



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Metallide määramise vees elektrotermilise
aatomabsorptsioonspektromeetria meetoodika
verifikatsioon**

**Verification of the analysis procedure for determining the metal
content in water with electrothermal atomic absorption
spectrometry**

KEEMIA Tehnoloogia õppekava lõputöö

Üliõpilane: Ksenia Volkova

Üliõpilaskood: 178647EDKR

Juhendaja: Larisa Grigorieva, PhD, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“03” juuni 2021

Autor: Ksenia Volkova

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle esitatud nõuetele “07” juuni 2021

Juhendaja: Larisa Grigorieva

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud “07” juuni 2021

Kaitsmiskomisjoni esimees: Antonina Zguro

/ allkiri /

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Ksenia Volkova, 178647EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR 16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Teadur, PhD, Larisa Grigorieva, larisa.grigorieva@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Metallide määramise vees elektrotermilise aatomabsorptsioonispektromeetria meetodika verifikatsioon.

(inglise keeles) Verification of the analysis procedure for determining the metal content in water with electrothermal atomic absorption spectrometry.

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Metallide (Cr, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo) määramiseks vees meetodite ülevaade.
2. AAS meetodi statistiliste andmete kogumine (pinna- ja heitvesi).
3. Töötada välja rakendamise meetodika, teha selle kontroll (verificatsioon).

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade antud teemal.	01.03.2021
2.	Vajalike arvutuste tegemine, meetodika koostamine, tulemuste baasil kokkuvõtte tegemine.	30.03.2021
3.	Lõputöö vormistamine ja presentatsiooni kokkupanemine.	05.05.2021

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: 25. mai 2021

Üliõpilane: Ksenia Volkova

“16” veebruar 2021

/allkiri/

Juhendaja: Larisa Grigorieva

“20” veebruar 2021

/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro

“20” veebruar 2021

/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	5
TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU	6
SISSEJUHATUS	7
1. METALLID VEES JA NENDE MÄÄRAMISMEETODID.....	8
1.1 Fotomeetriline meetod	9
1.2 Ioonkromatograafia	11
1.3 Elektrokeemilised analüüsimeetodid.....	12
1.3.1 Voltameetria	13
1.3.2 Potentsiomeetria	14
1.3.3 Kapillaarelektroforees	16
1.4 Röntgenkiirteflourestsents	17
1.5 Massispektromeetria	18
1.6 Aatomabsorptsioonspektromeetria.....	20
2. METOODIKA VERIFIKATSIOON.....	23
3. ANALÜÜTILINE OSA.....	27
3.1 Atomabsorptsioonspektromeetr ZEE nit 650 P.....	27
3.2 Metallide määramise vees ET-AAS meetodika verifikatsioon.....	31
4. JÄRELDUSED	56
KOKKUVÕTE	57
SUMMARY	58
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU.....	59
LISA 1	63
LISA 2	72
LISA 3	79
LISA 4	85
LISA 5	91
LISA 6	97

EESSÕNA

Käesoleva lõputöö teema sai valitud lähtuvalt vajadusest võtta kasutusele konkreetne seade Enefit Power AS ettevõtte veelabori igapäevase töö jaoks. Autor tänab juhtivinseneri nõuannete ja abimaterjalide eest, samuti Tallinna Tehnikaülikooli kolledži juhti-teadurit (PhD), Larisa Grigorieva abi eest lõputöö ettevalmistamise ja kirjutamise ajal.

Lõputöö põhieesmärgiks oli vees metallide määramise meetodika verifikatsiooni läbi viimine, kasutades aatomabsorptsioonspektromeetriaat elektrilise atomisatsiooniga. Eesmärgi saavutamiseks ja määratud ülesannete täitmiseks oli viidud läbi kirjanduse andmete analüüs ja tehtud pikaajaline uurimistöö, mille käigus said valitud seadme parameetrid ja tõestatud ka selle efektiivsus. Sai ka välja töötatud kohandatud meetodika metallide määramiseks vees aatomabsorptsioonspektromeetria meetodi abil, mis põhineb ISO 15586:2003 standardil. Meetodika verifikatsiooni parameetrid olid järgmised: lineaarsus, korratavus ja laborisisene reprodutseeritavus, stabiilsus, avastamis- ja määramispiir.

Pärast verifikatsiooni läbiviimist sai tõestatud, et meetodikat saab kasutada konkreetse labori tingimustes ja katsete tulemused on usaldusväärsed. Konkreetset loodud meetodikat, analüüsi läbiviimise protokollid ning arvutusandmeid saab kasutada ka tulevikus edasiseks tööks Enefit Power AS laboris.

Võtmesõnad: metallide määramismeetodid, elektrotermiline aatomabsorptsioonspektromeetria, analüüsimeetodika, meetodika verifitseerimine, diplomitöö.

TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU

AAS	aatomabsorptsioonspektromeetria (ingl. k <i>atomic absorption spectrometria</i>)
C	konsentratsioon
CRM	sertifitseeritud etalonaine (ingl. k <i>certified reference material</i>)
ET-AAS	elektrotermiline aatomabsorptsioonspektromeetria (ingl. k <i>electro thermal atomic absorption</i>)
FD	lahjendustegur (ingl. k <i>dilution factor</i>)
HCL	õõneskatoodlamp (ingl. k <i>hollow-cathode lamp</i>)
ISO	Rahvusvaheline Standardimisorganisatsioon (ingl. k <i>International Organization for Standardization</i>)
GOST	Venemaa riiklik standard
LoD	avastamispiir (ingl. k <i>Limit of Detection</i>)
LoQ	määramispiir (ingl. k <i>Limit of Quantitation</i>)
pH	vesiniku potentsiaal (ingl. k <i>potential of hydrogen</i>)
QC	kvaliteedikontroll (ingl. k <i>quality control</i>)
RSD	suhteline standardhälve (ingl. k <i>relative standard deviation</i>)
S	standardhälve (ingl. k <i>standard deviation</i>)
S _R	reprodutseeritavuse standardhälve (ingl. k <i>reproducibility standard deviation</i>)
S _r	korratavuse standardhälve (ingl. k <i>repeatability standard deviation</i>)
SDS	ohutuskaart (ingl. k <i>Safety Data Sheet</i>)
UV-Vis	ultraviolet - nähtava valgus (ingl. k <i>ultraviolet-visible light</i>)
X	mõõdetud väärtus
X _{kesk} (\bar{x})	keskväärtus
XRF	röntgenfluorestsentspektroskoopia (ingl. k <i>x-ray fluorescence spectroscopy</i>)

SISSEJUHATUS

Juba ammu on teada, et on olemas otsene seos tarbitud vee kvaliteedi ja inimese eeldatava eluea vahel. Levinumad vee saasteainetest on metallid. Suurenenud metallide sisaldus vees on inimesele ohtlik, nende inimese organismi sattumine võib põhjustada tõsist mürgistust. Mõned elemendid võivad kehas koguneda ja pikemas perspektiivis põhjustada ka haigusi. Seetõttu võib isegi selliste ainete madal kontsentratsioon põhjustada negatiivseid tagajärgi. Seoses sellega on vaja usaldusväärset ja ülitundlikku meetodit metallide madala kontsentratsiooni määramiseks veekogudes. Laboripraktikas on teada palju meetodeid metallide määramiseks vees. Näiteks fotomeetria, potentsiomeetria, kapillaarelektroforees, ionkromatograafia, röntgenkiirte fluorestsentsanalüüs, massispektromeetria ja aatomabsorptsioonspektromeetria. Mõni neist meetoditest eristub eelneva proovi ettevalmistamisega (pikaajaline), samas kui teistega saab määrata piiratud arvu elemente. Selle töö eesmärgi saavutamiseks kõige sobivamaks meetodiks on aatomabsorptsioonspektromeetria. Meetod on suhteliselt lihtne, kasutades elementaarsete lampide komplekti, saab määrata peaaegu iga metalli olemasolu. Aatomabsorptsioonspektromeetria kasutamisel elektrotermilise atomisatsiooniga (ET-AAS) ei ole vaja enne määramist proovi ette valmistada, protsess on siis kiirem. Meetod võimaldab määrata elementide sisaldust kuni 10^{-5} mg/l ja sobib suurepäraselt madalate metallide kontsentratsioonide määramiseks vees. Vaatamata sellele, et metallide määramiseks AAS-meetodiga on juba loodud standardsed meetodid, mis sisaldavad reegleid proovide analüüsimiseks ja seadme tööparameetreid, tegelikkuses kasutusel olevad mõõtevahendid erinevad nendest oma omaduste poolest. Kvantitatiivse analüüsi tõhususe ja täpsuse parandamiseks on kõige olulisem ülesanne kinnitatud meetodite õigeaegne kohandamine iga üksiku katselabori jaoks. Sellega seoses, töö eesmärgiks on teostada ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace standardmeetodi verifikatsiooni ja kohandada laboris kasutamise jaoks selleks, et määrata metallide sisaldust joogivees ja looduslikes vetes ZEEnit 650P elektrotermilise atomisatsiooniga aatomabsorptsioonspektromeetri abil akrediteeritud Enefit Power katselaboris.

1. METALLID VEES JA NENDE MÄÄRAMISMEETODID

Looduslikud veed on erinevate ainete keerulised lahused. Loodusliku veeringe tõttu vesi puutub kokku paljude erinevate mineraalide, orgaaniliste ühendite ja gaasidega, lahustades neid. Iga veevarustuse tüübi jaoks (olmevee- või tööstusveevarustus), hüdrauliliste konstruktsioonide ehitamisel (betooni, metallide korrosiooni vältimiseks), ka irrigatsiooni käigus tuleb arvesse võtta vee keemilist koostist. Vee koostise teadmine annab võimaluse määrata selle kasutamise ala või välja töötada suundi, kuidas vee kvaliteeti paremaks muuta. Veepuhastuse probleem ning veeobjektide kaitse on muutunud oluliseks kogu maailmas. Antropogeense tegevuse tagajärjeks on metallide tase tõus looduslikes vees nii globaalse elementide hajuvuse tõttu kui ka metallide tagasi tulek veekorjest või reovee koostises. Füsioloogiline metallide mõju inimeste ja loomade organismile on erinev. See mõju sõltub metalli olemusest, ühendi tüübist, millena see eksisteerib looduses ning samuti sõltub ka metalli kontsentratsioonist. Mõned metallid näitavad kindlaid komplekse moodustavaid omadusi. Nii, veelistes keskkondades nende metallide ioonid on hüdreeritud ja on võimelised luua erinevaid hüdroksokomplekse, mille koostis sõltub lahuse happelisusest. Kui lahuses on olemas mingid orgaaniliste ühendite anioonid või molekulid, siis nende metallide ioonid moodustavad erinevaid komplekse erineva ehituse ja püsivusega. Ühed metallid on väga vajalikud inimese ja teiste elusate organismide elu jaoks. Nemad kuuluvad niinimetatud biogeensete elementide hulka. Teised põhjustavad täiesti teistsugust efekti. Eluorganismi sattudes, põhjustavad mürgistusi või hukkumist. Toksiliste metallide seas keskkonnakaitse spetsialistide poolt on esile toodud prioriteetne rühm. Sinna rühma kuuluvad Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn, Fe ja Cr, nagu kõige ohtlikumad ained inimese ja loomade tervise jaoks.

Analüütiline (laboratoorne) kontroll keskkonnakaitse valdkonnas on riigi ja tootmise kontrolli lahutamatu osa. Kontroll viiakse läbi selleks, et hinnata saasteainete kvantitatiivseid ja kvalitatiivseid omadusi pinna- ja põhjavette ning määrata puhastusrajatiste töö tõhusust.

Metallide veesisalduse määramiseks on teada palju erinevaid meetodeid. Praegu kasutatakse kaasaegseid instrumentaalmeetodeid. Olemasolevad rahvusvahelised standardmeetodid eeldavad üldiselt iga metalli eraldi määramist. See on tavaliselt spektrofotomeetriline meetod või aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS) meetod. Viimast kasutatakse kõige sagedamini keskkonnaanalüütilistes laborites metallide määramiseks looduslikes vetes.

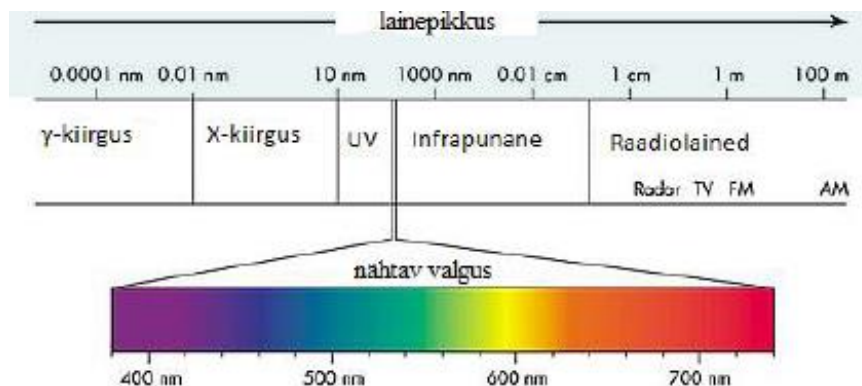
Konkreetselt analüütilise probleemi lahendamiseks analüüsimeetodit valitakse sõltuvalt analüüsitava objekti olemusest ja koostisest, vajalikust kontsentratsiooni vahemikust, labori täpsusest ja rahalistest võimalustest.

Veeanalüüsi analüütiliste meetodite peamised nõuded on:

- kiire määramine, kuna proove võib olla palju;
- meetodi suur selektiivsus määratavate komponentide suhtes;
- minimaalne proovi ettevalmistamine, see tähendab, et on vajadus metallide otseseks määramiseks analüüsitava proovi koostist muutmata;
- proovi maht, mis on sageli piiratud, kuna on vaja läbi viia proovide koostise põhjalikku uurimist;
- analüüsi maksumus.

1.1 Fotomeetriline meetod

Fotomeetriline meetod põhineb värviliste lahuste saamisel pärast reagentide sisestamist nendesse, mis omakorda reageerivad teatud veekomponendiga. Moodustub ühend, mis neelab intensiivselt nähtavat valgust. Seejärel mõõdetakse ühendit kvantitatiivselt fotoaintega riistade abil. Fotomeetrias kasutatavad seadmed koosnevad neljast osast: valgusallikas, valgusfilter või monokromaator, küvett lahusega ja detektor (fotoelement, mis muudab kiirgusenergiat elektrienergiaks). Instrumendi kujundus sõltub spektri piirkonnast (ultraviolet, nähtav või infrapunane), milles mõõtmisi tehakse. Valguse spektraalse vahemiku alad on näidatud joonisel 1.1.



Joonis 1.1 Valguse spektraalse vahemiku alad/piirkonnad [41]

Tavaline elektrilamp toimib nähtava kiirguse allikana. UV-kiirguse saamiseks kasutatakse vesinikulampi. Vete analüüsimisel viiakse mõõteid kõige sagedamini läbi spektri nähtavas piirkonnas. Fotomeetriselised analüüsimeetodid hõlmavad tingimata tühikatset võõraste ainete mõju kõrvaldamiseks. Neid on kahte tüüpi, mis üksteist ei asenda:

- 1) Analüüsitud lahuse asemel - tühikatse destilleeritud veega, lisades kõiki vajalike reaktiive. Seega on valguse neeldumise mõju reagentide poolt välistatud.

2) Tühikatses analüüsitava lahusega ilma reagentide lisamata. Sel juhul välistatakse analüüsitava proovis sisalduvate võõrainete mõju.

Määratava aine puhul kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse kalibreerimiskõveraid. Mõõdetakse teadaoleva kontsentratsiooniga standardlahuste optilisi tihedusi. Saadud andmete põhjal joonistatakse kalibreerimisgraafikut, mille Y-teljele lähevad kirja optilise tiheduse väärtused ja neile vastavad kontsentratsiooniväärtused X-teljele. Seejärel mõõdetakse testlahuste optilist tihedust ja leitakse nende kontsentratsioone vastavalt graafikule.

Rahvusvahelised standardid vees metallide määramiseks fotomeetrilise meetodi abil:

- ISO 6332:1988 Water quality. Determination of iron. Spectrometric method using 1,10-phenanthroline. [2]

Standardi aluseks on fotomeetriline meetod raua määramiseks looduslikes vetes ja reovetes. Meetod on kasutusel raua kontsentratsiooni määramiseks 0,01–5 mg/l. Meetodi põhimõte seisneb 1,10-fenantroliini lahuse lisamises uuritava proovi sisse ja oranžpunase kompleksi absorptsiooni fotomeetrilise mõõtmises lainepikkusel 510 nm.

- ISO 6333:1986 Water quality. Determination of manganese. Formaldoxime spectrometric method. [3]

Standardi aluseks on spektromeetriline meetod üldmangaani sisalduse määramiseks pinna- ja joogivees. Meetodit saab kasutada mangaani kontsentratsiooni määramiseks 0,01–5 mg/l. Meetodi põhimõte seisneb formaldoksiimi lahuse lisamises analüüsitud osa juurde ja oranžpunase kompleksi absorptsiooni spektromeetrilises mõõtmises lainepikkusel 450 nm.

- ISO 11083:1994 Water quality. Determination of chromium. Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide. [4]

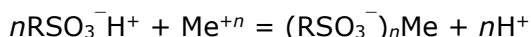
Standardi aluseks on spektromeetriline meetod kroomi (VI) ja üldkroomi (0,025–25 mg/l) määramiseks looduslikus ja joogivees. Meetod põhineb värvitud punakasvioletse kompleksühendi valguse neelduvuse mõõtmisel lainepikkuste vahemikus 540–550 nm. See moodustub 1,5-difenüülkarbasiidi reageerimisel analüüsitava vee proovi dikromatioonidega happelises keskkonnas. Kroomi üldsisalduse määramiseks

muundatakse kroomiühendeid eelnevalt kroomiks (VI) ammooniumpersulfaadi oksüdeerimise teel. Pärast seda määratakse kroomi (VI) sisaldust töödeldud proovis 1,5-difenüülkarbasiidiga.

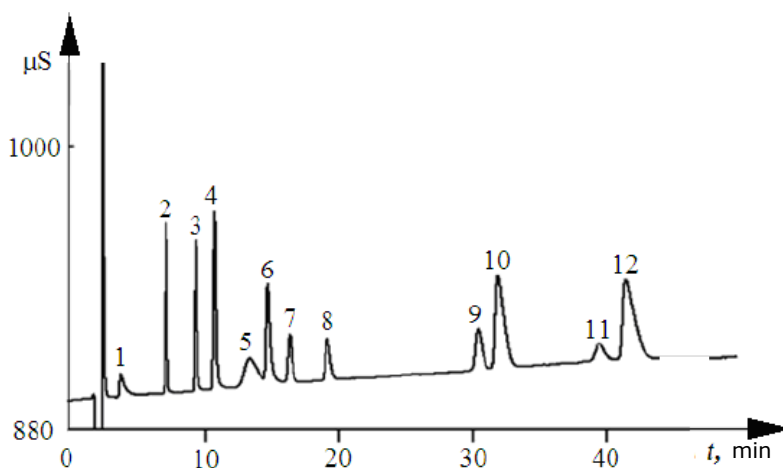
1.2 Ioonkromatograafia

Ioonkromatograafia – on vedelikkromatograafia liik kationide ja anioonide eraldamiseks väikese võimsusega ionivahetite peal. Eraldamine toimub liikuva faasi (vedeliku) vahel, mis liigub läbi liikumatu faasiga (sorbendiga) täidetud kromatograafilist kolonni. Meetod põhineb lahuse ionide samaväärsel vahetamisel liikumatu tahke faasi ionide vastu. Ioonivahetiteks kasutatakse sünteetilisi orgaanilisi ionivahetiteid. Nendel on stüreeni ja divinüülbenseeni kopolümeerist maatriks. Polümeeri saab kasutada ionivahetiteks alles ionogeensete rühmade maatriksi sisse viimist. Ionogeenne rühm koosneb kahest ionist. Üks neist on fikseeritud kovalentse sideme abil ja seda nimetatakse funktsionaalseks rühmaks (fikseeritud ion). Vastupidise laenguga ionid seonduvad fikseeritud ioniga elektrostaatiliste interaktsioonide vaastastik mõjude kaudu. Neid nimetatakse vastasioonideks. Need ionid saavad lahuses ümber vahetada ümber samaväärsete ja täpselt sama laenguga ionide vastu.

Kationide eraldamine toimub kationvahetites, mis sisaldavad fikseeritud rühmi SO_3^- , PO_3^- , $-\text{COO}^-$. Ioonvahetuse tasakaalu kirjeldab skeem:



Kationide eraldamise liikuvaks faasiks on kõige sagedamini 10^{-3}M soolhape, lämmastikhape või nende soolade lahused. Kromatogramm, kationide segu jaotus IonPac SCG 1 ionivaheti peal on näidatud joonis 1.2.



Joonis 1.2 Kationide segu jaotus IonPac SCG 1 ionivaheti peal: 1 – Cu^{2+} ; 2 - Li^+ ; 3 - Na^+ ; 4 - NH_4^+ ; 5 - Ni^{2+} ; 6 - K^+ ; 7 - Zn^{2+} ; 8 - Co^{2+} ; 9 - Mn^{2+} ; 10 - Mg^{2+} ; 11 - Ca^{2+} ; 12 - Cd^{2+} [1]

Eraldatud katioonid elueeritakse kolonnist, kuna neid asendatakse liikuvast faasist sisalduvate katioonidega. Ioonkromatograafias on kindlaks määratud kontsentratsioonide alumine piir, milleks on 1–10 ng/l.

Katioonide elueerimise aeg ja järjekord sõltuvad nende laengust ja hüdreeritud iooni suuruselt. Mida tugevamalt hoitakse ioone kinni, seda suurem on nende laeng ja seda väiksem on hüdreeritud iooni suurus. Liikuvast faasist elueerimisvõime suureneb sees sisalduvate ioonide kontsentratsiooni suurenemisega ja ioonide saarnasusega ioonvahetite vastu, mis sõltub elueeruva iooni laengust ja suuruselt.

Määratavate ühendite (ioonide) tuvastamiseks kasutatakse peamiselt konduktomeetrilist detektorit, mis mõõdab eluendist madalsageduslikku juhtivust. Detektor koosneb voolavast osast, kuhu satub analüüsiv lahust, indikaatorist ja konduktomeetrilise signaali registreerimissüsteemist. Vesilahuste puhul on elektrolüütide elektrijuhtivus otseselt proportsionaalne nende kontsentratsioonile.

Analüüsi viiakse läbi vedelikkromatograafi abil. Kvantitatiivne analüüs põhineb, pindala kõrgpunkti ja aine koguse sõltuvusel (mõnedel juhtudel kasutatakse kõrgpunkti pikkust). Kõrgpunktide/tipu pindala määramiseks on teada erinevaid viise. Praegu kõige optimaalsemaks peetakse määramist just elektroonilise integraatori abil. Teadaolevat standardaine kogust sisestatakse kromatograafia kolonni ja määratakse kõrgpunkti/tippu pindalast. Saadud andmete põhjal koostatakse kalibreerimisgraafikut. Seejärel kromatografeeritakse analüüsitud segu ja selle komponendi (iooni) sisaldust määratakse graafiku järgi.

Kromatograaf koosneb tavaliselt eluendi reservuaaridest, pumpadest, proovi sisestamise seadmest, sorbendiga kolonnidest, konduktomeetrilisest detektorist ja salvestist. Ioonkromatograafiat kasutatakse peamiselt ainult leelismetallide ja leelismuldmetallide määramiseks.

Rahvusvaheline standard metallide määramiseks vees ioonkromatograafia meetodi abil:

- ISO 14911:1998 Water quality. Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography. Method for water and waste water. [5]

1.3 Elektrokeemilised analüüsimeetodid

Elektrokeemilised meetodid põhinevad elektroodide reaktsioonidel või elektroodide vahelistel protsessidel, mis toimuvad elektrokeemilises elemendis. Kõik elektrilised parameetrid, mis on seotud lahuse koostise ja aine kontsentratsiooniga selles lahuses, võivad olla elektrokeemiliste meetodite analüüsi signaaliks. See võib olla potentsiaal (E), voolu tugevus

(I), vastupanuvõime (R), elektrijuhtivus (W), elektrikogus (Q). Elektrokeemiliste analüüsimeetodite seadmed, vaatamata kogu nende mitmekesisusele, sisaldavad samu peasi: elektrokeemilist elementi, seade elektriliste parameetrite mõõtmiseks, välised metalljuhid.

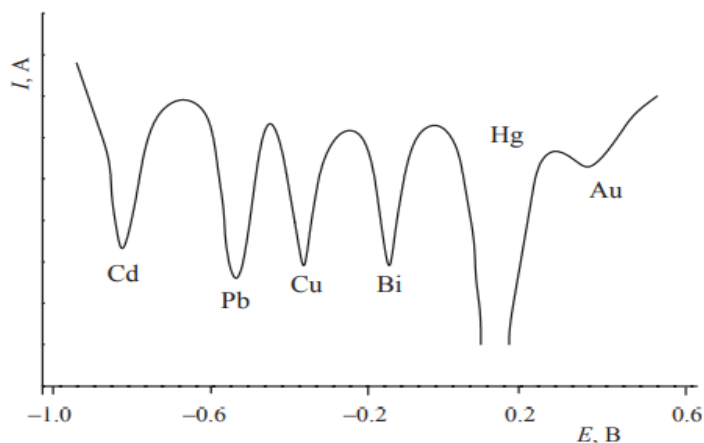
1.3.1 Voltameetria

Voltameetria on elektrokeemiline analüüsimeetod, mis põhineb voltametriliste sõltuvuste $I = f(E)$ kasutamisel. Neid saadakse elektrolüüsi käigus polariseerival elektroodil. Meetod põhineb voolu kõverate (polarisatsioonikõverate) ja potentsiaali sõltuvuse tõlgendamisel, mis on mõõdetud lahtris polariseeruva indikaatorelektroodi ja mittepolariseeruva võrdluselektroodiga. Metallide määramiseks on kõige rohkem kasutusel erinevad voltameetria tüübid, näiteks inversioonine voltameetria.

Inversioonse voltameetria meetodi põhimõte seisneb selles, et analüüti eelnevalt kontsentreeritakse indikaatorelektroodi pinnale. Seejärel elektrokeemiliselt lahustatakse kontsentraati ja registreeritakse elektrilise voolu suurust. Eelnevat ettevalmistust viiakse läbi eesmärgiga kõrvaldada proovi maatriksi ja orgaaniliste anete häiriva mõju. Kuna määratava komponendi (iooni) kontsentratsioon kontsentraadis on mitu järjestust suurem kui lahuses, suureneb ka registreeritud voolu väärtus. See tehnika tõhusalt suurendab voltampermeetria tundlikkust.

Analüüsimiseks kasutatakse voltampermeetrilist analüsaatorit või kahe elektroodi andurelemendiga polarograafi. Andurelement sisaldab: mõõdetavat indikaatorelektroodi, abielektroodi ning ka võrdluselektroodi.

Mitmekomponendilise süsteemi anoodne voltamperogramm elavhõbeda-grafiidielektroodi peal on näidatud joonisel 1.3.



Joonis 1.3 Mitmekomponendilise süsteemi anoodne voltamperogramm elavhõbeda-grafiidielektroodi peal [7]

Näide metallide määramisest vees inversioonse voltameetria meetodi abil:

- GOST R 52180-2003 Joogivesi. Elementide sisalduse määramine inversioonse voltameetria meetodi abil. (GOST R 52180-2003 Drinking water. Determination of elements content by stripping voltammetric method.) [6]

Standardi aluseks on Bi, Cd, Mn, As, Cu, Hg, Pb, Sb ja Zn kontsentratsiooni määramismeetod, kasutades inversioonset voltameetriaat joogivees, sealhulgas ka mineraalvees ning pinna- ja maa-veeallikates.

Määratavad elemendid kipuvad elektrokeemiliselt või adsorptsiooni teel indikaatorelektroodi peale kogunema analüüsitava lahusest (taustaelektrolüüt ja ettevalmistatud proov). Seejärel need oksüdeerivad elektrokeemiliselt iga elemendi teatud potentsiaali juures. Elementide kogunemise protsessi indikaatorelektroodi peal viiakse läbi potentsiaali ja elektrolüüsi aja eelnevalt määratud väärtustel.

Määratavate elementide elektrooksüdeerimist elektroodi pinnal viiakse läbi potentsiaali muutmise režiimil eelnevalt määratud parameetrite juures. Voltamperogramm registreerib määratavate elementide analüütilisi signaale. Voolusignaali maksimumi potentsiaal identifitseerib konkreetset elementi. Voolusignaali maksimum on otseselt proportsionaalselt sõltub määratava elemendi kontsentratsioonist. Elementide masskontsentratsioonid analüüsitava veeproovis määratakse määratavate elementide standardlahuste lisamise meetodi abil.

1.3.2 Potentsiomeetria

Potentsiomeetria on üks elektrokeemilistest analüüsimeetoditest, mis põhineb elektroodi E tasakaalupotentsiaali sõltuvusel ja komponentide aktiivsusel, mis osalevad elektrodreaktsioonis (või potentsiaal sõltub aine kontsentratsioonist lahuses). Metallikatsioonide (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) kontsentratsiooni määramiseks kasutatakse ionomeetriaat - otsese potentsiomeetria ala. Ionomeetria ühendab ionide kontsentratsiooni või aktiivsuse otseseid määramismeetodeid erinevates faasides ioonselektiivsete elektrodide abil. Mõõdete läbiviimisel eelnevalt kasutatakse teadaoleva kontsentratsiooniga lahuseid, gradueeritakse elektroodi. Eksperimentaalselt määratakse elektroodi potentsiaali sõltuvust potentsiaali määrava iooni kontsentratsioonist. Ehitatakse gradueerimisgraafikut. Seejärel mõõdetakse määratava iooni tundmatu kontsentratsiooniga lahuse potentsiaali ja selle sisaldust leitakse gradueerimisgraafiku järgi. Meetodi puudused hõlmavad järgmist: kõigepealt on võimalik määrata lahuses ainult vabu ioone, samuti on vaja pidevalt standardse potentsiaali väärtusi kontrollida.

Näiteks naatriumisisaldust soojuselektrijaamade tehnoloogilistes vetes saab määrata potentsiomeetrilise meetodiga laboratoorsete ionomeeride abil. Meetod põhineb elektrokeemilise elemendi elektromotoorjõu mõõtmisel, mille sisse pannakse analüüsitavat lahust ja elektroodisüsteemi. Elektroodisüsteem koosneb mõõteelektroodist (Na-selektiivne) ja võrdluselektroodist.

Elektroodisüsteemi poolt välja arenenud elektromotoorjõud on otseselt proportsionaalne määratava pNa väärtusega.

Elektroodi potentsiaali sõltuvust ionide kontsentratsioonist *lahuses* saab kirjeldada Nernsti võrrandiga:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha , \quad [1]$$

milles:

a - potentsiaali määrava iooni aktiivsus, g-ion/dm³;

E⁰ - elektroodi standardpotentsiaal, arvuliselt võrdne E, a = 1 juures;

R - universaalne gaasikontstant (8,314 J/(K·mol));

T - absoluutne temperatuur kelvinites (K);

n - määratava iooni laengu absoluutväärtus või reaktsioonis osalevate elektronide arv;

F - Faraday konstant (96500 C/mol).

Väga lahjendatud vesilahustes, just kondensaadi tüüpi vetes, ionide aktiivsus on peaaegu võrdne nende kontsentratsiooniga. Sellisel juhul, võttes arvesse analüüsitava lahuse temperatuuri (25±1) °C ja väljendades konstante R ja F nende arväärtuste kaudu, aga naturaalseid logaritme kümnendväärtuste kaudu, võib saada lihtsustatud Nernsti võrrandi:

$$E_x = E^0 + 0,059 \lg C , \quad [1]$$

milles:

C - potentsiaali määratavate ionide kontsentratsioon (mol/dm³).

Järelikult, elektroodisüsteemi elektromotoorjõud analüüsitavas lahuses on seotud naatriumioonide kontsentratsiooniga logaritmilise sõltuvuse abil. Mugavuse huvides on kasutuses pNa väärtus:

$$pNa = - \lg C_{Na} , \quad [1]$$

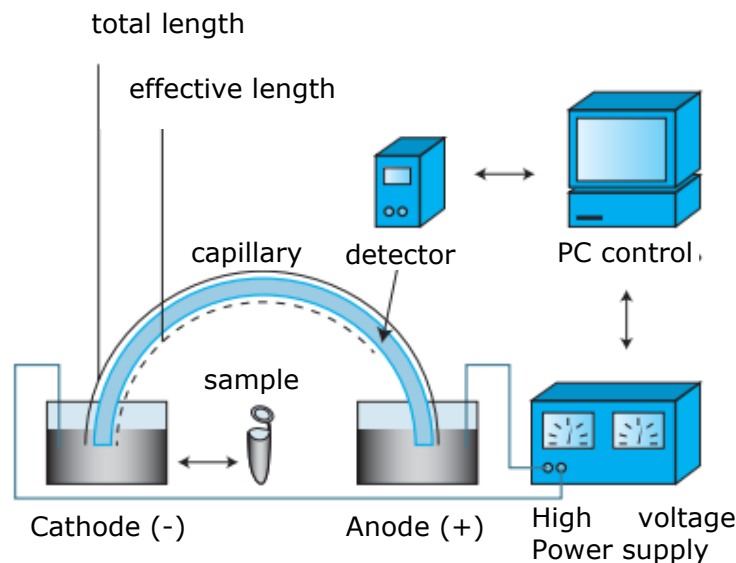
milles:

C_{Na} - naatriumioonide kontsentratsioon (mol/dm^3)

1.3.3 Kapillaarelektroforees

Kapillaarelektroforees on keeruliste segude analüüsimeetod, mida rakendatakse kapillaarides ja mis põhineb laetud osakeste elektroforeetilise liikuvuse erinevustel. Kõige tavalisemaks ja lihtsamaks variandiks on kapillaartsooniline elektroforees. Sellisel juhul puhverlahuse koostis, pH väärtus ja elektrivälja pinge jäävad kogu jaotusruumi konstantseteks. Proovi sisestatakse kapillaari sisselaskeava kohas eraldi tsoonina. Selle komponente tuvastatakse diskreetsete tsoonidena detektori otsades. Saadud elektroforeogramm kujutab endast haripunktide järjestust. Rändeaega peetakse komponendi kvalitatiivseks omaduseks. Haripunkti pindala (või kõrgus) on proportsionaalne kontsentratsiooniga.

Elektroforeetilise analüüsi jaoks seade sisaldab järgmist: kapillaari, kõrgepingeallikast, proovi sisendseadet, detektorit, informatsiooni kogumis-, töötlemis- ja väljastussüsteemi. Kapillaarelektroforeesi süsteemi seadme üldine skeem on toodud joonisel 1.4.



Joonis 1.4 Kapillaarelektroforeesi süsteemi seadme üldine skeem [9]

Metallikatioonide elektroforeetiline määramine põhineb nende migratsioonil ja jagunemisel elektrivälja toimel nende erineva elektroforeetilise liikuvuse tõttu. Analüüsiks kasutatakse positiivse polaarsusega pingeallikat. Sellisel juhul asub detektor katoodi lähedal ja elektroosmootne voog (EOF) liigub anoodilt katoodile. Kõik katioonid liiguvad katoodi suunas EOF-ga samas suunas, kuid temast kiiremini. Katioonide haripunktide registreerimiseks kasutatakse kaudset tuvastamist. Juhtivasse elektrolüüdi viiakse koostisse absorbeerivat bensimidasooli katiooni, mis tagab alglahuse vajalikku optilist tihedust.

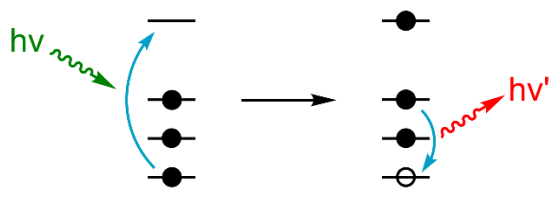
Jagunemise ajal proovi katioonid ekvivalentsetl asendavad lahuses olevat bensimidiasooli katiooni. See viib optilise tiheduse languseni iga katioonse komponendi alas. Et bensimidiasool oleks lahuses katioonide kujul, peab elektrolüüt olema nõrgalt happeliseks. Elektroforeesi käigus rändavad esimestena ammooniumi- ja kaaliumioonide haripunktid. Nende elektroforeetiline liikuvus on sama, seetõttu tulevad need ilma erimeetmeteta välja ühe ühise haripunktina. Ammooniumi ja kaaliumi jagunemiseks sisestatakse juhtivasse elektrolüüdi koostisse spetsiaalset 18-kroon-6 lisandit. Lisand on hüdrofiilse sisetühemega makrotsükkel. Selle suurus on väga lähedane kaaliumiooni ionraadiuse suurusele. Selle tulemusena moodustuvad käivitamiskompleksid "külalise" - "peremehe" tüübil. "Külaliseks" on kaaliumkatioonid ja "peremeheks" on krooneetri molekulid. Sellise kompleksi moodustumise aluseks on kaaliumkatiooni ion-dipoolsed vastastikmõjud hapniku aatomitega. Tänu käivitamiskompleksi moodustumisele, langeb kaaliumioonide liikuvus, aga teiste ionide liikuvus jääb muutumatuks.

Standardid vees metallide määramiseks kapillaarelektroforeesi meetodi abil:

- GOST 31869-2012 Water. Methods for the determination of cations (ammonium, barium, potassium, calcium, lithium, magnesium, sodium, strontium) content using capillary electrophoresis. Vesi. Katioonide (ammoonium, baarium, kaalium, kaltsium, liitium, magneesium, naatrium, strontsium) sisalduse määramismeetodid kapillaarelektroforeesi kasutamise abil. [10]
- ASTM D6508-15 Standard test method for determination of dissolved inorganic anions in aqueous matrices using capillary ion electrophoresis and chromate electrolyte. [11]

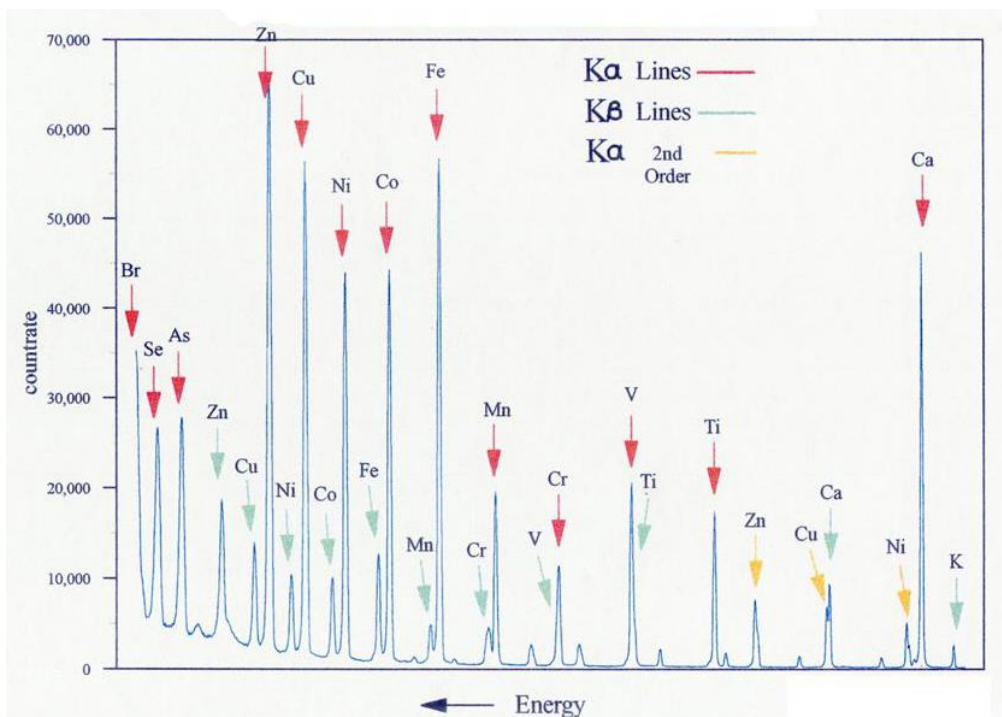
1.4 Röntgenkiirtefluorestsents

Röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF) meetod põhineb röntgenfluorestsentsi intensiivsuse sõltuvusel elemendi kontsentratsioonist proovis. Kui proovi kiiritatakse röntgenitoru võimsa kiirgusvooga, tekib iseloomulik aatomite fluorestsentseeruv kiirgus, mis on proportsionaalne nende kontsentratsiooniga proovis. Röntgenfluorestsentsi põhimõtteskeem on toodud joonisel 1.5, kus $h\nu$ on aines neeldunud footoni energia ja $h\nu'$ - emiteeritud footoni energia.



Joonis 1.5 Röntgenfluorestsentsi põhimõtteskeem [48]

Analüüsiks kasutatakse röntgenkiirte fluorestsentspektromeetrit. Tüüpiline röntgenfluorestsentsi spekter toodud joonisel 1.6. Meetod on multielementne. Meetodit saab kasutada puhastatud reovete, looduslike vete proovide keemiliseks analüüsiks, et määrata nendes raua, vismuti, mangaani, koobalti, nikli, vase, tsingi, plii, elavhõbeda ionide massilist kontsentratsiooni kuni 0,1 mg/l.



Joonis 1.6 Tüüpiline röntgenfluorestsentsi spekter [49]

1.5 Massispektromeetria

Massispektromeetria on võimas universaalne analüüsimeetod, sest on kõigepealt kõrge tundlikkuse, kõrge spetsiifilisuse ja määramise selektiivsusega meetod. Meetod erineb tavapärastest spektroskoopilistest meetoditest kasutuses olevate keeruliste seadmete poolest.

Uuritavat ainet kuumutatakse vaakumis, moodustunud ionide kimp kiireneb elektrostaatiliselt väljana ja satub magnetvälja sisse. Lorentzi jõud, mis on kiiruse suhtes ristloodi suunatud, muudab lennutrajektoori sõltuvalt massi ja lendavate ionide laengu suhtest. Tänu sellele on ionide kimp jagatud osadeks.

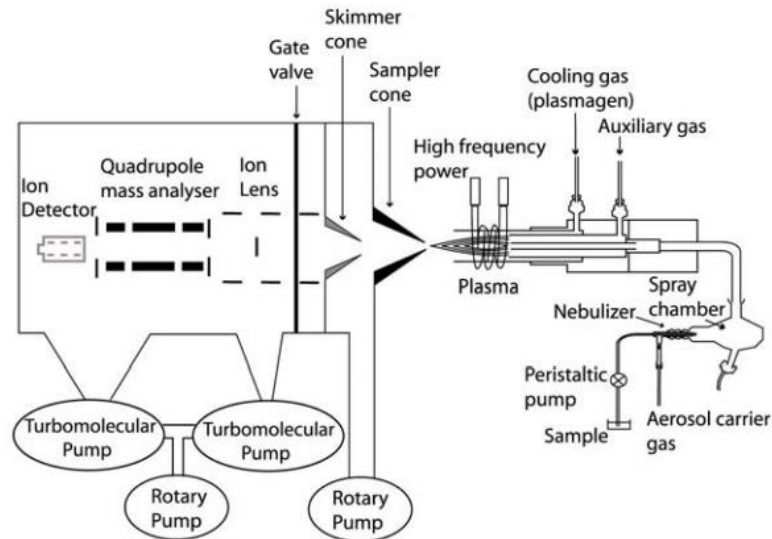
Need osad jõuavad ekraanile massispektri kujul. See spekter annab võimaluse määrata ionide masse ja komponentide suhtelist sisaldust uuritavas aines.

Massispektromeeter koosneb järgmistest põhiosadest:

- seade proovi sisestamiseks;

- ionisaator;
- ioonide kiirendamise ja fokuseerimise seade;
- analüsaator;
- detektor.

Massispektromeetri üldine skeem on näidatud joonisel 1.7.



Joonis 1.7 Massispektromeetri skeem [13]

Kõik seadme osad on vaakumis. Proovi sisestamise seade tagab vajaliku aine kontsentratsiooni ionisaatoris. Proovi ionisatsiooni viiakse läbi järgmiste viiside abil (üks nendest): elektrilöök; laserkiirus; sädemete tühjenemine; ioonide kimpude pommitamine. Ionisatsiooni käigus keemilised sidemed purunevad ja ilmuvad ioonide killud, peamiselt positiivsed üksiklaenguga ioonid, harvemini juba kahekordse laenguga ioonid. Elektriväli kiirendab neid ioone ning ioonid fokuseerivad järgmises massispektromeetri osas kimbuks. Fokuseeritud ioonide kimp siseneb massianalüsaatori sisse, kus ioonid jagunevad oma massi järgi.

On olemas vees sisalduvate metallide rahvusvaheline standard massispektromeetriga määramiseks:

- ISO 17294-2:2016 Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. [12]

Standard määratleb 62 elemendi määramismeetodit vees (joogivesi, pinnavesi, heitvesi). Neid elemente saab määrata veeproovidest pärast nende avamist. Tööulatus sõltub maatriksist ja interferentsist. Joogivesis ja kergelt saastunud vetes on enamiku elementide avastamispiiriks vahemik 0,1 µg / L kuni 1,0 µg / L. Määramine koosneb järgmistest etappidest:

- analüüsitava lahuse sisestamine kõrgsagedusega plasmasse (näiteks pneumaatilise nebulisaatori abil), kus plasma energia toimel elemendid dissotsieeruvad, toimub elementide atomisatsioon ja ioniseerimine;
- ionide plasmast välja saamine vakumeeritudioon-optilise süsteemi kaudu ja massispektromeetriga jagunemine massi ja laengu suhte järgi;
- ionide sisse sattumine massialdusseadme läbi (näiteks, kvadrupool), registreerimine elektrilise dioodse kordistiga ja tulemuste analüüs andmetöötlussüsteemi abil;
- kvantitatiivne määramine kalibreerimise pärast. Signaali intensiivsuse sõltuvus massilisest kontsentratsioonist on lineaarses vahemikus üks kuni viis suurusjärku.

1.6 Aatomabsorptsioonspektromeetria

Aatomabsorptsioonspektromeetria (AAS) põhineb gaasifaasis olevate vabade aatomite resonantskiirguse neeldumise mõõtmisel. Katset viiakse läbi määratava elemendi ühe neeldumisjoone lainepikkusel. Neeldunud kiirguse hulk on vastavalt Bouguer-Lambert-Beer'i seadusele proportsionaalne elemendi kontsentratsiooniga.

Seadme põhikomponentideks on: kiirgusallikas; proovi sisestamise ja pihustamise süsteem; atomisaator; monokromaator või polükromaator; detektor; andmete kogumisüksus.

Seade on tavaliselt varustatud taustaparandussüsteemiga. Kiirgusallikana kasutatakse õõneskatoodlampe (HCL— hollow-cathode lamp). Selliste lampide kiirgus on määratava elemendi spekteriga, mis koosneb väga kitsastest joontest, mille poollaius on umbes 0,002 nm. Spektrijoonte eraldamiseks kasutatakse monokromaatoreid. Spektriliinide intensiivsust registreeritakse fotoelektriliste valgusdetektoritega.

Aatomabsorptsioonanalüüsis uuritav aine laguneb aatomiteks soojusenergia mõjul (atomiseerimine). Atomiseerimine on aine üleminek auruseisundiks, milles määratavad elemendid on vabade aatomite kujul, mis on võimelised valguse neelata. Selleks on olemas mitu võimalust:

Leek atomisatsioon

Leekatomisaator koosneb pneumaatilise seadmega pihustussüsteemist aerosooli saamiseks, gaasiregulaatorist ja põletist. Temperatuuri saamiseks vahemikus 2000 K kuni 3000 K kasutatakse põlevgaasi (propan, vesinik ja atsetüleen) ning oksüdeerija (õhk ja lämmastikoksiid) erinevaid segusid. Põleti konfiguratsiooni kohandatakse kasutusel olevate gaaside järgi. Proove pihustatakse põleti peale, kasutades hapestatud vett eelistatud lahustina.

Elektrotermiline atomisatsioon

Elektrotermilise atomisaatori põhikomponentideks on grafiidist toruahi ja elektrienergia allikas. Grafiidist toruahju kasutamise käigus toimub täielik proovi atomisatsioon. Aatomiaur asetseb pikka aega kiirguse teel. See parandab tuvastamispiiri. Proove sisestatakse otse grafiidist toruahju. Ahi soojeneb salvestatud programmi järgi järk-järgult, kõigepealt kuivatades proovi, seejärel eemaldades maatriksi põhikomponente pürolüüsi teel. Pärast seda atomiseeritakse kogu määratavat elementi. Puhastatakse ahju, kuumutades seda veel kõrgema temperatuurini, võrreldes atomisatsiooni temperatuuriga.

Külma auru ja hübriidmeetod

Aatomiauru võib saada ka väljaspool spektromeetrit. Seda aatomiauru tootmise meetodit kasutatakse külma auru meetodi käigus, kui määratakse Hg või hüdriidide moodustavate elemente nagu As, Sb, Bi, Se, Sn. Hg määramise korral genereeritakse aatomeid keemilise redutseerimisega tinakloriidi või naatriumboorhüdriidi abil, mille järel aatomiaur kiiresti viiakse inertse gaasi abil külma kvartsküveti, mis asub lambi kiirguse teel. Sellisel viisil tekkinud hüdriidid viiakse inertse gaasi abil kuumasse küveti, kus need dissotsieeruvad aatomiteks.

AAS analüüsi viiakse läbi vastavalt kalibreerimisgraafikule, mis on joonistatud aatomi neeldumise (analüütilise signaali) koordinaadisüsteemis - elemendi kontsentratsioon analüüsitud lahuses.

AAS-i eelisteks on meetodi mitmekülgsus mitmesuguste analüüsiojektide suhtes, võimalus kasutada meetodit nii jälgede määramiseks kui ka keerulise koostisega proovide põhikomponentide usaldusväärseks ja täpseks määramiseks. Proovi ettevalmistamine pole vajalik. Analüütiline protsess seisneb analüüsitava lahuse ahju panemises ja sellele järgnevale signaali mõõtmises. Selle meetodiga saab tuvastada üle 60 metalli üsna madala avastamispiiriga.

On olemas mitu rahvusvahelist standardit, kus on kasutusel aatomabsorptsioonspektromeetria:

- ISO 8288:1986 Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods. [14]
- ISO 9174:1998 Water quality. Determination of chromium. Atomic absorption spectrometric methods. [15]
- ISO 9964-1:1993 Water quality. Determination of sodium and potassium. Part 1: Determination of sodium by atomic absorption spectrometry. [16] ISO 9964-2:1993 Water quality. Determination of sodium and potassium. Part 2: Determination of potassium by atomic absorption spectrometry. [17]

- ISO 5961:1994 Water quality. Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry. [18]

ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. [19]

2. METOODIKA VERIFIKATSIOON

Laborikatsete kvaliteet peab vastama standardi ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories [29] nõuetele. Tänapäeval, vastavalt standardile ISO/IEC 17025:2017 peab iga meetodika, sealhulgas ka standardmeetodika läbima verifikatsiooni.

Verifikatsiooni peamiseks ülesandeks on tõestada mõõtmise teel, et konkreetne meetod sobib kõigepealt selle meetodi ettenähtud eesmärkide saavutamiseks ning seda saab korrektselt kasutada konkreetse labori tingimustes. Verifitseerimine – on ühekordne protsess enne uue meetodi kasutuselevõttu laboris, mille käigus selgitatakse, kas meetodi eeldatav tulemus on laboris saavutatav või mitte. Labor peab olema võimeline tõestama, et labori seadmeid kasutades on võimalik saada samu tulemusi, mis on määratletud standardmeetodis esitatud valideerimisandmetes.

Peamised verifitseerimise nõuded sõltuvad meetodi olemusest (kvalitatiivsed või kvantitatiivsed meetodid) ja uuritavate proovide kontsentratsioonivahemikust. Verifitseerimise käigus tuleb kasutada tulemuste statistiliselt olulist valimi arvu, mis hõlmavad kõiki rakendusala tulemusi.

Korratavuse ja reprodutseeritavuse mõõtmist peetakse meetodite minimaalseteks nõueteks, mis annavad kvantitatiivseid tulemusi. Ülimadalate kontsentratsioonidega ainete analüüs nõuab kinnitust, et avastamiskiir (LoD) ja määramiskiir (LoQ) vastavad määratud nõuetele. Allpool on toodud verifitseerimise parameetrid ja nende vastuvõetavuse kriteeriumid selles järjekorras, milles nemad peavad olema määratud. See on seotud sellega, et mitte viia mõttetuid uuringuid, juhul kui leitakse, et mõni parameeter on vastuvõetamatu.

Avastamiskiir (LoD)

Avastamiskiir näitab madalaimat analüüdi kontsentratsiooni, kus võib suurema tõenäosusega öelda, et analüüt on tõesti proovi sees olemas. Seda väärtust määratakse ainult vajaduse korral, ülimadalate kontsentratsioonidega ainete koguse tuvastamismeetodite jaoks. Tavaliselt LoD on $1/3$ LoQ. Määratakse signaali müra suhtena (3:1).

Määramiskiir (LoQ)

Määramiskiir on analüüdi kontsentratsioon proovis, alates millest annab meetod kvaliteedinõuetele vastava täpsusega mõõtetulemuse. Alates määramiskiirist esitatakse mõõtetulemusi kvantitatiivse väärtusena. Seda väärtust määratakse vajaduse korral ülimadalate kontsentratsioonidega ainete koguse (madalates kontsentratsioonides) analüüsimiseks. Määramiskiirina saab kasutusel olla $3*LoD$ väärtus.

Kalibreerimisgraafiku mõõtepiirkonna lineaarsus

Järgmise etapina on kalibreerimisgraafiku koostamine. Selleks on vaja 6 või enam kalibreerimislahust (sealhulgas ka pimekatse proovi) ja peavad olema täidetud järgmised tingimused:

- madalam kalibreerimispunkt \leq LOQ;
- kalibreerimise ülemine punkt peab andma 150% piirnormist;
- kalibreerimispunktid peavad olema ühtlaselt jaotunud nõutavas kontsentratsioonivahemikus;
- Kalibreerimislahuseid tuleb mõõta vähemalt kahes paralleelis.

Paljud analüütilised seadmed on varustatud andmetöötlusprogrammidega, mis aitavad arvutada kalibreerimiskõvera võrrandit. Pärast kalibreerimissõltuvuse saamist tuleks kindlaks teha selle sõltuvuse vastuvõetavuse. Peamised omadused on korrelatsioonikordaja R^2 ja regressiooni jääkide graafikute võrdlus.

Mõõtmiste korratavus

Korratavus – korduvmõõtmised, mis on läbi viidud lühikese ajaperioodi jooksul samades tingimustes. Meetodi korratavuse esmaseks määramiseks tuleb määrata korratavust punktides 50, 100 ja 150% piirnormist (paralleelsete määramiste rutiinses arvus). Üldiselt saab korratavuse määramist kombineerida reprodutseeritavuse määramisega. Määratletakse labori poolt ise lähtudes olemasolevast informatsioonist meetodi kohta (standardis toodud valideerimise andmed, labori enda teostatud valideerimise tulemused). Saadud tulemuste põhjal saab arvutada S_r meetodi korratavuse standardhälvet ning võrrelda seda.

Mõõtmiste reprodutseeritavus

Reprodutseeritavus - korduvmõõtmised, mis on tehtud pikema ajaperioodi jooksul eritöötajate poolt, erinevatel tingimustel.

Reprodutseeritavuse standardhälvet S_R saab määrata teadaoleva kontsentratsiooniga proovide (lisandi) määramise abil. Kõige sobivamad kasutamiseks on laboriproovide maatriksitele ja väärtustele vastavad sertifitseeritud etalonained (CRM). Analüüsimeetodid peaksid tegema erinevad analüütikud erineval ajal. Esialgse reprodutseeritavuse määramise jaoks võib kasutada samu kontsentratsioone, mis olid kasutusel meetodi korratavuse määramiseks. Reprodutseeritavuse määramine on loogiline korratavuse määramise eksperimentide järg, mis on ka pandud koos meetodika saagise määramisega. Kalibreerimissõltuvuse parameetrite korratavuse, reprodutseeritavuse ja muutumatuse kontrollimiseks (kalibreerimiskõvera kontrollimine) tavapraktikas on kõige sagedamini kasutusel lahus, mille kontsentratsioon on umbes $2 \cdot \text{LOQ}$. Käesoleva kontsentratsiooni peetakse kõige ebastabiilsemaks kalibreerimispunktiks (see tähendab kõige ebastabiilsemaks lahuseks, samuti punktiks, mis väga hästi reageerib seadme tundlikkuse muutuste peale). Selle kontrolllahuse igapäevane

kasutamine enne ja pärast mõõtmist ning saadud andmete graafikule lisamine tõestab kalibreerimisgraafiku korrapära. Kui sellise kontrolli tulemuste põhjal järgmise punkti keskmine väärtus ületab kahekordistatud reprodutseeritavuse standardhälbe väärtuse (kontrollkaardil rida 2s), siis on see mark, et peab uuesti seadme kalibreerima.

Metoodika saagis (recovery)

Moonutuse hindamiseks kasutatakse teste, mis näitavad metoodika saagist. Moonutust mõõdetakse proovile lisatud teadaoleva analüütilise parameetri koguse tuvastamise teel. Seeriaste vaheliste muudatuste arvestamiseks saagist tuleb kindlaks määrata 3 päeva jooksul ja sellisel juhul, saab neid kombineerida korratavuse ja reprodutseeritavuse uuringutega. Kontsentratsioonide keskmised väärtused, mis on kasutusel nihutamise arvutamiseks, peavad olema saadud tulemustest, mis vastavad korratavuse ja reprodutseeritavuse aktsepteeritud kriteeriumidele. Lisandina on kõige paremini kasutada maatriksitele ja laboriproovide väärtustele vastavaid sertifitseeritud etalonmaterjale (CRM).

Saagise väärtuse arvutamine sertifitseeritud referentsmaterjali kasutamisega on:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{tõeline}}} = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}}, \quad [47]$$

kus:

R - saagise väärtus

C_{leitud} - leitud analüüdi sisaldus

C_{CRM} - tõeline analüüdi sisalduse väärtus CRMis

Selektiivsus

Meetodi verifikatsiooni korral selektiivsust ei uurita.

Meetodi usaldatavus

Standardmeetodi verifikatsiooni korral usaldatavuse kinnitamiseks katseid ei tehta. Laboratoorsetes reprodutseeritavuse ja stabiilsuse uuringutes arvetatakse meetodi usaldatavuse aspekte.

Stabiilsus

Stabiilsuse tavapäraseks määramiseks analüüsitakse lisanditega proove paralleelselt koos värskelt valmistatud reagentidega (1. päev) ja pärast 2-päevast säilitamist erinevates tingimustes: osa hoitakse külmkapis, osa toatemperatuuril. Kahe päeva pärast korratakse samasugust määramist nii reagentide kui ka proovide partiidega. Hinnatakse tulemuste võrreldavust ja vastavalt sellele tehakse järeldust katsemeetodi mõningate tekkimisvõimaluse ja tagajärgede kohta. Häirete põhjusteks võivad olla valesti valitud säilimiskoht- ja temperatuur.

Mõõtemääramatuse hindamine

Katsemeetodi verifikatsiooni tulemuste põhjal saab arvutada selle meetodi mõõtemääramatuse. Mõõtemääramatus - analüüsitulemusele omistatavate võimalike väärtuste hajusust iseloomustav parameeter. Mõõtemääramatuse hindamiseks võib kasutada erinevaid lähenemisviise, näiteks:

- analüütiline lähenemisviis, mis kirjeldab mõõtemääramatuse hindamist kvantitatiivses keemilises analüüsis ja on kirjas ISO GUM Guide to the expression of uncertainty in measurement [32] juhendis;
- üldine lähenemisviis ("ülevallt-alla" lähenemine, valideerimismeetod ühes laboris), mis on sätestatud NORDTEST 537 Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories [33] käsiraamatus;
- või põhinedes laboritevahelisel võrdluskatsel.

Kõige vähem aeganõudev ja eelistatav on üldine lähenemisviis (NORDTEST 537), kuna kasutada saab juba olemasolevaid verifikatsiooni andmeid.

Metoodika verifitseerimine kinnitab, et metoodika sobib kasutamiseks ja annab andmeid määramatuse hindamiseks. Kontrolluuring vajalik jälgitavuse saavutamiseks.

Osaline verifitseerimine (reverifitseerimine) on vajalik, kui kasutusele võetakse olemasoleva meetodi midagi uut (näiteks uus reaktiiv) või juba kasutatava verifitseeritud seadme täienduseks või asenduseks on hangitud uus seade.

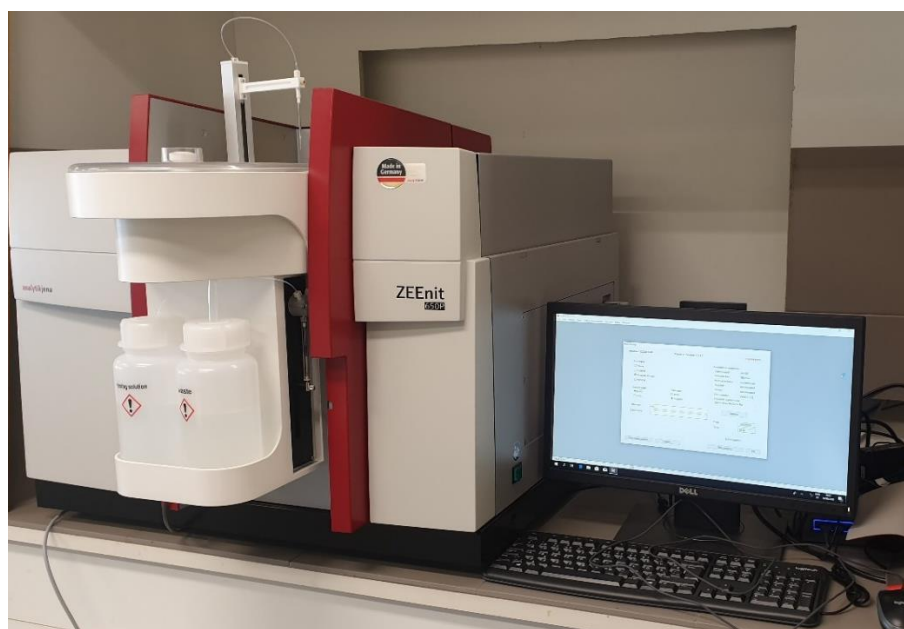
Kokkuvõtteks, võib mainida, et meetodi laboratoorne verifikatsioon peab näitama tõendit selle kohta, et konkreetne meetod ja kasutatavad seadmed saavutavad standardis määratletud omadusi.

3. ANALÜÜTILINE OSA

Eesti veeseaduse järgi vee-uuringuid osutavate katselaborite nõuetes metallide määramiseks vees on mainitud just aatomabsorptsioonspektromeetria meetod. Kuna selle töö eesmärgiks on määrata metallide madalaid kontsentratsioone, eelistatakse aatomabsorptsioonspektromeetria meetodit koos elektrotermilise atomisatsiooniga. Meetod põhineb resonantslaine kiirguse neeldumise mõõtmisel määratava elemendi aatomi auru kaugu. Aatomiaur moodustub analüüsitava proovi elektrotermilise atomisatsiooni tulemusena spektromeetri grafiitahjus. Meetodit saab kasutada ka elementide kõrgemate kontsentratsioonide määramiseks analüüsitava veeproovi lahjendamise pärast, kuid lahjendamist ei tohi olla rohkem kui sada korda.

3.1 Atomabsorptsioonspektromeetr ZEEnit 650 P

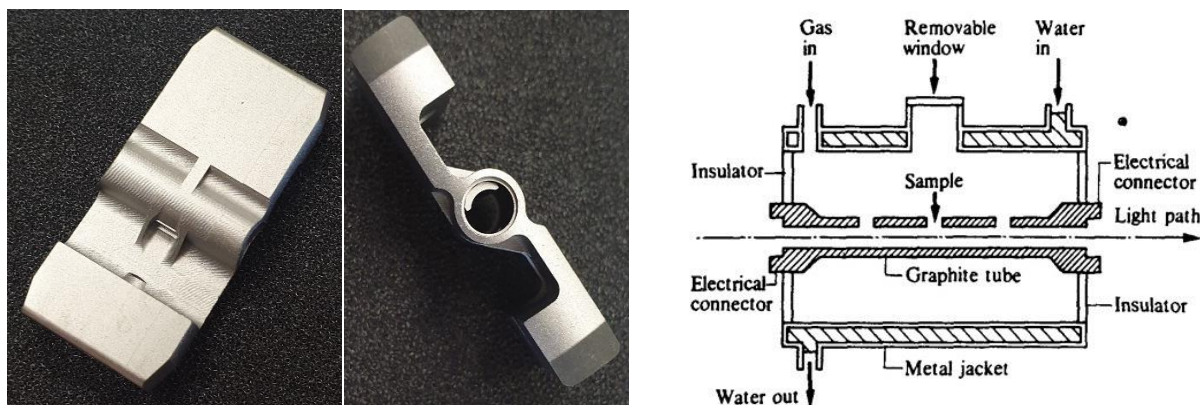
Analüüsi seadmena kasutatakse aatomabsorptsioonspektromeetrit ZEEnit 650 P (on näidatud joonisel 3.1). Seade töötab elektrotermilise atomisatsiooni režiimis grafiitahju kasutamisega. Seadme spektrivahemik on 185–900 nm. Spektromeetrit juhitakse tarkvara ASpect LS abil. Tarkvara näitab saadud tulemusi, töötleb, edastab ja salvestab andmeid.



Joonis 3.1 ZEEnit 650P (autori foto)

Seadme elektrotermilise atomisaatorina on kasutuses miniatuurised grafiitorud, mille seintest on olemas elektrivool proovide aurustamiseks. Seade on varustatud automaatsisestiga. Analüüsitav lahus sisestatakse automaatselt grafiitoru sisse pipetidosaatori abil läbi selle

külgseina keskel oleva ava. Grafiittorud on valmistatud suure tihedusega grafiidist, kaetud pürokattega ja integreeritud platvormiga. Grafiittorud ja grafiitahju skeem on toodud joonisel 3.2.

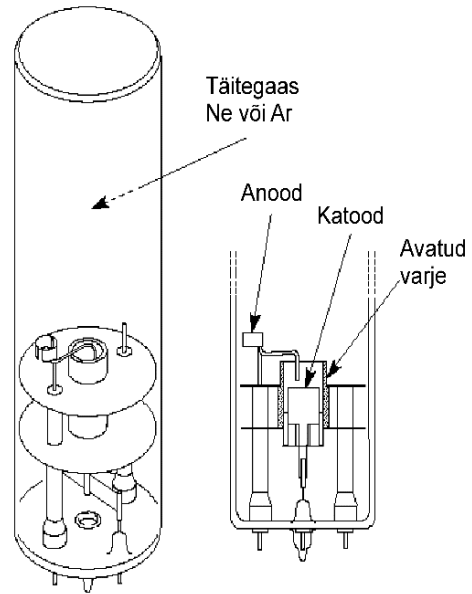


Joonis 3.2 Grafiittorud ja grafiitahju skeem [23]

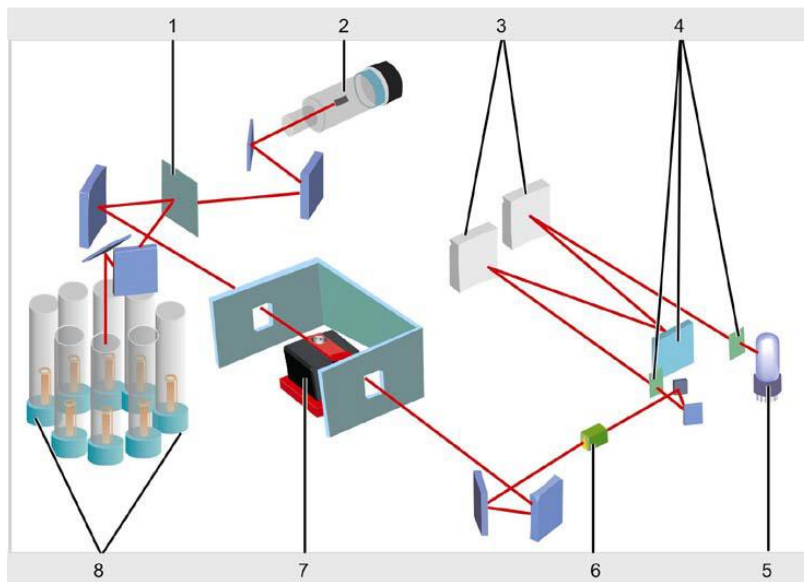
Integreeritud videokaamera võimaldab jälgida monitoril grafiitahju sees toimuvat atomisatsiooni protsessi ja optimeerida proovi lagunemise temperatuuri, ka valmistamise aja programmi. Ahjuprogramm koosneb proovide kuivatamise, pürolüüsi, atomisatsiooni ja puhastamise etappidest.

Valgusallikana kasutatakse stabiliseeritud kiirgajaid, õõnsaid katoodlampe, mis kiirgavad määratava elemendi kaare spektrit. Need on paigaldatud pööratava turelli sisse (1 kuni 8 lampi). Õõnsad katoodlambid on silindrikujulise 3–5 cm läbimõõduga klaasist ballooni moodi, millel on klaasist tehtud väljalaskeaken. Lambi metallkatood on valmistatud silindri kuju moodi ja on kinni pandud ora peale, mis omakorda on ballooni külge kinni tinutud. Metallist ora toimib anoodina. Lambid on täidetud inertgaasi argooniga kuni rõhuni 0,2–2 MPa. Õõnsa katoodlambi skeem on toodud joonisel 3.3.

Seadme optiline süsteem on varustatud monokromaatoriga, millel on difraktsioonvõre. Õõnsa katoodlambi poolt valgus, mis kiirgab määratava metalli kaarespektrit, läbib grafiittoru ja laguneb monokromaatori abil spektriks. Monokromaator väljutab vajalikku analüütilist jooni, mille intensiivsust fikseerib fotoelektriline detektor. Monokromaatori difraktsioonivõre pööre ja vajaliku lambi paigaldamine toimub arvuti abil spetsiaalsete ajamite abil. ZEE nit 650P seadme optiline skeem on näidatud joonisel 3.4.



Joonis 3.3 Õõnsa katoodi lambi skeem [23]



- | | |
|----------------------------------|--|
| 1 Movable mirror | 5 Photomultiplier |
| 2 Deuterium hollow cathode lamp | 6 Crystal polarizer |
| 3 Monochromator mirror | 7 Graphite furnace with graphite tube |
| 4 Entrance slit, grid, exit slit | 8 Lamp turret with 8 hollow cathode la |

Joonis 3.4 ZEEnit 650P optiline skeem [22]

Interferentsid

Aatomabsorptsiooni mõõtmisel võivad tekkida keemilised, füüsikalised, ionisatsioonilised ja spektraalsed interferentsid. Keemilist interferentsi kompenseeritakse maatriksi modifikaatorite kasutamisega. Ionisatsiooniliste puhul - spetsiaalsete ionisatsioonipuhvrite (näiteks lantaani või tseesiumi) kasutamise abil. Füüsilist interferentsi, kõrge soolasisalduse või viskoossuse tõttu, kompenseeritakse proovi lahjendamisega, standardlisandite või maatriksi sobitamise abil. Spektraalne interferents tekib siis, kui resonantsjooned kattuvad, ja selle kõrvaldamiseks kasutatakse Zeemani taustaparandust. Zeemani taustaparandus bipolaarse magnetvälja kasutamise abil võimaldab saavutada nii kõrget tundlikkust analüüsitava elementide jäljesisalduse analüüsimisel kui ka signaali püsivust lineaarses vahemikus suurte kontsentratsioonide mõõtmisel.

Meetod

Määramist viiakse läbi standardlahustega (teadaolev sisu) määratava elemendi võrdlemise teel kalibreerimisgraafiku või standardlisandite meetodi abil. Aatomiauru generaatorisse viiakse kontrolllahust ja registreerimisseadet pannakse maksimaalse võimaliku läbilaskmisega tööle. Kontrolllahuse väärtust saab määrata solvendi kasutamise teel selleks, et panna seadet tagasi null väärtusele. Lisatakse kõrgema kontsentratsiooniga määratava elemendi võrdluslahust ja reguleeritakse seadet nii, et saavutada maksimaalselt registreeritud signaali. Saastumise ja mälu efekti vältimiseks loputatakse seadet põhjalikult. Pärast analüüsi lõppu pestakse seadet vee või hapendatud veega. On eelistatav, et lahuste kontsentratsioonid asetseksid kalibreerimisgraafiku lineaarses osas. Kui see pole võimalik, saab sobiva tarkvara abil kasutada kõverjoonilisi kalibreerimisgraafikuid. Katse kõikides etappides on soovitatav võimalusel kasutada laboris polümeernõusid.

Kalibreerimisgraafiku meetod

Mõõtmiseks valmistatakse ette kolm määratava elemendi võrdluslahust ja kontrolllahust. Võrdluslahuste valmistamisel tuleb arvestada asjaolu, et nende lahuste kontsentratsioonivahemik peaks sisaldama analüüsitava lahuse eeldetava kontsentratsiooni väärtust. Lahuseid mõõdetakse seadme abil.

Joonistatakse kalibreerimiskõverat, mis näitab keskmiste neeldumisväärtuste sõltuvust kontsentratsioonist. Selle kõvera järgi määratakse elemendi kontsentratsiooni uuritavas lahuses.

Just eespool kirjeldatud meetod ja seade on võetud verifitseerimiseks. Metoodika metallide sisalduse määramiseks vees aatomabsorptsioonspektromeetria abil koos elektrilise atomisatsiooniga, (ET-AAS) ZEE nit 650P seadme abil on esitatud 1. lisa osas.

3.2 Metallide määramise vees ET-AAS metoodika verifikatsioon

Selles töös verifikatsiooni peamiseks uurimisobjektiks on valitud elektrotermiline aatomabsorptsioonspektroskoopia metallide määramiseks vees. Euroopas tihti kasutatakse standardit - ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace [19], mille põhjal oli loodud labori tingimustes töötamiseks kohandatud metoodika. Metoodika on esitatud 1. lisa osas. Kuna laboris analüüsitud proovide maatriksid vastavad meetodi tuvaststusala väärtustele ja labor meetodi ei muuda, meetodi täielik valideerimine ei ole vajalik. Siiski tuleb tõendada, et standardmeetod on sobilik ja asjakohane. Selleks tuleb laboris verifikatsiooni läbi viia. Täpsuse, reprodutseeritavuse ja korratavuse näitajate väärtused, millega meetodi sobivuse hindamisel saadud tulemusi võrreldakse, on toodud tabelis 1 [19].

Tabel 3.1 Metrooloogilised omadused

Element	Elemendi massikontsentratsioon, mg/l	Korratavuse piirnorm r (P=0,95), %	Reprodutseeritavuse piirnorm (R) (P=0,95), %	Täpsuse näitaja (suhtelise vea piirid usaldustõenäosuse korral P=0,95), $\pm \delta$ %
Cr	0,002 – 0,01	34	49	35
	0,01 – 0,1	24	34	25
	0,1 – 10	17	25	18
Mn	0,001 – 0,02	24	34	25
	0,02 – 5	17	25	18
Fe	0,04 – 0,02	24	34	25
	0,2 – 25	17	25	18
Cu	0,001 – 0,01	42	56	40
	0,01 – 0,05	24	34	25
	0,05 – 5	17	25	18
Mo	0,001 – 0,05	34	49	35
	0,05 – 20	18	28	20
Cd	0,0001 – 0,0005	34	49	35
	0,0005 – 0,005	24	34	25

Verifikatsiooni ajal kasutati ainult teadaolevate omadustega standardproove. Kalibreerimisel kasutati Sigma-Aldrichi firma poolt standardlahuseid (AAS). Kalibreerimisgraafikud, võrrandiparameetrid ja korrelatsioonikordajad iga määratud elemendi kohta on esitatud 3. lisa osas.

Korratavuse kontrollimiseks kasutati Eurofins Environmenti firma poolt CRM-e.

Avastamis- ja kvantitatiivse määramispiir

ASpect LS arvutab ise salvestatud info põhjal LoD ja LoQ väärtusi. Elementide puhul, mille kalibreerimisgraafikul (analüütilise signaali sõltuvus analüüdi kontsentratsioonist on lineaarne) on olemas lineaarne seos, arvutab seade LoD ja LoQ väärtusi kalibreerimisvõrrandi parameetrite abil. Mittelineaarse kalibreerimisgraafikuga elementide puhul arvutab seade LOD ja LOQ väärtusi nii, et arvesse läheb suur hulk salvestatud pimeproove. Avastamispiir arvutatakse kontsentratsioonina, mis näitab signaali väärtust, mis võrdub mürasignaali kahekordse väärtusega mõõdetud proovi puudumisel, kuid pimeproovi olemasolul. Määratud kontsentratsioonide alumised piirid arvutati väärtusena, mis on viiekordseks avastamispiiriks. Tabelis 3.2 toodud tulemused näitavad, et meetodi analüütilised omadused võimaldavad määrata madalates kontsentratsioonides metalle, ilma et oleks vaja täiendavat proovi ettevalmistamist (kontsentreerimine), näiteks aurustamist.

Tabel 3.2 Elemente avastamispiirid ja määramispiirid

Määratud element	Avastamispiir LoD ($\mu\text{g/l}$)	Määramispiir LoQ ($\mu\text{g/l}$)
Cr	0,5	2,5
Mn	0,2	1,0
Fe	0,2	1,0
Cu	0,2	1,0
Mo	0,8	3,5
Cd	0,04	0,2

Kalibreerimisvahemiku lineaarsus

Kalibreerimise lineaarsuse kriteeriumiks on võetud kasutusele korrelatsioonikordaja ruut $R^2 \geq 0,98$. R^2 kvantitatiivsed väärtused on esitatud tabelis 5.3.

Lineaarsust ka hinnati regressiooni jääkdiagrammide võrdlemisel. Kalibreerimisgraafikud ja regressiooni jäägid (regression residuals) iga määratud elemendi kohta on esitatud 3. lisa osas.

Tabel 3.3 Kalibreerimisgraafikute korrelatsioonikordajad

Element	R ²
Cr	0,9990
Mn	0,9989
Fe	0,9982
Cu	0,9997
Mo	0,9996
Cd	0,9995

Kalibreerimiskõverate lineaarsus on tõestatud:

- ✓ regressiooni jäägid on ühtlaselt jaotunud regressioonijoone mõlemale küljele;
- ✓ kõigi määratud elementide korrelatsioonikordaja on $R^2 \leq 0,98$, mis vastab verifikatsiooni nõuetele.

Kõik kalibreerimise sõltuvused on rahuldavad ja sobivad määratud ülesannete täitmiseks. Saadud tulemused võimaldavad meil teha ka järelduse töötingimuste valiku õigsuse kohta elementide määramisel.

Kvaliteedikontroll ja kontrollkaardid

Kvaliteedikontrolli aluseks on kontrollproovid, mida analüüsitakse koos tavaproovidega igas katseseerias. Kontrollväärtused kantakse spetsiaalsele graafikule – x- ja r-kontrollkaardile. Kontrollväärtusi hinnatakse kehtivate piiride suhtes kohe peale analüüsi teostamist, et olla kindle katseseeria õnnestumises. Nii saab näidata, et meetodika toimib kindlates piirides. Kui kontrollväärtus on piiridest väljas, tuleb välja selgitada probleemi põhjus ja see kõrvaldada. Kontrollkaardi piirid on sisemise kvaliteedikontrolli kriteeriumid, mis määravad ära labori töö kvaliteedi.

Piirid tulevad kahe võimalust:

- 1) statistilised piirid (statistical control limits).
- 2) sihtpiirid ehk eesmärgilised piirid (target control limits).

Laboris kontrollkaartide koostamisel kasutatakse statistilise piire. Statistilised kontrollpiirid arvutatakse kontrollproovi analüüsitulemustest. Kõige parem kui on umbes 60 andmeid, mis kogutud vähemalt 1 aasta jooksul. Selline andmekogum on vajalik, et arvestatud oleks kõik tulemusi mõjutavad tegurid: keskkonnatingimuste varieerumine, lahuste vahetused, seadme seadistused ja kalibreerimised.

Sest meetod on uus labori jaoks, kogusime umbes 25-50 andmeid. Koostatud R-kaardid on esitatud 4. lisa osas. Koostatud X-kaardid on esitatud 5. lisa osas. Arvutatud tulemuste

standardhälve S ja keskväärtus \bar{x} , hoiatuspiirid: $x+2s$, $x-2s$ ja tegevuspiirid: $x+3s$, $x-3s$. X-R-kaardi keskjooneks võetakse tulemuste keskmine. X-kaardi keskjooneks kasutatakse kontrollproovi nominaalväärtust.

Kontrollkaartide edukaks rakendamiseks ja trendide hindamiseks on tähtis, et kaardi kontrollpiirid ja keskjoon oleksid stabiilsed võimalikult pika aja jooksul (vähemalt aasta, veel parem mitmed aastad).

Korratavus

Korratavust jälgitakse laboris r-kaartide ehitamise abil.

Cr analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati heitveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 20.01.2021 - 05.03.2021. Andmed arvutuste jaoks on võetud №2_Cr Heitvesi R-kaartidest. On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r\text{ lab}}$.

Meetodi korratavuse piirnorm, ($P=0,95$) $r_{\text{met}} = 24\%$

Tingimuste täitmine: $r_{\text{lab}} \leq r_{\text{met}}$, $S_{r\text{ lab}} \leq Kr$.

$M = 25$ – proovide arv; $n = 2$ - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.4 Cr analüüsi korratavuse andmed

n	Дата	Paralleelmääramise tulemus		r_{lab} %	\leq	r_{met} %	X_{aver} , $\mu\text{g/l}$	S_r $\mu\text{g/l}$
		x_1 , $\mu\text{g/l}$	x_2 , $\mu\text{g/l}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	20.01.2021	11,37	10,93	2,8	<	24	11,2	0,31
2	22.01.2021	7,87	8,76	7,6	<	24	8,3	0,63
3	07.04.2021	1,5	1,39	5,4	<	24	1,4	0,08
4	08.04.2021	19,18	19,49	1,1	<	24	19,3	0,22
5	08.04.2021	6,08	5,21	10,9	<	24	5,6	0,62
6	08.04.2021	20,31	20,52	0,7	<	24	20,4	0,15
7	08.04.2021	7,16	6,8	3,6	<	24	7,0	0,25
8	08.04.2021	19,52	20,03	1,8	<	24	19,8	0,36
9	09.04.2021	26,1	25,88	0,6	<	24	26,0	0,16
10	09.04.2021	25,55	25,79	0,7	<	24	25,7	0,17
11	09.04.2021	26,42	26,39	0,1	<	24	26,4	0,02
12	09.04.2021	22,8	22,24	1,8	<	24	22,5	0,40
13	12.04.2021	42,27	42,6	0,5	<	24	42,4	0,23

Tabel 3.4 jätkub

1	2	3	4	5	6	7	8	9
14	12.04.2021	20,16	19,71	1,6	<	24	19,9	0,32
15	12.04.2021	30,21	30,59	0,9	<	24	30,4	0,27
16	12.04.2021	19,61	19,31	1,1	<	24	19,5	0,21
17	13.04.2021	40,28	40,87	1,0	<	24	40,6	0,42
18	13.04.2021	23,29	22,78	1,6	<	24	23,0	0,36
19	13.04.2021	23,16	23,69	1,6	<	24	23,4	0,37
20	29.04.2021	22,9	22,32	1,8	<	24	22,6	0,41
21	29.04.2021	30,37	30,86	1,1	<	24	30,6	0,35
22	29.04.2021	14,15	14,03	0,6	<	24	14,1	0,08
23	29.04.2021	41,34	41,91	1,0	<	24	41,6	0,40
24	03.05.2021	36,51	35,95	1,1	<	24	36,2	0,40
25	03.05.2021	34,63	35,01	0,8	<	24	34,8	0,27

$$s_{r\text{ lab}} = \sqrt{\frac{s_{r1}^2 + s_{r2}^2 + s_{r3}^2 + \dots + s_{ri}^2}{M(n-1)}} = 0,33 \mu\text{g/l} - \text{labori standardhälve} \quad [42]$$

$$\bar{x} = 22,9 \mu\text{g/l}$$

$$RSD_{\text{lab}} = \frac{s_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,44\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{\text{met}} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot s_{r\text{ met}} \Rightarrow s_{r\text{ met}} = \frac{r_{\text{met}}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 8,66\% , \quad [42]$$

kus:

t_{∞} - studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} - meetodi korratavuse piir

$s_{r\text{ met}}$ - meetodi korratavuse standardhälve

$$\text{Kontrolli normatiiv: } K_r = \mu(v) \cdot s_{r\text{ met}} = 1,23 \cdot 8,66 = 10,54\% , \quad [42]$$

kus: $s_{r\text{ met}}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$$\mu(v) = 1,23 - \text{tegur, mis arvestab valimi piiratus (v = n-1)} \quad [42]$$

Järeldus:

$$s_{r\text{ lab}} \leq K_r - 1,44\% < 10,54\%$$

$r_{\text{lab}} \leq r_{\text{met}}$ - tingimused on täidetud

Mn analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati heitveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 1.03.2021 – 29.03.2021. Andmed arvutuste jaoks on võetud №2_Mn Heitvesi R-kaartidest. On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r \text{ lab}}$.

Korratavuse piirnorm ($P=0,95$) $r_{\text{met}} = 17\%$

Tingimuste täitmine: $r_{\text{lab}} \leq r_{\text{met}}, S_{r \text{ lab}} \leq K_r$

$M = 25$ – valimi maht; $n = 2$ - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.5 Mn analüüsi korratavuse andmed

n	Kuupäev	Paralleelmääramise tulemus		$r_{\text{lab}} \%$	\leq	$r_{\text{met}} \%$	$X_{\text{aver}}, \mu\text{g/l}$	$S_r \mu\text{g/l}$
		$x_1, \mu\text{g/l}$	$x_2, \mu\text{g/l}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	01.03.2021	45,75	45,94	0,3	<	17	45,8	0,13
2	01.03.2021	90,74	90,49	0,2	<	17	90,6	0,18
3	01.03.2021	45,17	45,52	0,5	<	17	45,3	0,25
4	01.03.2021	58,3	57,93	0,5	<	17	58,1	0,26
5	02.03.2021	31,75	32,64	2,0	<	17	32,2	0,63
6	02.03.2021	62,65	61,82	0,9	<	17	62,2	0,59
7	02.03.2021	62,62	63,25	0,7	<	17	62,9	0,45
8	02.03.2021	61,44	60,8	0,7	<	17	61,1	0,45
9	03.03.2021	61,98	62,76	0,9	<	17	62,4	0,55
10	03.03.2021	141,8	141,72	0,0	<	17	141,8	0,06
11	15.03.2021	65,22	66,09	0,9	<	17	65,7	0,62
12	15.03.2021	35	34,12	1,8	<	17	34,6	0,62
13	15.03.2021	46,11	46,63	0,8	<	17	46,4	0,37
14	16.03.2021	60,87	60,39	0,6	<	17	60,6	0,34
15	16.03.2021	59,07	59,41	0,4	<	17	59,2	0,24
16	16.03.2021	22,79	22,13	2,1	<	17	22,5	0,47
17	16.03.2021	40,03	40,49	0,8	<	17	40,3	0,33
18	16.03.2021	42,31	42,05	0,4	<	17	42,2	0,18
19	17.03.2021	59,6	59,95	0,4	<	17	59,8	0,25
20	17.03.2021	58,61	58,34	0,3	<	17	58,5	0,19
21	17.03.2021	59,19	59,48	0,3	<	17	59,3	0,21

Tabel 3.5 jätkub

1	2	3	4	5	6	7	8	9
22	29.03.2021	55,69	55,21	0,6	<	17	55,5	0,34
23	29.03.2021	40,6	40,86	0,5	<	17	40,7	0,18
24	29.03.2021	40,73	40,41	0,6	<	17	40,6	0,23
25	29.03.2021	51,69	52,09	0,5	<	17	51,9	0,28

$$S_{r\ lab} = \sqrt{\frac{S_{r1}^2 + S_{r2}^2 + S_{r3}^2 + \dots + S_{ri}^2}{M(n-1)}} = 0,37 \mu g/l \text{ - labori standardhälve} \quad [42]$$

$$\bar{x} = 56,0 \mu g/l$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,66\% \text{ - labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{met} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot S_{r\ met} \Rightarrow S_{r\ met} = \frac{r_{met}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 6,13\% \text{ ,} \quad [42]$$

kus:

t_{∞} - studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} - meetodi korratavuse piir

$S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve

$$\text{Kontrolli normatiiv: } K_r = \mu(v) \cdot S_{r\ met} = 1,23 \cdot 6,13 = 7,54 \% \text{ ,} \quad [42]$$

kus: $S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$$\mu(v) = 1,23 \text{ - tegur, mis arvestab valimi piiratus (v = n-1)} \quad [42]$$

Järeldus:

$$S_{r\ lab} \leq K_r \text{ - } 0,66\% < 7,54\%$$

$$r_{lab} \leq r_{met} \text{ - tingimused on täidetud}$$

Fe analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati pinnaveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 3.12.2020 – 22.12.2020. Andmed arvutuste jaoks on võetud №2_Fe Pinnavesi R-kaartidest. On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r\ lab}$.

Korratavuse piirnorm (P=0,95) $r_{met} = 17\%$

Tingimuste täitmine: $r_{lab} \leq r_{met}$, $S_{r\ lab} \leq K_r$

M = 25 – proovide arv; n = 2 - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.6 Fe analüüsi korratavuse andmed

n	Kuupäev	Paralleelmääramise tulemus		r_{lab} %	\leq	r_{met} %	X_{aver} , $\mu\text{g/l}$	S_r $\mu\text{g/l}$
		x_1 , $\mu\text{g/l}$	x_2 , $\mu\text{g/l}$					
1	03.12.2020	155,6	154,7	0,4	<	17	155,2	0,64
2	03.12.2020	122,5	123,5	0,6	<	17	123,0	0,71
3	03.12.2020	116,2	114,3	1,2	<	17	115,3	1,34
4	04.12.2020	62,2	65,7	3,9	<	17	64,0	2,47
5	04.12.2020	16,7	15,8	3,9	<	17	16,3	0,64
6	08.12.2020	73,1	74,1	1,0	<	17	73,6	0,71
7	08.12.2020	59,6	58,6	1,2	<	17	59,1	0,71
8	08.12.2020	51,2	54,7	4,7	<	17	53,0	2,47
9	09.12.2020	22,4	20	8,0	<	17	21,2	1,70
10	09.12.2020	24,4	26,7	6,4	<	17	25,6	1,63
11	14.12.2020	133	132	0,5	<	17	132,5	0,71
12	14.12.2020	38,9	42,2	5,8	<	17	40,6	2,33
13	14.12.2020	14,1	11,7	13,2	<	17	12,9	1,70
14	14.12.2020	26,8	29,1	5,8	<	17	28,0	1,63
15	15.12.2020	28,5	26,1	6,2	<	17	27,3	1,70
16	15.12.2020	163,7	166	1,0	<	17	164,9	1,63
17	15.12.2020	44,3	42,9	2,3	<	17	43,6	0,99
18	20.12.2020	236,6	238,8	0,7	<	17	237,7	1,56
19	20.12.2020	110	107,8	1,4	<	17	108,9	1,56
20	20.12.2020	85,2	86,3	0,9	<	17	85,8	0,78
21	21.12.2020	87,6	85,5	1,7	<	17	86,6	1,48
22	21.12.2020	72,2	74,4	2,1	<	17	73,3	1,56
23	22.12.2020	112,9	111,7	0,8	<	17	112,3	0,85
24	22.12.2020	353,6	355,9	0,5	<	17	354,8	1,63
25	22.12.2020	307,7	305,9	0,4	<	17	306,8	1,27

$$S_{r\ lab} = \sqrt{\frac{s_{r1}^2 + s_{r2}^2 + s_{r3}^2 + \dots + s_{ri}^2}{M(n-1)}} = 1,48 \mu\text{g/l} \quad [42]$$

$$\bar{x} = 100,9 \mu\text{g/l}$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,46\% \text{ - labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{met} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot S_{r\ met} \Rightarrow S_{r\ met} = \frac{r_{met}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 6,13\% \text{ ,} \quad [42]$$

kus:

t_{∞} – studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} – meetodi korratavuse piir

$S_{r\ met}$ – meetodi korratavuse standardhälve

Kontrolli normatiiv: $K_r = \mu(v) \cdot S_{r\ met} = 1,23 \cdot 6,13 = 7,53\%$, [42]

kus: $S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$\mu(v) = 1,23$ - tegur, mis arvestab valimi piiratus ($v = n-1$) [42]

Järeldus:

$S_{r\ lab} \leq K_r - 1,46\% < 7,53\%$

$r_{lab} \leq r_{met}$ - tingimused on täidetud

Cu analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati heitveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 22.04.2021 – 5.05.2021. Andmed arvutuste jaoks on võetud №1_Cu Heitvesi R-kaartidest.

On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r\ lab}$.

Korratavuse piirnorm ($P=0,95$) $r_{met} = 17\%$

Tingimuste täitmine: $r_{lab} \leq r_{met}$, $S_{r\ lab} \leq K_r$

$M = 25$ – proovide arv; $n = 2$ - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.7 Cu analüüsi korratavuse andmed

n	Kuupäev	Paralleelmääramise tulemus		r_{lab} %	\leq	r_{met} %	X_{aver} , $\mu\text{g/l}$	S_r $\mu\text{g/l}$
		x_1 , $\mu\text{g/l}$	x_2 , $\mu\text{g/l}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	22.04.2021	35,07	35,75	1,4	<	17	35,4	0,48
2	22.04.2021	34,74	34,22	1,1	<	17	34,5	0,37
3	22.04.2021	53,07	53,99	1,2	<	17	53,5	0,65
4	23.04.2021	37,06	36,95	0,2	<	17	37,0	0,08
5	23.04.2021	112,87	113,1	0,1	<	17	113,0	0,16
6	23.04.2021	23,82	22,97	2,6	<	17	23,4	0,60
7	23.04.2021	52,59	53,1	0,7	<	17	52,8	0,36
8	28.04.2021	29,59	28,53	2,6	<	17	29,1	0,75
9	28.04.2021	120,34	120,88	0,3	<	17	120,6	0,38

Tabel 3.7 jätkub

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	29.04.2021	41,24	41,15	0,2	<	17	41,2	0,06
11	29.04.2021	102,8	103,8	0,7	<	17	103,3	0,71
12	29.04.2021	22,44	21,97	1,5	<	17	22,2	0,33
13	29.04.2021	11,6	11,8	1,2	<	17	11,7	0,14
14	30.04.2021	138,2	136,86	0,7	<	17	137,5	0,95
15	30.04.2021	44,6	45,2	0,9	<	17	44,9	0,42
16	30.04.2021	28,13	27,85	0,7	<	17	28,0	0,20
17	30.04.2021	22,5	23,5	3,1	<	17	23,0	0,71
18	04.05.2021	48,9	47,53	2,0	<	17	48,2	0,97
19	04.05.2021	36,84	37,28	0,8	<	17	37,1	0,31
20	04.05.2021	159,21	157,76	0,6	<	17	158,5	1,03
21	04.05.2021	158,22	158,66	0,2	<	17	158,4	0,31
22	05.05.2021	97,38	95,77	1,2	<	17	96,6	1,14
23	05.05.2021	98,3	99,08	0,6	<	17	98,7	0,55
24	05.05.2021	172,17	170,99	0,5	<	17	171,6	0,83
25	05.05.2021	116,6	117,8	0,7	<	17	117,2	0,85

$$S_{r\ lab} = \sqrt{\frac{s_{r1}^2 + s_{r2}^2 + s_{r3}^2 + \dots + s_{rl}^2}{M(n-1)}} = 0,62 \mu g/l \quad [42]$$

$$\bar{x} = 71,9 \mu g/l$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,86\% \text{ - labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{met} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot S_{r\ met} \Rightarrow S_{r\ met} = \frac{r_{met}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 6,13\% , \quad [42]$$

kus:

t_{∞} - studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} - meetodi korratavuse piir

$S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve

$$\text{Kontrolli normatiiv: } K_r = \mu(v) \cdot S_{r\ met} = 1,23 \cdot 6,13 = 7,53\% , \quad [42]$$

kus: $S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$$\mu(v) = 1,23 \text{ - tegur, mis arvestab valimi piiratus (v = n-1)} \quad [42]$$

Järeldus:

$$S_{r \text{ lab}} \leq K_r - 0,86\% < 7,53\%$$

$r_{\text{lab}} \leq r_{\text{met}}$ - tingimused on täidetud

Mo analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati heitveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 28.01.2021 – 18.02.2021. Andmed arvutuste jaoks on võetud №1_Mo Heitvesi R-kaartidest. On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r \text{ lab}}$.

Korratavuse piirnorm ($P=0,95$) $r_{\text{met}} = 18\%$

Tingimuste täitmine: $r_{\text{lab}} \leq r_{\text{met}}$, $S_{r \text{ lab}} \leq K_r$

$M = 25$ – proovide arv; $n = 2$ - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.8 Mo analüüsi korratavuse andmed

n	Kuupäev	Paralleelmääramise tulemus		$r_{\text{lab}} \%$	\leq	$r_{\text{met}} \%$	X_{aver} , $\mu\text{g/l}$	S_r $\mu\text{g/l}$
		x_1 , $\mu\text{g/l}$	x_2 , $\mu\text{g/l}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	28.01.2021	23,34	24	2,0	<	18	23,7	0,47
2	28.01.2021	24,62	23,49	3,3	<	18	24,1	0,80
3	28.01.2021	12,76	13,39	3,4	<	18	13,1	0,45
4	28.01.2021	10,62	10,47	1,0	<	18	10,5	0,11
5	29.01.2021	13,67	14,42	3,8	<	18	14,0	0,53
6	29.01.2021	13,43	12,91	2,8	<	18	13,2	0,37
7	29.01.2021	24,34	24,96	1,8	<	18	24,7	0,44
8	15.02.2021	25,16	24,54	1,8	<	18	24,9	0,44
9	15.02.2021	25,17	25,54	1,0	<	18	25,4	0,26
10	15.02.2021	26,67	25,45	3,3	<	18	26,1	0,86
11	15.02.2021	25,36	26,23	2,4	<	18	25,8	0,62
12	16.02.2021	45	44,49	0,8	<	18	44,7	0,36
13	16.02.2021	45,12	45,79	1,0	<	18	45,5	0,47
14	16.02.2021	49,83	48,76	1,5	<	18	49,3	0,76
15	16.02.2021	38,4	39,32	1,7	<	18	38,9	0,65
16	16.02.2021	26,56	25,78	2,1	<	18	26,2	0,55
17	17.02.2021	11,23	11,2	0,2	<	18	11,2	0,02
18	17.02.2021	17,17	17,92	3,0	<	18	17,5	0,53

Tabel 3.8 jätkub

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19	17.02.2021	47	46,28	1,1	<	18	46,6	0,51
20	18.02.2021	13,67	13,94	1,4	<	18	13,8	0,19
21	18.02.2021	13,43	12,91	2,8	<	18	13,2	0,37
22	18.02.2021	13,67	13,94	1,4	<	18	13,8	0,19
23	18.02.2021	12,91	12,92	0,1	<	18	12,9	0,01
24	18.02.2021	40,63	40,12	0,9	<	18	40,4	0,36
25	18.02.2021	35,74	37,09	2,6	<	18	36,4	0,95

$$S_{r\ lab} = \sqrt{\frac{s_{r1}^2 + s_{r2}^2 + s_{r3}^2 + \dots + s_{rl}^2}{M(n-1)}} = 0,51 \mu g/l \quad [42]$$

$$\bar{x} = 25,4 \mu g/l$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 2,00\% \text{ - labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{met} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot S_{r\ met} \Rightarrow S_{r\ met} = \frac{r_{met}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 6,49\% , \quad [42]$$

kus:

t_{∞} – studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} – meetodi korratavuse piir

$S_{r\ met}$ – meetodi korratavuse standardhälve

$$\text{Kontrolli normatiiv: } K_r = \mu(v) \cdot S_{r\ met} = 1,23 \cdot 6,49 = 7,98\% , \quad [42]$$

kus: $S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$$\mu(v) = 1,23 \text{ - tegur, mis arvestab valimi piiratus (v = n-1)} \quad [42]$$

Järeldus:

$$S_{r\ lab} \leq K_r \leq K_r \text{ - } 2,00\% < 7,98\%$$

$$r_{lab} \leq r_{met} \text{ - tingimused on täidetud}$$

Cd analüüs:

Arvutuste teostamiseks kasutati heitveeproovide analüüsi andmeid. Mõõtmise kuupäevad: 4.01.2021 – 2.01.2021. Andmed arvutuste jaoks on võetud №2_Cd Heitvesi R-kaartidest.

On välja arvutatud iga proovi lahutusvõimed ja kõigi paralleelsete määramiste tulemuste põhjal standardhälve $S_{r\ lab}$.

Korratavuse piirnorm ($P=0,95$) $r_{met} = 24\%$

Tingimuste täitmine: $r_{lab} \leq r_{met}$, $S_{r lab} \leq K_r$

$M = 25$ - proovide arv; $n = 2$ - paralleelmääramise arv.

Tabel 3.9 Cd analüüsi korratavuse andmed

n	Дата	Paralleelmääramise tulemus		r_{lab} %	\leq	r_{met} %	X_{aver} , $\mu\text{g/l}$	S_r $\mu\text{g/l}$
		x_1 , $\mu\text{g/l}$	x_2 , $\mu\text{g/l}$					
1	13.12.20	0,59	0,56	3,7	<	24	0,6	0,02
2	13.12.20	2,63	2,71	2,1	<	24	2,7	0,06
3	14.12.20	2,56	2,44	3,4	<	24	2,5	0,08
4	14.12.20	0,75	0,83	7,2	<	24	0,8	0,06
5	15.12.20	0,25	0,20	15,7	<	24	0,2	0,04
6	15.12.20	1,96	1,99	1,1	<	24	2,0	0,02
7	20.12.20	2,03	2,02	0,3	<	24	2,0	0,01
8	20.12.20	0,68	0,75	6,9	<	24	0,7	0,05
9	20.12.20	0,49	0,42	10,9	<	24	0,5	0,05
10	21.12.20	1,96	2,02	2,1	<	24	2,0	0,04
11	21.12.20	2,28	2,13	4,8	<	24	2,2	0,11
12	04.01.21	5,17	5,22	0,7	<	24	5,2	0,04
13	04.01.21	2,58	2,52	1,7	<	24	2,6	0,04
14	04.01.21	1,98	2,03	1,8	<	24	2,0	0,04
15	05.01.21	8,23	8,17	0,5	<	24	8,2	0,04
16	05.01.21	2,51	2,59	2,2	<	24	2,6	0,06
17	13.01.21	5,37	5,27	1,3	<	24	5,3	0,07
18	13.01.21	4,99	5,07	1,1	<	24	5,0	0,06
19	14.01.21	2,21	2,13	2,6	<	24	2,2	0,06
20	14.01.21	1,57	1,65	3,5	<	24	1,6	0,06
21	19.01.21	2,61	2,57	1,1	<	24	2,6	0,03
22	19.01.21	2,5	2,57	2,0	<	24	2,5	0,05
23	20.01.21	2,56	2,44	3,4	<	24	2,5	0,08
24	20.01.21	2,45	2,57	3,4	<	24	2,5	0,08
25	21.01.21	2,64	2,61	0,8	<	24	2,6	0,02

$$S_{r lab} = \sqrt{\frac{s_{r1}^2 + s_{r2}^2 + s_{r3}^2 + \dots + s_i^2}{M(n-1)}} = 0,05 \mu\text{g/l}$$

[42]

$$\bar{x} = 2,5 \mu\text{g/l}$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 2,00\% \text{ - labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$$r_{met} = t_{\infty} \cdot \sqrt{2} \cdot S_{r\ met} \Rightarrow S_{r\ met} = \frac{r_{met}}{t_{\infty} \cdot \sqrt{2}} = 8,66\% , \quad [42]$$

kus:

t_{∞} - studenti koefitsent 95% usaldusnivool (1.96)

r_{met} - meetodi korratavuse piir

$S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve

$$\text{Kontrolli normatiiv: } K_r = \mu(v) \cdot S_{r\ met} = 1,23 \cdot 8,66 = 10,65\% , \quad [42]$$

kus: $S_{r\ met}$ - meetodi korratavuse standardhälve,

$$\mu(v) = 1,23 \text{ - tegur, mis arvestab valimi piiratus (v = n-1)} \quad [42]$$

Järeldus:

$$S_{r\ lab} \leq K_r \text{ - } 2,00\% < 10,65\%$$

$$r_{lab} \leq r_{met} \text{ - tingimused on täidetud}$$

Esitatud arvutuste järgi tuleb välja, et korratavuse näitajad labori katsetulemuste põhjal vastavad nõuetele ISO 15586:2003.

Reprodutseeritavus

Reprodutseeritavust jälgitakse laboris x-kaartide abil. X-kaardid on esitatud 5. lisa osas.

Cr analüüs:

Meetodi reprodutseeritavuse nõuete täitmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1.

QC aktsepteeritud tugiväärtus = 19,2-19,9 µg/l, keskväärtus – 19,5 µg/l [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm (P=0,95) $R_{met} = 24\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik põhineb X-kaardi №1_Cr andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete määrangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardhälbe S hinnangut.

Tingimuste täitmine: $S_{lab} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 3.10 Cr analüüsi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuupäev	x, µ/l	R _{lab} , %	≤	R _{met} , %
1	04.01.21	19,2	5,0	<	25
2	04.01.21	20,0	5,3	<	25
3	05.01.21	19,8	5,2	<	25
4	05.01.21	19,7	5,2	<	25
5	13.01.21	19,0	5,0	<	25
6	13.01.21	19,3	5,1	<	25
7	14.01.21	19,8	5,2	<	25
8	19.01.21	20,1	5,3	<	25
9	20.01.21	20,4	5,4	<	25
10	20.01.21	20,4	5,4	<	25
11	22.01.21	20,1	5,3	<	25
12	22.01.21	20,1	5,3	<	25
13	07.04.21	19,5	5,1	<	25
14	07.04.21	19,7	5,2	<	25
15	08.04.21	19,0	5,0	<	25
16	08.04.21	19,2	5,0	<	25
17	09.04.21	19,2	5,0	<	25
18	09.04.21	19,0	5,0	<	25
19	12.04.21	20,1	5,3	<	25
20	12.04.21	20,1	5,3	<	25
21	13.04.21	19,8	5,2	<	25
22	13.04.21	19,5	5,1	<	25
23	24.04.21	19,0	5,0	<	25
24	03.05.21	19,7	5,2	<	25
25	03.05.21	20,0	5,3	<	25

$$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,17 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuse halve,} \quad [42]$$

$$\text{kus: } \bar{x} = 19,65 \mu\text{g/l}$$

$$C_{(QC)} = 19,5 \mu\text{g/l}$$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 0,45 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuste standardhälve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 2,00\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 0,45 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardhälve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1 sertifikaadile [43]

Järeldus:

$$S_{lab} \leq S_{L(QC)} \quad 0,45 \mu\text{/l} = 0,45 \mu\text{/l}$$

Mn analüüs:

Meetodi reprodutseeritavuse nõuete täitmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2.

QC aktsepteeritud tugiväärtus = 49,2-50,7 $\mu\text{g/l}$, keskvärtus – 50,0 $\mu\text{g/l}$ [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm ($P=0,95$) $R_{met} = 25\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik põhineb X-kaardi №1_Mn andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete määrangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardhälbe S hinnangut.

Tingimuste täitmine: $S_{lab} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 3.11 Mn analüüsi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuupäev	x, $\mu\text{/l}$	R_{lab} , %	\leq	R_{met} , %
1	2	3	4	5	6
1	03.02.21	49,9	0,2	<	25
2	03.02.21	49,2	1,6	<	25
3	04.02.21	49,1	1,8	<	25
4	04.02.21	49,2	1,6	<	25
5	05.02.21	50,1	0,2	<	25
6	05.02.21	50,5	1,0	<	25
7	09.02.21	48,3	3,4	<	25
8	09.02.21	48,7	2,6	<	25
9	09.02.21	51,1	2,2	<	25
10	10.02.21	52,0	4,0	<	25
11	10.02.21	51,7	3,4	<	25
12	16.02.21	50,1	0,2	<	25

Tabel 3.11 jätkub

1	2	3	4	5	6
13	16.02.21	50,8	1,6	<	25
14	22.02.21	49,7	0,6	<	25
15	22.02.21	49,0	2,0	<	25
16	23.02.21	49,2	1,6	<	25
17	23.02.21	49,4	1,2	<	25
18	24.02.21	49,7	0,6	<	25
19	01.03.21	51,8	3,6	<	25
20	02.03.21	52,0	4,0	<	25
21	03.03.21	51,8	3,6	<	25
22	15.03.21	50,3	0,6	<	25
23	16.03.21	48,9	2,2	<	25
24	17.03.21	49,0	2,0	<	25
25	29.03.21	50,2	0,4	<	25

$$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,07 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuse halve,} \quad [42]$$

$$\text{kus: } \bar{x} = 50,07 \mu\text{g/l}$$

$$C_{(QC)} = 50 \mu\text{g/l}$$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 1,1 \mu\text{/l} - \text{labori mõõtetulemuste standardhälve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 2,19\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 1,1 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardhälve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2 sertifikaadile [44]

Järeldus:

$$S_{lab} \leq S_{L(QC)} \quad 1,1 \mu\text{/l} = 1,1 \mu\text{/l}$$

Fe analüüs:

Meetodi reprodutseeritavuse nõuete täitmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2.

QC aktsepteeritud tugiväärtus = 195 - 205 $\mu\text{g/l}$, keskvärtus – 200 $\mu\text{g/l}$ [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm ($P=0,95$) $R_{met} = 25\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik põhineb X-kaardi N^o1_Fe andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete määrangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardhälbe S hinnangut.

Tingimuste täitmine: $S_{lab} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 5.12 Fe analüüsi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuupäev	x, µ/l	R _{lab} , %	≤	R _{met} , %
1	02.11.20	200,7	1	<	25
2	02.11.20	200,8	2	<	25
3	03.11.20	204,3	9	<	25
4	03.11.20	206,4	13	<	25
5	04.11.20	197,7	5	<	25
6	04.11.20	200,1	0	<	25
7	18.11.20	195,1	10	<	25
8	18.11.20	195,9	8	<	25
9	19.11.20	196,7	7	<	25
10	19.11.20	196,0	8	<	25
11	26.11.20	199,5	1	<	25
12	26.11.20	200,7	1	<	25
13	27.11.20	205,4	11	<	25
14	27.11.20	205,7	11	<	25
15	30.11.20	194,3	11	<	25
16	03.11.20	204,1	8	<	25
17	04.12.20	204,8	10	<	25
18	08.12.20	202,9	6	<	25
19	09.12.20	200,4	1	<	25
20	14.12.20	207,0	14	<	25
21	15.12.20	198,4	3	<	25
22	20.12.20	197,6	5	<	25
23	26.12.20	200,4	1	<	25
24	26.12.20	199,5	1	<	25
25	27.12.20	202,2	4	<	25

$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,66 \mu\text{g/l}$ - labori mõõtetulemuse halve,

[42]

kus: $\bar{x} = 200,66 \mu\text{g/l}$

$C_{(QC)} = 200 \mu\text{g/l}$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 3,70 \mu\text{/l} - \text{labori m\ddot{o}tetulemuste standardh\ddot{a}lve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,84\% - \text{labori suhteline standardh\ddot{a}lve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 4,7 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardh\ddot{a}lve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2 sertifikaadile [44]

J\ddot{a}reldus:

$$S_{lab} \leq S_{L(QC)} \quad 3,70 \mu\text{/l} < 4,7 \mu\text{/l}$$

Cu anal\ddot{u}us:

Meetodi reprodutseeritavuse n\ddot{o}uete t\ddot{a}itmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1.

QC aktsepteeritud tugiv\ddot{a}rtus = 19,1-20,0 $\mu\text{g/l}$, keskv\ddot{a}rtus - 19,6 $\mu\text{g/l}$ [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm ($P=0,95$) $R_{met} = 24\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik p\ddot{o}hineb X-kaardi N\ddot{o}1_Cu andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete m\ddot{a}\ddot{a}rangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardh\ddot{a}lbe S hinnangut.

Tingimuste t\ddot{a}itmine: $S_{lab} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 3.13 Cu anal\ddot{u}usi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuup\ddot{a}ev	x, $\mu\text{/l}$	R_{lab} , %	\leq	R_{met} , %
1	2	3	4	5	6
1	22.04.21	20,4	5,3	<	25
2	22.04.21	20,0	5,2	<	25
3	23.04.21	19,0	4,9	<	25
4	23.04.21	19,6	5,1	<	25
5	28.04.21	19,6	5,1	<	25
6	28.04.21	19,3	5,0	<	25
7	28.04.21	19,8	5,2	<	25
8	29.04.21	20,9	5,4	<	25

Tabel 3.13 jätkub

1	2	3	4	5	6
9	29.04.21	21,0	5,5	<	25
10	30.04.21	19,7	5,1	<	25
11	30.04.21	19,5	5,1	<	25
12	04.05.21	18,9	4,9	<	25
13	04.05.21	18,7	4,9	<	25
14	05.05.21	18,9	4,9	<	25
15	05.05.21	19,0	4,9	<	25
16	06.05.21	20,5	5,3	<	25
17	06.05.21	20,1	5,2	<	25
18	06.05.21	19,9	5,2	<	25

$$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,11 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuse halve,} \quad [42]$$

$$\text{kus: } \bar{x} = 19,71 \mu\text{g/l}$$

$$C_{(QC)} = 19,6 \mu\text{g/l}$$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{x}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 0,69 \mu\text{/l} - \text{labori mõõtetulemuste standardhälve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 3,50\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 0,71 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardhälve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1 sertifikaadile [43]

Järeldus:

$$S_{lab} \leq S_{L(QC)} \quad 0,69 \mu\text{/l} < 0,71 \mu\text{/l}$$

Mo analüüs:

Meetodi reprodutseeritavuse nõuete täitmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1.

QC aktsepteeritud tugiväärtus = 18,6-19,9 $\mu\text{g/l}$, keskvärtus – 19,3 $\mu\text{g/l}$ [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm ($P=0,95$) $R_{met} = 24\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik põhineb X-kaardi N^o1_Mo andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete määrangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardhälbe S hinnangut.

Tingimuste täitmine: $S_{lab} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 3.14 Mo analüüsi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuupäev	x, µ/l	R _{lab} , %	≤	R _{met} , %
1	28.01.21	19,0	4,9	<	28
2	28.01.21	19,6	5,1	<	28
3	29.01.21	19,0	4,9	<	28
4	29.01.21	18,9	4,9	<	28
5	15.02.21	18,2	4,7	<	28
6	15.02.21	18,7	4,9	<	28
7	16.02.21	18,7	4,9	<	28
8	16.02.21	18,9	4,9	<	28
9	17.02.21	19,9	5,2	<	28
10	17.02.21	19,6	5,1	<	28
11	18.02.21	20,0	5,2	<	28
12	18.02.21	20,4	5,3	<	28
13	18.02.21	20,5	5,3	<	28
14	19.02.21	21,0	5,5	<	28
15	19.02.21	21,4	5,6	<	28
16	19.02.21	20,5	5,3	<	28
17	06.05.21	18,9	4,9	<	28
18	06.05.21	19,0	4,9	<	28
19	06.05.21	19,4	5,0	<	28

$$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,26 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuse halve,} \quad [42]$$

$$\text{kus: } \bar{x} = 19,56 \mu\text{g/l}$$

$$C_{(QC)} = 19,3 \mu\text{g/l}$$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{x}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 0,88 \mu\text{/l} - \text{labori mõõtetulemuste standardhälve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 4,50\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 0,95 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardhälve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL1 sertifikaadile [43]

Järeldus:

$$S_{\text{lab}} \leq S_{L(QC)} \quad 0,88 \mu\text{g/l} < 0,95 \mu\text{g/l}$$

Cd analüüs:

Meetodi reprodutseeritavuse nõuete täitmise kontrollimiseks sai valitud sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2.

QC aktsepteeritud tugiväärtus = 1,96 – 2,02 $\mu\text{g/l}$, keskvärtus – 1,99 $\mu\text{g/l}$ [43].

Reprodutseeritavuse piirnorm ($P=0,95$) $R_{\text{met}} = 25\%$

Laboris saadud tulemuste valimi valik põhineb X-kaardi №1_Cd andmetel.

Arvutame:

- paralleelsete määrangute tulemuste aritmeetilist keskmist \bar{x} ,
- laboratooriumi nihke θ_{lab} hinnangut,
- tulemuste reprodutseeritavuse standardhälbe S hinnangut.

Tingimuste täitmine: $S_{\text{lab}} \leq S_{L(QC)}$

Tabel 3.15 Cd analüüsi reprodutseeritavuse andmed

n	Kuupäev	x, $\mu\text{g/l}$	R_{lab} , %	\leq	R_{met} , %
1	2	3	4	5	6
1	04.01.21	1,98	1	<	25
2	04.01.21	2,03	4	<	25
3	05.01.21	2,04	5	<	25
4	05.01.21	2,00	1	<	25
5	13.01.21	1,99	0	<	25
6	13.01.21	1,99	0	<	25
7	14.01.21	2,06	7	<	25
8	19.01.21	2,00	1	<	25
9	20.01.21	2,04	5	<	25
10	20.01.21	2,03	4	<	25
11	22.01.21	1,96	3	<	25
12	22.01.21	1,97	2	<	25
13	07.04.21	1,98	1	<	25
14	07.04.21	1,99	0	<	25

Tabel 3.15 jätkub

1	2	3	4	5	6
15	08.04.21	1,97	2	<	25
16	08.04.21	1,96	3	<	25
17	09.04.21	1,99	0	<	25
18	09.04.21	2,00	1	<	25
19	12.04.21	1,99	0	<	25
20	12.04.21	2,02	3	<	25
21	13.04.21	1,98	1	<	25
22	13.04.21	1,96	3	<	25
23	24.04.21	2,05	6	<	25
24	03.05.21	2,01	2	<	25
25	03.05.21	2,03	4	<	25

$$|\theta_{lab}| = \bar{x} - C_{(QC)} = 0,01 \mu\text{g/l} - \text{labori mõõtetulemuse halve,} \quad [42]$$

$$\text{kus: } \bar{x} = 2,00 \mu\text{g/l}$$

$$C_{(QC)} = 1,99 \mu\text{g/l}$$

$$S_{lab} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}} = 0,029 \mu\text{/l} - \text{labori mõõtetulemuste standardhälve} \quad [42]$$

$$RSD_{lab} = \frac{S_r}{\bar{x}} \cdot 100 = 1,45\% - \text{labori suhteline standardhälve} \quad [42]$$

$S_{L(QC)} = 0,033 \mu\text{g/l}$ - laboritevaheline standardhälve vastavalt sertifitseeritud etalonaine QC METAL LL2 sertifikaadile [44]

Järeldus:

$$S_{lab} \leq S_{L(QC)} \quad 0,029 \mu\text{/l} < 0,033 \mu\text{/l}$$

Esitatud arvutuste põhjal võib järeldada, et laboratoorsete katsete tulemustel põhinevad reprodutseeritavuse näitajad vastavad nõuetele ISO 15586:2003.

Metoodika saagis

Saagise määramine on tehtud CRMi abil. Kasutame selline saagise määramine, sest CRM maatriks vastab proovi maatriksile.

Cr analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{19,65^{\mu}/l}{19,5^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Mn analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{50,70^{\mu}/l}{50^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Fe analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{200,66^{\mu}/l}{200^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Cu analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{19,71^{\mu}/l}{19,6^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Mo analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{19,56^{\mu}/l}{1,99^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Cd analüüs:

$$R = \frac{C_{\text{leitud}}}{C_{\text{CRM}}} = \frac{2,00^{\mu}/l}{1,99^{\mu}/l} = 1 \quad [47]$$

Saagis R näitab seda, millise osa proovis olevast analüüdi kogusest on meetodika võimeline ära mõõtma. Arvutatud saagise väärtused on 1, mis näitab, et analüüt on tõesti määratud.

Stabiilsus

Valmistatud standardlahuste stabiilsus sai hinnatud kalibreerimise ja kalibreerimisgraafiku kontrollimise jaoks verifitseerimise uuringute käigus. Tulemus näitas, et kalibreerimislahused on stabiilsed 1 päeva jooksul. Analüüsi jaoks lahuste säilimisaeg vastab standardmeetodi juhendis pakutud aja perioodile.

Mõõtemääramatuse hindamine

Katsemeetodi verifikatsiooni tulemuste põhjal on arvutatud selle meetodi mõõtemääramatuse. Mõõtemääramatuse hindamiseks kasutatud üldine lähenemisviis - NORDTEST 537. Mõõtemääramatuse arvutused on esitatud 6. lisa osas.

Tegelike veeproovide analüüs

Samuti tehtud Fe, Cu, Mn sisalduse pinna- ja tööstuses kasutusel oleva vee sees võrdluskatsed (eksperimendina); kasutati meetodeid, mis on laboris kättesaadavad, ja ET-AAS meetodi abil.

Cu sisalduse analüüsimiseks kasutati EEJ M 7.5-7-E5 meetodit - Cu spektrofotomeetriline määramine vees C₅H₁₀NS₂Na reagenti kasutades (naatriumdietüülditiokarbamaat) [34].

Fe sisalduse määramiseks kasutati fotomeetrilist meetodit, mis vastab standardile: ISO 6332:1988 Water quality. Determination of iron. Spectrometric method using 1,10 - phenanthroline [2].

Mn määramiseks kasutati meetodit: EEJ M 7.5-7-E7 spektromeetriline meetod Mn sisalduse määramiseks PAN-reagenti abil [35]. Fe, Cu, Mn võrdlusanalüüside tulemused, kasutades erinevaid meetodeid, on esitatud tabelis 5.16.

Tabel 3.16 Erinevate määramismeetodite võrdlev analüüs. Fe, Cu, Mn sisaldus veeproovides (µg/l)

Meetod	Proov	Tulemus, (µg/l)		
		Fe	Cu	Mn
ET-AAS	Pinnavesi PV-7-4.1.1	215	10,5	5,7
	Kondensaat Plokk Nr. 5	-	4,0	-
UV-Vis Spektrofotomeetria	Pinnavesi PV-7-4.1.1	220	6,3	6,0
	Kondensaat Plokk Nr. 5	9,7	3,7	-

Saadud tulemused osutusid üksteisele üsna sarnasteks, olenemata sellest, mis analüüsimeetod oli kasutusel. Oluline on mainida, et spektrofotomeetrilises analüüsis on Cu kontsentratsioon siiski madalam kui AAS-meetodi puhul, tulenevalt asjaolust, et määramismeetod on mõeldud vase määramiseks ainult tööstuses oleva vee proovides, kus rauasisaldus on madal. Raud väga tugevalt segab vase sisalduse määramist selle meetodi abil.

4. JÄRELDUSED

1. Kõigi tuntumate ja laboripraktikas kasutatavate füüsikalise-keemiliste meetodite võrdlev analüüs metallide sisalduse määramiseks vees sai läbi viidud. Eelistavaks meetodiks on valitud aatomabsorptsioonspektromeetria meetod koos elektrotermilise atomisatsiooniga (AAS-ET).
2. AAS-ET meetodi teoreetilisi aluseid kirjeldati ZEE nit 650P seadme näitel.
3. Verifikatsiooni kriteeriumid said uuritud ja näidatud.
4. Laboris kasutusel oleva seadme kalibreerimist viidi läbi järgmisi elemente kasutades: Cr, Mn, Fe, Cu, Mo, Cd. Standardis ISO 15586: 2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace mainitud määramisvahemikud on kontrollitud. On tehtud kindlaks, et kasutusel olev seade vastab nõuetele, et seda Enefit Power keemialabori tingimustes kasutada.
5. Kohandatud meetodika koos lisatud analüüsi protseduuriga on loodud ning kirjeldatud.
6. Meetodi usaldusväärsust kinnitati X- ja R-kaartide koostamise käigus, sai tehtud ka andmete statistiline töötlus.
7. Meetodi verifikatsioon on teostatud. Tulemused on rahuldavad. On leitud, et meetodika on Enefit Power keemialaboris kasutamiseks valmis.

KOKKUVÕTE

Looduslik reovesi peab sisaldama teatud maksimaalselt lubatud metallide kontsentratsioone. Nende suurenenud sisaldus võib avaldada negatiivset mõju nii keskkonnale kui ka inimestele. Kuna metallide maksimaalselt lubatud kontsentratsioonid on madalad, nende määramiseks on vaja kaasaegset ülitundlikku meetodit. Laboripraktikas on teada palju meetodeid metallide määramiseks vees, kuid kõik meetodid ei suuda täita selliseid nõudeid nagu: kõrge tundlikkus, võime suuri proovide koguseid määrata ja pikaaegset proovide ettevalmistamist vältida (esialgne kontsentratsioon). Selle lõputöö käigus ülesande täitmiseks sai valitud aatomabsorptsioonspektromeetria meetod elektrotermilise aatomisatsiooniga grafiitahjus. Seade, millega kõik testid said läbi viidud, on ZEEnit 650P (firmast Analytik Jena).

Teostatud töö käigus kalibreeriti seade standardlahuste abil, valiti ja kirjeldati töötingimusi järgmiste metallide määramiseks: Cr, Mn Fe, Cu, Mo, Cd. Analüüsimisproovidenä kasutati Enefit Power AS pinnavett ja heitvett. Valitud töötingimused tagavad maksimaalset seadmete kasutamist ja täpsemaid analüütilisi mõõtmisi. Meetodi kohandamise tulemused on arvatud ja esitatud ZEEnit 650P seadmes. On läbi viidud kohandatud meetoodika verifikatsioon, mille käigus said määratud meetoodika rakendamisel laboris saadud analüütilised ja metrooloogilised omadused. Analüüsi õigsuse kontroll on tõestatud sertifitseeritud etalonainete abil.

Kohandatud meetoodika on valmis akrediteeritud Enefit Power AS keemialaboris rakendamiseks, kui labor tegeleb just veekogude proovide kvantitatiivse analüüsiga. Seadme erineva varustatuse korral (arvestades täiendusi/ lisaosaid) võib tööga edasi jätkata metallide sisalduse määramise suunas tahketes ainetes.

SUMMARY

Natural wastewater must contain certain maximum acceptable concentrations of some heavy metals. Their increased content can have a negative impact on both the environment and humans. Since the maximum permissible concentrations of metals are low, a modern, highly sensitive method is required for their determination. In laboratory practice, a large number of methods for the determination of metals in water are known, but not all of them can meet such requirements as: high sensitivity, the ability to determine large amounts of samples and the absence of long sample preparation (preliminary concentration). In diploma thesis, for the task implementation, the method of atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization in a graphite furnace was chosen. The device on which all tests were performed is the ZEEnit 650P from Analytik Jena.

During the work, the device was calibrated with standard solutions, operating conditions were selected and described for the determination of the following metals: Cr, Mn Fe, Cu, Mo, Cd. Surface and wastewater from the territory of the Enefit Power AS was used as analysis samples. Selected operating conditions maximize equipment utilization and accurate analytical measurements. The results of the method adaptation are calculated and presented on the ZEEnit 650P. The verification of the adapted methodology was carried out, during which the analytical and metrological characteristics obtained during the implementation of the methodology in the laboratory were determined. The accuracy of the analysis has been verified using certified reference materials.

The adapted methodology is ready for application in an accredited Enefit Power AS chemical laboratory, where the laboratory is engaged in the quantitative analysis of water samples. With a different configuration of the device (taking into account additions / accessories), work can be continued in the direction of determining the metal content in solid samples.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Васюкова А. Т., Веденяпина М. Д. Аналитическая химия: Учебник для бакалавров. Москва: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2019. - 156 с.
2. ISO 6332:1988 Water quality. Determination of iron. Spectrometric method using 1,10 - phenanthroline. [Online] <https://www.iso.org/standard/12630.html> (17.02.2021)
3. ISO 6333:1986 Water quality. Determination of manganese. Formaldoxime spectrometric method. [Online] <https://www.iso.org/ru/standard/12631.html> (17.02.2021)
4. ISO 11083:1994 Water quality. Determination of chromium. Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazine. [Online] <https://www.iso.org/standard/19070.html> (17.02.2021)
5. ISO 14911:1998 Water quality. Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography. Method for water and waste water. [Online] <https://www.iso.org/ru/standard/25591.html> (17.02.2021)
6. ГОСТ Р 52180-2003 Национальный стандарт Российской Федерации. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. [Online] <http://docs.cntd.ru/document/gost-r-52180-2003> (17.02.2021)
7. Bard Allen J., Faulkner Larry R. Electrochemical Methods Fundamentals And Applications Student Solutions Manual 2nd Edition.
8. РД 34.37.528-94 Методика выполнения измерений содержания натрия в технологических водах ТЭС потенциометрическим методом с помощью лабораторных иономеров. [Online] https://ohranatruda.ru/ot_biblio/norma/391849/ (20.02.2021)
9. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». [Online] https://www.lumex.ru/files/kniga_capel_08-repaging.pdf (20.02.2021)
10. GOST 31869-2012 Water. Methods for the determination of cations (ammonium, barium, potassium, calcium, lithium, magnesium, sodium, strontium) content using capillary electrophoresis. [Online] <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293785/4293785550.htm> (26.02.2021)
11. ASTM D6508-15 Standard test method for determination of dissolved inorganic anions in aqueous matrices using capillary ion electrophoresis and chromate electrolyte. [Online] [ASTM D6508 - 15 Standard Test Method for Determination of Dissolved Inorganic Anions in Aqueous Matrices Using Capillary Ion Electrophoresis and Chromate Electrolyte](https://www.astm.org/standards/D6508) (26.02.2021)

12. ISO 17294-2:2016 Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. [Online] <https://www.iso.org/standard/62962.html> (1.03.2021)
13. ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. [Online] https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ICP/ICP-OES_ICP-MS_and_AAS_Techniques_Compared.pdf (1.03.2021)
14. ISO 8288:1986 Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods. [Online] <https://www.iso.org/standard/15408.html> (1.03.2021)
15. ISO 9174:1998 Water quality. Determination of chromium. Atomic absorption spectrometric methods. [Online] <https://www.iso.org/standard/28636.html> (1.03.2021)
16. ISO 9964-1:1993 Water quality. Determination of sodium and potassium. Part 1: Determination of sodium by atomic absorption spectrometry. [Online] <https://www.iso.org/standard/17869.html> (1.03.2021)
17. ISO 9964-2:1993 Water quality. Determination of sodium and potassium. Part 2: Determination of potassium by atomic absorption spectrometry. [Online] <https://www.iso.org/standard/17870.html> (1.03.2021)
18. ISO 5961:1994 Water quality. Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry. [Online] <https://www.iso.org/standard/12157.html> (1.03.2021)
19. ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. [Online] <https://www.iso.org/standard/38111.html> (1.03.2021)
20. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009. – 784 с.
21. Veeuringuid teostavatele katselaboritele esitatavad nõuded ja analüüsi referentmeetodid.
22. Analytik Jena AG. ZEE nit 650 P Atomic Absorption Spectrometer. Operating manual.
23. Analüütilise keemia praktikum II. Aatomabsorptsioonspektroskoopiline analüüs. [Online] <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwiEq8SXosLvAhWslYsKHbuMCdgQFjABegQIBBAD&url=http%3A%2F%2Ftera.chem.ut.ee%2F~ivo%2Fpraks%2Faas%2Faas.doc&usq=AOvVaw3D39d2gxuTzC5GI01wOzBc> (10.03.2021)

24. Graphite Furnace atomic adsorption spectroscopy. [Online] <http://delloyd.50megs.com/MOBILE/AAgraphite.html> (10.03.2021)
25. EVS-EN ISO 5667-1:2007 Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 1: Proovivõtuplaanide koostamisjuhendid ja proovivõtumeetodid.
26. EVS-EN ISO 5667-3:2018 Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 3: Veeproovide konserveerimine ja käitlemine.
27. EVS-EN ISO 5667-14:2016. Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 14: Juhised kvaliteedi tagamiseks ja kvaliteedi kontrolliks loodusliku vee proovivõtmisel ja käitlemisel.
28. Proovivõtumeetodid RT I, 08.10.2019, 1, Keskkonnaministri määrus nr.49. [Online] <https://www.riigiteataja.ee/akt/108102019001> (10.04.2021)
29. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
30. Meetodite ja metoodikate omadusi iseloomustavad parameetrid. [Online] http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/metoodika_parameetrid.pdf (10.04.2021)
31. Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods - December 2006. [Online] https://catalogo.latu.org.uy/opac_css/doc_num.php?explnum_id=1169 (10.04.2021)
32. GUIDE 98-3 Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)
33. NORDTEST 537 Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories.
34. EEJ M 7.5-7-E5 Спектрофотометрическое определения меди в воде с реактивом купраль.
35. EEJ M 7.5-7-E7 Спектрометрический метод определения содержания Mn с использованием PAN-реагента.
36. ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use. Specification and test methods.
37. EVS-ISO 8466-1:2004. Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.
38. ISO 8466-2:2001. Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions.
39. ISO 5725-4:2020. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.

40. ISO/IEC GUIDE 99:2007 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM).
41. Koel M., Kaljurand M. Usaldusväärsed mõõtmised keemias. Tallinna Tehnikaülikool, 2020 [Online] <https://digikogu.taltech.ee/en/Download/d7d26e62-f56e-45ff-8898-9866747b8967> (10.04.2021)
42. PMГ 76-2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. [Online] <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293768/4293768558.pdf> (10.04.2021)
43. VKI-12-5-0908 Certificate for QC METAL LL1 (Trace elements/metals).
44. VKI-13-3-0304 Certificate for QC METAL LL2 (Trace elements/metals).
45. Nõuded vee füüsikalise-keemilise ja keemiliste parameetrite uuringuid teostavale katselaborile, nende uuringute raames tehtavatele analüüsidele ja katselabori tegevuse kvaliteedi tagamisele ning analüüsi referentmeetodid [Online] <https://www.riigiteataja.ee/akt/104072019001?dbNotReadOnly=true> (29.04.2021)
46. Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid [Online] <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/est194015.pdf> (29.04.2021)
47. Meetodikate valideerimine [Online] <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/Valideerimine.pdf> (29.04.2021)
48. Röntgenmeetodid: XRF, XRD [Online] http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak2/XR_AKII.pdf (29.04.2021)
49. Description of X-Ray Fluorescence [Online] <https://colourlex.com/project/x-ray-fluorescence/> (29.04.2021)

LISA 1

Metallide määramine vees ET-AAS meetodi abil

1. Metoodika rakendusala

Käesolev dokument on elektrilise atomisatsiooniga (ET-AAS) aatomabsorptsioonspektromeetria meetodi (grafiitoru- ehk elektrotermiline aatomabsorptsioonspektroskoopia) aluseks metallide massikontsentratsiooni määramiseks loodusliku- ja heitvee proovides ilma proovi eelkontsentreerimiseta. Tehnika on mõeldud kasutamiseks laboris, mis teostab mõõtmisi keskkonnareostuse valdkonnas. Meetod võimaldab määrata Cr, Mn, Fe, Cu, Mo, Cd masskontsentratsioone.

Elementide mõõtmisevahemikud on toodud tabelis 1.

Tabel 1 Metallide mõõtepiirkond

Element	Kontsentratsioon, mg/l
Cr	0,002 ÷ 10
Mn	0,001 ÷ 5
Fe	0,04 ÷ 25
Cu	0,001 ÷ 5
Mo	0,001 ÷ 20
Cd	0,0001 ÷ 5

Meetodit saab kasutada elementide kõrgemate kontsentratsioonide määramiseks pärast analüüsitud veeproovi lahjendamist, kuid mitte rohkem kui sada korda. Metallide kontsentratsiooni määratakse pärast happega ümber töötlemist. Proovide erineva koostise tõttu võivad tekkida keemilised häired, neid edukalt kõrvaldatakse veeproovi analüüsiks ettevalmistamisega. Valguse mitteselektiivse neeldumise ja hajutamise arvesse võtmist viiakse läbi tausta korrigeerija abil, millel on olemas pideva spektriga allikas (deuteeriumi lamp).

2. Põhimõte

ET-AAS-meetod põhineb resonantslaine kiirguse neeldumise mõõtmisel määratava elemendi aatomi auru abil, mis moodustub analüüsitava proovi elektrotermilise aatomisatsiooni tulemusena spektromeetri grafiidiahjus.

3. Normiviited

Käesoleva dokumendi on koostanud allpool nimetatud dokumentide abil:

- EVS-EN ISO 5667-1:2007 Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 1: Proovivõtuplaanide koostamisjuhendid ja proovivõtumeetodid.
- EVS-EN ISO 5667-3:2018 Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 3: Veeproovide konserveerimine ja käitlemine
- EVS-EN ISO 5667-14:2016. Vee kvaliteet. Proovivõtt. Osa 14: Juhised kvaliteedi tagamiseks ja kvaliteedi kontrolliks loodusliku vee proovivõtmisel ja käitlemisel.
- Proovivõtumeetodid RT I, 08.10.2019, 1, Keskkonnaministri määrus nr.49.
- ISO 15586:2003 Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.
- ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use. Specification and test methods.
- EVS-ISO 8466-1:2004. Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.
- ISO 8466-2:2001. Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions.
- ISO 5725-4:2020. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.
- ISO/IEC GUIDE 99:2007 International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM).

4. Proovide võtmine ja säilitamine

Proovide võtmine, kohaletoimetamine, konserveerimine ja säilitamine toimub vastavalt standardile EVS-EN ISO 5667.

Proovivõtuanum peab olema plastist ja õhukindlalt suletav. Ruumala - 0,2-0,5 l. Proovivõtuanumid pestakse kraaniveega, lämmastikhappega (lahjendatud 1: 1), kraaniveega ja seejärel 3-4 korda destilleeritud veega.

Kui mõõtmine viiakse läbi rohkem kui 5 tunni pärast proovide võtmist, proovid konserveeritakse kontsentreeritud HNO₃ happega (3 ml HNO₃ 0,2 l proovi kohta). Proove tuleb analüüsida 14 päeva jooksul, kui neid säilitatakse temperatuuril 0÷4 °C. Veeproovi ei tohi otsese päikesevalguse korral kokku puutuda.

5. Seadmed

5.1 Aatomabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud:

- õõneskatoodlampide pöörduva turelli (8 lampi),
- taustakorrigeerija vastavalt Zeemanile,

- fotomeetri,
- monokromaatori lainepikkuste vahemikuga 185–900 nm,
- grafiittoruahju,
- autosampler AS-GF,
- proovide alusega (108 tk).

5.2 Õneskatoodlambid (Fe, Cd, Mn, Cu, Mo, Cr)

5.3 Argooniga täidetud balloon

5.4 Jahutussüsteemiga seade

5.5 Isiklik arvuti koos tarkvaraga ASpect LS

5.6 pH-meeter И-160M

5.7 Külmkapp FAGOR 1FSC-19XEL veeproovide hoiustamiseks (3 ± 1) °C

5.8 Külmkapp Electrolux ERF3307AOX lahuste hoiustamiseks (3 ± 1) °C

5.9 Seade dioniseeritud vee tootmiseks

5.10 Mikrosüstlad 50 µl, 100 µl, 500 µl

5.11 Ühekordsed plastikust viaalid

5.12 Maht- ja mõõtpipetid

5.13 Mõõtkolvid

5.14 Filtreerimisseade

6. Reaktiivid

Kasutada ainult analüüsi puhtaid reaktiive.

6.1 Vesi, vähemalt klass 3 standardi ISO 3696 kohaselt.

6.2 Lämmastikhape HNO_3 69%

6.3 Lämmastikhappe lahus 0.5%

1000 ml mahuga mõõtekolbi pannakse umbes 500 ml analüüsivat vett, 5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja lahjendatakse veel analüüsitava veega jooneni. Kõlblikkusaeg 3 kuud.

6.4 Lämmastikhappe lahus (lahjendus 1:1)

500 ml destilleeritud vee sisse lisatakse segades 500 ml kontsentreeritud lämmastikhapet.

Kõlblikkusaeg 6.

6.5 AAS standardlahused (Fe, Cd, Mn, Cu, Mo, Cr)

6.6 Modifikaator $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05%

6.7 Modifikaator $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0,1%

6.8 Modifikaator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 1%

Tabel 2 Reaktiivid kalibreerimiseks ja kontrollimiseks

Reaktiiv	Tootja	Kasutamise eesmärk
Iron Standard for AAS (1000 mg/l Fe in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Manganese Standard for AAS (1000 mg/l Mn in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Potassium Standard for AAS (1000 mg/l K in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Sodium Standard for AAS (1000 mg/l Na in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Molybdenum Standard for AAS (1000 mg/l Mo in 10% HCl)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Cadmium Standard for AAS (1000 mg/l Cd in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Copper Standard for AAS (1000 mg/l Cu in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Chromium Standard for AAS (1000 mg/l Cr in 2% HNO ₃)	Sigma-Aldrich	kalibreerimine
Reference material QC Metal LL1 (Cr, Cu, Mo)	Eurofins Environment	kalibreerimisgraafiku kontroll
Reference material QC Metal LL2 (Cd, Fe, Mn)	Eurofins Environment	kalibreerimisgraafiku kontroll

7. Seadme ettevalmistamine

Lahuste neelduvused mõõdetakse aatomabsorptsioonspektromeetriga ZEEnit 650P. ZEEnit 650P tööle panemine viiakse läbi vastavalt tootja kasutusjuhendile. Aatomabsorptsioonspektromeetri kasutusjuhend on olemas lisas 2.

Spektromeetri mõõtmise parameetrid on toodud tabelis 3. Seadme töörežiime ja ahjukütte programme määratakse vastavalt seadme tootja märgitud soovitudele. Soovitavad režiimid on toodud tabelis 4.

Süsteemi juhtimine ja andmete kogumine toimub arvutiprogrammi ASpect LS abil. Juhtimisprogrammis luuakse analüüsimismeetodit, kasutades absoluutset kalibreerimist. Proovi sisestamine grafiidiahju viiakse läbi automaatselt, kasutades ZEEnit 650 P automaatset proovivõtjat.

Tabel 3 ZEE nit 650P spektromeetri mõõtmise parameetrid

Parameeter	Väärtus					
	Cr	Mn	Fe	Cu	Mo	Cd
Analüütiline lainepikkus (nm)	357,9	279,5	248,3	324,8	313,3	228,8
Monokromaatori pilu laius (nm)	0,8	0,2	0,2	0,8	0,8	0,8
HCL voolutugevus (mA)	4,0	5,0	4,0	2,0	7,0	2,0

Tabel 4 ZEE nit 650P ahjukütte programmi parameetrid

Element	Pürolüüs		Atomisatsioon		Ahju puhastus		Maatriksi modifikaator	
	Viivitus s	T °C	Viivitus s	T °C	Viivitus s	T °C	Lahus	V µl
Cr	10	1300	5	2300	4	2450	Mg(NO ₃) ₂ 0,05%	5
Mn	10	1200	3	2000	4	2450	Mg(NO ₃) ₂ 0,05% + Pd(NO ₃) ₂ 0,1%	5
Fe	10	1100	4	2000	4	2450	Mg(NO ₃) ₂ 0,05%	5
Cu	10	1100	4	2000	4	2450	Mg(NO ₃) ₂ 0,05% + Pd(NO ₃) ₂ 0,1%	5
Mo	10	1300	8	1500	4	2650	-	-
Cd	10	600	3	1200	4	2450	NH ₄ H ₂ PO ₄ , 1%	5

8. Seadme kalibreerimine

Seade kalibreeritakse enne ettevalmistatud proovide mõõtmise algust. Kalibreerimisomaduste saamiseks mõõdetakse pimeproovi aatomi neeldumise väärtust vähemalt 2 korda ja seejärel määratava elemendi iga kalibreerimislahust, reeglina kontsentratsiooni suurenemise järjekorras. Mõõtmistulemuste järgi tehakse kindlaks konkreetse elemendi aatomi neeldumise väärtuse kalibreerimissõltuvust, võttes arvesse pimeproovi aatomi neeldumise keskmist väärtust elemendi massikontsentratsioonist analüüsitud kalibreerimislahuses.

Pimeproovina kasutusel on 0,5% HNO₃ lahus. Kalibreerimisomaduste soovitatavad vahemikud on esitatud tabelis 5.

Tabel 5 Kalibreerimisomaduste vahemikud ja nende standardlahuste kontsentratsioonid

Element	Kalibreerimise määrtepiirkond, µg/l	Kontsentratsioonid, µg/l
Cr	(2.55 ÷ 50)	2.5; 5; 12.5; 25; 37.5; 50
Mn	(12.5 ÷ 187.7)	12.5; 25; 62.5; 125; 188
Fe	(25 ÷ 500)	25; 125; 250; 375; 500
Cu	(12.5 ÷ 250)	12.5; 37.5; 62.5; 125; 187.5; 250
Mo	(2.5 ÷ 50)	2.5; 5; 12.5; 25; 37.5; 50
Cd	(0.5 ÷ 10)	0.5; 1; 2.5; 5; 10

9. Kalibreerimislahuste valmistamine

Esialgseid calibreerimislahuseid valmistatakse standardlahuste (AAS standardlahused) 0,5% HNO₃-ga lahjendamise teel. Iga elemendi puhul vastab esialgse calibreerimislahuse kontsentratsioon graafiku viimases punktis oleva (suurim kontsentratsioon) lahuse kontsentratsioonile. Töös olevaid calibreerimislahuseid (graafiku punktid), lahjendades 0,5% HNO₃ algse calibreerimislahusega, seade valmistab ise, kasutades autosamplerit.

10. Kalibreerimisomaduste stabiilsuse kontroll

Kalibreerimisomaduste stabiilsust kontrollitakse vähemalt iga 15 analüüsitud veeproovi pärast. Kalibreerimisomaduste stabiilsuse kontrollimiseks mõõdetakse ettevalmistatud calibreerimislahust, milles elemendi massikontsentratsioon on analüüsitud proovide partiis selle elemendi määrtepiirkonna lähedal.

11. Proovi ettevalmistamine analüüsiks

Enne analüüsimist, kui ei olnud läbi viidud konserveerimist, tuleb lämmastikhappe tilkhaaval lisamisega viia pH ≤ 2 väärtuseni. Hapendatud proov segatakse põhjalikult ja pannakse seisma vähemalt 3 tunniks. Kui hapendatud proovis leiduvad silmale nähtavaid hõljuvaid osakesi, siis enne mõõtmist tuleb proovi filtreerida.

Kui eeldatakse, et proovide metallide kontsentratsioon on suurem kui calibreerimisgraafiku ala, tuleb proovi eelnevalt lahjendada. Veeproovide temperatuur enne analüüsi alustamist peab olema 20 °C.

12. Mõõtmiste tegemine

Valitakse vajalikku meetodit ja tehakse kasutajaprogrammis mõõtmisjärjestust, võttes arvesse katseklaaside asukohta autosampleri peal koos analüüsitud proovidega. Seejärel käivitatakse analüüs. Mõõtmist viiakse läbi automaatselt.

Valmistatud proovi alikvoodi osa sisestatakse autosampleri abil spektromeetri grafiidiahju. Proovi kuumutatakse inertgaasi (argooni) voolu sees vastavalt grafiidiahju temperatuuri programmile, mis sisaldab (solventi) kuivatust, pürolüüsi (orgaanilist materjali), atomisatsiooni ja ahju puhastust.

Määrava elemendi mõõdetav massikontsentratsioon proovis peab olema kalibreerimiskõvera piirides.

Proovide pürolüüsi temperatuuri tõstmiseks atomisaatori grafiidiahju automaatselt lisatakse sisse enne ettevalmistatud proovi alikvoodi osa sisestamist modifikaatori vastavalt seadme tootja soovitudele. Seda protseduuri viiakse läbi ka seadme kalibreerimisel. Iga elemendi mõõtmise tingimused on esitatud tabelites 3, 4.

13. Arvutused ja tulemuste esitamine

Tulemuste arvutamine toimub automaatselt ASpect LS tarkvara abil vastavalt kalibreerimisgraafikule $\mu\text{g/l}$.

Määramistulemuseks on analüüsitava elemendi kahe paralleelse mõõtmistulemuse aritmeetiline keskmine. Kui esialgselt analüüsitud proov oli lahjendatud, korrutatakse saadud tulemust lahjendusteguriga (FD).

Analüüsitava proovi elemendi sisalduse määramistulemust ($P = 0,95$) esitatakse järgmisel kujul:

$$X \pm \Delta, \mu\text{g/l}$$

kus: X - määramistulemuste aritmeetiline keskmine, $\mu\text{g/l}$

$\pm \Delta$ - meetodi absoluutse vea piirid, $\mu\text{g/l}$

Meetodi absoluutse vea Δ piiri arvutatakse järgmise valemiga:

$$\Delta = 0,01 \delta X$$

kus: δ – suhtelise mõõtevea piir

Selline mõõtmisviis näeb ette mõõtmistulemuste saamiseks vigadega, mis ei ületa tabelis 6 toodud väärtusi.

Korratavuse, meetodi täpsuse ja reprodutseeritavuse näitajad on esitatud tabelis 6.

Tabel 6 Korratavuse, meetodi täpsuse ja reprodutseeritavuse näitajad

Element	Elemendi massikontsentratsioon, mg/l	Korratavuse piirnorm r (P=0,95), %	Reprodutseeritavuse piirnorm (R) (P=0,95), %	Täpsuse näitaja (suhtelise vea piirid usaldustõenäosuse korral P=0,95), $\pm \delta$ %
Cr	0,002 – 0,01	34	49	35
	0,01 – 0,1	24	34	25
	0,1 – 10	17	25	18
Mn	0,001 – 0,02	24	34	25
	0,02 – 5	17	25	18
Fe	0,04 – 0,02	24	34	25
	0,2 – 25	17	25	18
Cu	0,001 – 0,01	42	56	40
	0,01 – 0,05	24	34	25
	0,05 – 5	17	25	18
Mo	0,001 – 0,05	34	49	35
	0,05 – 20	18	28	20
Cd	0,0001 – 0,0005	34	49	35
	0,0005 – 0,005	24	34	25
	0,005 – 5	17	25	18

14. Mõõtmistulemuste kvaliteedi kontroll meetodi rakendamise ajal laboris

Mõõtmistulemuste kvaliteedikontroll (X- ja R-kaartide kasutus) meetodi rakendamise ajal laboris koosneb:

- Töötaja poolne mõõtmiste teostamise korralikust kontrollist, mis põhineb korratavuse ja vigade hindamisel eraldi kontrolliprotseduuri rakendamise jooksul;
- Mõõtmistulemuste stabiilsuse perioodilisest kontrollist, mis põhineb korratavuse standardhälbe stabiilsuse, laborisese tulemuste läheduse standardhälbe ning vigade kontrollimisel.

15. Ohutuse tagamiseks esitatavad nõuded analüüsi teostamise ajal

Reagentide ja seadmetega töötamisel tuleb järgida järgmistes dokumentides ja juhendites kirjeldatud reegleid ja nõudeid:

- OJ 7.5-7-T1 Kemoanalüüsi laborandi töö ohutuseeskiri;

- RA 9.1-5 Eesti elektrijaama keemialabori tööstuskeskkonna riskianalüüs;
- Aatomabsorptsioonspektromeetri ZEE nit 650 P kasutusjuhend;
- TJ 7.1-4-4 Ohtlike kemikaalide käitlemise ohutuseeskiri;
- K 8.6-2 Jäätmekäitluse kord elektrijaamade territooriumil;
- TJ 7.1-4 - 1 Tuleohutuse üldjuhised Eesti elektrijaama territooriumil;
- TJ 6.4-2 Elektripaigaldiste kasutamise ohutuseeskiri;
- ER 6.2-2 Soojusmehhaaniliste seadmete teenindamise ohutuseeskiri;
- Reaktiivide ohutuskaardid (SDS).

16. Operaatori kvalifikatsiooni nõuded

Spektromeetrit kasutada ja mõõtmisi teostada on lubatud isikutel, kellel on:

- kõrgharidus või keskeriharidus;
- töökogemus keemialaboris;
- teadmised ET-AAS-i meetodi teooriast;
- kes on läbinud eriettevalmistust ja koolitusi.

17. Mõõtmise tingimused

Mõõtmised viiakse läbi järgmistel tingimustel:

- ümbritseva keskkonna temperatuur (20 ± 5)°C;
- atmosfäärirõhk - 84 - 106 kPa;
- suhteline niiskus - 15 ÷ 65%;
- võrgu pingeline - 220V;
- elektrivooluallika maandus;
- seadme lähedal ei tohi panna allikaid, mis on tugeva vibratsiooni, elektri- ja magnetvälja ning raadiosagedusliku kiirgusega;
- agressiivsete aurude ja määravate komponentide ümbritsevas õhus puudumine;
- töökoha piisav valgustus.

LISA 2

Aatomabsorptsioonspektromeetri ZEE nit 650 P protseduur

Üldinfo

Aatomabsorptsioonspektromeeter ZEE nit 650 P on spektromeeter, mis sobib elementide massikontsentratsiooni mõõtmiseks vesilahustes. Spektromeetri tööpõhimõte põhineb uuritava proovi atomisatsioonil, aatomiauru optilise tiheduse mõõtmisel ja määravate elementide massikontsentratsiooni edasisel määramisel kalibreerimiskõverate abil. Elektrotermiliseks atomisatsiooniks on kasutusel grafiitahi, mis kuumeneb tarkvara mitme etapi jooksul: esimeses etapis eemaldatakse lahustit, teises etapis eemaldatakse maatriksi põhikomponente ja seejärel toimub ülejäänud proovi atomisatsioon. Proovi määrav element täielikult atomiseerib (jaguneb aatomiteks) ning aatomid jäävad torusse, mis asub õõneskatoodiga lambi valguse käigu suunas.

Seadmed

1. Aatomabsorptsioonspektromeeter, mis on varustatud:
 - õõneskatoodlampide pöörduva turelli (8 lampi),
 - taustakorrigeerija vastavalt Zeemanile,
 - fotomeetri,
 - monokromaatori lainepikkuste vahemikuga 185–900 nm,
 - grafiittoruahju,
 - autosampler AS-GF,
 - proovide alusega (108 tk).
2. Inertgaas (argoon).
3. Jahutusringluse seade.
4. ASpect LS tarkvaraga arvuti.

Reaktiivid

1. Deioniseeritud vesi
2. Lämmastikhape HNO_3 69%
3. Lämmastikhappe lahus 0.5%
4. Lämmastikhappe lahus (lahjendus 1:1)
5. AAS standardlahused (Cr, Mn, Fe, Cu, Mo, Cd)
6. Modifikaator $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.05%
7. Modifikaator $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0.1%
8. Modifikaator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 1%

Seadme käivitamine

1. Tuleb valada deioniseeritud vett *Rinsing solution* pudelisse autosampler pesemiseks.
2. Edasi tuleb arvutit tööle panna.
3. Laske inertgaasi (argooni) sisse (voolukiirus ≈ 20 l/min).
4. Lülitage sisse jahutusringlus.
5. Seejärel lülitage seade sisse.
6. Käivitage arvutis ASpect LS programm.
7. Kontrollige ilmuvas aknas õigete põhiseadete olemasolu:

Technique:	• Graphite furnace
Sample state:	• liquid
Tube type:	• Platform

8. Vajutage «Initialize».
9. Edasi, palun veenduge, et andmed on õiged.

Autosampler – AS-GF
Sample tray: 108 Pos
...
Elements (Lamp turret): Cr, Mn, Fe, Cu, Mo, Cd

10. Pange kirja oma nimi *Operator* reale.
11. Vajutage «OK».

Spektromeetri ettevalmistus määramiseks


1. Valige *Method*.
2. Seejärel vajutage nuppu «Open» ja valige nimekirjast meetod, mis on töö jaoks vajalik.
3. Kinnitamiseks vajutage «OK».
4. Pange *Method* aken kinni.
5. Valige Spectrometer.
6. Data väljas, Source: valida salvestatud meetodi lainepikkuse.
7. Ilmuvad optilised parameetrid: lambi asukoht, lainepikkus, element, ava laius, vool ja tausta korrigeerimine.
8. Vajutage nuppu «Set» ning soojendage valitud lamp 5min jooksul.
9. Seejärel tuleb minna Energy vahelehele. Vajutage «AGC». Fotokordistoru pinget ja deuteeriumi lambi vool jõudsid ühtlasele energiatasemele 65-75%.
10. Vajutage «Align», et lambi asukohta muuta õigeks.
11. Tuleb minna Energy scan vahelehele.
12. Kontrollige lambi liikumist, vajutades nuppu "Start". Graafiku joon peaks minema võrdsele, horisontaalselt. Kui olete tulemusega rahul, klõpsake nuppu "Stop"

13. Pange Spectrometer aken kinni.
14. Minge Furnace vahelehele.
15. Minge Control vahelehele.
16. Clean furnace väljas vajutage nuppu «Start», et puhastada ahju (tuleb teostada enne iga uut töö alustamist).
Märkus: Kui ahi oli avatud (näiteks, grafiiditoru vahetamiseks), siis reguleerige automaatse autosampleri dosaatorit; või kui oli teostatud kõrge kontsentratsiooniga proovi analüüs, siis tuleb ahju vorminduse läbi viia, vajutades nuppu "Formation". Vorminduse ajal viiakse läbi 9 ahju kuumutamise etappi ja mõõdetakse kontrolltemperatuurid toru sees.
17. Vajutage «Test», et veenduda, et ahju kontrollimisprogramm töötab korralikult ning kõigi indikaatorite juures põleb roheline tuli.
18. Pange Furnace aken kinni.
19. Vajutage Autosampler.
20. Vajutage nuppu «Wash» ning pestke mitu korda autosampleri dosaatori ära.
21. Pange Autosampler aken kinni.

Kalibreerimine

1. Vajutage Sequence selleks, et luua kalibreerimise järjekorda.
2. Vajutage «Append». Ilmub uus aken Edit sequence.
3. Valige sealt Calibration kalibreerimiseks.

Samples	(proovid)
QC	
QC blank	(QC pimeproov)
Calibration	(kalibreerimine)

4. Paremal pool asuvas tabelis, tuleb valida kalibreerimismeetodit (näidis Cr357).
5. Vajutage «OK» kinnitamiseks.
6. Asetage nõutavad lahused proovialusele:
 - 101** lahjendi (vesi / HNO₃ 0.5%)
 - 102** standardlahus
 - 1** modifikaator
7. Pange Sequence aken kinni.
8. Kalibreerimiseks vajutage nuppu: .
9. Avaneb andmete salvestamiseks aken:

Name väljas on näha faili nimetust sõltuvalt kuupäevast (vajadusel saab muuta). Kui soovite uut faili luua, tuleb valida New file/list. Kui on vajadus uue faili sisse andmeid lisada, valige Append to file/list.



10. Vajutage «OK» kinnitamiseks. Algab kalibreerimine.
11. Pärast lõpetamist, tuleb kalibreerimisgraafikut kontrollida.
12. Vajutage Calibration.
13. Selles samas aknas tuleb valida Parameters vahelehte.
14. Kontrollige $R^2(\text{adj.})$, väärtus peab olema $\geq 0,99$.
15. Juhul, kui kalibreerimise ajal mingi punkt hälbiv, saab selle punkti andmeid kustutada. Selleks peab märkida selle punkti rida ning vajutada «Delete std.».
16. Kui kalibreerimisgraafik ei ole korrektne ($R^2 < 0,99$), tuleb uuesti kalibreerimist läbi viia, asendades kõiki lahuseid ning pestes proovide võtjat.
17. Kui tulemused on rahuldavad, tuleb salvestada kalibreerimisgraafiku parameetrite muudatusi, vajutades Yes akna kinni panemisel.

Proovide analüüs

1. Tuleb minna Sequence vahelehele.
2. Kustutage kalibreerimise järjekord, vajutades «Delete table». Tuleb ka kinnitada, vajutades «Yes».
3. Klõpsake «Append». Ilmub Edit sequence aken.
4. Tuleb valida Samples proovidega töötamiseks.

Samples	(proovid)
QC	
QC blank	(QC pimeproov)
Calibration	(kalibreerimine)

5. Number aknas tuleb sisestada analüüsimiseks vajalikku proovide arvu.
6. Vajutage «OK» kinnitamiseks.
Märkus: Juhul, kui on vaja proovi järjekorrast kustutada, tuleb vajutada rea numbrile ning nuppu «Delete». Terve tabeli kustutamiseks tuleb vajutada «Delete table».
7. Avage Sample ID aken (proovi kohta info).
Avaneb tabel, mille sisse tuleb lisada iga proovi kohta andmeid eraldi.
8. Number aknas tuleb sisestada proovide arvu ning vajutada «Append».
9. Pos tulbas tuleb märkida proovi asukohta proovide aluse peal (2 - 34). Järjekorda tuleb määrata vastavalt proovi kontsentratsioonile. Kui on vaja käivitada grafiitoru pesemiseks vett, siis samuti tuleb seda kirja panna eraldi proovina.
10. Name tulbas tuleb anda nimetust igale proovile.

11. Tulbas Pre-DF tuleb märkida eellahjendustegurit, kui enne määramist lahjendamist teostati käsitsi. (Kui lahjendamist ei olnud, jääb 1.000 väärtus).
12. Tulbas Vol on märgitud proovivõtmise standardmahuks 100 µl.
13. Tulbas Unit – on kirjas mõõtühikud.
14. Pärast proovide kogu info sisestamist, tuleb sisestada seda infot tagasi järjekorda. Selleks tuleb vajutada «Sample ID → Sequence».
15. Kõiki proove on seejärel näha nimekirja kujul peamises programmi aknas.
16. Tuleb proove paigaldada aluse peale märgitud kohtadele.
17. Pange kõik vahepealsed aknad kinni ja vajutage  , seade tuvastab proove määratud järjekorras. Kui on vaja tuvastada ainult ühte proovi nimekirjast, tuleb vajutada reale ning nuppu  .
Tulemust tuleb kirja panna, võttes andmeid Conc 2 vahelehelts, mis asub programmi peaaknas.

Töö lõpetamine

1. Pange ASpect LS programmi kinni.
2. Lülitage seade välja.
3. Lülitage sisse jahutusringluse seade.
4. Arvuti tuleb välja lülitada.
5. Samuti tuleb inertgaasi (argooni) kinni keerata.
6. Tuleb välja valada kõike, mis on Waste pudeli sees.

Meetodi loomine

1. Tuleb vajutada Method, edasi nuppu «Append».
2. Ilmunud aknas tuleb valida:

Based on default parameters	uue meetodi loomiseks
Based on current parameters	samade parameetritega meetodi loomiseks.
Based on saved method...	varem salvestatud parameetritega meetodi loomiseks

Uue meetodi loomiseks tuleb valida elementi ning lainepikkust. (soovitav on valida kõrgema Sens: 100%, Type: P).

3. Evaluation vaheaknas tuleb sisestada vajalikku tausta korrigeerimistüüpi Background tulpa.
4. Furnace vaheaknas tuleb vajutada nuppu «Edit furnace program...» ning kontrollida ahju programmi etappe, vajutades nuppu «Test».

5. Modifier vaheaknas tuleb valida nimekirjast elemendi vajalikku modifikaatorit, märkida selle asukohta ning mahtu. Kinnitada tuleb vajutades nuppu «Accept furnace program».
6. Seejärel vajutage Sample transport.
7. Dilution if conc. exceeded lahtris tuleb valida in graphite tube , seade hakkab proovi grafiittorus lahjendama siis, kui konsentratsioon ületab ülimalt punkti kalibreerimisgraafiku peal.
8. Diluent position lahtrisse pange kirja lahjendi asukoht (101).
9. Wash tulbas tuleb panna Between runs , Wash cycles - 2.
10. Tuleb Techn. parameters... lahti teha ning reguleerida dosaatori sukeldumist küveti sisse. Location vaheaknas, Sample ja Special cup lahtrites tuleb muuta sukeldumise sügavust Depth 50-56 mm lahtris.
11. Edasi tuleb avada Calib vahelehte. Valige Calibration mode vaheaknast standardset kalibreerimist Standard calibration . Standardlahuse valmistamise meetodit Std. prep. lahtris valida by dilution .
12. Calib. func. tulbas märkida automatically.
13. Vajutage nuppu «Stocks...», seejärel vajutage «Append» nuppu, ilmunud aknas panna
 - Enter manually. Name lahtris tuleb kirja panna standardlahuse nimetust (näidis: Fe 50 mg/l), ning Pos. lahtrisse märkida asukohta, Elements and concentrations lahtrisse kirjutada elementi ning selle konsentratsiooni (näidis: Fe 50), Unit tulbas tuleb valida konsentratsiooni mõõtühikuid. Seejärel tuleb akent kinni panna.
14. Vajutage nuppu «Concentrations». Cal-Zero lahtrisse tuleb panna nullpunkti sisestamiseks. Pos tulpa tuleb kindlasti kirja panna pimeproovi asukohta(101).
15. Cal. Standards lahtrisse tuleb kirjutada vajalikke kalibreerimispunktide arvu. Vol tulbas saab mahtu muuta ning saada vajalikku konsentratsiooni. Seejärel kinnitame kõike.
16. Edasi tuleb avada Statistics ning sisestada vajalikku paralleelide arvu ja kalibreerimispunktide määramiseks.
17. Vajutage nuppu «Save» ning salvestage loodud meetod. Seejärel sisestage salvestatud faili nimetus ja vajutage nuppu "OK".

Seadme väljalülitamine

1. Tuleb ASpect LS programmi kinni panna.
2. Seejärel tuleb seadet välja lülitada.
3. Lülitage sisse jahutusringluse seade.
4. Lülitage arvuti välja.
5. Samuti tuleb inertgaasi (argooni) kinni keerata.

6. Tuleb välja valada kõike, mis on Waste pudeli sees.

Grafiitoru asendus

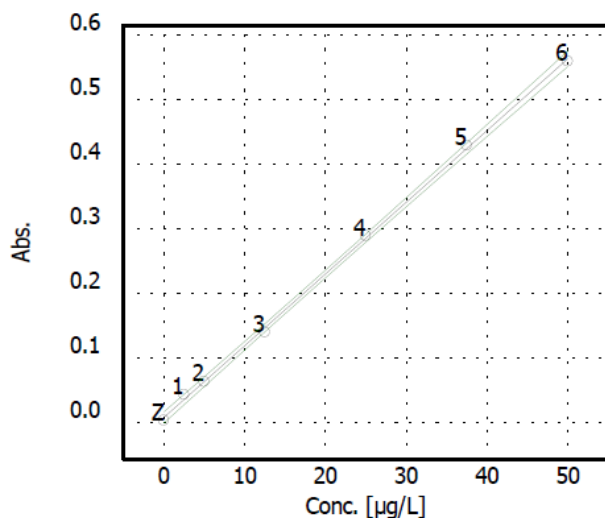
Pärast 500 või enama atomisatsiooni teostamist tuleb grafiitoru asendada. Neid andmeid tuleb jälgida Furnace lahtris, Control vahelehes. Pärast grafiitoru vahetamist tuleks reguleerida autosampleri pipeti sukeldumist ahju.

1. Tuleb avada Autosampler akent, Techn. Parameters vahelehte.
2. Vajutage nuppu «Open furnace» (ahi avaneb), tuleb vana grafiitoru üles tõsta.
3. Vajutage nuppu «Align sampler to furnace». Avaneb autosampleri programm.
4. Tuleb tõmmata läätse vasakult ahjust välja ja sisestada sätinguotsikut ahju sisse. Klõpsake nuppu "Next".
5. Kasutades erinuppe (left - vasak, right - parem, up - üles, down - alla) ja sammu muutes, tuleb reguleerida pipeti asendit nii, et see läheks otse sätinguotsiku auku. Seejärel tuleb vajutada nuppu "Next".
6. Edasi tuleb eemaldada sätinguotsikut ahjust. Seejärel paigaldage uus pintsettidega grafiitoru (ei tohi oma kätega võtta) ja asendage objektiiv. Vajutage kaks korda nuppu "Next".

LISA 3

Kalibreerimisgraafikud ja regressiooni jäägid

Cr analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.999022995$

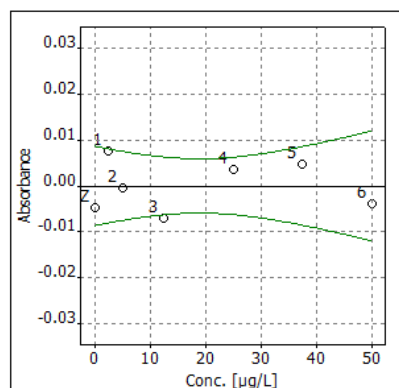
Slope: 0.01110 Abs./µg/L

$y = a + bx$

$a = 0.0084872$ $b = 0.0110984$

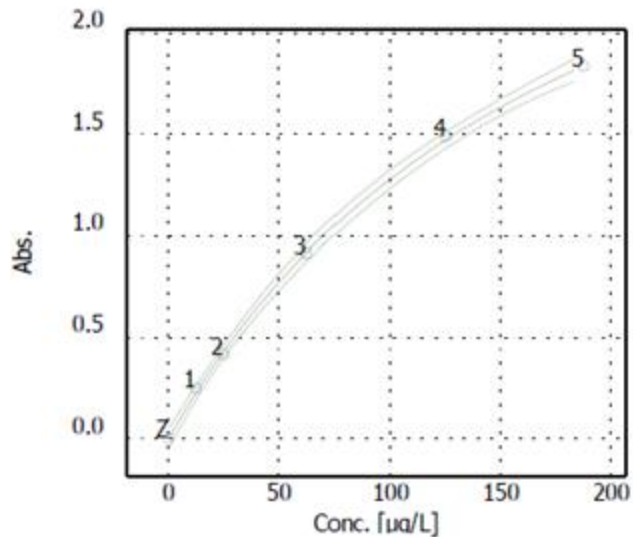
Table Cr357

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.0039
Cal-Std1	2.5	0.0438
Cal-Std2	5	0.0637
Cal-Std3	12.5	0.1403
Cal-Std4	25	0.2895
Cal-Std5	37.5	0.4294
Cal-Std6	50	0.5594



Joonis 1 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäägid Cr määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Mn analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.998972858$

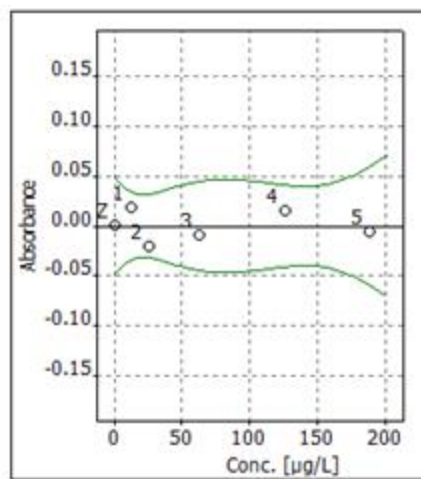
Slope: 0.01967 Abs./µg/L

$y = (a + bx) / (1 + cx)$

$a = -0.0001923$ $b = 0.0196676$ $c = 0.0053641$

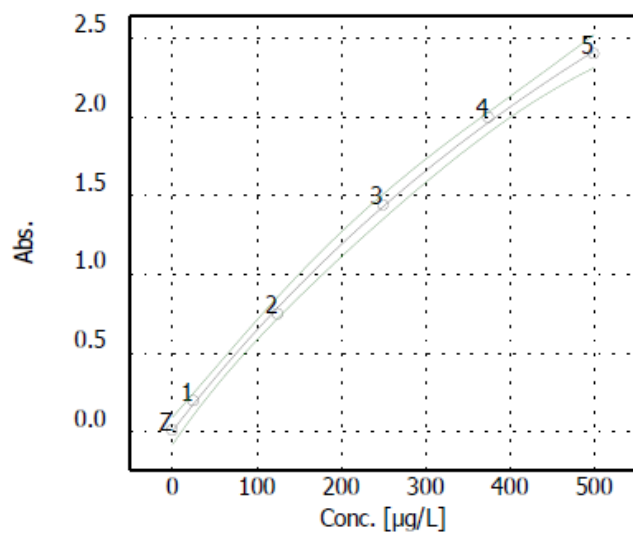
Table Mn279

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.00059
Cal-Std1	12.513	0.24885
Cal-Std2	25.025	0.41379
Cal-Std3	62.563	0.91213
Cal-Std4	125.13	1.4878
Cal-Std5	187.69	1.8337



Joonis 2 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäigid Mn määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Fe analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.998156830$

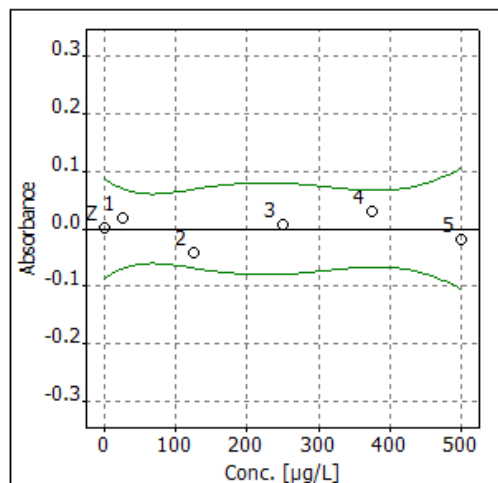
Slope: 0.00697 Abs./µg/L

$y = (a + bx) / (1 + cx)$

$a = 0.0060422$ $b = 0.0069742$ $c = 0.0008897$

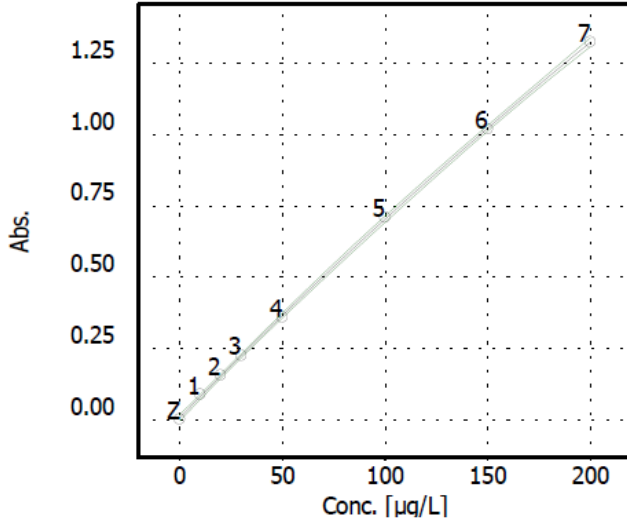
Table Fe248

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.00839
Cal-Std1	25	0.19461
Cal-Std2	125	0.74739
Cal-Std3	250	1.4397
Cal-Std4	375	1.9967
Cal-Std5	500	2.4001



Joonis 3 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäägid Fe määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Cu analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.999783044$

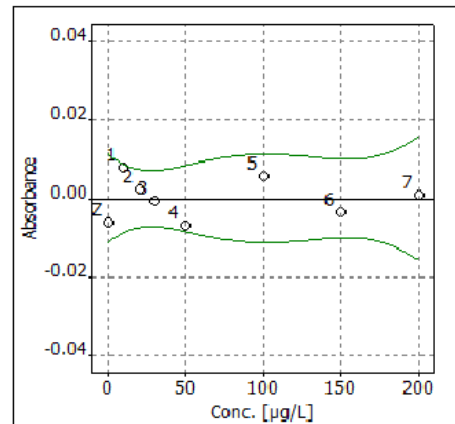
Slope: 0.00739 Abs./µg/L

$y = (a + bx) / (1 + cx)$

$a = 0.0077226$ $b = 0.0073985$ $c = 0.0006123$

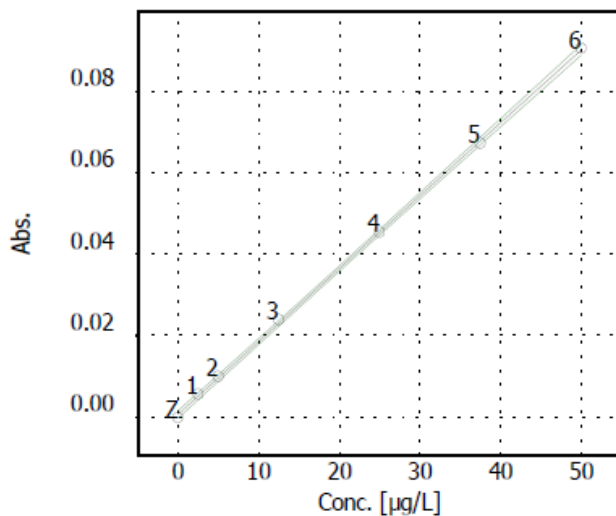
Table Cu324

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.00156
Cal-Std1	10	0.08916
Cal-Std2	20	0.15636
Cal-Std3	30	0.22487
Cal-Std4	50	0.35956
Cal-Std5	100	0.71024
Cal-Std6	150	1.0200
Cal-Std7	200	1.3260



Joonis 4 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäägid Cu määramiseks ET-AAS spektromeetriga

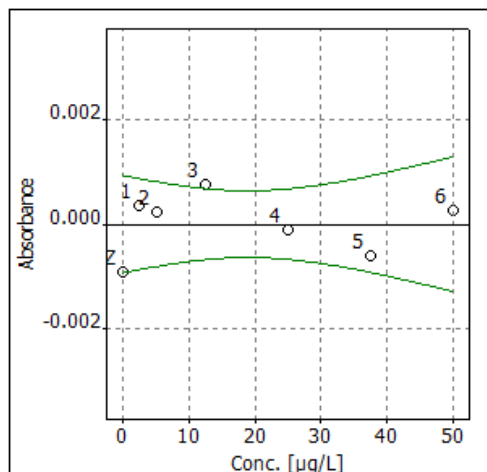
Mo analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.999560157$
 Slope: 0.00179 Abs./µg/L
 $y = a + bx$
 $a = 0.0006772$ $b = 0.0017914$

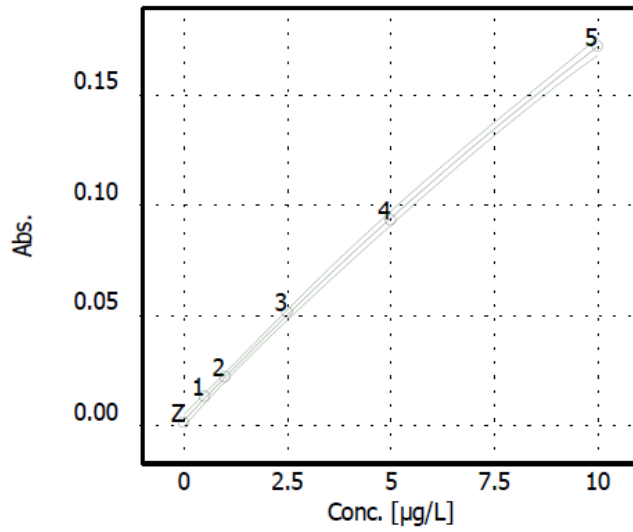
Table Mo313

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.00025
Cal-Std1	2.5	0.00552
Cal-Std2	5	0.00988
Cal-Std3	12.5	0.02383
Cal-Std4	25	0.04537
Cal-Std5	37.5	0.06724
Cal-Std6	50	0.09052



Joonis 5 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäägid Mo määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Cd analüüs



$R^2(\text{adj.}): 0.999463093$

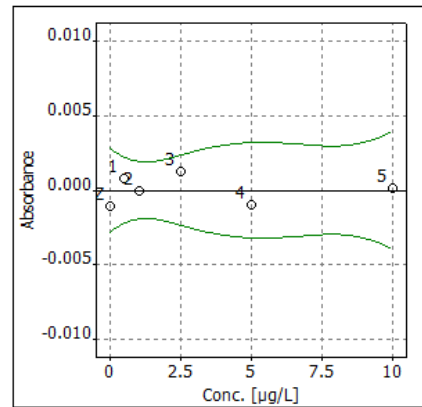
Slope: 0.01996 Abs./µg/L

$y = (a + bx) / (1 + cx)$

$a = 0.0024647$ $b = 0.0200030$ $c = 0.0178642$

Table Cd228

Type	Conc. [µg/L]	Abs.
Cal-Zero1	0	0.00135
Cal-Std1	0.5	0.01317
Cal-Std2	1	0.02200
Cal-Std3	2.5	0.05145
Cal-Std4	5	0.09306
Cal-Std5	10	0.17197



Joonis 6 Kalibreerimisgraafik ja regressiooni jäägid Cd määramiseks ET-AAS spektromeetriga

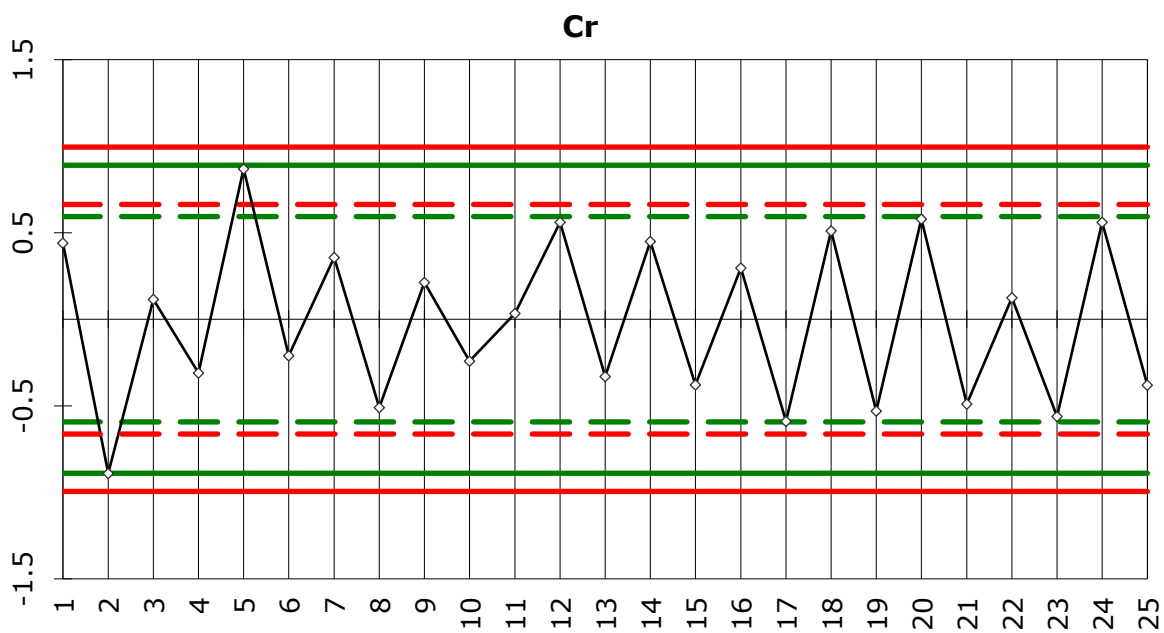
LISA 4

R-kontrollkaardid

Analüüs: Cr, µg/l

Tabel 1 R-kontrollkaardi statistilised piirid Cr määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	25	0,30	0,59	-0,59	0,89	-0,89
tegevus kaart	25	0,33	0,66	-0,66	0,99	-0,99

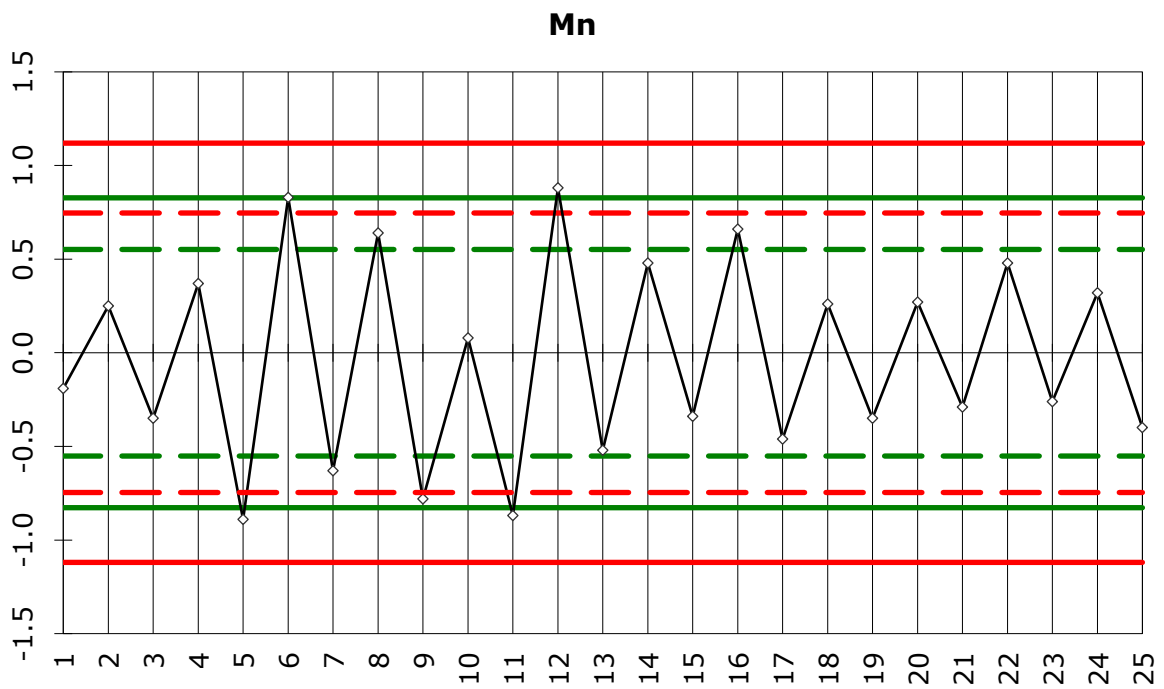


Joonis 1 R-kontrollkaart Cr määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Mn, µg/l

Tabel 2 R-kontrollkaardi statistilised piirid Mn määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	s (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	25	0,28	0,55	-0,55	0,83	-0,83
tegevus kaart	25	0,37	0,75	-0,75	1,12	-1,12

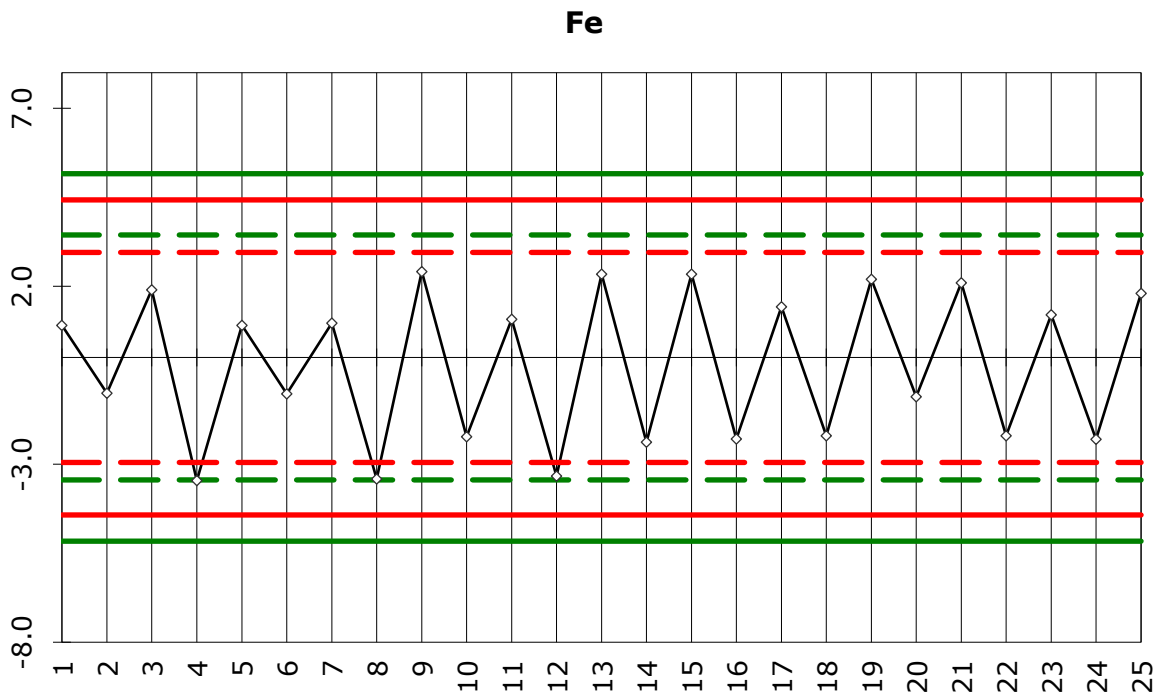


Joonis 2 R-kontrollkaart Mn määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Fe, µg/l

Tabel 3 R-kontrollkaardi statistilised piirid Fe määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	25	1,72	3,44	-3,44	5,16	-5,16
tegevus kaart	25	1,48	2,96	-2,96	4,43	-4,43

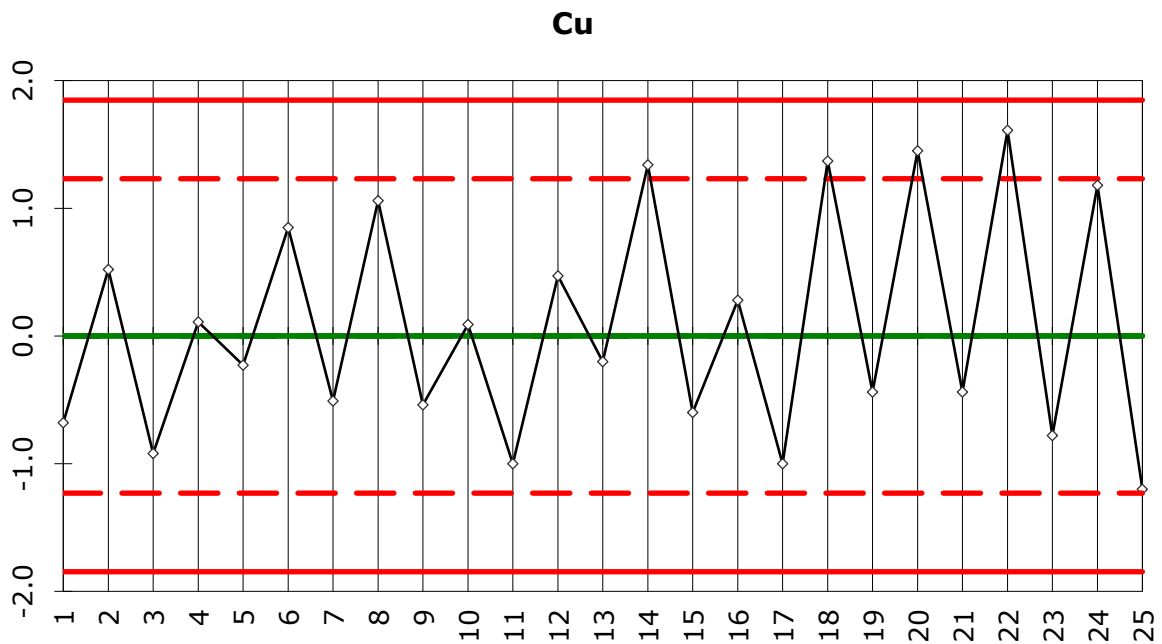


Joonis 3 R-kontrollkaart Fe määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Cu, µg/l

Tabel 4 R-kontrollkaardi statistilised piirid Cu määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	s (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
tegevus kaart	25	0,62	1,23	-1,23	1,85	-1,85

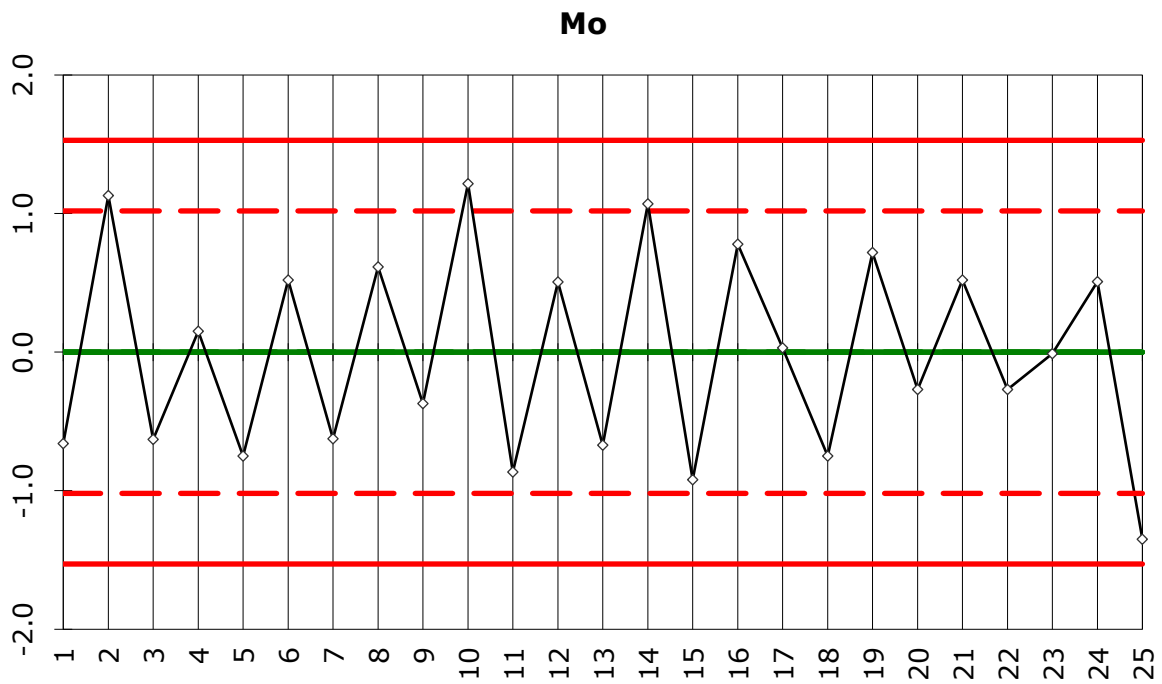


Joonis 4 R-kontrollkaart Cu määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Mo, µg/l

Tabel 5 R-kontrollkaardi statistilised piirid Mo määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
tegevus kaart	25	0,51	1,02	-1,02	1,53	-1,53

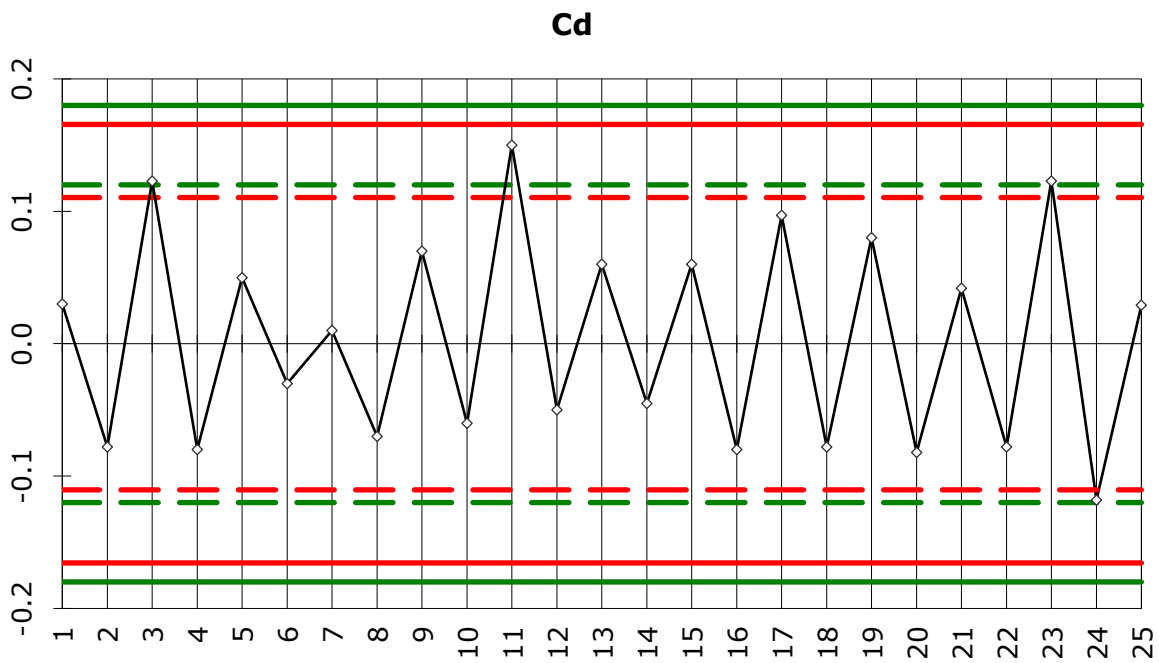


Joonis 5 R-kontrollkaart Mo määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Cd, µg/l

Tabel 6 R-kontrollkaardi statistilised piirid Cd määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	s (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
eeluuringud	25	0,06	0,12	-0,12	0,18	-0,18
tegevus kaart	25	0,06	0,11	-0,11	0,17	-0,17



Joonis 6 R-kontrollkaart Cd määramiseks ET-AAS spektromeetriga

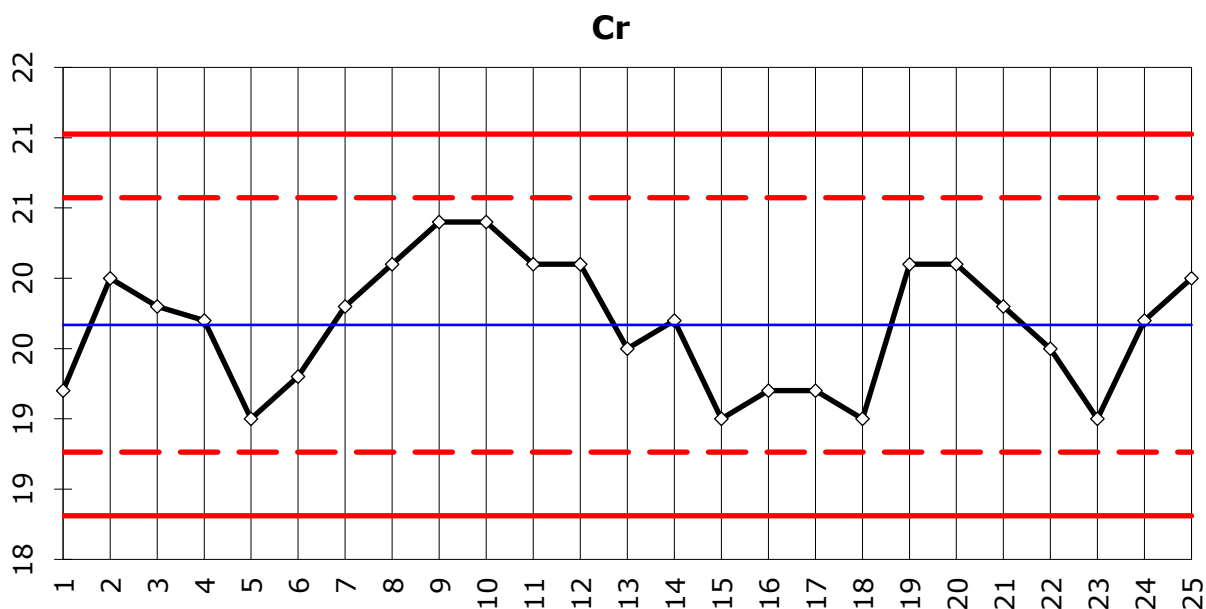
LISA 5

X-kontrollkaardid

Analüüs: Cr, µg/l

Tabel 1 X-kontrollkaardi statistilised piirid Cr määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	25	0,45	20,6	18,8	21,0	18,3

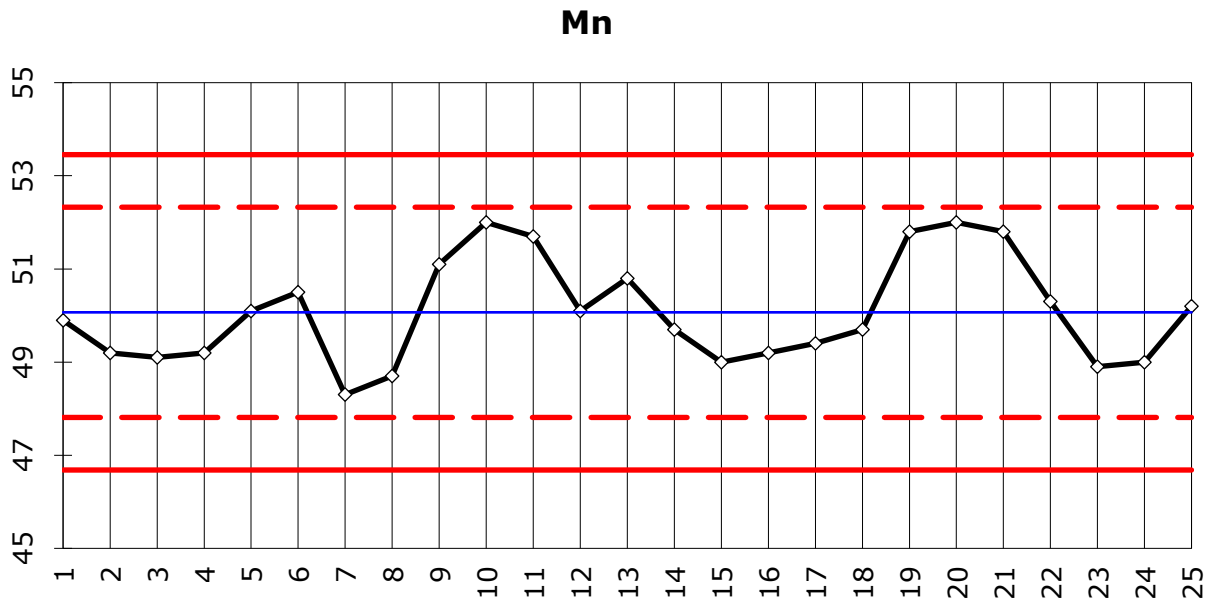


Joonis 1 X-kontrollkaart Cr määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Mn, µg/l

Tabel 2 X-kontrollkaardi statistilised piirid Mn määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	25	1,13	52,3	47,8	53,5	46,7

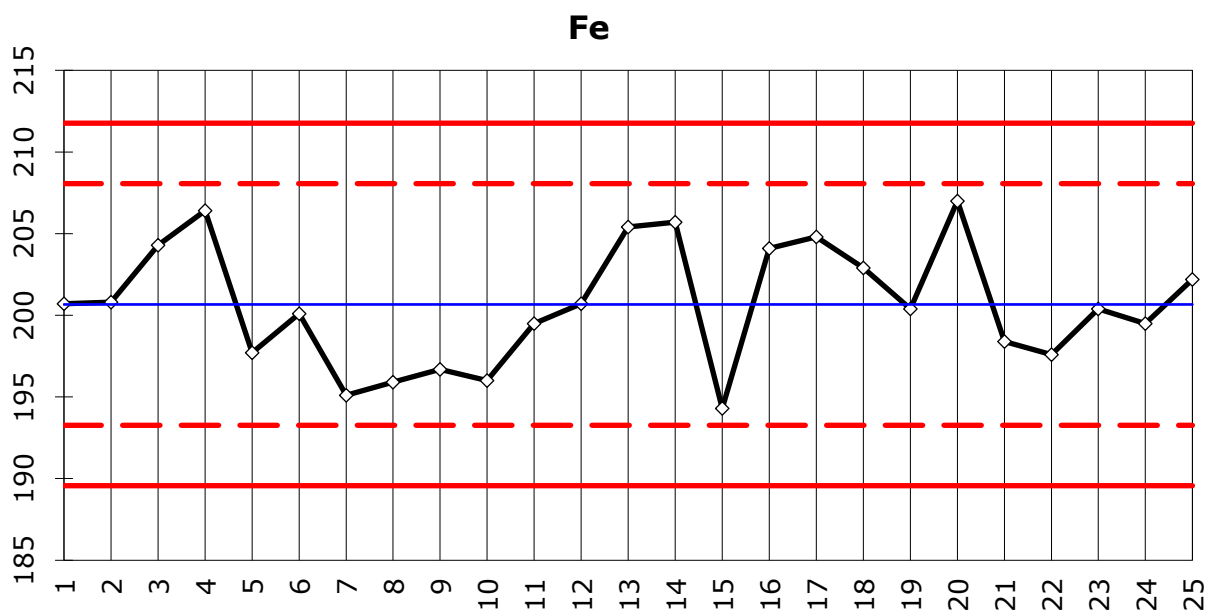


Joonis 2 X-kontrollkaart Mn määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Fe, µg/l

Tabel 3 X-kontrollkaardi statistilised piirid Fe määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	25	3,70	208,1	103,3	211,8	189,6

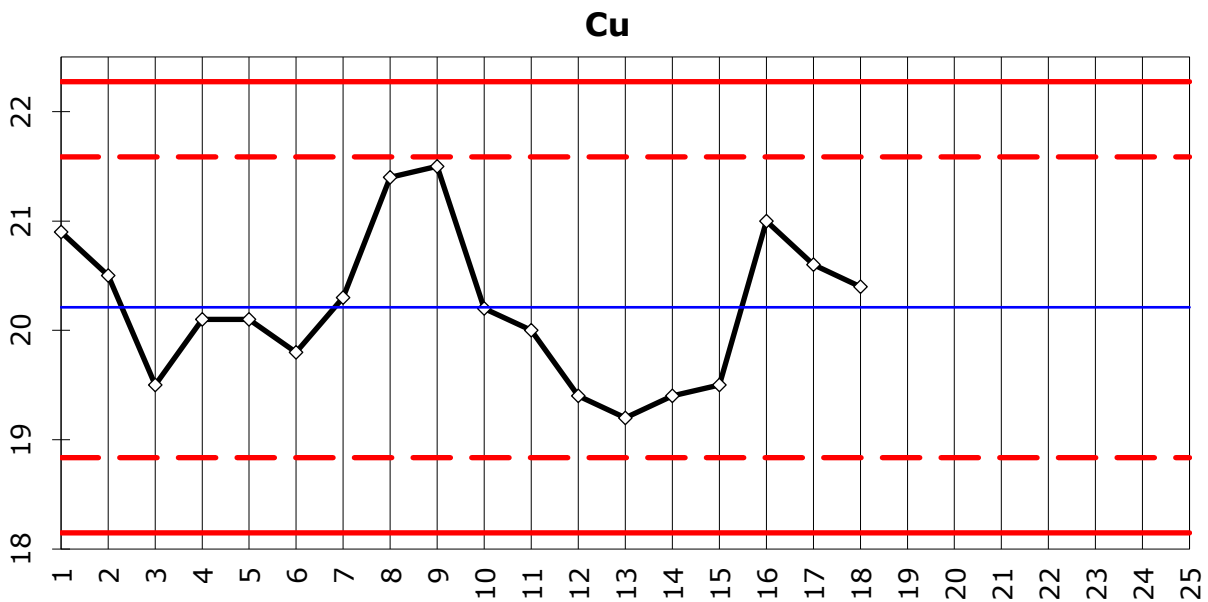


Joonis 3 X-kontrollkaart Fe määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Cu, µg/l

Tabel 4 X-kontrollkaardi statistilised piirid Cu määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	18	0,69	21,1	18,3	21,8	17,6

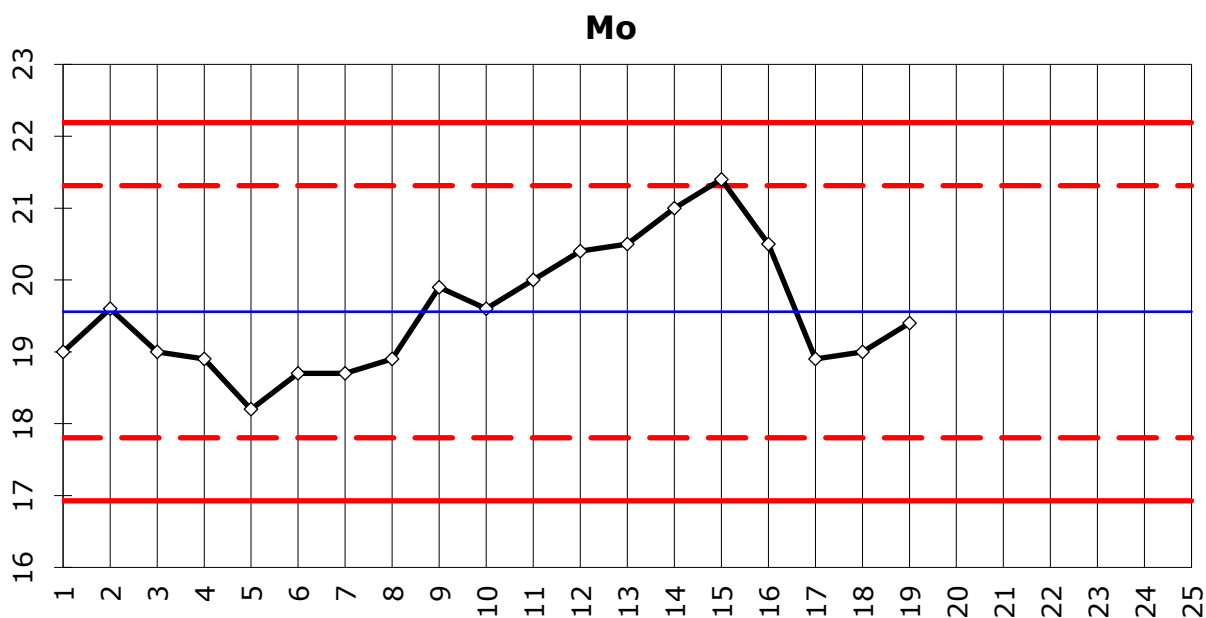


Joonis 4 X-kontrollkaart Cu määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Mo, µg/l

Tabel 5 X-kontrollkaardi statistilised piirid Mo määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	19	0,88	21,3	17,8	22,2	16,9

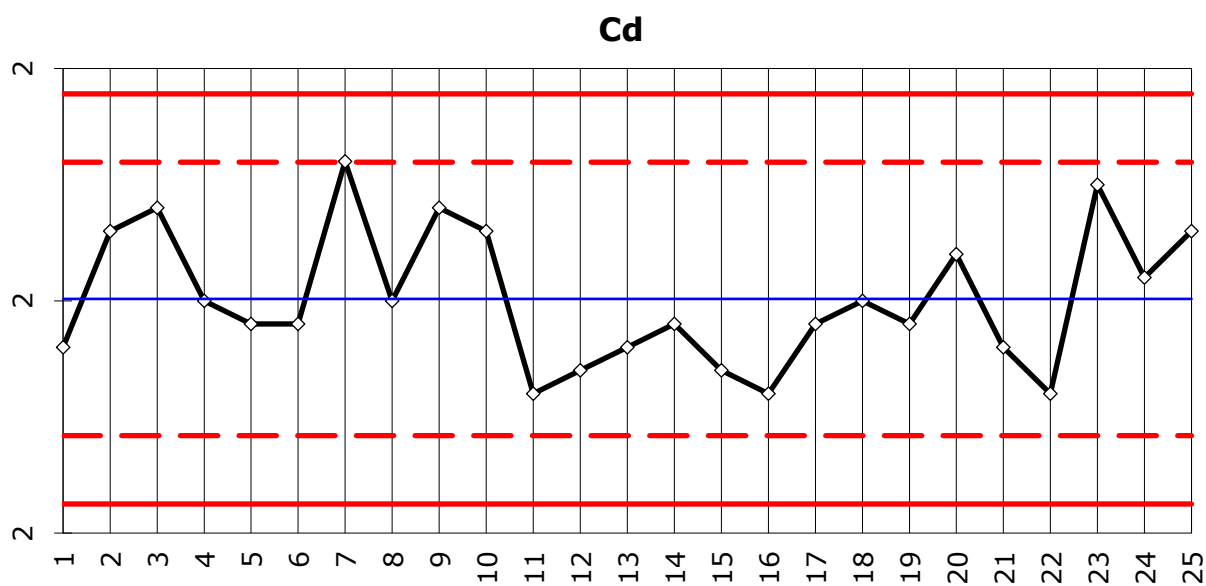


Joonis 5 X-kontrollkaart Mo määramiseks ET-AAS spektromeetriga

Analüüs: Cd, µg/l

Tabel 6 X-kontrollkaardi statistilised piirid Cd määramiseks ET-AAS spektromeetriga

	n	S _r (standardhälve)	Hoiatuspiir		Tegevuspiir	
			ülemine x+2s	alumine x-2s	ülemine x+3s	alumine x-3s
tegevus kaart	25	0,03	2,1	1,4	2,1	1,9



Joonis 6 X-kontrollkaart Cd määramiseks ET-AAS spektromeetriga

LISA 6 Mõõtemääramatuse hindamine

Mõõtemääramatuse hindamine NORDTEST

Näitaja	Cr	kontsentratsioon	19,5 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	19,5	µg/l
	$u_{ref} =$	0,35	µg/l
Analüüsi tulemus 03.05.2021	19,7	µg/l	

1 Laborisene reprodutseeritavus, $u(R_w)$

$u(R_w) = s_{Rw} =$	0,453 µg/l	juhuslik viga
$u(R_w)_{rel} =$	2,30 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, $u(bias)$

Kuupäev	n	Tulemus	bias
04.01.2021	1	19,2	0,3
04.01.2021	2	20,0	-0,5
05.01.2021	3	19,8	-0,3
05.01.2021	4	19,7	-0,2
13.01.2021	5	19,0	0,5
13.01.2021	6	19,3	0,2
14.01.2021	7	19,8	-0,3
19.01.2021	8	20,1	-0,6
20.01.2021	9	20,4	-0,9
20.01.2021	10	20,4	-0,9
22.01.2021	11	20,1	-0,6
22.01.2021	12	20,1	-0,6
07.04.2021	13	19,5	0,0
07.04.2021	14	19,7	-0,2
08.04.2021	15	19,0	0,5
08.04.2021	16	19,2	0,3
09.04.2021	17	19,2	0,3
09.04.2021	18	19,0	0,5
12.04.2021	19	20,1	-0,6
12.04.2021	20	20,1	-0,6
13.04.2021	21	19,8	-0,3
13.04.2021	22	19,5	0,0
24.04.2021	23	19,0	0,5
03.05.2021	24	19,7	-0,2
03.05.2021	25	20,0	-0,5

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{\bar{x}}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{s_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,168 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$s_{bias_{rel}} = \frac{s_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{s_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_c_{rel} = \sqrt{u(R_w)_{rel}^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_c_{rel} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_c_{rel} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{x} =$	19,668
n =	25
$U(k=2)$	0,350 µg/l
$u(C_{ref})$	0,175 µg/l
bias _{rel}	0,862 %
$u(C_{ref})_{rel}$	0,90 %
$s_{bias_{rel}}$	2,321
$u(bias)_{rel} =$	1,2 %

Tulemus:

$u_c_{rel} =$	2,6 %
$u_c =$	0,515 µg/l
$U_{rel}(k=2) =$	5,2 %
$U(k=2) =$	1,031 µg/l

(19,7 ± 1,031) µg/l (k=2)

Joonis 1 Mõõtemääramatuse hindamine Cr määramiseks

**Mõõtemääramatuse hindamine
NORDTEST**

Näitaja	Mn	kontsentratsioon	50 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	50,0	µg/l
	$u_{ref} =$	1,20	µg/l
Analüüsi tulemus 17.03.2021		49,0	µg/l

1 Laborisisene reprodutseeritavus, u(Rw)

$u(Rw) = s_{Rw} =$	1,129 µg/l	juhuslik viga
$u(Rw)_{rel} =$	2,25 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, u(bias)

Kuupäev	n	Tulemus	bias
03.02.2021	1	49,9	0,1
03.02.2021	2	49,2	0,8
04.02.2021	3	49,1	0,9
04.02.2021	4	49,2	0,8
05.02.2021	5	50,1	-0,1
05.02.2021	6	50,5	-0,5
09.02.2021	7	48,3	1,7
09.02.2021	8	48,7	1,3
09.02.2021	9	51,1	-1,1
10.02.2021	10	52,0	-2,0
10.02.2021	11	51,7	-1,7
22.01.2021	12	50,1	-0,1
16.02.2021	13	50,8	-0,8
22.02.2021	14	49,7	0,3
22.02.2021	15	49,0	1,0
23.02.2021	16	49,2	0,8
23.02.2021	17	49,4	0,6
24.02.2021	18	49,7	0,3
01.03.2021	19	51,8	-1,8
02.03.2021	20	52,0	-2,0
03.03.2021	21	51,8	-1,8
15.03.2021	22	50,3	-0,3
16.03.2021	23	48,9	1,1
17.03.2021	24	49,0	1,0
29.03.2021	25	50,2	-0,2

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{x}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{s_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,068 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$S_{bias_{rel}} = \frac{s_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{S_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_c_{rel} = \sqrt{u(Rw_{rel})^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_c_{rel} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_c_{rel} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{x} =$	50,068
n =	25
$U(k=2)$	1,200 µg/l
$u(C_{ref})$	0,6 µg/l
bias _{rel}	0,136 %
$u(C_{ref})_{rel} =$	1,20 %
$S_{bias_{rel}} =$	2,257
$u(bias)_{rel} =$	1,2 %

Tulemus:

$u_c_{rel} =$	2,6 %
$u_c =$	1,253 µg/l
$U_{rel}(k=2)$	5,1 %
$U(k=2) =$	2,507 µg/l

(49.0 ± 2.507) µg/l (k=2)

Joonis 2 Mõõtemääramatuse hindamine Mn määramiseks

**Mõõtemääramatuse hindamine
NORDTEST**

Näitaja	Fe	kontsentratsioon	200 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	200,0	µg/l
	$u_{ref} =$	5,00	µg/l
Analüüsi tulemus 26.12.2020		199,5	µg/l

1 Laborisisene reprodutseeritavus, u(Rw)

$u(Rw) = s_{Rw} =$	3,699 µg/l	juhuslik viga
$u(Rw)_{rel} =$	1,84 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, u(bias)

Kuupäev	n	Tulemus	bias
02.11.2020	1	200,7	-0,7
02.11.2020	2	200,8	-0,8
03.11.2020	3	204,3	-4,3
03.11.2020	4	206,4	-6,4
04.11.2020	5	197,7	2,3
04.11.2020	6	200,1	-0,1
18.11.2020	7	195,1	4,9
18.11.2020	8	195,9	4,1
19.11.2020	9	196,7	3,3
19.11.2020	10	196,0	4,0
26.11.2020	11	199,5	0,5
26.11.2020	12	200,7	-0,7
27.11.2020	13	205,4	-5,4
27.11.2020	14	205,7	-5,7
30.11.2020	15	194,3	5,7
03.11.2020	16	204,1	-4,1
04.12.2020	17	204,8	-4,8
08.12.2020	18	202,9	-2,9
09.12.2020	19	200,4	-0,4
14.12.2020	20	207,0	-7,0
15.12.2020	21	198,4	1,6
20.12.2020	22	197,6	2,4
26.12.2020	23	200,4	-0,4
26.12.2020	24	199,5	0,5
27.12.2020	25	202,2	-2,2

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{\bar{x}}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{S_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,664 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$S_{bias_{rel}} = \frac{S_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{S_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_c_{rel} = \sqrt{u(Rw_{rel})^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_c_{rel} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_c_{rel} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{x} =$	200,664
n =	25
$U(k=2)$	5,000 µg/l
$u(C_{ref})$	2,5 µg/l
bias _{rel}	0,332 %
$u(C_{ref})_{rel}$	1,25 %
$S_{bias_{rel}}$	1,850
$u(bias)_{rel}$	1,3 %

Tulemus:

$u_c_{rel} =$	2,3 %
$u_c =$	4,493 µg/l
$U_{rel}(k=2)$	4,5 %
$U(k=2) =$	8,987 µg/l

(199,5 ± 8,987) µg/l (k=2)

Joonis 3 Mõõtemääramatuse hindamine Fe määramiseks

**Mõõtemääramatuse hindamine
NORDTEST**

Näitaja	Cu	kontsentratsioon	19,6 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	19,6	µg/l
	$u_{ref} =$	0,45	µg/l
Analüüsi tulemus 05.05.2021		18,9	µg/l

1 Laborisisene reprodutseeritavus, u(Rw)

$u(Rw) = s_{Rw} =$	0,613 µg/l	juhuslik viga
$u(Rw)_{rel} =$	3,12 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, u(bias)

Kuupäev	n	Tulemus	bias
22.04.2021	1	19,2	0,4
22.04.2021	2	20,0	-0,4
23.04.2021	3	19,8	-0,2
23.04.2021	4	19,7	-0,1
28.04.2021	5	19,0	0,6
28.04.2021	6	19,3	0,3
28.04.2021	7	19,8	-0,2
29.04.2021	8	20,1	-0,5
29.04.2021	9	21,0	-1,4
30.04.2021	10	19,7	-0,1
30.04.2021	11	19,5	0,1
04.05.2021	12	18,9	0,7
04.05.2021	13	18,7	0,9
05.05.2021	14	18,9	0,7
05.05.2021	15	19,0	0,6
06.05.2021	16	20,5	-0,9
06.05.2021	17	20,1	-0,5
06.05.2021	18	19,9	-0,3

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{\bar{x}}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{s_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,017 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$S_{bias_{rel}} = \frac{S_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{S_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_c_{rel} = \sqrt{u(Rw_{rel})^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_c_{rel} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_c_{rel} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{X} =$	19,617
n =	18
$U(k=2)$	0,450 µg/l
$u(C_{ref})$	0,225 µg/l
bias _{rel}	0,085 %
$u(C_{ref})_{rel} =$	1,15 %
$S_{bias_{rel}} =$	3,127
$u(bias)_{rel} =$	1,2 %

Tulemus:

$u_c_{rel} =$	3,3 %
$u_c =$	0,629 µg/l
$U_{rel}(k=2) =$	6,7 %
$U(k=2) =$	1,259 µg/l

(18,9 ± 1,259) µg/l (k=2)

Joonis 4 Mõõtemääramatuse hindamine Cu määramiseks

**Mõõtemääramatuse hindamine
NORDTEST**

Näitaja	Mo	kontsentratsioon	19,3 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	19,3	µg/l
	$U_{ref} =$	0,65	µg/l
Analüüsi tulemus 17.02.2021		19,9	µg/l

1 Laborisisene reprodutseeritavus, u(Rw)

$u(Rw) = s_{Rw} =$	0,877 µg/l	juhuslik viga
$u(Rw)_{rel} =$	4,48 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, u(bias)

Kuupäev	n	Tulemus	bias
28.01.2021	1	19,0	0,3
28.01.2021	2	19,6	-0,3
29.01.2021	3	19,0	0,3
29.01.2021	4	18,9	0,4
15.02.2021	5	18,2	1,1
15.02.2021	6	18,7	0,6
16.02.2021	7	18,7	0,6
16.02.2021	8	18,9	0,4
17.02.2021	9	19,9	-0,6
17.02.2021	10	19,6	-0,3
18.02.2021	11	20,0	-0,7
18.02.2021	12	20,4	-1,1
18.02.2021	13	20,5	-1,2
19.02.2021	14	21,0	-1,7
19.02.2021	15	21,4	-2,1
19.02.2021	16	20,5	-1,2
06.05.2021	17	18,9	0,4
06.05.2021	18	19,0	0,3
06.05.2021	19	19,4	-0,1

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{\bar{x}}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{s_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,258 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$S_{bias_{rel}} = \frac{S_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{S_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_{c_{rel}} = \sqrt{u(Rw_{rel})^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_{c_{rel}} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_{c_{rel}} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{X} =$	19,558
n =	19
$U(k=2)$	0,650 µg/l
$u(C_{ref})$	0,325 µg/l
bias _{rel}	1,336 %
$u(C_{ref})_{rel}$	1,68 %
$S_{bias_{rel}}$	4,544
$u(bias)_{rel}$	2,2 %

Tulemus:

$u_{c_{rel}} =$	5,0 %
$u_c =$	0,990 µg/l
$U_{rel}(k=2)$	9,9 %
$U(k=2) =$	1,980 µg/l

(19,9 ± 1,980) µg/l (k=2)

Joonis 5 Mõõtemääramatuse hindamine Mo määramiseks

**Mõõtemääramatuse hindamine
NORDTEST**

Näitaja	Cd	kontsentratsioon	1,99 µg/l
	$\bar{x}_{ref} =$	1,99	µg/l
	$u_{ref} =$	0,03	µg/l
Analüüsi tulemus 26.12.2020		1,99	µg/l

1 Laborisene reprodutseeritavus, u(Rw)

$u(Rw) = s_{Rw} =$	0,029 µg/l	juhuslik viga
$u(Rw)_{rel} =$	1,47 %	suhteline juhuslik viga

2 Süstemaatiline hälve, u(bias)

Kuupäev	n	Tulemus	bias
04.01.2021	1	1,98	0,01
04.01.2021	2	2,03	-0,04
05.01.2021	3	2,04	-0,05
05.01.2021	4	2,00	-0,01
13.01.2021	5	1,99	0,00
13.01.2021	6	1,99	0,00
14.01.2021	7	2,06	-0,07
19.01.2021	8	2,00	-0,01
20.01.2021	9	2,04	-0,05
20.01.2021	10	2,03	-0,04
22.01.2021	11	1,96	0,03
22.01.2021	12	1,97	0,02
07.04.2021	13	1,98	0,01
07.04.2021	14	1,99	0,00
08.04.2021	15	1,97	0,02
08.04.2021	16	1,96	0,03
09.04.2021	17	1,99	0,00
09.04.2021	18	2,00	-0,01
12.04.2021	19	1,99	0,00
12.04.2021	20	2,02	-0,03
13.04.2021	21	1,98	0,01
13.04.2021	22	1,96	0,03
24.04.2021	23	2,05	-0,06
03.05.2021	24	2,01	-0,02
03.05.2021	25	2,03	-0,04

$$u(R_w) = s_{R_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

$$u(R_w)_{rel} = \frac{u(R_w)}{x}$$

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \frac{s_{bias}^2}{n} + u(C_{ref})^2}$$

$$bias = \bar{X}_{ref} - \bar{X}_{lab} = -0,011 \text{ µg/l}$$

$$bias_{rel} = \frac{bias}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(C_{ref})_{rel} = \frac{u(C_{ref})}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$S_{bias_{rel}} = \frac{S_{bias}}{C_{ref}} \cdot 100$$

$$u(bias)_{rel} = \sqrt{bias_{rel}^2 + u(C_{ref})_{rel}^2 + \left(\frac{S_{bias_{rel}}}{n}\right)^2}$$

$$u_{c_{rel}} = \sqrt{u(Rw_{rel})^2 + u(bias)_{rel}^2}$$

$$u_c = \frac{u_{c_{rel}} \cdot X_{lab}}{100}$$

$$U_{rel}(k=2) = u_{c_{rel}} \cdot 2$$

$$U(k=2) = U_c \cdot 2$$

$\bar{X} =$	2,001
n =	25
$U(k=2)$	0,030 µg/l
$u(C_{ref})$	0,015 µg/l
bias _{rel}	0,543 %
$u(C_{ref})_{rel}$	0,75 %
$S_{bias_{rel}}$	1,479
$u(bias)_{rel}$	0,9 %

Tulemus:

$u_{c_{rel}} =$	1,7 %
$u_c =$	0,035 µg/l
$U_{rel}(k=2)$	3,5 %
$U(k=2) =$	0,069 µg/l

(1,99 ± 0,069) µg/l (k=2)

Joonis 6 Mõõtemääramatuse hindamine Cd määramiseks