

Kemian metrologia

Metrologian neuvottelukunta

Kemian metrologia

Metrologian neuvottelukunta

Tekninen toimittaja

Jaana Järvinen

VTT MIKES

ISBN 978-951-38-8792-6

VTT Technology 428

ISSN-L 2242-1211

ISSN 2242-122X (Verkkójulkaisu)

DOI: 10.32040/2242-122X.2024.T428

Copyright © VTT 2024

JULKAISIJA – PUBLISHER

VTT

PL 1000

02044 VTT

Puh. 020 722 111

<https://www.vtt.fi>

VTT

P.O. Box 1000

FI-02044 VTT, Finland

Tel. +358 20 722 111

<https://www.vttresearch.com>

Alkusanat

Kemian metrologian tavoitteena on parantaa ja varmentaa kemiallisten mittausten luotettavuutta ja jäljitettävyyttä SI-yksiköihin. Ensimmäinen kemian metrologian opas laadittiin vuonna 2005 Metrologian neuvottelukunnan kemian jaoston ja kutsuttujen asiantuntijoiden toimesta. Nyt julkaistu päivitys pohjautuu oppaan ensimmäiseen versioon. Oppaan tarkoitus on antaa kemisteille yleiskuvaus kemian metrologiaan kuuluvista periaatteista ja menettelyistä sekä johdattaa lukijat kansainvälisten syventävien oppaiden pariin, joita on ilmestynyt runsaasti mm. Eurachem:n ja CITAC:n kautta. Oppaassa on lukuisia viittauksia eri järjestöjen kotisivuille ja niiden julkaisemiin oppaisiin.



METROLOGIAN NEUVOTTELUKUNTA

Sisällysluettelo

Alkusanat	3
Sisällysluettelo	4
1 Yleistä metrologiasta	6
2 Johdanto kemian metrologiaan	8
2.1 Määritelmiä.....	9
2.2 Kemian metrologian primaarimenetelmät	10
2.3 Isotooppilaimennus massaspektrometria (IDMS).....	11
2.4 Gravimetria.....	11
2.5 Titrimetria	12
2.6 Kulometria	12
2.7 Jäätymispisteen alenema	13
2.8 Otsonin primaarimenetelmä.....	13
3 Jäljitettävyys kemiallisissa mittauksissa	15
4 Mittausepävarmuus	18
4.1 Määritelmä.....	18
4.2 Päätössääntö.....	20
4.3 Mittausepävarmuuden arvioinnin vaiheet	22
5 Menetelmän verifiointi ja validointi	30
5.1 Mitä on verifiointi ja validointi?	30
5.2 Milloin verifiointi tai validointi on tarpeen?.....	31
5.3 Validoinnin suunnittelu ja raportointi.....	32
6 Vertailumateriaalit	33
6.1 Vertailumateriaalilajit ja niiden luokittelu	33
6.2 Vertailumateriaalien jäljitettävyys	35
6.3 Vertailumateriaalien saatavuus.....	35
6.4 Vertailumateriaalien käyttötavat.....	35

6.4.1	Menetelmän validointi ja mittausepävarmuuden määrittäminen	35
6.4.2	Kalibrointi	36
6.4.3	Laadunvarmistusmenettelyt.....	36
6.5	Vertailumateriaalin sopivuuden arvioiminen.....	36
6.6	Laboratorion omien vertailumateriaalien valmistus.....	37
7	Pätevyyden osoitus vertailumittauksilla	38
7.1	Vertailumittausten järjestäjä.....	39
7.2	Milloin laboratorioden välinen vertailumittaus on tarpeen	40
7.3	Vertailumittautulosten käsittely.....	41
8	Laboratorion sisäinen laadunvarmistus.....	45
9	Kvalitatiivisen analyysin metrologia	48
10	Jatkuvatoimisten mittausten metrologia.....	49
	Kiitokset.....	50
	Kirjallisuutta ja linkkejä	51
	Liite 1 Kansainvälinen yhteistyö kemian metrologian alalla.....	55

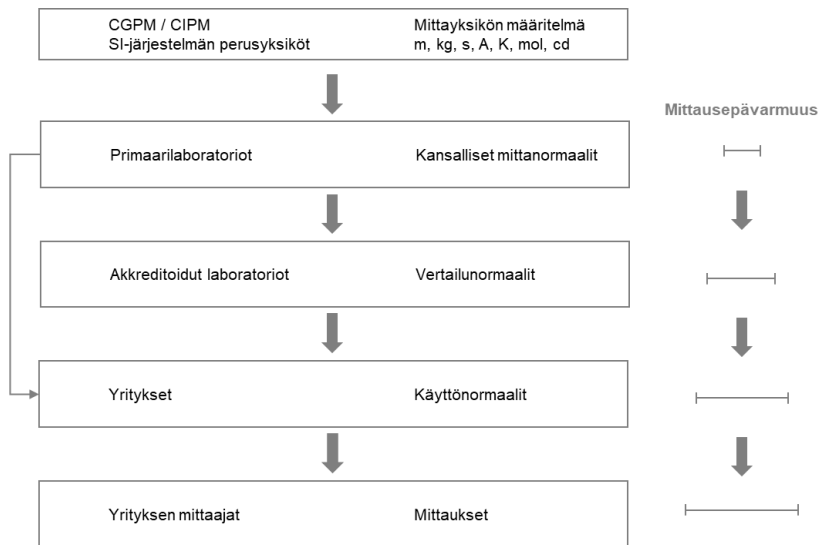
1 Yleistä metrologiasta

Metrologialla on pitkälle historiaan ulottuvat perinteet. Kansainvälisen yhteistyön lähtökohtana on vuonna 1875 solmittu ns. metrisopimus. Samaan aikaan perustettiin kansainvälinen paino- ja mittatoimisto Pariisiin ja yhtenäisen mittajärjestelmän kehittäminen annettiin neljän vuoden välein kokoontuvan yleisen paino- ja mittakonferenssin (CGPM) tehtäväksi. Kansainvälinen SI-mittayksikköjärjestelmä otettiin käyttöön vuonna 1960. SI-järjestelmään tehtiin merkittävä uudistus vuonna 2019, jossa yksikköjärjestelmän pohjaksi kiinnitettiin seitsemän luonnossa esiintyvän vakion lukuarvot ja kaikki seitsemän perusyksikköä määriteltiin noiden vakioiden avulla. Uudistuksen myötä perusyksiköistä, kuten kilogramma, ampeeri, kelvin ja mooli määritelmät on nyt sidottu Planckin vakion, alkeisvarauksen, Boltzmannin vakion ja Avogadron vakion kiinnitettyihin lukuarvoihin. Moolin uusi määritelmä ei enää ole riippuvainen massan yksiköstä, mikä selventää ainemäärän ja massan eroa.

Ainemäärän yksikkö mooli otettiin mukaan SI-mittayksikköjärjestelmään vuonna 1971, yksitoista vuotta koko kansainvälisen SI-mittayksikköjärjestelmän käyttöönotosta. Vasta vuonna 1990 monet kemiallisten mittaustulosten vertailtavuudesta ja jäljitettävyydestä huolta kantaneet järjestöt esittivät kemian metrologian aseman vakiinnuttamista. Kemian metrologia pääsi todelliseen alkuunsa vuonna 1993, kun ns. metrisopimukseen perustuva kansainvälinen paino- ja mittakomitea (CIPM) perusti ainemäärää käsittelevän asiantuntijakomitean (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, CCQM). Sitä ennen oli jo vuonna 1989 perustettu kemiallisten mittausten jäljitettävyyttä edistämään eurooppalaisten analyttisten laboratorioden järjestö Eurachem ja vuonna 1993 kansainvälinen järjestö CITAC. Tarkemmin kansainvälisestä yhteistyöstä kemian metrologian alalla on kerrottu liitteessä 1.

Mittausten luotettavuuden perusedellytys on metrologinen jäljitettävyyys ja kalibrointi. Mittausten ja kalibrointien jäljitettävyyys lähtee mittayksiköiden määritelmästä ja SI-järjestelmän perusyksiköistä, joihin primaarilaboratoriot perustavat kansalliset mittanormaalit. Akkreditoitujen laboratoriot saavat mittauksiinsa jäljitettävyyden primaarilaboratorioiden vertailunormaalien kautta. Yritysten tekemille mittauksille ja niissä käytettäville käyttönormaleille tulee jäljitettävyyys joko suoraan primaarilaboratorioilta tai akkreditoitujen laboratorioden

kautta. Mittausepävarmuus kasvaa jokaisessa vaiheessa. Yksinkertaistettu jäljitettävyyshetju mittayksikön määritelmästä käytännön mittauksiin on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Yksinkertaistettu jäljitettävyyshetju mittayksikön määritelmästä käytännön mittauksiin.

Kansalliset metrologialaitokset toimivat metrologiajärjestelmän kehittäjinä. Suomessa kansallisen mittanormaalijärjestelmän ylläpidosta ja kehittämisestä vastaa VTT:n Mittatekniikan keskus (VTT MIKES). VTT MIKES osallistuu aktiivisesti kansainväliseen yhteistyöhön ja huolehtii siitä, että suomalainen metrologia on kansainväliset tasovaatimukset täyttävää. Tarkemmin VTT MIKES:n toimintaan ja yleisesti metrologiaan voi tutustua sen internet-sivuilla (www.mikes.fi). VTT MIKES:n tukena metrologian kehittämisessä on valtioneuvoston nimittämä Metrologian neuvottelukunta, jossa kemian jaoston tehtävänä on edistää tämän alan metrologista kehitystä. Jaosto antaa lausuntoja ja ohjeita sekä osallistuu koulutuksen ja opetuksen kehittämiseen.

2 Johdanto kemian metrologiaan

Luotettavien mittausten keskeisiä kulmakiviä ovat mittaajien pätevyys, mittausten jäljitettävyys sekä tarkkuuden tunteminen. Teollistuneessa maassa mittaamista sisältävien tuotteiden arvo on vähintään puolet bruttokansantuotteesta eli Suomessa useita kymmeniä miljardeja euroja. Pelkästään mittaamiseen on arvioitu käytettävän 3 % – 6 % bruttokansantuotteesta, ja teollisuuden ja terveydenhuollon kuluista jopa 10 % – 15 % johtuu mittauksista. Kemiallisten mittausten osuus on puolet kaikista mittauksista, joten luotettavuuden parantamisella on suurta taloudellista merkitystä. Prosentin virhe mineraalien tai malmien metallimäärityksissä voi aiheuttaa laivalastin arvossa kymmenien tuhansien eurojen virheellisyys. Vielä pienempää mittausepävarmuutta tarvitaan jalometalliromun kulta- ja platinapitoisuuksien määrityksissä. Samoin öljyn rikkipitoisuus, juomien alkoholipitoisuus, bensiinin oktaaniluku tai teollisuuden päästöt ovat suoraan kannattavuuteen liittyviä mittauksia. USA:n terveysministeriö on laskenut, että 3 % mittausvirhe kolesterolin mittauksissa aiheuttaa 5 % vääriä positiivisia tai negatiivisia tuloksia. Väärien tulosten takia aloitetut hoitotoimenpiteet ja turhat uusintamittaukset aiheuttavat 100 miljoonan dollarin ylimääräiset kustannukset vuosittain. Kustannuksia lisäävät myös mittausten toistamistarpeet, jos mittaustulosten luotettavuutta epäillään. Oleellista on, että mittaamisen jäljitettävyys ja luotettavuus ketju saadaan katkeamattomaksi ja toimimaan kaikilla tasoilla.

Mittaustulokset ovat luotettavia, kun niiden käyttötarkoitusta vastaava tarkkuus on määritetty ja kun mittausepävarmuus tunnetaan. Mittausepävarmuuden tuntemiseen tarvitaan tietoutta mittauksen jäljitettävydestä käytettyyn mittayksikköön, useimmiten SI-mittayksikköjärjestelmän mittayksiköihin tai varmennettuun vertailumateriaaliin. Jäljitettävyys ja mittausepävarmuus ovat keskeisiä metrologisia käsitteitä. Kaikki näiden määrittämiseen liittyvät tekijät kemiallisessa analytiikassa muodostavat kemian metrologian (engl. metrology in chemistry). Kemian metrologia on perusta myös kaikelle muulle kemiallisten mittausten luotettavuuteen vaikuttaville tekijöille, joita arvioidaan mm. laboratorioden akkreditoinnissa kansainvälisen standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 mukaan (Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset).

SFS-OPAS 99, 2010 (mukailtu): Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM):

Mittausepävarmuus: ei-negatiivinen parametri, joka käytettyjen tietojen perusteella kuvaa mittaussuurelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua.

Metrologinen jäljitettävyys: mittaustuloksen ominaisuus, jonka avulla tulos voidaan yhdistää referenssiin dokumentoidulla katkeamattomalla kalibrointien ketjulla, jonka jokainen kalibrointi vaikuttaa mittausepävarmuuteen.

Mittanormaali: suureen määritelmän realisaatio (esimerkiksi kiintomitta, mittaustilaite, vertailuaine tai mittausjärjestelmä), jolla on ilmoitettu suureen arvo ja siihen liittyvä mittausepävarmuus ja jota käytetään referenssinä.

2.1 Määritelmiä

Metrologia eli mittauksia käsittelevä tieteen ala on alkujaan ollut fysiikan osatiede, minkä takia sen kemiaan soveltaminen on edistynyt hitaasti. Periaatteessa kemian ja fysiikan metrologian peruseriaatteet, jäljitettävyys ja mittausepävarmuus, ovat samoja. Kemian ja fysiikan metrologian käytännön toteutukset eroavat kuitenkin monilta osin toisistaan. Fysikaalisissa mittauksissa jäljitettävyys toteutetaan yleensä kalibrointiketjun avulla. Siinä käytettyä mittalaitetta verrataan referenssilaitteeseen eli käyttönormaaliin, jota puolestaan verrataan tarkemman tason mittanormaaliin. Vertailujen ketju päättyy lopulta kyseisen mittayksikön määritelmän mukaiseen toteutukseen jossakin kansallisessa mittanormaallaboratoriossa. Kussakin vertailussa eli kalibroinnissa määritetään tutkittavan mittalaitteen näyttämän (tai nimellisarvon) poikkeama mittanormaaliin määritetystä todellisesta arvosta. Kalibroinnin tuloksena siis saadaan mittavälineen nimellisarvon tai näyttämän keskimääräinen virhe ja sen epävarmuus eli luotettavuus. Ilman tietoa mittausepävarmuudesta tulosta ei voida pitää jäljitettävänä eikä tulosta voida järkevällä tavalla verrata muihin tuloksiin. Kalibroinnista annetaan kalibrointitodistus ja yleensä kalibroituun mittavälineeseen kiinnitetään tarra, josta ilmenee mm. kalibrointipäivämäärä.

Fysikaalisiin mittauksiin verrattuna kemiassa mittaustulos riippuu usein merkittävästi enemmän näytteen laadusta, näytetyypistä ja matriisista. Tämän vuoksi kemiassa käytetään erilaisia jäljitettävyysmenetelmiä kuin fysikaalisissa mittauksissa. Käytännön kemiassa jäljitettävyyden keskeisiä elementtejä ovat mm. vertailumateriaalit, vertailumittaukset, menetelmien validointi ja mittausepävarmuuden määrittäminen. Tässä oppaassa näistä asioista annetaan yleiskuvaus ja viitteitä syventäviin julkaisuihin. Mutta sitä ennen luodaan vielä katsaus niihin menetelmiin, joilla jäljitettävyys SI-mittayksikköjärjestelmän ainemäärän perusyksikköön mooliin voidaan luoda.

2.2 Kemian metrologian primaarimenetelmät

Myös kemian metrologiassa, kuten metrologiassa yleensä, pyritään kemiallisten mittausten jäljitettävyys ulottamaan aina SI-järjestelmän perusyksikköihin kuuluvan moolin määritelmään saakka.

Mittayksikköasetuksen muutos 431/2020 (mukailtu):

Mooli: Yksi mooli sisältää täsmälleen $6,02214076 \times 10^{23}$ perusosasta (perusosaset voivat olla atomeja, molekyyilejä, ioneja, elektroneja, muita hiukkasia tai tällaisten hiukkasten määriteltyjä ryhmiä). Tämä luku on Avogadron vakion N_A kiinteä lukuarvo, jonka yksikkönä on mol^{-1} , ja sitä kutsutaan nimityksellä Avogadron luku.

CCQM on määritellyt kemian metrologian primaarimenetelmät (primary method, primary direct method ja primary ratio method) ja primaarivertailumateriaalit (primary reference material) sekä järjestää niihin liittyviä kansainvälisiä vertailumittauksia. Primaarimenetelmät jaotellaan edelleen suoraksi (primary direct method) ja suhteelliseksi (primary ratio method) primaarimenetelmäksi. Suoralla primaarimenetelmällä mitataan suureen arvoa vertaamatta sitä saman suureen mittanormaaliin. Näitä menetelmiä ovat esimerkiksi kulometria ja gravimetria. Suhteellisessa primaarimenetelmässä mitataan suureen arvon ja sen mittanormaalin arvon välinen suhde; sen toiminta täytyy olla täysin määritetty mittausta kuvaavan yhtälön avulla. Tällainen menetelmä on esimerkiksi isotooppilaimennusmassaspektrometria (Isotope Dilution Mass Spectrometry, IDMS). Eri primaarimenetelmiä voidaan käyttää myös yhdessä.

Primaarimenetelmäksi kutsutaan mittausten menetelmää, jolla on korkeimmat mahdolliset metrologiset ominaisuudet, sen toiminta on täysin kuvattu ja ymmärretty ja sille voidaan tehdä laskelma kokonaisepävarmuudesta SI-yksiköiden avulla.¹

Primaarimenetelmiä ovat:

- isotooppilaimennus massaspektrometria (IDMS)
- gravimetria
- titrimetria
- kulometria
- jäätymispisteen alenema
- otsonin primaarimenetelmä.

Näistä menetelmistä on IDMS-menetelmällä eniten käytännön merkitystä suhteellisena primaarimenetelmänä, koska sitä voidaan käyttää myös kompleksisissa matriiseissa (esimerkiksi kliinisessä kemiassa) tuottamaan SI-

¹ BIPM (1999). Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM). 5th Meeting (February 1999), 43 s. <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/5-1999>

jäljitettäviä mittaustuloksia. Primaarimenetelmiä käytetään ensisijaisesti kemiallisten primaarinormaalien valmistamiseen. Periaatteessa niitä voidaan käyttää kaikilla tasoilla, esimerkiksi myös rutiinilaboratorioissa. Kvantitatiivisella NMR:llä on potentiaalia primaarimenetelmäksi, mutta sen soveltaminen käyttöön vaatii vielä lisätutkimuksia.² Korkeat käyttökustannukset rajaavat kuitenkin niiden käytön lähinnä kansallisille mittanormaalilaboratoriolle ja tutkimuslaitoksille. Seuraavassa lyhyt kuvaus kustakin primaarimenetelmästä.

2.3 Isotooppilaimennus massaspektrometria (IDMS)

IDMS-menetelmässä tunnettu ja yleensä SI-jäljitettävästi punnitsemalla määritetty määrä tietyn aineen isotooppia lisätään näytteeseen ennen kuin mitään kemiallista käsittelyä on aloitettu. Tutkittavan alkuaineen ja lisätyn isotoopin kemiallisesta ja fysikaalisesta samankaltaisuudesta johtuen alkuperäinen isotooppien välinen suhde ei muutu myöhemmissä tarpeellisissa kemiallisissa prosesseissa mm. massaspektrometrisessä määrittämisessä, vaikka aineen saanto ei ole täydellinen sitä edeltävissä välivaiheissa. Määritettävän aineen määrä näytteessä voidaan laskea tunnetun isotooppilisäyksen ja tutkittavan aineen suhteesta, joka määritetään massaspektrometrilla. Laskentayhtälö on muotoa:

$$n_a = \frac{(R_s - R_m) \cdot (1 + R_a)}{(R_m - R_a) \cdot (1 + R_s)} \cdot n_s$$

missä

n_a = aineen määrä näytteessä

R_s = isotooppien määrän suhde tunnetussa lisäyksessä

R_m = isotooppien määrän suhde tunnetun lisäyksen ja näytteen seoksessa

R_a = isotooppien määrän suhde näytteessä

n_s = isotoopin määrä.

Yleensä IDMS antaa pienemmän mittausepävarmuuden kuin muut primaarimenetelmät. Ainoastaan näytteen esikäsittelyyn liittyvät tekijät lisäävät merkittävämmän lopputuloksen epävarmuutta.

2.4 Gravimetria

Gravimetrisessä analyysissä määritettävä analyytti erotetaan näytteestä punnittavassa muodossa (esimerkiksi saostamalla) ja massa tai aineen määrä lasketaan punnitun aineen määrästä. Sen stoikiometrinen koostumus tulee olla tunnettu. Laskentayhtälö on yksinkertainen:

² Botana, L. M. (2018). Environmental Toxicology. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 269 s.

$$m_a = f \cdot m_w$$

missä

m_a = määritettävän analyytin massa

f = vain atomimassoista riippuva kerroin (suhteelliset atomimassat tunnetaan useimmiten riittävällä tarkkuudella)

m_w = punnitun ainemäärän massa.

Epätarkkuutta menetelmään tuo se, että kemialliset erotusmenetelmät eivät koskaan ole täydellisiä. Muun muassa saostuksessa osa punnittavasta sakasta liukenee aina jonkin verran suodokseen, vaikkakin liukoisuus olisi hyvin pieni. Lisäksi sakkaan voi sitoutua myös vieraita aineosia tai sakan haihtuvuus punnitusta edeltävissä toimenpiteissä voi kasvattaa mittausepävarmuutta.

2.5 Titrimetria

Titrimetriassa analyytin pitoisuus määritetään lisäämällä näytteeseen tunnetun väkevyyistä liuosta ekvivalentti määrä. Edellytyksenä on, että käytettävä kemiallinen reaktioyhtälö tunnetaan tarkoin. Laskentayhtälö on:

$$n_a = c_t \cdot V_t$$

missä

n_a = analyytin ainemäärä näytteessä

V_t = titrausliuoksen tilavuus

c_t = titrausliuoksen konsentraatio.

Menetelmällä saadaan SI-jäljitettävyys massaun. Mittausepävarmuutta kasvattaa erityisesti ekvivalenttikohdan määrittämiseen liittyvät ongelmat. Titrimetriaa käytetään mm. SI-jäljitettävien vertailumateriaalien sertifiointissa.

2.6 Kulometria

Kulometria on erityisen tärkeä kemiallinen primaarimenetelmä. Ainemäärä määritetään suoraan elektrokemiallisessa reaktiossa sähkövirran ja ajan avulla. Mitään referenssiä puhtaaseen aineeseen ei tarvita. Sen sijaan referenssinä on elektronien ainemäärä, joka voidaan määrittää Faradayn vakion tunnetulla tarkkuudella. Sen arvo $F = 96\,485,332\,123\text{ C mol}^{-1}$ on riittävän tarkka kulometrisiin määrittäyksiin. Yleinen laskentayhtälö on:

$$n_a = \frac{1}{z \cdot F} \cdot \int I dt$$

missä

n_a = analyytin ainemäärä (konsentraatio)

z = reaktioyksikössä vaihtuneiden elektronien määrä

F = Faradayn vakio

I = sähkövirta

t = aika.

Tärkeä edellytys on, että mitattu virta on yksiselitteisesti peräisin mitattavasta reaktiosta. Muita virtaa tuottavia reaktioita ei saisi esiintyä. Kulometriset menetelmät toteutetaan useimmiten potentiometrisinä titrauksina.

Epävarmuustekijät muodostuvat samoista tekijöistä kuin gravimetriassa ja titrimetriassa. Näillä rajoituksilla menetelmää käytetään pääasiassa puhtauden määrittämiseen aineille, joita käytetään korkeatasoisina vertailumateriaaleina.

2.7 Jäätymispisteen alenema

Eräät liuosten ominaisuudet riippuvat, ainakin likimääräisesti, vain liuenneen aineen molekyylien luvusta tilavuusyksikköä kohti, mutta ei niiden laadusta. Tällaisia ominaisuuksia nimitetään kolligatiivisiksi ominaisuuksiksi. Periaatteessa kaikilla aineiden kolligatiivisiin ominaisuuksiin perustuvilla mittauksilla, kuten kiehumispisteen kohoamalla ja jäätymispisteen alenemalla, on potentiaalisia mahdollisuuksia toimia kemian metrologian primaarimenetelmänä. Jäätymispisteen alenemassa jäätymislämpötilan muutos on:

$$dT = k \cdot b$$

missä

dT = jäätymispisteen alenema

k = ainekohtainen kryoskooppinen vakio

b = liuotettavan aineen molaalisuus.

2.8 Otsonin primaarimenetelmä

Primaarimenetelmien erikoistapaus on ilmanlaatumittauksiin liittyvä alailmakehän otsonin kalibrointi. Tyypillisesti kaasujen primaarimenetelmät ovat gravimetrisiä, koska otsonia ei voi säilyttää (esimerkiksi kaasusylinterissä), se pitää tuottaa varta vasten kalibrointia varten. Tätä varten NIST (National Institute of Standards and Technology) on valmistanut rajallisen määrän otsonin standardireferenssifotometrejä (SRP), jotka ovat kukin primaarimenetelmiä, joita

vertaillaan toisiinsa määraajoin. Otsonin mooliosuus (c) kaasuseoksessa lasketaan yhtälöllä

$$c = \frac{-1}{\sigma \cdot L} \cdot \frac{k \cdot T}{p} \cdot \ln(I/I_0)$$

missä

c = otsonin mooliosuus

σ = otsonimolekyylin vaikuttavuusala

L = SRP:n absorptioputken pituus

k = Boltzmannin vakio

T = lämpötila

p = ilmanpaine

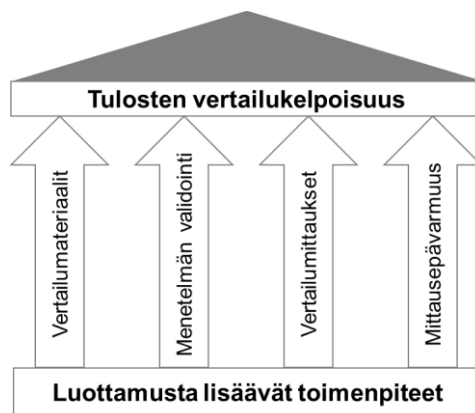
I = UV-valon intensiteetti näytteenkaasussa

I_0 = UV-valon intensiteetti nollakaasussa.

Menetelmän mittausepävarmuuteen vaikuttaa erityisesti otsonimolekyylin vaikuttavuusala.

3 Jäljitettävyys kemiallisissa mittauksissa

Joskus laboratorioiden välisissä vertailumittauksissa ilmenee, että kemiallisten mittausten tuloksien vertailukelpoisuus ei ole riittävä. Osittain tämä johtuu siitä, että kemiallisissa mittauksissa ei ole vielä omaksuttu metrologisia peruseriaatteita jäljitettävydestä ja mittausepävarmuudesta. Jotta mittaustuloksista saataisiin vertailukelpoisia riippumatta mittausajankohdasta tai paikasta, on tärkeää, että kaikki yksittäiset mittaustulokset on linkitetty johonkin yhteisesti tunnettuun stabiiliin vertailumateriaaliin tai mittanormaaliiin. Tällöin tulosten luotettavuutta voidaan arvioida ko. vertailumateriaalin tai mittanormaaliiin suhteen ja näin muodostuu jäljitettävyysketju tunnettuine mittausepävarmuusarvioineen. Kemiallisen mittauksen luotettavuutta ja tulosten vertailukelpoisuutta lisää vertailumateriaalien käyttö, menetelmän validointi, tehtävät vertailumittaukset ja laskettu mittausepävarmuus. Nämä kemiallisten mittausten jäljitettävyysketjun keskeiset elementit on esitetty kuvassa 2.

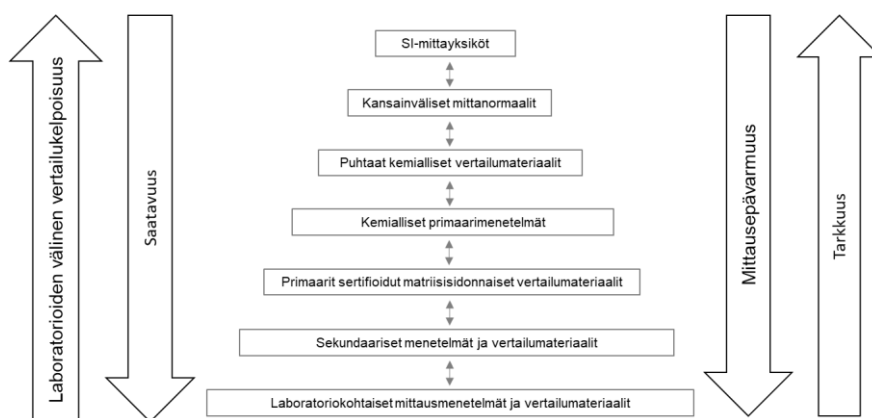


Kuva 2. Kemiallisten mittausten jäljitettävyysketjun keskeiset elementit.

Kemiallisen mittauksen laskennalliseen tulokseen voivat vaikuttaa monien eri suureiden mittaustulokset, kuten massa, tilavuus ja kemiallisen vertailuaineen konsentraatio. Jotta koko kemiallisen mittauksen mittaustulos olisi jäljitettävä, tulee

kaikkien mittauksen lopputulokseen vaikuttavien mittaustapahtumien olla myös jäljitettäviä. Myös muiden mittaustuloksen laskennalliseen kaavaan kuulumattomat tekijät kuten pH, aika ja lämpötila jne. voivat merkittävästi vaikuttaa tulokseen. Tällöin näillekin mittauksille tulee varmistaa jäljitettävyys.

Vertailumateriaalien ja menetelmien vertailukelpoisuuden, saatavuuden, mittausepävarmuuden ja tarkkuuden välillä on suurtakin vaihtelua vertailumateriaalista tai menetelmästä riippuen. Laboratorioiden välinen vertailukelpoisuus ja menetelmien tarkkuus ovat suurempia mitä lähempänä jäljitettävyysketjussa ollaan SI-mittayksiköitä kuten esimerkiksi kilogrammaa tai moolia. Vertailumateriaalien saatavuus helpottuu ja mittausepävarmuus kasvaa mitä kauemmas SI-mittayksiköistä mennään. Kemiallisten mittausten jäljitettävyyden suhteita on kuvattu kuvassa 3.



Kuva 3. Kemiallisten mittausten jäljitettävyys.

Kemiallisissa mittauksissa esiintyvien fysikaalisten suureiden (massa, tilavuus jne.) kohdalla jäljitettävyyden toteuttaminen on usein selväpiirteistä käytettävien mittalaitteiden kalibrointien kautta. Ongelmallisemmat alueet kemiallisissa mittauksissa tulevat esiin menetelmien validoinneissa ja kalibroinneissa. Validoinnin avulla todetaan, että menetelmä todella mittaa sitä, mitä sen on tarkoituskin mitata (esimerkiksi metyylielohopeapitoisuutta kalassa) ja että tulosten laskemiseen käytettävä mittausyhtälö tuottaa oikeita tuloksia. Seuraava esimerkki valaisee, mitä kaikkea kemistin on otettava huomioon mittaustensa jäljitettävyyden varmistamiseksi.

Esimerkki. Jäljitettävyyden huomioonottaminen

(Epävirallinen käännös Eurachem/CITAC tiedotteesta, elohopeapitoisuuden määrittäminen tonnikalassa ³)

Tonnikalänäytteestä mitattu elohopeapitoisuus on $(4,03 \pm 0,11)$ mg/kg. Tulos on raportoitu kokonaiselohopeana kuivapainosta (12 h kuivausaika 105 °C lämpötilassa) ja mittausepävarmuus on raportoitu 95 % luotettavuusvälillä ($k=2$).

Tässä mittauksessa elohopea määritettiin atomiabsorbtiometriä (AAS) menetelmällä mikroaaltokäsittelyn jälkeen. Näytteet punnittiin vaa'alla, jolle oli kalibroitodistus ja jäljitettävyys massan SI-mittayksikköön. Uuttamiseen käytetty happoliuos on laimennettu mittapullossa, jonka tilavuudelle valmistaja on ilmoittanut jäljitettävyyden kansalliseen mittanormaaliin. Kalibroitikäyrä laadittiin sertifoitua matriisipohjaista vertailumateriaalia käyttäen. Kyseessä oli elohopea-vertailumateriaali, jonka pitoisuus on $(0,998 \pm 0,005)$ mg/kg ($k=2$) ja jäljitettävyys puhtaaseen elohopeaan. Mittausmenetelmä validoitiin käyttäen sopivaa sertifoitua matriisipohjaista vertailumateriaalia, jonka kokonaiselohopeapitoisuus on $(1,97 \pm 0,04)$ mg/kg ($k=2$). Tällä validoinnilla tarkistettiin menetelmän toimivuus.

Laboratorion todisteet mittaustuloksen jäljitettävyydestä:

1. Elohopealiuoksen pitoisuus: todistus sertifioidusta vertailumateriaaliliuoksesta
2. Näytteen massa: kalibroitodistus vaa'an jäljitettävästä kalibroinnista
3. Mittapullon tilavuus: valmistajan kalibroitodistus, josta ilmenee jäljitettävyys SI-mittayksiköihin
4. Kuivauslämpötila: kalibroitodistus lämpötilan jäljitettävästä kalibroinnista
5. Uutto-olosuhteet: spesifikaatioiden mukainen tarkistus
6. Kuivausaika: tavallinen kello tai sekuntikello.

Kohta 1 vaatii erityistä huomiota kalibroitiliuoksen laadun ja jäljitettävyyden varmistamiseksi. Kohdissa 2, 3 ja 6 jäljitettävyys on helposti saavutettavissa tarkoitukseen riittävällä mittausepävarmuudella käyttäen kaupallisia laitteita, joille on ilmoitettu mittausepävarmuus ja jäljitettävyys kansallisiin mittanormaaleihin. Kohdat 4 ja 5 vaativat laboratoriolta erityistä huomiota laadunvarmistuksellisiin toimenpitein.

Menetelmän validoinnissa pitää käyttää kalibroitikäyrän laatimiseen sertifoitua vertailumateriaalia. Sertifioidun matriisipohjaisen vertailumateriaalin käyttö validoinnissa on myös ehdoton edellytys, mutta se ei ole osa jäljitettävyttä, koska sitä ei käytetä kalibrointiin eikä saannon korjaukseen. Jos sertifoitua vertailumateriaalia olisi käytetty saannon korjaukseen, se olisi osa jäljitettävyttä. Kokonaisjäljitettävyyden kannalta on tärkeää kalibroida jäljitettävästi kaikki tulokseen vaikuttavat kriittiset laitteet.

³ Eurachem/CITAC (2019). Traceability of Analytical Results, 2 s.
https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/trc/ECHM_TRC_2019_EN.pdf

4 Mittausepävarmuus

4.1 Määritelmä

SFS-OPAS 99, 2010 (mukailtu): Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM):

Mittausepävarmuus: mittaustulokseen liittyvä ei-negatiivinen parametri, joka kuvaa mittaussuureen arvojen oletettua vaihtelua.

Huomautuksia:

1. Parametri voi olla esimerkiksi keskihajonta (tai sen monikerta) tai puolet luottamusvälin leveydestä.
2. Mittausepävarmuus muodostuu yleensä useista osista. Jotkut näistä osista voidaan arvioida mittaussarjan tulosten tilastollisesta jakautumasta ja niitä voidaan kuvata kokeellisen keskihajonnan avulla. Toisia osia, joita voidaan kuvata samoin keskihajonnan avulla, arvioidaan kokemukseen tai muuhun informaatioon perustuvan oletetun todennäköisyysjakautuman perusteella.

Mittausepävarmuus on kvantitatiivinen arvio niistä rajoista, joiden sisäpuolella mittaustuloksen (esimerkiksi analyytin pitoisuus, pH yms.) oletetaan olevan tietyllä todennäköisyydellä. Käytännön mittauksissa mittaustuloksen mittaasepävarmuuteen voi vaikuttaa monet tekijät, kuten näytteenotto, matriisin vaikutus ja sen aiheuttamat häiriöt, ympäristöolosuhteet, massan ja tilavuuden määrittäykseen liittyvät epävarmuudet, vertailuarvot, mittausmenetelmään liittyvät arviot ja oletukset, sekä muut satunnaiset ja systemaattiset tekijät. Mittausepävarmuus määritetään yleensä käyttäen kansainvälisesti hyväksytyjä GUM-periaatteita.⁴ Niihin perustuvia mittaasepävarmuuden arviointitapoja on

⁴ JCGM 100 (2008) Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, GUM 1995 with minor corrections.
https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf

useita erilaisia, esimerkiksi Eurachem/CITAC⁵, Nordtest⁶, SFS-ISO 11352⁷, ISO/TS 20914⁸ ja Eurolab⁹. Arviointitavan valintaan vaikuttaa esimerkiksi se, minkä tyyppinen on käytettävä analyysimenetelmä. Tärkeimmän kriteerin mittausepävarmuuden arviointitavalle asettaa kuitenkin mittaustuloksen käyttötarkoitus ja miten yksityiskohtaisen mittaasepävarmuusarvion halutaan olevan. Mitä tahansa arviointitapaa käytetäänkin, oleellista on, että se täyttää GUMin vaatimukset.

Mittaasepävarmuuden arvioinnissa hyödynnetään kahdentyyppisiä laskentamenetelmiä: Tyypin A laskentamenetelmiä sovelletaan tekijään, josta on saatavilla riittävästi toistotuloksia tilastollisen analyysin tekemiseksi. Jos tähän ei ole riittävästi tietoa, sovelletaan tyypin B laskentamenetelmiä. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi aikaisempien kokemusten, kirjallisuustiedon ja valmistajan ilmoittamien arvojen perusteella määritetyt tekijät. Kemistille havainnollisia ohjeita ja laskuesimerkkejä asiasta löytyy Eurachem/CITAC oppaasta vuodelta 2012.

Analyytisessä kemiassa lopullinen mittaustulokseen liittyvä mittaasepävarmuus ilmaistaan yleensä ns. laajennettuna epävarmuutena (U), joka saadaan kertomalla yhdistetty mittaasepävarmuus u_c kattavuuskertoimella $k=2$. Tämä vastaa likimain 95 %:n luotettavuusväliä, eli ilmoitettujen mittaasepävarmuusrajojen sisällä on n. 95 % tuloksista. Esimerkiksi, jos lyijypitoisuudeksi on analyysissa saatu $(1,65 \pm 0,15)$ mmol/kg eli tulos on 1,50 mmol/kg:n ja 1,80 mmol/kg:n välillä, voidaan tulos laajennettuine mittaasepävarmuuksineen ilmoittaa tällöin seuraavasti (voidaan ilmoittaa myös prosentteina): Lyijyn kokonaispitoisuus = 1,65 mmol/kg, laajennettu epävarmuus 95 %:n luotettavuusvälillä $U = 0,15$ mmol/kg (tai 9,1 %).

Tässä yhteydessä on tärkeää erottaa käsitteet mittausvirhe ja mittaasepävarmuus toisistaan. Mittausvirhe on mittaustuloksen ja mittaussuureen todellisen arvon ero. Mittausvirhe on siten keskimääräinen arvo, jota voidaan käyttää tuloksen korjaukseen. Mittaasepävarmuus kertoo keskimääräisen arvon luotettavuuden eli kuinka paljon mittausvirhe voi poiketa tuosta keskimääräisestä arvosta (95 %:n todennäköisyydellä), kun menetelmää sovelletaan useisiin mittauksiin.

⁵ Eurachem / CITAC (2012). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Eurachem/CITAC Guide CG 4, 3rd Ed. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf

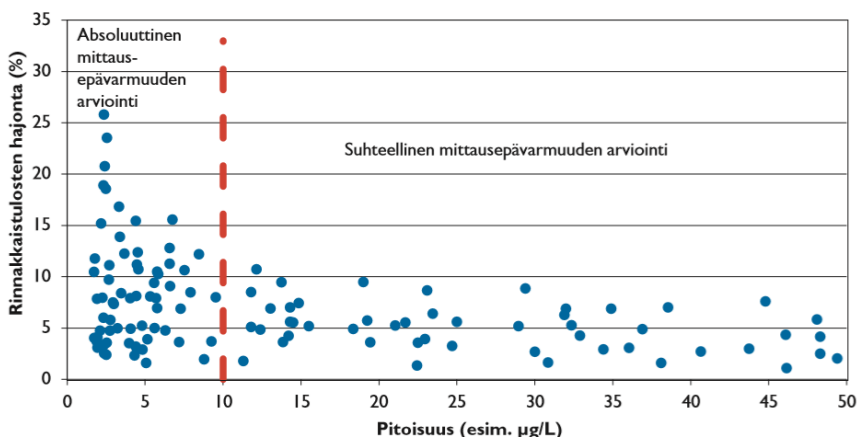
⁶ Magnusson, B, Näykki, T, Hovind, H, Krysell, M, Sahlin, E. (2017) Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4). <http://www.nordtest.info/wp/2017/11/29/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-4/>

⁷ SFS-ISO 11352:2013 Veden laatu. Validointiin ja laadunvarmistusaineistoon perustuva mittaasepävarmuuden arviointi.

⁸ Medical laboratories - Practical guidance for the estimation of measurement uncertainty.

⁹ Eurolab (2007). Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Technical Report No. 1/2007. https://eurolab-d.de/files/measurement_uncertainty_revisited_-_alternative_approaches_to_uncertainty_evaluation.pdf

Määritettävillä analyyteillä tulosten hajonta ja myös mittausepävarmuus on usein riippuvainen analyytin pitoisuudesta. Mittausepävarmuus ei yleensä ole vakio koko määrittämisalueella. Jos laboratorio määrittää mittausepävarmuuden vain ns. optimaalisella mittausalueella, mittausepävarmuus voi jäädä helposti epärealistisen pieneksi mitattavan pitoisuuden lähestyessä määrittämisrajaa. Analyytin pitoisuuden pienentyessä mittausta häiritsevien tekijöiden osuudet korostuvat ja tulokseen liittyvä suhteellinen epävarmuus kasvaa. Sen vuoksi suositellaankin, että mittausepävarmuus ilmoitetaan absoluuttisena arvona eli samassa yksikössä kuin mittaustulos, kun pitoisuus on alhainen. Optimaalisella mittausalueella epävarmuus ilmoitetaan suhteellisena (prosentteina). Se miten mittausalue jaetaan pieniin ja suuriin pitoisuuksiin, on laboratorio- ja laitekohtaista sekä ennen kaikkea matriisikohtaista. Usein jakokohdan määrittelee satunnaisvirheen käyttäytyminen pitoisuuden funktiona (kuva 4). Jakokohta voidaan asettaa siihen, missä hajonta alkaa voimakkaasti kasvaa.

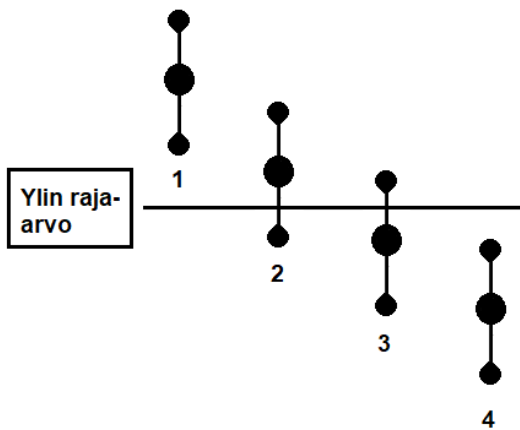


Kuva 4. Mittausalueen jakamiseen pieniin ja suuriin pitoisuuksiin voidaan tehdä esimerkiksi tarkastelemalla rinnakkaistulosten vaihtelu (r-%) pitoisuuden funktiona.

4.2 Päätössääntö

Kun tuloksia käytetään päätöksentekoon, kuten vaatimustenmukaisuuden arviointiin tai laatuvaatimusten täyttymiseen, täytyy testitulosten mittausepävarmuus ottaa huomioon. Vaatimus voi olla lainsäädännön raja-arvo, asiakkaan spesifikaatio, standardi tai jokin muu vaatimus. Päätössääntö kuvailee sen, miten mittausepävarmuus otetaan huomioon, kun tuloksen vaatimustenmukaisuus arvioidaan jotain vaatimusta vasten.

Erlaisia päätössääntöjä on useita ja niistä on syventävämmiin kerrottu esimerkiksi ILAC:n oppaassa G8.¹⁰ Kokonaismittausepävarmuuden lisäksi voidaan halutusta riskitasosta riippuen käyttää mittausepävarmuutta jollain kertoimella, toleransseja tai näiden yhdistelmiä tai olla käyttämättä mittausepävarmuutta arvioinnissa lainkaan. Oleellista on, että tuloksen antaja kertoo mihin tulosta on verrattu ja mitä päätössääntöä vaatimustenmukaisuuden arviointiin on käytetty. Lisätietoja on esimerkiksi Eurachem / CITAC / Finntesting -oppaassa vuodelta 2019.¹¹



Kuva 5. Mahdolliset tapaukset mittaustuloksille mittausepävarmuuden kanssa ylimmän raja-arvon tapauksessa.

- 1 = Mittaustulos ja epävarmuusarvio raja-arvon yläpuolella
- 2 = Mittaustulos raja-arvon yläpuolella, mutta raja-arvo epävarmuusarvion sisällä
- 3 = Mittaustulos raja-arvon alapuolella ja raja-arvo epävarmuusarvion sisällä
- 4 = Mittaustulos ja epävarmuusarvio raja-arvon alapuolella.

Kuvassa 5 on kuvattu yleisesti käytetystä päätössäännöstä. Mittaustulos 1 ei täytä epävarmuusarvionkaan kanssa vaatimuksia, kun taas tulokset 2 ja 3 ovat mittausepävarmuuden puitteissa hyväksyttävissä tai hylättävissä, mutta vaativat tapauskohtaista harkintaa. Tulos 4 osoittaa myös mittausepävarmuuden osalta täyttävänsä annetut vaatimukset käytetyllä luotettavuusväliillä.

¹⁰ ILAC G8:09/2019 Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity.
https://www.iasonline.org/wp-content/uploads/2021/03/ILAC_G8_09_2019.pdf

¹¹ Eurachem / CITAC / Finntesting Epävarmuustiedon käyttö vaatimustenmukaisuuden arvioinnissa.
https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/mu/compliance/eurachemcomplianceleaflet_FI.pdf

4.3 Mittausepävarmuuden arvioinnin vaiheet

Mittaustuloksen mittausepävarmuuden arviointiin liittyy neljä vaihetta:

1. Mittaustuloksen määrittely yksityiskohtaisen mittausmenetelmäkaavion avulla
2. Kaikkien mahdollisten epävarmuuslähteiden identifiointi
3. Epävarmuustekijöiden kvantitatiivinen määrittäminen
4. Yhdistetyn mittausepävarmuuden laskeminen.

On myös selvitettävä, sisällytetäänkö näytteenotto epävarmuusarvioon vai ei. Jos se otetaan mukaan, myös näytteenottoon liittyvät mittausepävarmuusarviot tulee huomioida. Analyttisissä määrittelyissä on ensiarvoisen tärkeää tehdä ero rationaalisten ja empiiristen määrittelymenetelmien välillä. Rationaalisessa menetelmässä, esimerkiksi nikkelin määrittelyssä metalliseoksesta, saadaan tulokseksi samanlaisia tuloksia samoissa mittayksiköissä ilmaistuna (massa- tai mooliosuuksina). Menetelmä on tarkoin määritetty ja se voidaan toistaa samalla tavalla useita kertoja. Sen sijaan empiirisessä menetelmässä, esimerkiksi "uutettava rasvapitoisuus", tulos riippuu uutto-olosuhteista. Koska menetelmän "uutettava rasvapitoisuus" tulokset ovat täysin riippuvaisia olosuhteiden valinnasta, sitä sanotaan empiiriseksi menetelmäksi. Tällöin tuloksia ilmoitettaessa viitataan aina käytettyyn menetelmään.

Määrittelymenetelmän luokittelu rationaaliseksi tai empiiriseksi on tärkeää mittausepävarmuusarvioinnin kannalta, koska mittausepävarmuusarvioon tulee ottaa mukaan vain ne tekijät, jotka vaikuttavat analyysitulokseen.

Esimerkki. Mittaustuloksen määrittely yksityiskohtaisen mittausmenetelmäkaavion avulla: HCl-liuoksen pitoisuuden määrittely titraamalla vasta tehdyllä NaOH-liuoksella (Epävirallinen käännös Eurachem/CITAC-mittausepävarmuusohjeen esimerkistä A3 ⁵)

Kirjoitetaan selväpiirteinen kaavio siitä, mitä mitataan mukaan lukien kaikki mittaustuloksen ja lähtöarvojen väliset riippuvuudet (mitatut suureet, vakiot, kalibroitistandardien arvot jne.). HCl-liuoksen pitoisuuden määrittely titraamalla vasta tehdyllä NaOH-liuoksella, jonka pitoisuus on tarkistettu titrimetrisesti kaliumvetyftalaattistandardilla (KHP), jolle on valmistajan sertifikaatti:

$$c_{HCl} = \frac{a \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

missä

c_{HCl} = HCl-liuoksen konsentraatio (mol/l) (mittaustulos)

a = 1000 ml/l (muuntokerroin millilitroista litroiksi)

m_{KHP} = Kaliumvetyftalaatin massa (g)

P_{KHP} = Kaliumvetyftalaatin puhtaus massaosuutena ilmaistuna

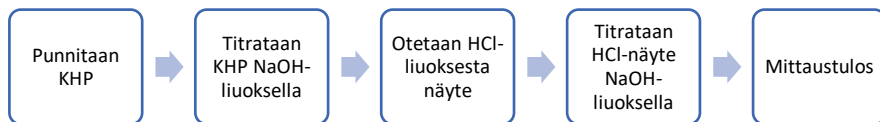
V_{T2} = NaOH-liuoksen tilavuus HCl:n titrauksessa (ml)

V_{T1} = NaOH-liuoksen tilavuus KHP:n titrauksessa (ml)

M_{KHP} = KHP:n moolimassa (g/mol)

V_{HCl} = HCl-liuoksen tilavuus NaOH-liuoksella titrattuna.

Mittausmenetelmän eri vaiheet voidaan havainnollistaa myös prosessikaaviolla, joka edellä mainitussa titrausesimerkissä on seuraava:



Kuva 6. Titrauksen prosessi.

Kaikkien mahdollisten epävarmuuslähteiden tunnistaminen

Tunnistetaan kaikki mahdolliset epävarmuuslähteet. Tätä varten on hyvä jakaa analyysiprosessi osiin:

- näytteenotto, kuljetus ja säilytys
- näytteen valmistus
- sertifioitujen vertailumateriaalien käyttö mittauksissa
- mittauslaitteiden kalibrointi
- analyysi virhelähteistä
- tulosten muokkaus
- tulosten raportointi
- tulosten tulkinta.

Näytteenotto on ratkaiseva vaihe analyttisessä määritysketjussa, eikä siinä tehtyjä virheitä voi kompensoida myöhemmissä työvaiheissa. Näytteenoton virhelähteitä ovat näytteenottokohteen heterogeenisuus, josta aiheutuu näytteen valintavirhe, sekä preparointivirhe, joiksi luetaan kaikki näytteen käsittelystä aiheutuvat virheet (esimerkiksi kontaminaatio, määritettävän aineen häviöt haihtumisen tai absorption vuoksi). Näytteenoton mittausepävarmuuden arviointia

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

ja suhteelliset standardiepävarmuudet $u(x)/x$. Esimerkkinä olevassa happo-emästitrauksessa saadaan laskennan jälkeen taulukon 1 mukaiset tiedot. Yksityiskohtaisempi selvitys taulukosta löytyy englanniksi Eurachem/CITAC-epävarmuusohjeen liitteessä A3.⁵

Taulukko 1. Esimerkki happo-emästitrauksen tulosten ja laskettujen epävarmuuksien esittämisestä.

	Kuvaus	Arvo x	Standardiepävarmuus $u(x)$	Suhteellinen standardiepävarmuus $u(x)/x$
rep	Toistettavuus	1	0,001	0,001
m_{KHP}	Kaliumvetyftalaatin massa	0,3888 g	0,00012 g	0,00031
P_{KHP}	Kaliumvetyftalaatin puhtaus	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	NaOH-liuoksen tilavuus HCl:n titrauksessa	14,89 ml	0,014 ml	0,00094
V_{T1}	NaOH-liuoksen tilavuus KHP:n titrauksessa	18,64 ml	0,015 ml	0,00080
M_{KHP}	KHP:n moolimassa	204,2212 g/mol	0,0038 g/mol	0,000019
V_{HCl}	HCl-liuoksen tilavuus NaOH-liuoksella titrattuna	15 ml	0,011 ml	0,00073

Taulukon arvoilla saadaan HCl-liuoksen konsentraatioksi $c_{HCl} = 0,10139$ mol/l.

Yhdistetyn standardiepävarmuuden ja laajennetun mittausepävarmuuden laskeminen

Kun suhteelliset standardiepävarmuudet on saatu laskettua, voidaan yhdistetty standardiepävarmuus $u_c(y)$ laskea esimerkkitapauksessa kaavasta:

$$\frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2}$$

$$= \sqrt{0,00031^2 + 0,00029^2 + 0,00094^2 + 0,00080^2 + 0,000019^2 + 0,00073^2 + 0,001^2}$$

$$= 0,0018$$

$$u_c(c_{HCl}) = c_{HCl} \cdot 0,0018 = 0,00018 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Mittausepävarmuuksien laskemiseen voidaan käyttää taulukkolaskentaa tai valmiita laskuohjelmia. Taulukkolaskennasta on esimerkkejä Eurachem/CITAC-epävarmuusohjeessa.

Tässä esimerkissä laajennettu mittausepävarmuus $U(c_{HCl}) = 0,00018 \text{ mol/l} \times 2 = 0,0004 \text{ mol/l}$ ($k = 2$). Tämän perusteella titrauksessa määritetty HCl-konsentraatio $0,10139 \text{ mol/l}$ ilmoitetaan mittausepävarmuuksineen seuraavasti: $(0,1014 \pm 0,0004) \text{ mol/l}$ ($k = 2$).

Muut mittausepävarmuuden määrittystavat ja GUM/NORDTEST

Käytännössä kemian laboratorioissa mittausepävarmuus arvioidaan usein laboratorion sisäisen laadunvarmistuksen ja validointitulosten avulla ja/tai käyttämällä pätevyyskokeista saatuja tuloksia (ns. "top down" malli). Näissä tapauksissa mittausepävarmuus arvioidaan laboratorion sisäisestä uusittavuudesta eli satunnaisvirheestä sekä menetelmän ja laboratorion harhasta eli systemaattisesta virheestä (bias). Laboratorion sisäinen uusittavuus (eri analysoijat, eri päivät, sama laite, sama laboratorio) arvioidaan esimerkiksi synteettisten kontrollinäytteiden/vertailumateriaalien mittaustulosten hajonnasta ja todellisten näytteiden rinnakkaisanalyysien tuloksista. Tämän lisäksi epävarmuusarvioon lisätään menetelmästä ja/tai laboratoriosta aiheutuvat ja analyysituloksissa havaittavat systemaattisten osatekijöiden vaikutukset.

Erilaisia mittausepävarmuuden arviointitapoja on vertailtu Eurolabin 2007 julkaisemassa raportissa.⁹ Syken ENVICAL kalibrointilaboratoriossa on kehitetty Nordtestin TR 537 oppaaseen vuodelta 2017 ja standardiin SFS-ISO 11352 perustuva laskentaohjelma mittausepävarmuuden arviointiin¹³ ja se on ladattavissa maksutta ENVICAL Syken internetsivulta (<https://syke.fi/envical/>).

¹³ Näykki T, Virtanen A, Leito I. (2012). Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred Qual Assur 17 pp. 603–612.

Muista epävarmuuden määrittämistavoista on kerrottu esimerkiksi elintarvikealaa koskevassa EU:n raportissa.¹⁴ Kirjallisuutta käsittelevässä luvussa on myös esitetty viitteitä muihin menetelmiin. Ne eivät kaikki ole sopuissuissa ISO:n GUM-oppaan esittämien periaatteiden kanssa, kuten on Eurachem/CITAC-epävarmuusohje.

Esimerkki. Mittausepävarmuuden arviointi Nordtestin oppaan TR 537 mukaisesti: Kokonaistyyppi jätevedestä standardin SFS-EN 11095-1 mukaisesti ⁶

Nordtestin oppaassa kuvataan useita erilaisia laskentavaihtoehtoja laboratorion sisäisen uusittavuuden (satunnaisvirhe) ja laboratorion/menetelmän harhan (systemaattinen virhe) arviointiin. Kuvitteellisessa esimerkissä mittausepävarmuus arvioidaan laitteen optimaaliselle mittausalueelle (1 mg/l ... 5 mg/l) käyttämällä laskentaan rutiininäytteiden rinnakkaismittausten tuloksia ja yhtä synteettistä kontrollinäytettä, joka on samalla varmennettu vertailumateriaali. Mittausepävarmuus lasketaan prosentteina. Pienemmille pitoisuuksille (<1 mg/l) mittausepävarmuus tulisi arvioida erikseen absoluuttisena arvona yksikössä mg/l.

¹⁴ Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU food and feed legislation, with particular reference to community legislation concerning contaminants in food etc.
https://food.ec.europa.eu/system/files/2016-10/cs_contaminants_sampling_analysis-report_2004_en.pdf

Vaihe	Toiminto	Kokonaistyyppi jätevedestä standardin SFS-EN 11095-1 mukaisesti
1	Määritä mitattava suure, pitoisuusalue ja tavoite-epävarmuus. Valitse suhteellinen tai absoluuttinen epävarmuuden arviointi	Kokonaistyyppien massapitoisuus jätevedessä. Mittausalue 1 mg/l – 5 mg/l. Lasketaan suhteellinen mittausepävarmuus. Asiakkaan vaatimus epävarmuudelle on enintään 15 %.
2	Määritä sisäisen uusittavuuden osatekijä $u(R_w)$ A: Kontrollinäytteen avulla B: Ottamalla huomioon vaiheet, jotka eivät sisälly kontrollinäytteen mittaukseen	<p>A: Kontrollinäytteen, joka on varmennettu vertailumateriaali, mittaustulosten keskihajonta $s_{RW} = 4,66$ % pitoisuustasolla $\sim 2,5$ mg/l. Tuloksia on mitattu eri päivinä neljän kuukauden aikana yhteensä 123 kpl.</p> <p>B: Kontrollinäytteen matriisi on homogeenisempi kuin todellisten jätevesinäytteiden. Tämän vuoksi tehdään rinnakkaismittauksia erilaisista jätevesinäytteistä, joiden pitoisuudet vaihtelevat mittausalueella 1 mg/l – 5 mg/l. Lasketaan rinnakkaismittauksista sarjakohtaiset keskihajonnat ja näistä yhdistetty keskihajonta.</p> <p>Rinnakkaissarjojen lkm: 50 kpl Rinnakkaismittausten lkm: 2 – 4 kpl/sarja Pitoisuuden vaihteluväli eri näytteillä: 1,14 mg/l – 4,92 mg/l Yhdistetty keskihajonta $s_r = 3,10$ %</p> $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 5,60 \%$

Vaihe	Toiminto	Kokonaistyyppi jätevedestä standardin SFS-EN 11095-1 mukaisesti
3	Määritä laboratorion ja menetelmän harhaan liittyvät $u(\text{bias})$ osatekijät	<p>Vertailumateriaalin (CRM) varmennettu pitoisuus on sertifikaatin mukaan $(2,5 \pm 0,04)$ mg/l ($k=2$). Kyseessä on sama näyte, jonka mittaustuloksia tarkasteltiin kohdassa 2A. Mittaustulosten keskiarvo on 2,551 mg/l ($n=123$). Näin ollen harha (bias) on +0,05 mg/l tai 2,04 %.</p> <p>Harhan arviointiin käytettyjen mittaustulosten hajonta, $s_{\text{bias}} = 4,66$ % (tässä tapauksessa sama kuin kohdassa 2A laskettu keskihajonta).</p> <p>Vertailumateriaalin varmennetun pitoisuuden standardiepävarmuus saadaan jakamalla luottamusväli ilmoitetulla kattavuuskertoimella (k): $u(c_{\text{ref}}) = \frac{1}{2} \times 0,04 \text{ mg/l} = 0,02 \text{ mg/l}$ eli suhteellisena arvona 0,80 %.</p>
4	Muuta osatekijät standardiepävarmuuksiksi $u(x)$	$u(R_w) = 5,60 \%$ $u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(c_{\text{ref}})^2}$ $= \sqrt{(2,04 \%)^2 + \left(\frac{4,66 \%}{\sqrt{123}}\right)^2 + (0,80 \%)^2}$ $= 2,23 \%$
5	Laske yhdistetty suhteellinen standardiepävarmuus, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(\text{bias})^2}$ $= \sqrt{(5,60 \%)^2 + (2,23 \%)^2}$ $= 6,03 \%$
6	Laske laajennettu suhteellinen mittausepävarmuus, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 6,03 \approx 12 \%$

5 Menetelmän verifiointi ja validointi

5.1 Mitä on verifiointi ja validointi?

Verifiointissa laboratorio osoittaa menetelmän tai testin tulosten oikeellisuuden ja varmistaa lisäksi menetelmän toteamisrajan ja menetelmän tarkkuuden. Verifiointia voidaan käyttää otettaessa käyttöön aiemmin validoitu menetelmä tai testi, jonka käyttökohde on määritelty ja joka on laboratorioiden välisin vertailuin osoitettu toimivaksi käyttökohteeseen. Verifiointilla varmistetaan, että menetelmää käytetään oikein ja vaadittu suorituskyky voidaan saavuttaa. Verifiointia voidaan käyttää esimerkiksi käytettäessä standardimenetelmää sellaisenaan tai otettaessa aiemmin validoidussa tai verifioidussa menetelmässä käyttöön uusi laite.

Validoinnilla osoitetaan, että menetelmän suoritusominaisuudet täyttävät sille suunniteltujen analyysisovellusten vaatimukset. Kemiallisen mittausmenetelmän validointi on tärkeä toimenpide kemiallisen analyysin antamien tulosten luotettavuuden kannalta. Mittausmenetelmän epävarmuuden arvioimisen lisäksi tarvitaan muita tutkimuksia varmistamaan, että menetelmän suorittamistapa on ymmärretty, ja osoittamaan, että se on tieteellisesti pätevä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Nämä tutkimukset ovat validointia.

Olennaista validoinnissa on, että siinä arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä sekä menetelmän soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen. Joissakin tapauksissa, kuten esimerkiksi farmaseuttisissa määrityksissä tai elintarvikkeisiin liittyvissä määrityksissä, tulee validoinnissa huomioida myös viranomaisvaatimukset. Kuten mittausepävarmuutta käsittelevässä luvussa todettiin, validointia tarvitaan usein myös mittausepävarmuustekijöitä määritettäessä.

Validointia on käsitelty laajasti Metrologian neuvottelukunnan validointiryhmän tekemässä ja VTT:n vuonna 2016 julkaisemassa oppaassa "Validoinnin suunnittelun opas"¹⁵. Oppaassa käsitellään validoinnin suunnittelua, toteutusta, raportointia, validointiparametreja sekä siinä annetaan esimerkkejä

¹⁵ Hägg, M. (Ed.) (2016). Validoinnin suunnittelun opas. Espoo: VTT Technical Research Centre of Finland. VTT Technology, No. 276
<https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T276.pdf>

käytännön validointeihin. Oppaassa on myös käsitelty termien validointi ja verifiointi käyttöä. Myös Eurachem¹⁶ ja NMKL¹⁷ ovat julkaisseet analyttisten menetelmien validointioppaat. Hiljattain on julkaistu kirja¹⁸ aiheesta analyttisten menetelmien validoinnista ja verifioinnista kliinisissä laboratorioissa. Elintarvikekontaktimateriaaleille on julkaistu oma opas analyttisten menetelmien kriteereille ja validoinnille.¹⁹ Tämän oppaan lopussa on lueteltu aiheeseen liittyvää syventävää kirjallisuutta.

5.2 Milloin verifiointi tai validointi on tarpeen?

Kemiallinen mittausmenetelmä tulee validoida, kun on tarpeellista todentaa, että sen suorituskykyparametrit ovat riittäviä tietyn analyttisen ongelman ratkaisemiseen. Validointi tulee tehdä esimerkiksi seuraavissa tapauksissa:

- uuden menetelmän kehittäminen tiettyyn tarkoitukseen
- käytössä olevan menetelmän käyttötarkoitusta on laajennettava uusille tutkimusalueille.

Esimerkiksi seuraavissa tapauksissa tulee tehdä vähintään verifiointi:

- otetaan käyttöön jo validoitu standardimenetelmä
- käytössä olevaa menetelmää on uudistettava tietyillä parannuksilla
- validoitua menetelmää käytetään toisessa laboratorioissa tai menetelmää käyttää uusi analyttikko tai menetelmässä käytetään uutta mittalaitetta
- kahden eri mittausmenetelmän antamien tulosten yhtäpitävyyden osoittaminen, esimerkiksi uuden menetelmän ja standardimenetelmän välinen vertailu
- otetaan käyttöön kaupallisia valmistajan validoimia menetelmäkittejä.

Validoinnin, uudelleenvalidoinnin tai verifiointin laajuus riippuu siitä, minkä luonteisia muutoksia mittausmenetelmään on tehty käyttötarkoituksen, laitteiston, henkilökunnan tai olosuhteiden johdosta.

¹⁶ B. Magnusson, U. Örnemark (eds.) (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed. 70 s. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>

¹⁷ NMKL (2009). Validation of chemical analytical methods, NMKL Procedure No. 4.

¹⁸ Pum J. (2019). A practical guide to validation and verification of analytical methods in the clinical laboratory. *Advances in clinical chemistry*.

¹⁹ Bratinova, S, Simoneau, C, Raffael, B. (2009). Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2788/49046>

5.3 Validoinnin suunnittelu ja raportointi

Validoinnin suunnittelu on kuvattu kattavasti Validoinnin suunnittelun oppaassa.¹⁵ Oleellista on, että suunnittelu tehdään, dokumentoidaan ja hyväksytään ennen työn aloittamista. Validoinnin aikana tulee usein eteen tilanteita, joiden vuoksi suunnitelmasta joudutaan poikkeamaan tai tekemään siihen lisäyksiä. Muutokset dokumentoidaan.

Validointiin liittyvistä mittauksista laaditaan validointiraportti, josta selviää työn tavoite, toteutus sekä mittauksiin käytetty laitteisto, välineistö ja materiaalit. Validointiraportin sisältö riippuu validoinnista ja sen laajuudesta. Validointiraporttiin kirjataan validointisuunnitelman mukaiset toimenpiteet ja niiden tulokset sekä mahdolliset suunnitelmasta tehdyt poikkeamat ja lisäykset. Materiaalien osalta dokumentoidaan mm. käytettyjen vertailumateriaalien ja kriittisten reagenssien tunnistetiedot ja niiden testausmenettelyt. Validointiraportista ilmenee määritetyt spesifikaatiot (esimerkiksi määrittämysraja, toistettavuus jne.) sekä miten tuloksia on tarkasteltu ja mittausepävarmuutta ja mahdollisia häiriötekijöitä arvioitu. Validointiraportin yhteenvedossa todetaan täyttääkö menetelmä sille asetetut vaatimukset ja soveltuuko se aiottuun käyttötarkoitukseen. Laboratorion vastuuhenkilöiden allekirjoittamassa validointiraportissa esitetään myös menetelmän käyttöönottoaikataulu sekä tarvitaanko menetelmän käyttöönottamiseksi lisätoimenpiteitä, esimerkiksi henkilökunnan koulutusta. Validointiraportti ja validoinnissa syntyvä alkuperäinen tulosaineisto arkistoidaan. Validoinnin yhteydessä dokumentoidaan:

- validoinnin suunnitelma tavoitteineen
- menetelmät ja niiden (parametrien) soveltuvuus kyseiseen tutkimukseen
- laitteiden toimintakunto (kalibrointi)
- vertailumittaukset eri ajankohtina (eri tutkijat)
- laboratorioden väliset mittaukset
- tutkimustulokset johtopäätöksineen
- vertailumateriaalien varmennukset
- aikataulu, validointiin osallistujat.

Uuden menetelmän laadunvarmistusmenettelyt luodaan validoinnin yhteydessä ja ne kuvataan menetelmäohjeessa. Mikäli menetelmien laadunvarmistustulosten perusteella huomataan systemaattisia muutoksia, on validointi syytä uusaa.

6 Vertailumateriaalit

6.1 Vertailumateriaalilajit ja niiden luokittelu

SFS-OPAS 99, 2010 (mukailtu): Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM):

Vertailumateriaali/-aine, referenssimateriaali:

Materiaali tai aine, jonka yksi tai useampi luontainen ominaisarvo on riittävän homogeeninen ja vakaa ja tunnettu, jotta sitä voidaan käyttää mittaustaitteen kalibrointiin, mittausten menetelmän arviointiin tai materiaalien määrittämiseen.

SFS-OPAS 99, 2010 (mukailtu): Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM):

Varmennettu vertailumateriaali/-aine, sertifioitu referenssimateriaali:

Vertailumateriaali, jonka mukana on toimivaltaisen tahon antama dokumentaatio ja jonka yksi tai useampi ominaisarvo on varmennettu menettelyllä, jossa syntyy jäljitettävyys sen mittayksikön tarkkaan toteutukseen, jonka suhteen ominaisarvo on ilmaistu ja jossa kullekin varmennetulle arvolle annetaan tiettyä luottamustasoa vastaava epävarmuus.

Vertailumateriaalit voidaan jakaa seuraaviin tyyppisiin:

1. Puhtaat aineet, jotka on määritelty kemiallisen puhtauden ja hivenaineiden epäpuhtauksien mukaisesti (esimerkiksi puhtausasteeltaan 95 % NaCl)
2. Standardiliuokset ja –kaasuseokset, jotka useimmiten on valmistettu gravimetrisesti puhtaista aineista ja joita käytetään kalibrointiin (esimerkiksi 2 % MgCl₂-liuos)
3. Matriisivertailumateriaalit, joiden kemiallinen koostumus tietyssä väliaineessa tai synteettisessä seoksessa on määritelty (esimerkiksi kuivattu maitojauhe sisältäen tunnetun määrän C-vitamiinia)
4. Fysikaalis-kemialliset vertailumateriaalit, joiden ominaisuudet on määritelty esimerkiksi pH:n, sulamispisteen, viskositeetin ja optisen tiheyden mukaisesti
5. Vertailukappaleet tai -esineet, joiden ominaisuudet on määritelty jollain funktionaalisella ominaisuudella, kuten maku, haju, oktaaniluku, leimahduspiste tai kovuus. Tähän ryhmään kuuluvat myös mikroskopiassa käytettävät vertailumateriaalit, kuten kuitunäytteet tai mikrobiologiset näytteet.

Kansainvälinen standardisointijärjestö ISO luokittelee vertailumateriaalit varmennettuihin vertailumateriaaleihin (certified reference materials, CRM) ja vertailumateriaaleihin (reference materials, RM). Varmennettujen vertailumateriaalien tulee määritelmän mukaan olla jäljitettäviä sen mittayksikön tarkkaan toteutukseen, jonka suhteen ominaisarvo on ilmaistu ja jossa kullekin varmennetulle arvolle annetaan tiettyä luottamustasoa vastaava

mittausepävarmuus. Vertailumateriaalin mukana seuraavassa todistuksessa eli sertifikaatissa tulee olla osoitus jäljitettävyydestä sekä mittausepävarmuusarvio. Kaupallisten vertailumateriaalien jäljitettävyys ja mittausepävarmuuden määrittäminen ovat verraten uusia asioita, eikä varsinkaan kaikissa varmennetuinaakaan myytävissä vertailumateriaaleissa ole riittävä jäljitettävyyttä tai nykyisten vaatimusten mukaista epävarmuuslaskelmaa (GUM sekä Eurachem/CITAC epävarmuusohje).

Varmentamattomien vertailumateriaalien yhden tai useamman luontaisen ominaisarvon tulee olla riittävän homogeeninen ja vakaa ja tunnettu, jotta vertailumateriaaleja voidaan käyttää mittaustaitteen kalibrointiin, mittausten menetelmän arviointiin tai materiaalien määrittämiseen. Jäljitettävyyden ja mittausepävarmuuden perusteella vertailumateriaalit voidaan jakaa myös seuraavaan kolmeen luokkaan, joista primaarivertailumateriaaleilla on pienin mittausepävarmuus:

- primaarivertailumateriaalit
- sekundaarivertailumateriaalit
- laboratorion sisäiset tai käyttövertailumateriaalit.

Vertailumateriaalien valmistajilla voi olla myös omia mm. jäljitettävyysasteeseen perustuvia luokitteluitaan. Primaarivertailuaineet ovat erittäin puhtaita ja stabiileja kiinteitä tai kaasumaisia aineita. Esimerkiksi UV-absorbanssimittauksia varten on saatavissa varmennettu primaarivertailumateriaali kaliumdikromaatti, $K_2Cr_2O_7$, jonka moolimassa on 294,19 g/mol. Sen puhtaus määritetään primaarimenetelmällä kulometrisesti (vrt. luku 2.6). Tästä primaarivertailumateriaalista voidaan valmistaa jäljitettävällä punnituksella sekundaarivertailumateriaali ja määrittää sille mittausepävarmuus joko itse laboratoriossa tai ostaa valmis varmennettu sekundaarivertailumateriaali, jonka sertifikaatista ilmenee jäljitettävyys ko. primaarivertailumateriaaliin. Esimerkkitapauksessa UV-absorbanssimittauksiin on saatavissa kaupallinen sekundaarivertailumateriaali ”kaliumdikromaatti 0,001 M perkloorihapossa”, jota käytetään spektrofotometriä kalibrointiin UV-alueella.

Mikäli laboratorio itse valmistaa esimerkiksi pro analyysiladun reagenssista oman vertailuluoksen tiettyä kalibrointiä varten, ei voida puhua jäljitettävyydestä primaarivertailumateriaaliin tai sekundaarivertailumateriaaliinkaan, vaan kyseessä on laboratorion sisäinen vertailumateriaali, johon muiden vertailumateriaalien puutteessa voidaan joutua turvautumaan.

Vertailumateriaalien valmistajia veloitetaan noudattamaan kansainvälistä ISO:n laatimaa standardia ISO 17034:2016²⁰ ja opasta ISO Guide 35:2017²¹. Myös valmistajan kalibrointilaboratorion akkreditointi SFS-EN ISO/IEC 17025

²⁰ SFS-EN ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers.

²¹ ISO Guide 35:2017 Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.

standardin mukaisesti on osoitus sertifioidujen vertailumateriaalien valmistajan tekemien mittausten pätevydestä.

6.2 Vertailumateriaalien jäljitettävyys

Kemiallisten vertailumateriaalien jäljitettävyys tulisi periaatteessa aina päätyä moolin tai jonkin muun SI-yksikön määritelmään. Primaari- ja sekundaarivertailumateriaalien kohdalla tämä toteutuukin. Mutta käytännössä kemiallisen mittauksen jäljitettävyys päättyy usein varmennettuihin matriisipohjaisiin vertailumateriaaleihin, joissa varmennus eli sertifiointi perustuu useamman referenssilaboratorion välisissä vertailumittauksissa määritettyyn konsensusarvoon. Tällöin onkin vertailumateriaalin käyttäjän voitava sertifikaatissa ilmoitetun mittausepävarmuuden sekä siinä viitatus ja julkistetun sertifiointiraportin perusteella todeta, miten ko. konsensusarvoon on päädytty. Mikäli tällaisia tietoja ei sertifikaatista tai sertifiointiraportista löydy, ei ole varmuutta ko. matriisivertailuaineen ”jäljitettävydestä”.

Standardien ISO 17025 ja ISO 15189 vaatimuksissa määritellään, että laboratorioden tulisi ensisijaisesti käyttää päteviä vertailumateriaalien tuottajia. Päteviksi tuottajiksi katsotaan sellaiset, jotka täyttävät standardin ISO 17034 vaatimukset.

6.3 Vertailumateriaalien saatavuus

Vertailumateriaaleja on kymmeniä tuhansia ja samoin on satoja vertailumateriaalien valmistajia. Paitsi kaupallisten kemikaalimyymien kautta, sopivia vertailumateriaaleja voi etsiä internetistä valmistajien ylläpitämistä luetteloista tai erilaisten hakupalvelimien kautta kuten EPTIS:n ja COMAR:n kautta. Oppaan lopussa on viitteitä eräisiin tunnetuimpiin vertailumateriaalien valmistajiin ja tietokantoihin.

6.4 Vertailumateriaalien käyttötavat

6.4.1 Menetelmän validointi ja mittausepävarmuuden määrittäminen

Vertailumateriaalit ja erityisesti matriisivertailumateriaalit ovat tärkeitä apukeinoja mittausten kehittämiseksi ja validoinnissa. Esimerkiksi systemaattisen virheen arviointi on eräs vaikeimmista validoinnin vaiheista, mutta sopivan varmennetun vertailumateriaalin avulla voidaan mittausten menetelmän systemaattisesta virheestä saada tietoa vertailumateriaalin ja menetelmän mittausepävarmuuden rajoissa. Luonnollisesti vertailumateriaalin on oltava mm. matriisiltaan, analyysin konsentraatioiltaan jne. samaa tyyppiä kuin mittausten menetelmän käyttöaluekin. Ideaalista olisi, jos käytettävissä on useampia mittausten menetelmän käyttöalueeseen liittyviä vertailumateriaaleja. Muita vertailumateriaalien käyttötapoja menetelmän validoinnissa on:

- mittausepävarmuuden määrittäminen (vertailumateriaalin mittausepävarmuus ei saisi olla suurempi kuin kolmasosa menetelmän mittausepävarmuudesta)
- selektiivisyyden ja spesifisyyden määrittäminen
- saantoprosentin määrittäminen
- mittausmenetelmän oikeellisuuden ja toistotarkkuuden määrittäminen.

6.4.2 Kalibrointi

Vertailumateriaaleja käytetään eniten laitteiden kalibrointiin. Useimmiten kyseeseen tulevat valmiit sekundaaritason vertailumateriaalit, joista tehtävillä eri väkevyisillä liuoksilla saadaan laadittua mittaustalteen tai -menetelmälle kalibrointikäyrä. Jäljitettävän kalibroinnin vaatimusten mukaisesti kalibrointiin käytettävän vertailumateriaalin tulee olla varmennettu vertailumateriaali tunnettuine mittausepävarmuuksineen. Vertailumateriaalin puhtautta kuvaava mittausepävarmuus vaikuttaa osaltaan koko mittausmenetelmän mittausepävarmuuteen. Esimerkiksi vertailumateriaali, jonka sertifioitu puhtaus on 99,9 % laajennetulla mittausepävarmuudella 0,1 % ($k=2$), aiheuttaa mittausmenetelmän mittausepävarmuuslaskelmaan 0,1 % lisän. Esimerkiksi hivenaineanalyyseissä tämän tasoisella epävarmuudella on harvoin merkitystä, mutta tutkimustyössä se voi osoittautua merkitykselliseksi.

Joissakin muissa analyysimenetelmissä, kuten esimerkiksi XRF-analyyseissä, käytetään matriisivertailuaineita koko analyysimenetelmän kalibrointiin. Tällöin matriisiin tulee olla tyypiltään samankaltaisia sekä vertailumateriaalissa että analyytissä. Myös pitoisuuksien tulee olla samalla tasolla näytteessä ja vertailumateriaalissa. Lisätietoja asiasta oppaassa ISO Guide 33²².

6.4.3 Laadunvarmistusmenettelyt

Varmennetut vertailumateriaalit soveltuvat myös hyvin laboratorion jatkuvaan analyttisen toiminnan tarkkailuun laboratoriossa järjestettävän säännöllisen sisäisen laadunvarmistuksen avulla. Laadunvarmistusnäytteiden on oltava riittävän stabiileja ja niitä on oltava saatavissa riittävässä määrin analyysia varten pitkällä aikavälillä. Menetelmän suorituskyvyn vaihtelua valvotaan seuraamalla analysoidun laadunvarmistusnäytteen arvoa graafisen esityksen eli valvontakortin avulla (ks. luku 8). Varsinkin suurisarjaisissa rutiinianalyyseissä voi kuitenkin riittää laboratorion itsensä valmistamat sisäisen laadunvarmistuksen kontrollinäytteet.

6.5 Vertailumateriaalin sopivuuden arvioiminen

Vertailumateriaalin määritelmän mukaisesti tiettyyn tarkoitukseen sopivaa vertailumateriaalia valittaessa tulisi tarkastella, mitkä kaikki ominaisuudet ovat ko.

²² ISO GUIDE 33:2015 Reference materials — Good practice in using reference materials.

materiaalissa vahvistettu validoidulla menetelmällä ja kuinka luotettavia ko. tiedot ovat. Ideaalitapauksessa tulisi (varmennetulle) vertailumateriaalille löytyä mm. seuraavia tietoja mukana seuraavassa sertifikaatissa ja sertifiointiraportissa standardin ISO 33401 mukaisesti ²³:

- Vertailumateriaalin nimi ja käyttötarkoitus sekä vertailumateriaalin tuottajan nimi ja yhteystiedot
- Käyttö-/voimassaoloaika, varastointitiedot, käsittely- ja käyttöohjeet
- Materiaalin kuvaus ja tutkittava ominaisuus (mitattavat suureet), (varmennettu) vertailuarvo ja siihen liittyvä epävarmuus sekä tieto metrologisesta jäljitettävyydestä.

Edellä esitetyt vaatimukset eivät varsinkaan vanhempien sertifioidujen vertailumateriaalien kohdalla kaikilta osin täyty. Vertailumateriaalin valinnassa voi myös matriisiin vaikutus tai pitoisuusalue olla ratkaisevampi tekijä kuin mittausepävarmuus. Vertailumateriaalin valinta tulee aina suhteuttaa mittausten menetelmälle ja sen käyttötarkoitukselle asetettuun vaatimustasoon.

6.6 Laboratorion omien vertailumateriaalien valmistus

Aina ei sopivia kaupallisia vertailumateriaaleja ole saatavissa. Varsinkin laitteiden kalibroinneissa ja analyysimenetelmien laadunvarmistustoimenpiteissä riittää usein laboratorion itsensä valmistamat vertailumateriaalit puhtaudeltaan ja koostumukseltaan tunnetuista kemikaaleista. Myös laboratorion omien vertailumateriaalien valmistuksessa tulee huomioida seuraavat seikat:

- homogeenisuuden ja stabiiliuden varmistaminen
- materiaalin saatavuus useiksi vuosiksi
- sisäinen varmistusmenettely jäljitettävyyden osoittamiseksi sekä systemaattisen virheen eliminoimiseksi
- epävarmuuden määrittäminen.

Kalibrointeja ja laadunvarmistusmenettelyjä varten voi olla joissakin tapauksissa taloudellista valmistaa kalliimman sertifioidun vertailumateriaalin avulla laboratorion sisäisiä vertailumateriaaleja. Kuitenkin on huomioitava mittausepävarmuuden kasvu tällaisissa tapauksissa.

²³ ISO 33401:2024 Reference materials Contents of certificates, labels and accompanying documentation.

7 Pätevyyden osoitus vertailumittauksilla

SFS-EN ISO/IEC 17043:2023 ²⁴:

Vertailumittaus: Suunniteltu ja toteutettu testaus sekä saatujen mittaustulosten arviointi **ennalta määrättyjen muuttujien mukaisesti** samasta tai samankaltaisesta testausmateriaalista kahdelle tai useammalle laboratoriolle (tai osallistujalle).

Pätevyyskoe: Pätevyyden arviointi vertailumittausten avulla **ennalta määrättyjen kriteerien mukaisesti**.

Eri alan toimijat voivat osoittaa toimintansa suorituskyvyn eli pätevyytensä osallistumalla soveltuviin ulkopuolisen tahon järjestämiin vertailumittauksiin tai pätevyyskokeisiin. Osallistumalla toimija voi kontrolloida testausmenetelmiensä suorituskykyä omiin ja ulkoihin vaatimuksiin nähden. Lisäksi testausmenetelmien vertailtavuutta, toistettavuutta ja uusittavuutta eri toimijoiden välillä voidaan tarkastella sekä tunnistaa mahdollinen systemaattinen virhe.

Vertailumittaukset ovat kahdelle tai usealle osallistujalle samalla tavalla ja samoista näytteistä ennalta määriteltujen muuttujien mukaan järjestettyjä vertailuja, joilla arvioidaan suorituskykyä ja vertailtavuutta. Vertailumittaus on pätevyyskoe, kun osallistujan suoriutumisen arviointi tehdään ennalta määrättyjen kriteerien mukaisesti. Oman alansa laboratorioden välisiin vertailumittauksiin osallistumalla laboratorio voi kontrolloida analyysimenetelmiensä toimintakykyä omiin ja ulkoihin vaatimuksiin nähden. Vertailumittausten avulla voidaan tarkastella mittausten toistettavuutta ja uusittavuutta laboratorioden välillä sekä systemaattisia virheitä.

Vertailumittausten toteuttamistavat vaihtelevat testattavan näytteen, testisuureen ja tuloksen käyttökohteen mukaan. Esimerkiksi tietyn kemian alan laboratorioden välisissä vertailumittauksissa riittävän homogeenisesta ja stabiilista vertailunäytteestä lähetetään osanäytteitä vertailumittaukseen osallistuviin laboratorioihin. Vertailumittausjärjestäjä määrittelee testisuurelle vertailuarvon ja sen epävarmuuden, johon osallistujien mittaustuloksia ja mittausepävarmuuksia verrataan. Pätevyyskokeissa järjestäjä asettaa sallitun poikkeaman tavoitearvosta osallistujien pätevyden arviointiin. Pääosin vertailumittaukset ja pätevyyskokeet ovat säännöllisesti järjestettäviä.

Tietyn tuotteen ominaisuuksien vaatimusten varmistamiseksi voidaan järjestää myös joko vapaaehtoisia tai lakisääteisiä laboratorioden välisiä vertailumittauksia. Tällöin esim. jotain tuotetta tuottavan teollisuuslaitoksen laboratorio ja

²⁴ SFS-EN ISO/IEC 17043:2023 Conformity assessment — General requirements for the competence of proficiency testing providers.

tuotevalvontaa harjoittava laboratorio järjestävät kahdenkeskisen vertailumittauksen kyseiselle tuotteelle.²⁵

Arvioitaessa yksittäisen laboratorion pätevyyttä, voidaan sen analysoitavaksi toimittaa tunnetun pitoisuuden omaava näyte. Laboratorion tuottamien tulosten perusteella arvioidaan sen suorituskykyä tunnettuun arvoon vertaamalla.

Vertailumittausten järjestäjäorganisaatioiden akkreditointivaatimukset on esitetty kansainvälisessä standardissa SFS-EN ISO/IEC 17043. Tätä standardia käytetään järjestäjäorganisaatioiden pätevyyden arvioinnin kriteeristönä.

7.1 Vertailumittausten järjestäjiä

Kansainväliset metrologialaitokset järjestävät vertailumittauksia (mm. metrologialaitosten väliset avainvertailut) CCQM:n, EURAMET TC-MC-ryhmän ja JRC:n toimesta (ks. liite 1).

Suomessa järjestetään eri tahojen toimesta alakohtaisia vertailumittauksia. Esimerkiksi Suomen ympäristökeskus (Syke) on ympäristöalalle määrätty vertailulaboratorio, jonka tehtävänä on varmistaa ympäristöanalytiikan tuottajien työn laatu ja pätevyys sekä järjestää vertailumittauksia alan laboratorioille. Vertailumittauksia toteutetaan laaja-alaisesti eri toimialueilla ProfTest Syke tuotemerkillä, jonka toiminta on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima (PT 01, SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Kliinisen kemian alalla on useita akkreditoituja vertailumittausten järjestäjiä.

Ilmatieteen laitos (IL) toimii ilmansuojelun lainsäädännön mukaisesti ilmanlaadun kansallisena vertailulaboratoriona, jonka pätevyysalue ja keskeisimmät tehtävät liittyvät kuntien ilmanlaatumittausten vertailukelpoisuuden osoittamiseen EU:n alueella sekä kansallisten ilmanlaadun vertailumittausten ja auditointien järjestämiseen ilmanlaadun mittausverkoille.

Euroopan unionin toimesta elintarvikealalle on luotu vertailulaboratoriojärjestelmä, jossa nimetyt Euroopan vertailulaboratoriot (EURL) ja kansalliset vertailulaboratoriot (NRL) järjestävät vertailumittauksia. NRL:n tehtäviin kuuluu mm. tutkimusalueillaan kansallisten hyväksytyjen valvontalaboratorioiden menestymisen seuraaminen vertailumittauksissa sekä tarvittaessa vertailututkimusten ja auditointien järjestäminen. Elintarvikealan NRL:t Suomessa ovat Ruokavirasto, Tullilaboratorio ja Terveystieteiden ja hyvinvoinnin laitos.

Vertailumittausten järjestäjistä ja kierroksista on saatavilla tietoa EPTIS-tietokannassa (www.eptis.org). Sen toimintaa koordinoi BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) ja sitä tukee kymmenet organisaatiot ympäri maailmaa. EPTIS-tietokannassa on koottuna useita tuhansia vertailumittauksia Euroopasta ja muualta maailmalta. Pääpaino on erilaisissa testauksissa. EPTIS-tietokantaan voi jättää tietoa alueista, joille ei löydy vertailumittauksia. EPTIS-tietokannassa on maakohtainen koordinaattori, joka tarkistaa ja hyväksyy

²⁵ Guidelines for the assessment of the appropriateness of small interlaboratory comparisons within the process of laboratory accreditation. https://european-accreditation.org/publications/ea-4_21-inf/

vertailumittauksen julkaisun tietokannassa. Suomessa koordinoinnista vastaa Suomen ympäristökeskus. EPTIS-tietokannassa ylläpidetään myös vertailumittauksiin liittyvää tapahtumakalenteria.

7.2 Milloin laboratorioden välinen vertailumittaus on tarpeen

Laboratorioiden väliseen vertailumittaukseen osallistuminen on tarpeen kun:

- uutta menetelmää validoidaan
- kontrolloidaan käytössä olevan menetelmän suorituskykyä
- laboratorion pätevyyttä arvioidaan kolmannen osapuolen toimesta (akkreditointi)²⁶
 - Standardit SFS-EN ISO/IEC 17025 sekä SFS-EN ISO 15189 vaativat menetelmän suorituskyvyn osoittamista esimerkiksi vertailumittausten avulla
- tietyn alan laboratorioden mittaustulosten vertailukelpoisuutta kehitetään
- viranomaisvaatimukset edellyttävät laboratorioden välisiä vertailumittauksia.

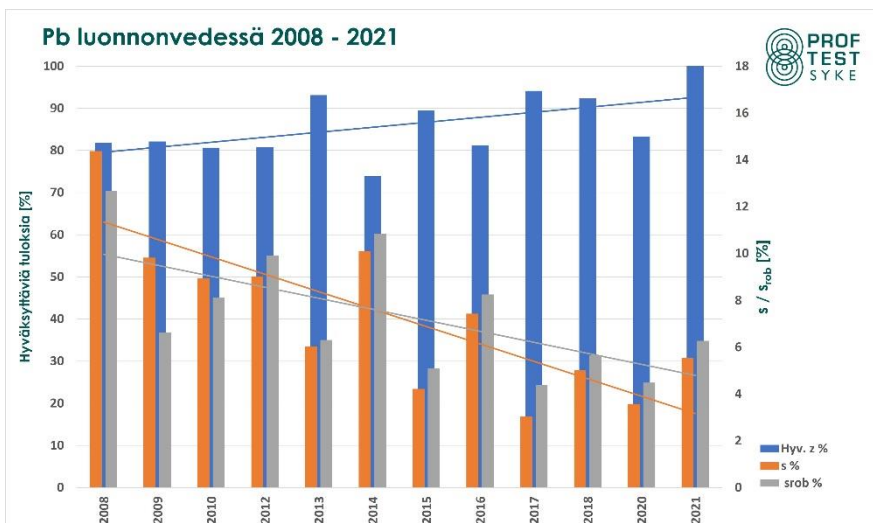
Useat kansalliset ja kansainväliset viranomaisvaatimukset edellyttävät nykyisin laboratorioden välisiin vertailumittauksiin osallistumista mm. elintarvikevalvonnassa, ympäristönsuojelussa sekä terveyden ja turvallisuuden alalla.

Kansainväliset, kemian analytiikan eri aloilla suoritettavat vertailumittaukset ovat paljastaneet merkittäviä eroja eri laboratorioden välillä. Siksi niihin osallistuminen on tärkeä keino menetelmien harmonisoinnissa ja kansainvälisen mittaustulosten vertailukelpoisuuden parantamisessa. Tällöin saattaa osoittautua tarpeelliseksi suorittaa useampia vertailumittauskierroksia.

Pätevyyskokeilla ja vertailumittauksilla löydetään systemaattiset virhelähteet ja saadaan harmonisoitua menetelmää ja parannettua tulosten vertailtavuutta. Kuvassa 8 on esitetty Proftest Syken pätevyyskoetuloksia luonnonveden lyijymäärityksistä. Pätevyyskoenäytteiden pitoisuustasot vaihtelivat tarkastelujaksolla välillä 0,84 µg/l – 9,5 µg/l. Sininen palkki kuvaa hyväksytyjen tulosten suhteellista määrää ja trendi on nouseva (sininen trendiviiva), mikä kertoo määritysten laadun paranemisesta. Lisäksi kuvassa on esitetty osallistujatulosten suhteellinen keskihajonta (oranssi palkki ja trendiviiva). Näiden laskeva trendi kuvaa hajonnan pientymistä mittausta suorittavien laboratorioden välillä eli mittaustulokset ovat lähentyneet toisiaan.²⁷

²⁶ FINAS (2024). Periaatteet laboratorioden laadunvarmistus- ja vertailumittauskäytäntöjen arvioinnille, FINAS julkaisu A2/2024. https://www.finas.fi/Tiedostot%201/Julkaisut/finas_A2_Periaatteet_laboratorioden_laadunvarmistus.pdf

²⁷ Proftest Syke, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus. www.syke.fi/proftest



Kuva 8. Esimerkki pätevyyskokeiden tuloskehityksestä luonnonveden lyijymäärittysten osalta Profatest Syken pätevyyskokeissa 2008-2021. Kierroksella hyväksytyjen tulosten määrää (Hyv. z %) kuvataan sinisellä palkilla sekä trendiviivalla. Osallistujatulosten keskihajonta (s %) on kuvattu oranssilla palkilla ja sen trendi oranssilla viivalla. Osallistujatulosten robusti keskihajonta (s_{rob} %) on kuvattu harmaalla palkilla ja trendiviivalla.²⁷

7.3 Vertailumittaustulosten käsittely

Jotta vertailumittaustuloksia voitaisiin verrata keskenään, käytetään tulosten tulkinnassa tilastollisia menettelyjä, joita on kuvattu mm. kansainvälisissä standardeissa SFS-EN ISO/IEC 17043²⁸ ja ISO 13528²⁹. Lisäksi tilastokäsittelyistä löytyy tietoa standardisarjassa ISO 5725³⁰. Tavoitteena on

²⁸ SFS-EN ISO/IEC 17043:2023 Conformity assessment. General requirements for the competence of proficiency testing providers.

²⁹ ISO 13528:2022 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.

³⁰ ISO 5725-1:2023 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1: General principles and definitions.

ISO 5725-2:2019 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

ISO 5725-3:2023 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3: Intermediate precision and alternative designs for collaborative studies.

verrata osallistujien tuloksia asetettuun vertailuarvoon. Tulosten vertailussa voidaan käyttää mm. seuraavia määrittelyjä:

- laboratorion poikkeama vertailuarvosta ($x - X$), missä x on vertailumittaukseen osallistuvan laboratorion saama mittaustulos ja X on vertailuarvo; laboratorion suhteellinen poikkeama vertailuarvosta prosenteissa D_r :

$$D_r = \frac{(x-X)}{X} \times 100$$

- z-arvo:

$$z = \frac{x - X}{s_{pt}}$$

missä s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta.

- E_n -luku:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

missä U_{lab} = osallistuvan laboratorion mittaustuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja U_{ref} = vertailuarvon laajennettu epävarmuus.

- E_n -lukua läheisesti muistuttavaa zeta-lukua voidaan myös käyttää,

$$zeta = \frac{(x - X)}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ref}^2}}$$

missä u_{lab} on osallistuvan laboratorion yhdistetty mittausepävarmuus ja u_{ref} vertailuarvon standardiepävarmuus.

Vertailumittauksien tulosten käyttökohteen mukaan saattaa pelkkä laboratorioden tulosten ja vertailuarvon välisen poikkeaman tarkastelu olla riittävä. Laajemmissa vertailumittauksissa ja pätevyyskokeissa käytetään osallistujien suorituskyvyn arvioinnissa z-arvoa, E_n -lukua tai zeta-arvoa. Tällöin pätevyuden arviointiin käytetään seuraavia kriteerejä:

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 5725-5:1998 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.

ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values.

z- ja zeta-arvoille:

$|z| \leq 2$ = hyväksyttävä

$2 < |z| < 3$ = kyseenalainen

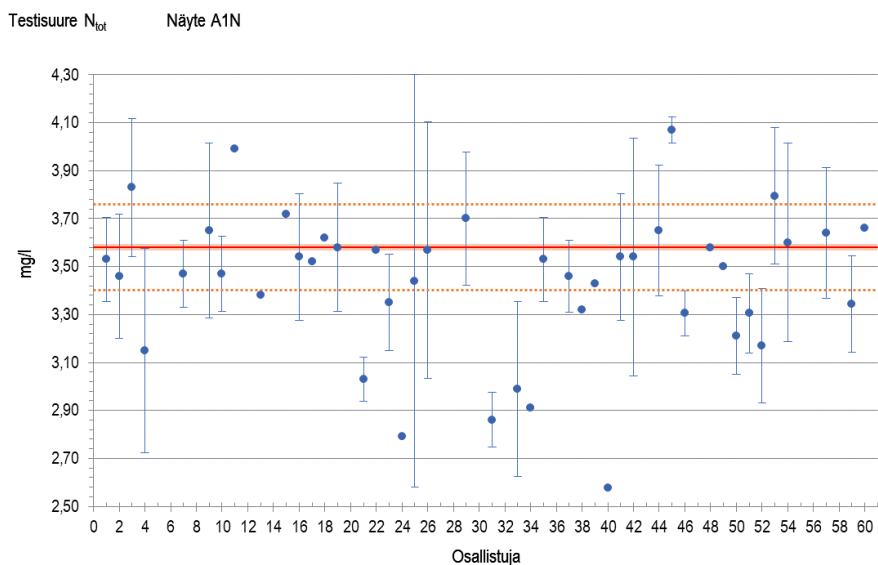
$|z| \geq 3$ = ei-hyväksyttävä

E_n :

$|E_n| \leq 1$ = hyväksyttävä

$|E_n| > 1$ = ei-hyväksyttävä.

Tulosten esittämisessä käytetään myös graafisia kuvaajia, joiden avulla tulosten vertailu eri laboratorioiden välillä on helpompaa myös laajemmalle lukijakunnalle (kuvat 9 ja 10).



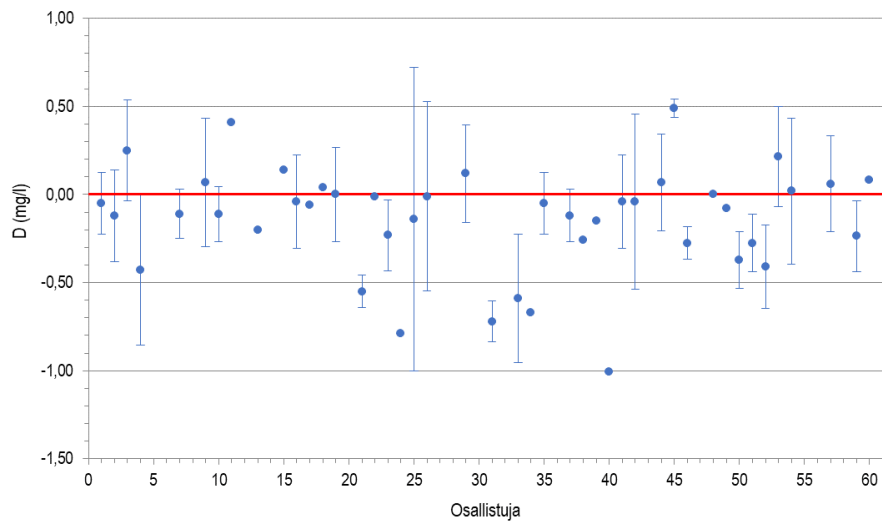
Kuva 9. Kokonaistyyppipitoisuuden määrittäminen syntetisistä näytteistä. Proffest Syken jätevesivertailussa laboratoriokohtaiset mittaustulokset (sininen symboli) raportoitiin laajennetulla mittausepävarmuudella ($k=2$). Punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa ja katkoviivat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa. ³¹

Tuloksia voidaan vertailla havainnollisesti myös esittämällä ne poikkeamana vertailuarvosta, kuten ne on esitetty kuvassa 10.

³¹ Koivikko, R., Leivuori, M., Sarkkinen, M., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R., Ilmakunnas, M. (2020). Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2019. Ravinteet, kloridi, pH, sulfaatti, sähkönjohtavuus ja väri jätevesistä. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2020. Helsinki. <http://hdl.handle.net/10138/313783>

Testisuure N_{tot}

Näyte A1N



Kuva 10. Kuvassa 9 esitetyt tulokset poikkeamana (D) vertailuarvosta.³¹

8 Laboratorion sisäinen laadunvarmistus

Edellä olevissa luvuissa on käsitelty kaikkia niitä kemian metrologian keskeisiä tekijöitä, joiden avulla mittauksen jäljitettävyys voidaan varmistaa ja mittausepävarmuus määrittää. Laboratorion sisäisellä laadunvarmistuksella varmistetaan, että validoinnissa todettu toistettavuus, oikeellisuus ja myös mittausepävarmuus saavutetaan jokapäiväisissä analyyseissa ko. menetelmää käytettäessä ja että tulokset ovat riittävän luotettavia tarkoitukseensa. Toimiva sisäinen laadunvarmistus vaatii rinnalleen onnistumisia vertailumittauksissa ja molempia tarvitaan laadukkaaseen työskentelyyn sekä tulosten oikeellisuuden varmistamiseen.

Laadunvarmistuksessa käytettyjä menettelyjä ovat mm.:

- nollakokeet
- tunnetut lisäykset
- ulkoisten vertailu- ja laadunvarmistusmateriaalien käyttö
- sisäisten laadunvarmistusnäytteiden käyttö
- rinnakkaisnäytteiden käyttö
- laboratorion sisäiset vertailut
- vaihtoehdoisen menetelmän tai kalibroidun mittalaitteen käyttö
- uusintatestit
- toistokokeet
- graafiset esitykset (kuten valvontakortit).

Nollakokeessa analyysi suoritetaan ilman analysoitavaa ainetta. Nollakokeella saadaan selville mm. käytettyjen reagenssien mahdolliset virhelähteet ja myös mahdolliset laboratoriolasiastoiden kontaminaatiot. Esimerkiksi määritettäessä kokonaisfosforin määrää vesianalyyseissä voi huolimattomasti fosforipitoisilla pesuaineilla puhdistettu laboratoriolasi antaa virheellisiä tuloksia näytteen fosforipitoisuudelle.

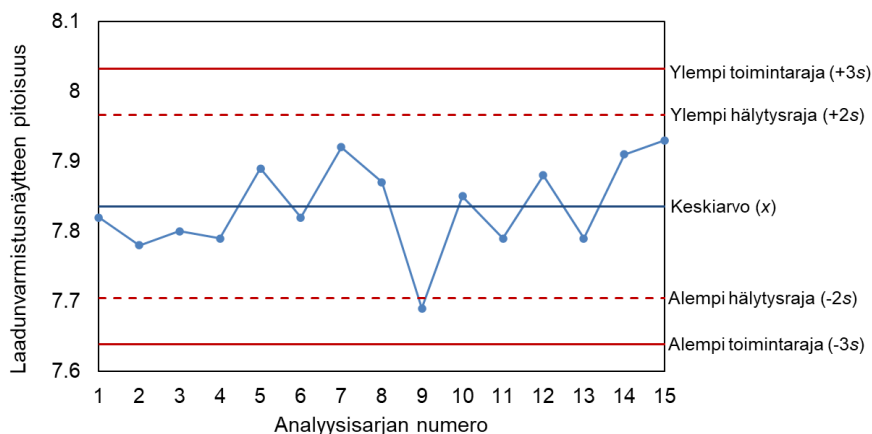
Tunnetuissa lisäyksissä ja toistokokeissa käytettävien laadunvarmistusnäytteiden (vertailumateriaalit, laboratorion valmistamat kontrollinäytteet) tulee olla riittävän stabiileja ja niitä on oltava riittävä määrä analyyseja varten pitkällä aikavälillä. Ne analysoidaan tutkittavan näytteen rinnalla täsmälleen samoin menettelyin. Yleisenä periaatteena pidetään, että rutiinianalyyseissä sisäisten laadunvarmistusnäytteiden osuuden tulisi olla suurempi kuin viisi prosenttia läpi kulkevista näytteistä, eli yksi jokaisesta 20 analysoidusta näytteestä tulisi olla laadunvarmistusnäyte. Monimutkaisimmissa menetelmissä osuus voi olla 20 % tai jopa 50 % tarpeen mukaan. Myös varsinaisista näytteistä tehdyt rinnakkaismääritykset ovat tärkeä osa sisäistä laadunvarmistusta, jotta voidaan selvittää matriisin aiheuttamia haasteita analytiikalle. Laadunvarmistusnäytteiden määrä määritellään menetelmän validoinnin yhteydessä validoinnissa ilmenneiden tarpeiden mukaisesti.

Usein toistuvien analyyseiden tuloksia voidaan tarkastella erilaisten graafisten esitysten avulla. Yksinkertaisin tapa on seurata tuloksia valvontakortin avulla.

Valvontakortin avulla voidaan analyysituloksia verrata keskenään sovittuun keskiarvoon tai tarkkailuarvoon nähden. Valvontakortin avulla on helppo tunnistaa merkittävät poikkeamat tai tulosten trendi. Valvontakorttiin asetetaan myös ylemmät ja alemmat sovitut tai määritetyt valvontarajaviivat havainnollistamaan seurantaa. Erilaisia valvontakorttimalleja on esitelty useissa ohjeissa, jotka on listattu tämän oppaan lopussa (Syventävää kirjallisuutta ja linkejä).

Valvontakortin avulla voidaan epänormaali vaihtelu erottaa selvitettävissä olevista vaihteluista. Valvontakortissa on laadunvarmistusnäytteiden tuloksista laskettu normaalijakauman keskiarvoviiva tai varmennetun vertailumateriaalin vertailuarvo (x) sekä valvontarajat keskiarvoviivan molemmiin puolin, ks. kuva 11. Valvontarajoina käytetään tyypillisesti hälytys- ja toimintarajoja, jotka lasketaan kaavoista $x \pm 2s$ (hälytysraja) ja $x \pm 3s$ (toimintaraja). Valvontarajat voivat olla myös laboratorion itsensä asettamia tavoiterajoja, esimerkiksi hälytys- ja toimintarajoja tiukempia tavoiterajoja. Valvontakortin toimintarajoja vahvistaessa on huomioitava menetelmän mittausepävarmuus, jotta sisäisessä laadunvarmistuksessa ei hyväksytä mittausepävarmuuden perusteella poikkeavia tuloksia.

Seuraavassa esimerkissä (kuva 11) on esitetty yhdenlainen tapa laadunvarmistusnäytteiden ja valvontakorttien valvontarajojen käyttämiseen.



Kuva 11. Laadunvarmistusnäytteiden tulosten esittäminen valvontakortilla.

Käytettäessä vain yhdenlaista laadunvarmistusnäytettä valvontakortin laadinnassa, voidaan tuloksien perusteella todeta analyysiprosessin olevan kontrolloimattomassa tilassa, jos jokin seuraavista seikoista ilmenee:

- laadunvarmistusnäytteen analyysitulos on toimintarajojen ulkopuolella
- viimeksi saatu tulos ja sitä edeltävä tulos ovat hälytysrajojen ulkopuolella, mutta toimintarajojen sisäpuolella.

Jos käytetään kahta erilaista laadunvarmistusnäytettä samassa analyysierässä, niiden tuloksia seurataan vastaavasti omilla valvontakorteilla. Tällöin tulosten perusteella voidaan todeta analyysiprosessin olevan kontrolloimattomassa tilassa, jos jokin seuraavista seikoista ilmenee:

- vähintään yksi laadunvarmistusnäytteen tulos on toimintarajojen ulkopuolella
- kummankin laadunvarmistusnäytteen tulokset ovat hälytysrajojen ulkopuolella
- viimeksi saatu tulos ja sitä edeltävä tulos samassa valvontakortissa ovat hälytysrajojen ulkopuolella.

Lisäksi tuloksiin voi olla syytä puuttua, mikäli:

- Monta (esim. kymmenen) peräkkäistä tulosta on samalla puolella keskiarvoviivaa.
- Monta (esim. seitsemän) peräkkäistä tulosta muodostaa nousevan tai laskevan trendin.

9 Kvalitatiivisen analyysin metrologia

Tässä oppaassa on keskitytty lähinnä kvantitatiivisten määritysten kemian metrologiaan. Tämän oppaan kanssa samanaikaisesti päivitettiin myös Metrologian neuvottelukunnan laatima Kvalitatiivisen kemian metrologian opas.

Kvalitatiivisissa määryyksissä käytetään paljon mm. erilaisia spektrometrisia ja kromatografisia menetelmiä, joissa alkuaineita, yhdisteitä tai aineryhmiä määritetään spektrien avulla. Apuna on usein spektrikirjastoja, joihin tuloksia verrataan. DNA-testit ovat tunnettu esimerkki nykyaikaisesta kvalitatiivisesta määryyksestä. Samoin kuin kvantitatiivisissa määryyksissä myös kvalitatiivisissa määryyksissä on monia komponentteja, joiden jäljitettävyys ja luotettavuus tulisi tunnistaa. Näitä ovat mm:

- fysikaalisten suureiden vaikutus määryykseen (esimerkiksi oikea valaistus värin määryyksissä, lämpötilan ja reaktioajan vaikutus lopputulokseen jne.)
- erilaisten spektrometrinen analysaattoreiden kalibroitaispektrien luotettavuus
- käytössä olevien spektrikirjastojen luotettavuus.

10 Jatkuvatoimisten mittausten metrologia

Jatkuvatoimiset mittaukset ovat yleistyneet erityyppisten mittausten saralla kuten vesianalytiikassa, ilmanlaatumittauksissa, tuotantolaitoksissa ja asumisterveystutkimuksissa.

Jatkuvatoimisessa mittauksessa mittalaite on sijoitettu kentälle, ja mittaus voi edustaa hetkellistä tai pidempää tilannetta; mittauksen kesto voi olla sekunneista tunteihin. Määritysmenetelmät voivat perustua samoihin periaatteisiin kuin vastaavat laboratorioanalyysit, esimerkiksi ilmanlaatumittauksissa typen oksidien määrittäminen suoritettiin ennen keruulla ja kemiluminesenssiin perustuvalla laboratoriomäärityksellä – vastaavasti nykyaikaisissa jatkuvatoimisissa mittalaitteissa määrittäminen perustuu samaan tekniikkaan. Myös mm. ioni- ja kaasukromatografiaan sekä massaspektrometriaan perustuvia jatkuvatoimisia laitteita on nykyään käytössä.

Joillekin menetelmille on määritelty jo tarkkaan harmonisoidut menettelyt kalibroinneille, laadunvarmistukselle ja mittausepävarmuuden määrittämiselle, kun taas toisilla työ on vielä keskeneräistä. Oleellista on, että mittalaitteen toiminta on varmistettu vallitsevissa kenttäolosuhteissa. Tähän voi kuulua esimerkiksi määrääjain mielellään paikan päällä suoritettavat toimet kuten jäljitettävä kalibrointi, nollatason varmistus, näyttämän varmistus referenssipitoisuudella (tarkkuus ja systemaattinen virhe) sekä toistettavuuden määrittäminen (esimerkiksi kalibroinnin yhteydessä). Kuten laboratoriotekniikat, myös jatkuvatoimiset mittausmenetelmät on syytä validoida tai verifioida ennen käyttöönottoa kattaen edellä mainittujen aiheiden lisäksi mm. määrittämissä arvioinnin sekä tarkkuuden, toistettavuuden, mittausalueen ja lineaarisuuden määrittäminen. Mittausepävarmuuden tunteminen on erityisen tärkeää tulosten käyttökelpoisuuden kannalta. Monesti laitevalmistajat voivat ilmoittaa laitteen käytettävyyteen liittyviä parametreja (esimerkiksi määrittämissä raja), mutta ne on syytä varmentaa omassa mittausympäristössä samoilla periaatteilla kuin laboratoriossakin varmennetaan mittalaitteen toimivuus. Mittauspaikan valinta aiheuttaa usein suurimman epävarmuuden tulosten edustavuudelle.

Kiitokset

Oppaan ensimmäisen version (J6/2005) laadinnassa on ollut mukana Metrologian neuvottelukunnan kemian työryhmä: Katri Matveinen, pj. (Keskusrikospoliisi), Heikki Isotalo (MIKES), Marja-Leena Kantanen (KTL), Irma Mäkinen (Syke), Kirsti Nuotio (Tullilaboratorio), Veijo Pohjola (Ilmatieteen laitos), Oili Riutta (Ekokem Oy Ab), Eija-Riitta Venäläinen (EELA), Tapio Ehder, siht. (MIKES). Asiantuntijoina toimivat: Timo Hirvi (MIKES), Veikko Komppa (VTT), Solveig Linko (HUS-Yhtymä, HUSLAB), Janne Nieminen (Tullilaboratorio), Terttu Vartiainen (KTL) ja Jari Walden (Ilmatieteen laitos).

Päivitetyn version laativat Metrologian neuvottelukunnan kemian jaoston työryhmä: Pirjo Sainio, pj. (Tullilaboratorio), Arto Mustonen, pj. (Tullilaboratorio), Katriina Kyllönen (Ilmatieteen laitos), Suvi Hietämäki (HUS Diagnostiikkakeskus), Teemu Näykki (Syke), Evgeny Parshintsev (Työterveyslaitos), Margareta Hägg (FINAS), Sani Marttila (RTL), Satu Mykkänen (Ruokavirasto) ja Mikael Wasberg (Turun yliopisto). Asiantuntijoina toimivat: Martti Heinonen (VTT MIKES), Sari Hemminki (Tukes), Jaana Järvinen (VTT MIKES), Riitta Koivikko (Syke), Mirja Leivuori (Syke), Karri Saarnio (Ilmatieteen laitos) ja Annikki Welling (Ruokavirasto).

Kirjallisuutta ja linkkejä

Linkkien toimivuus on tarkistettu keväällä 2024.

Luku 1

BIPM (2019). The International System of Units (SI). 9th edition, 218 s.

<https://www.bipm.org/documents/20126/41483022/SI-Brochure-9.pdf/fcf090b2-04e6-88cc-1149-c3e029ad8232?version=1.22&t=1685993332280&download=true>

SFS (2019). SI-opas:2019 Kansainvälinen suure- ja yksikköjärjestelmä. 7. painos, 71 s.

<https://sfs.fi/wp-content/uploads/2020/10/SI-opas.pdf>

Valtioneuvoston asetus mittayksiköistä 1015/2014.

<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20141015>

Luku 2

BIPM:n metrologiaohjeistusta.

<https://www.bipm.org/en/publications/guides/>

JCGM (2012). International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), 200, 3rd Edition, 91 s.

https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_200_2012.pdf/f0e1ad45-d337-bbeb-53a6-15fe649d0ff1?version=1.16&t=1659082802818&download=true

Milton, M. J. T., Quinn, T. J. (2001). Primary methods for the measurement of amount of substance, Metrologia, 38, ss. 289 – 296.

NIST (National Institute of Standards and Technology).

<https://www.nist.gov/>

Richter, W. (1997). Primary methods of measurement in chemical analysis.

Accred Qual Assur 2, ss. 354–359.

SFS-opas 99 – Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit (2010). 96 s.

SFS-opas 99/AC – Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit, (2010). 1 s.

<https://sales.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/ISO/ID5/9/311327.html.stx>

Luku 4

- Eurachem/CITAC (2021). Use of uncertainty information in compliance. Eurachem/CITAC information leaflet. https://www.eurachem.org/images/stories/leaflets/mu/compliance/Compliance_leaflet_v2_EN.pdf
- Horwitz W. (2003). AOAC International Approach, The Certainty of Uncertainty, Journal of AOAC International, 86, 109-111.
- ISO 21748:2017, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
- Magnusson, B., Krysell, M., Sahlin E., Näykki T. (2020). Uncertainty from sampling – A Nordtest Handbook, Nordtest NT TR 604 (ed. 2). <http://www.nordtest.info/wp/2020/07/03/uncertainty-from-sampling-a-nordtest-handbook-nt-tr-604-ed-2/>
- MUKit mittausepävarmuusohjelmisto https://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepa-varmuusohjelma
- NMKL (2019). Estimation and expression of measurement uncertainty in chemical analysis NMKL Procedure No. 5.

Luku 5

- IUPAC Recommendations (1995). Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities, Pure & Appl. Chem., 67, 1699-1723. <https://publications.iupac.org/pac/1995/pdf/6710x1699.pdf>
- ISO 5725, Parts 1 to 6. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, 1994-2020.

Luku 6

- Eurachem Guide (2002). The Selection and Use of Reference Materials. <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/EEE-RM-062rev3.pdf>
- ISO GUIDE 30:2015 Reference materials - Selected terms and definitions.
- Simone, G., Robouch P. (2014). Protocol for verification studies of single laboratory/in-house validated method, Working document, EURL-FA Guide ver 3. <https://joint-research-centre.ec.europa.eu/system/files/2014-05/EURLFA-technical%2520guide%2520for%2520validation%2520and%2520verification%2520v2014.pdf>

Tietoa vertailumateriaaleista:

COMAR-tietokanta: <https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/comar.html>

ISO/IEC Guide 98-1:2024. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Part 1: Introduction.

JRC (Belgia): <https://crm.jrc.ec.europa.eu/>

NRC (Kanada): <https://nrc.canada.ca/en/certifications-evaluations-standards/certified-reference-materials>

NIST (USA): <https://www.nist.gov/srm>

Luku 7

EPTIS-tietokanta: <https://www.eptis.org/>

ISO 5725 Parts 1 to 6. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, 1994-2023.

SFS-EN ISO/IEC 17034:2023 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing providers.

Luku 8

ISO 7870-1–8 (2014–2023). Control charts. Part 1, General Guidelines. Part 2, Shewhart control charts. Part 3, Acceptance control charts. Part 4, Cumulative sum charts. Part 5, Specialized control charts. Part 6, EWMA control charts. Part 7, Multivariate control charts. Part 8, Charting techniques for short runs and small mixed batches.

Magnusson, B., Hovind, H., Krysell M., Lund, U., Mäkinen, I. (2018). Internal Quality Control, Handbook for Chemical laboratories. Nordtest Report TR 569 (ed. 5), 54 s.
http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT_TR_569_ed5_1_Internal_Quality_Control_English.pdf

NMKL (2016). Control charts and control materials in internal quality control in food chemical laboratories. NMKL Procedures No. 3, 2. Ed.

Shewhart, W.A. (1939). Statistical method from the viewpoint of quality control. The Graduate School, The Dept. of Agriculture in Washington, 155 s.

Thompson, M., Wood, R. (1995). Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, Pure & Appl. Chem., 67, 4, s. 649-666.
<https://publications.iupac.org/pac/1995/pdf/6704x0649.pdf>

Luku 10

- Arola, H. (toim.) (2012). Jatkuvatoiminen sameusmittaus – Hyvät mittauskäytännöt ja aineistonkäsittely. Ympäristöhallinnon ohjeita 2, 51 s.
<http://hdl.handle.net/10138/41515>
- Kahiluoto, J. (2015). Kenttämittareiden soveltuvuus pintavesien laadun seurantaan. Opinnäytetyö, Metropolia Ammattikorkeakoulu, 79 s.
<https://www.theseus.fi/handle/10024/91489>
- Kahiluoto, J. (2017). Kenttäkäyttöisen veden sameuden mittauksen automatisointi jatkuvatoimisella mittaustuloksen laadunvarmistustekniikalla. Diplomityö, Aalto-yliopisto, 84 s.
<https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/28908>
- Kompula, B., Waldén, J., Lusa, K., Kyllönen, K., Saari, H., Vestenius, M., Salmi, J., Latikka, J. (2017). Ilmanlaadun mittausohje 2017. Ilmatieteen laitoksen raportteja 2017:6, 122 s.
<https://www.ilmatieteenlaitos.fi/raportit-ja-lomakkeet>
- SFS-EN 17075:2018 + A1:2023. Water quality. General requirements and performance test procedures for water monitoring equipment. Continuous measuring devices.
- Tarvainen, M., Kotilainen, H., Suomela, J. (2015). Uudet menetelmät vesistöjen seurannassa – mahdollisuudet ja haasteet. ELY RAPORTTEJA 86|2015, 68 s.
<https://www.doria.fi/handle/10024/120174>
- Tattari, S., Koskiahio, J., Tarvainen, M. (2015.) Virtavesien vedenlaadun jatkuvatoiminen mittaaminen, Käytännön opas. ELY OPAS 5/2015, 27 s.
<https://www.doria.fi/handle/10024/120177>
- Tattari, S., Tarvainen, M., Kallio, K., Lepistö, A., Näykki, T., Raateoja, M., Seppälä, J. (2019). Laatukäsikirja jatkuvatoimisille vedenlaadun mittauksille – Opas hyväksi käytännöiksi. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2019, 46 s.
<https://helda.helsinki.fi/items/b093a356-5138-4a13-84c7-975c29db5c9e>

Liite 1 Kansainvälinen yhteistyö kemian metrologian alalla

Metrologiajärjestöjen internet-osoitteita:

CCQM:	https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/
CIPM:	https://www.bipm.org/en/committees/cipm/
EURAMET:	https://www.euramet.org/
EURAMET TC-MC:	https://www.euramet.org/technical-committees/tc-mc/
JRC:	https://crm.jrc.ec.europa.eu/
Eurachem:	https://eurachem.org/
EUROLAB:	https://www.eurolab.org/
CITAC:	https://www.citac.cc/
Finntesting:	https://kemianseurat.fi/finntesting/

CCQM

Kansainvälinen paino- ja mittakomitea (Comité International des Poids et Mesures, [CIPM](#)) perusti v. 1993 ainemäärää käsittelevän neuvoo-antavan komitean (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: métrologie en chimie, CCQM, engl. Consultative Committee for Amount of Substance). CCQM:n tehtäviin kuuluu kehittää, testata ja soveltaa kemiallisen ja biologisen analytiikan primaarimenetelmiä ja koordinoita tarkoin valittuja avainvertailuja kansallisten metrologialaitosten välillä. Avainvertailujen tarkoitus on luoda vertailukelpoisuus kansallisille kemiallisessa analytiikassa käytettäville mittanormaaleille.

Avainvertailujen priorisoidut alueet ovat:

- terveydenhuolto ja turvallisuus
- elintarvikkeiden turvallisuus ja ravinto
- ympäristö
- energia
- uudet materiaalit
- kulutustavarat.

Vuodesta 1994 alkaen CCQM on järjestänyt yli 170 avainvertailua, jotka ovat koskeneet mm. kaasuseoksia, raskasmetallipitoisuuksia luonnonvesissä, pH-mittauksia sekä lukuisaa joukkoa kliinisen kemian analytiikan alan aiheita. Vertailumittausten tulokset julkaistaan kansainvälisen mittojen ja painojen toimiston (Bureau International des Poids et Mesures, [BIPM](#), engl. International Bureau of Weights and Measures) internetsivuilla <https://www.bipm.org/kcdb>.

CCQM:ssä toimii aktiivisesti 12 työryhmää:

- vertailumittaukset
- kaasuanalysit
- sähkökemian ja perusmenetelmien analyysit
- epäorgaaniset analyysit

- orgaaniset analyysit
- isotooppisuhteet
- nukleinihappoanalyysit
- proteiinianalyysit
- soluanalyysit
- pinta-analytiikka
- strateginen suunnittelu
- KCDB (kalibrointi- ja mittauskykyjen sekä avainvertailujen tietokanta)
- mooliryhmä (ad hoc).

EURAMET

Vuodesta 1987 lähtien toiminut EUROMET (A European Collaboration on Measurement Standards) ja v. 2007 lähtien EURAMET (The European Association of National Metrology Institutes) on Euroopan maiden kansallisten metrologialaitosten yhteistyöorganisaatio. EURAMETin tarkoituksena on koordinoida mittanormaalityötä Euroopassa ja tuoda olemassa olevat kansalliset kalibrointiresurssit kaikkien ulottuville. Perusajatuksena on toteuttaa projekteja, jotka koskevat tutkimusta, laboratorioden välisiä vertailumittauksia ja jäljitettävyyttä. TC-MC (The Technical Committee of Metrology in Chemistry) on yksi EURAMETin kahdestatoista teknisestä komiteasta. Kemian metrologiaan liittyvät korkean tason jäljitettävyyssymposiumit Euroopassa kuuluvat TC-MC:n toiminnan piiriin. TC-MC järjestää mm. alueellisia ja täydentäviä avainvertailuja tarjoten linkin CCQM:n avainvertailuihin. TC-MC on järjestänyt vuodesta 1993 lähtien vertailumittauksia mm. kaasuanalyysille, hivenainemäärittämiselle, pH-mittauksille sekä sähköjohtokykyille. Tietoa niistä ja tuloksista löytyy osoitteesta: <https://www.euramet.org/technical-committees/metrology-in-chemistry/tc-mc-projects/>.

TC-MC:llä on neljä asiantuntijaryhmää:

- kaasuanalyysit
- epäorgaaniset analyysit
- orgaaniset ja
- sähkökemialliset analyysit.

JRC

JRC (Joint Research Centre) on EU:n Komission alainen tutkimuslaitos, joka tekee tieteellistä tutkimusta EU:n tarpeisiin. JRC tuottaa muun muassa sertifioituja vertailumateriaaleja usealla eri brändeillä (IRMM, BCR, ERM), perustaa tietokantoja ja tekee alan tutkimusta. International Measurement Evaluation Programme (IMEP) järjestää kemiallisten mittausten vertailuja.

Eurachem

Eurachem on eurooppalaisten analyttisten laboratorioden v. 1989 perustettu järjestö. Tavoitteena on edistää kemiallisten mittausten jäljitettävyyttä ja hyvää laadunhallintaa. Eurachem on julkaissut useita oppaita yhdessä CITACin kanssa sekä itsenäisesti.

CITAC

Vuonna 1993 perustetun CITACin (Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry) tavoitteena on edistää olemassa olevien organisaatioiden yhteistyötä parantamaan kansainvälistä kemiallisten mittausten jäljitettävyyttä. CITAC on järjestänyt laboratorioden välisiä mittauksia pyrkien toimimaan yhdysiteenä primaarimittausten ja käytännön tason välillä. CITAC on julkaissut yhteistyössä muiden järjestöjen, mm. Eurachem:n kanssa useita oppaita.

EUROLAB

EUROLAB on kansallisten testauslaboratorioden liittoutuma. Sen tarkoitus on edistää testaus- ja kalibrointilaboratorioden ammatillista osaamista ja yhteydenpitoa sidosryhmiinsä. Pyrkimyksenä on edistää testaustulosten vastavuoroista hyväksymistä. Tavoitteena on luotettavan ja tehokkaan testaustoiminnan edistäminen niin kansallisella kuin kansainvälisellä tasolla.

Finntesting

Suomessa toimii vuonna 2008 perustettu Finntesting-yhdistys, joka on suomalainen jäsenyhdistys Eurolabissa, Eurachemissä sekä CITAC:n jäsen. Yhdistys on alun perin perustettu vuonna 1992 Suomen Kemian Seuran Eurachem-jaostona edistämään suomalaisten kemistien ja yritysten mahdollisuuksia saada tietoa kemian alan eurooppalaisista yhteishankkeista sekä uusista laadunvarmistukseen ja laatuajatteluun liittyvistä toimintatavoista ja käsitteistä.

Nimeke	Kemian metrologia
Tekijä(t)	Metrologian neuvottelukunta
Tiivistelmä	<p>Kemian metrologia on kemiallisten mittausten tiedettä. Kemian metrologian tavoitteena on parantaa ja varmentaa kemiallisten mittausten luotettavuutta ja jäljitettävyyttä SI-yksiköihin.</p> <p>Oppaan tarkoitus on antaa yleiskuvaus kemian metrologiaan kuuluvista periaatteista ja menettelyistä sekä johdattaa lukijat kansainvälisen syventävän kirjallisuuden pariin.</p> <p>Opas on laadittu Metrologian neuvottelukunnassa.</p>
ISBN, ISSN, URN	ISBN 978-951-38-8792-6 ISSN-L 2242-1211 ISSN 2242-122X (Verkojulkaisu) DOI: 10.32040/2242-122X.2024.T428
Julkaisuaika	Kesäkuu 2024
Kieli	Suomi
Sivumäärä	54 s. + liitt. 3 s.
Projektin nimi	
Rahoittajat	
Avainsanat	kemia, metrologia, jäljitettävyyys, mittausepävarmuus, vertailumittaus, laadunvarmistus, opas
Julkaisija	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, https://www.vtt.fi/

Kemian metrologia

Oppaan tarkoitus on antaa yleiskuvaus kemian metrologiaan kuuluvista periaatteista ja menettelyistä sekä johdattaa lukijat kansainvälisen syventävän kirjallisuuden pariin.

Oppaassa käsitellään kemiallisten mittausten jäljitettävyyttä, mittausepävarmuuden arviointia, menetelmän validointia ja verifiointia, vertailumateriaaleja, pätevyyden osoitusta, sisäistä laadunvarmistusta ja jatkuvatoimisten mittausten metrologiaa.

Opas on laadittu Metrologian neuvottelukunnassa.

ISBN 978-951-38-8792-6
ISSN-L 2242-1211
ISSN 2242-122X (Verkkajulkaisu)
DOI: 10.32040/2242-122X.2024.T428



beyond the obvious