



TEKNIikka JA LIIKENNE

Laboratorioalan koulutusohjelma

OPINNÄYTETYÖ

TOC-ANALYSAATTORIN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI

**Työn tekijä: Tiina Malinen
Työn ohjaaja: Mia Ruismäki
Työn ohjaaja: Virpi Karttunen**

Työ hyväksytty: ____ . ____ . 2008

**Mia Ruismäki
lehtori**



ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö tehtiin Labtium Oy:n toimeksiannosta Espoon Otaniemessä kesällä 2008. Haluan kiittää opinnäytetyöni ohjaajaa kemisti Virpi Karttusta käytännön ja kirjallisen työn ohjauksesta.

Haluan osoittaa kiitokseni myös Labtium Oy:n laboratorion henkilökunnalle käytännöntyöhön opastamisesta harjoittelujakson aikana. Laboratorion ystävällinen ilmapiiri teki harjoittelujaksosta erittäin mukavan ja antoisan.

Kiitokset kuuluvat myös opinnäytetyöni ohjaavalle opettajalle lehtori Mia Ruismäelle hyvistä neuvoista ja kärsivällisestä ohjaamisesta opinnäytetyön kirjoitusprosessin aikana.

Kiitän kaikkia läheisiäni ja ystäviäni kannustuksesta ja tuesta opintojeni aikana. Erityisesti haluan kiittää poikaystävääni Aki Fineriä.

Espoossa 30.11.2008

Tiina Malinen

TIIVISTELMÄ

Työn tekijä: Tiina Malinen	
Työn nimi: TOC-analysaattorin käyttöönotto ja validointi	
Päivämäärä: 1.12.2008	Sivumäärä: 39 s. + 7 liitettä
Koulutusohjelma: Laboratorioalan koulutusohjelma	
Työn ohjaaja: Lehtori Mia Ruismäki Työn ohjaaja: Kemisti Virpi Karttunen	
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Labtium Oy:n toimeksiannosta. Työn tavoitteena oli TOC-analysaattorin käyttöönotto ja validointi sekä käyttö- ja menetelmäohjeiden laatiminen.</p> <p>Orgaaninen kokonaishiili (TOC) muodostuu kovalenttisesti sitoutuneista orgaanisista hiilyhdisteistä. Näytteen TOC-pitoisuus määritetään TOC-analysaattorilla kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena $TOC = TC - IC$. TOC-pitoisuus voidaan määrittää nestemäisistä ja kiinteistä näytteistä.</p> <p>TOC-analysaattorilla kokonaishiili ja epäorgaaninen hiili määritetään polttamalla näytettä, jolloin näytteen hiili hapettuu hiilidioksidiksi. Polttoputkessa tapahtuvaa hapettumista tehostetaan hapetuskatalysaattorilla. Hiilidioksidin määrä detektoidaan ei-dispersiivisellä infrapunadetektorilla.</p> <p>Laitteiston käyttöönotossa perehdyttiin analysaattorin ja ohjelmiston asetuksiin sekä testattiin TOC-vesimenetelmälle sopivia parametreja. Käyttöönoton yhteydessä määritettiin muun muassa näytteelle tehtävien rinnakkaisten mittauksien määrää sekä selvitettiin näytteiden välistä kontaminaatoriskiä.</p> <p>Validoinnilla määritettiin vesimenetelmälle soveltuva lineaarinen mittausalue. Työssä tutkittiin myös vesimenetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta sekä arvioitiin menetelmän mittausepävarmuutta.</p> <p>TOC-analysaattorin käyttöönotto sekä vesimenetelmän validointi onnistuivat hyvin. Vesimenetelmällä saadut tulokset olivat tarkkoja ja toistettavia. Mittausalueeksi vesimenetelmälle saatiin 0,2 - 100 mg/l. Mittausepävarmuudeksi arvioitiin pitoisuusalueelle 0,2 - 0,5 mg/l 58 %, pitoisuusalueelle 0,5 - 10 mg/l 13 % ja pitoisuusalueelle 10 - 100 mg/l 6 %.</p>	
Avainsanat: orgaaninen kokonaishiili, TOC-analysaattori, menetelmävalidointi	

ABSTRACT

Name: Tiina Malinen	
Title: Validation of a TOC-analyser	
Date: 1.12.2008	Number of pages: 39 pp. + 7 appendices
Department: Laboratory Sciences	
Instructor: Mia Ruismäki, Senior Lecturer	
Supervisor: Virpi Karttunen, Chemist	
<p>This thesis was carried out for Labtium Oy. The purpose of this thesis was to introduce and validate a TOC analyzer. The aim was to compile a user manual and method instructions.</p> <p>Total organic carbon (TOC) consists of covalent bonded organic carbon compounds. The TOC concentration of the sample is determined using a TOC analyzer. The analyzer determines TOC by subtracting the measured inorganic carbon (IC) from the measured total carbon value (TC), i.e. $TOC=TC-IC$.</p> <p>The TC concentration of a sample is determined by burning the sample in a combustion tube filled with catalyst. When determining the IC concentration, the sample is acidified and sparged with oxygen. As a result, the TC and IC components of the sample are converted to carbon dioxide. The carbon dioxide is detected by a non-dispersive infrared detector.</p> <p>The set-up and parameters of the analyzer and software were tested during the introduction of the analyzer. Also, the amount of consecutive injections made of a single sample and the carryover effect from one sample to another, were tested.</p> <p>The linearity of the water method was defined during the validation. This thesis also covers the accuracy and the repeatability of the method. The uncertainty of the water method is estimated as a part of the validation.</p> <p>The introduction and validation of the TOC analyzer succeeded very well. The results obtained by the water method proved accurate and repeatable. The measuring range for the method was defined between 0.2 - 100 mg/l. The estimated uncertainty rate was 58 % for the concentration range 0.2 - 0.5 mg/l, 13 % for 0.5 - 100 mg/l and 6 % for 10 - 100 mg/l.</p>	
Keywords: total organic carbon, TOC-analyzer, method validation	

SISÄLLYS

ALKUSANAT

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

LYHENTEITÄ

1	JOHDANTO	1
2	ORGAANINEN KOKONAISHIILI	2
2.1	Kokonaishiili	3
2.2	Epäorgaaninen hiili	3
2.3	Analysointi	4
2.3.1	<i>Kemiallinen hapetus</i>	4
2.3.2	<i>Polttomenetelmä</i>	5
2.3.3	<i>Orgaanisen hiilen erottaminen epäorgaanisesta hiilestä</i>	5
3	PERINTEISET VEDEN SAASTUMISTA OSOITTAVAT ANALYYSIMENETELMÄT	6
3.1	Biokemiallinen hapenkulutus	6
3.2	Kemiallinen hapenkulutus	6
3.3	Vertailu TOC-menetelmään	7
4	NÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELY TOC-ANALYYSISSÄ	7
4.1	Nestemäisten näytteiden esikäsittely	7
4.2	Kiinteiden näytteiden esikäsittely	8
4.2.1	<i>Jauhatus ja kuivaus</i>	8
4.2.2	<i>Epäorgaanisen hiilen poistaminen</i>	9
5	DETEKTORIT	10
5.1	IR-detektori	10
5.2	Sähkönjohtokykydetektori	11
5.3	CO ₂ -elektrodidetektori	11
6	SOVELLUSALUEITA	12
6.1	Jätevesien analysointi	12
6.2	Teollisuuden lopputuotteiden analysointi	13

7	TYÖN SUORITUS	14
7.1	Laitteisto	14
7.1.1	<i>Nestemäiset näytteet</i>	15
7.1.2	<i>Kiinteät näytteet</i>	16
7.1.3	<i>Näyteastiat</i>	17
7.2	Laitteiston käyttöönotto	18
7.3	Menetelmän validointi ja mittausepävarmuuden määrittäminen	21
7.3.1	<i>Toteamis- ja määrittäysraja</i>	22
7.3.2	<i>Lineaarisuus</i>	23
7.3.3	<i>Mittausepävarmuus</i>	26
7.4	Työohjeet	34
8	PÄÄTELMÄT	35
	VIITELUETTELO	37

LIITTEET

LIITE 1	Toteamis- ja määrittäysraja
LIITE 2	ANOVA: 0,4 mg/l kontrollinäyte
LIITE 3	ANOVA: 4,0 mg/l kontrollinäyte
LIITE 4	ANOVA: 40 mg/l kontrollinäyte
LIITE 5	Luonnonvedet
LIITE 6	Systemaattisen virheen määrittäminen
LIITE 7	Mittausepävarmuus



LYHENTEITÄ

BOD	Biokemiallinen hapenkulutus (<i>Biochemical Oxygen Demand</i>)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (<i>Chemical Oxygen Demand</i>)
DOC	Liuennut orgaaninen hiili (<i>Dissolved Organic Carbon</i>)
IC	Epäorgaaninen hiili (<i>Inorganic Carbon</i>)
NDIR	Infrapunadetektor (<i>Non Dispersive Infrared Detector</i>)
NPOC	Haihtumaton orgaaninen hiili (<i>Non-Purgeable Organic Carbon</i>)
OC	Orgaaninen hiili (<i>Organic Carbon</i>)
POC	Partikkelimuodossa oleva orgaaninen hiili (<i>Particulate Organic Carbon</i>)
SSM	Kiinteiden näytteiden lisälaite (<i>Solid Sample Module</i>)
TC	Kokonaishiili (<i>Total Carbon</i>). Kaikki hiili, jota on osasissa tai yhdisteinä.
TOC	Orgaaninen kokonaishiili (<i>Total Organic Carbon</i>). Se hiilen määrä, joka on kemiallisesti sidottu orgaaniseen aineeseen.
VOC	Haihtuva orgaaninen hiili (<i>Volatile Organic Carbon</i>)

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tavoitteena oli Shimadzu TOC-V_{CPH} Total Organic Carbon Analyzer -vesianalysaattorin sekä Shimadzu Solid Sample Module SSM-5000A-kiinteiden näytteiden lisälaitteen käyttöönotto. Työn tavoitteena oli myös suunnitella luonnonvesille soveltuva mittausmenetelmä sekä validoida se TOC-vesianalysaattorille. Validoinnin lopuksi kirjoitettiin TOC-analysaattoria koskeva laiteohje sekä vesimenetelmälle menetelmäohje.

TOC-mittausmenetelmä on nopea tapa määrittää tutkittavan veden orgaanista saastuneisuutta. Riippuen määritettävän veden alkuperästä voidaan tulosten perusteella arvioida veden käyttökelpoisuutta ja puhdistustarvetta. TOC-määrityksiä voidaan tehdä myös kiinteistä näytteistä kuten maaperä-, sedimentti- ja lietenäytteistä.

TOC-määritykset ovat yleistyneet viime aikoina muun muassa jäte- ja puhtaanvedenpuhdistuslaitoksissa sekä tuotantolaitoksissa, jotka käyttävät vettä prosesseissaan. TOC-määritykset ovat osaltaan korvanneet perinteisiä määritysmenetelmiä niiden työllistyvyyden ja hitauden vuoksi.

Työ tehtiin Labtium Oy:n toimeksiannosta Espoon Otaniemessä. TOC-laitteisto oli hankittu laboratorioon syksyllä 2007. Laitteiston toiminnassa ilmenevien ongelmien vuoksi laite oli jouduttu lähettämään takaisin valmistajalle korjauksiin, mikä oli viivästyttänyt laitteen käyttöönottoa.

Labtium Oy on vuonna 2007 perustettu täysin riippumaton ja puolueeton laboratorioalan yritys. Yhtiön omistaa kokonaisuudessaan Suomen valtio. Aiemmin laboratorio on toiminut Geologian tutkimuskeskuksen Kemian laboratoriona jo vuodesta 1944 lähtien. Labtium Oy toimii kuudella paikkakunnalla: Espoossa, Kuopiossa, Outokummussa, Raahessa, Rovaniemellä ja Sodankylässä. Labtium Oy tarjoaa asiantuntija-, koulutus- ja suunnittelupalveluja kolmella pääliiketoiminta-alueella: geotutkimuksen ja kaivosteollisuuden palvelut, ympäristötutkimus sekä materiaali- ja prosessiteollisuuden palvelut.

2 ORGAANINEN KOKONAISHIILI

Orgaaninen kokonaishiili (TOC, *Total organic carbon*) sisältää kaikki kovalenttisesti sitoutuneet orgaaniset hiilyhdisteet. TOC sisältää haihtuvan orgaanisen hiilen (VOC, *Volatile Organic Carbon*), partikkelimuodossa olevan orgaanisen hiilen (POC, *Particulate Organic Carbon*) sekä liuenneen orgaanisen hiilen (DOC, *Dissolved Organic Carbon*).

TOC-pitoisuudella ilmaistaan veden tai kiinteän näytteen sisältämien orgaanisten aineiden määrää [1]. TOC on yksi tärkeimmistä tekijöistä, jolla voidaan todentaa puhtaan veden ja jäteveden laatua, koska teoriassa se käsittää kaikki orgaaniset yhdisteet. TOC:a on käytetty yleisenä saastuneisuuden indikaattorina haihtuville ja ei-haihtuville orgaanisille yhdisteille. [2.]

TOC-arvo voi vaihdella suuresti, riippuen tutkittavasta vedestä. Pohjavesien ja merivesien TOC-pitoisuus on yleensä alle 1 mg/l, järvien ja jokien pitoisuudet voivat vaihdella välillä 2 - 10 mg/l ja soilla TOC-pitoisuus voi olla jopa 10 g/l. [4.] TOC-arvolle ei ole toistaiseksi asetettu enimmäispitoisuuksia Suomessa, mutta tavoitearvo hyvälle juomavedelle on alle 2 mg/l, eikä orgaanisen hiilen kokonaismäärässä saisi olla muutoksia [3].

TOC-pitoisuuteen vaikuttavat useat tekijät, kuten lämpötila, suolapitoisuus, pH, mikrobiologinen aktiivisuus ja ympäröivä kasvillisuus [4]. Orgaaniselle hiille tyypillisiä ominaisuuksia ovat muun muassa niiden kyky muodostaa vesiliukoisia tai veteen liukenemattomia yhdisteitä metalli-ionien kanssa ja reagoida mineraalien kanssa sekä sitoa yhdisteitä toisiinsa [6].

Saastumattomissa vesissä TOC on yleisimmin peräisin humusaineista sekä osittain hajonneista kasvien ja eläinten osista. Saastuneissa vesissä TOC on yleensä peräisin ihmisen aiheuttamista lähteistä, kuten lannoitteista, torjunta-aineista, pesuaineiden tensideistä sekä huonosti puhdistetusta jätevedestä. [5.]

Maaperässä ja sedimenteissä orgaaninen hiili on tyypillisesti muodostunut eläinten ja kasvien jäänteistä sekä mikro-organismien hajoamisesta [5]. Myös muun muassa puu- ja paperiteollisuuden jätteet voivat paikallisesti tuottaa maaperään orgaanista hiiltä [6]. Orgaanista hiiltä on noin 48 - 60 % orgaanisen aineksen määrästä. [5.]

TOC-mittauslaitteistolla ei voida määrittää orgaanisen kokonaishiilen määrää suoraan. Näytteestä määritetään mittaamalla kokonaishiilen (TC, *Total Carbon*) ja epäorgaanisen hiilen (IC, *Inorganic Carbon*) määrä. TOC-pitoisuus määritetään laskennallisesti kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena, $TOC = TC - IC$.

2.1 Kokonaishiili

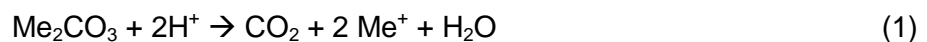
Hiiltä esiintyy vedessä orgaanisessa (OC, *Organic Carbon*) ja epäorgaanisessa muodossa. Orgaaninen hiili sitoutuu vedyn ja hapen kanssa muodostaen orgaanisia yhdisteitä. Epäorgaaninen hiili muodostaa perustan epäorgaanisille yhdisteille, kuten karbonaateille. Nämä kaksi komponenttia yhdistettynä muodostavat kokonaishiilen. [7, s. 284.]

Vesien TC-pitoisuus määritetään polttamalla näyte 680 °C:ssa katalyytillä täytetyssä poltto-putkessa. Polton seurauksena näyte hapettuu hiilidioksidiksi. [7, s. 284.] Maanäytteille käytetään yleensä kuivapolttoa happivirtauksessa ≥ 900 °C:ssa, jolloin TC-hiili hapettuu hiilidioksidiksi [8, s. 23].

2.2 Epäorgaaninen hiili

Epäorgaaninen hiili koostuu vedessä olevasta hiilidioksidista, karbonaatista, bikarbonaatista sekä hiilihaposta. Hiilen esiintymismuoto on riippuvainen veden pH-arvosta, neutraaleissa vesissä vallitsevana muotona on bikarbonaatti-ioni (HCO_3^-), happamissa oloissa hiilihappo (H_2CO_3) ja emäksisissä oloissa karbonaatti-ioni (CO_3^{2-}). [3.]

Vesinäyte happamoidaan fosforihapolla ($\text{pH} < 3$) ja kuplitetaan hapella IC-reaktioastiassa. Reaktiossa näytteessä oleva hiili muuttuu hiilidioksidiksi seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti (Me = metalli). [7, s. 285.]



Maaperässä IC-hiili esiintyy erityisesti mineraaleina, kuten kalkkisälpänä ja dolomiittina. Karbonaattimineraaleilla on suuri merkitys maaperässä johtuen niiden liukoisuudesta, alkalisuudesta ja pH:n puskurointikyvystä. [6.]

2.3 Analysointi

TOC:a voidaan määrittää näytteistä suoralla tai epäsuoralla tavalla. Molemmilla tavoilla päätavoite on muuttaa hiilen eri muodot hiilidioksidiksi, jota on helpompi määrittää kvantitatiivisesti. [5.]

Käytettäessä suoraa määrittymenetelmää, voidaan näytteen orgaaninen hiili mitata kahdella tavalla: käsittelemällä näytettä hapolla IC:n poistamiseksi ennen orgaanisen hiilen mittausta tai käyttämällä kemiallista hapetusta orgaanisen hiilen mittaukseen. [5.]

Epäsuorassa määrittämistavassa orgaanisen hiilen määrä saadaan laskennallisesti kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksena $TOC = TC - IC$. TC määritetään hapettamalla kaikki näytteessä oleva hiili ja IC määritetään happokäsittelyn kuplituskaasusta. Epäsuora määrittämistapa ei sovellu näytteille, joissa on korkea IC-pitoisuus ja matala OC-pitoisuus, koska tällöin vähennetään kaksi suurta pitoisuutta toisistaan. [5.]

Seuraavaksi esitellään erilaisia tapoja määrittää TOC:a nestemäisistä sekä kiinteistä näytteistä. Osa menetelmistä on käsin tehtäviä, mutta esimerkiksi polttomenetelmään ovat eri laitevalmistajat kehittäneet automatisoituja laitteistoja.

2.3.1 Kemiallinen hapetus

Kemiallisessa hapetuksessa käytetään erilaisia hapetusliuoksia, hajotusaikoja sekä lämpötiloja orgaanisen hiilen hapettamiseksi. Kemiallinen hapetus soveltuu sekä nestemäisille että kiinteille näytteille. Hapettaminen suoritetaan manuaalisesti.

Kromaattilla hapettamisessa TOC määritetään suoraa menetelmää käyttäen. Näyte hapetetaan dikromaatti-rikkihappoliuoksella. Lämpöä lisäämällä voidaan reaktiota nopeuttaa ja tehostaa hapettumista. Hapettuminen perustuu "Walkley-Black"-menetelmään, jossa reagoimaton hapettaja detektoidaan. Menetelmän hyviä puolia on, että se on nopea ja halpa, mutta ongelma on, ettei kaikki orgaanisesta hiilestä hapetu. [5.]

Persulfaatilla hapetusta käytetään yleisesti DOC-määrittäykseen vesinäytteissä. Tässä menetelmässä IC on poistettava näytteestä ennen hapetusliuoksen lisäämistä, koska lisäyksestä syntyvä CO_2 detektoidaan. Persulfaatti voidaan

aktivoida lämpöä tai UV-valoa käyttämällä. Persulfaattihapetus tapahtuu yleensä lähellä 100 °C:n lämpötilaa. [5.]

Nestemäisiä näytteitä voidaan hapettaa myös UV-valolla. Näyte virtaa UV-valon ohitse, jolloin orgaaninen hiili hapettuu. Kiinteitä hiukkasia sisältävät näytteet eivät kuitenkaan hapetu UV-valolla täydellisesti. [5.]

2.3.2 *Polttomenetelmä*

Polttomenetelmät soveltuvat nestemäisille ja kiinteille näytteille. Poltto voidaan tehdä manuaalisesti käyttämällä perinteisiä laboratoriuuneja tai hyödyntää eri laitevalmistajien kehittämiä laitteistoja.

Kuivapolttomenetelmä perustuu orgaanisen hiilen lämpöhapetukseen ja epäorgaanisen hiilen lämmön avulla tehtävään hajotukseen. Menetelmä on nopea ja luotettava tapa määrittää TOC:a, kun IC on poistettu ennen polttoa. Polttolämpötilan ollessa 1000 - 1100 °C hapettajana voidaan käyttää happea. Matalammissa lämpötiloissa tarvitaan katalyyttiuunia täydellisen hapettumisen takaamiseksi. [5.]

Märkäpolttomenetelmässä hapetus tapahtuu kromaattihappoliuoksen ja lämmön avulla. Menetelmässä detektoidaan syntynyt hiilidioksidi. Ennen orgaanisen hiilen mittausta on näytteestä poistettava epäorgaaninen hiili. Menetelmä on nopea ja tarkka orgaanisen hiilen määrittämiseen. [6.]

2.3.3 *Orgaanisen hiilen erottaminen epäorgaanisesta hiilestä*

Orgaaninen ja epäorgaaninen hiili voidaan erottaa toisistaan käyttämällä hyväksi erilaisia happoja tai tuhkimalla näyte. Happokäsittely soveltuu sekä nestemäisille että kiinteille näytteille, mutta tuhkiminen onnistuu vain kiinteille näytteille.

Happokäsittely

Happokäsittelyn tavoitteena on poistaa epäorgaaninen hiili näytematriisista hajottamalla karbonaateit. Oletuksena on, että epäorgaaninen hiili on kokonaisuudessa karbonaateina ja reagoi hapon kanssa helposti. Yleisimmin happoina käytetään suolahappoa, fosforihappoa ja rikkihappoa. Käytettävä happo, sen määrä ja konsentraatio sekä reaktioaika riippuvat tutkittavasta näytteestä. [6.]

Tuhkistaminen

Tuhkistamista käytetään yleisesti näytteen orgaanisen hiilen määrittämiseen. Menetelmän mukaisesti näyte punnitaan ennen ja jälkeen tuhkistamisen, erotuksesta voidaan määrittää orgaanisen hiilen osuus näytteessä erityisten muuntokertoimien tai -yhtälöiden mukaisesti. Menetelmä perustuu ajatukseen, että tietyssä lämpötilassa kaikki orgaaninen hiili muuttuu hiilidioksidiksi, kun taas karbonaatit pysyvät muuttumattomina. [6.]

3 PERINTEISET VEDEN SAASTUMISTA OSOITTAVAT ANALYYSIMENETELMÄT

Vesien orgaanista saastuneisuutta on jo pitkään tutkittu biokemiallisen ja kemiallisen hapenkulutuksen avulla. Seuraavassa verrataan näiden menetelmien eroja TOC-menetelmään.

3.1 Biokemiallinen hapenkulutus

Biokemiallisella hapenkulutuksella (BOD, *Biochemical Oxygen Demand*) tarkoitetaan sitä happimäärää, joka kuluu näytteessä olevien orgaanisten aineiden biologiseen hajotukseen määrättyissä oloissa ja tietyssä aikana, yleensä 5 vrk 25 °C:n lämpötilassa. Menetelmä soveltuu luonnonvesien hapentarpeen arvioimiseen. [9.]

Määrittäminen pyrkii jäljittelemään luonnon hajoamisprosessia. Näytteeseen lisätään bakteerisiirros, joka hajottaa happea, kuten luonnossakin. Menetelmällä saadaan tietoa veden sisältämän helposti hajoavan orgaanisen aineen määrästä. [9.]

3.2 Kemiallinen hapenkulutus

Kemiallinen hapenkulutus (COD, *Chemical Oxygen Demand*) kertoo veden sisältämien kemiallisesti hapettuvien aineiden määrästä, eli orgaanisesta aineksesta, joka voi olla humusta, jätevettä, karjatalouden päästöjä tai luonnonhuuhtoumaa. [10.]

Kemiallinen hapenkulutus määritetään kaliumpermanganaatin kulutuksen perusteella happamasta liuoksesta titraamalla. Permanganaatti hapettaa orgaanisesta aineesta vain osan, muun muassa aminohapot eivät hapetu. [10.]

3.3 Vertailu TOC-menetelmään

Molemmat jo pitkään käytössä olleet orgaanisen aineen määrittäminen BOD ja COD perustuvat hapen kulutukseen. Sen sijaan TOC-määrittämisessä tutkitaan näytteen sisältämää orgaanista hiiltä. Hapenkulutuksen määrittämisessä voi osa orgaanisesta aineesta jäädä määrittämisensä ulkopuolelle, jolloin saatu määrittämisresultus vääristyy. [11.]

BOD- ja COD-analyysit ovat myös aikaa vieviä ja paljon käsityötä vaativia määrittämismenetelmiä. TOC-menetelmällä saadaan nopeasti tuloksia, jolloin mahdollisiin ongelmatilanteisiin voidaan reagoida välittömästi. Tarvittaessa TOC-määrittäminen voidaan yhdistää tuotantoprosessiin *on-line*-mittaukseksi, jolloin manuaalisen työn osuus vähenee entisestään. [11.]

4 NÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELY TOC-ANALYYSISSÄ

Kiinteät näytteet voivat vaatia suuren määrän työtä ennen analysointia. Nestemäiset näytteet voidaan usein analysoida sellaisenaan, mutta tietynlaiset näytematriisit vaativat nekin esikäsittelyä.

4.1 Nestemäisten näytteiden esikäsittely

Näytteet sekoitetaan hyvin ennen annostelua näyteastioihin. Jos näyte on sameaa ja sisältää pieniä määriä kiintoainetta, voidaan näytteitä seisottaa sen aikaa, että kiintoaine laskeutuu näytepullon pohjalle. Tämän jälkeen näyte siirretään näyteastiaan sekoittamatta näytepullon pohjalle. Mikäli näytteissä on paljon kiintoainetta, voidaan näyte suodattaa ennen mittausta. [7, s. 68.]

Näytteissä suuri IC-pitoisuus

Näytteet, joiden IC-pitoisuus suhteessa TOC-pitoisuuteen on suuri, aiheuttavat ongelmia mittaustulosten käsittelyssä, koska TOC-pitoisuus määritetään TC:n ja IC:n erotuksesta. Tällaiset näytteet ovat yleensä peräisin vedenkäsittelylaitoksilta tai luonnonvesistä. Näytteet kuplitetaan IC:n poistamiseksi, minkä jälkeen näytteistä analysoidaan TOC-pitoisuus. Kuplitus tehdään erillisessä näyteputkessa, johon lisätään 2 molaarista suolahappoa pH:n säätämiseksi välille 2 - 3. Näyteputken asetetaan kuplitusletku mahdollisimman syväälle putken pohjalle. Kuplituksen jälkeen näytteestä analysoidaan TOC-pitoisuus. Määritetty TOC-pitoisuus sisältää

vain haihtumattomat orgaaniset yhdisteet (NPOC, *Non-Purgeable Organic Carbon*). [7, s. 68 - 69.]

Happamat, emäksiset ja suolaiset näytteet

Happamat, emäksiset tai suolaiset näytteet voivat johtaa monenlaisiin ongelmiin mittauksessa. Mittalaitteessa näytteet voivat aiheuttaa korroosiota NDIR-detektorin kennossa sekä lyhentää polttoputken ja katalyytin käyttöikä. Detektorin kennon vaurioituminen aiheuttaa muutoksia pohjaviivassa. Myös rinnakkaisten mittausten tulokset voivat poiketa paljon toisistaan. [7, s. 70.]

Yleisohjeena suositellaan näytteiden happo-, emäs- tai suolapitoisuuden laimentamista alle 1000 mg/l. Emäksisten näytteiden neutraloiminen on myös tarpeen sekä happamien näytteiden pH:n säätäminen välille 2 - 3 natriumhydroksidilla (NaOH) tai kaliumhydroksidilla (KOH). [7, s. 70 - 71.]

4.2 Kiinteiden näytteiden esikäsittely

4.2.1 Jauhatus ja kuivaus

Toisin kuin nestemäisten näytteiden, kiinteiden näytteiden matriisi voi olla hyvin epähomogeeninen. Jotta mitattavasta näytteestä saataisiin mahdollisimman edustava otos, on näytteen oltava homogeeninen. Jo näytteenotossa tulisi huomioida, että kerättävä näyte olisi mahdollisimman edustava, mutta useasti laboratoriossa voidaan huomioida vain tutkittavan näytteen edustavuus. [8, s. 16.]

Ennen näytteen jakamista, voidaan näytteestä poistaa osat, joita ei haluta analysoida. Riippuen jaettavan näytteen koosta suhteessa tutkittavan näytteen määrään, jaetaan näytettä osiin tarvittavan monta kertaa ja jokaisesta osasta otetaan otos osaksi tutkittavaa näytettä. Jaon jälkeen tutkittava osa homogeenoidaan jauhamalla näyte mahdollisimman pieneksi ja sekoitetaan hyvin. Näytettä seulotaan halutun silmäkoon omaavan verkon läpi riippuen siitä, kuinka hienoa jauhetta halutaan analysoida. Etuna hienoksi jauhetussa näytteessä on, että analysointivaiheessa hienorakeinen näyte palaa tasaisesti ja kauttaaltaan polttoastiassa, jolloin analyysitulokset on oikeellisempi. [8, s. 16.]

Näyte voidaan myös kuivata ennen analysointia ja ilmoittaa tulokset kuiva- tai märkäpainoa kohden. Kuivaaminen voi olla tarpeen tilanteessa, jolloin näyte on erittäin märkä. Näytteen suuri kosteuspitoisuus voi estää näytteen täydellisen palamisen polttoputkessa. Toisaalta näytematriisi voi olla sellainen, ettei sitä ilman kuivausta voida hienontaa. Kuivaamiseen voidaan käyttää perinteistä lämpökaappia tai ilmakeuivausta. Joillekin näytematriiseille voi olla tarpeellista näytteen pakastaminen tai jääkuivaus, jolloin näytteen jauhaminen helpottuu. On hyvä kuitenkin huomioida, että kuivaamisessa on vaarana haihtuvien orgaanisten yhdisteiden haihtuminen näytteestä. [8, s. 16.]

4.2.2 *Epäorgaanisen hiilen poistaminen*

Tietyntylaiset näytematriisit vaativat IC:n poistamisen näytteestä ennen TC:n määrittämistä eikä niistä voida määrittää TOC-analysointilaitteella IC-pitoisuutta lainkaan. Erittäin emäksiset näytteet vaativat suuren määrän fosforihappoa pH:n muuttamiseksi, jolloin laitteella tehtävä IC-mittaus ei onnistu. Toisaalta suuripartikkelisista näytteistä saadaan vääristynyt tulos johtuen epätäydellisestä reaktiosta hapon kanssa. IC:n poistaminen perustuu näytteen reaktioon hapon kanssa. Happoa lisätään suuri määrä näytteeseen ja niiden annetaan reagoida riittävän pitkään. Reaktiota voidaan nopeuttaa lämmittämällä ja sekoittamalla reaktioseosta. [8, s. 17.]

Näytteistä, joissa on suurempi IC-pitoisuus kuin TOC-pitoisuus, TOC:n määrittäminen on ongelmallista, koska TOC saadaan TC:n ja IC:n erotuksesta. Tällaisesta näytteestä päädytään yleensä poistamaan IC ennen TC-mittausta ja toteamaan, että $TC = TOC$. Lisäämällä näytteeseen suolahappoa ja lämmittämällä seosta, saadaan epäorgaaninen hiili poistettua. Tämän jälkeen näyte joudutaan kuivattamaan, jotta ylimääräinen suolahappo haihtuu näytteestä. IC voidaan poistaa näytteestä myös altistamalla näyte suolahappokaasulle. IC:n poistoon käytettävän hapon pitää olla haihtuva, ettei happoa jää näytteeseen käsittelyn jälkeen, jolloin se voisi vahingoittaa mittalaitteiston detektoria. [8, s. 17.]

Näytteen apuaineet

Näytteiden lisäaineiden tarkoituksena on helpottaa hankalan näytematriisin polttoprosessia tai lämpöhajotuksessa tapahtuvia reaktioita. Yleisesti käytetyt apuaineet ovat wolframioksidi (WO_3) ja vanadiumpentoksidi (V_2O_5). [8, s. 18.]

Alkalimetalleja tai maa-alkalimetalleja sisältävät näytteet muodostavat polton aikana hiilen ja hiilidioksidin lisäksi myös karbonaatteja. Karbonaattien muodostuminen vaikuttaa mitattavan hiilidioksidin määrään, jolloin näytteestä saadaan todellista matalampi tulos. Epätäydellinen hapettuminen voidaan estää ripottelemalla näytteen päälle wolframioksidia tai vanadiumpentoksidia. [8, s. 18.]

Wolframioksidia voidaan käyttää myös näytteille, joissa on fosforia. Fosforia sisältävät näytteet ovat usein tulenarkoja, jolloin apuaine estää näytteen syttymisen tuleen polttoputken korkeassa lämpötilassa. [8, s. 18.]

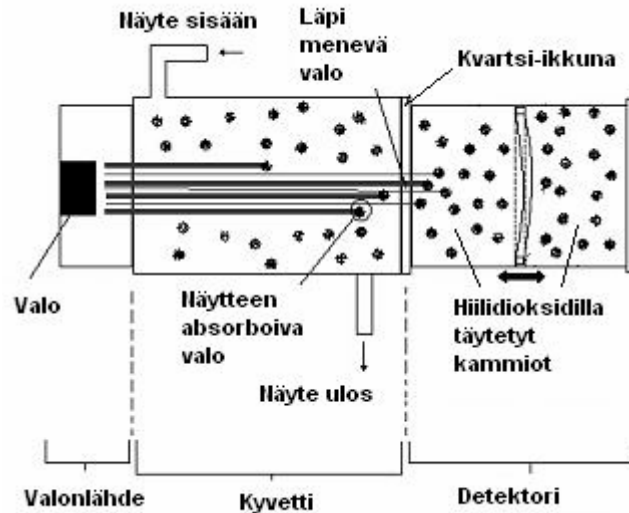
5 DETEKTORIT

5.1 IR-detektori

Infrapuna-absorptioon perustuva detektointi on laajasti käytetty TOC-määrittelyssä, se soveltuu myös kemiallisen prosessin jatkuvaan monitorointiin. Tyypillisesti kaupalliset laitteet toimivat lähi-IR-alueella (800 - 2500 nm) tai keski-IR-alueella (2500 - 15 384 nm). [4.]

TOC-analysaattoreissa tavallisimmin käytetty IR-detektori on ei-dispersiivinen infrapunadetektori (NDIR), jonka rakenne on esitetty kuvassa 1. NDIR toimii keski-IR-alueella, missä IR-valoa absorboivien kaasujen, kuten CO , NO , SO_2 ja NH_3 häiriöt ovat pienimmillään. Absorboivien kaasujen aiheuttamaa häiriötä voidaan vähentää myös selektiivisellä membraanilla, joka on sijoitettu ennen detektorikammiota. Ilmajäähdytteisillä kondensaattoreilla estetään veden kulkeutuminen detektorille. [4.]

Määritettävä hiilidioksidi kulkee näytekyvetin läpi ja absorboi IR-valoa, jonka detektorilla tulkitsee. Detektorissa voidaan käyttää yhtä tai useampaa aallonpituutta. [4.]



Kuva 1. NDIR-detektori. Mukailen lähdettä [12].

5.2 Sähköjohtokykydetektori

Sähköjohtokykyyn perustuvat detektorit ovat yleisesti käytettyjä vesien TOC-pitoisuutta määrittäessä. Detektorit ovat yksinkertaisia ja herkkiä sekä erityisesti käytettyjä sovelluksissa, jotka on yhdistetty UV-hapetusmenetelmään. Detektorit soveltuvat hyvin erityispuhtaiden vesien *on-line*-valvontaan, jolloin tutkittavassa vedessä ei ole häiritseviä ioneja. [4.]

5.3 CO₂-elektrodidetektori

CO₂-elektrodi ei ole perinteinen ioniselektiivinen elektrodi (ISE, *Ion Selective Electrode*). Paremminkin elektrodiä kuvaa selektiivinen kaasumembraanielektrodi. Elektrodin toiminta perustuu pH-mittaukseen: hiilidioksidi kulkeutuu selektiivisen membraanin läpi elektrodin sisäiseen liuokseen aiheuttaen pH:n muutoksen, joka voidaan rinnastaa CO₂-konsentraatioon. [4.]

6 SOVELLUSALUEITA

Luvussa käsitellään erilaisia ympäristöjä ja matriiseja, joista määritetään TOC:a. Sovellusalueiden käsittely on jaettu jätevesien analysointiin ja teollisuuden lopputuotteista tehtävään analysointiin.

6.1 Jätevesien analysointi

TOC-määrittäminen paperiteollisuudessa

Saksassa Schwedtin kaupungissa toimii UPM-Kymmene paperitehdas, jossa TOC-analyysit on aloitettu vuonna 2002. Uuden määrittämenetelmän tavoitteena oli korvata COD-analyysit, joiden koettiin olevan jo vanhentuneita ja epäinformatiivisia TOC -menetelmällä saatuihin tuloksiin verrattuna. TOC-pitoisuuksien *on-line*-mittausten tarkoituksena oli saada luotettavaa tietoa paperitehtaan jäteveden puhtaudesta. [13.]

TOC-mittauksiin siirtyminen oli seurausta tiukentuneesta jätevesilainsäädännöstä, COD-mittauksilla ei saatu riittävästi tietoa jäteveden puhtaudesta. Muun muassa bromidit, peroksidit ja sulfaatit jäivät COD-analyysien ulottumattomiin, myös nykyään paperin valmistuksessa käytettävät kemikaalit hankaloittivat COD-määrittäystä. Toisaalta COD-mittauksia ei voitu suorittaa *on-line*-mittauksena, TOC-mittauksilla analyysiaikaa saatiin lyhennettyä viisitoistakertaisesti. [13.]

TOC-määrittäminen elintarviketeollisuudessa

TOC-analyysillä on myös seurattu orgaanisen aineksen määrää lihanjalostustehtaan jätevedessä. Erityisesti orgaanisen aineen määrän kontrollointia haluttiin lisätä jäteveden prosessoinnin ensimmäisessä vaiheessa, jolloin prosessin toisen vaiheen mikrobiologinen hajotus kuormittuisi vähemmän. [14.]

Aiemmin tehtaalla oli ollut käytössä COD-menetelmä, joka haluttiin korvata sen hitauden vuoksi, analysoitavat näytteet oli kerättävä manuaalisesti ja analysointi-aika oli pitkä. TOC-menetelmä voitiin asentaa *on-line*-mittaukseksi. Myöskään näytteissä olevat suuret rasva- ja ruokaöljypitoisuudet eivät tuottaneet TOC-mittauksissa ongelmia. *On-line*-mittauksille

ongelmia tuottivat jätevedessä olevat kiintoaineet, mutta laitteistoon lisättävällä homogenisaattorilla ongelma saatiin ratkaistuksi. [14.]

6.2 Teollisuuden lopputuotteiden analysointi

TOC-määritys oluesta

Oluen valmistuksessa ja sen säilymisessä suurta roolia esittää hiilidioksidi, joka muodostuu fermentoitumisen aikana. Hiilidioksidi takaa paineen säilymisen oluen säilöntäastiassa, mikä vaikuttaa säilyvyyteen ja oluen makuun. [15.]

Hiilidioksidin määrän tutkiminen läpi valmistusprosessin ja säilyvydentestauksen yhteydessä on tärkeää. Helpoksi ratkaisuksi on havaittu TOC-laitteistolla mitattava epäorgaanisen hiilen määritys. TOC-laitteiston IC-menetelmä perustuu näytteen karbonaattien ja vetykarbonaattien muuttamiseen fosforihapon avulla hiilidioksidiksi, jonka määrä detektoidaan NDIR-detektorilla. [15.]

TOC- määritys sementistä

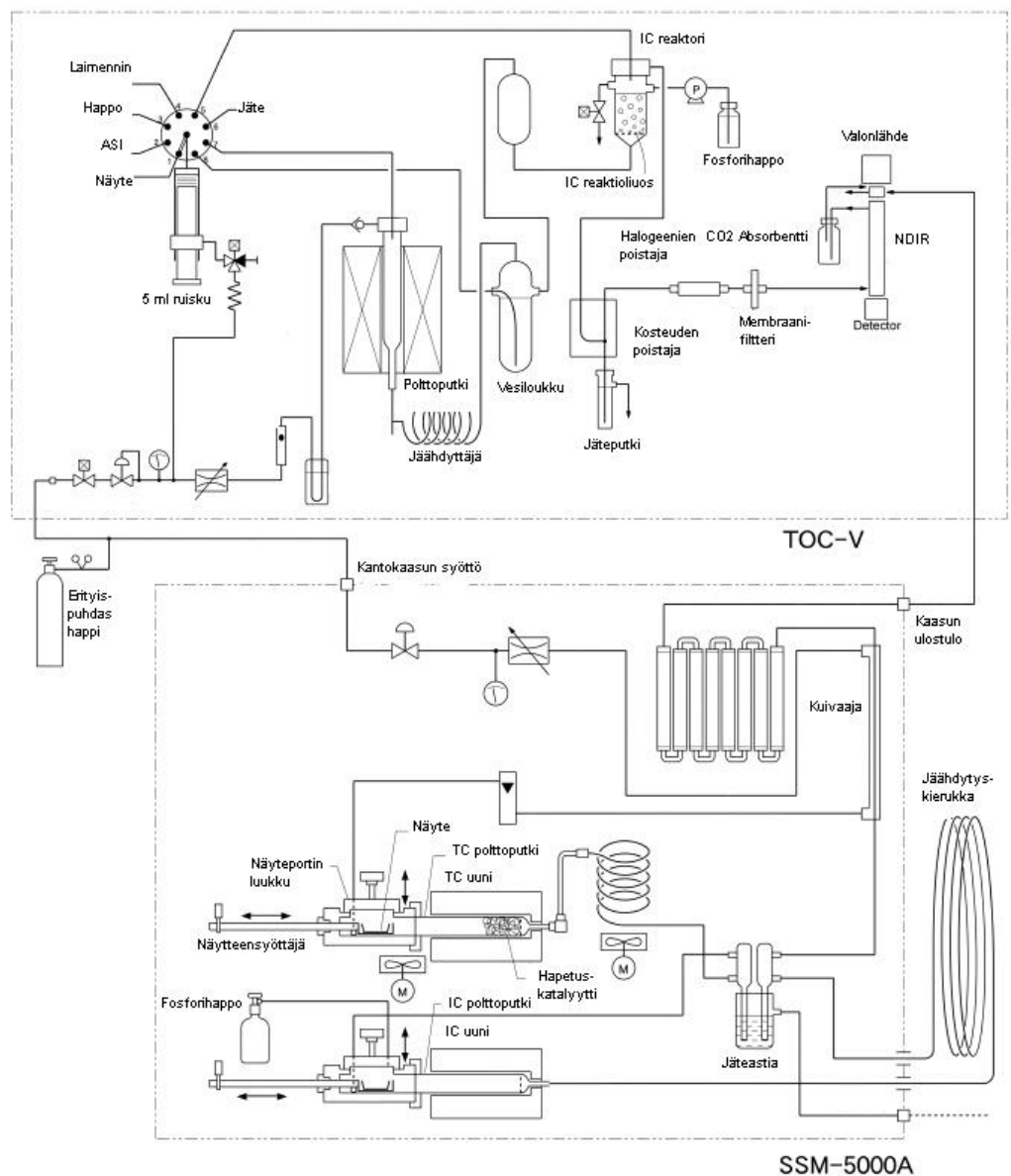
Bavariassa, Saksassa toimii Rohrdorf-sementtilaitos, jonka keskeinen sijainti Alppien läheisyydessä vaatii laitokselta tarkkaa ympäristövaikutusten seurantaa. Sementinvalmistusprosessin yhtenä osana raakamateriaalia poltetaan kiertouunissa, polttoaineena käytetään primääri- ja sekundääripolttoaineita, jotka molemmat koostuvat osittain orgaanisista yhdisteistä. Polttoprosessin tehokkuutta arvioidaan TOC-arvon avulla, sillä seurataan onko polttoaineiden orgaaninen aines palanut prosessissa täysin ja näin saatu maksimaalinen tehokkuus polttoaineista. TOC-pitoisuutta mitataan polttoprosessin eri vaiheissa, eri polttoaineiden lisäyksen jälkeen. [16.]

TOC-mittaukset vaativat tehokasta näytteen esikäsittelyä, jotta kiinteä näyte saadaan liukoiseen muotoon. Poikkeuksellisesti TOC mitataan NPOC:na, jolloin haihtuvia orgaanisia yhdisteitä ei huomioida mittaustuloksissa. [16.]

7 TYÖN SUORITUS

7.1 Laitteisto

Orgaanisen hiilen määrittystä varten laboratorioon on hankittu Shimadzu TOC-V_{CPH} Total Organic Carbon Analyzer, johon on liitetty nestemäisille näytteille automaattinen näytteensyöttäjä sekä kiinteille näytteille lisälaitte SSM-5000A. TOC-laitteiston toimintakaavio on esitetty kuvassa 2. Orgaanisen kokonaishiilen määrittys TOC-analysaattorilla perustuu luvussa 5.2 esitettyyn polttomenetelmään.



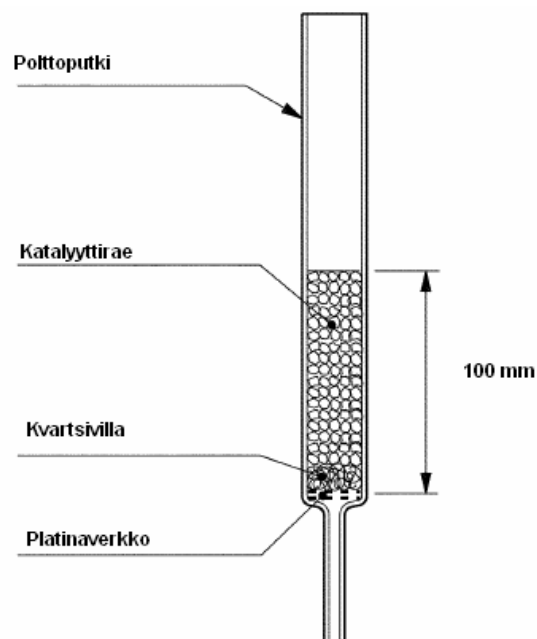
Kuva 2. TOC-laitteiston toimintakaavio. Mukailten lähdettä [8, s. 11].

Sekä nestemäisten että kiinteiden näytteiden määrittämisessä käytetään molemmissa TOC- V_{CPH} -yksikköä, mikä estää nestemäisten ja kiinteiden näytteiden yhtäaikaisen määrittämisen. Nestemäisten näytteiden määrittäminen tapahtuu automaattisesti: näytteet asetetaan näytteensyöttäjään näytepulloissa, joista laite annostelee tarvittavan määrän näytettä sekä analyysistä riippuen lisää happoa tarvittavan määrän. Kiinteiden näytteiden määrittämisessä näytteet syötetään laitteelle käsin erityisissä näytelaivoissa. IC-määrittämisessä myös happo lisätään näytteeseen käsin.

7.1.1 Nestemäiset näytteet

Toimintakaavion mukaisesti ruisku annostelee tarvittavan määrän analysoitavaa näytettä, sekä tarvittaessa laimenninta. Laitteisto analysoi TC- ja IC-näytteet erikseen.

TC-näyte siirtyy ruiskusta polttoputkeen, jossa näyte poltetaan 680 °C:n lämpötilassa hiilidioksidiksi. Polttoputki on lasinen, avoin putki, jota ympäröi elektroninen uuni. Polttoputkessa käytetään hapetuskatalyyttina platina-alumiinikatalyyttiraetta. Polttoputken rakenne on esitetty kuvassa 3. Mikäli tutkittavien näytteiden TOC-pitoisuus on alle 1 mg/l, kuten erikoispuhtailla vesillä, voidaan hapetuskatalyyttina käyttää platina-kvartsivillaa. [7, s. 36 - 37.]



Kuva 3. Hapetuskatalyytillä täytetty polttoputki. Mukailten lähdettä [7, s. 37].

Muodostunut hiilidioksidi sekoittuu kantokaasuun, joka kuljettaa näytettä laitteiston läpi detektorille. Käytettävä kantokaasu on erityispuhdasta 99,999 % happea. Kantokaasun paineeksi laitteistoon asetetaan 200 kPa ja virtausnopeudeksi 150 ml/min [7, s. 89 - 90]. Muodostunut kaasu viennetään jäähdytyskierukassa.

IC-analyysissä näyte kulkeutuu ruiskusta IC-reagenssiastiaan, johon laitteisto lisää 25 % fosforihappoa. Näytettä kuplitetaan kantokaasun avulla, jolloin näytteen epäorgaaninen hiili reagoi hapon kanssa ja muodostuu hiilidioksidia. [7, s. 285.]

Molemmissa analyyseissä hiilidioksidi kulkeutuu kuivaimen, halogeenien poistajan ja membraanisuodattimen kautta detektorille. Detektorina toimii ei-dispersiivinen infrapunadetektori (NDIR), joka mittaa syntyneen hiilidioksidin signaalin. Nestemäisiä näytteitä analysoitaessa detektori käyttää pitkää kyvettä. Detektori muuntaa signaalin piikiksi, jonka pinta-ala vastaa näytteen pitoisuutta. [7, s. 284.]

7.1.2 Kiinteät näytteet

Kiinteiden näytteiden mittausyksikkö muodostuu kahdesta polttoyksiköstä TC- ja IC-määrityksiä varten. Kantokaasuna käytetään erikoispuhdasta happea, jonka paineeksi laitteistoon asetetaan 200 kPa ja virtausnopeudeksi 500 ml/min [8, s. 26 - 27]. Näytteet syötetään polttoyksikköihin käsin keraamisissa näytelaivoissa. TC- ja IC-mittaukset suoritetaan vuorotellen.

TC-mittauksissa näytteen hajotus hiilidioksidiksi tapahtuu kuivapolttona 900 °C:n lämpötilassa polttoputkessa happivirtauksessa [8, s. 23]. TC-polttoputkessa käytetään katalyyttinä kobolttioksidia sekä platinakatalyyttiraetta [8, s. 136]. TC-polton kaasut ohjataan jäähdytyskierukkaan. Jätekaasut ohjautuvat jäteastiaan.

IC-mittauksissa näyte poltetaan märkäpolttona 85 % fosforihapolla [8, s. 20]. Happo lisätään näytteeseen laitteistoon yhdistetystä pullosta juuri ennen näytelaivan työntämistä polttoputkeen. Näyte poltetaan 200 °C:n lämpötilassa.

Kiinteiden näytteiden määrityksessä syntyvä hiilidioksidi ohjataan TOC- V_{CPH} -laitteiston detektorille. Kiinteitä näytteitä analysoitaessa NDIR käyttää lyhyttä kyvettä CO₂:n analysoimiseksi [8, s. 75].

7.1.3 Näyteastiat

Nestemäiset näytteet asetetaan analysoitavaksi 24 ml lasisiin näytepulloihin, jotka suljetaan septumilla ja korkilla [7, s. 72]. Septumit ovat kertakäyttöisiä, mutta näytepulloja voidaan happoesta uudelleen käytettäväksi. Happopesuun käytetään 10 % typpihappoa.

Kiinteiden näytteiden mittauksiin käytetään keraamisia näytelaivoja, joihin tutkittavaa näytettä punnitaan. TC-näytteiden laivat hehkutetaan ennen käyttöä 900 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan ja säilytetään eksikaattorissa. Käytön jälkeen laivat puhdistetaan hyvin laboratorionpuhtaalla vedellä ja tämän jälkeen happoestään 10 minuutin ajan 2 molaarisella typpihapolla. [8, s. 14 - 15.]

Kiinteiden näytteiden TC-mittauksissa näytelaiva peitellään kvartsivillalla. Kvartsivillan palanen estää näytteen roiskumisen pois laivasta polttoputkessa. Kvartsivilla on kertakäyttöistä ja se on hehkutettava ennen käyttöä 600 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan. [8, s. 14 - 15.]

Kiinteiden IC-näytteiden näytelaivat happoestään käytön jälkeen 2 molaarisella suolahappoliuoksella 10 minuutin ajan ja tämän jälkeen kuivataan lämpökaapissa. [8, s. 14 - 15.]

7.2 Laitteiston käyttöönotto

Vesianalyssaattori

Shimatzu TOC-V_{CPH} Total Organic Carbon Analyzer -laitteiston validointi tehtiin maaliskuun ja heinäkuun välisenä aikana 2008 Labtium Oy:ssä. Käyttöönotto- ja esitestausajoilla pyrittiin selvittämään Milli-Q-veden TOC-pitoisuutta, näytteelle tehtävien rinnakkaisten mittausten määrää sekä näytteen mittauksen jälkeen tehtävien pesujen määrää. Käyttöönottoajojen yhteydessä testattiin myös laitteen laimennostarkkuutta sekä tarvittavaa näytemäärää näytepullossa.

Milli-Q-veden TOC-pitoisuutta määritettiin rinnakkain laboratoriossa yleisesti käytetystä Milli-Q-vedestä sekä erikoispuhtaasta Milli-Q-vedestä. Erikoispuhdas Milli-Q-vesi haettiin tuoreena juuri ennen mittausta laboratorion puhdistilasta. Myös testauksessa käytetty laboratorionpuhdas Milli-Q-vesi oli samana päivänä annosteltua. Milli-Q-vesien välistä TOC-pitoisuuden eroa tutkittiin kalibroimalla laitteisto vuorotellen erikoispuhtaaseen ja laboratorionpuhtaaseen veteen laimennetuilla kalibroitiliuoksilla.

Mittaustuloksista havaittiin, että erikoispuhtaan veden TOC-pitoisuus oli hieman yllättäen korkeampi kuin laboratorionpuhtaassa vedessä. Erikoispuhtaan Milli-Q-veden TOC-pitoisuuden eroa laboratorionpuhtaaseen veteen arveltiin johtuvan laboratorion puhdistilasta. Laboratoriossa käytettävä puhdistila ja erikoispuhdas Milli-Q-vesi oli tähän asti käytössä vain metallianalytiikan erityistarpeisiin. Puhdistila ei ollut luultavasti ilmanvaihdoltaan riittävä. Tästä syystä pienen tilan ilmaan kertynyt hiilidioksidi olisi absorboitunut suurempana määränä Milli-Q-veteen kuin normaalissa laboratoriotilassa.

Jatkossa päätettiin käyttää laboratorionpuhdasta Milli-Q-vettä. Laboratorion yleistiloista Milli-Q-vesi oli myös helpommin saatavissa kuin puhdistilasta, mikä varmisti tuoreen veden saatavuuden päivän aikana.

Laitteiston toimintoihin kuului mahdollisuus yhden mittauksen sijasta tehdä näytteelle useampi rinnakkainen mittaus, joista ohjelmisto laski näytteen pitoisuuden mittaustulosten keskiarvona. Ohjelmistossa oli lisäksi mahdollisuus tehdä näytteestä useampia mittauksia, joista ohjelmisto

valitsee annettuihin rajoihin perustuvat mittaustulokset. Laitteiston näytteelle antama mittaustulos saadaan useamman mittaustuloksen keskiarvona.

Mittaustuloksien oikeellisuutta ohjelmisto kontrolloi käyttäjän määrittämien keskihajonnan (SD) ja suhteellisen keskihajonnan (RSD %) avulla. Näin ohjelmistoon voitiin asettaa näytteelle mittausten menetelmään mittaustuloksiksi 3/5 mittauskertaa, jolloin laitteisto mittasi kolme mittaustulosta ja mikäli tuloksen välinen RSD % ja SD ylitti niille asetetut rajat, mittasi laitteisto näytteestä yhden tai kaksi lisämittausta, riippuen rajojen täyttymisestä. Mikäli näytteestä mitattiin useampi kuin halutut kolme tulosta, ohjelmisto valikoi mittaustuloksien väliltä ne kolme tulosta, jotka yhdessä muodostivat pienimmän RSD %:n ja SD:n.

Esitestauksen aikana päädyttiin käyttämään 3/5 mittausmenetelmää, sillä laitteisto mittasi useasti näytteistä kaksi ensimmäistä mittaustulosta matalammaksi kuin niiden teoreettinen tulos oli ja kolme viimeistä tulosta teoreettisen tuloksen mukaisesti. Kalibrointiliuoksilla samaa ilmiötä ei yleisesti ollut havaittavissa, ainoastaan korkeimmilla pitoisuuksilla neljäs mittaus oli useammin tarpeen.

Ohjelmistossa voitiin määrittää näytteen mittauksen aikana tehtävien neulan pesujen määrää. Näytteestä toiseen siirtyvää kontaminaatiota tutkittiin mittaamalla korkean TOC-pitoisuuden omaavia näytteitä ja tämän jälkeen Milli-Q -vettä nollanäytteenä. Testauksen tuloksena päädyttiin käyttämään näytteille kolmea pesua. Kolmella pesulla korkeidenkaan TOC-pitoisuuden näytteistä (500 mg/l) ei siirtynyt pitoisuuksia nollanäytteeseen. Näytteiden välillä ei ole tarpeellista ajaa niin sanottuja pesunollia, jolloin mittausaika säästyy huomattavasti. Suositukseksi jätettiin kuitenkin, että korkeimman kalibrointipisteen ja korkeiden QC- ja kontrollinäytteiden jälkeen ajettaisiin nollanäyte, jolla kontrolloidaan nollatason pysyvyyttä.

Kiinteiden näytteiden lisälaite

Kiinteiden näytteiden lisälaite vaatii toimiakseen TOC-vesianalysointilaitteen. Kantokaasu kulkee vesianalysointilaitteen läpi ja lisälaite käyttää samaa detektoria. Toimintarakenteen estää vesinäytteiden analysoinnin kiinteiden näytteiden kanssa samanaikaisesti.

Käyttöönoton aikana todettiin kiinteiden näytteiden mittaamisen olevan hidasta ja analysoijan läsnäoloa vaativaa, toisin kuin vesinäytteiden analysoinnin. Näytteiden syöttö käsin ja ohjelmiston käyttö sitoo laitteen käyttäjän analysointilaitteen ääreen koko analyysin ajaksi.

Kiinteiden näytteiden lisälaitteen käyttöönotossa tutustuttiin laitteiston ja ohjelmiston toimintoihin. Mittauksissa käytettiin maanäytettä, jonka TOC-pitoisuus tunnettiin. Näytteelle tehtiin muutamia mittauksia ja arvioitiin lisälaitteen toimivuutta.

Käyttöönottomittauksissa laite kalibroitiin kahdella pisteellä: nolla ja < 30 mg. Analysointilaitetta ei saa kalibroida standardeilla, joiden hiilipitoisuus ylittää 30 mg. TC:n kalibroinnissa käytettiin fenolia (C_6O_5OH), IC:n kalibroinnissa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja nollet kalibroitiin tyhjällä näytelaivalla. Näytteiden mittauksissa muuteltiin punnitusmääriä sekä IC-mittauksessa käytettävän fosforihapon (H_3PO_4) määrää suhteessa punnittuun näytteeseen. Hapon lisäyksessä ja näytepunnituksessa oli huomioiva, ettei näytteen ja hapon yhteistilavuus ylittänyt 0,5 ml. Punnitusmäärät vaihtelivat 200 - 400 mg välillä ja happolisäykset 0,2 - 0,35 ml välillä.

Käyttöönottomittauksien aikana oli mielenkiintoista havaita kalibrointinäytteiden ja todellisen näytteen kuvaajien erilaisuus. Niin sanotut puhtaat kalibrointinäytteet antoivat selvän korkean piikin, mutta näytteistä mitatut kuvaajat olivat matalia ja leveitä. Näytteen pitoisuus kuitenkin lasketaan kuvaajan pinta-alan mukaan ja näin ollen piikin muodolla ei ole väliä.

Lisälaitteen käyttöönottomittaukset jäivät ajanpuutteen vuoksi vähäisiksi, joten tulevan mittausmenetelmän suunnittelun kannalta ei saatu oleellisia tuloksia. Mittaustulokset kuitenkin osuivat hyvin lähelle käytetyn näytteen pitoisuutta, joten laitteen voitiin todeta toimivan halutulla tavalla.

7.3 Menetelmän validointi ja mittausepävarmuuden määrittäminen

Menetelmän validoinnin periaatteena on varmentaa mittaustulosten todenmukaisuus. Validoinnilla arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä sekä sen soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen. Validointiin kuuluu olennaisena osana myös mittausepävarmuuden arviointi. [17, s. 1; 18, s. 25.]

TOC -analysointimenetelmän validoinnissa tutkittaviksi parametreiksi valittiin lineaarisuus, toteamis- ja määrittämissrajat, tarkkuus ja toistettavuus. Mittausepävarmuutta arvioidaan tarkkuus- ja toistettavuusmittaustulosten perusteella.

Mittauksen päämääränä on selvittää mitattavalle suurelle arvo. Mittaustulos on kuitenkin tarpeeton ilman tietoa sen epävarmuudesta. Tuloksen epävarmuus kertoo sen mittausalueen, miltä oikea arvo tietyllä todennäköisyydellä löytyy [17, s. 16].

Mittausepävarmuus muodostuu useista eri tekijöistä, siihen vaikuttavat muun muassa ympäristö, näytteenotto, mittauslaitteisto ja näytteen epähomogeenisuus. Inhimilliset virheet kuten mittauksen suorittava henkilö tai häiriöt mittaustilanteessa tai tulosten käsittelyssä ovat osa mittausepävarmuutta. Näytteen saastuminen näytteenoton tai näytteenvalmistuksen yhteydessä voi vääristää mittaustulosta. Myös punnitus- tai laimennosvälineiden epätarkkuus ja laitteiston kalibrointiin liittyvä epävarmuus vaikuttavat mittausepävarmuuteen. [17, s. 16; 18, s. 19.]

Mittausepävarmuus voidaan jakaa A-tyypin ja B-tyypin mittausepävarmuusarvioihin. Tyypin A mittausepävarmuusarvio perustuu tilastollisiin menetelmiin laskettuun arvioon. Tyypin B mittausepävarmuusarvio tehdään esimerkiksi perustuen laboratorion aikaisempiin kokemuksiin, kirjallisuustietoihin nojautuen tai valmistajan ilmoittamiin arvoihin tukeutuen. [18, s. 19.]

Riippuen mittausepävarmuuden lähteestä, puhutaan satunnaisesta ja systemaattisesta virheestä. Systemaattisen ja satunnaisen virheen vaikutusta analyysimenetelmään pyritään selvittämään validoitaessa mittausmenetelmää. Satunnaisvirhe ei ole täysin poistettavissa, mutta sen vaikutusta voidaan pienentää toistamalla mittaus riittävän useasti.

Systemaattista virhettä aiheuttavat tekijät on mahdollista selvittää ja poistaa analyysimenetelmästä, mutta tämä vaatii analyysiketjun tarkkaa tuntemusta. Tilastollisella tarkastelulla systemaattisen virheen vaikutusta mittaustulokseen pystytään kuitenkin pienentämään. [17, s. 16.]

Mittausepävarmuus helpottaa analyysoijaa tulosten luotettavuuden arvioinnissa, menetelmien välisessä vertailussa, vaatimustenmukaisuuden osoittamisessa sekä päätelmien teossa. Mittausmenetelmän käyttöönoton ja validoinnin yhteydessä tulisi arvioida menetelmän mittausepävarmuutta. Mittausepävarmuus ilmoitetaan mittaustuloksen yhteydessä yleisesti muodossa mittaustulos \pm mittausepävarmuus joko prosenttiosuutena tai mittauspitoisuutena [18, s. 24; 19, s. 8].

7.3.1 Toteamis- ja määrittäysraja

Määrittäysraja tarkoittaa pienintä pitoisuutta, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella. Se määritetään nollanäytteille suoritettujen rinnakkaismääritysten keskiarvon ja keskihajonnan avulla kaavan 3 mukaan.

$$\begin{aligned} \text{Määrittäysraja} &= \mu + k \cdot s \\ \mu &= \text{nollanäytteiden keskiarvo} \\ s &= \text{nollanäytteiden keskihajonta} \end{aligned} \quad (3)$$

Määrittäysrajaa määritettäessä tulisi käyttää näytteitä, joiden matriisit muistuttavat mahdollisimman paljon tutkittavia näytteitä, ja jotka eivät sisällä analysoitavaa yhdistettä. [17, s. 11; 18, s. 30.]

Toteamisraja tarkoittaa pienintä pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti todeta, sisältääkö näyte tutkittavaa yhdistettä. Se määritetään nollanäytteille suoritettujen rinnakkaismääritysten keskiarvon ja keskihajonnan avulla kaavan 4 mukaan.

$$\begin{aligned} \text{Toteamisraja} &= \mu + k \cdot s \\ \mu &= \text{nollanäytteiden keskiarvo} \\ s &= \text{nollanäytteiden keskihajonta} \end{aligned} \quad (4)$$

Toteamisraja laskettiin käyttäen määrittäysrajaa tutkittaessa saatuja mittaustuloksia. [17, s. 10; 18, s. 30.]

Nollanäytteeksi valittiin erikoispuhdas Milli-Q-laboratoriovesi. Milli-Q-veden TOC-pitoisuus on erittäin pieni, mutta kuitenkin mitattavissa käytettävällä laitteistolla. Milli-Q-vedeen laimennetaan käytettävät kalibrintiliuokset, standardiliuokset sekä tarvittaessa näytteet. Nollanäytteitä mitattiin kahtena päivänä: ensimmäisenä päivänä 35 rinnakkaismittausta ja toisena päivänä 30 rinnakkaismittausta. Määritysrajan kertoimeksi k valittiin 6 ja toteamisrajan kertoimeksi 3. Laitteisto kalibroidiin pitoisuusalueelle 0 - 100 mg/l.

Toteamis- ja määritysraja laskettiin nollanäytteistä mitattujen tulosten perusteella. Kahtena päivänä tehtyjen mittausten tulokset taulukoitiin ja mittaustuloksille laskettiin keskiarvo ja keskihajonta sekä määritysraja ja toteamisraja. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 1. Määritysrajaksi saatiin 0,19 mg/l ja toteamisrajaksi 0,12 mg/l.

7.3.2 Lineaarisuus

Lineaarinen alue kuvaa mittausaluetta, jolla analysoitavan yhdisteen vaste käyttäytyy lineaarisesti suhteessa konsentraatioon. Lineaarisuuden arvioinnin avulla selvitetään mittausalueelta pitoisuusalue, jossa kalibrintisuora täyttää lineaarisuuden ehdot. Kalibrintifunktion sovittamisessa käytetään ensimmäisen asteen yhtälöä. Ensimmäisen asteen yhtälössä kalibrintinäytteiden pitoisuuksista x ja mittalaitteen vasteista y saadaan $y = a + bx$. Suoran kulmakerroin on b ja y -akselin leikkauspiste a . Kuvaajan lineaarisuuden hyvyttä ilmaisevat residuaalikuvaajat ja korrelaatiokerroin r , jonka tulisi lähestyä ykköstä. [17, s. 8; 20.]

Residuaalit ovat mitattujen ja regressiosuoralta laskettujen y -arvojen erotuksia:

$$\varepsilon = y_i - \hat{y}_i \quad (5)$$

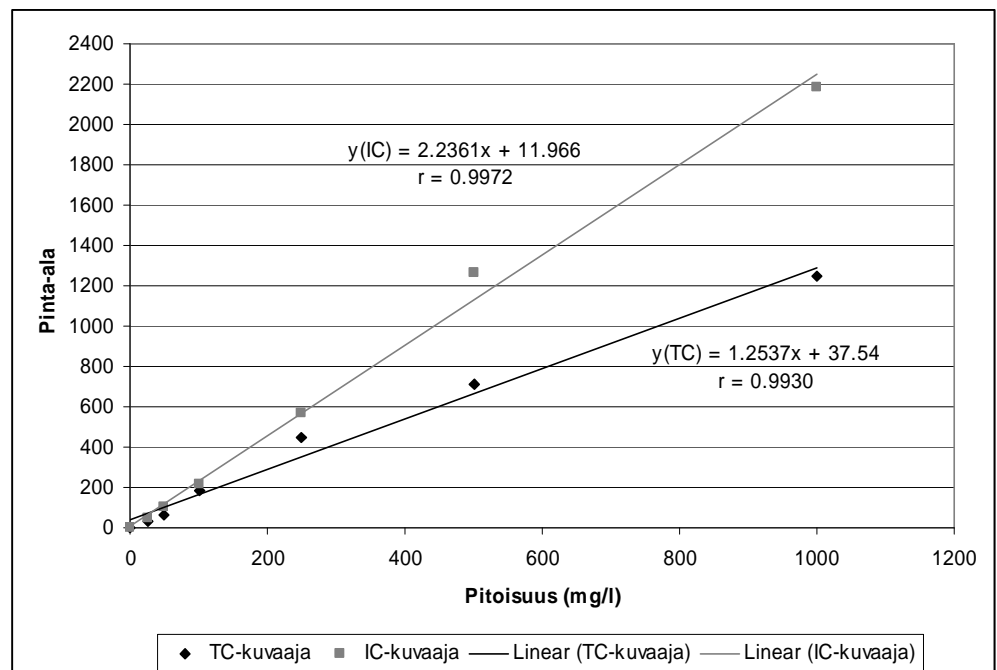
Residuaaleista piirretään kuvaaja pitoisuuden funktiona. Kuvaajasta voidaan havainnoida lineaarisen mallin sopivuutta tutkittavaan pistejoukkoon. Mikäli kalibrintisuora on lineaarinen, residuaalit jakautuvat tasaisesti nollassa molemmin puolin. Jos taas kalibrintisuora on epälineaarinen, residuaalit muodostavat selvän käyrän, jolloin pitoisuusaluetta tulisi pienentää. [20.]

Menetelmän lineaarisuutta arvioitiin kalibroitikuvaajan korrelaatiokertoimen r sekä residuaalien ε perusteella. Korrelaatiokertoimelle asetettiin tavoitteeksi $r > 0,999$.

Kalibroitiliuosten kantaliuokset valmistettiin SFS-EN 1484 -standardin mukaisesti [21]. TC-standardiliuos valmistettiin kaliumvetyftalaatista ja IC-standardiliuos natriumvetykarbonaatista ja natriumkarbonaatista.

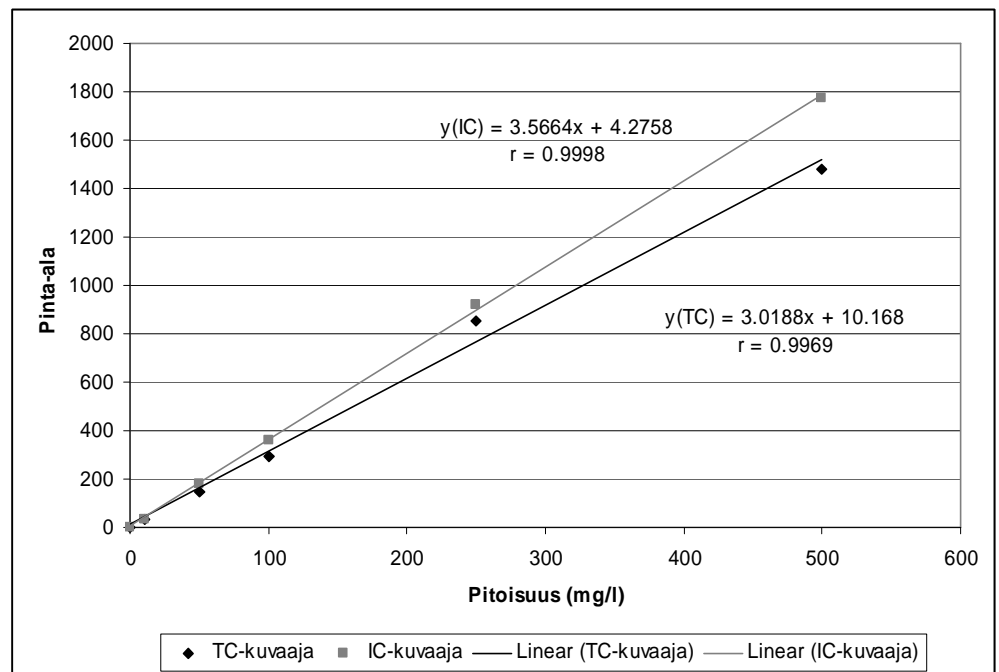
Kalibroitikuvaajan lineaarisuutta tutkittiin kolmella pitoisuusalueella: 0 - 1000 mg/l, 0 - 500 mg/l ja 0 - 100 mg/l. Kalibroitialue jaettiin kuuteen pisteeseen, laimennokset tehtiin laitelaimennoksina. Jokaista kalibroitikuvaajan pistettä varten laite mittasi 3/5 mittausta, ilmoittaen mitattujen pinta-alojen keskiarvon ja korrelaatiokertoimen sekä piirsi kalibroitikuvaajan pinta-alan pitoisuuden funktiona.

Pitoisuusalueella 0 - 1000 mg/l kalibroitipisteiksi valittiin 0, 20, 50, 100, 200, 500 ja 1000 mg/l. Tuloksista havaittiin hyvin pian, ettei mittausalue ollut lineaarinen, kuten kuvasta 4 nähdään. Korrelaatiokertoimet olivat selvästi tavoitetta huonompia ja kuvaajissa havaittiin selvää kaarevuutta korkeammilla pitoisuuksilla. Myös residuaalikuvaajissa oli havaittavissa selvää kaarevuutta.



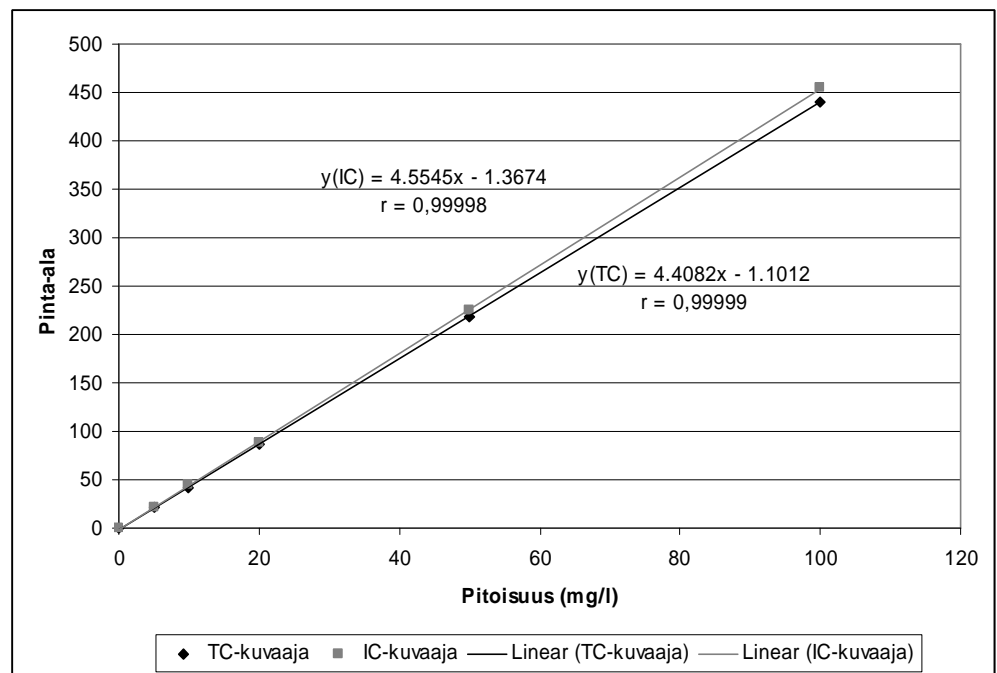
Kuva 4. Kalibroitikuvaajat TC- ja IC-analyseille mittausalueella 0 - 1000 mg/l

Pitoisuusalueella 0 - 500 mg/l, kalibrintipisteiksi valittiin 0, 10, 50, 100, 250 ja 500 mg/l. Mittausalueella saatiin vaihtelevasti hyviä ja huonoja tuloksia. IC-puolen kalibroinneista saatiin tasaisesti hyviä kuvaajia ja korrelaatiokertoimet olivat hyväksyttäviä. TC-puolen kalibroinneissa korrelaatiokertoimet olivat usein huonoja. TC-puolen korrelaatiokertoimien keskiarvoksi saatiin $r = 0,9981$. Kuvasta 5 nähdään, että IC-kalibroinnin $r = 0,9998$, mikä oli hyväksyttävä tulos. TC-kuvaajan $r = 0,9969$ eikä kalibrointi näin vastaa korrelaatiokertoimelle asetettuja rajoja. Residuaaleja tarkisteltaessa havaittiin, että residuaalit jakautuivat vaihdellen nollassa nähden eri kalibroitien välillä. Osa residuaalipisteistä jakautui myös kauas nollassa.



Kuva 5. Kalibrointikuvaajat TC- ja IC-analyseille pitoisuusalueella 0 - 500 mg/l

Mittausaluetta pienennettiin edelleen, tutkien pitoisuusaluetta 0 - 100 mg/l. Kalibroitipisteiksi valittiin 0, 5, 10, 20, 50 ja 100 mg/l. Tällä pitoisuusalueella saatiin hyviä kalibroitikuvaajia toistettavasti. Korrelaatiokertoimet TC- ja IC - kuvaajille olivat vähintään $r = 0,9998$. Esimerkkinä kuvan 6 kalibrinti, jossa molempien kuvaajien korrelaatiokertoimet ovat $r > 0,9999$. Residuaaleja tutkittaessa havaittiin niiden, kalibroinnista toiseen, jakautuvan tasaisesti nollassa molemmille puolille ja hyvin lähelle nollassa.



Kuva 6. Kalibroitikuvaajat TC- ja IC-analyseille pitoisuusalueella 0 - 100 mg/l

Yhdistämällä määritysraja-mittauksista saadut tulokset sekä lineaarisuudesta saadut tulokset, voitiin menetelmälle määrittää mittausalue. Mittausalueeksi saatiin 0,2 - 100 mg/l.

7.3.3 Mittausepävarmuus

Satunnaisvirhe

Satunnaisvirhettä muodostuu, kun samasta näytemateriaalista tehdyt rinnakkaismittaukset eivät anna samaa tulosta, vaan poikkeavat toisistaan jossain määrin, aiheuttaen tulosten hajontaa. Satunnaisvirhettä ilmenee kaikissa mittauksissa. Satunnaisvirheen aiheuttavat kontrolloimattomat tekijät, kuten muutokset mittausolosuhteissa tai mittausta suorittavan henkilön työskentelytavoissa. [17, s. 4.]

Satunnaisvirhettä voidaan pyrkiä pienentämään työskentelemällä huolellisesti ja stabiileissa olosuhteissa. Satunnaisvirheen vaikutusta mittausepävarmuuteen voidaan pienentää myös kasvattamalla rinnakkaisten mittausten määrää, jolloin tulosten keskiarvo lähestyy oikeaa mittauseroa mittaustulosten kasvaessa. Satunnaisvirhe ilmoitetaan mittaustulosten keskihajontana. [1, s. 4; 22, s. 32.]

Satunnaisvirhettä kuvaa laboratorion sisäinen uusittavuus eli niin sanottu standardiepävarmuus $u(R_w)$, joka saadaan ANOVA:lla (*Analysis of Variance*) suhteellisen kokonaiskeskihajontana s_{tot} [19, s. 10]. Yksisuuntainen varianssianalyysi (ANOVA) on menetelmä, jolla testataan, onko kahden tai useamman ryhmän väliset keskiarvot yhtäläiset, olettaen, että näytejoukko on normaalijakautunut.

Kokonaishajonta s_{tot} (kaava 7) määritetään yhdistämällä ryhmien sisäiset s_w (kaava 8) ja väliset s_b (kaava 9) keskihajonnat.

$$u(R_w) = s_{tot} (\%) \quad (6)$$

Kokonaiskeskihajonta

$$s_{tot} = \sqrt{s_b^2 + s_w^2} \quad (7)$$

Ryhmien sisäinen keskihajonta

$$s_w = \sqrt{MS_w} \quad (8)$$

Ryhmien välinen keskihajonta

$$s_b = \sqrt{\frac{MS_b - MS_w}{n}} \quad (9)$$

Satunnaisvirhettä määritettiin validoinnin yhteydessä toistettavuusmittauksilla. Toistettavuutta määritettäessä mittausolosuhteet pysyvät yhtäläisinä mittauksesta toiseen lyhyellä aikavälillä: sama menetelmä, sama ympäristö ja sama mittaaja. Toistettavuus määritetään usealla pitoisuusalueella tekemällä useita rinnakkaismääryksiä. [17, s. 6.]

Kontrollinäytteet

Toistettavuutta määritettiin kontrollinäytteiden avulla. Kontrollinäytteiden TOC-pitoisuuksiksi valittiin 0,4, 4,0 ja 40,0 mg/l. Liuokset valmistettiin sertifioidusta kalibroitiliuoksesta, jonka TOC-pitoisuus oli 1000 mg/l. Kalibroitiliuoksesta valmistettiin 400 mg/l kantaliuos, josta laimennettiin 1:10 laimennoksina kontrollinäytteet.

Kontrollinäytteitä mitattiin jokaisena mittauspäivänä vähintään kahdella pitoisuusalueella. Mielenkiinnosta haluttiin myös tutkia, kuinka toistettavuus muuttuisi mitattaessa useampia kontrollinäytteitä kuin rinnakkaiset mittaukset päivän aikana. Kontrollinäytteitä päätettiin mitata kahtena peräkkäisenä päivänä kuuden rinnakkaisen mittauksen sarjat. Mittaustulokset taulukoitiin ja käsiteltiin ANOVA:lla (liitteet 2, 3 ja 4). Laskennassa käsiteltiin erillään kahdeksana päivänä mitatut kahden rinnakkaisen mittauksen näytteet sekä kahtena päivänä mitatut kuuden rinnakkaisen mittauksen näytteet. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Kontrollinäytteiden mittastulokset

Pitoisuus	0,4 mg/l	0,4 mg/l	4,0 mg/l	4,0 mg/l	40 mg/l	40 mg/l
Mittauspäivät	8	2	8	2	8	2
Rinnakkaiset/pv	2	6	2	6	2	6
Ryhmien sisäinen hajonta (s_w)	13,1 %	7,5 %	3,7 %	1,6 %	2,8 %	0,7 %
Ryhmien välinen hajonta (s_b)	3,8 %	2,9 %	1,3 %	0,6 %	0,8 %	0,4 %
Kokonaishajonta (s_{tot})	13,6 %	7,7 %	3,9 %	1,7 %	2,9 %	0,7 %

Tuloksista havaittiin, että ryhmien sisäinen hajonta oli kaikilla pitoisuuksilla sekä molemmilla mittaustavoilla suurempaa kuin ryhmien välinen hajonta. Jokaisella pitoisuusalueella havaittiin, että kahden rinnakkaisen mittauksen näytteiden suhteellinen kokonaishajonta oli suurempaa kuin kuuden rinnakkaisen mittauksen kokonaishajonnat.

Satunnaisvirheen standardiepävarmuudeksi $u(R_w)$ päätettiin valita kahden rinnakkaisen mittauksen kokonaiskeskihajonnat s_{tot} . Kahdella rinnakkaisella mittauksella saatujen tulosten ajateltiin vastaavan paremmin rutiinimittauksista saatuja tuloksia.

Luonnonvesinäytteet

Validoinnin yhteydessä mitattiin vesilaboratorioon tulleita asiakasnäytteitä. Luonnonvesinäytteistä mitattiin rinnakkaismittaukset, joille laskettiin keskiarvo ja keskihajonta sekä niiden perusteella suhteellinen keskihajonta RSD % kaavalla 10 [20, s. 32].

$$RSD \% = \frac{s}{x} \cdot 100 \% \quad (10)$$

Suhteellisesta keskihajonnasta laskettiin keskineliösumma, jonka perusteella määritettiin luonnonvesien satunnaisvirhe kaavalla 11.

$$Satunnaisvirhe (\%) = \sqrt{\frac{\sum RSD^2}{n}} \quad (11)$$

Vesinäytteistä mitattiin rinnakkaiset mittaukset, kaikkiaan näytteitä oli 28. Mittaustulokset on esitetty liitteessä 5. Vesinäytteiden pitoisuudet vaihtelivat 0,5 - 5 mg/l välillä ja satunnaisvirheeksi saatiin 4,97 %.

Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe on mittaustulosten keskiarvon ja mitattavan suureen todellisen arvon ero, kun keskiarvo on määritetty pysyvissä olosuhteissa mahdollisimman monta kertaa. Systemaattinen virhe vaikuttaa kaikkiin tuloksiin samalla tavoin, joko pienentäen tai suurentaen tuloksia. [17, s. 4.]

Systemaattinen virhe voi olla kiinteä, näytteen pitoisuudesta riippumaton tai suhteellinen, näytteen pitoisuudesta riippuva. Virheellinen kalibrointi, näytteenotto tai määrittämenetelmän häiriötekijä ovat systemaattisen virheen lähteitä. Varmennetut vertailumateriaalit, saantokokeet tai luotettava referenssimenetelmä ovat hyviä apukeinoja määrittäessä systemaattista virhettä. [17, s. 4 ja 18; 22, s. 34.]

Systemaattisen virheen vaikutus on mahdollisuus poistaa tai pienentää sitä paikallistamalla virhelähde [17, s. 16]. Systemaattisen virheen merkitystä arvioidaan Studentin t-testin avulla.

Systemaattisen virheen arviointi

Suhteellinen erotus

Systemaattisen virheen arvioimiseksi pitää selvittää mittaustuloksen x_i , ja teoreettisen arvon μ , suhteellinen erotus *tarkkuus*(%) yhtälön 12 mukaisesti [23].

$$Tarkkuus(\%) = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\% \quad (12)$$

Suhteellisten erotusten keskiarvo

Määritysten ja teoreettisen arvon suhteellisten erotusten keskiarvo, *bias*(%) saadaan yhtälöllä 13, jossa laskettujen suhteellisten erotusten, *tarkkuus*(%), summa jaetaan mittaustulosten lukumäärällä, n . [23.]

$$bias(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n Tarkkuus(\%)}{n} \quad (13)$$

Suhteellisten erotusten keskihajonta

Määrittelyksien ja teoreettisen arvon suhteellisten erotusten keskihajonta, $s_{bias}(\%)$, joka on samalla systemaattisen virheen osuus, voidaan laskea sijoittamalla yhtälöön 14 yhtälöiden 12 ja 13 tulokset. Yhtälön 15 avulla määritetään systemaattisen virheen standardiepävarmuus $u(bias)$. [23.]

$$s_{bias}(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Tarkkuus(\%) - bias(\%)]^2}{n-1}} \quad (14)$$

Systemaattisen virheen standardiepävarmuus

$$u(bias) = \sqrt{\left(\frac{bias}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (15)$$

Studentin t-testi

Studentin t -jakaumaan liittyvän Studentin t-testin avulla voidaan arvioida systemaattisen virheen merkitsevyyttä normaalijakautuneille tuloksille. Studentin t-testin avulla lasketaan testisuure t , joka lasketaan yhtälön 16 mukaisesti.

$$t = \frac{|bias(\%)|}{s_{bias}(\%)} \cdot \sqrt{n} \quad (16)$$

Laskettua t -arvoa verrataan Studentin t -jakauman taulukkoarvoon $t_{0,05,(n-1)}$, josta selviää systemaattisen virheen merkitsevyys 95 %:n luottamustasolla. Mikäli yhtälön 11 avulla laskettu testisuure t on pienempi kuin t -jakauman taulukkoarvo, ei systemaattinen virhe ole merkitsevää.

Systemaattista virhettä määritettiin tarkkuusmittausten avulla. Tarkkuus kuvaa mittaustuloksen oikeellisuutta ja se ilmaistaan virherajojen avulla. Yleisesti tarkkuus ilmoitetaan suhteellisena poikkeamana (%) todellisesta tai odotetusta arvosta. [17, s. 3; 19.]

Tarkkuutta arvioitiin sertifioidujen referenssimateriaalien avulla. Referenssimateriaaleiksi valittiin Water QC Standard (QCP) pitoisuudeltaan $14,7 \pm 0,5$ mg/l sekä Demands Quality Check Sample (QCI) pitoisuudeltaan $6,87 \pm 0,07$ mg/l.

QC -näytteitä mitattiin päivittäisten mittausten yhteydessä vähintään rinnakkaiset mittaukset toisesta QC -näytteestä. Mittaustulokset taulukoitiin (Liite 6) ja molempien pitoisuuksien mittaustuloksille laskettiin odotusarvojen perusteella suhteelliset erotukset (*tarkkuus*(%)), suhteellinen keskiarvo (*bias*(%)) ja hajonta (s_{bias} (%)) sekä standardiepävarmuus $u(bias)$. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. QC -näytteiden mittaustulokset

	QCI	QCP
n	53	44
Mitattu keskiarvo	6,78 mg/l	14,84 mg/l
Suhteellisten erotusten keskiarvo <i>bias</i> (%)	- 1,3 %	0,9 %
Suhteellisten erotusten keskihajonta s_{bias} (%)	3,3 %	2,8 %
Systemaattisen virheen standardiepävarmuus $u(bias)$	0,9 %	0,7 %

QCI-näytteestä mitattiin kaikkiaan 53 rinnakkaista mittausta. Tuloksia testattiin t-testillä ja todettiin, että systemaattinen virhe on merkitsevää 95 % luottamustasolla. QCP -näytteestä mitattiin 44 rinnakkaista mittausta. Myös QCP-näytteen tuloksissa todettiin olevan systemaattista virhettä.

QC -näytteille laskettiin myös luottamusväli kaavalla 17

$$\mu = a \pm t (s / \sqrt{n}) \quad (17)$$

missä a on mittaustulosten keskiarvo, t näytteiden määrästä riippuva t -testin kerroin, s on keskihajonta ja n näytteiden määrä.

QCI -näytteelle luottamusväliksi saatiin $6,78 \pm 0,06$ mg/l ja QCP -näytteelle luottamusväliksi saatiin $14,8 \pm 0,1$ mg/l. Tulokset osuvat sertifioitujen referenssimateriaalien vaihteluvälille, jolloin menetelmässä ei ole systemaattista virhettä.

Yhdistetty ja laajennettu standardiepävarmuus

Mittausepävarmuutta laskettaessa, epävarmuuskomponentit satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe ilmoitetaan standardiepävarmuutena u . Standardiepävarmuudet yhdistetään kokonaisepävarmuudeksi u_c , kaavalla 18. [19, s. 8.]

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (18),$$

missä $u(R_w)$ = satunnaisvirheen standardiepävarmuus ja $u(bias)$ = systemaattisen virheen standardiepävarmuus.

Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleisesti laajennettuna epävarmuutena U , jolloin epävarmuus pystytään ilmoittamaan paremmalla luottamustasolla kuin standardiepävarmuus. Laajennettu epävarmuus saadaan kertomalla kokonaisepävarmuus kattavuuskertoimella k . Kertoimen valinta perustuu haluttuun luottamustasoon, tyypillisesti valitaan 95 % luottamustaso, jolloin $k = 2$. [18, s. 19.]

$$U = k \cdot u_c \quad (19)$$

Mittausepävarmuuden määrittämistä varten mittausalue jaettiin kolmeksi pitoisuusalueeksi ja näiden mittausepävarmuuksia tutkittiin (liite 6). Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Eri pitoisuusalueiden mittausepävarmuudet

Pitoisuusalue	Laajennettu standardiepävarmuus U
0,2 - 0,5 mg/l	58 %
0,5 - 10 mg/l	13 %
10 - 100 mg/l	6 %

Pitoisuusalueelle 0,2 - 0,5 mg/l määritettiin laajennettu standardiepävarmuus 0,4 mg/l kontrollinäytteen perusteella. Näytteiden tuloksista laskettiin sekä satunnainen että systemaattinen virhe. Laajennetuksi standardiepävarmuudeksi saatiin 58 %.

Laajennettu standardiepävarmuus määritettiin myös pitoisuusalueelle 0,5 - 10 mg/l, jolloin tulokseen huomioitiin luonnonvesien satunnaisvirhe, 4,0 mg/l kontrollinäytteiden standardiepävarmuus sekä QCI-näytteiden standardiepävarmuus. Laajennetuksi standardiepävarmuudeksi saatiin 13 %.

Pitoisuusalueelle 10 - 100 mg/l laajennetuksi standardiepävarmuudeksi U saatiin 6 %. Tulokseen laskennassa huomioitiin kalibrointitarkistusluokan 40 mg/l standardiepävarmuus sekä QCP-näytteen standardiepävarmuus.

7.4 Työohjeet

Työn tavoitteeksi oli asetettu käyttöönoton ja validoinnin päätteeksi laatia laiteohje sekä menetelmäohje. Vesianalysointilaitteille laadittiin kattava käyttöohje, jonka avulla laitteiston uusi käyttäjä pystyy rutiinotoimissa hallitsemaan laitteistoa ja ohjelmistoa. Kiinteiden näytteiden lisälaitteen laiteohje jäi hieman keskeneräiseksi, koska käyttöönottoa ei saatu vietyä päätökseen ajanpuutteen vuoksi. Vesimenetelmälle laadittiin menetelmäohje, joka perustui validoinnista saatuihin tuloksiin.

8 PÄÄTELMÄT

TOC-analysaattorin käyttöönotto sekä vesimenetelmän validointi onnistuivat erinomaisesti. Validoinnissa saatiin tarkkuus- ja toistettavuusmittauksissa hyviä tuloksia. Vesimenetelmän satunnaisvirhe ja systemaattinen virhe ovat pieniä. Menetelmä on otettu laboratorioissa rutiinikäyttöön ja se on Finasin akkreditoima menetelmä.

Validointitulosten perusteella vesimenetelmän mittausalueeksi määritettiin 0,2 - 100 mg/l. Pitoisuusalueen 0,2 - 0,5 mg/l mittausepävarmuudeksi saatiin 58 %. Korkea mittausepävarmuus heikentää tältä pitoisuusalueelta mitattujen näytteiden mittautuloksien merkitsevyyttä. Koska Suomessa on hyvän juomaveden TOC -pitoisuuden suositusrajaksi asetettu alle 2 mg/l, voidaan miettiä onko 0,2 mg/l asetettu määräysraja tarpeettoman matala. Toisaalta laitteistokaan ei ole tarkoitettu erikoispuhtaiden vesien analytiikkaan, sillä polttoputkessa käytetty katalyytti ei ole niin pienille pitoisuuksille soveltuva. Laitteistolla on tarkoitus määrittää luonnonvesiä, joissa TOC-pitoisuudet ovat tyypillisesti yli 0,5 mg/l. Mittausalueen supistaminen 0,5 - 100 mg/l on suositeltavaa. Tällöin pienimmän pitoisuusalueen 0,5 - 10 mg/l mittausepävarmuus olisi 13 %. Näin menetelmällä saatujen tulosten luotettavuus paranee.

Satunnaisvirheen tuloksista havaittiin, että ryhmien sisäinen hajonta on suurempaa kuin ryhmien välinen hajonta. Verrattaessa kahta mittausastapaa havaittiin, että päivän aikana tehtyjen mittausten lukumäärän kasvaessa kahdesta kuuteen, pieneni ryhmien sisäisen ja välisen hajonnan ero. Tästä pääteltiin, että korkea ryhmien sisäinen hajonta johtuu rinnakkaisten mittausten vähäisyydestä.

Systemaattisen virheen standardiepävarmuudeksi saatiin QCI-näytteille 0,9 % ja QCP-näytteille 0,7 %. Virhe on molemmilla näytteillä erittäin pieni. Systemaattisen virheen tuloksia tutkittiin t-testillä 95 %:n luottamustasolla, minkä mukaan menetelmä systemaattinen virhe on merkitsevää. Systemaattisen virheen merkitsevyyden arvioitiin pienenevän mittaustulosten määrän kasvaessa.

QC-näytteille lasketut luottamusvälit osoittivat, ettei tuloksissa ole systemaattista virhettä. QC-näytteille lasketut luottamusvälit olivat kapeammat kuin sertifioitujen arvojen. Luottamusvälit luultavasti kasvavat, kun QC-näytteistä saadaan lisää mittaustuloksia.

Kiinteiden näytteiden lisälaitteella tehtävissä jatkomittauksissa olisi hyvä pohtia kalibrointialueen laajuutta. Mittauksissa laite kalibroitiin lähes mittausalueen ylärajaan, mikä oli näytepitoisuuden kannalta tarpeetonta ja detektoria kuluttavaa. Näytelaivojen uudelleenkäyttöä tulisi myös harkita ja vertailla taloudellisesti. Pienten laivojen peseminen ja hehkuttaminen on aikaa vievää, eikä kaikissa tapauksissa voida olla täysin varmoja laivojen puhtaudesta.

VIITELUETTELO

- [1] Kansanterveyslaitos, Orgaanisen hiilen kokonaismääritys (TOC) [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www.ktl.fi/portal/suomi/osastot/ytos/tutkimus/vesi/tutkimusmenetelmat/kemialliset_tutkimusmenetelmat/
- [2] Paniz, José – Flores, Erico, *Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas-liquid transfer microreactor*. *Analytica Chimica Acta*, 445 (2001), s. 139 - 144.
- [3] Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, Orgaaninen kokonaishiili [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www.environment.fi/default.asp?contentid=193360&lan=fi>
- [4] Visco, G. – Campanella, L. – Nobili, V., *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements*. *Microchemical Journal*, 79 (2005), s. 185 - 191.
- [5] Bisutti, Isabella – Hilke, Ines – Raessler, Michael, *Determination of total organic carbon – an overview of current methods*. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23, No. 10–11 (2004), s 716 - 726.
- [6] Schumacher, Brian, *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soil and sediments*, [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www.epa.gov/esd/cmb/research/papers/bs116.pdf>
- [7] Shimadzu Corporation, TOC-V_{CPH/CPN} & TOC Control V Software, User Manual (2004).
- [8] Shimadzu Corporation, Solid Sample Module, SSM-5000A for TOC-V Series Total Organic Carbon Analyzers, User Manual (2001).
- [9] Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, RiverLife, Biologinen hapenkulutus [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=73334&lan=FI>
- [10] Pohjois-Pohjanmaan ympäristökeskus, RiverLife, Kemiallinen hapenkulutus [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=12882&lan=fi>

- [11] Shimadzu, Application Note, Information on relationships between common parameters: COD, BOD, TOD and TOC, [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www2.shimadzu.com/applications/env/Apl_TOC_sumparameter_correlation_06C_en.pdf
- [12] Shimadzu, Application Note, Types of TOC Detectors, [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www2.shimadzu.com/apps/appnotes/Detectors%20for%20TOC2.pdf>
- [13] Shimadzu, Application Note, Laboratory and online TOC measurement in paper production [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www2.shimadzu.com/applications/env/TOC_lab_and_online_paper_News_02_2004_en.pdf
- [14] Shimadzu, Application Note, Online-Analysis at its best [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www2.shimadzu.com/applications/env/TOC_lab_and_online_paper_News_02_2004_en.pdf
- [15] Shimadzu, Application Note, CO₂ determination in beer – Fast help with TOC [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www2.shimadzu.com/applications/env/TOC_lab_and_online_paper_News_02_2004_en.pdf
- [16] Shimadzu, Application Note, TOC in the cement manufacturing process [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: http://www2.shimadzu.com/applications/env/TOC_lab_and_online_paper_News_02_2004_en.pdf
- [17] Teräsahde, Pertti – Manninen, Pentti, *Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje*. Helsinki: Elintarvikevirasto. 1997.
- [18] *Kemian metrologian opas*. Toim. Ehder, Tapio. Mittatekniikan keskus Julkaisu J6/2005. Helsinki: Mikes. 2005.
- [19] Nordtest, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories [verkkodokumentti, viitattu 23.10.2008]. Saatavissa: <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

- [20] Jaarinen, Soili – Niiranen, Jukka, *Laboratorion analyysitekniikka*. Helsinki: Edita. 5., uudistettu painos.
- [21] Mäkinen, Irma, *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. 1996.
- [22] SFS- EN 1484: Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liunneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen.
- [23] Mittatekniikan keskus, *Laskuesimerkkejä mittausepävarmuuden määrittämisestä kemian laboratorioissa*. Helsinki: FINAS S33/1996. 1996.

TOTEAMIS- JA MÄÄRITYSRAJA

1. mittauspäivä			2. mittauspäivä		
		TOC (mg/l)			TOC (mg/l)
Milli_Q1	18.6.2008	0,0597	Milli_Q1	23.6.2008	0,0463
Milli_Q2	18.6.2008	0,0490	Milli_Q2	23.6.2008	0,0403
Milli_Q3	18.6.2008	0,0188	Milli_Q3	23.6.2008	0,0409
Milli_Q4	19.6.2008	0,0405	Milli_Q4	23.6.2008	0,0484
Milli_Q5	19.6.2008	0,0474	Milli_Q5	23.6.2008	0,0102
Milli_Q6	19.6.2008	0,0322	Milli_Q6	23.6.2008	0,0353
Milli_Q7	19.6.2008	0,0460	Milli_Q7	23.6.2008	0,0350
Milli_Q8	19.6.2008	0,0358	Milli_Q8	23.6.2008	0,0320
Milli_Q9	19.6.2008	0,0526	Milli_Q9	23.6.2008	0,0303
Milli_Q10	19.6.2008	0,0653	Milli_Q10	23.6.2008	0,0261
Milli_Q11	19.6.2008	0,0857	Milli_Q11	23.6.2008	0,0286
Milli_Q12	19.6.2008	0,0682	Milli_Q12	23.6.2008	0,0346
Milli_Q13	19.6.2008	0,0449	Milli_Q13	23.6.2008	0,0220
Milli_Q14	19.6.2008	0,0700	Milli_Q14	23.6.2008	0,0393
Milli_Q15	19.6.2008	0,1326	Milli_Q15	23.6.2008	0,0488
Milli_Q16	19.6.2008	0,1381	Milli_Q16	23.6.2008	0,0211
Milli_Q17	19.6.2008	0,0442	Milli_Q17	23.6.2008	0,0285
Milli_Q18	19.6.2008	0,0449	Milli_Q18	23.6.2008	0,0414
Milli_Q19	19.6.2008	0,0614	Milli_Q19	23.6.2008	0,0436
Milli_Q20	19.6.2008	0,0773	Milli_Q20	24.6.2008	0,0639
Milli_Q21	19.6.2008	0,0772	Milli_Q21	24.6.2008	0,0552
Milli_Q22	19.6.2008	0,0745	Milli_Q22	24.6.2008	0,0576
Milli_Q23	19.6.2008	0,0085	Milli_Q23	24.6.2008	0,0932
Milli_Q24	19.6.2008	0,0309	Milli_Q24	24.6.2008	0,0897
Milli_Q25	19.6.2008	0,0227	Milli_Q25	24.6.2008	0,0492
Milli_Q26	19.6.2008	0,0123	Milli_Q26	24.6.2008	0,0578
Milli_Q27	19.6.2008	0,0478	Milli_Q27	24.6.2008	0,0331
Milli_Q28	19.6.2008	0,0662	Milli_Q28	24.6.2008	0,0445
Milli_Q29	19.6.2008	0,0523	Milli_Q29	24.6.2008	0,0445
Milli_Q30	19.6.2008	0,0553	Milli_Q30	24.6.2008	0,0348
Milli_Q31	19.6.2008	0,0141			
Milli_Q32	19.6.2008	0,0503			
Milli_Q33	19.6.2008	0,0524			
Milli_Q34	19.6.2008	0,0669			
Milli_Q35	19.6.2008	0,0225			

ka 0,0484 mg/l
s 0,0245 mg/l
n 65

Toteamisraja 0,1219 mg/l
Määrittäysraja 0,1954 mg/l

ANOVA: 0.4 mg/l kontrollinäyte**Kaksi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2
5.6.2008	0,5452	0,7528
9.6.2008	0,5720	0,6020
10.6.2008	0,6586	0,5667
11.6.2008	0,4782	0,5976
12.6.2008	0,4815	0,4670
13.6.2008	0,6356	0,6059
23.6.2008	0,5271	0,5332
25.6.2008	0,6147	0,5620

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>n</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
Sarake 1	8	4,5129	0,5641	0,0047
Sarake 2	8	4,6872	0,5859	0,0066
			0,5750	

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>SS</i>	<i>va</i>	<i>MS</i>	<i>F(laskettu)</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,00190	1	0,001899	MS_b	0,3361	0,5713
Ryhmissä	0,07910	14	0,00565	MS_w		4,6001
Yhteensä	0,08100	15				

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,075	13,07 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,022	3,77 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,078	13,60 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

ANOVA: 0.4 mg/l kontrollinäyte**Kuusi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2	Mittaus3	Mittaus4	Mittaus5	Mittaus6
17.6.2008 11:23	0,6468	0,6260	0,6331	0,6231	0,5565	0,5546
18.6.2008 11:51	0,5487	0,5295	0,6017	0,5893	0,5273	0,5294

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

Ryhmät	n	Summa	Keskiarvo	Varianssi
Sarake 1	2	1,1955	0,5978	0,0048
Sarake 2	2	1,1555	0,5778	0,0047
Sarake 3	2	1,2348	0,6174	0,0005
Sarake 4	2	1,2124	0,6062	0,0006
Sarake 5	2	1,0838	0,5419	0,0004
Sarake 6	2	1,084	0,5420	0,0003
			0,5805	

ANOVA

Vaihtelun lähde	SS	va	MS	F(laskettu)	P-arvo	F-kriittinen
Luokkien välissä	0,01060	5	0,00212	MS_b	1,1279	0,4360
Ryhmissä	0,01128	6	0,001879	MS_w		4,3874
Yhteensä	0,02187	11				

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,043	7,47 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,011	1,89 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,045	7,70 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

ANOVA: 4,0 mg/l kontrollinäyte**Kaksi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2
5.6.2008 16:59	4,456	4,412
9.6.2008 12:17	4,241	4,386
11.6.2008 16:38	4,216	4,358
12.6.2008 12:03	4,271	4,189
23.6.2008 16:54	4,010	3,941
25.6.2008 11:55	4,080	4,109
22.7.2008 15:00	4,192	4,052
23.7.2008 13:16	4,269	4,130

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>n</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
Sarake 1	8	33,735	4,2169	0,0179
Sarake 2	8	33,577	4,1971	0,0295
			4,2070	

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>SS</i>	<i>va</i>	<i>MS</i>		<i>F(laskettu)</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,00156	1	0,00156	MS_b	0,0657	0,8014	4,6001
Ryhmissä	0,33229	14	0,02373	MS_w			
Yhteensä	0,33385	15					

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,154	3,66 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,053	1,25 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,163	3,87 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

ANOVA: 4,0 mg/l kontrollinäyte**Kuusi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2	Mittaus3	Mittaus4	Mittaus5	Mittaus6
17.6.2008 14:05	4,315	4,384	4,256	4,207	4,286	4,26
18.6.2008 14:35	4,208	4,232	4,174	4,169	4,182	4,199

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

Ryhmät	<i>n</i>	Summa	Keskiarvo	Varianssi
Sarake 1	2	8,523	4,2615	0,0057
Sarake 2	2	8,616	4,3080	0,0116
Sarake 3	2	8,43	4,2150	0,0034
Sarake 4	2	8,376	4,1880	0,0007
Sarake 5	2	8,468	4,2340	0,0054
Sarake 6	2	8,459	4,2295	0,0019
			4,2393	

ANOVA

Vaihtelun lähde	SS	va	MS	<i>F</i> (laskettu)	<i>P</i> -arvo	<i>F</i> -kriittinen
Luokkien välissä	0,01712	5	0,00342	MS_b	0,7175	0,6336
Ryhmissä	0,02863	6	0,00477	MS_w		4,3874
Yhteensä	0,04575	11				

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,069	1,63 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,026	0,61 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,074	1,74 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

ANOVA: 40 mg/l kontrollinäyte**Kaksi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2
5.6.2008 17:40	40,64	41,87
9.6.2008 13:03	42,07	42,82
11.6.2008 17:24	42,14	42,07
12.6.2008 12:42	41,37	42,06
19.6.2008 2:04	41,86	41,46
24.6.2008 0:00	39,23	39,29
25.6.2008 18:01	39,95	40,06
22.7.2008 20:16	39,55	39,93
23.7.2008 21:16	40,53	40,65

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>n</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
Sarake 1	9	367,34	40,8156	1,2129
Sarake 2	9	370,21	41,1344	1,4327
			40,9750	

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>SS</i>	<i>va</i>	<i>MS</i>	<i>F(laskettu)</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,45761	1	0,45761 MS _b	0,3459	0,5646	4,4940
Ryhmissä	21,16504	16	1,32282 MS _w			
Yhteensä	21,62265	17				

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	1,150	2,81 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,310	0,76 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	1,191	2,91 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

ANOVA: 40 mg/l kontrollinäyte**Kuusi rinnakkaista mittausta päivässä**

	Mittaus1	Mittaus2	Mittaus3	Mittaus4	Mittaus5	Mittaus6
17.6.2008 16:58	42,06	41,73	41,76	41,57	41,71	41,75
18.6.2008 17:33	41,38	41,35	42	41,92	41,75	41,44

Anova: yksisuuntainen

YHTEENVETO

<i>Ryhmät</i>	<i>n</i>	<i>Summa</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Varianssi</i>
Sarake 1	2	83,44	41,72	0,2312
Sarake 2	2	83,08	41,54	0,0722
Sarake 3	2	83,76	41,88	0,0288
Sarake 4	2	83,49	41,75	0,0612
Sarake 5	2	83,46	41,73	0,0008
Sarake 6	2	83,19	41,60	0,0480
			41,70	

ANOVA

<i>Vaihtelun lähde</i>	<i>SS</i>	<i>va</i>	<i>MS</i>	<i>F(laskettu)</i>	<i>P-arvo</i>	<i>F-kriittinen</i>
Luokkien välissä	0,14467	5	0,02893 MS _b	0,3925	0,83812	4,3874
Ryhmissä	0,44230	6	0,07372 MS _w			
Yhteensä	0,58697	11				

F(laskettu)<F-kriittinen=> ryhmien välinen hajonta ei ole merkitsevää

	abs. arvo	suht. arvo
Ryhmien sis. keskihajonta $s_w = MS_w^{1/2}$	0,272	0,65 %
Ryhmien väl. keskihajonta $s_b = [(MS_b - MS_w)/n]^{1/2}$	0,150	0,36 %
Kokonaiskeskihajonta $u(R_w)$	0,310	0,74 %
$s_{tot} = s_w$, kun $s_b = 0$		
$s_{tot} = (s_w^2 + s_b^2)^{1/2}$, kun $s_b > 0$		

LUONNONVEDET

Mittaukset luonnonvesistä pitoisuusalueella 0.5 - 5 mg/l

		TOC mg/l	TOC_U mg/l	ka	keskihajonta	RSD%	RSD%^2
Näyte1	9.6.2008	1,046	1,007	1,03	0,028	2,69	7,22
Näyte2	9.6.2008	2,352	2,426	2,39	0,052	2,19	4,80
Näyte3	9.6.2008	1,614	1,740	1,68	0,089	5,31	28,23
Näyte4	9.6.2008	1,897	1,865	1,88	0,023	1,20	1,45
Näyte5	10.6.2008	2,267	2,158	2,21	0,077	3,48	12,14
Näyte6	10.6.2008	1,871	2,270	2,07	0,282	13,63	185,68
Näyte7	10.6.2008	2,630	2,471	2,55	0,112	4,41	19,43
Näyte8	10.6.2008	1,590	1,736	1,66	0,103	6,21	38,54
Näyte9	10.6.2008	2,225	2,227	2,23	0,001	0,06	0,00
Näyte10	10.6.2008	3,195	3,204	3,20	0,006	0,20	0,04
Näyte11	10.6.2008	4,416	4,369	4,39	0,033	0,76	0,57
Näyte12	10.6.2008	3,165	3,136	3,15	0,021	0,65	0,42
Näyte13	11.6.2008	1,180	1,082	1,13	0,069	6,13	37,54
Näyte14	11.6.2008	0,663	0,668	0,67	0,004	0,56	0,32
Näyte15	12.6.2008	0,848	0,862	0,85	0,010	1,12	1,25
Näyte16	12.6.2008	1,183	1,086	1,13	0,069	6,05	36,55
Näyte17	12.6.2008	0,831	0,818	0,82	0,009	1,13	1,28
Näyte18	12.6.2008	2,198	2,268	2,23	0,049	2,22	4,91
Näyte19	12.6.2008	1,568	1,625	1,60	0,040	2,52	6,37
Näyte20	12.6.2008	1,748	1,700	1,72	0,034	1,97	3,88
Näyte21	12.6.2008	1,885	2,084	1,98	0,141	7,09	50,28
Näyte22	13.6.2008	1,920	2,272	2,10	0,249	11,88	141,02
Näyte23	13.6.2008	2,081	1,950	2,02	0,093	4,60	21,12
Näyte24	13.6.2008	1,450	1,581	1,52	0,093	6,11	37,36
Näyte25	13.6.2008	1,967	1,954	1,96	0,009	0,47	0,22
Näyte26	13.6.2008	2,955	3,230	3,09	0,194	6,29	39,54
Näyte27	13.6.2008	4,149	4,241	4,20	0,065	1,55	2,40
Näyte28	13.6.2008	3,209	3,078	3,14	0,093	2,95	8,68

Summa 691,24
Rinnakkaisparit 28
Satunnaisvirhe 4,97 %

SYSTEMAATTISEN VIRHEEN MÄÄRITYS

QCI

Tavoitearvo 6,87 ± 0,07 mg/l

	Tarkkuus-%		Tarkkuus-%			
5.6.2008	6,70	-2,47	16.6.2008	7,10	3,30	
6.6.2008	6,61	-3,74	16.6.2008	7,06	2,79	
6.6.2008	6,92	0,74	16.6.2008	7,18	4,57	
6.6.2008	6,94	0,96	25.6.2008	6,52	-5,14	
6.6.2008	7,18	4,53	25.6.2008	6,59	-4,06	
9.6.2008	6,94	0,96	25.6.2008	6,56	-4,50	
9.6.2008	6,92	0,70	25.6.2008	6,53	-4,92	
9.6.2008	6,27	-8,69	25.6.2008	6,56	-4,57	
10.6.2008	7,10	3,41	25.6.2008	6,51	-5,20	
10.6.2008	7,00	1,85	25.6.2008	6,57	-4,32	
10.6.2008	7,00	1,83	25.6.2008	6,57	-4,31	
10.6.2008	6,83	-0,60	25.6.2008	6,58	-4,22	
10.6.2008	6,81	-0,93	25.6.2008	6,62	-3,58	
11.6.2008	6,88	0,13	21.7.2008	6,57	-4,41	
12.6.2008	6,78	-1,32	21.7.2008	6,58	-4,29	
12.6.2008	6,95	1,12	21.7.2008	6,84	-0,47	
12.6.2008	6,84	-0,39	21.7.2008	6,83	-0,63	
12.6.2008	6,55	-4,59	21.7.2008	6,74	-1,94	
13.6.2008	7,01	2,07	21.7.2008	6,71	-2,39	
13.6.2008	6,87	0,03	21.7.2008	6,62	-3,65	
16.6.2008	6,96	1,31	21.7.2008	6,56	-4,59	
16.6.2008	6,97	1,51	21.7.2008	6,61	-3,74	
16.6.2008	7,05	2,63	21.7.2008	6,56	-4,54	
16.6.2008	7,07	2,97	23.7.2008	6,64	-3,29	
16.6.2008	7,04	2,49	24.7.2008	6,50	-5,44	
16.6.2008	7,10	3,30	24.7.2008	6,46	-5,91	
16.6.2008	7,11	3,49				
			ka	6,78	-1,25	bias (%)
			s	0,23	3,31	S _{bias} (%)
			RSD%	3,35	0,86	u(bias) (%)
			t(s/√n)	0,07	48	n
					2,61	t(laskettu)
					2,01	t(taulukko)

t(laskettu)>t(taulukko)

=> tulokset poikkeavat merkittävästi toisistaan

=> systemaattinen virhe on merkitsevää

Vaihteluväli

6,78 ± 0,06 mg/l

6,72 - 6,84 mg/l

QCP

Tavoitearvo 14,7 ± 0,5

	Tarkkuus-%		Tarkkuus-%		
5.6.2008	14,39	-2,11	25.6.2008	14,47	-1,56
6.6.2008	14,98	1,90	25.6.2008	14,63	-0,48
6.6.2008	14,82	0,82	25.6.2008	14,37	-2,24
9.6.2008	15,14	2,99	25.6.2008	14,43	-1,84
9.6.2008	15,10	2,72	25.6.2008	14,32	-2,59
10.6.2008	15,10	2,72	25.6.2008	14,33	-2,52
10.6.2008	15,52	5,58	25.6.2008	14,45	-1,70
10.6.2008	15,15	3,06	25.6.2008	14,47	-1,56
10.6.2008	15,10	2,72	25.6.2008	14,33	-2,52
10.6.2008	15,42	4,90	25.6.2008	14,45	-1,70
11.6.2008	15,05	2,38	21.7.2008	14,62	-0,54
12.6.2008	15,44	5,03	21.7.2008	14,71	0,07
12.6.2008	15,09	2,65	21.7.2008	14,56	-0,95
12.6.2008	14,96	1,77	21.7.2008	14,78	0,54
12.6.2008	15,41	4,84	21.7.2008	14,41	-1,97
13.6.2008	15,26	3,81	21.7.2008	14,43	-1,84
16.6.2008	15,33	4,29	21.7.2008	14,39	-2,11
16.6.2008	15,36	4,49	21.7.2008	14,47	-1,56
16.6.2008	15,42	4,90	21.7.2008	14,42	-1,90
16.6.2008	15,39	4,69	21.7.2008	14,46	-1,63
16.6.2008	15,42	4,90	24.7.2008	14,61	-0,61
16.6.2008	15,35	4,42	24.7.2008	14,50	-1,36
	ka	14,84	0,93	bias (%)	
	s	0,41	2,80	S _{bias} (%)	
	RSD%	2,77	0,68	u(bias) (%)	
	t(s/√n)	0,13	44	n	
			2,20	t(laskettu)	
			2,02	t(taulukko)	

t(laskettu)>t(taulukko)

=> tulokset poikkeavat merkittävästi toisistaan

=> systemaattinen virhe on merkitsevää

Vaihteluväli

14,84 ± 0,13 mg/l

14,7 - 14,9 mg/l

MITTAUSEPÄVARMUUS**Yhdistetty standardiepävarmuus**Satunnaisvirhe $u(R_w)$

0,4 mg/l	13,6 %
4,0 mg/l	3,9 %
40 mg/l	2,9 %
Luonnonvedet 0,5 - 5 mg/l	5,0 %

Systemaattinen virhe $u(\text{bias})$

QCI ($6,87 \pm 0,07$ mg/l)	0,9 %
QCP ($14,7 \pm 0,5$ mg/l)	0,7 %
0,4 mg/l	25,7 %

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

0,2 - 0,5 mg/l	29 %
0,5 - 10 mg/l	6,4 %
10 - 100 mg/l	3,0 %

Laajennettu standardiepävarmuus

$$U = 2 \cdot u_c$$

0,2 - 0,5 mg/l	58 %
0,5 - 10 mg/l	13 %
10 - 100 mg/l	6,0 %