailumateriaalit -kohdassa tuodaan jo annetut tiedot taulukosta ja lisätään itse varmennettu pitoisuus ja sen epävarmuus. Ohjelma ei laske varmennetun pitoisuuden epävarmuutta, vaan se täytyy osata itse laskea ja liittää ohjelman tietoihin. Kaava varmennetun pitoisuuden epävarmuudelle kuitenkin löytyy ohjelmasta kun vie cursorin info pallon kohdalle (Hakkarainen 2014). Näiden vaiheiden jälkeen voi painaa "laske" painiketta ja esille tulee koosteraportti laskuista ja niiden tuloksista. MUKit -ohjelma ei arvioi tuloksien oikeellisuutta käytännössä eli tuloksien tarkastelu jää ohjelman käyttäjän vastuulle.

2.5 Nordtest raportti TR 537

Nordtest raportti TR 537 on mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille. Opinnäytetyössä käytettävä raportti on versio 1.3. ja se on julkaistu vuonna 2003. Käännös oppaasta on tehty Suomen ympäristökeskuksessa. Ohjekirja on suunniteltu yhtenäistämään Pohjoismaiden ympäristölaboratorioiden mittausepävarmuuden arviointia ja siinä hyödynnetään valmista tietoa laadunvalvonnasta sekä validoinnista eli tietoa, että käytettävät prosessit toimivat tasaisella varmuudella. (Hakkarainen 2014.) Nordtest raportti TR 537 on tehty perustuen akreditointisuosituksille Euroopassa, Eurolab Technical Report No. 1 ja ISO/DTS 21748 (Nordtest 2014). Akreditointisuosituksilla tarkoitetaan suosituksia laadunvarmistukseen, jotka jokin ulkopuolinen taho on määrittänyt.

Raportit on kehitetty helpottamaan tulosten vertailua eri laboratorioiden kesken, kun käytetään yhtenäisiä tapoja määrittää mittausepävarmuus. Nordtest -ohjeet on suunniteltu nimenomaan laajennettua mittausepävarmuutta varten, joten tulokset ovat myös samalla mahdollisimman tarkkoja verrattuna muihin malleihin arvioida epävarmuutta. (Nordtest 2014.)

3 Käsitelmääritys

Tekstissä ja laskelmissa esiintyviä käsitteitä ja lyhenteitä:

Taulukko 1. Laskuissa käytettävät merkit ja lyhenteet (Nordtest 2014)

| | |
|----------------|---|
| s | Keskihajonta, kun on rajallinen määrä (n) havaintoja. |
| \bar{x} | Keskiarvo. |
| u(x) | Standardiepävarmuus. |
| u _c | Yhdistetty standardiepävarmuus. |
| U | Laajennettu mittausepävarmuus. |
| r | Toistettavuusraja |
| R | Uusittavuusraja, vaihteluväli (Range) |
| R _w | Laboratorion sisäinen uusittavuus. |
| n | Näytteiden lukumäärä. |
| u(Cref) | Varmennetun pitoisuuden epävarmuus. |
| bias | Poikkeama. |
| u(bias) | Poikkeaman epävarmuustekijä. |
| s(bias) | Kontrollinäytteiden keskihajonta. |

KALIBROINTI

Kalibrointi on mittauslaitteen asennustoimenpide, jotta laite näyttäisi oikeita arvoja mittauksissa. Analysointiajankohdat mittaaja voi itse päättää. (Kalibrointi 2015.)

KONTROLLINÄYTE

Kontrollinäytteellä tarkoitetaan mittauksissa käytettävää liuosta, jonka pitoisuus ennen mittausta on tiedossa. Sitä kutsutaan termillä **VARMENNETTU PITOISUUS**.

LABORATORION SISÄINEN UUSITTAVUUS

Laboratorion sisäinen uusittavuus on se, kun toistettavuus säilyy muuten samanlaisena, mutta mittausten tekijä ja ajankohta voivat muuttua (Näykki 2015). Sisäinen uusittavuus määritetään tuloksista, joiden mittauksissa on eri ajankohta, uusi kalibrointi tai esimerkiksi eri henkilö tekemässä mittauksia, laboratorio kuitenkin pysyy koko ajan samana (Nordtest 2014).

MITTAUSALUE

Mittausalue kertoo millä pitoisuuksilla mittauksia suoritetaan kaiken kaikkiaan. Elinmittausalue sisältää alhaisimman mittausrajan sekä suurimman pitoisuusrajan mittauksissa.

MÄÄRITYS

Määrittäminen tarkoittaa selvitystä, joko arvoina laskelmille tai sanallisesti jonkun asian selvittämistä ymmärrettäväksi.

PITOISUUSALUE

Pitoisuusalue on pitoisuusväli, mikä kertoo pitoisuudet, millä välillä mittauksia tehdään. Mittauksia voidaan joutua jakamaan eri mittausalueisiin, jos eri pitoisuuksia on runsaasti. (Nordtest 2014.)

SATUNNAISVIRHE

Virhe, jota ei voida hallita, eikä sitä pystytä huomaamaan toistamalla mittauksia tismalleen samalla tavalla uudestaan (Näykki 2015). Satunnaisvirhe johtuu usein mittauksia tekevän henkilön taidoista (Hakkarainen 2014).

SYSTEMAATTINEN VIRHE

Mittauksissa tapahtuvan virheen vuoksi tapahtuu systemaattinen virhe, joka aiheuttaa sen, että tulos eroaa aina halutusta arvosta olemalla liian iso tai liian pieni. Systemaattinen virhe vaikuttaa mittauksien oikeellisuuteen. (Näykki 2015.)

TOISTETTAVUUS

Toistettavuudella tarkoitetaan sitä, kun mittauksia tekee sama henkilö, samanlaisilla laitteilla, samanlaisia näytteitä useita kertoja ja on aina samassa laboratorioissa. Toistettavuudella saadaan tulosten hajonta edustamaan pienintä mahdollisinta hajontaa. (Näykki 2015.)

UUSITTAVUUS

Uusittavuudella tarkoitetaan analysointia vaihtelevissa olosuhteissa eli mikä tahansa tekijä voi muuttua, milloin tahansa. Tämä lisää hajonnan epävakautta. (Näykki 2015.)

4 Laajennettu mittausepävarmuus (U) perusteet

Laadukas analyysituloks mittausepävarmuuden arvioimiseksi syntyy useiden huolellisesti toteutettujen vaiheiden myötä. Kaikki alkaa näyteastian valinnasta, kuinka sopiva ja puhdas se on tarkoitettua näytettä varten. Näytteenotto on suoritettava standardien ohjaamalla tavalla ja näyte tarvittaessa kestäväidään, kuljetetaan ja säilytetään oikein. Työtilojen ominaisuudet vaikuttavat tuloksen laatuun sekä mahdollisten reagenssien valmistus ja näytteen esikäsittely. Laitteella ja analyysimenetelmällä on merkitystä sekä henkilöllä, joka analysoi tulokset ja raportoi niistä. Nämä tekijät vaikuttavat mittauksen toistettavuuteen. Kun kaikki pysyvät samana, niin tulosten hajonta edustaa pienintä mahdollista hajontaa. Mittauksen uusittavuudessa analysointi tapahtuu vaihtelevissa olosuhteissa. Näiden kahden välimuoto on se kun henkilö ja ajankohta voivat vaihdella, mutta muut vaiheet pysyvät samana. Näin saadaan selville laboratorion sisäinen uusittavuus. (Näykki 2015.)

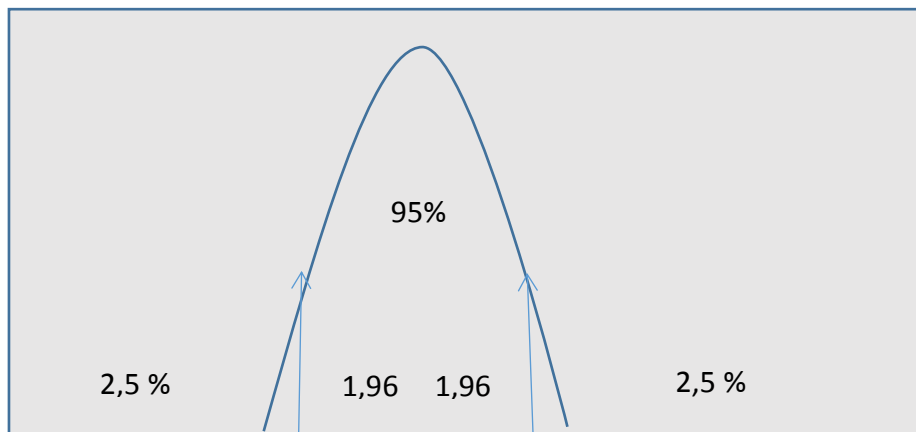
4.1 Mittausepävarmuuden määritelmä

Mittausepävarmuus on parametri, joka kertoo mittaustuloksesta saatujen arvojen oletetusta vaihtelusta. Se on siis arvio siitä, minkä rajojen sisällä mittaustuloksen voidaan olettaa olevan ja millä todennäköisyydellä. Mittausepävarmuus esitetään yleensä laajennettuna mittausepävarmuutena, jonka kattavuuskerroin on kaksi ($k=2$). Kattavuuskerroin kaksi tarkoittaa, että mittaustuloksista 95 % on esitettyjen rajojen sisällä. Mittausepävarmuuden määritelmä sisältää systemaattiset ja satunnaiset virheet. (Näykki 2015.) Arviointi perustuu laitteella tehtäviin mittauksiin ja lähestymistapa on tilastollinen, jossa yhdistetään eri epävarmuudet yhdeksi arvoksi (Nordtest 2014).

4.2 Kattavuuskerroin $k=2$

Kattavuuskerroin voidaan valita sen mukaan, millä todennäköisyydellä haluaa tuloksien olevan luotettavia. Lähestulkoon aina käytetään kerrointa kaksi, koska se vastaa, että tulokset ovat likimain 95 %:n varmuudella luotettavia. Kattavuuskerroin perustuu Studentin t-jakaumaan. (Kärhä 2004.)

Studentin t-jakauman on ottanut käyttöön William Gosset niminen kemisti. Hän eli vuosina 1876-1937. T-jakauma korvaa normaalijakaumaa hajonnan määrityksessä. (Ruohonen 2011, s.10-11.) Tällä tarkoitetaan sitä, että tuloksien jakauma on lähes samanlainen eri mittauksissa, mutta sitä ei voida kuitenkaan luokitella normaalijakaumaksi. Koska mittausotannalla on nämä normaalijakauman piirteet, voidaan olettaa seuraavan, että tuloksien keskiarvo on 95 %:n varmuudella luotettava. Silloin otannan keskivirheen on laskettu olevan likimain 1,96 (ks. kuvio 5). Arvo 1,96 tarkoittaa siis, että esimerkiksi analysaattorin tuloksien virhemarginaali on 1,96. T-jakauman perusteella saatua kattavuuskerrointa käytettäessä saadaan tulokset likimain vastaamaan 95 %:n luottamustasoa. (Taanila 2013.)



Kuvio 5. T-jakauma, kattavuuskerroin (Taanila 2013).

4.3 Mittausepävarmuuden laskentamallin vaiheet

Nordtest TR 537 -raportin laskentamalli epävarmuuden laskuista on kehitelty vastaamaan ympäristölaboratorioiden tarpeita (Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille 2003, 4). Laskentamallilla voidaan määrittää laajennettu mittausepävarmuus. Oppaan mukainen mittausepävarmuuden määrittäminen käsittää kuusi työvaihetta:

1. Määritetään mitattava suure.
2. Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus eli R_W .
3. Määritetään poikkeama eli bias.
4. Muutetaan osatekijät standardiepävarmuuksiksi $u(R_W)$ ja $u(\text{bias})$.
5. Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus.
6. Lasketaan laajennettu standardiepävarmuus.

Kyseisiä vaiheita seuraamalla ja tarkastelemalla saadaan laskettua mittauslaitteelle laajennettu mittausepävarmuus. Vaiheet sisältävät hieman teoriaa, mutta enimmäkseen matemaattisia laskuja.

4.3.1 Määritetään mitattava suure

Ensimmäinen tehtävä on määrittää mitattava suure ja siihen käytettävä standardi menetelmä. Eli mitä mitataan, mistä se mitataan ja millä tavalla. Tässä työvaiheessa määritellään vaatimustaso, minkä tasoista mittausepävarmuutta ollaan tavoittelemassa.

4.3.2 Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus eli R_W

Toisessa työvaiheessa määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, R_W , eli mittaukset suoritetaan samassa laboratoriossa, mutta esimerkiksi tekijä tai mittauksien ajankohta voivat muuttua (Nordtest 2014). Sisäisen uusittavuuden määrittäminen käsittää kaksi eri vaihetta. Ensimmäisenä ilmoitetaan mittausalue ja määritetään pitoisuusalue.

Vaihe 2A: Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus kontrollinäytteen hajonnan perusteella. Vaiheessa 2A tarvitaan tiedot pitoisuusalueesta sekä kontrollinäytteen pitoisuudesta. Näytteiden määrä (n) tulee olla tiedossa. Tietojen avulla lasketaan kontrollinäytteiden tulosten hajonta s (ks. taulukko 1).

Vaihe 2B: Huomioidaan vaiheet, jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen eli rinnakkaismittausten tulokset. Hajonta (s) saadaan rinnakkais tuloksille kun vaihteluvälin keskiarvo jaetaan kertoimella (d_2) 1,128. Vaihteluvälillä tarkoitetaan sitä, kun yhdestä näytteestä otetaan kaksi tulosta ylös ja niistä suuremmasta pitoisuudesta

vähennetään pienemmän pitoisuuden antanut tulos. Tuloksena saadaan vaihteluväli. Laskutoimitus suoritetaan kaikille mittaustuloksille ja lasketaan keskiarvo. Kerroin määräytyy näytteiden lukumäärän mukaisesti (ks. taulukko 2). (Nordtest 2014, s.46.)

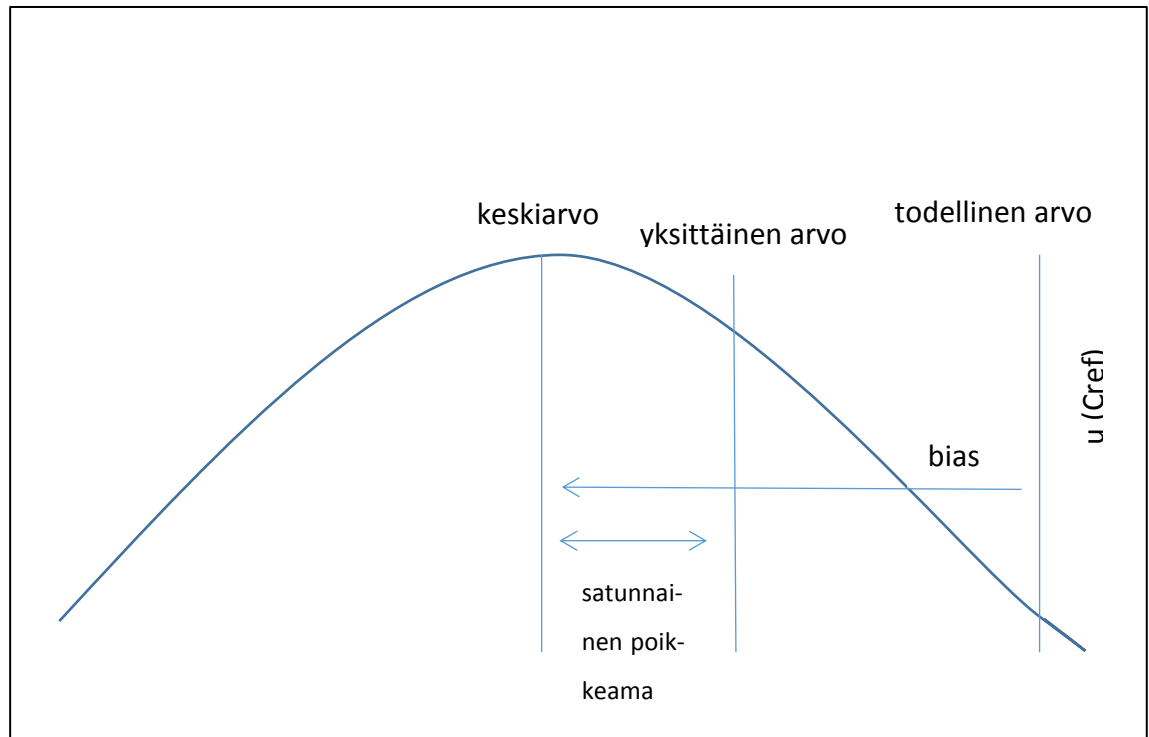
Taulukko 2. Kertoimet perustuen näytteiden lukumäärään (Nordtest 2014, s.46).

| Näytteiden (n) lukumäärä | Kerroin (d_2) |
|--------------------------|-------------------|
| 2 | 1,128 |
| 3 | 1,693 |
| 4 | 2,059 |
| 5 | 2,326 |
| 6 | 2,534 |
| 7 | 2,704 |
| 8 | 2,847 |
| 9 | 2,970 |
| 10 | 3,078 |

4.3.3 Määritetään poikkeama eli bias

Bias eli poikkeama määritetään kontrollinäytteiden tulosten avulla (ks. kuvio 6). Määrittäessä huomioidaan kontrollinäytteen epävarmuus, $u(C_{ref})$, ja kontrollinäytteiden

keskihajonta $s(\text{bias})$. Poikkeama määritetään menetelmälle ja laboratoriolle (Nordtest 2014).



Kuvio 6. Poikkeaman määrittäminen (Näykki 2015).

1. Määritetään bias, eli poikkeama, vähentämällä kontrollinäytteen keskipitoisuudesta kontrollinäytteen varmennettu todellinen arvo. (Näykki 2015.) Keskipitoisuus saadaan laskemalla keskiarvo mittaustuloksille valvontakortista eli taulukosta, jossa tulokset ovat listattuna.
2. $S(\text{bias})$ eli kontrollinäytteen keskihajonta on sama kuin kohdassa 2A, jossa määritetään laboratorion sisäistä uusittavuutta. Arvon tähän kohtaan voi siis ottaa suoraan kohdasta 2A. (Näykki 2015.)
3. Varmennetun pitoisuuden epävarmuus, $u(\text{Cref})$, määritetään muuttamalla vertailumateriaalin luottamusväli hajontaa kuvaavaksi osatekijäksi (Näykki 2015). Ensimmäiseksi lasketaan vertailumateriaalille, eli kaikille kontrolliliuoksilla tehtyjen mittauksien tuloksille luottamusväli. Luottamusvälin selvittämiseen tarvitaan arvo alfa, joka on merkitsevyytaso osoittaen 95 % luottamustasoa, tuloksien keskihajonta sekä

otoksen koko eli tuloksien määrä (Luottamusväli.norm n.d). Tämän jälkeen luottamusväli muutetaan hajontaa kuvaavaksi osatekijäksi jakamalla luottamusväli arvolla 1,96. Arvo 1,96 on 95 %:n luottamustason kattavuustekijä, normaalijakauman oletetaan olevan sen sisällä (Guide to the expression of uncertainty in measurement 1993).

4.3.4 Muutetaan osatekijät standardiepävarmuuksiksi $u(R_W)$ ja $u(\text{bias})$

Neljännessä vaiheessa muutetaan edellisistä vaiheista saadut lukuarvot standardiepävarmuuksiksi (u). Muutoksen kohteena ovat laboratorion sisäinen uusittavuus $u(R_W)$ ja poikkeaman epävarmuustekijä $u(\text{bias})$. Laboratorion sisäisessä uusittavuudessa muutetaan kohdan 2A ja 2B arvot ja poikkeaman epävarmuustekijässä muutetaan kohdan kolme bias – osatekijät standardiepävarmuuksiksi. (Nordtest 2014.)

Laskentakaava laboratorion sisäiselle uusittavuudelle:

$$u(R_W) = \sqrt{2A^2 + 2B^2}$$

Laskentakaava poikkeaman epävarmuustekijälle:

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

4.3.5 Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus u_c

Yhdistetty standardiepävarmuus tarkoittaa sitä, että yhdistetään laboratorion sisäinen uusittavuus sekä bias – osatekijät (Näykki 2015).

Laskentakaava yhdistetylle standardiepävarmuudelle:

$$u_c = \sqrt{u(R_W)^2 + (u(bias))^2}$$

4.3.6 Lasketaan laajennettu mittausepävarmuus U

Laajennetun mittausepävarmuuden laskemisessa käytetään kattavuuskerrointa kaksi, joka antaa tulokselle likimain 95 % luottamustason. Tämä tarkoittaa sitä, että 95 % tuloksista on mittausepävarmuusrajojen sisällä. (Vaara 2011.)

$$\text{Laskukaava: } U = 2 * u_c$$

Laajennetun mittausepävarmuustuloksen edessä käytetään etumerkkiä ±, koska silloin epävarmuus rajojen sisällä on huomioitava etumerkin mukaisesti (Nordtest 2014) Pienillä pitoisuuksilla tulos ilmoitetaan absoluuttisena lukuarvona ja arvioidaan sanallisesti tuloksen epävarmuutta aiheuttavia asioita (Näykki 2015)

5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Ympäristöhallinnon oppaan mukaiset suositukset raja-arvoiksi ovat kirkkaissa vesissä pienillä pitoisuuksilla (2-10 µg/l) ±1,5 µg/l ja suuremmilla pitoisuuksilla (>10 µg/l) ±15 %. MUKit -ohjelmalla laskettiin tulokset varmennetuilla pitoisuuksilla 30 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l ja 300 µg/l. Tehtiin laskelma myös kaikille neljälle varmennetulle pitoisuudelle eli pitoisuusalue oli 5-300 µg/l ja laskuihin laitettiin kaikki rinnakkaistulokset, joita on 80 kappaletta.

5.1 MUKit -ohjelman tulokset

Taulukko 3. MUKit -ohjelman tulokset

| Pitoisuusalue (µg/l) | Uusittavuuden määrittäminen | u (Rw) (%) | Harhan määrittäminen | u (bias) (%) | Yhdistetty standardiepävarmuus (%) | Laajennettu mittausepävarmuus (%) |
|----------------------|---|------------|--|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 5-300 | Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista | 6,88 | Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista | 2,53 | 7,33 | 15 |
| 10-30 | Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista | 9,90 | Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista | 8,27 | 12,90 | 26 |
| 30-50 | Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista | 5,28 | Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista | 5,17 | 7,39 | 15 |
| 50-100 | Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista | 5,34 | Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista | 1,87 | 5,66 | 12 |
| 100-300 | Kontrollinäytteistä ja rutiininäytteiden rinnakkaistuloksista | 4,61 | Varmennetun vertailumateriaalin tai kontrollinäytteen tuloksista | 2,53 | 5,26 | 11 |

MUKit -ohjelmalla laskettiin tulokset viidellä eri pitoisuusalueella (ks. taulukko 3).

Pitoisuusalueella 10-30 µg/l, eli varmennettu pitoisuus on 30 µg/l, laajennetuksi mittausepävarmuudeksi saatiin ohjelman avulla 26 % (ks. liite 1). Tulos ylittää suositellun ja toivotun raja-arvon (15 %), mutta on edelleen hyvä arvo. Ylitys ei ole liian suuri.

Pitoisuusalueella 30-50 µg/l, jonka varmennettu pitoisuus on 50 µg/l, laajennetuksi mittausepävarmuudeksi tuli 15 % (ks. liite 2), mikä vastaa täysin tavoiteltua arvoa.

50-100 µg/l pitoisuusalueen tulos varmennetulla pitoisuudella 100 µg/l on 12 % (ks. liite 3) ja 100-300 µg/l, varmennettu pitoisuus 300 µg/l, tulos on 11 % (ks. liite 4).

Suurimmat pitoisuudet alittavat raja-arvot eli tulokset ovat odotettua paremmat.

Kokonaislaskujen pitoisuusalueena käytettiin 5-300 µg/l, jonka varmennettu pitoisuus on 300 µg/l. Näillä arvoilla tulos on tasan 15 % (ks. liite 5) eli kokonaisuudessa laajennettu mittausepävarmuus kohtaa toivottujen raja-arvojen kanssa, vaikka yhdellä pitoisuudella on epävarmuutta.

5.2 Tulos pienimmälle pitoisuudelle Nordtest -oppaan laskentamallin mukaisesti

Laajennettu mittausepävarmuus pitoisuusalueella 2-10 µg/l, varmennettu pitoisuus 10µg/l, on absoluuttisena lukuarvona esitettynä $\pm 3,83$ µg/l. Tulos ei ole toivotun raja-arvon sisällä ($\pm 1,5$ µg/l), mutta kuitenkin hyvin lähellä sitä. Tulos koetaan riittävän hyväksi markkinoitaessa laitetta asiakkaille. Tulosta tarkasteltaessa ympäristölaboratorioille suunnattujen kirkkaiden vesien suosituksiin epävarmuudesta, tulos ei täytä 95 %:n todennäköisyyttä oikealle tulokselle.

5.3 Laskentavaiheet pitoisuusalueelle 2-10 µg/l

1. Mitattava suure on fosfaattifosfori. Mitataan vedestä SFS – EN ISO 15681 – 2 standardimenetelmällä (Näykki 2015).

2. Mittausalue on 5-300 µg/l ja pitoisuusalue 2-10 µg/l. Kontrolliliuoksen pitoisuus on 10 µg/l.

A: Lasketaan kontrollinäytteiden keskihajonta (s).

Tulos saadaan, kun otetaan kaikki 69 kappaletta kontrollimittaustuloksia (pitoisuus 10 µg/l) ja lasketaan ne Microsoft excelin keskihajonta – funktiolla (ks. liite 6).

$$s = 1,913037 \text{ µg/l}$$

B: Lasketaan hajonta rinnakkaistuloksille

Tulos saadaan, kun määritetään kaikille (30 kappaletta) pitoisuusalueen 2-10 µg/l rinnakkaistuloksille (ks. liite 7) vaihteluvälin keskiarvo ja jaetaan se kertoimella 1,128. Tuloksia on kaksi kappaletta yhdelle mittaukselle, eli vaihteluväli saadaan erotuksella isommasta tuloksesta pienempi tulos. Vaihteluväli tuloksille lasketaan keskiarvo. Jakokerroin määräytyy näytteiden lukumäärän mukaan (ks. taulukko 2).

$$\text{Vaihteluvälin } \bar{x} = 0,020667$$

$$s = \bar{x}/1,128$$

$$s = 0,020776/1,128$$

$$s = 0,018322 \text{ µg/l}$$

3. Määritetään poikkeama

Bias eli poikkeama:

bias = kontrollinäytteiden keskipitoisuus - kontrollinäytteiden todellinen arvo

$$\text{bias} = 9,8055072463 \text{ µg/l} - 10 \text{ µg/l}$$

$$\text{bias} = -0,19449 \text{ µg/l}$$

S(bias) eli kontrollinäytteiden keskihajonta (sama, kuin kohdassa **2A**)

$$S(\text{bias}) = 1,913037 \text{ µg/l}$$

U(Cref) eli varmennetun pitoisuuden epävarmuus:

Luottamusväli lasketaan Microsoft excellin luottamusväli.norm - funktiolla. Luottamusväli on $10 \mu\text{g/l} \pm 0,06 \mu\text{g/l}$. Luottamusväli muutetaan hajontaa kuvaavaksi osatekijäksi jakamalla tulos kertoimella 1,96.

$$u(Cref) = 0,06 \mu\text{g/l}/1,96$$

$$u(Cref) = 0,030612245 \mu\text{g/l}$$

4. Muutetaan arvot standardiepävarmuuksiksi

Laboratorion sisäinen uusittavuus: $u(R_w) = \sqrt{2A^2 + 2B^2}$

$$u(R_w) = \sqrt{1,913037^2 + 0,018322^2}$$

$$u(R_w) = 1,9133726957 \mu\text{g/l}$$

Poikkeaman epävarmuustekijä:

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

$$u(bias) = \sqrt{(-0,19449)^2 + \left(\frac{1,913037}{\sqrt{69}}\right)^2 + 0,030612245^2}$$

$$u(bias) = 0,0161500329 \mu\text{g/l}$$

5. Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus:

$$u_c = \sqrt{u(R_W)^2 + (u(bias))^2}$$

$$u_c = \sqrt{1,9133726957^2 + 0,0161500329^2}$$

$$u_c = 1,9136335193 \mu\text{g/l}$$

7. Lasketaan laajennettu mittausepävarmuus:

$$U = 2 * u_c$$

$$U = 2 * 1,9136335193$$

$$U = 3,8272670386 \mu\text{g/l} \sim U = 3,83 \mu\text{g/l}$$

6 Johtopäätökset

Tuloksissa voi olla satunnaisvirheitä, jotka ovat johtuneet mittauksia tekevän henkilön taidoista ja tavasta toimia laboratoriossa. Mittaukset on tehty eri päivinä kevään aikana, joten sillä voi olla vaikutusta. Laitteen käyttäjän kokemus on karttunut opinäytetyön edetessä eli tulokset ovat voineet tarkentua sen myötä.

Systemaattisia virheitä on voinut aiheutua siitä, että kontrolli- ja kalibrointiliuokset on valmistettu itse, eikä niiden valmistukselle ole laskettu erikseen epävarmuutta. Tulokset pysyivät kuitenkin koko ajan mittauksien aikana lähellä toisiaan, joten mitään kovin suurta virhettä ei ole tapahtunut.

MicroMac1000 analysaattorin pohdittiin olevan varsin luotettava mittauksissa ja niiden tuloksissa. Epävarmuutta on ainoastaan pienillä pitoisuuksilla, mikä voi johtua

siitä kun pienet pitoisuudet ovat niin tarkkoja lukemia, että pienikin systemaattinen virhe tai satunnainen virhe vaikutta heti näkyvästi tulokseen. Kun pitoisuudet olivat suurempia, tulokset paranivat jopa alle toivottujen raja-arvojen. Se vahvistaa ajatuksen siitä, että pienet pitoisuudet ovat haasteellisempia arvioida. Pienillä pitoisuuksilla tehtiin myös testi, laskettiin ensin mittausepävarmuus Nordtest –oppaan mukaisesti, jonka jälkeen tehtiin lisää mittauksia kontrolliliuoksella. Lisämittausten valmistuttua laskettiin epävarmuus uudelleen ja tulos parani. Tämä tulos on esitetty tulokset kohdassa. Tultiin siihen tulokseen, että tarvittaessa lisämittauksilla voidaan saada tulosta vielä lähemmäksi toivottuja raja-arvoja.

Pitoisuusalueen 10-30 µg/l tulos 26 % oli kaikista huonoin mittausepävarmuuden arvio. Syynä voi olla, ettei mittauksia ole riittävästi tai juuri niiden kohdalla on esiintynyt jokin tunnistamaton virhe ja pohdittiin myös, tulisiko tämän suuruinen pitoisuus kuitenkin ilmaista absoluuttisena arvona, koska kyse on hyvin pienistä pitoisuuksista. Ohje kuitenkin suosittelee esittämään tulokset näille pitoisuuksille suhteellisenä lukuarvona, joten työssä päätettiin käyttää ohjeen mukaista esitystapaa.

Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että toivotut raja-arvot ovat Ympäristöhallinnon suositusohjeita. Toivotut raja-arvot voivat siis olla jotain muutakin, kuitenkin, että asiakas voi vaatia millä luottamusvälillä tuloksien on oltava. Mittausepävarmuuden edessä käytetään aina merkkiä \pm syystä, että tulokset ovat aina suuntaa antavia eli on hyvin vaikea määrittää tarkkaa arvoa mittausepävarmuudelle.

MUKit -ohjelma on helppokäyttöinen, jopa ilman varsinaisia käyttöohjeita ymmärtää kuinka sitä tulisi käyttää. Tulokset ovat oikeanlaisia. Pienillä pitoisuuksilla tehtiin myös joitakin tarkistuslaskuja itse ja tulokset täsmäsivät laskentaohjelman kanssa. Koska ohjelma kehittyi edelleen, joutuu sen luotettavuutta kuitenkin hieman kyseenalaistamaan. Ainoa selkeä esille tullut ongelma ohjelman kanssa on se, ettei ohjelma anna pienten pitoisuuksien tulosta absoluuttisena arvona. Se hankaloitti tulosten tulkintaa ja siksi päädyttiin pienin pitoisuus laskemaan ja esittämään omien laskujen avulla. Valikosta kyllä löytyy vaihtoehto absoluuttisille lukuarvoille, mutta ohjelma ei anna ottaa sitä käyttöön.

Nordtest -raportin laskentamallia on helppo käyttää. Opinnäytetyö on rajattu niin tarkaksi, että laskentamalli sopi täydellisesti siihen tarkoitukseen. Laskentamalli on tarkka ja ottaa monta eri muuttujaa huomioon. Mittausepävarmuutta arvioitaessa huomaa hyvin, että laskentamalli on suunnattu ympäristölaboratorioille ja se on tehty yksinkertaiseksi ja helposti lähestyttäväksi.

7 Pohdinta

Opinnäytetyön tavoitteena oli esittää mittausepävarmuuden määrittäminen ymmärrettävästi sekä määrittää mittausepävarmuus MicroMac1000 PO4-P analysaattorille. Työn tarkoituksena oli tehdä mittauksia analysaattorilla, käyttää mittausepävarmuuden määrittämisessä MUKIT-laskentaohjelmaa ja Nordtest -raportin laskentamallia. Saatujen tuloksien perusteella arvioitiin analysaattorin luotettavuutta mittauksissa ja pohdittiin, mitkä tekijät ovat voineet vaikuttaa tuloksien luotettavuuteen.

Mittausepävarmuuden määrittäminen esitettiin selkeästi sanallisesti sekä laskentakaavoja käyttäen. Määrittäminen sisältää kuusi eri vaihetta, jokainen vaihe esitettiin erikseen mitä niissä teoriassa tapahtuu ja jokainen laskentakaava on kirjoitettu näkyviin. Määrittämisessä on käytetty asiasanastoa, mutta käsitelmäärittelyssä on pyritty avaamaan termit niin, että niihin tutustuttaessa lukija kykenee ymmärtämään tekstin sisältöä.

MicroMac1000 analysaattorilla suoritettiin mittauksia, joiden tuloksien perusteella arvioitiin mittausepävarmuus. Mittaukset onnistuttiin toteuttamaan aina samalla tavalla. Kalibrointiliuos ja reagenssit vaihdettiin mittauksien aikana, joka voi vaikuttaa tutkimuksen reliabiliteettiin eli luotettavuuteen, mutta tuloksissa ei havaittu muutosta vaihdon jälkeen. Mittaukset analysaattorilla voidaan todeta olevan reliabeleita, koska ne ovat toistettavissa uudelleen. Tulokset ovat kerta toisensa jälkeen samansuuntaisia. Sekä tutkimusmenetelmän, että mittareiden voidaan todeta olevan kykeneviä tuottamaan tarkoitettuja tuloksia (Tutkimuksen reliabiliteetti n.d). Tulokset viittaavat tutkimuksen olevan myös validi eli luotettava/pätevä, koska ne vastaavat samalla menetelmällä saatuihin muihin tuloksiin, mitä oli esimerkiksi opinnäytetyössä käytetyssä Nordtest -raportissa.

Työ ei varsinaisesti tuottanut uutta tietoa tutkimusmenetelmään mittausepävarmuuden arvioinnissa, mutta täysin uutena tietona saatiin MicroMac1000 analysaattorille määritettyä mittausepävarmuus. Työn tuloksesta hyötyi Jyväskylän ammattikorkeakoulun Biotalousinstituutti, koska laitteelle ei ollut aikaisemmin kukaan ehtinyt määrittämään mittausepävarmuutta. Jatkotutkimuksena opinnäytetyölle voisi olla entistäkin tarkemmat ja pidempikestoiset mittaukset ja niiden perusteella uudelleen arviointi mittausepävarmuudesta. Tulokset voivat muuttua entistäkin paremmiksi jos käytetään valmiita kontrolliliuoksia tai itse valmistettujen liuosten valmistusvaiheille lasketaan mittausepävarmuus. Jatkotutkimus ei kuitenkaan ole välttämätön, koska jo saaduilla tuloksilla päästiin niin hyvään tulokseen, että analysaattoria on luotettavaa käyttää tutkimuksissa ja sitä voidaan markkinoida asiakkaille. MicroMac1000 analysaattorin mittausepävarmuus voidaan ilmoittaa markkinoinnin yhteydessä tai asiakkaan tietoa pyydetessä. Opinnäytetyön voisi liittää laitteen tietoihin selvitykseksi, kuinka kyseisiin tuloksiin on päädytty. Mittausepävarmuuden analyysistä voi myös tehdä tiivistelmäraportin, missä tiedot esitetty lyhyesti ja selkeästi (Nordtest 2014).

Lähteet

Fosfaattianalysointilaitteen käyttöohje (Micromac1000). 2015. Työohje. Jyväskylän ammattikorkeakoulu. Viitattu 9.11.2016

Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 1993. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. International organization of standardization. Geneva, Switzerland. Corrected and reprinted 1995.

Hakkarainen, J. 2014. Mittausepävarmuuksien määrittäminen Mukit- ohjelmalla ja ohjelman käyttöönotto. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu, laboratorioalan koulutusohjelma. Viitattu 4.11.2016.
https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/84266/Hakkarainen_Juho.pdf?sequence=1.

Kalibrointi. 2015. Wikipedian verkkosivut. Muokattu 18.7.2015. Viitattu 14.11.2016.
<https://fi.wikipedia.org/wiki/Kalibrointi>.

Kärhä, P. 2004. Mittausjärjestelmän kalibrointi ja mittausepävarmuus. Luento diasarja 7. Julkaistu 11.3.2004. Viitattu 13.11.2016. <http://docplayer.fi/18754337-Mittausjarjestelman-kalibrointi-ja-mittausepavarmuus.html>.

Luottamusväli.norm. N.d. Excel ohje. Viitattu 13.11.2016.

MicroMac1000 on-line and portable analyzer for chemical parameters monitoring in water. 2016. Systea verkkosivut. Muokattu 1.5.2016. Viitattu 7.11.2016.
http://www.systea.it/index.php?option=com_k2&view=item&layout=item&id=243&Itemid=173&lang=en.

Mittausepävarmuus. 2016. FINAS verkkosivut. Muokattu 17.2.2016. Viitattu 1.11.2016.
<https://www.finas.fi/akkreditointi/jaljittavyys/Sivut/Mittausepavarmuus.aspx>.

Mittausepävarmuusohjelmisto (MUKit). 2013. Suomen ympäristökeskus. Päivitetty 20.1.2016. Viitattu 4.11.2016. [http://www.syke.fi/fi-fi-Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuusohjelma](http://www.syke.fi/fi-fi/Palvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuusohjelma).

Mittausepävarmuuden laskentaopas ympäristölaboratorioille. 2003. Nordtest raportti TR 537. Suomen ympäristökeskus.

Näykki, T. 2015. Mittausepävarmuuden arviointi oppaan Nordtest TR 537 mukaisesti. Suomen ympäristökeskus.

Näykki, T., Kyröläinen, H., Witick, A., Mäkinen, I., Pehkonen, R., Väisänen, T., Sainio, P. & Luotola, M. 2013. Laatusuositukset ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle: vesistä tehtävien analyttien määritysrajat, mittausepävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. Ympäristöhallinnon ohjeita 4/2013.

Orthophosphate in water and seawater. N.d. Systea. LFA-PO4-02 rev.1.comm 1467. Viitattu 9.11.2016.

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2000. EURACHEM/CITAC Guide. 2nd edition.

Ruohonen, K. 2011. Tilastomatematiikka. TTY/Matematiikan laitos. Viitattu 13.11.2016. <http://math.tut.fi/~ruohonen/TM.pdf>.

Soininen, M. 1995. Tieteellisen tutkimuksen perusteet. Kasvatusalan julkaisuja.

Taanila, A. 2013. Keskiarvon virhemarginaali – lisätietoa. Päivitetty 25.10.2013. Viitattu 13.11.2016. <https://tilastoapu.wordpress.com/2013/01/03/keskiarvon-virhemarginaali-lisatietoa/>.

Tutkimuksen reliabiliteetti. N.d. Virtuaali ammattikorkeakoulu. Ylemmän AMK-tutkinnon metodifoorumi. Viitattu 10.11.2016. <http://www2.amk.fi/digma.fi/www.amk.fi/opintojaksot/0709019/1193463890749/1193464185783/1194413792643/1194415307356.html>.

Vaara, R. 2011. Tutkimus laboratoriomittausten mittausepävarmuudesta kahdessa testausympäristössä. Opinnäytetyö. Lapin ammattikorkeakoulu, teknologiaosaamisen johtamisen koulutusohjelma. Viitattu 2.11.2016. http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/27277/Vaara_Riikka.pdf?sequence=1.

Liitteet

Liite 1. MUKIT -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 10-30 µg/l

| 14.11.2016 | | Nordnet Report | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|------------|---|---|-----------------------------------|---------|---|--------|--------------------------|----------------|--|--------|-----------------------------|----|--|---------|-----------|---|----------|--|-----------|--|
| MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Askel | Toiminta | Mikromac1000 | 13.11.2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Määritetään mittasuure | Pitoisuusalue: 10 - 30 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen | <p>A: Kontrollinäytteet: Kontrollinäytteiden lukumäärä: 22 Pitoisuuden keskiarvo: 27,580909 µg/l Keskihajonta, S_{RW} : 8,06 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 16 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 16,89 - 29,690000 µg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 5,76 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} = 9,90 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$ | <p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>i</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Vermennetty pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>30 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Vermennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0,60 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>27,580909 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatus pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>8,06 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_1</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-8,06 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matriisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2} + u(c_{ref1})^2$ $= 8,27 \%$ | | i | i | Vermennetty pitoisuus, c_{ref1} | 30 µg/l | Vermennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$ | 0,60 % | Mitattu pitoisuus, c_1 | 27,580909 µg/l | Mitatus pitoisuuden keskihajonta, S_{bias} | 8,06 % | Mittausten lukumäärä, n_1 | 22 | $bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$ | -8,06 % | Ajanjakso | - | Matriisi | | Lisätieto | |
| i | i | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vermennetty pitoisuus, c_{ref1} | 30 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vermennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref1})$ | 0,60 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitattu pitoisuus, c_1 | 27,580909 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitatus pitoisuuden keskihajonta, S_{bias} | 8,06 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittausten lukumäärä, n_1 | 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $bias_1 = \frac{c_1 - c_{ref1}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$ | -8,06 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ajanjakso | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Matriisi | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lisätieto | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi | $u(R_w) = 9,90 \%$ $u(bias) = 8,27 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c | $U_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 12,90 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Lasketaan laajennettu epävarmuus, U | $U = 2 \cdot U_c = 26 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Liite 2. MUKIT -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 30-50 µg/l

14.11.2016

Nordtest Report

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

| Askel | Toiminta | Mikromac1000 | 14.11.2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------------|---|---|-----------------------------------|---------|--|--------|--------------------------|-------------|--|--------|-----------------------------|----|--|---------|-----------|---|----------|--|-----------|--|
| 1 | Määritetään mittasuure | Pitoisuusalue: 30 - 50 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen | A: Kontrollinäytteet: Kontrollinäytteiden lukumäärä: 25 Pitoisuuden keskiarvo: 47,474 µg/l Keskihajonta, s_{Rw} : 4,66 % B: Rinnakkaismittaukset: Rutiniinereplikaattinäytteiden lukumäärä: 10 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 34,785 - 48,245000 µg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 2,49 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 5,28 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$ | Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, c_{ref1}</td> <td>50 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(c_{ref1})$</td> <td>0,60 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_1</td> <td>47,474 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskihajonta, s_{bias}</td> <td>4,66 %</td> </tr> <tr> <td>Mittauksen lukumäärä, n_1</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>$k_{bias} = \frac{s_{bias}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$</td> <td>-5,05 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Material</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref1})^2} = 5,17 \%$ | | i | 1 | Varmennettu pitoisuus, c_{ref1} | 50 µg/l | Varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(c_{ref1})$ | 0,60 % | Mitattu pitoisuus, c_1 | 47,474 µg/l | Mitatun pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} | 4,66 % | Mittauksen lukumäärä, n_1 | 25 | $k_{bias} = \frac{s_{bias}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$ | -5,05 % | Ajanjakso | - | Material | | Lisätieto | |
| i | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennettu pitoisuus, c_{ref1} | 50 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus, $u(c_{ref1})$ | 0,60 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitattu pitoisuus, c_1 | 47,474 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitatun pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} | 4,66 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittauksen lukumäärä, n_1 | 25 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $k_{bias} = \frac{s_{bias}}{c_{ref1}} \cdot 100\%$ | -5,05 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ajanjakso | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Material | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lisätieto | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi | $u(R_w) = 5,28 \%$ $u(bias) = 5,17 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c | $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 7,39 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Lasketaan laajennettu epävarmuus, U | $U = 2 \cdot u_c = 15 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Liite 3. MUKit -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 50-100 µg/l

14.11.2016

Nordtest Report

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

| Askel | Toiminta | Mikromac1000 | 14.11.2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------------|---|---|------------------------------------|----------|--|--------|--------------------------|-----------------|--|--------|-----------------------------|----|--|--------|-----------|---|---------|--|----------|--|
| 1 | Määritetään mittasuure | Pitoisuusalue: 50 - 100 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen | <p>A: Kontrollinäytteet: Kontrollinäytteiden lukumäärä: 14 Pitoisuuden keskiarvo: 101,474286 µg/l Keskihajonta, s_{RW} : 2,70 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Rutiniinereplikaattinäytteiden lukumäärä: 17 Rinnakkaismääritysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 63,665 - 162,175 µg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, s_r : 4,60 %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 5,34 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$ | <p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>i</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$</td> <td>100 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$</td> <td>0,90 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>101,474286 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatus pitoisuuden keskihajonta, s_{bias}</td> <td>2,70 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>$k_{bias} = \frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c_{ref,i})}{c_{ref,i}}$ 100%</td> <td>1,47 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matrisi</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisäinfo</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_d^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_i}}\right)^2} + u(c_{ref,1})^2$ $= 1,87 \%$ | | i | i | Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 100 µg/l | Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,90 % | Mitattu pitoisuus, c_i | 101,474286 µg/l | Mitatus pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} | 2,70 % | Mittausten lukumäärä, n_i | 14 | $k_{bias} = \frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c_{ref,i})}{c_{ref,i}}$ 100% | 1,47 % | Ajanjakso | - | Matrisi | | Lisäinfo | |
| i | i | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 100 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,90 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitattu pitoisuus, c_i | 101,474286 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitatus pitoisuuden keskihajonta, s_{bias} | 2,70 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittausten lukumäärä, n_i | 14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $k_{bias} = \frac{\sum_{i=1}^N (c_i - c_{ref,i})}{c_{ref,i}}$ 100% | 1,47 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ajanjakso | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Matrisi | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lisäinfo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi | $u(R_w) = 5,34 \%$ $u(bias) = 1,87 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c | $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 5,66 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Lasketaan laajennettu epävarmuus, U | $U = 2 \cdot u_c = 12 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Liite 4. MUKIT -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueelle 100-300 µg/l

14.11.2016

Nordtest Report

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

| Askel | Toiminta | Mikromac1000 | 14.11.2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|------------|---|---|------------------------------------|----------|---|--------|--------------------------|-----------------|--|--------|-----------------------------|----|--|--------|-----------|---|------------|--|-----------|--|
| 1 | Määritetään mittasuure | Pitoisuusalue: 100 - 300 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_{rw})$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen | <p>A: Kontrollinäytteet: Kontrollinäytteiden lukumäärä: 22 Pitoisuuden keskiarvo: 307,067273 µg/l Keskiahjonta, S_{RW} : 2,86 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 13 Rinnakkaismittausten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 96,790000 - 2050 µg/l Keskiahjonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 3,62 %</p> $u(R_{rw}) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_r^2} = 4,61 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$ | <p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>i</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Vertaamettu pitoisuus, $c_{ref,i}$</td> <td>300 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Vertaamettujen pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$</td> <td>0,70 %</td> </tr> <tr> <td>Mitattu pitoisuus, c_i</td> <td>307,067273 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, S_{bias}</td> <td>2,86 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$\frac{c_{i,av} - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td> <td>2,36 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Materiaali</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Lisätieto</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref,1})^2} = 2,53 \%$ | | i | i | Vertaamettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 300 µg/l | Vertaamettujen pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,70 % | Mitattu pitoisuus, c_i | 307,067273 µg/l | Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, S_{bias} | 2,86 % | Mittausten lukumäärä, n_i | 22 | $\frac{c_{i,av} - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$ | 2,36 % | Ajanjakso | - | Materiaali | | Lisätieto | |
| i | i | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vertaamettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 300 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vertaamettujen pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,70 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitattu pitoisuus, c_i | 307,067273 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mitatun pitoisuuden keskiahjonta, S_{bias} | 2,86 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittausten lukumäärä, n_i | 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $\frac{c_{i,av} - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$ | 2,36 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ajanjakso | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Materiaali | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lisätieto | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi | $u(R_{rw}) = 4,61 \%$ $u(bias) = 2,53 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c | $u_c = \sqrt{u(RW)^2 + u(bias)^2} = 5,26 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Lasketaan laajennettu epävarmuus, U | $U = 2 \cdot u_c = 11 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Liite 5. MUKIT -ohjelman laskentavaiheet pitoisuusalueella 5-300 µg/l

13.11.2016

Nordtest Report

MITTAUSEPÄVARMUUDEN ARVIOINTI

| Askel | Toiminta | Mikromac1000 | 13.11.2016 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------------|---|---|------------------------------------|----------|--|--------|---------------------------|-----------------|---|--------|-----------------------------|----|---|--------|-----------|---|------------|--|----------|--|
| 1 | Määritetään mittasuure | Pitoisuusalue: 5 - 300 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Määritetään laboratorion sisäinen uusittavuus, $u(R_w)$ A: Kontrollinäyte B: Huomioidaan myös ne analyysivaiheet jotka eivät vaikuta kontrollinäytteen tulokseen | <p>A: Kontrollinäytteet: Kontrollinäytteiden lukumäärä: 22 Pitoisuuden keskiarvo: 307,067273 µg/l Keskihajonta, S_{Rw} : 2,86 %</p> <p>B: Rinnakkaismittaukset: Rutiinireplikaattinäytteiden lukumäärä: 64 Rinnakkaismäärittysten lukumäärä: 2 Pitoisuusalue: 4,865 - 349,49 µg/l Keskihajonnan arvio vaihteluväleistä, S_r : 6,26 %</p> $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 6,88 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Määritetään menetelmän ja laboratorion harha, $u(bias)$ | <p>Menetelmän ja laboratorion harha varmennetusta vertailumateriaalista: Erialaisten vertailumateriaalien lukumäärä, N : 1</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$</td> <td>300 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$</td> <td>0,70 %</td> </tr> <tr> <td>Mittattu pitoisuus, c_i</td> <td>307,067273 µg/l</td> </tr> <tr> <td>Mittatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias}</td> <td>2,86 %</td> </tr> <tr> <td>Mittausten lukumäärä, n_i</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$\frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td> <td>2,36 %</td> </tr> <tr> <td>Ajanjakso</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Matreriali</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Liittäjä</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{c_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref_1})^2} = 2,53 \%$ | | i | 1 | Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 300 µg/l | Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,70 % | Mittattu pitoisuus, c_i | 307,067273 µg/l | Mittatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias} | 2,86 % | Mittausten lukumäärä, n_i | 22 | $\frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$ | 2,36 % | Ajanjakso | - | Matreriali | | Liittäjä | |
| i | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennettu pitoisuus, $c_{ref,i}$ | 300 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Varmennetun pitoisuuden standardi epävarmuus, $u(c_{ref,i})$ | 0,70 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittattu pitoisuus, c_i | 307,067273 µg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittatun pitoisuuden keskihajonta, S_{bias} | 2,86 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mittausten lukumäärä, n_i | 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $\frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$ | 2,36 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ajanjakso | - | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Matreriali | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Liittäjä | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Muutetaan komponentit standardiepävarmuuksiksi | $u(R_w) = 6,88 \%$ $u(bias) = 2,53 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | Lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus, u_c | $u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 7,33 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Lasketaan laajennettu epävarmuus, U | $U = 2 \cdot u_c = 15 \%$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Liite 6. Kontrollinäytteiden mittaustulokset ja fosfaattifosforipitoisuudet

| Tunnuslukuja | | |
|-------------------------|------------|--------------|
| Varmennetun pitoisuuden | | 0,030612245 |
| Poikkeama | | -0,19449275 |
| Luottamusväli | | 0,063789126 |
| Keskihajonta | | 1,913036957 |
| Keskipitoisuus | | 9,805507246 |
| | pvm | tulos (µg/l) |
| 1 | 11.11.2015 | 7,31 |
| 2 | 11.11.2015 | 6,6 |
| 3 | 11.11.2015 | 5,19 |
| 4 | 11.11.2015 | 11,06 |
| 5 | 11.11.2015 | 6,03 |
| 6 | 12.11.2015 | 8,55 |
| 7 | 12.11.2015 | 6,07 |
| 8 | 12.11.2015 | 8,45 |
| 9 | 12.11.2015 | 9,2 |
| 10 | 12.11.2015 | 8,35 |
| 11 | 16.11.2015 | 8,49 |
| 12 | 16.11.2015 | 6,95 |
| 13 | 16.11.2015 | 9,45 |
| 14 | 16.11.2015 | 9,71 |
| 15 | 16.11.2015 | 5,67 |
| 16 | 16.11.2015 | 8,45 |
| 17 | 16.11.2015 | 8,85 |
| 18 | 16.11.2015 | 9,44 |
| 19 | 16.11.2015 | 9,99 |
| 20 | 16.11.2015 | 9,61 |
| 21 | 16.11.2015 | 10,54 |
| 22 | 16.11.2015 | 9,18 |
| 23 | 16.11.2015 | 8,71 |
| 24 | 14.3.2016 | 10,06 |
| 25 | 14.3.2016 | 13,67 |
| 26 | 24.3.2016 | 7,35 |
| 27 | 24.3.2016 | 7,3 |
| 28 | 24.3.2016 | 7,64 |
| 29 | 7.4.2016 | 8,19 |
| 30 | 7.4.2016 | 11,13 |
| 31 | 7.4.2016 | 11,66 |
| 32 | 7.4.2016 | 9,63 |
| 33 | 7.4.2016 | 9,1 |
| 34 | 7.4.2016 | 12,68 |
| 35 | 7.4.2016 | 12,02 |
| 36 | 7.4.2016 | 11,31 |
| 37 | 7.4.2016 | 11,67 |
| 38 | 7.4.2016 | 11,87 |
| 39 | 7.4.2016 | 10,17 |

| | pvm | tulos (µg/l) |
|----|-----------|--------------|
| 40 | 7.4.2016 | 10,43 |
| 41 | 7.4.2016 | 11 |
| 42 | 7.4.2016 | 8,86 |
| 43 | 7.4.2016 | 10,1 |
| 44 | 11.5.2016 | 10,71 |
| 45 | 11.5.2016 | 13,09 |
| 46 | 11.5.2016 | 11,94 |
| 47 | 11.5.2016 | 12,92 |
| 48 | 11.5.2016 | 9,12 |
| 49 | 11.5.2016 | 8,53 |
| 50 | 11.5.2016 | 9,31 |
| 51 | 11.5.2016 | 11,18 |
| 52 | 11.5.2016 | 11,56 |
| 53 | 11.5.2016 | 12,71 |
| 54 | 11.5.2016 | 7,96 |
| 55 | 11.5.2016 | 11,6 |
| 56 | 11.5.2016 | 9,57 |
| 57 | 11.5.2016 | 11,44 |
| 58 | 11.5.2016 | 9,56 |
| 59 | 11.5.2016 | 10,99 |
| 60 | 11.5.2016 | 11,09 |
| 61 | 11.5.2016 | 11,04 |
| 62 | 20.5.2016 | 12,01 |
| 63 | 20.5.2016 | 12,71 |
| 64 | 20.5.2016 | 8,86 |
| 65 | 20.5.2016 | 10,66 |
| 66 | 20.5.2016 | 9,47 |
| 67 | 20.5.2016 | 8,64 |
| 68 | 20.5.2016 | 11,93 |
| 69 | 20.5.2016 | 10,29 |
| | | |

Liite 7. Rinnakkaistulosten fosfaattifosforipitoisuudet

| pvm | tulos 1 (µg/l) | tulos 2 (µg/l) | erotus |
|------------|----------------|----------------|--------|
| 4.11.2015 | -1,3 | 0,65 | -1,95 |
| 16.11.2015 | 0,25 | 2,87 | -2,62 |
| 19.11.2015 | 0,68 | 3,66 | -2,98 |
| 5.11.2015 | 1,06 | 4,71 | -3,65 |
| 18.11.2015 | 1,51 | 1,13 | 0,38 |
| 5.11.2015 | 2,63 | 1,3 | 1,33 |
| 17.11.2015 | 3,35 | 3,38 | -0,03 |
| 17.11.2015 | 3,56 | 3,48 | 0,08 |
| 18.11.2015 | 3,65 | 5,3 | -1,65 |
| 18.11.2015 | 4,61 | 4,01 | 0,6 |
| 5.11.2015 | 4,97 | 2,9 | 2,07 |
| 16.11.2015 | 5,03 | 5,8 | -0,77 |
| 17.11.2015 | 5,38 | 5,58 | -0,2 |
| 16.11.2015 | 5,68 | 4,05 | 1,63 |
| 16.11.2015 | 5,9 | 5,58 | 0,32 |
| 22.10.2015 | 6,01 | 5,32 | 0,69 |
| 21.10.2015 | 6,65 | 6,23 | 0,42 |
| 22.10.2015 | 6,83 | 7 | -0,17 |
| 21.10.2015 | 7,07 | 6,38 | 0,69 |
| 9.11.2015 | 7,36 | 7,56 | -0,2 |
| 16.11.2015 | 7,42 | 8,5 | -1,08 |
| 18.11.2015 | 7,5 | 7,5 | 0 |
| 18.11.2015 | 8,34 | 5,65 | 2,69 |
| 9.11.2015 | 8,44 | 9,23 | -0,79 |
| 9.11.2015 | 10,08 | 10,03 | 0,05 |
| 9.11.2015 | 10,47 | 9,3 | 1,17 |
| 5.11.2015 | 12,56 | 9,13 | 3,43 |
| 18.11.2015 | 12,92 | 10,67 | 2,25 |
| 8.10.2015 | 13,52 | 14,8 | -1,28 |
| 5.11.2015 | 13,6 | 13,41 | 0,19 |
| | | | |