



AlmaLab

MUkit- ohjelman käyttö Helsingin yliopiston ympäristölaboratoriossa

Santeri Savolainen





AlmaLab

- Helsingin yliopiston bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta
- Ekosysteemit ja ympäristö –tutkimusohjelma
- Ilmastonmuutos ja arktiset alueet, Itämeri, kaupunkiekosysteemit
- 17 professoria, 10 lehtoria



AlmaLab



- Lahden Yliopistokampus
- Laboratoriopäällikkö Jukka Pellinen
- 4 työntekijää
- Ympäristöanalytiikkaa Helsingin yliopiston tarpeisiin
- Yhteistyötä paikallisten toimijoiden kanssa



Projekteja

- Motrem
 - Uusien orgaanisten haitta-aineiden tunnistaminen ja puhdistus jätevesistä
- Nanorauta
 - Pilaantuneen alueen puhdistaminen nanorauta-biostimulaatio-sähkökinetiikka -menetelmällä
- Adele
 - Ratkaisuja immuunivälitteisten sairauksien ehkäisyyn
- Biosykli
 - Orgaanisen jätteen hyödyntäminen biohajoavien tuotteiden raaka-aineena



Analytiikka

- Ympäristönäytteet
 - Maa, vesi, kasvit
 - Ihmisperäiset näytteet (molekyylibiologia)
- Perusanalyysit
 - Kuiva-aine, pH, ravinteet, TOC jne.
- Ympäristön haitta-aineet
 - Raskasmetallit
 - Orgaaniset
 - Polttoaineet, PAH:t, torjunta-aineet, lääkeaineet...



Laatu

Analysis	Water	Number and type of samples		
		sediment	Plant/tissue	Other
Turbidity				
pH				
Conductivity				
Chlorophyll				
Oxygen, Winkler				
Total N, HPLC				
Total N, microplate				
Total P, fotom.				
Total P, microplate				
NH4-N, microplate		3		
NO3-N, FIA, hydrazine				
NO3-N, HPLC		3		
NO3-N, microplate				
PO4-P, spectrophotom.				
PO4-P, microplate		3		
SO4, HPLC				
SiO3 ²⁻ HPLC				
Dry matter		3		
Suspended solids				

- Laatujärjestelmä
 - Sisäinen laadunvalvonta ja laatukäsikirja
- Menetelmien validointi
 - Määritysraja, lineaarinen alue, laajennettu kokonaisuvarmuus
 - Kontrollinäytteiden seuranta x-kortilla
- Ei akkreditointia



MUkit

- MUkit käytössä
 - Alkuaineanalyysit
 - Ravinteet
- MUkit ei vielä käytössä
 - Orgaaninen analytiikka
 - DNA-tekniikka(soveltuvuus?)



MUkit, laskentadata

- Parhaassa tapauksessa
 - X-kortti, kontrollinäytteiden tulokset → satunnaisvirhe
 - Sertifioitu referenssiaine / muu säilyvä näytteen kaltainen aine → systemaattinen virhe
- Todellisuus iskee
 - Ei riittävästi näytteitä, jotta kontrollinäytteiden tuloksia kertyisi
 - Ei soveltuvaa referenssinäytettä
- Ratkaisuja
 - Ylimääräisiä kontrollinäytteitä näytesarjoihin
 - Spiikkaus: 10 näytettä, pieni spiikkaus
 - LOQ oltava suurin piirtein selvillä...



MUkit, laskentadata

Analyytti	Laite/tekniikka	Matriisi	Satunnaisvirhe u(Rw)	Systemaattinen virhe u(bias)
TOC	Polttoanalysointilaite	vesi	kontrollinäyte	kaupallinen kontrollinäyte
Metallit	ICP-MS	vesi	kaupallinen kontrollinäyte	kaupallinen kontrollinäyte
		maa	kaupallinen kontrollinäyte	SYKE-interkalibrointinäyte
PCE	HS-GC-BID	vesi ja maa	kontrollinäyte	spiikattujen näytteiden sarja
NO₃,NH₄,PO₄	Spektrofotometrinen Kuoppalevy	vesi	kontrollinäyte	kontrollinäyte



MUKIT, esimerkki

- 13 metallia

Specify Measurand

Method Name: Elan 6000- ICP-MS, soil samples Measurement Unit: µg/l

Analysis method (Analyzer etc.): vesi_xiii_170117_1.mth Analyte: P, Zn-66, Fe-57, Pb, As, V, Ni, Co, Al, Cd-111, Mn, Cu, Cr-53 Matrix: Soil

Sample preparation: Soil samples prepared with MARS 6-maanayte method. Additional method information: The reference sample used is SYKE-intercalibration sample M4M, 2015

Analysed Concentration Levels

	Limit Low	Limit High	Reproducibility Method*	Bias Method**	u(Rw) (%)	u(bias) (%)	Expanded Uncertainty (%)
▶	0	1000	Control sample cov...	Certified reference ...	17,02	10,80	41
	0	50	Control sample cov...	Certified reference ...	1,88	14,89	31
	0	1000	Control sample cov...	Certified reference ...	7,09	2,83	16
	0	1000	Control sample cov...	Certified reference ...	12,30	4,97	27
	0	1000	Control sample cov...	Certified reference ...	4,95	3,83	13
	0	5000	Control sample cov...	Certified reference ...	19,01	16,68	51



MUkit, esimerkki

Concentration Range


Low Limit ($\mu\text{g/l}$)

High Limit ($\mu\text{g/l}$)

Within-laboratory reproducibility - $u(Rw)$

Control sample covering the whole analytical process 

Method and Laboratory bias - $u(bias)$

Certified reference material / Control Sample 

- Vain yksi pitoisuusalue



MUkit, esimerkki

Control Samples ⓘ

Standard Deviation (%) *

Average Concentration (µg/l) **

Number of Measurement Results **

Date of First Measurement ** ▾

Date of Last Measurement ** ▾

Matrix **

Additional Information

- Sisäisen uusittavuuden osatekijä $u(R_w)$
- Kaupallisesta liuoksesta laimennettu kontrollinäyte 10 µg/l
- Tuloksia suhteellisen hyvin, $N = 41$
- Keskihajonta = 7,1 %



MUKit, esimerkki

- Laboratorion ja menetelmän harhaan liittyvät osatekijät $u(\text{bias})$
- Kiinteä interkalibrointinäyte, 2015 (SYKE)
- Keskihajonta 5,5 %
- Vertailumateriaalin varmennetun pitoisuuden epävarmuus $u(C_{\text{ref}}) = 2.3 \%$

Edit CRM ⓘ Edit Worksheet Delete Sheet

Standard Deviation of Measured Conc. (%) ⓘ 5,4506316106 *	Number of Measurements ⓘ 23 *	Certified Concentration ($\mu\text{g/l}$) ⓘ 599 *	Date of Last Measurement ** ⓘ perjantai 14. toukokuuta 2021 ▾	Additional Information Syke intercalibration sample M4M, 2015. MARS 6 maanayte method.
Measured Concentration ($\mu\text{g/l}$) ⓘ 606,22565217 *	Standard Uncertainty of Certified Conc. (%) ⓘ 2,3 *	Date of First Measurement ** ⓘ perjantai 14. toukokuuta 2021 ▾	Matrix ** 2 % HNO ₃ , suprapur	Edit Cancel

CRMs

	Certified Concentration	Standard Uncertainty of Certified Conc. (%)	Measured Concentration	Standard Deviation of Measured Conc. (%)	Number of Measure	Date of First Measurement	Date of Last Measurement	Matrix	Additional Information
▶	599	2,3	606,2256521739...	5,45063161...	23			2 % HNO ₃ , supra...	Syke intercalibrati...



MUkit, esimerkki

Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 7,09 \%$ $u(bias) = 2,83 \%$
Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 7,64 \%$
Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 16 \%$



MUkit, esimerkki

Certificate of Analysis			Date	19.4.2021				
Parktraits								
Sample information		Soil samples 4/4						
Arrival date		November 2020						
Measurement date		16.4.2021						
Methods		Elan DRC II ICP-MS, Digestion with CEM MARS 6 Microwave Digestion System, maanayte-method, 100 mg of sample + 10 ml conc. HNO ₃ (65%)						
		m(dry weight)	Al	P	V	Cr	Fe	Mn
		mg	mg/kg dw	mg/kg dw	mg/kg dw	mg/kg dw	mg/kg dw	mg/kg dw
	LOQ*		277	232	2.31	10.8	86.2	3.81
	ETU**		51 %	13 %	23 %	12 %	27 %	16 %
Control sample 100 µg/l			103.25	104.68	100.62	95.52	100.33	100.32
Control sample 10 [µg/l]			10.93	10.73	10.80	9.86	9.89	10.62
Blank sample 1 [µg/l]			0.06	0.47	0.03	-0.06	-0.59	0.01
M4M		112.3	33000	1300	100	88	52000	570
120		118.2	7800	430	47	130	14000	570
119		110.7	8300	280	68	82	16000	1000
118		117.1	4800	<LOQ (150)	42	180	18000	320
117		106.1	13000	560	64	36	22000	730
116		112.6	11000	240	51	100	18000	510
115 replicate 2		113.4	8700	420	33	21	15000	270
115 replicate 1		114.7	8800	430	32	23	15000	250



MUkit yhteenveto

- Kiitämme
 - Selkeä rakenne
 - Excel-import
 - Ilmaisuus
 - Eri käyttäjien helpompi ymmärtää toistensa laskelmat
- Toivottuja parannuksia ja huomioita
 - Etusivun laskelmille nimet
 - LOQ ja x-kortti mukaan
 - Voisiko jopa sisällyttää koko tulosten raportoinnin?
 - Tietokanta jossa koottuna käyttäjien epävarmuuksia eri menetelmille



AlmaLab

Kiitos mielenkiinnosta!
Kysymyksiä, kommentteja?

AlmaLab
Helsingin yliopisto
Ekosysteemit ja ympäristö tutkimusohjelma
Niemenkatu 73
15140 Lahti

www.helsinki.fi/en/infrastructures/environmental-laboratory

santeri.m.savolainen@helsinki.fi

