



Julkaisu J4/2011



Laadukkaan mittaamisen perusteet

Toimittaneet: E. Hiltunen, L. Linko, S. Hemminki, M. Hägg,
E. Järvenpää, P. Saarinen, S. Simonen, P. Kärhä



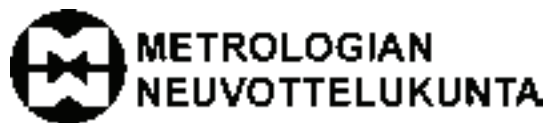
METROLOGIAN NEUVOTTELUKUNTA

Espoo 2011

Julkaisu J4/2011

Laadukkaan mittaamisen perusteet

Toimittaneet: E. Hiltunen, L. Linko, S. Hemminki, M. Hägg,
E. Järvenpää, P. Saarinen, S. Simonen, P. Kärhä



Espoo 2011

Julkaisija

Metrologian neuvottelukunta ja Mittatekniikan keskus,
MIKES

Tekijät

Erkki Hiltunen, FT, tutkimusjohtaja, Teknillinen tiedekunta,
Vaasan yliopisto, johtaja, Vaasan Energiainstituutti
Linnéa Linko, dosentti, FT, erikoistutkija, Turun yliopisto
Sari Hemminki, ylitarkastaja, Turvallisuus- ja kemikaaliviras-
to, Tukes
Margareta Hägg, FT, pääarvioija, FINAS, Mittatekniikan
keskus
Eila Järvenpää, FT, erikoistutkija, Biotekniikka- ja elintarvi-
ketutkimus, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus,
MTT
Pertti Saarinen, insinööri (AMK), Millog Oy
Seppo Simonen, ylitarkastaja, Turvallisuus- ja kemikaalivi-
rasto, Tukes
Petri Kärhä, dosentti, TkT, vanhempi yliopiston lehtori,
Aalto-yliopisto

Tiivistelmä

Suomi siirtyi metrijärjestelmään vuonna 1886. SI-järjestelmän periaatteet vahvistettiin vuonna 1960. Yhteiskunnan kannalta merkittävien mittausten luotettavuus on katsottu niin tärkeäksi, että niiden varmentamiselle on asetettu laissa vaatimuksia, syntyi lakisääteinen metrologia. ”Laadukkaan mittaamisen perusteet”-oppaan tarkoituksena on muodostaa yleiskuva mittaamisen ongelmista. Tavoite on antaa perustietoa henkilöille, jotka eivät ole varsinaisesti alan ammattilaisia. Tässä oppaassa on perusteita sille, mitä mittauksessa ja mittaustapahtumassa pitää ottaa huomioon, miten mittaustapahtuma validoidaan, jotta mittaustulokseen voidaan luottaa, sekä miten arvioidaan mittaasepävarmuutta ja mistä saadaan lisätietoa näihin asioihin.

Julkaisun nimi

Laadukkaan mittaamisen perusteet

Toimeksiantaja

Metrologian neuvottelukunta

Julkaisun kustantaja

Mittatekniikan keskus MIKES, Työ- ja elinkeinoministeriö
TEM

Kansi

”Suurempi mutta kuinka suuri” kuva Erkki Hiltunen

Kuvitus

Erkki Hiltunen
Multiprint Oy, Vantaa 2011

ISBN 978-952-5610-75-8

ISBN 978-952-5610-76-5 (PDF)

ISSN 1235-2704

ISSN 1797-9730 (PDF)

Esipuhe

Metrologialla on pitkät perinteet, sillä jo 3000 vuotta eKr. käytettiin temppelien ja pyramidien rakennustyömailla mittoina graniitista tai puusta tehtyjä kyynäramittoja. Samalta ajalta Mesopotamiasta on peräisin nestemitta sila, joka oli noin 0,48 litraa. Ruotsissa mittoja ja painoja koskevia ensimmäisiä säännöksiä on julkaistu jo 1400-luvulla. Suomessa on ollut käytössä ruotsinvallan ajalta 10.3.1665 peräisin oleva säädös "Kungliga Majestets förordning om mått och vikt". Kansainvälinen yksikköjärjestelmä Systéme International d'Units eli SI-järjestelmä sai alkunsa vuonna 1875 allekirjoitetusta metrisopimuksesta. Suomi siirtyi metrijärjestelmään vuonna 1886. Aluksi tärkeimmille mittayksiköille, metrille ja kilogrammalle, valmistettiin prototyypit, joita säilytetään Pariisissa kansainvälisessä painojen ja mittojen toimistossa (BIPM, Bureau International des Poids et Mesures). SI-järjestelmän periaatteet vahvistettiin vuonna 1960.

Yhteiskunnan kannalta merkittävien mittausten luotettavuus on katsottu niin tärkeäksi, että niiden varmentamiselle on asetettu laissa vaatimuksia. Varmentamistoimenpiteiden ja säädösten muodostama kokonaisuutta kutsutaan lakisääteiseksi metrologiaksi. Säännellyistä aloista kaupankäynti ja hinnan määrittämiseen liittyvät mittaukset ovat perinteisimpiä. Niissä yhdistyvät kuluttajansuoja ja reilun kilpailun edellytysten turvaaminen.

Mittauslaitedirektiivin (MID) pohjalta tapahtuva kansallisten säädösten saattaminen ajan tasalle on vielä kesken. Vakaustilan (219/1965) tilalle on valmistunut uusi mittauslaitelaki (707/2011), joka tuli voimaan 1.7.2011. Lain pohjalta annettavat asetukset ovat tätä kirjoitettaessa valmisteilla. Esimerkkeinä uudistuvien säädösten piiriin tulevista mittauslaitteista ovat esimerkiksi sähkö- ja lämpöenergiamittarit sekä vesi- ja kaasumittarit.

Kokonaiskuvan saamiseksi mittaustoiminnan ohjauksesta ja lainsäädännön valmistelusta on tärkeää ymmärtää myös eri organisaatioiden, kuten Mittatekniikan keskuksen (MIKES) tai Turvallisuus- ja kemikaaliviraston (Tukes) rooli jokapäiväisessä työskentelyssä, sekä tuntea niiden valmistelamat ohjeet, säädökset ja asetukset. Omilla erityisaloillaan vastaavaa työtä tekevät esimerkiksi Säteilyturvakeskus (STUK), Suomen ympäristökeskus (SYKE), Aalto-yliopisto, Geodeettinen laitos (GL), Ilmatieteen laitos (IL) jne.

Tämän oppaan tarkoituksena ei ole antaa kaikkia vastauksia tai tulkintoja kaikkiin alalla esiintyviin kysymyksiin. Liitteissä on esitetty yksittäisiä esimerkkejä, ja niitä on löydettävissä lisää lähdeaineistosta. Lähdeaineistossa on lueteltu myös tällä hetkellä voimassa olevia direktiivejä ja muita säädöksiä, joissa metrologialla on merkittävä osuus sisällöstä.

Useimmiten mittaamiseen liittyvä opetus on sisällytetty yliopistojen ja korkeakoulujen kursseihin vertikaalisena polkuna läpi opintojen. Erillinen opintokokonaisuus kuitenkin antaisi opiskelijoille paremman kuvan metrologian merkityksestä yksittäisien mittausten tarkkuuden määrittämisessä, laitteiden suunnittelussa ja rakentamisessa sekä niin suurten kuin pienempienkin laitteistojen hankintapäätöksiä tehtäessä.

Tekijät kiittävät kaikkia, jotka ovat vaikuttaneet tämän julkaisun syntyyn.

Espoossa 12.12.2011 Tekijät

Sisällysluettelo

Esipuhe	3
1 Johdanto	7
2 Mittausmenetelmä	9
2.1 Mittalaitteen hankinta	9
2.2 Menetelmien ominaisuuksiin liittyviä määritelmiä	10
2.3 Kemian metrologian primaarimenetelmiä	20
2.4 Mittausmenetelmän valinta ja validointi	24
2.5 Validoinnin raportoiminen	27
3 Mittausten jäljitettävyys	28
3.1 Jäljitettävyys kemiallisissa mittauksissa	31
3.2 Mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät	34
4 Lasketun tuloksen mittausepävarmuus	35
4.1 Epävarmuusanalyysin kulku	36
4.2 Epävarmuuskomponenttien jakaumat	37
4.3 Tyypin A ja tyypin B epävarmuudet	38
4.4 Tyypillisiä epävarmuuslähteitä	38
4.4.1 Mittalaitteesta aiheutuva epävarmuus	39
4.4.2 Käyttöedellytykset ja ympäristötekijät	40
4.4.3 Käyttäjistä aiheutuva epävarmuus	41
4.4.4 Mittauskohteesta aiheutuva epävarmuus	41
4.4.5 Näytteenotto	42
4.4.6 Mittaus- ja laskuvirheet	42
4.5 Mittausyhtälö ja lähtöarvon epävarmuuden vaikutus mittaustulokseen	43
4.5.1 Osittaisderivaattojen käyttö	43
4.5.2 Summa ja erotus	44
4.5.3 Tulo ja osamäärä	45
4.5.4 Tilastolliset menetelmät tyypin A epävarmuuden määrittämisessä	46
4.6 Epävarmuuskomponenttien yhdistäminen ja kattavuuskertoimen valinta	46
4.7 Epävarmuuden ilmoittaminen	47
4.8 Mittalaitteen viritys	47
4.9 Mittausepävarmuuden huomiointi lausunnoissa ja päätöksenteossa	49
4.10 Esimerkki kemian metrologiasta: Mittaustuloksen ja epävarmuuden määrittely yksityiskohtaisen mittausmenetelmäkaavion avulla	50
4.11 Tulosten ilmoittaminen	54
4.12 Kvalitatiivinen jäljitettävyys	56
4.13 Mittaustulosten graafinen esittäminen	58

5	Mittaustulosten luotettavuus	63
5.1	Mittaustulosten luotettavuuden arviointi	63
5.2	Mittausten laadunvarmistus	64
5.2.1	Laboratorion sisäinen laadunvarmistus	64
5.2.2	Ulkoinen laadunvarmistus	67
5.2.3	Vertailumittausten järjestäminen	69
5.3	Vertailumittaustulosten käsittely	71
6	Tuotteiden laaduntarkkailu	74
7	Näyte on edustava otos mitattavasta kokonaisuudesta tai ilmiöstä	76
7.1	Näytteenotto	78
7.2	Riittävä näytteiden lukumäärä	80
7.3	Näytteenotosta aiheutuva epävarmuus	81
7.4	Signaali näytteenä	84
8	Laatujärjestelmät	86
8.1	Laatujärjestelmiin liittyvät vaatimukset	86
8.1.1	Testaus, tuotesertifiointi ja tuotannon valvonta	86
8.2	Laatujärjestelmistä	95
9	Esimerkkejä	98
9.1	Mittauskaapelien tekninen määrittely	98
9.2	Hankintaesimerkki	100
9.3	Farmakologisen yhdisteen aiheuttama aktiivisuuden muutos sekä solukuolema ja sen kvantifiointi viljellyssä aivoleikkeessä	102
9.4	Typen määrittely Kjeldahlin menetelmällä	105
9.5	Esimerkki näytteenotosta	107
10	Lyhyt sanasto	108
11	Lähdeluettelo	117
	Liite A: Lakisääteinen metrologia	122
	Lakisääteisen metrologian tarkoitus	122
	Suomen lakisääteisen metrologian historiaa	123
	Lainsäädäntö ja sen asettamat vaatimukset	124
	Esimerkkejä valvottavista mittauksista	125
	Mittauslaitteiden varmentamisen menettelyt	127
	Mittauslaitteiden merkinnät	129
	Ei-automaattisia vaakoja koskevat merkinnät (NAWI)	130
	Mittauslaittedirektiivin mukaisen mittauslaitteen merkinnät	130
	Suomalainen varmennusmerkki	131
	Seuraavan varmennusajankohdan merkitseminen	131
	Vanhojen direktiivien mukaiset EY -merkinnät	132
	Valmispakkaukset	132
	Kansainvälinen yhteistyö	133
	WELMEC	133
	OIML	134

1 Johdanto

Metrologia on mittauksia ja niiden sovelluksia käsittelevä tieteenala. Se sisältää kaikki mittauksiin liittyvät teoreettiset ja käytännölliset näkökohdat riippumatta soveltamisalasta ja mittausepävarmuudesta. Kun puhutaan metrologiasta, oletetaan, että toiminta-, laatu- ja johtamisjärjestelmät ovat kunnossa. Näin on tässäkin oppaassa oletettu.

Metrologia jaotellaan kolmeen osaan:

Tieteellinen metrologia käsittelee mittanormaalien ja niiden ylläpidon kehitystyötä ja organisointia. Oppaassa ei tarkastella juurikaan tieteellistä metrologiaa eikä tieteenalakohtaisia erityismenettelyjä. Lähteiden kautta on pyritty ohjeistamaan, mistä näitä tietoja löytyy. Tämän aihealueen hyviä linkkejä ovat mm. www.euramet.org, www.bipm.org ja www.mikes.fi.

Teollisuusmetrologia varmistaa teollisuudessa, niin tuotannossa kuin kehitystyössä, käytössä olevien mittavälineiden toimintaa asianmukaisella tasolla.

Lakisääteinen metrologia huolehtii sellaisten mittausten tarkkuustasosta, jolla on vaikutusta taloudellisten toimien läpinäkyvyyteen, terveyteen ja turvallisuuteen.

Tässä oppaassa tarkastellaan lähinnä Teollisuusmetrologian alaan liittyviä perusteita. Liitteenä on lisäksi kappale Lakisääteistä metrologiaa. Laadukkaan mittaamisen perusteet -oppaan tarkoituksena on antaa kokonaiskuva mittaamiseen liittyvistä perusasioista. Tavoite on antaa perustietoa henkilöille, jotka eivät varsinaisesti ole alan ammattilaisia. Opettajille yliopistoissa ja korkeakouluissa opas toimii lähteenä koottaessa oman alan opetusmateriaalia. Metrologia (mittaustiede) on terminä monille tuntematon tai ainakin epäselvä. Jos ei tiedetä mittauksen mittausepävarmuutta tai ei osata edes arvioida sen suuruutta, ei todennäköisesti tiedetä, mitä mittaustulos tarkoittaa ja mistä se koostuu. Tulokseen voi vaikuttaa mitattava kohde ainoastaan tai osittain, mutta tulokseen voi vaikuttaa myös mittauslaite, sen häiriöt tai jopa sattuma.

Tässä oppaassa on perusteita sille, mitä mittauksessa ja mittaustapahtumassa pitää ottaa huomioon, miten mittaustapahtuma validoidaan, jotta mittaustulokseen voidaan luottaa, sekä miten arvioidaan mittausepävarmuutta ja mistä saadaan lisätietoa näihin asioihin. Tarkoitus on esitellä lakisääteisen metrologian pääkohtia ja tärkeimpiä menettelykäytäntöjä. Tässä oppaassa on luvalla lainattu osia Kemian metrologian oppaasta (T. Ehder: MIKES-metrologian julkaisu J6/2005, www.mikes.fi -> Julkaisut).

SI-järjestelmä on mittaamisen perusta, mutta sitä ei ole erityisesti tarkasteltu tässä yhteydessä. Tarvittaessa tulee opetuksessa käyttää suurejärjestelmän SI-OPAS:ta. Yksittäisten suureiden mittausten menetelmien tai mittauslaitteiden epätarkkuuksia ei varsinaisesti ole tarkasteltu. Esimerkiksi lääketeollisuudessa ja apteekeissa sekä jalometallituotteiden punnituksissa, tarvitaan tarkempia vaakoja ja pienempiä epävarmuuksia kuin muissa punnituksissa. Tilastotiede ja tilastolliset menetelmät on rajattu aihepiirin ulkopuolelle.

Runsailla käytännön esimerkeillä pyritään auttamaan niin mittausten suunnittelijaa, mittausepävarmuuden arvioijaa kuin mittauslaitteiden hankkijaakin. Jokainen mittaustapahtuma on erilainen ja osaltaan ainutkertainen. Tuskin koskaan on mahdollista löytää täydellistä ohjetta juuri kyseistä yksittäistä tapausta varten. Tällöin on pyrittävä etsimään soveltuva esimerkki omaan sovellukseen. Johtuen oppaan tekijöiden omasta erikoisosaamisesta, useimmat esimerkit ja teoriat ovat kemian, fysiikan, lakisääteisen metrologian tai sähkömittaustekniikan alueilta. Tämä ei kuitenkaan estä oppaan soveltamista eri erikoisalueilla. Perustekniikka ja teoria sopivat miltei kaikkeen mittaamiseen. Koska käytännöt eri tieteenalojen välillä jonkin verran vaihtelevat, on tekstissä esillä myös erikseen kemiassa ja fysiikassa käytössä olevia omia käytäntöjä.

2 Mittausmenetelmä

2.1 Mittalaitteen hankinta

Hankintapäätöstä tehdessään ostaja joutuu vertaamaan omia vaatimuksiaan valmistajan antamiin tietoihin tuotteen ominaisuuksista. Tarvittaessa esitteen lisäksi on tarpeen pyytää valmistajalta lisätietoja ja usein myös tuotteen tai laitteen esittelyä.



Kuva 2.1 "Hyvä laite."

Hankittavan laitteen ominaisuuksia voidaan määrittää esimerkiksi seuraavan luettelon mukaisesti:

Laite/malli/tuotenumero

- valmistaja/valmistusmaa
- CE-vaatimukset, ym.
- laitteen rakenne, mahdolliset akut/patterit, näyttölaite, näppäimet
- laitteen ulkomitat
- laitteen massa, paino
- ohjelmistot
- takuun aika ja sisältö.

Käyttöominaisuudet kuten

- käyttölämpötila
- mitattavan suureen mittausalue
- reagenssien säilyvyys
- pariston käyttöaika
- mahdolliset varoitusvalot, kuten akun latauksen merkkivalo, äänimerkki
- virrankatkaisuautomaatiikka
- muistikapasiteetti.

Metrologiset ominaisuudet kuten

- näytevaatimukset
- mittauksen/määrityksen kesto
- kalibrointi (automaattinen/manuaalinen)
- luotettavuus, virhemarginaalit
- eri asteikkojen suhteellinen epävarmuus
- suhteellinen lukemisepävarmuus
- ajautuma (% / aika).

Esimerkki. Tarvitaan laite, jolla voidaan mitata sähkökentän voimakkuutta kenttäolosuhteissa taajuusalueella 100 MHz aina 18 GHz asti.

Ratkaisu. Ratkaisu tehtävään löytyy kohdasta **Esimerkkejä:** Hankinta-esimerkki.

2.2 Menetelmien ominaisuuksiin liittyviä määritelmiä

Selektiivisyys ja spesifisyys

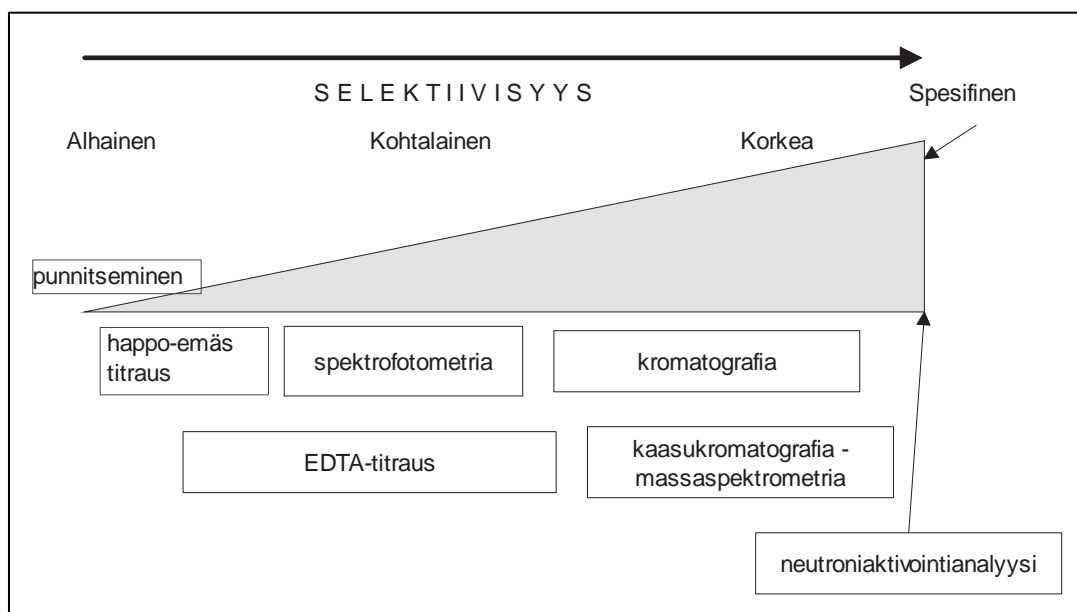
Kemiallisessa analyysissä menetelmän selektiivisyys voidaan ymmärtää tutkimusmenetelmän kykyä erottaa tarkasti tutkittava analyytti. Yleensä testiolosuhteissa on läsnä myös muita komponentteja ja tällöin selektiivisyys viittaa myös siihen, miten hyvin tutkittava komponentti on määrittävissä näistä häiritsevistä komponenteista huolimatta.

Selektiivisyys: tietyssä, yhden tai useamman mittaussuureen arvoja tuottavassa mittausmenettelyssä käytetyn mittausjärjestelmän kyky pitää kaikkien mittaussuureiden arvot riippumattomina toisistaan ja muista tutkittavaan ilmiöön, kappaleeseen tai aineeseen liittyvistä suureista (SFS-OPAS 99).

Spesifisyys: Menetelmän kyky mitata vain tarkoitettua analyyttiä (Analyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto, EURACHEM-SUOMI, 1996).

Mittausmenetelmän selektiivisyys tarkoittaa, missä määrin menetelmällä voidaan määrittää tietty analysoitava aine tai aineet monikomponenttisisä seoksessa siten, että muut komponentit eivät häiritse määrittystä.

Menetelmä on spesifinen, jos se on täysin selektiivinen analysoitavalle aineelle tai aineryhmälle. Melko harvat menetelmät ovat täysin spesifisiä (kuva 2.2). Menetelmän selektiivisyyttä voidaan tutkia usealla eri tavalla käyttäen puhtaita aineita, seoksia ja kompleksisia matriiseja. Jokaisessa tapauksessa määritetään tarkasteltavan analyytin saanto sekä kartoitetaan epäillyt häiritsevät tekijät. Jos häiritseviä tekijöitä on vaikea tunnistaa, voidaan selektiivisyyttä tutkia vertailemalla menetelmää muihin selektiivisyydeltään tunnettuihin menetelmiin. Spesifisyyden ja selektiivisyyden testaaminen on laite- ja yhdistekohtaista.



Kuva 2.2 Eri mittausmenetelmien selektiivisyys.

Lineaarisuus ja mittausalue

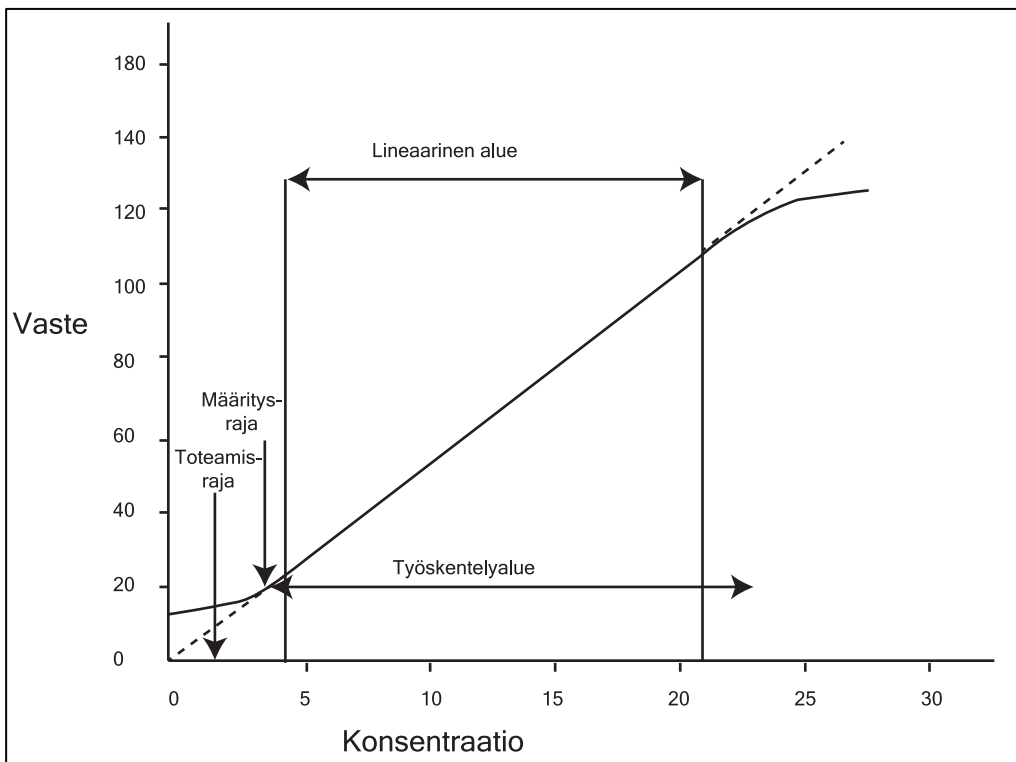
Mittausalue, toiminta-alue: joukko saman lajin suureiden arvoja, jotka voidaan mitata tietyllä mittauslaitteella tai mittausjärjestelmällä, jolle on määritetty epävarmuus, määritellyin ehdoin.

Huom. Englannin kielessä käytetään joillain aloilla termejä measuring range tai measurement range.

Huom. Mittausalueen alaraja ei tarkoita samaa kuin ilmaisuraja. (SFS-OPAS 99).

Lineaarisuudella tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä. Mikäli järjestelmän ulostulon muutoksen suhde sisäänmenon muutokseen on vakio, järjestelmän sanotaan olevan lineaarinen. Poikkeamaa tästä kutsutaan epälineaarisuudeksi.

Lineaarisuuden määrittäminen suositellaan tehtäväksi yleensä vähintään viidellä eripitoisella jäljitettävästi valmistetulla näytteellä (nollanäytteen lisäksi). Näiden näytteiden mitattavan aineen pitoisuuden tulisi olla kattava vaadittavalla mittausalueella. Mikäli mahdollista, jokaisella pitoisuudella suoritetaan useampia toistoja (esimerkiksi 10 kpl). Tulosten avulla laaditaan regressiosuora käyttämällä pienimmän neliösumman menetelmää. Tästä graafisesta esityksestä (vasteen suhde määritettyyn pitoisuuteen) voidaan silmämääräisesti arvioida menetelmän lineaarinen alue.



Kuva 2.3 Analyysimenetelmän työskentelyalue valitaan käyrän lineaariselta alueelta.

Lineaarisuustutkimusten avulla määritetään samalla myös analyysimetelmän luotettava mitta-alue (Kuva 2.3), jolla hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys voidaan saavuttaa. Se on yleensä laajempi kuin lineaarinen alue.

Toteamisraja

Toteamisraja: määritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. (Analyyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto, EURACHEM-SUOMI, 1996)

Analysoitavan aineen toteamisrajan määrittäminen perustuu taustan hajonnan tutkimiseen analysoimalla nollanäytteitä toistuvasti. Nollanäytteelle suoritettujen rinnakkaismääritysten perusteella lasketaan taustalle keskiarvo ja keskihajonta. Toteamisraja on se analysoitavan aineen pitoisuus, jonka vaste vastaa nollanäytteen vasteiden keskiarvoa lisätynä kolmikertaisella keskihajonnalla (95 % todennäköisyydellä). Toteamisrajalla analytille mitatun vasteen tai määritetyn pitoisuuden tulee olla niin suuri, että sen ei enää voida katsoa johtuvan taustan satunnaisvaihtelusta.

Toteamisraja = nollanäytteen keskiarvo + 3 x (nollanäytteen keskihajonta)

Toteamisrajan arvo yleensä vaihtelee näytteiden mukaan. Toteamisrajan määrittämiselle on muitakin menetelmiä, joita on yksityiskohtaisemmin esitetty IUPACin julkaisussa (Currie, 1995).

Määrittämisraja

Määrittämis- eli kvantitointiraja: kvantitatiivisen määrittämisrajan pitoisuusarvo väliaineessa (matriisissa) mitattuna, jolle voidaan esittää epävarmuusarvio. (Analyyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto, EURACHEM-SUOMI, 1996)

Määrittämisraja tulee todeta käyttäen sopivaa mittanormaalia tai varmennettua vertailumateriaalia. Useimmiten suositellaan 6-10 mittauksen toistamista. Se on tavallisesti kalibrointikäyrän alhaisin piste nollanäyte pois lukien. Määrittämisrajaa ei tule määrittää ekstrapoloimalla. Useimmiten määrittämisrajojen katsotaan olevan 5, 6 tai 10 kertaa nollanäytteen keskihajonta. Toteamisrajan ja määrittämisrajan väliin jää harmaa alue, jolla analytti voidaan luotettavasti todeta, mutta sen *kvantitointi* sisältää huomattavan epävarmuuden.

Harha

Mittauksen harha: systemaattisen mittausvirheen estimaatti (englanniksi bias).

Mittauksen systemaattinen virhe: mittausvirheen osa, joka pysyy mittausta toistettaessa vakiona tai vaihtelee ennustettavalla tavalla (SFS-OPAS 99).

Mittalaitteen systemaattinen virhe voi aiheutua esimerkiksi seuraavista syistä:

- systemaattinen mittalaitteen väärin lukeminen
- virheellinen kalibrointi
- rajallinen havaitsemistehokkuus (kuollut aika)
- mittalaitteen epäkuntoisuus.

Kemiallisessa analyysimenetelmässä käytettyjen mittalaitteiden systemaattiset virheet on hyvä tunnistaa mm. mittausepävarmuuden määrittämisen vuoksi. Hyvänä apukeinona on jäljitettävästi suoritettu mittalaitteen kalibrointi. Mittalaitteen poikkeama ilmoitetaan yleensä prosentteina oikeasta näyttämästä. Kemiallisissa mittauksissa käytettävien analyysattorien poikkeama voi vaihdella määritettävästä aineesta riippuen.

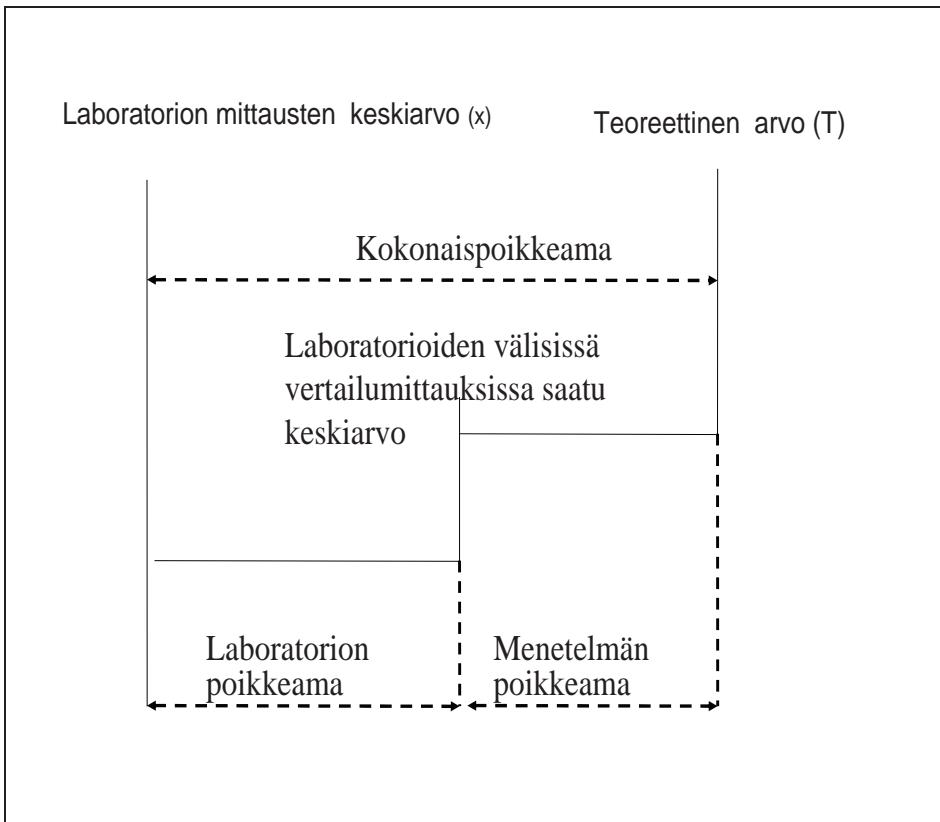
Kemiallisen menetelmän validoinnissa yksittäisen mittauslaitteen näytämisen systemaattista virhettä tärkeämpää on tietää koko analyysimenetelmän systemaattinen kokonaisvirhe. Tämä analyysimenetelmän kokonaispoikkeama (B) on mittaustuloksen ja teoreettisen arvon tai standardimenetelmälle sovitun arvon välinen ero:

$$B = x - T,$$

missä x on useampien mittaustuloksien keskiarvo ja T on teoreettinen arvo tai standardimenetelmälle sovitettu arvo. Poikkeama voidaan ilmoittaa myös prosentteina:

$$B(\%) = [(x - T) / T] \times 100$$

Analyysimenetelmän poikkeama muodostuu menetelmään liittyvistä laboratorion riippumattomista systemaattisista virheistä sekä menetelmää käyttävän laboratorion omista systemaattisista virheistä kuvan (Kuva 2.4) esittämällä tavalla.



Kuva 2.4 Analyysimenetelmän poikkeamatyypit.

Vaikka kuvassa (Kuva 2.4) on molemmat poikkeamatyypit esitetty samaan suuntaan vaikuttaviksi, ei käytännössä näin aina ole asianlaita. Laboratorion käyttämän analyysimenetelmän kokonaispoikkeamaa arvioidaessa on huomioitava myös menetelmään mahdollisesti liittyvät alakohtaiset säädökset, jolloin laboratorion poikkeama voidaan esimerkiksi laskea standardimenetelmälle ilmoitetusta laboratorioden välisissä vertailumittauksissa saadusta keskiarvosta.

Poikkeaman merkittävyyttä tulee arvioida yhdistettyyn mittausepävarmuuteen vertaamalla. Mikäli poikkeama ei ole merkittävä yhdistettyyn epävarmuuteen nähden, se voidaan jättää huomiotta.

Saanto

Saanto on koko analyysimenetelmän teho havaita tutkittavan analyytin kokonaismäärä. Se määritellään ”näytteessä olevaksi analyytin/vertailuaineen määräksi esikäsittelyn jälkeen käytettävällä menetelmällä määritettynä” (Analyyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto, EURACHEM-SUOMI, 1996).

Kemiallisessa esikäsittelyssä ennen määritettävän aineen mittausta sen saantoon vaikuttavat häiritsevästi monet tekijät, joita kaikkia ei aina voida edes tunnistaa. Siksi tietyn aineen saanto tietyllä määritysmenetelmällä on määritettävä aina menetelmäkohtaisesti. Määritettävän aineen saantoa voidaan tutkia esimerkiksi seuraavilla tavoilla:

- vertaamalla saatua tulosta saannoltaan tunnetun menetelmän tuloksiin
- vertaamalla sertifioidulla matriisipohjaisella vertailumateriaalilla saatuihin tuloksiin
- gravimetrisesti mitattujen tunnettujen lisäysten avulla.

Saanto ilmoitetaan useimmiten prosenttina tunnetun lisäyksen laskennallisesta arvosta:

$$\text{Saanto (\%)} \quad R = \left[\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right] \times 100, \text{ missä}$$

C_1 = useampien tunnetuilla lisäyksillä tehtyjen mittausten keskiarvo

C_2 = mittaustulos näytteestä ilman tunnettua lisäystä

C_3 = tunnetun lisäyksen laskennallinen arvo.

Saantoprosentin huomioimisella on merkitystä analyysitulosta ilmoitettaessa, kun analyysituloksen perusteella tehdään päätöksiä jonkin tuotteen kelpoisuudesta. Esimerkiksi pähkinöiden aflatoksiinipitoisuudelle EU:ssa on määritelty raja-arvoksi 4 µg/kg. Tietyissä aflatoksiinin määrittämissä menetelmissä on saantoprosentiksi saatu 70 %. Jos esimerkiksi pähkinäerän analysoinnissa olisi saatu tulokseksi 3,5 µg/kg, näyttäisi se täyttävän vaatimukset. Kun saanto otetaan huomioon, on kyseinen pähkinäerä hylättävä todellisen arvon ollessa 5 µg/kg edellyttäen, että myös mittauksen epävarmuusrajat ovat raja-arvon ulkopuolella.

Häiriökestävyys, toimintavarmuus

Häiriökestävyys: Menetelmän antamien tulosten herkkyys esimerkiksi pienille muutoksille testausolosuhteissa sekä suorituksen vaiheissa, laboratoriossa tai henkilökunnassa (MIKES J6/2005).

Mittausmenetelmän toimintavarmuus: Kyky tuottaa hyväksyttäviä tuloksia huolimatta poikkeamista mittausmenetelmän yksityiskohdissa.

(Analyyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto, EURACHEM-SUOMI, 1996)

Vaikka eri laboratoriot käyttävätkin samaa menetelmää, niiden menettelytavat poikkeavat mitä todennäköisimmin toisistaan. Poikkeavuudet joko vaikuttavat tai eivät vaikuta tapauksesta riippuen merkittävästi menetelmän toimintavarmuuteen. Häiriökestävyyttä ja toimintavarmuutta menetelmää käyttävä laboratorio testaa aiheuttamalla tarkoituksella pieniä, todellisissa tilanteissa esiintyviä muutoksia ja tarkkailee niiden vaikutuksia. Tutkimuksessa on valittava näytteen esikäsittelyyn, puhdistukseen ja määrittämiseen liittyviä tekijöitä, jotka voivat vaikuttaa mittaustuloksiin.

Tällaisia tekijöitä voivat olla:

- määrittämisen suorittava henkilö
- reagenssien, liuottimien, vertailumateriaalien sekä näyteliuosten lähde ja ikä
- lämmitysnopeus
- lämpötila
- pH-arvo
- muut laboratoriolle tyypilliset tekijät.

Näitä muutoksia on muunneltava sellaisessa kertaluokassa, joka vastaa laboratoriossa yleensä esiintyviä poikkeamia:

- yksilöidään tuloksiin mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä
- muutetaan jokaista tekijää hieman
- tehdään häiriönkestävyydesti sopivalla menetelmällä
- jos jokin tekijä vaikuttaa huomattavasti mittaustuloksiin, tehdään lisäkokeita, joiden perusteella voidaan päättää tämän tekijän hyväksyttävät rajat
- sellaiset tekijät, jotka vaikuttavat huomattavasti tuloksiin, on ilmoitettava selkeästi menetelmäkuvauksessa.

Tarkkuus, mittaustarkkuus, mittauksen tarkkuus

Tarkkuus: suureen mitatun arvon ja mittaussuureen todellisen arvon yhtäpitävyys. (SFS-OPAS 99).

Menetelmän validoinnissa pyritään määrittämään tulosten tarkkuus arvioimalla sekä systemaattisia että satunnaisia virheitä. Menetelmän tarkkuutta tarkastellaan siksi todenmukaisuutta tutkimalla.

Todenmukaisuus (englanniksi trueness): Hyvin monen, periaatteessa äärettömän monen toiston tuloksena saatujen suureen mitattujen arvojen keskiarvon ja suureen vertailuarvon yhtäpitävyys (SFS-OPAS 99).

Mittauksen täsmällisyys, täsmällisyys (englanniksi precision): Sellaisten näyttämien tai suureen mitattujen arvojen yhtäpitävyys, jotka on saatu toistomittauksilla tutkittaessa samaa tai samankaltaisia kohteita hyvin määritellyissä olosuhteissa (SFS-OPAS 99).

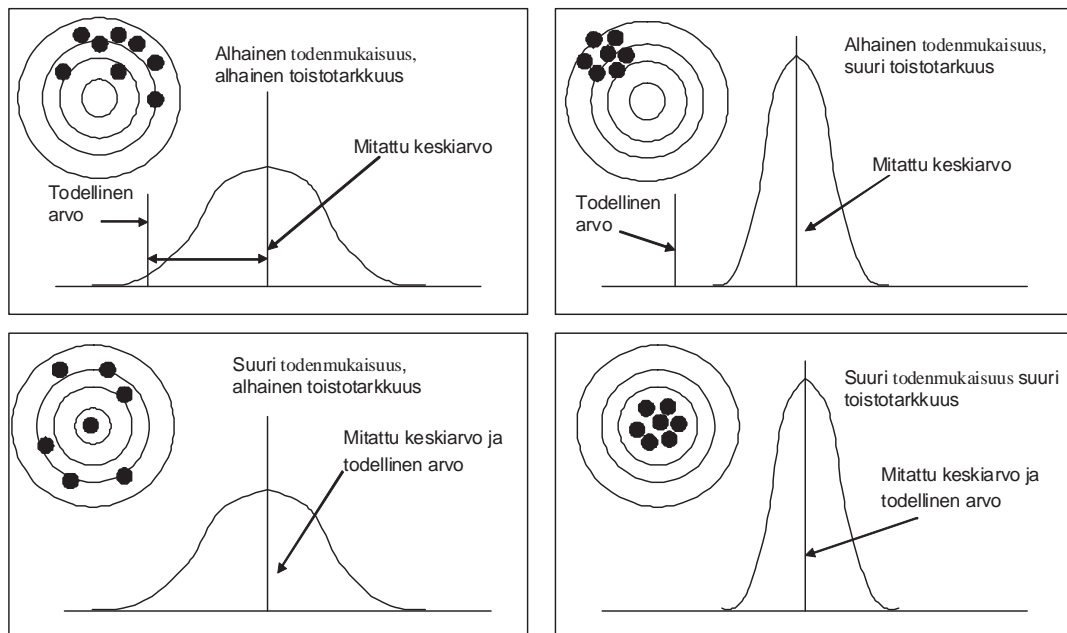
Mittauksen todenmukaisuus ilmaistaan yleensä poikkeamana. Käytännössä todenmukaisuus määritetään vertaamalla menetelmällä saatuja mittaustuloksia tiettyyn referenssiarvoon, joka on saatu tunnetusta vertailumateriaalista tai toisen tunnetun menetelmän avulla. Vertailuarvoilla tulisi olla jäljitettävyys kansainvälisiin mittanormaaleihin. Ideaalinen vertailumateriaali olisi sertifioitu, mahdollisimman lähellä tutkittavaa näytettä oleva matriisipohjainen vertailumateriaali. Niiden saatavuus on kuitenkin useimmiten rajoitettua. Mikäli näitä vertailumateriaaleja ei ole saatavissa, voidaan validoinnissa käyttää myös itse tehtyjä vertailumateriaaleja. Esimerkiksi lisätään tunnettu määrä puhdasta sertifioitua vertailumateriaalia tai ainetta tarkoitukseen sopiviin tyyppisiin matriiseihin tai muihin sopiviin puhtaisiin ja stabiileihin aineisiin. Mittauksen todenmukaisuutta voidaan tutkia myös osallistumalla laboratorioden välisiin vertailumittauksiin.

Todenmukaisuuden määrittämisessä sertifioitun vertailumateriaalin avulla on seuraavat vaiheet:

- analysoidaan useita (esimerkiksi 6 - 10 kpl) sertifioitun vertailumateriaalin rinnakkaisnäytettä menetelmäohjeiden mukaisesti
- määritetään analyysin konsentraatio kussakin rinnakkaisnäytteessä
- lasketaan konsentraatioiden keskiarvo, keskihajonta ja vaihtelukerroin (%)
- lasketaan todenmukaisuus jakamalla tulokseksi saatu keskimääräinen konsentraatio sertifioitulla arvolla (mitattu konsentraatio) ja kerrotaan tulos sadalla prosentuaalisen tuloksen saamiseksi.

Todenmukaisuus, analyysimenetelmän poikkeama (%) = keskimääräinen saannon suhteen korjattu konsentraatio x 100 /sertifioitu arvo (vertaa poikkeamaa käsittelevä kohta).

Todenmukaisuus kuvaa systemaattisten virheiden osuutta ja toistotarkkuus satunnaisia virheitä



Kuva 2.5 Menetelmän todenmukaisuuden (poistuva termi ”oikeellisuus”, MIKES J6/2005) ja täsmällisyyden (kuvassa poistuva termi ”toistotarkkuus”, MIKES J6/2005) välinen ero.

Toistettavuus

Toistettavuus: mittauksen täsmällisyys tiettyjen toistettavuusehtojen täytyessä (SFS-OPAS 99).

Toistettavuus tarkoittaa täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun määrittäminen tehdään toistettavissa olosuhteissa lyhyellä aikavälillä (samat tekijät, laitteet, reagenssit, lämpötilat yms.). Toistettavuus määritetään tekemällä useita rinnakkaismäärittäksiä erityyppisistä näytteistä eri pitoisuuksilla. Yleensä näytesarjojen sisäinen vaihtelu on näytesarjojen välistä vaihtelua pienempää. Mikäli sarjojen välinen hajonta on merkittävästi suurempi kuin sarjojen sisäinen hajonta, sarjojen välillä esiintyy todellista vaihtelua.

telua. Syy vaiheluun on pyrittävä selvittämään. Aiheuttaja voi löytyä analyysitekijöistä, jotka sarjan sisällä pysyvät muuttumattomina (lämpötila, uuttoaika, säilyvyys, homogeenisuus), mutta saattavat vaihdella sarjojen välillä.

Uusittavuus

Uusittavuus (englanniksi reproducibility): Mittauksen täsmällisyys mittauksen uusittavuusehtojen täyttyessä (SFS-OPAS 99).

Menetelmän uusittavuus tarkoittaa sitä täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun mittaukset tehdään samasta näytteestä, samalla menetelmällä eri laboratorioissa eri laitteiden välillä. Uusittavuutta tutkitaankin etenkin tietyn analyysimenetelmän standardisoinnin yhteydessä laboratorioiden välisin vertailukokein.

Laboratorion käyttämän menetelmän sisäistä uusittavuutta voidaan tutkia tekemällä samasta näytteestä useita määriä pitkin ajan kuluessa.

2.3 Kemian metrologian primaarimenetelmiä

Kemian metrologiassa, kuten metrologiassa yleensä, pyritään kemiallisten mittausten jäljitettävyyden ulottamaan aina SI-mittayksiköihin kuuluvan ainemäärän yksikön, moolin, määritelmään saakka.

Kansainvälinen (mitta)yksikköjärjestelmä, SI: Yleisen paino- ja mittakonferenssin CGPM:n (Conférence générale des poids et mesures) vahvistama, kansainväliseen suurejärjestelmään perustuva yksikköjärjestelmä, joka sisältää yksiköiden nimet ja tunnuksot, joukon etuliitteitä, niiden nimet ja tunnuksot sekä näiden kaikkien käyttöä koskevat säännöt. *SI-järjestelmä* perustuu kansainvälisen suurejärjestelmän ISQ:n seitsemään perussuureeseen ja niitä vastaavien perusyksiköiden nimiin ja tunnuksiin. Seitsemän perusyksikköä ovat seuraavat: metri (m), kilogramma (kg), sekunti (s), ampeeri (A), kelvin (K), mooli (mol) ja kandela (cd) (SFS-OPAS 99).

Mooli: Mooli on sellaisen systeemin ainemäärä, joka sisältää yhtä monta perusosasta kuin 0,012 kilogrammassa hiili 12:ta on atomeja. Moolia käytettäessä perusosaset on yksilöitävä, ja ne voivat olla atomeja, molekyylejä, ioneja, elektroneja, muita hiukkasia tai sellaisten hiukkasten määriteltäviä ryhmiä (14. CGPM 1971).

Moolin määritelmä otettiin 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 metrisopimukseen perustuva kansainvälinen paino- ja mittakomitea (CIPM) perusti ainemäärää käsittelevän asiantuntijakomitean (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, CCQM). Sitä ennen oli jo perustettu kemiallisten mittausten jäljitettävyyttä edistämään vuonna 1989 eurooppalaisten analyttisten laboratorioden järjestö EURACHEM ja vuonna 1993 kansainvälinen järjestö CITAC. EURAMET - European Association of National Metrology Institutes - toimii metrologiaorganisaatioiden kattojärjestönä Euroopassa.

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 suoriksi (primary direct method) ja suhteelliseksi (primary ratio method) primaarimenetelmiksi. Suoralla primaarimenetelmällä mitataan suureen arvoa vertaamatta sitä saman suureen mittanormaaliin. Näitä menetelmiä ovat esim. 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 mittaumenetelmää, jolla on korkeimmat mahdolliset metrologiset ominaisuudet, sen toiminta on täysin kuvattu ja ymmärretty ja sille voidaan tehdä laskelma kokonaisuvarmuudesta SI-yksiköiden avulla.

(CCQM:n määritelmä, suomennos: J4/1999 (Ainemäärän kansallisen mittanormaalijärjestelmän toteuttamista ja organisaatiota koskeva selvitys, MNK/MIKES))

Primaarimenetelmiä ovat:

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

Näistä menetelmistä IDMS-menetelmällä on eniten käytännön merkitystä suhteellisena primaarimenetelmänä, koska sitä voidaan käyttää myös kompleksisissa matriiseissa (esimerkiksi kliinisessä kemiassa) tuottaamaan SI-jäljitettäviä mittaustuloksia. Primaarimenetelmiä käytetään ensisijaisesti kemiallisten primaarinormaalien valmistamiseen. Periaatteessa niitä voidaan käyttää kaikilla tasoilla, esimerkiksi myös rutiinilaboratorioissa. Korkeat käyttökustannukset rajaavat kuitenkin niiden käytön lähinnä kansallisille mittanormaali-laboratorioille ja tutkimuslaitoksille. Seuraavassa on esitetty lyhyt kuvaus kustakin primaarimenetelmästä.

Isotooppilaimennus massaspektrometria (IDMS)

IDMS-menetelmässä tunnettu, 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, kuten massaspektrometrisessä määrittämisessä, vaikka aineen saanto ei ole täydellinen sitä edeltävissä välivaiheissa. Määritettävän aineen määrä voidaan laskea tunnetun isotooppilisäyksen ja tutkittavan aineen suhteesta, joka määritetään massaspektrometrilla. Laskentayhtälö on muotoa:

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

n_a = aineen määrä analyytissä

n_s = isotoopin määrä

R_a = isotooppien määrän suhde analyytissä

R_s = isotooppien määrän suhde tunnetussa lisäyksessä

R_m = isotooppien määrän suhde tunnetun lisäyksen ja analyytin seoksessa.

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

Gravimetria

Gravimetrisessä analyysissä määritettävä analyytti erotetaan näytteestä punnittavassa muodossa (esimerkiksi saostamalla) ja massa tai aineen määrä lasketaan punnitun aineen määrästä. Sen stokiometrinen koostumus tulee olla tunnettu. Laskentayhtälö on yksinkertainen: $m_a = f m_w$, missä m_a on määritettävän analyytin massa ja m_w on punnitun ainemäärän massa. Kerroin f riippuu vain atomipainoista, jotka ovat useimmiten tunnettuja riittäväällä tarkkuudella. Epävarmuutta menetelmään tuo se, että kemialliset erotusmenetelmät eivät koskaan ole täydellisiä. Esimerkiksi saostuksessa osa punnittavasta sakasta liukenee aina suodokseen, vaikka liukoisuus olisi hyvin pieni. Lisäksi sakkaan voi sitoutua myös vieraita aineosia tai sakan haihtuvuus punnitusta edeltävissä toimenpiteissä voi kasvattaa mittausepävarmuutta.

Titrimetria

Titrimetriassa analyytin pitoisuus määritetään lisäämällä siihen tunnetunväkevyyistä liuosta ekvivalentti määrä. Edellytyksenä on, että käytettävä kemiallinen reaktioyhtälö tunnetaan tarkoin.

Laskentayhtälö on $n_a = v_t \cdot c_t$, missä n_a on analyytin ainemäärä, v_t on tilavuus ja c_t on titrausliuoksen konsentraatio. Menetelmällä saadaan SI-jäljitettävyyttä massa-analyysiin. Mittausepävarmuutta kasvattaa erityisesti ekvivalenttikohdan määrittämiseen liittyvät ongelmat. Titrimetriä käytetään muun muassa SI-jäljitettävien vertailumateriaalien sertifiointissa.

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.

Faradayn vakion arvo $F = 96\,485,34 \text{ C mol}^{-1}$ on riittävän tarkka kulometrisiin määrittäksiin. Yleinen laskentayhtälö on:

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

missä z on reaktioyksikössä vaihtuneiden elektronien määrä, I on sähkövirta ja t on 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 titrimetriassakin. Näillä rajoituksilla menetelmää käytetään pääasiassa puhtauden määrittämiseen aineille, joita käytetään korkeatasoisina vertailumateriaaleina.

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 aineiden kolligatiivisiin ominaisuuksiin perustuvilla mittauksilla, kuten kiehumispisteen kohoamalla ja jäätymispisteen alenemalla, on potentiaalisia mahdollisuuksia toimia kemian metrologian primaarimenetelminä. Jäätymispisteen alenemassa jäätymislämpötilan muutos on

$$dT = k \times b$$

missä k on ainekohtainen kryoskooppinen vakio ja b on liuotettavan aineen molaalisuus. Menetelmän soveltaminen primaarimenetelmänä vaatii vielä lisätutkimuksia.

2.4 Mittausmenetelmän valinta ja validointi

Mitä on validointi?

Tutkimusmenetelmän validoinnilla ymmärretään menetelmän testausta, jossa sen osoitetaan olevan tieteellisesti pätevä suunnitelluissa käyttöolosuhteissa. Validoinnissa arvioidaan sekä menetelmän suorituskykyä että sen soveltuvuutta harkittuun mittaukseen. Erityisesti lääketieteellisissä, farmakologisissa ja elintarvikealan tutkimuksissa on huomioitava myös mahdolliset viranomaisvaatimukset.

Validointia suorittaa usein jo menetelmän tai mittalaitteen kehittäjä osana menetelmän kehitystyötä. Näin samalla selvitetään myös mittausepävarmuutta. Validointi on yleensä tarpeen myös, kun menetelmää käytetään toisessa laboratorioissa tai uuden käyttöhenkilökunnan toimesta. Luonnollisesti validointi tulee suorittaa heti, jos laadunvarmistustoimenpiteet sitä osoittavat.

Kahden mittausmenetelmän vertailu ja tulosten yhtäpitävyys on eräs usein käytetty menetelmä validoinnissa. Tällöin mittalaitteet on syytä pitää omissa laboratorioissaan ja kummallakin mitataan samaa näytettä.

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 osoitettavaan, että se on tieteellisesti pätevä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Nämä tutkimukset ovat validointia.

Kemiallisen mittausmenetelmän validointi on menettely, jolla varmenneetaan, että määritellyt vaatimukset ovat käyttötarkoitukseen sopivia.

Oleennaista validoinnissa on, että siinä arvioidaan mittausmenetelmän suorituskykyä sekä myös menetelmän soveltuvuutta tiettyyn tarkoitukseen.

Esimerkki (SFS-OPAS 99): Mittausmenettely, jota alun perin käytettiin veden sisältämän typen massakonsentraation mittaukseen, voidaan validoida myös ihmisen veriseerumin mittaukseen.

Menetelmän validoinnin ajatellaan useimmiten liittyvän menetelmän kehitysvaiheeseen. Voi ollakin vaikeaa eriyttää menetelmän kehitysvaihetta ja validointia toisistaan, sillä monet validointiin liittyvät mittausmenetelmän suorituskykyä ilmaisevat parametrit arvioidaan tavallisesti osana menetelmän kehitystä. Validointia tarvitaan usein myös mittausepävarmuuskomponentteja määritettäessä. Usein määritellään vain, millä laitteilla mitätään ja mitä ominaisuuksia mittauslaitteilta odotetaan.

Usein jää myös epäselväksi, miten mittaus itsessään tehdään ja mitä kaikkea mittauskokonaisuuteen kuuluu. Mittausjärjestelmää on tarkasteltava kokonaisuudessaan ja varmistettava, että järjestelmällä on kyky tehdä vaadittava mittaus vaadittavalla mittausepävarmuudella.

Menetelmän validoinnissa tutkittavia asioita ovat:

- selektiivisyys ja spesifisyys
- lineaarisuus
- mittausalue
- havaitsemisraja, ilmaisuraja
- määrittäysraja
- harha (englanniksi bias)
- saanto
- häiriökestävyys, toimintavarmuus
- tarkkuus
- toistettavuus
- uusittavuus.



Kuva 2.6 Toistettavuus: ruudulla voidaan nähdä useamman erillisen mittauksen tulokset.

Validoinnin tulokset dokumentoidaan. Dokumentaatiosta kerrotaan tarkemmin seuraavissa kappaleissa.



Kuva 2.7 Kaikille mittavälineille on määritelty mitta-alue.

Milloin validointi on tarpeen?

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

- uuden menetelmän kehittäminen tiettyyn tarkoitukseen
- käytössä olevaa menetelmää on uudistettava tietyillä parannuksilla tai sen käyttötarkoitusta on laajennettava uusille tutkimusalueille
- laboratorion laadunvarmistustoimenpiteet osoittavat muutoksia tapahtuneen käytettävässä menetelmässä
- validoitua menetelmää käytetään toisessa laboratoriossa tai
- menetelmää käyttää uusi analyttikko tai
- menetelmässä käytetään uutta mittalaitetta
- kahden eri mittausten menetelmän antamien tulosten yhtäpitävyyden osoittaminen, esimerkiksi uuden menetelmän ja standardimenetelmän välinen vertailu.

Validoinnin tai uusintavalidoinnin laajuus riippuu siitä, minkä luonteisia muutoksia mittausten menetelmään on tehty käyttötarkoituksen, laitteiston, henkilökunnan tai olosuhteiden johdosta.

Kansainväliset standardisoidut menetelmät ovat validoituja useimmiten jonkin kolaboratiivisen tutkimuksen avulla. Silti tällöinkin tarvitaan jonkinasteinen käyttölaboratorion oma validointi tai menetelmän käyttökelpoisuuden tarkistus laboratorion omissa olosuhteissa ja omille näytteille

sekä oman henkilökunnan suorittamana esimerkiksi tunnetun pitoisuuden omaavalla sertifioidulla vertailumateriaalilla suoritettuna. Tämä pätee myös muiden kehittämiin menetelmiin ja kirjallisuudessa julkaistuihin menetelmiin. Tarkistustoimenpiteen laajuuden ratkaisee mittausmenetelmästä saatavilla olevan validointiaineiston kattavuus sekä itse laboratoriossa mittauslaitteiden, tilojen ja henkilökunnan pätevyystaso.

2.5 Validoinnin raportoiminen

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. Materiaalien osalta dokumentoidaan mm. käytettyjen vertailumateriaalien ja kriittisten reagenssien tunnistetiedot ja niiden testausmenettelyt. Validointiraportista ilmenee määritetyt spesifikaatiot (esimerkiksi määritysraja ja toistettavuus) sekä miten tuloksia on tarkasteltu ja mittausepävarmuutta sekä mahdollisia häiriötekijöitä arvioitu. Validointiraportin yhteenvedossa todetaan täyttääkö menetelmä sille asetetut vaatimukset ja soveltuuko se aiottuun käyttötarkoitukseen. Laboratorion vastuhenkilöiden allekirjoittamassa validointiraportissa esitetään myös menetelmän käyttöönottoaikataulu sekä tarvitaanko menetelmän käyttöönottamiseksi lisätoimenpiteitä, esimerkiksi henkilökunnan koulutusta. Validointiraportti ja validoinnissa syntyvä alkuperäinen tulosaineisto arkistoidaan.

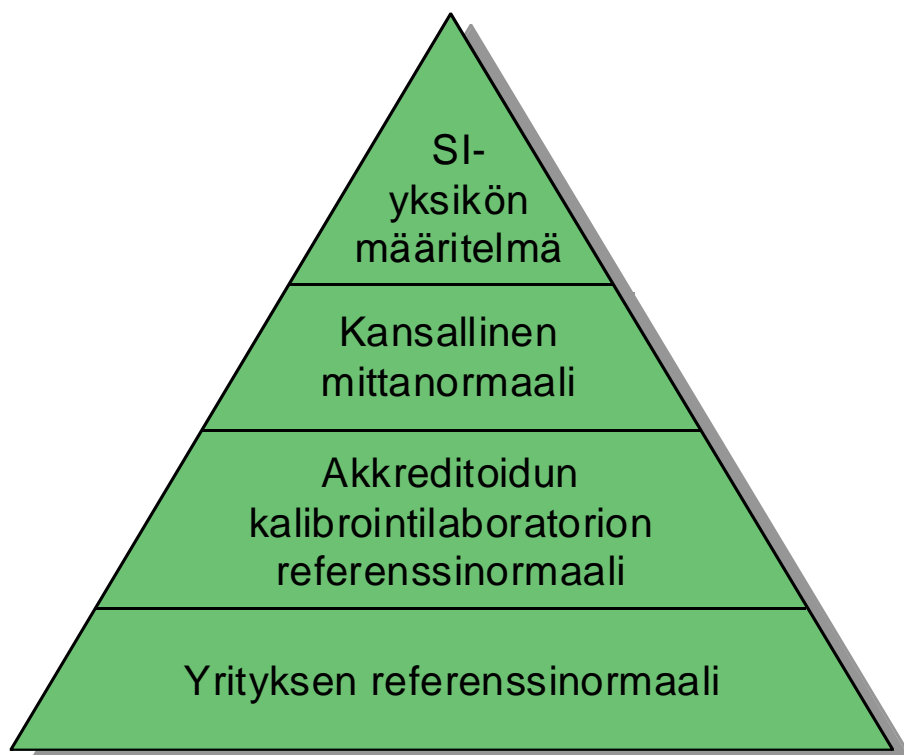
Validoinnin yhteydessä dokumentoidaan:

- 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 kuvataan menetelmäohjeessa. Mikäli menetelmien laadunvarmistustulosten perusteella huomataan systemaattisia muutoksia, on validointi syytä uusida (EURACHEM Guide, 1998).

3 Mittausten jäljitettävyys

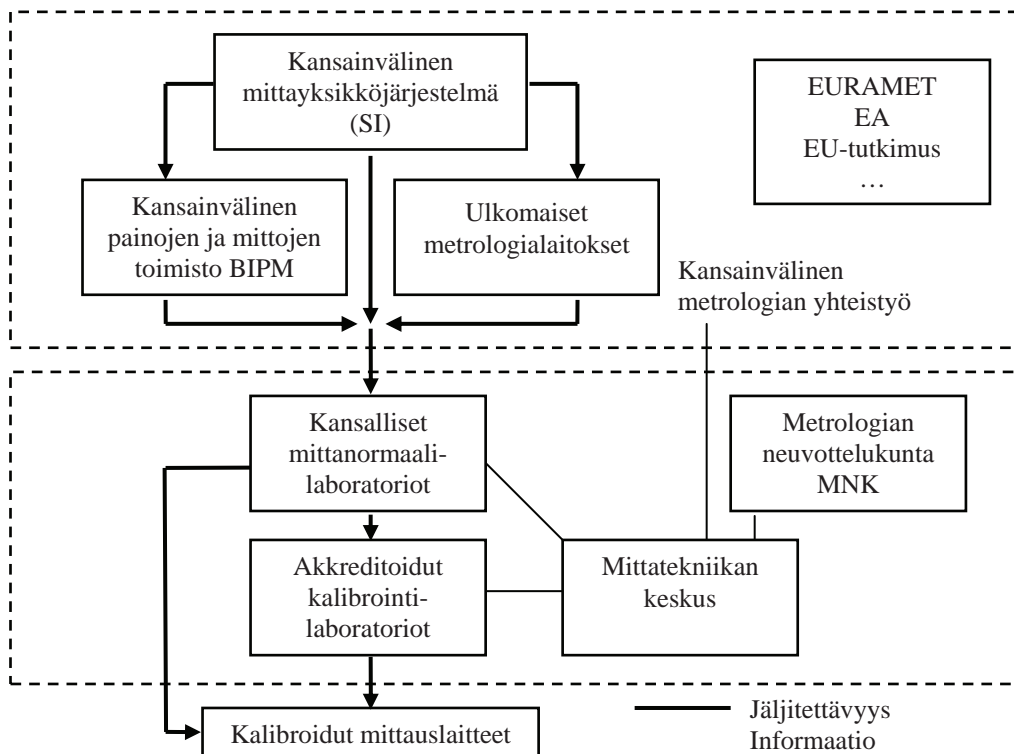
Mittausten jäljitettävyydellä tarkoitetaan sitä, että mittaustulos voidaan yhdistää referenssiin dokumentoidulla katkeamattomalla kalibrointien ketjulla, jonka jokainen kalibrointi vaikuttaa mittausepävarmuuteen. Tässä referenssi on yleensä mittayksikön määritelmän realisaatio tai mittanormaali. Metrologinen jäljitettävyys edellyttää hierarkkista mittanormaali- ja kalibrointijärjestelmää (kuva 3.1). Kahden mittanormaalin välistä vertailua voidaan pitää kalibrointina, jos vertailua käytetään tarkistamaan ja tarvittaessa korjaamaan toisen mittanormaalin suureen arvo ja mittausepävarmuus. Ilmaisusta ”jäljitettävyys SI-järjestelmään” tarkoitetaan metrologista jäljitettävyyttä kansainvälisen mittayksikköjärjestelmän mittayksikköön (SFS-OPAS 99).



Kuva 3.1 Mittausten jäljitettävyys. Mittalaitteita verrataan kalibroinneissa yrityksen referenssinormaaleihin, jotka on kalibroitu akkreditoituissa kalibrointilaboratorioissa. Akkreditoidut kalibrointilaboratoriot ovat kansallisten mittanormaali-laboratorioiden kalibrointien kautta jäljitettäviä SI-mittayksikköjärjestelmään.

SI-yksikköjärjestelmässä on seitsemän perusyksikköä: sekunti (s), metri (m), kilogramma (kg), ampeeri (A), kelvin (K), mooli (mol) ja kandela (cd). Lisäksi on määritelty lukuisia johdannaisyksiköitä. Yksiköiden määrittelyä vastaa metrisopimuksen jäsenmaiden edustajista koostuva ylin päättävä elin eli Yleinen paino- ja mittakonferenssi (CGPM). Sen alaisuudessa toimii Kansainvälinen paino- ja mittakomitea (CIPM), joka valmistelee suosituksia CGPM:lle ja valvoo yksikköjärjestelmän maailmanlaajuisia yhtäpitävyyttä. CIPM on perustanut avukseen useita neuvoo-antavia komiteoita (CC) eri suurealueille. Näiden komiteoiden tehtävänä on kerätä tietoa ja laatia suosituksia omilta suurealueiltaan. Ne myös koordinoivat kansainvälistä metrologian tutkimusta. Metrisopimuksen yhteydessä perustettiin myös Kansainvälinen paino- ja mittatoimisto (BIPM), joka tekee mittayksiköihin liittyvää tieteellistä tutkimusta ja hallinnoi kansallisten metrologialaitosten ja mittanormaallilaboratorioiden välisiä vertailumittauksia, joilla varmistetaan eri maiden mittayksiköiden yhtäpitävyys.

Kansallisten mittanormaallilaboratorioiden tehtävänä on huolehtia SI-mittayksikköjärjestelmän yksiköiden realisoinnista, ja siirtää yksiköt kalibrointien avulla asiakkaiden mittalaitteisiin. Suomessa mittanormaali-toimintaa koordinoi Mittatekniikan keskus (MIKES), joka on kansallinen metrologialaitos ja joka toimii myös kansallisena mittanormaallilaboratoriona. Muita tunnettuja metrologialaitoksia ovat National Institute of Standards and Technology (NIST, USA), National Physical Laboratory (NPL, Iso-Britannia) ja Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB, Saksa). Jokaisessa maassa on yksi kansallinen metrologialaitos, jonka asema on määrätty lainsäädännössä. Kansainvälisen vastavuoroisuus-sopimuksen (CIPM MRA) mukaisesti kansalliset metrologialaitokset ja mittanormaallilaboratoriot hyväksyvät toistensa kalibroinnit, joten jäljitettävyyttä ei välttämättä tarvitse hakea omasta maastaan. Metrologia on kansainvälistä toimintaa. Mittanormaallilaboratioille hyväksytyt kalibrointisuureet ja mittauskyvyt mittauserävarmuuksineen (Calibration and Measurement Capabilities - CMC) voi tarkistaa BIPM:n ylläpitämästä avainvertailutietokannasta (Key Comparison Data Base, <http://kcdb.bipm.org>).



Kuva 3.2 Mittauspalveluorganisaatio.



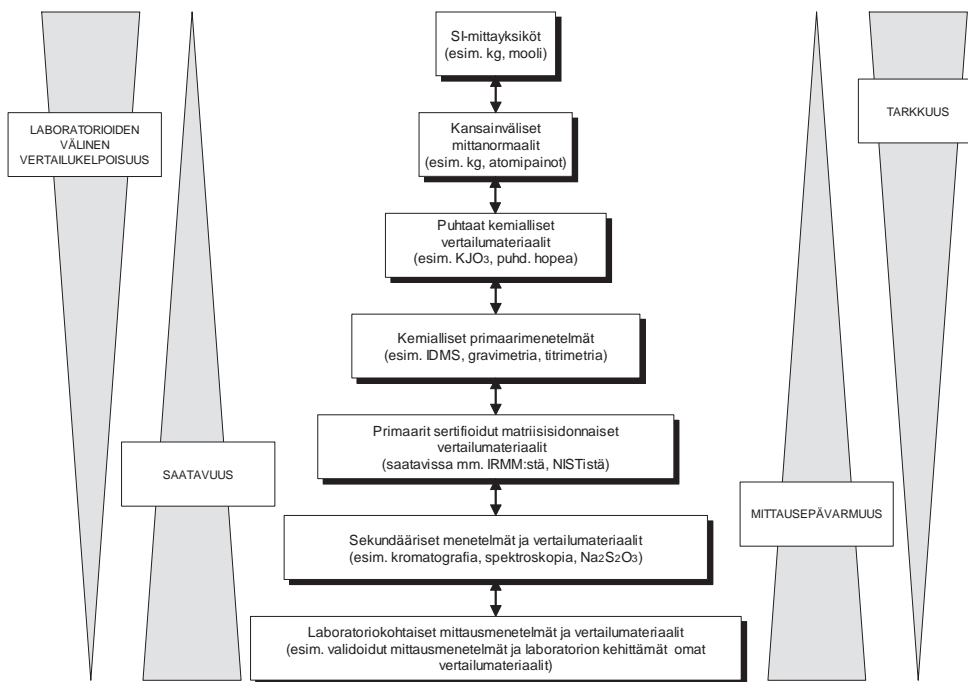
Kuva 3.3 MIKES ja kansalliset mittanormaali-laboratoriot ja sopimuslaboratoriot.

Akkreditoitunut kalibrointilaboratoriot ovat laboratorioita, joiden toiminnan laadun on varmistanut ulkopuolinen akkreditointielin. Akkreditointiin liittyvillä arviointikäynneillä metrologian alakohtaiset asiantuntijat tarkastavat muun muassa sen, että mittaukset ovat asianmukaisesti jäljitettäviä. Kalibrointeja voivat tehdä muutkin kuin akkreditoitunut laboratoriot. Akkreditoitun laboratorion käyttö on kuitenkin asiakkaalle helpompaa ja varmempaa, koska hänen ei silloin tarvitse itse selvittää laboratorion mittausten luotettavuutta ja jäljitettävyyttä. Akkreditoituilla laboratorioilla on standardin ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä kalibrointitoiminnalleen ja sen ylläpidolle. Mittausepävarmuudet on laskettu oppaan EA-4/02 mukaisesti. Suomessa akkreditointipalvelua tarjoaa FINAS. FINASin verkkosivuilta www.finas.fi löytyy tiedot Suomessa akkreditoituista kalibrointi- ja testauslaboratorioista.

Kalibroinnin jäljitettävyys on yhtä heikko kuin kalibrointiketjun heikoin lenkki. Tästä syystä on tärkeää varmistaa, että kalibrointiketju on katkeamaton aina SI-mittayksikön realisointiin asti. Mittausepävarmuus kasvaa jokaisessa vertailussa, jolla jäljitettävyttä viedään eteenpäin. Kansallisten mittanormaalilaboratorioiden parhaiden mittausepävarmuuksien on tästä syystä oltava noin kahta dekadia paremmat kuin käytännössä tarvittavat mittausepävarmuudet.

3.1 Jäljitettävyys kemiallisissa mittauksissa

Melko usein laboratorioiden välisissä vertailumittauksissa ilmenee, että kemiallisten mittausten tuloksien vertailukelpoisuus ei ole riittävä. Osittain tämä johtuu siitä, että kemiallisissa mittauksissa ei ole vielä omaksuttu metrologisia perusperiaatteita jäljitettävydestä ja mittausepävarmuudesta. Jotta mittaustuloksista saataisiin vertailukelpoisia riippumatta mittaussajankohdasta tai paikasta, on tärkeää, että kaikki yksittäiset mittaustulokset on linkitetty johonkin yhteisesti tunnettuun stabiiliin vertailumateriaaliin tai mittanormaliin. Tällöin tuloksien luotettavuutta voidaan arvioida kyseisen vertailumateriaalin tai mittanormalin suhteen ja näin muodostuu jäljitettävyysketju tunnettuine mittausepävarmuusarvioineen.



Kuva 3.4 Kemiallisten mittausten jäljitettävyys.

Kemiallisen mittauksen laskennalliseen tulokseen vaikuttavat 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 jäljitettäviä. Myös mittaustuloksen laskennalliseen kaavaan kuulumattomat tekijät kuten pH, aika ja lämpötila voivat vaikuttaa merkittävästi tulokseen. Tällöin näillekin mittauksille tulee varmistaa jäljitettävyys sopiviin mittanormaaleihin tai vertailumateriaaleihin.

Kemiallisissa mittauksissa esiintyvien fysikaalisten suureiden, kuten massa ja tilavuus, kohdalla jäljitettävyyden aikaansaaminen on selväpiirteistä kyseisten suureiden siirtonormaaleja käyttämällä. Ongelmallisemmat alueet kemiallisissa mittauksissa tulevat esiin menetelmien validoinneissa ja kalibroinneissa. Validoinnin avulla todetaan, että menetelmä mittaa sitä, mitä sen on tarkoituskin mitata (esimerkiksi metyylielohopeapitoisuutta kalassa) ja että tulosten laskemiseen käytettävä mittausyhtälö tuottaa oikeita tuloksia. Seuraava esimerkki valaisee, mitä kaikkea on otettava huomioon mittausten jäljitettävyyden varmistamiseksi.

Esimerkki. Jäljitettävyyden huomioonottaminen

Elohopeapitoisuuden määrittäminen tonnikalassa (EURACHEM/CITAC, 2005)

Tonnikalanäytteestä 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 % kattavuusvälillä ($k = 2$).

Tässä mittauksessa elohopea määritettiin atomiabsorbtiometri- menetelmällä (AAS) menetelmällä mikroaaltokäsittelyn jälkeen. Näytteet punnittiin vaa'alla, jolle oli kalibroitodistus ja jäljitettävyys massan SI-mittayksikköön.

Uttamiseen käytetty happoliuos oli laimennettu mittapullossa, jonka tilavuudelle valmistaja oli ilmoittanut jäljitettävyyden kansalliseen mittanormaaliiin.

Kalibroitikäyrä laadittiin sertifioitua matriisipohjaista vertailumateriaalia käyttäen. Kyseessä oli elohopea-vertailumateriaali, jonka pitoisuus oli $(0,998 \pm 0,005)$ mg/kg ($k = 2$) ja jäljitettävyys puhtaaseen elohopeaan.

Mittausmenetelmä validoitiin käyttäen sopivaa sertifioitua matriisipohjaista vertailumateriaalia, jonka kokonaiselohopeapitoisuus oli $(1,97 \pm 0,04)$ mg/kg ($k = 2$). Tällä validoinnilla tarkistettiin menetelmän toimivuus.

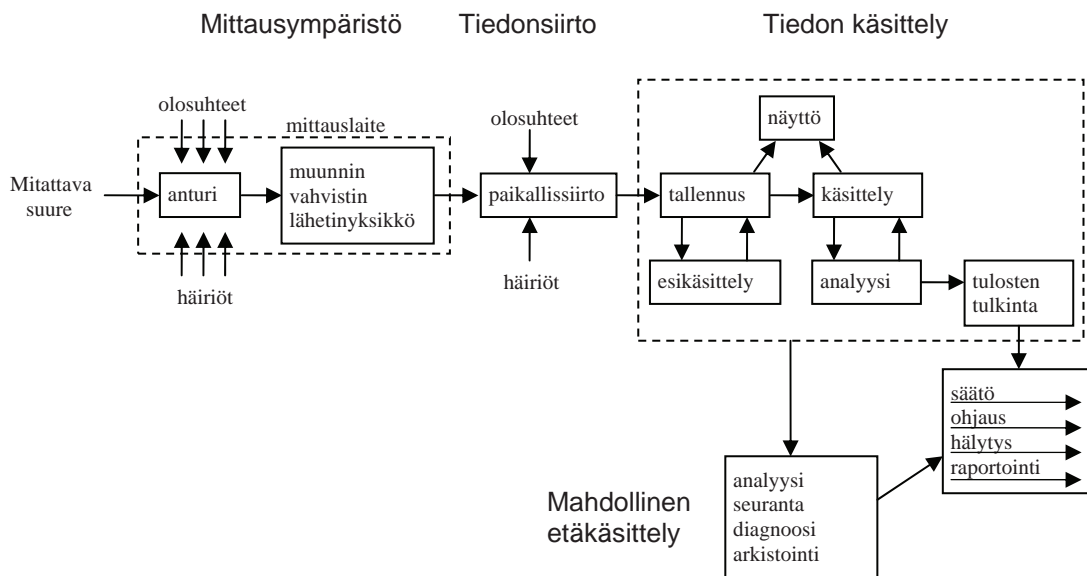
Laboratorion todisteet mittaustuloksen jäljitettävyydestä:

- 1) elohopealiuoksen pitoisuus: todistus sertifioidusta vertailumateriaali- liuksesta
- 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 kalibrointiliuoksen 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 laboratorioita erityistä huomiota laadunvarmistuksellisin toimenpitein. Sertifioidun matriisipohjaisen vertailumateriaalin käyttö menetelmän validoinnissa on tärkeää, mutta se ei ole varsinaisesti osa jäljitettävyyttä, koska tulosta ei käytetä kalibrointiin.

3.2 Mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät

Mittalaitetta valittaessa tulee huolehtia siitä, että käytetty laite on mahdollisimman sopiva kyseiseen mittaukseen, eikä käytetty mittauslaite häiritse koejärjestelyä ja aiheuta täysin virheellistä mittaustulosta. Ennen mittauksen aloittamista pitää ajatella, mitä mahdollisia rajoituksia liittyy laitteiden käyttöön: mittalaitteiden validointi.



Kuva 3.5 Kaaviokuva mittausjärjestelmän rakenteesta.

Esimerkki. Miksi työtä mittaustarkkuuden kehittämiseksi tulee tehdä ja miksi se on tehtävä hyvin ja ohjeiden mukaan? Konkreettisena esimerkkinä on puolustusvoimien huolto-organisaatio.

Tutkayksikön tehtävänä on torjua vihollisen lentokone. Kone lentää hyvin suurella nopeudella ja on torjuttavissa vain hyvin lyhyen ajan. Edellisestä johtuen on kaikkien tutkaan tehtyjen huoltojen ja säätöjen oltava oikein tehty.

Huotoketjuun kuuluu satoja henkilöitä ja kaikkien on ymmärrettävä oma tehtävänsä. Tutkan valmistaja on suunnitellut huoltojärjestelmän eli laitteet millä/miten säädöt tehdään sekä huoltoa tekevän henkilöstön koulutuksen ja osaamisen. Vasta kun tämä kokonaisuus toimii määritetyllä tavalla, voidaan olla varmoja tehtävän onnistumisesta.

Kaikkien täytyy ymmärtää, miksi tätä työtä tehdään ja miksi täytyy pitää huolta oman työn laadusta ja mittausten oikeellisuudesta.

4 Lasketun tuloksen mittaasepävarmuus

Mittaustuloksen yhteydessä tulee aina tietää mittaukseen liittyvä epävarmuus. Mittaustuloksesta ei voi tehdä johtopäätöksiä, ellei tulokseen liittyvää epävarmuutta tunneta. Mittaasepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka kuvaa mittaussuureelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua.

Mittaasepävarmuuslaskelman laatimiseen on olemassa hyviä ohjeita ja standardeja. Kansalliset mittanormaallilaboratoriot määrittävät epävarmuutensa oppaan ”Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” (GUM, 2008) mukaisesti. Tämä opas on yleisesti hyväksytty alan de facto -standardiksi.

Akkreditoidut kalibrointi- ja testauslaboratoriot noudattavat opasta ”EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration”. EA:n ohje on pääosin yhtenevä GUM:in kanssa, mutta sitä on hieman yksinkertaistettu.

Mittaasepävarmuuksia voidaan käsitellä joko absoluuttisina u_x , jolloin epävarmuuskomponentilla u_x on sama yksikkö kuin suureella x , tai vaihtoehtoisesti epävarmuuksia voidaan käsitellä suhteellisina. Suhteellisen epävarmuuden u_x / x yksikkö on 1. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää myös suuruusluokkaa ilmaisevia yksiköttömiä tunnuksia, kuten prosentti (%), 1/100), miljoonasosa (ppm, 1/10⁶), tai miljardisosa (ppb, 1/10⁹).

Esimerkki. Kummassa ajanotossa on parempi tarkkuus?

- a) Miesten 100 m juoksussa on saatu aika 9,98 s. Aika on mitattu $\pm 0,01$ s tarkkuudella. Suhteellinen epävarmuus on tässä tapauksessa 0,1 %.
- b) Miesten 10 000 metrin juoksussa saatiin aika 27.49,44. Myös tässä mittauksessa absoluuttinen epävarmuus oli $\pm 0,01$ s. Tässä tapauksessa suhteellinen epävarmuus on 6×10^{-6} eli 6 ppm.



Kuva 4.1 Käsiäjanotossa mittaaja helposti ennakoit tulevan tapahtuman. Pikajuoksussa käsiäjanotossa saadaan "parempia" aikoja kuin sähköisessä ajanotossa.

Absoluuttinen epävarmuus on siis kummassakin tapauksessa oletettu yhtä suureksi. Epävarmuuden rajoittaa molemmissa tapauksissa kellon resoluutio 0,01 s. Suhteelliset epävarmuudet ovat kuitenkin selvästi eri suuruusluokkaa. Tarkastelu osoittaa, että pidempi aika voidaan mitata suhteellisesti tarkemmin, koska resoluution vaikutus pienenee.

4.1 Epävarmuusanalyysin kulku

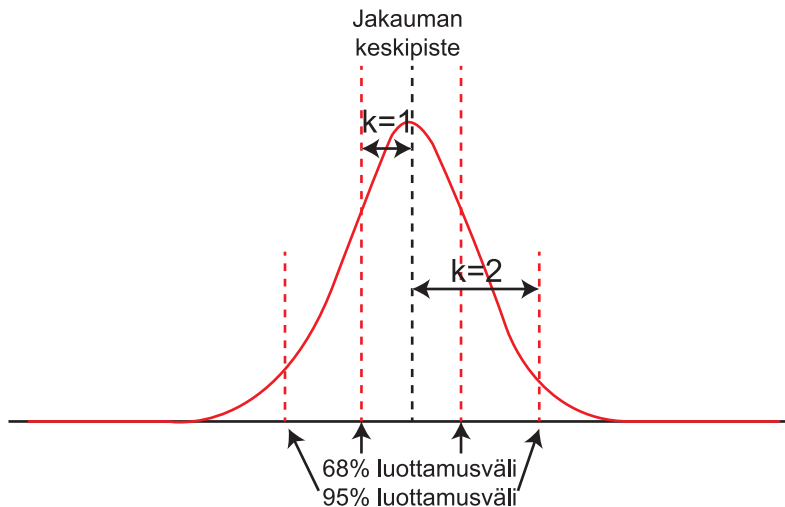
Epävarmuusanalyysin kulku voidaan pääpiirteissään esittää seuraavasti:

1. Esitetään matemaattisesti mittaussuureen riippuvuus lähtösuureista.
2. Identifioidaan ja tehdään merkittävät korjaukset.
3. Luetteloidaan epävarmuuslähteet.
4. Lasketaan standardiepävarmuus toistettavasti mitatuille suureille (tyypin A epävarmuudet).
5. Arvioidaan tyypin B epävarmuudet muilla keinoilla.
6. Lasketaan epävarmuuskomponenttien vaikutukset mittaussuureen epävarmuuteen.
7. Lasketaan saadut epävarmuuskomponentit neliöllisesti yhteen, mistä saadaan yhdistetty standardiepävarmuus u_c .
8. Lasketaan laajennettu epävarmuus U kertomalla yhdistetty standardiepävarmuus u_c halutulla kattavuuskertoimella k . Yleensä käytetään arvoa $k = 2$, mikä johtaa 95 % kattavuusväliin.

Usein puhutaan epävarmuusanalyysin yhteydessä virheellisesti mittausrvirheistä ja virhearviosta. Epävarmuusanalyysin yhteydessä virheet kuitenkin korjataan, ja korjausten epävarmuudet sisällytetään epävarmuuslaskelmaan. Menettelystä kannattaa huomata, että toisistaan riippumattomat epävarmuuskomponentit summataan yhteen neliöllisesti. Tällöin ne eivät voi kumota toisiaan, koska yhteenlaskettavat ovat aina positiivisia lukuja.

4.2 Epävarmuuskomponenttien jakaumat

Epävarmuutta laskettaessa yksittäisistä epävarmuuskomponenteista on tunnettava jakaumat. Yleisin jakauma on normaalijakauma (Kuva 4.2). Normaalijakaumassa mittaustulokset jakautuvat siten, että jakauman keskikohta x on todennäköisin. Mittaustuloksen todennäköisyys pienee sitä mukaa, kun etäännyttään jakauman keskikohdasta. Normaalijakaumaa kuvaavat jakauman keskiarvo x ja jakauman keskihajonta σ_x . Mittaustuloksista 68 % sijaitsee välillä $x \pm \sigma_x$, ja 95 % välillä $x \pm 2 \sigma_x$. Mikäli komponentin jakaumaa ei tunneta, oletetaan se usein normaalijakautuneeksi. Toistettujen mittausten jakauma noudattaa hyvin usein normaalijakaumaa. Samoin epävarmuus, joka saadaan usean epävarmuuskomponentin yhdistelmänä, noudattaa normaalijakaumaa, olivatpa lähtösuureiden jakaumat mitä tahansa.



Kuva 4.2. Normaalijakauma.

Toinen usein esiintyvä jakauma on tasajakauma. Mittaustuloksesta voidaan tietää esimerkiksi, että se sijaitsee 100 % varmuudella välillä $x \pm a$. Digitaalisen mittalaitteen resoluutiosta aiheuttava epävarmuus on hyvä esimerkki tasajakaumasta. Pyöristykseen johdosta viimeisen näkyvän desimaalin virhe on yhtä suurella todennäköisyydellä välillä $\pm 0,5$. Myös intuitioon, eli omaan arvioon, perustuvat arviot voidaan ajatella tasajakautuneiksi. Mittaaja voi arvioida esimerkiksi kykenevänsä sijoittamaan mittaushetken tiettyyn paikkaan Δx mm tarkkuudella. Tasajakaumasta saadaan hajonta jakamalla vaihteluvälin puolikas (a) tekijällä $\sqrt{3} \approx 1,7$.

Epävarmuusanalyyseissa käsitellään yksittäisiä epävarmuuskomponentteja yksinkertaisten hajontojen tasolla. Tällaista epävarmuuskomponenttia, jonka todennäköisyys on 68 %, kutsutaan standardiepävarmuudeksi. Laskentaa varten kalibrointitodistuksista tai vastaavista saadut laajennetut epävarmuudet U jaetaan tekijällä 2, jotta saadaan hajonta. Tasaja-kaumien vaihteluvälit $\pm a$ taas jaetaan tekijällä $2\sqrt{3}$.

4.3 Tyypin A ja tyypin B epävarmuudet

Mittausepävarmuuksien määrittystavat voidaan jakaa kahteen luokkaan:

1. Tyypin A mukainen epävarmuuden määrittäminen ”Epävarmuus, joka voidaan määrittää tilastollisin menetelmin,” ja
2. Tyypin B mukainen epävarmuuden määrittäminen ”Epävarmuus, jota ei voida määrittää tilastollisin menetelmin.”

Tyypin B epävarmuus voidaan saada esim. laitteen kalibrointitodistuksesta, laitteen spesifikaatioista, aikaisemmasta mittauskokemuksesta tai arvioimalla.

Epävarmuuksista käytettiin aiemmin termejä satunnaisepävarmuus (random uncertainty) ja systemaattinen epävarmuus (systematic uncertainty), joiden käyttöä tulisi välttää.

Esimerkki tyypin A epävarmuudesta on mittauksen toistettavuus, joka voidaan määrittää esim. toistamalla mittaus N kertaa. Mittaustulos on N :n mittauksen keskiarvo X . Toistettavuuden aiheuttamana epävarmuutena voidaan käyttää keskiarvon keskihajontaa σ_x/\sqrt{N} .

Tyypin B epävarmuus ei pienene mittauksia toistamalla.

4.4 Tyypillisiä epävarmuuslähteitä

Hankalin osa epävarmuusanalyysistä on useimmiten epävarmuuslähteiden tunnistaminen ja listaus. Kaikki muu on standardoitu ja ohjeistettu, mutta epävarmuuslähteiden tunnistamiseen tarvitaan ammattitaitoa ja näkemystä. Usein auttaa tieto siitä, että tyypillisessä mittauksessa on vain muutama komponentti, jotka määräävät mittausepävarmuuden. Komponentit, joilla on vain vähäinen vaikutus mittausepävarmuuteen, voidaan sivuuttaa.

Mittaus ei koskaan voi olla tarkempi, kuin se epävarmuus, jolla mittalaite on kalibroitu. Mittalaitteen kalibrointi on yksi olennaisimmista epävarmuuskomponenteista. Tämän lisäksi epävarmuusanalyysiin tulee melkein aina mittalaitteen / menetelmän resoluutio ja mittauksen toistettavuus. Alla esitetään muita epävarmuuden lähteitä, joiden huomiointin tarpeellisuus tulisi arvioida.

4.4.1 Mittalaitteesta aiheutuva epävarmuus

Mittalaitteella saatu tulos on likiarvo. Laitteiden valmistajat ilmoittavat yleensä laitteen käsikirjassa laitteen tarkkuuden. Valmistaja takaa, että laite antaa mittaustuloksen esitetyllä tarkkuudella, kunhan valmistajan ohjeita laitteen käsittelystä, käyttöolosuhteista, huolloista ja kalibroinnista noudatetaan.

Valmistajan määrittelemä mittalaitteen epävarmuus koostuu usein kahdesta osasta: mittausalueesta määräytyvästä systemaattisesta epävarmuudesta, joka on samansuuruinen kaikille mittaustuloksille, sekä mitattavasta arvosta riippuvasta suhteellisesta epävarmuudesta. Kokonaisu epävarmuus saadaan näiden kahden komponentin summana. Suhteellinen epävarmuus annetaan yleensä prosentteina. Tarkoissa mittalaitteissa saatetaan käyttää myös yksiköitä ppm tai ppb. Systemaattinen epävarmuuskomponentti annetaan joko osuutena täydestä näyttämästä (FS) tai digitaalisen mittalaitteen kyseessä ollen vähiten merkitsevien desimaalien (digit) lukumääränä.

Esimerkki: Digitaalisen jännitemittarin epävarmuudeksi 10 voltin jännitealueella on ilmoitettu $\pm(0,1 \% + 1 \text{ digit})$. Laite näyttää kolme desimaalia. Mitattaessa 1 V, 3 V ja 10 V jännitteitä, saadaan suhteelliseksi epävarmuuksiksi vastaavasti 0,2 %, 0,13 % ja 0,11 %.



Kuva 4.3 Lue laitteen käyttöohjeet ennen laitteen käyttöönottamista.

Mittalaitteen epävarmuuteen vaikuttavat muun muassa:

- kalibroinnin epävarmuus
- aika kalibroinnista
- lineaarisuus
- taajuusriippuvuus
- resoluutio
- mittalaitteen stabiilius
- dynaamiset ominaisuudet (laite liian hidaskäyttöön reagoimaan ilmiön nopeimpiin muutoksiin)
- nollakohdan asetus
- mittalaitteen asento
- mitattavan signaalin aaltomuoto.

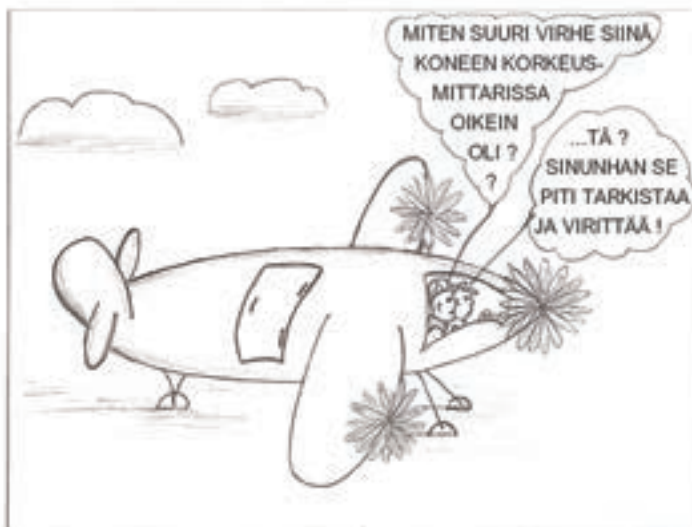
Mittalaitteet ovat tarkimmillaan kun niitä käytetään mahdollisimman lähellä niitä olosuhteita, jotka kalibroinnissa vallitsivat. Mitattaessa esim. erilaista aaltomuotoa, kuin mitä kalibroinnissa käytettiin, on aaltomuodon vaikutus tarkistettava.

4.4.2 Käyttöedellytykset ja ympäristötekijät

Mittalaitteiden mittaustulokset saattavat riippua ympäristöolosuhteista, kuten ympäristön lämpötilasta, ilman suhteellisesta kosteudesta ja ilmanpaineesta. Ympäristön lämpötilan vaihtelu vaikuttaa yleensä kaikkiin mittalaitteisiin ja on huomioitu käyttöohjeissa. Kosteus saattaa vaikuttaa optisiin mittalaitteisiin ja testaustoiminnassa testattavien materiaalien mekaniikkaan ominaisuuksiin. Ilmanpaine vaikuttaa yleensä vain hyvin tarkkoihin mittauksiin, esimerkiksi pituuden mittanormaaleina käytettävien taajuusstabiloitujen lasereiden aallonpituuteen.

Aloilla, joilla ympäristövaikutukset mittaustulokseen ovat tyypillisesti suuria, alan standardit määrittelevät ympäristöolosuhteet, joissa mittaukset tulee suorittaa. Voidaan esimerkiksi edellyttää mittaukset tehtäväksi (25 ± 1) °C lämpötilassa ja (50 ± 5) % ilman kosteudessa.

Muita vastaavia ympäristötekijöitä ovat esimerkiksi verkkojännite sekä sähkö- ja magneettikentät. Ulkopuolisten virhelähteiden osuutta voidaan vähentää eristämällä mittauslaite ja pitämällä mittausolosuhteet mahdollisimman muuttumattomina mittauksen ajan.



Kuva 4.4 Usein mittaaja on suurin syy karkeisiin virheisiin.

4.4.3 Käyttäjistä aiheutuva epävarmuus

Mekaanisilla tai analogisilla mittalaitteilla mitattaessa mittava henkilö saattaa vaikuttaa mittaustulokseen. Mittarin asento saattaa poiketa eri mittajilla ja lisäksi eri ihmiset pystyvät lukemaan analogisia viisariasteikkoja eri tarkkuuksilla. Näin ollen kaksi mittajaa voi saada hieman toisistaan poikkeavia tuloksia mitattaessa samaa suuretta samoja laitteita käyttäen.

Mittaustulokseen voi vaikuttaa:

- odotetun tuloksen saavuttaminen; koe päättyy, kun odotettu tulos on saavutettu,
- henkilökohtaisen reaktioajan vaikutus; esimerkiksi urheilussa pikamatkojen käsiajat riippuivat aina ajanottajasta (Kuva 4.1),
- mittarin lukeminen väärästä (vinosta) suunnasta; yhdensuuntaisvirhe.

Digitaalisilla mittalaitteilla käyttäjän vaikutus vähenee. Analogisia mittareita on uusista mittareista aina vain vähemmän ja vähemmän. Esimerkiksi oskilloskoopilla mitattaessa aikaero luettaisiin ”markkereiden” avulla.

4.4.4 Mittauskohteesta aiheutuva epävarmuus

Mittauskohde ja mittauksen vaikutus mittauskohteeseen aiheuttavat mittaukseen omat epävarmuutensa. Mitattavan ilmiön stabiilius näkyy mittaustuloksen statistisena vaihteluna ja sitä voidaan tarkastella tilastollisesti. Mittari saattaa vaikuttaa mittauskohteeseen esimerkiksi kuormit-

tamalla sitä. Myös maasilmukat, vuotovirrat, mittajohdot ja epäsovituksset tulisi huomioida herkkiä ilmiöitä mitattaessa.

4.4.5 Näytteenotto

Kemian metrologiassa ja testauksessa näytteenotto muodostaa merkittävän epävarmuuden lähteen. Mahdollisia näytteenoton virhelähteitä ovat muun muassa näytteenottokohteen heterogeenisuus, mikä tarkoittaa, että kohteen eri kohdat poikkeavat toisistaan. Tästä aiheutuu näytteen valintavirhettä sekä preparointivirhettä, joiksi luetaan kaikki näytteen käsittelystä aiheutuvat virheet, kuten kontaminaatio ja määritettävän aineen häviöt haihtumisen tai absorption vuoksi. Mittausepävarmuutta varten on päätettävä, sisällytetäänkö näytteenotto epävarmuusarvioon vai ei. Yksityiskohtainen selvitys näytteenoton mittausepävarmuuden arvioinnista on esitetty MIKESin julkaisussa ”Opas näytteenoton teknisten vaatimusten täyttämiseksi akkreditointia varten” ([FINAS S51/2000](#)).

4.4.6 Mittaus- ja laskuvirheet

Mittauksessa voi tapahtua inhimillisiä virheitä, jotka vaikuttavat mittaus tulokseen. Näitä virheitä ei kuitenkaan voi sisällyttää epävarmuusanalyysiin, koska niiden esiintymisestä ei ole mitään eksaktia tietoa. Inhimillisille virheille jätetään epävarmuusanalyysiin joskus marginaalia esimerkiksi pyöristämällä yhdistettyä epävarmuutta hieman ylöspäin. Tämä ei kuitenkaan ole standardinmukainen menettely.

Mittausvirheitä voivat aiheuttaa muun muassa:

- väärä mittalaitteen valinta
- väärin suoritettu mittaus
- väärä asteikon lukeminen
- laskuvirheet
- yksiköiden sekoittaminen
- kirjoitusvirheet tai epäselvät merkinnät havainnot tehtäessä
- mittauslaitteiston hetkellinen toimintahäiriö
- ympäristöolojen äkillinen muutos kuten verkkojännitteen heilahtelu.

Karkeita virheitä voidaan vähentää huolellisella työskentelyllä. Tulosten joukosta havaitut karkeat virheet joko hylätään tai niiden yhteyteen liitetään huomautus todennäköisestä virheestä.

Tulosten analysoinnissa mittausepävarmuutta saattaa aiheutua laskutoimitusten suorittamisesta liian vähillä numeroilla ja itse laskumenetelmän rajoituksista (kaavojen johtamisessa suoritettavat yksinkertaistukset).

Sijoitettaessa lukuarvoja lausekkeisiin tulisi käyttää ainakin yhtä, mieluummin useaa ylimääräistä numeroa, jotta pyöristysvirheet eivät kertautuisi laskutoimituksia jatkettaessa. Lopputulos pyöristetään mittaausepävarmuuden osoittamaan tarkkuuteen. Jos tunnetaan eri suureiden painoarvot, lopputulos annetaan niin monella desimaalilla, kuin kokonaismittausepävarmuuden kannalta on tarkoituksenmukaista.

4.5 Mittausyhtälö ja lähtöarvon epävarmuuden vaikutus mittaustulokseen

Lähtöarvojen vaikutuksen arvioimiseksi täytyy tuntea mittaussyhtälö, joka antaa lopputuloksen riippuvuuden lähtöarvoista. Merkitään

$$F = F(x, y, z),$$

missä F on mittaustulos, jonka epävarmuuden haluamme, ja x, y, z ovat siihen vaikuttavia lähtöarvoja, joiden epävarmuudet ovat $\Delta x, \Delta y, \Delta z$.

Mikäli mittaussyhtälön laatiminen tuntuu hankalalta, saattaa tämä johtua siitä, että mittaussyhtälö on liian yksinkertainen oivallettavaksi. Mitattaessa suuretta yksinkertaisella mittalaitteella, mittaussyhtälö on triviaalisti $F = 1 \times x$. Korjaukset tehdään mittaussyhtälöön kerto- ja jakolaskuilla, jolloin niitä kannattaa käsitellä suhteellisina epävarmuuksina alempana esitetyillä periaatteilla.

4.5.1 Osittaisderivaattojen käyttö

Mikäli mittaussyhtälö tunnetaan, ja mikäli se on monimutkainen, lasketaan lähtösuureiden vaikutukset mittaustulokseen osittaisderivaatoilla. Tällöin selvitetään yksi muuttuja kerrallaan, kuinka paljon kunkin mitattavan suureen virhe $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ vaikuttaa laskettavan suureen F virheeseen ΔF . Osittaisderivaatta lasketaan yhdelle muuttujalle kerrallaan, ja muut muuttujat pidetään vakioina.

Useamman muuttujan funktion derivointia yhden muuttujan suhteen sanotaan *osittaisderivoinniksi* ja saatua tulosta *osittaisderivaataksi*. Usein käytetään merkintää $\delta F / \delta x$ (äännetään doo F doo x).

Näitä merkintöjä käyttäen

$$|\Delta F|_x = \left| \frac{\partial F}{\partial x} * \Delta x \right|$$

y :n epävarmuuden Δy vaikutus saadaan vastaavasti kaavasta

$$|\Delta F|_y = \left| \frac{\partial F}{\partial y} * \Delta y \right|$$

Derivointi on nyt suoritettu y :n suhteen pitämällä x ja z vakioina. Samoin menetellään muidenkin muuttujien suhteen. Kokonaisepävarmuus saadaan lopuksi yhdistämällä epävarmuudet neliöllisesti.

Suhteelliselle epävarmuudelle saadaan lauseke suorittamalla osittaisderivoinnit funktion logaritmile. Esimerkiksi parametrin x suhteen saadaan

$$\left| \frac{\Delta F}{F} \right|_x = \left| \frac{\partial(\ln F)}{\partial x} \right| * \Delta x$$

Joskus on helpompaa laskea ensin suhteellinen epävarmuus $\Delta F/F$ ja käyttää sitä absoluuttisen epävarmuuden ΔF määrittämiseen.

Esimerkki. Laske funktion $F = F(x, y, z) = a \sin x e^y \ln z$ osittaisderivaatat

$$\delta F / \delta x = a \cos x e^y \ln z$$

$$\delta F / \delta y = a \sin x e^y \ln z$$

$$\delta F / \delta z = a \sin x e^y (1/z)$$

$$\delta F / \delta a = \sin x e^y \ln z$$

Huomaa: $(\delta F / \delta a) da = 0$, koska $a =$ vakio

4.5.2 Summa ja erotus

Tilanteissa, joissa mittausyhtälö muodostuu yhteen- tai vähennyslaskuista, voidaan osittaisderivaattojen lasku ohittaa, kun käsitellään epävarmuuskomponentit absoluuttisina.

Oletetaan, että suure F on mitattujen suureiden x ja y summa (tai erotus)

$$F(x, y) = x + y.$$

Kun x muuttuu määrällä Δx , saadaan funktion uudeksi arvoksi

$$F(x + \Delta x, y) = (x + \Delta x) + y.$$

Funktion arvon muutos on siten

$$\Delta F = F(x + \Delta x, y) - F(x, y) = \Delta x.$$

Absoluuttinen epävarmuus siirtyy siis sellaisenaan lopputulokseen. Laskelma menee vastaavasti kaikille summattaville tai vähennettävälle teki-
jöille, kuten tässä tapauksessa y :lle. Kokonaisepävarmuutta varten Δx ja Δy lasketaan neliöllisesti yhteen, joten yhdistetyksi epävarmuudeksi tulee $\sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}$.

4.5.3 Tulo ja osamäärä

Tilanteissa, joissa mittausyhtälö muodostuu kerto- tai jakolaskuista, voidaan osittaisderivaattojen lasku ohittaa, kun käsitellään epävarmuuskomponentit suhteellisina.

Oletetaan, että laskettava suure on mitattujen suureiden tulo (tai osamäärä)

$$F(x, y) = x y,$$

jolloin

$$F(x + \Delta x/x, y) = (x + \Delta x/x) y = x y (1 + \Delta x/x)$$

Funktion suhteellinen arvon muutos on

$$\Delta F/F = [F(x + \Delta x/x, y) - F(x, y)] / F(x, y) = [x y (1 + \Delta x/x) - x y] / x y = \Delta x/x.$$

Suhteellinen epävarmuus siirtyy siis sellaisenaan lopputulokseen. Laskelema menee vastaavasti kaikille kerrottaville tai jaettaville tekijöille, kuten tässä tapauksessa y :lle. Kokonaisepävarmuutta varten $\Delta x/x$ ja $\Delta y/y$ lasketaan neliöllisesti yhteen, joten yhdistetyksi epävarmuudeksi tulee $\sqrt{[(\Delta x/x)^2 + (\Delta y/y)^2]}$.

Potenssifunktiolle $F = ax^n$ voidaan johtaa vastaavasti tulos

$$\Delta F/F = n \Delta x/x.$$

Esimerkki: Mittaustulos Y riippuu mitattavista suureista x_i seuraavasti:

$$Y(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{x_1 \cdot x_2}{x_3 \cdot (x_4)^n}$$

Kaikilla suureilla x_i on suhteellinen epävarmuus samansuuruinen 0,5 %.

Suureet x_1 , x_2 ja x_3 aiheuttavat kukin Y :hyn yhtä suuren epävarmuuskomponentin, 0,5 %. x_4 :n aiheuttama epävarmuuskomponentti on eksponentista johtuen kaksinkertainen, 1,0 %, jos $n=2$. Yhdistetyksi epävarmuudeksi tulee

$$\Delta Y/Y = \sqrt{(\Delta x_1/x_1)^2 + (\Delta x_2/x_2)^2 + (\Delta x_3/x_3)^2 + (2 \Delta x_4/x_4)^2} = \sqrt{3 \cdot 0,5^2 + 1^2} = 1,32 \%$$

4.5.4 Tilastolliset menetelmät tyypin A epävarmuuden määrittämisessä

Toistettaville mittauksille suoritetaan tyypin A epävarmuusanalyysi tilastollisia menetelmiä käyttäen. Useimmiten mittaustulos $\langle x \rangle$ lasketaan toistettujen havaintojen x_i keskiarvona

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Tulosten keskihajonta

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2}$$

kuvaa yksittäisen havaintopisteen oletettavissa olevaa hajontaa ja epävarmuutta. Keskiarvona saadun tuloksen epävarmuutta kuvaa parhaiten keskiarvon keskihajonta

$$\sigma_{\langle x \rangle} = \sigma / \sqrt{N}$$

Keskiarvona saadun mittaustuloksen epävarmuus pienenee siis suhteessa toistokertojen N neliöjuureen.

4.6 Epävarmuuskomponenttien yhdistäminen ja kattavuuskertoimen valinta

Kun kaikki mittaukseen liittyvät epävarmuuskomponentit on saatu selville, ne yhdistetään toisiinsa neliöllisesti yhdistetyn standardiepävarmuuden u_c määrittämiseksi. Suhteellisia epävarmuuksia käyttäen

$$\Delta F / F = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta x_i / x_i)^2}$$

ja absoluuttisilla epävarmuuksilla vastaavasti

$$\Delta F = \sqrt{\sum_{i=1}^N \Delta x_i^2}$$

Mikäli epävarmuuslaskennassa käytetään standardiepävarmuuksia (1σ), joiden sisällä mittaustulokset ovat 68 % todennäköisyyksillä, on lopputuloksellakin 68 % luotettavuus; toisin sanoen mittaustulos on 68 % to-

dennäköisyydellä välillä $F \pm \Delta F$. Yleensä epävarmuus ilmoitetaan kuitenkin niin sanottuna laajennettuna epävarmuutena siten, että sillä on 95 % luotettavuus.

Lähtöarvoilla saattaa olla varsin erilaisia jakaumia. Lopputulos on kuitenkin useimmiten normaalijakautunut, mikäli lähtöarvoissa ei ole esim. tasajakautunutta komponenttia, joka dominoi. Puhtaasti normaalijakautuneella jakaumalla epävarmuudelle saadaan 95 % luotettavuus kertomalla se kattavuuskertoimella $k = 2$. Mittaustulos on siis 95 % todennäköisyydellä välillä $F \pm 2 \Delta F$.

Mikäli mittauksessa on merkittäviä tyyppin A epävarmuuksia, joita ei ole toistettu riittävästi, voi kattavuuskerrointa joutua kasvattamaan. Epävarmuuskomponenteista $\Delta x_j / x_j$ ja niiden vapausasteista ν_j voidaan laskea mittaustuloksen y efektiivinen vapausasteiden lukumäärä

$$\nu_{\text{eff}} = (\Delta y / y)^4 \left/ \sum_{i=1}^N \frac{(\Delta x_i / x_i)^4}{\nu_i} \right.$$

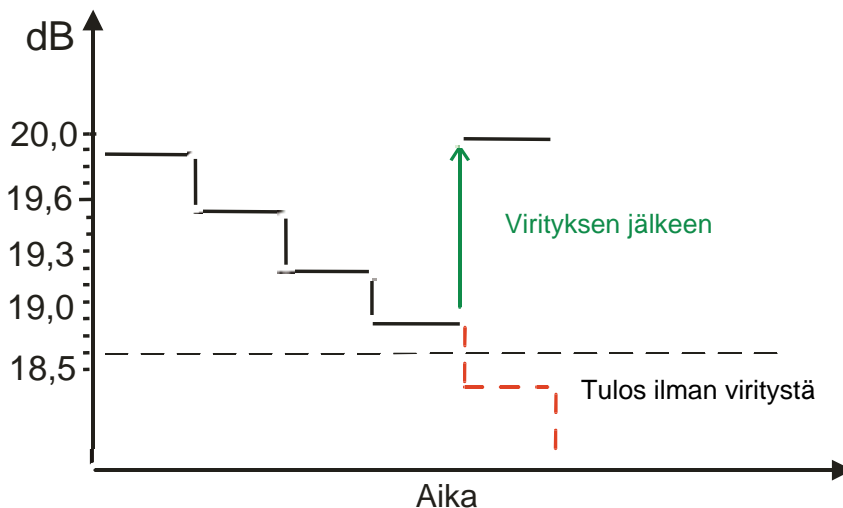
N kertaa mitatulle tulokselle $\nu = N - 1$. Tyyppin B epävarmuuksille $\nu = \infty$. Haluttu kattavuuskerroin saadaan Studentin t -jakaumasta. Jos $\nu_{\text{eff}} = 10$, saadaan tarvittavaksi kattavuuskertoimeksi $k = 2,228$.

4.7 Epävarmuuden ilmoittaminen

Mittaustuloksen yhteydessä annetaan mittausepävarmuus sekä käytetty kattavuuskerroin tai kattavuusväli. Esimerkiksi jos lyijypitoisuudeksi on analyysissä saatu 1,65 mmol/kg ja sen laajennettu epävarmuus on $\pm 0,15$ mmol/kg, tulos voidaan antaa esimerkiksi muodoissa ”Lyijyn kokonaispitoisuus on 1,65 mmol/kg, laajennettu epävarmuus 95 %:n kattavuusvälillä $U = 0,15$ mmol/kg (tai 9,1 %)” tai lyhyemmin ”Lyijyn kokonaispitoisuus = $(1,65 \pm 0,15)$ mmol/kg ($k = 2$).”

4.8 Mittalaitteen viritys

Hyvin usein mittalaitteen kalibroinnin yhteydessä mittalaite viritetään siten, että sen näyttämät ovat taas spesifikaatioiden mukaiset. Varsinkin laitevalmistajat toimivat näin. Kalibroinnin määritelmä sinänsä ei sisällä laitteen virittämistä! Laitteessa oleva kalibrintitarra ei ole tae siitä että mittalaite näyttäisi oikein. Kalibrintitodistuksesta voi tarkistaa, onko laite kalibroinnin yhteydessä viritetty, tai tarvitseeko mittaustuloksille mittauksen yhteydessä laskea korjaus. Mikäli laitetta kalibroinnin yhteydessä muutetaan, on standardien mukaan laitteelle annettava kalibrintituloksessa mittaustulokset ennen ja jälkeen laitteen säädön. Tämä on tärkeää, jotta laitteen kalibrintihistoria säilyy.



Kuva 4.5 Vahvistimen vahvistuksen seuranta ja viritys. Laitteita ei yleensä säädetä kalibroinnissa. Mikäli näin tehdään, on asiasta sovittava asiakkaan kanssa, ja asiakkaalle annetaan tulokset ennen ja jälkeen säätöä.

Kuva 4.5 esittää mittausvahvistimen ajautumaa eli laitteen vasteen ryömintää ajan funktiona. Säännöllisissä kalibroinneissa tarkistetaan laitteen kulloinenkin vahvistus. Mittaaja tai laitteen valmistaja saattaa määrittellä sallitun virherajan, jonka jälkeen laitteen vahvistus säädetään takaisin nimellisarvoonsa.

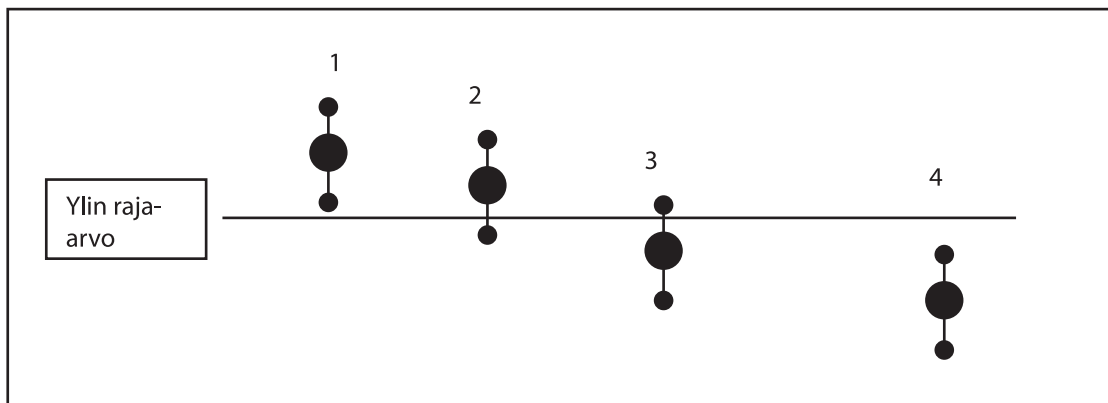
Säännölliset kalibroinnit ja laitteen stabiiliuden seuranta ovat usein ainoa keino määrittää laitteen ikääntymisen aiheuttama epävarmuus ja tarvittava kalibroitinväli. Varsin yleisenä käytäntönä on kalibroida mittalaitteet kerran vuodessa. Tämä ei kuitenkaan perustu mihinkään standardiin eikä ole minkäänlainen vaatimus esim. akkreditoinnissa. Tarvittava kalibroitinväli selviää laitteiden muutosta seuraamalla ja saattaa olla yli tai alle vuoden laitteesta ja jopa laiteyksilöstä riippuen.



Kuva 4.6 Kalibrointi ja viritys. Kalibrointi tarkoittaa mittarilukemien ja suureen todellisten arvojen välisen riippuvuuden selvittämistä. Virityksessä säädetään mittarilukemat vastaamaan todellisia arvoja.

4.9 Mittausepävarmuuden huomiointi lausunnoissa ja päätöksenteossa

Mittaustuloksista saattaa joutua antamaan lausuntoja, eli ottamaan kantaa onko mittaustuloksen perusteella esimerkiksi jokin laite spesifikaatioissaan, sisältääkö jokin elintarvike liikaa kemiallista yhdistettä, tai äärimmillään jopa syyllistyikö henkilö rikokseen. Lausuntoja annettaessa ja päätöstä tehtäessä on huomioitava mittaustuloksen epävarmuus, mikä ei usein ole triviaalia. Mittausepävarmuuden huomiointiin liittyvää ongelmaa havainnollistaa Kuva 4.7.



Kuva 4.7. Epävarmuuden huomiointi spesifikaationmukaisuuden arvioinnissa. 1. Mittaustulos sijaitsee epävarmuuksineen asetetun raja-arvon yläpuolella. 2. Mittaustulos on raja-arvon yläpuolella, mutta raja-arvo on epävarmuusarvion sisällä. 3. Mittaustulos on raja-arvon alapuolella, mutta raja-arvo on epävarmuusarvion sisällä. 4. Mittaustulos sijaitsee epävarmuuksineen asetetun raja-arvon alapuolella.

Kuvassa 4.7 olevat mittaustulokset 1 ja 4 eivät aiheuta mittausteknistä ongelmaa. Mittaustulos on selkeästi mittaasepävarmuuksineen raja-arvon ylä- tai alapuolella. Tulokset 2 ja 3 taas vaativat harkintaa, koska mittaasepävarmuudet huomioiden molemmat tulokset voidaan tulkita joko raja-arvon ylä- tai alapuolelle. Hyvin monet mittaus- ja testausstandardit sekä lait ovat tältä osin keskeneräisiä, eli ne eivät ota kantaa mittaasepävarmuuteen.

Esimerkkinä mittauksesta, jossa mittaasepävarmuus on huomioitu, voidaan tarkastella poliisin suorittamaa liikenteen nopeusvalvontaa. Tutkamittauksen epävarmuus huomioidaan autoilijan eduksi. Käytännössä tämä tapahtuu siten, että mitatusta nopeudesta vähennetään mittaasepävarmuus. Mahdollinen rangaistus määräytyy näin saadun alemman nopeuden mukaan.

4.10 Esimerkki kemian metrologiasta: Mittaustuloksen ja epävarmuuden määrittely yksityiskohtaisen mittausmenetelmäkaavion avulla

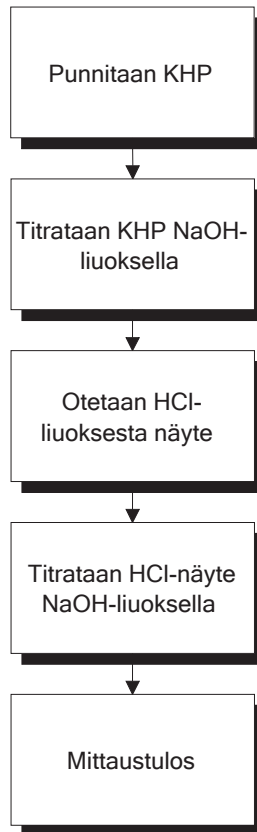
Mittausmenetelmäkaaviossa esitetään, mitä mitataan sekä kaikki mittaustuloksen ja lähtöarvojen väliset riippuvuudet, esimerkiksi mitatut suureet, vakiot, kalibrintinormaalien arvot ja niin edelleen.

Tutkitaan mittausmenetelmäkaavion käyttöä mittausesimerkillä, jossa määritetään titraamalla liuoksen suolahappopitoisuus (HCl). Esimerkki on EURACHEM/CITAC-mittaasepävarmuusohjeesta. Mittauksen kulku pääpiirteissään on esitetty kuvassa (Kuva 4.8). Yksityiskohtainen mittausmenetelmäkaavio on esitetty kuvassa (Kuva 4.9).

HCl-liuoksen pitoisuuden määrittäminen tehdään titraamalla vasta tehdyllä NaOH-liuoksella, jonka pitoisuus on tarkistettu titrimetrisesti kaliumvetyftalaattinormaalilla (KHP), jolle valmistaja on sertifioinut pitoisuuden

$$c_{HCL} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCL}}$$

missä c_{HCL} on HCl-liuoksen konsentraatio (mol/l), m_{KHP} on kaliumvetyftalaatin massa (g), P_{KHP} on kaliumvetyftalaatin puhtaus massaosuutena ilmaistuna, V_{T2} on NaOH-liuoksen tilavuus HCl:n titrauksessa (ml), V_{T1} on NaOH-liuoksen tilavuus KHP:n titrauksessa (ml), M_{KHP} on KHP:n moolimassa (g/mol) ja V_{HCL} on HCl-liuoksen tilavuus NaOH-liuoksella titrattuna.

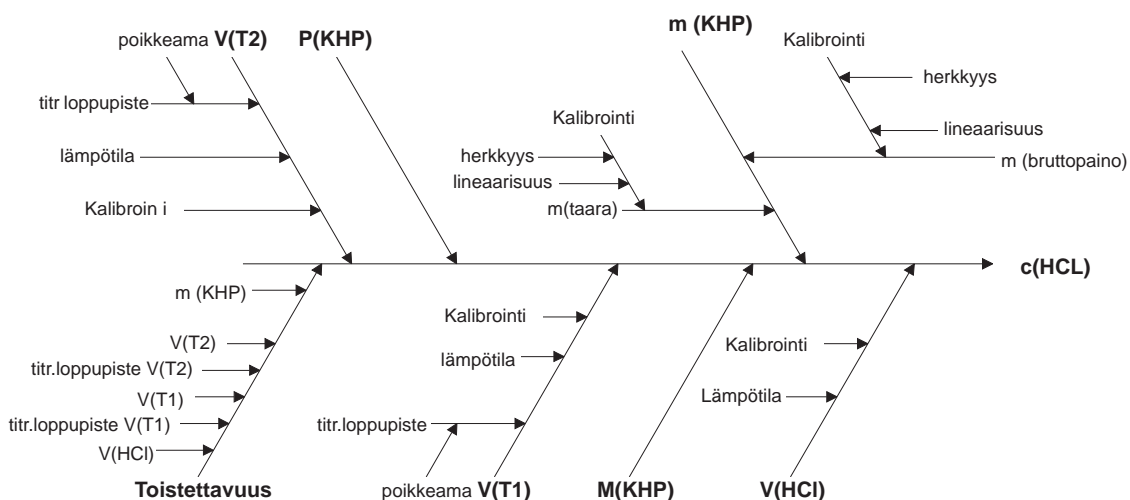


Kuva 4.8 Suolahapon (HCl) konsentraation määrittäminen liuoksesta.

Analyttisissä määrittämissä on tärkeää tehdä ero rationaalisten ja empiiristen määrittämenetelmien välillä:

- Rationaalisessa menetelmässä, kuten nikkelin määrittämissä metalliseoksesta, saadaan tulokseksi aina samanlaisia tuloksia ja samoissa mittayksiköissä ilmaistuna, kuten esimerkiksi massa- tai mooliosuuksina. Menetelmä on tarkoin määritelty ja se voidaan toistaa samalla tavalla useita kertoja.
- Empiirisessä menetelmässä, kuten "uutettava rasvapitoisuus", tulos riippuu uutto-olosuhteista. Koska tämän menetelmän tulokset ovat täysin riippuvaisia olosuhteiden valinnasta, sitä sanotaan empiiriseksi menetelmäksi. Tällöin tuloksia ilmoitettaessa viitataan aina käytettyyn menetelmään.

Määrittymenettelyn luokittelu rationaaliseksi tai empiiriseksi on tärkeää mittauserävarmuuden arvioinnin kannalta, koska arvioon tulee ottaa mukaan vain ne tekijät, jotka vaikuttavat analyysitulokseen. Analyysille tyypillisiä epävarmuuden lähteitä ovat näytteenotto, näytteen valmistus, sertifioitujen vertailumateriaalien käyttö mittauksissa ja mittauslaitteiden kalibrointi.



Kuva 4.9. Epävarmuuslähteiden identifiointi happo-emästitrauksessa.

Jokainen syy-seuraus-diagrammissa todettu merkittävä epävarmuuskomponentti mitataan tai arvioidaan. Määrittämisen perustana voi olla

- sertifioitujen vertailumateriaalien sertifikaatissa mainittu epävarmuus,
- menetelmän validoinnissa saatu informaatio,
- menetelmän laadunvarmistuksen tulokset,
- laboratorioiden välisten vertailumittausten tulokset,
- laitetoimittajien spesifikaatioiden antamat tiedot,
- teoreettiset mallit ja kirjallisuustiedot.

Happo-emästitrauksen epävarmuusanalyysi on esitetty oheisessa taulukossa (Taulukko 4.1).

Taulukko 4.1 Happo-emäs-titrauksen epävarmuusanalyysi.

	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	0,00013 g	0,00033
P_{KHP}	Kaliumvetyftalaatin puhtaus	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	NaOH-liuoksen tilavuus HCl:n titrauksessa	14,89 ml	0,015 ml	0,0010
V_{T1}	NaOH-liuoksen tilavuus KHP:n titrauksessa	18,64 ml	0,016 ml	0,00086
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
c_{HCl}	HCl-liuoksen konsentraatio	0,10139 mol/l	0,00016 mol/l	0,0016

Mittausyhtälö koostuu kerto- ja jakolaskuista, joten yhdistetty mittaus-epävarmuus $u_c(y)$ voidaan laskea helpoiten suhteellisia standardiepävarmuuksia käyttäen

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(rep)^2} \\ &= \\ &= \sqrt{0,00033^2 + 0,00029^2 + 0,0010^2 + 0,00086^2 + 0,000019^2 + 0,00073^2 + 0,001^2} \\ &= 0,0016 \\ &\Rightarrow u_c(c_{HCl}) = c_{HCl} \times 0,0016 = 0,00016 \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Laajennettu mittausepävarmuus on siis

$$U(c_{HCl}) = 0,00016 \times 2 = 0,0004 \text{ mol/l } (k = 2).$$

Titrauksessa määritetty HCl-konsentraatio 0,10139 mol/l ilmoitetaan mittausepävarmuuksineen muodossa $(0,1014 \pm 0,0004) \text{ mol/l } (k = 2)$.

Muista epävarmuuden määrittämistavoista on kerrottu esimerkiksi elintarvikealaa koskevassa EU:n raportissa¹.

¹ 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.:

http://europa.eu.int/comm/food/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling_analysis_2004_en.pdf

4.11 Tulosten ilmoittaminen

Merkitsevien numeroiden määrä

Mittaustulokset eivät koskaan ole tarkkoja, vaan ne sisältävät aina jonkin verran virhettä. Mittaustulosta numeerisesti ilmoitettaessa annetaan korkeintaan epätarkimman havainnon tarkkuutta vastaava määrä numeroita. Liikat numerot antavat väärän kuvan tuloksen tarkkuudesta. Liian vähien numeroiden käyttö antaa vaikutelman todellista huonommasta tarkkuudesta.

Lukumäärää ilmoittavat luvut ovat yleensä tarkkoja (2 lämpömittaria, 6 paineanturia). Tarkoiksi luvuiksi oletetaan myös pienet kokonaisluvut, silloin kun ne ovat kertoimina tai eksponentteina. Luonnonvakioille on myös yleensä saavissa riittävä tarkkuus niin, ettei niille tarvitse erikseen tehdä epävarmuusanalyysiä.

Likiarvojen tarkkuus ilmoitetaan yleensä merkitsevien numeroiden lukumäärällä, ellei sitä ole määriteltä tarkasti virheen ylärajan avulla. Annettaessa mittauksen lopputulos on aina ajateltava, että samalla ilmoitetaan myös tuloksen tarkkuus merkitsevien numeroiden lukumääränä.

Merkitsevien numeroiden lukumäärään otetaan mukaan muut numerot paitsi

- kokonaisluvun lopussa olevat nollat ja
- desimaaliluvun alussa olevat nollat.

Tarkkuuden määrittelyssä ei voida käyttää desimaalien lukumäärää, sillä desimaalien lukumäärää voidaan muuttaa laatumuunnoksilla. Poikkeuksen tekevät logaritmit ja prosenttiluvut.

Silloin, kun halutaan korostaa, että jokin suure tai luku on ilmoitettu tietyllä merkitsevien numeroiden lukumäärällä ja luku sisältää nollia, joista suoraan ei voi sanoa ovatko ne merkitseviä vai eivät, on käytettävä laatumuunnosta tai eksponenttiesitystä.

Lopputuloksen pyöristys

Laskettaessa laskimella lopputulokseen saadaan usein hyvinkin monta ylimääräistä numeroa. Nyrkkisääntönä voidaan pitää, että lopputuloksen tarkkuus ei voi olla parempi kuin lähtöarvojen tarkkuus. Tämän mukaan tuloksessa saa olla numeroita korkeintaan yhtä monta kuin epätarkimassa havaintoarvossa, mieluummin yksi numero vähemmän. Jos voidaan määrittää eri suureiden vaikutus lopputulokseen, annetaan lopputulos niin monella numerolla kuin kokonaismittausepävarmuuden kannalta on tarkoituksenmukaista.

Lopputuloksen pyöristämistä ja korotusta koskevat seuraavat säännöt:

- kun ensimmäinen pois jätettävä numero on pienempi kuin 5, ei viimeisen numeron korotusta suoriteta.
- kun ensimmäinen poisjätettävä numero on suurempi kuin 5 tai on yhtä suuri kuin 5, ja sitä seuraa joku muu luku kuin nolla, suoritetaan korotus.
- kun ensimmäinen poisjätettävä numero on 5 ja sitä seuraa 0 tai ei mitään, lopputulos pyöristetään lähimpään parilliseen numeroon.

Epävarmuuden ilmoittaminen

- epävarmuus ilmoitetaan enintään kahdella merkitsevällä numerolla
- pyöristys tehdään aina ylöspäin (ei noudata pyöristyssääntöjä)
- lopputuloksessa ja sen epävarmuudessa ilmoitetaan yhtä monta desimaalia.

Esimerkki.

a) virheellisesti annettuja tuloksia

- | | |
|--------------------------------------|--|
| $7,783 \text{ g} \pm 0,31 \text{ g}$ | - eri määrä desimaaleja |
| $8,6 \text{ m} \pm 0,02 \text{ m}$ | - eri määrä desimaaleja |
| $(7,9 \pm 2) \text{ N}$ | - eri määrä desimaaleja |
| $7,6 \pm 0,3 \text{ m}$ | - pitää olla $(7,6 \pm 0,3) \text{ m}$ tai $7,6 \text{ m} \pm 0,3 \text{ m}$ |
| $6,28 \pm 0,01$ | - mittayksikkö puuttuu |

b) oikein annettu tulos

$230,0 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm} = (230,0 \pm 0,4) \text{ mm}$

Esimerkki. Seuraavat mittausravot

1) suure 100 mm ja

2) luku 500 on määritetty kolmen merkitsevän numeron tarkkuudella.

Esitä ne niin, että näkyy, että kyseessä on kolmen numeron tarkkuus?

Ratkaisu:

1) Tekemällä laatumuunnos saadaan:

$100 \text{ mm} = 10,0 \text{ cm}$, jossa nolla desimaalipilkun jälkeen osoittaa merkitsevien numeroiden lukumäärän.

2) Kymmenen potenssien avulla esittämällä saadaan:

$$500 = 0,500 \cdot 10^3.$$

Mittaustulokset esitetään yleensä taulukkoina, jotka nimetään Taulukoiksi ja jotka numeroidaan. Taulukon nimen yhteydessä on myös selite teksti taulukon sisällöstä. Taulukon sarakkeiden ja rivien otsikkoriveiltä näkyy, mitä kukin sarake ja rivi esittävät. Otsikkoriville kirjoitetaan joko suure tai sen symboli ja tämän yksikkö. Otsikkoriville laitetaan yleensä myös kaikille lukuarvoille yhteinen kymmenen potenssi. Luvut merkitään

taulukon sarakkeisiin niin, että desimaalipilkut ovat kaikissa luvuissa samassa kohdassa. Taulukossa 4.2 on esimerkki tulosten esittämisestä.

Taulukko 4.2 Eri aineiden lämmönjohtavuuksia 300 K:n lämpötilassa.

aine	λ (W/Km)
ilma (kaasu)	0,026
vesi (neste)	0,61
rauta (kiinteä)	80
alumiini	237
kulta	318
kupari	4101

4.12 Kvalitatiivinen jäljitettävyys

Tuotetun tiedoston luotettavuuteen ja verrattavuuteen ei synny riittävää jäljitettävyyttä ellei tiedostoon ole liitettävissä riittävää määrää tietoa

- näytteenotosta
- analysointitekniikasta
- analysointiolosuhteista.

Analysointitulosten tulee kaikin osin olla vertailukelpoisia muiden samalla tekniikalla suoritettujen analyysien kanssa. Lopputulokseen tulee liittää myös tieto, miten analyysitulokseen on päästy.

Tällaiseen on mahdollisuuksia esimerkiksi

- vertailumateriaalin avulla
- erilaisten datakirjastojen avulla ja
- tulkitsemalla mittaustulosta samankaltaisten mittauksien ja analyysien kautta.

Esimerkki. Seuraavassa on esitettynä jäljitettävyyteen perustuva esimerkki koskien kemiallisen aineen tunnistamista massaspektrometrialla.

Mittauksen yhteydessä mainittavat tiedot

- tunnistamisen tulos
- kemiallinen nimi (IUPAC-nimistö)
- CAS-rekisterinumero
- kemiallinen rakenne
- molekyylikaava
- tunnistuksessa käytetty vertailumateriaali tai datakirjasto.

Tiedot näytteestä

- näytteen pitoisuus, lähtöaineiden puhtaus, mahdollinen liuotin
- näytteen alkuperä (jäljitettävyys)
- näytteenkäsittely.

Tutkimuksen ja analyysin suorittaja

- laboratorio
- analyysin tekijä
- päivämäärä, kellonaika
- allekirjoitus.

Tiedot mittalaitteesta

- laitteen malli
- laitteen valmistaja
- tiedonkeruujärjestelmä
- ohjelmistotyyppi.

Analysointiolosuhteet

- näytteenpidin
- näytteensyöttö.

Kvalitatiivisella analyysillä ymmärretään analyttistä menetelmää, joka esimerkiksi kemiallisissa mittauksissa antaa mahdollisuuden aineen tunnistamiseen sen ominaisuuksien perusteella. Kvalitatiivinen analyysi antaa siis vastauksen kysymykseen positiivinen / negatiivinen tai kyllä / ei. On huomattava, että mittausmenetelmät pystyvät mittaamaan vain tietyn suuruisia pitoisuuksia, joten kyllä/ei-asetelmaan liittyy aina epävarmuus koskien pienempiä pitoisuuksia. Kvalitatiivisen analyysin tarkoituksena kemiassa on tunnistaa yhdiste tai yhdisteryhmä.

Menetelmät voidaan jakaa ryhmiin niiden suorituskyvyn ja käyttötarkoituksen mukaan. Ryhmitys voi olla esimerkiksi seulontamenetelmät, tutkimusmenetelmät ja varmistusmenetelmät.

Seulontamenetelmät (screening methods) ovat yleensä kvalitatiivisia menetelmiä. Seulontamenetelmät on suunniteltu suurien näytemäärien tutkimiseen.

Tunnistusmenetelmät (identification methods) voivat olla sekä kvalitatiivisia että kvantitatiivisia. Menetelmiä käytetään rutiinikäytössä, koska ne kemiallisina tunnistimina yksiselitteisesti tunnistavat tietyn aineen kun vain tietty taso ylitetään.

Varmistusmenetelmillä (verification / reference methods) voidaan kemialliset aineet tunnistaa ja myös niiden määrä selvittää.

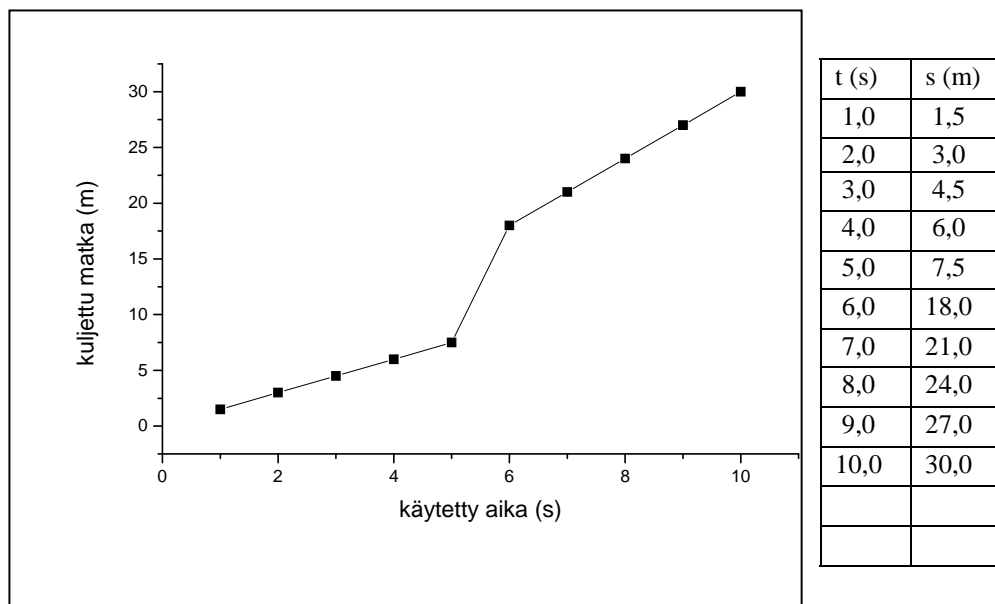
Varmistusmenetelmien

- luotettavuus on todettu
- todenmukaisuus tunnetaan
- spesifisyys tiedetään
- tarkkuus ja erotuskyky tunnetaan
- menetelmät ovat tieteellisesti perusteltuja.

Orgaanisen analytiikan menetelmät perustuvat usein massaspektrometriaan.

4.13 Mittaustulosten graafinen esittäminen

Graafisten esitysten avulla saadaan mittaustuloksista usein huomattavasti havainnollisempi kuva kuin taulukon avulla. Pisteiden muodostaman käyrän lineaarisuus tai kaltevuuden muutos havaitaan helpommin kuin taulukosta. Oheisessa kuvassa (4.10) verrataan saman informaation sisältävää havaintotaulukkoa ja taulukon perusteella piirrettyä kuvaa.



Kuva 4.10 Kuvaajasta näkyy taulukkoa selkeämmin kaksi lineaarisesti muuttuvaa osaa sekä suoran kulmakertoimen muuttuminen.

Graafinen esitys ei sinänsä korvaa numeerista esitystä, vaan täydentää sitä. Kokeellisten töiden yhteydessä on perusteltua esittää myös numeerinen aineisto, vaikka siitä olisikin piirretty kuva. Myös graafiseen esitykseen liitetään nimi (Kuva 4.10) ja otsaketeksti, josta käy selville

- mitä piirroksessa on esitettyä
- minkälaiseen mittaukseen se perustuu
- mittauspäivämäärä.

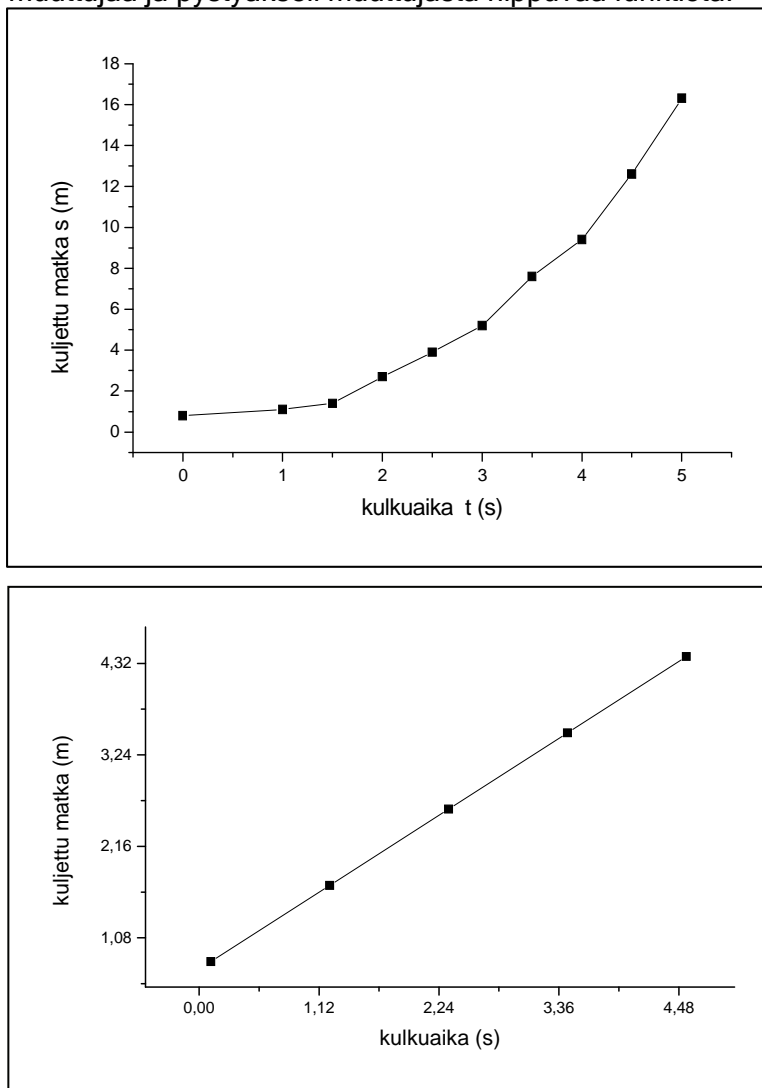
Koordinaatisto

Tavallisessa koordinaatistossa kummallakin akselilla oleva asteikko on lineaarinen (millimetripaperi). Toinen fysiikassa ja kemiassa paljon käytetty akselisto on puolilogaritminen akselisto eli toinen akseli on lineaarinen ja toinen on logaritminen.

Usein pyritään valitsemaan akselit siten, että pisteistön kuvaaja on suora. Näin erityisesti silloin, jos piirrosta käytetään graafiseen analyysiin eli

kuvan perusteella määritetään pisteitä yhdistävän käyrän kulkua kuvaavia vakioita.

Koordinaattiakseleille tulee olla merkittynä muuttujana oleva suure (nimi tai symboli) ja käytetty yksikkö, asteikkojaotus sekä mittaluvut. Asteikkojaotus tulee laatia niin, että jokaisen pisteen koordinaatit voidaan kuvajasta lukea nopeasti ja tarkasti (Kuva 4.11). Vaaka-akseli kuvaa riippumatonta muuttujaa ja pystyakseli muuttujasta riippuvaa funktiota.

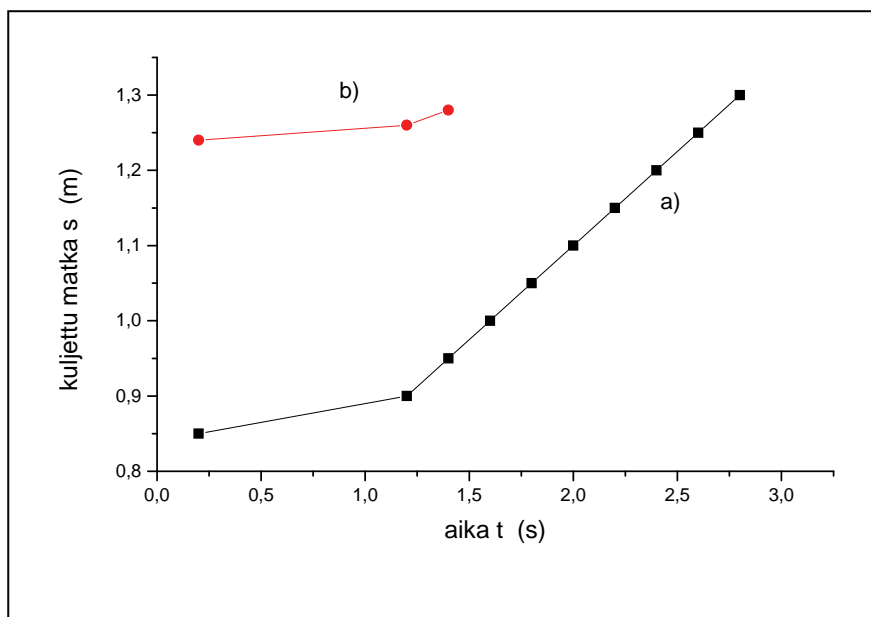


Kuva 4.11 Pallon kulkema matka alustalla ajan funktiona a) helposti luettavalla asteikolla ja b) epäkäytännöllisellä asteikolla.

Logaritmiasteikot ovat yleensä valmiiksi numeroidut; yleensä 1, 2, 5, 10, 20, 50, jne. Kun yhden luvun suuruusluokka (kymmenen potenssi) kiinnitetään, tulevat kaikkien lukujen suuruusluokat samalla kiinnitetyiksi.

Akselien asteikkojen pituuksia valittaessa on lähtökohtana se, että havaintoarvojen vaihtelualueen tulee kattaa koko akselin pituus, mutta se ei saa myöskään ulottua kauemmas. Numeroinnin ei tarvitse alkaa nolasta. Käytännössä akselin numerointi aloitetaan vähän pienimmän arvon alapuolelta ja lopetetaan heti suurimman arvon jälkeen. Usein jätetään noin 10 % tyhjää kaikille laidoille. Jos nollakohta merkitään näkyviin, mutta numerointi aloitetaan myöhemmin, voidaan akselin katkaisu osoittaa kahdella rinnakkaisella kauttaviivalla (-//-). Mikäli kuvaaja on lähes vaakasuora viiva, edellä olevaa tulee luonnollisesti soveltaa harkiten eli on varottava laajentamasta asteikkoa liaksi senkin uhalla, että havaintopisteet sijoittuvat vain kapealle alueelle.

Mikäli on mahdollista, asteikot pyritään lisäksi valitsemaan niin, että kuvaajaksi saataisiin noin 45 asteen kulmassa nouseva tai laskeva suora.



Kuva 4.12 Akselien valinta a) havaintopisteet huomioiden ja b) virheellinen valinta.

Symbolien valinta

Mittauspisteet tulee merkitä kuvaan selvästi (ei pisteellä) niin, että ne ovat tarvittaessa kuvasta luettavissa. Mikäli samaan kuvaan piirretään useita mittaussarjoja, mittauspisteet voidaan erottaa toisistaan erilaisilla merkinnöillä kuten \circ , \times , \diamond , ∇ , $*$, \bullet tai käyttämällä eri värejä. Värillisiä kuvaajia piirrettäessä kannattaa varmistaa symbolien erottuminen myös siinä tapauksessa, että kuvat tulostetaan tai kopioidaan mustavalkoisiksi. Symbolit on oltava riittävän isoja. Lisäksi tarvittaessa kannattaa käyttää täytettyjä (filled) symboleja. Esimerkiksi avoimet symbolit \circ , \diamond , ∇ sekaantuvat helposti toisiinsa, mikäli ne ovat liian pieniä.

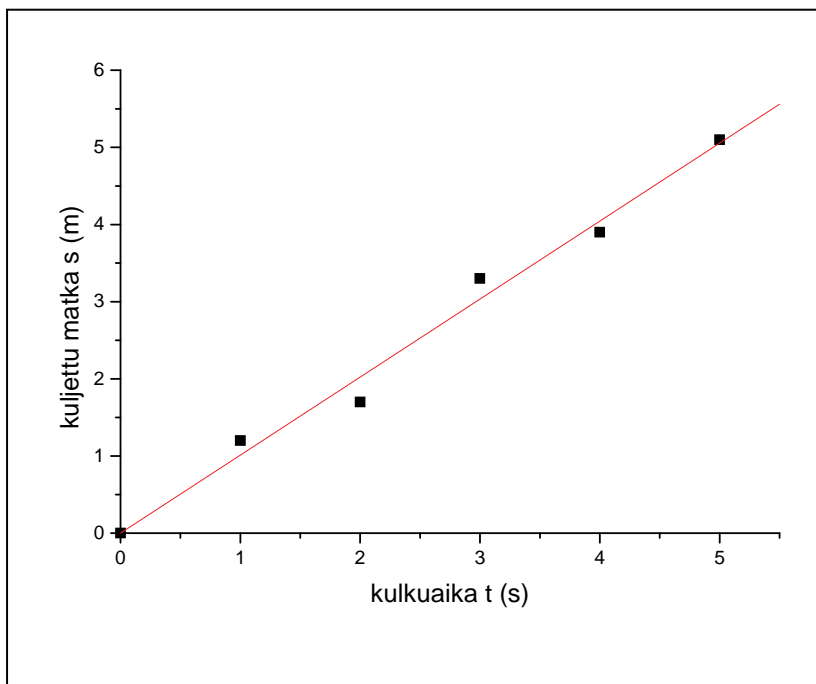
Kuvaajat saadaan eroteltua toisistaan käyttämällä ehyttä viivaa, katkoviivaa, pisteiviivaa, tai näiden yhdistelmiä. Viivojen on oltava riittävän paksuja, jotta ne erottuvat myös kopioinnin jälkeen.

Kun halutaan osoittaa, miten hyvin mittauspisteet sopivat sovitettuun käyrään, voidaan kuvaan merkitä myös mittauspisteiden virherajat sekä y - että x -suunnassa.

Kuvaajan piirtäminen ja graafinen analyysi

Piirrettäessä kuvia tietokoneen piirto-ohjelmilla voidaan sovitettavan käyrän muoto valita melko vapaasti. Tietokoneen käyttö myös helpottaa graafista analyysiä, koska kone sovituksen yhteydessä laskee sovitettavan käyrän matemaattisessa lausekkeessa olevien vakioiden arvot. Jos sovitettava käyrä on esimerkiksi suora $y = kx + b$, laskee kone kulmakerroimen k ja y -akselin leikkauspisteen b arvot.

Fysikaalinen kulmakerroin riippuu asteikkojen valinnasta (suureiden yksiköistä) ja on laadullinen suure. Matemaattinen kulmakerroin taas liittyy piirrettyyn kuvaan ja on laaduton geometrinen suure. Toisinaan kuvaaja on piirrettävä jonkin tietyn pisteen kautta. Esimerkiksi jos kello käynnistetään liikkeen alkaessa, on pidettävä huoli, että kuvaaja kulkee origon kautta.



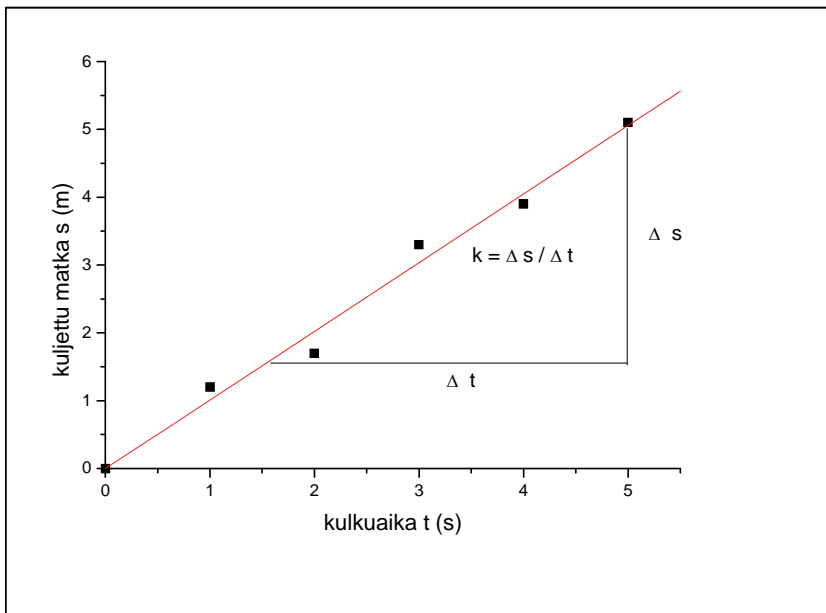
Kuva 4.13 Tasoitetun käyrän piirtäminen havaintopisteisiin. Suureen muuttumista kuvaava käyrä sovitetaan havaintopisteisiin niin, että pisteiden poikkeamat käyrästä ovat mahdollisimman pienet (pienimmän neliösumman menetelmä).

Suureen muuttumista kuvaava käyrä ei ole havaintopisteitä yhdistävä murtoviiva, vaan tasoitettu käyrä.

Jos joidenkin pisteiden määrittämisessä on ollut ongelmia, esimerkiksi ne on mitattu laitteiden käyttörajoilla tai niiden mittaamisessa on tapahtunut ilmeinen virhe, voidaan näiden painoa vähentää sovituksessa. Silloin, kun mittauspisteiden virheille on kuvaan merkitty ylärajat, tulisi sovitetun käyrän kulkea virherajojen sisällä.

Graafisella analyysillä ymmärretään kuvan perusteella tehtävää fysikaalisten suureiden laskemista. Esimerkiksi kuvassa (Kuva 4.14) on kuljettu matka esitetty käytetyn ajan funktiona. Koska kuvaaja on suora, se kertoo, että liike on ollut tasaista eli tapahtunut vakionopeudella. Tämä nopeus voidaan laskea suoran kulmakertoimesta, joka on suoraan $k = v = \Delta s / \Delta t$.

Yhtenä ajatuksena graafisen analyysin käytössä on, että silloin kun mittaukseen liittyy selviä mittausvirheitä (yksittäisten mittauspisteiden arvot poikkeavat sovitetusta suorasta), graafinen analyysi antaa tuloksen suureen todellisen muutosriippuvuuden perusteella.



Kuva 4.14 Nopeuden määrittäminen graafisen analyysin perusteella.

5 Mittaustulosten luotettavuus

5.1 Mittaustulosten luotettavuuden arviointi

Mittaustulokset sisältävät aina eri tekijöistä aiheutuneita epävarmuuksia. Vain silloin, kun lasketaan kokonaisluvulla lukumääriä, voidaan saada tarkkoja havaintoja. Epävarmuuden suuruuteen vaikuttaa sekä mittauslaitteisto, ympäristö että mittauksen suorittaja. Mittauslaitteiden valmistajat ilmoittavat mittalaitteilleen virheen ylärajan. Tulosten luotettavuuden arvioimiseksi sekä mittausjärjestelmän kehittämiseksi (suurimman epävarmuuslähteen etsimiseksi), suoritetaan tulosten luotettavuuden arviointia (epävarmuustarkastelua).

Esimerkki.

- a) mittaustuloksen 2,3 kg ja sen absoluuttisen epävarmuuden 0,2 kg ilmoittaminen:

$$m = (2,3 \pm 0,2) \text{ kg}$$

- b) suhteellinen epävarmuus on tässä tapauksessa $|0,2 \text{ kg} / 2,3 \text{ kg}| \leq 0,087$ eli 8,7 %.

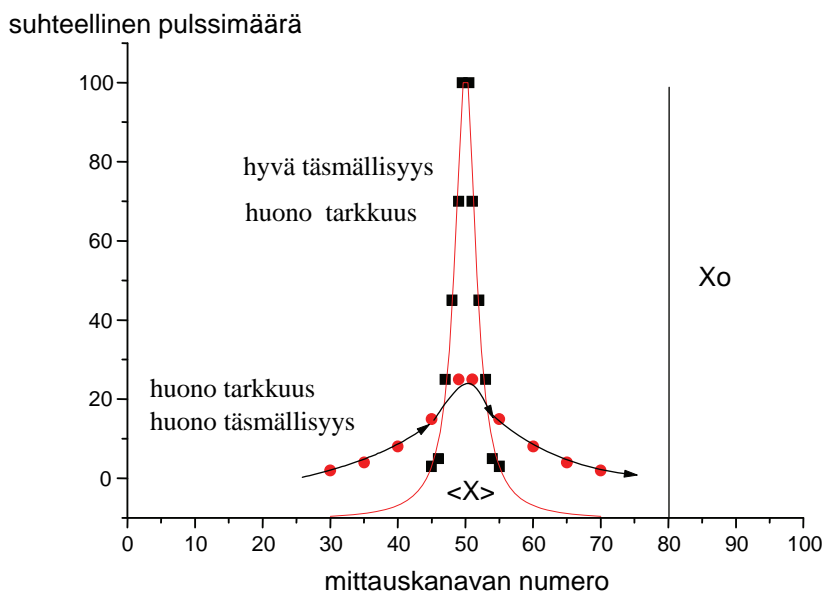
Tarkkuus ja täsmällisyys

Tarkkuus (englanniksi accuracy): suureen mitatun arvon ja mittaussuureen todellisen arvon yhtäpitävyys.

Huom. Käsite mittaustarkkuus ei ole suure, eikä sille anneta suureen lukuarvoa. Mittauksen sanotaan olevan tarkempi, kun sillä on pienempi mittausrvirhe (SFS-OPAS 99).

Täsmällisyys (englanniksi precision): sellaisten näyttämien tai suureen mitattujen arvojen yhtäpitävyys, jotka on saatu toistomittauksilla tutkittaessa samaa tai samankaltaisia kohteita hyvin määritellyissä olosuhteissa (SFS-OPAS 99).

Kuva 5.1 havainnollistaa käsitteitä tarkkuus ja täsmällisyys. Kuviossa mittaustuloksen "oikea" arvo on x_0 , ja toistomittauksista laskettu todennäköisin arvo (keskiarvo) on $\langle x \rangle$. Kapea jakauma kertoo hyvästä täsmällisyydestä. Tarkkuus on sitä parempi, mitä pienempi on erotus $\langle x \rangle - x_0$.



Kuva 5.1 Tarkkuuden ja täsmällisyyden välinen ero.

5.2 Mittausten laadunvarmistus

5.2.1 Laboratorion sisäinen laadunvarmistus

Sisäisellä laadunohjauksella laboratorioissa varmistetaan, että todettu mittausepävarmuus ei ylitä jokapäiväisissä mittauksissa kyseistä menetelmää käytettäessä. Sisäistä laadunohjausta ja -tarkkailua ei voi korvata osallistumalla laboratorioden välisiin vertailumittauksiin. Hyvin toimivan laadunvarmistuksen tae on, että käytetään sekä sisäistä laadunohjausta että vertailumittauksia.

Laadunvarmistuksessa käytettyjä menettelytapoja ovat esimerkiksi:

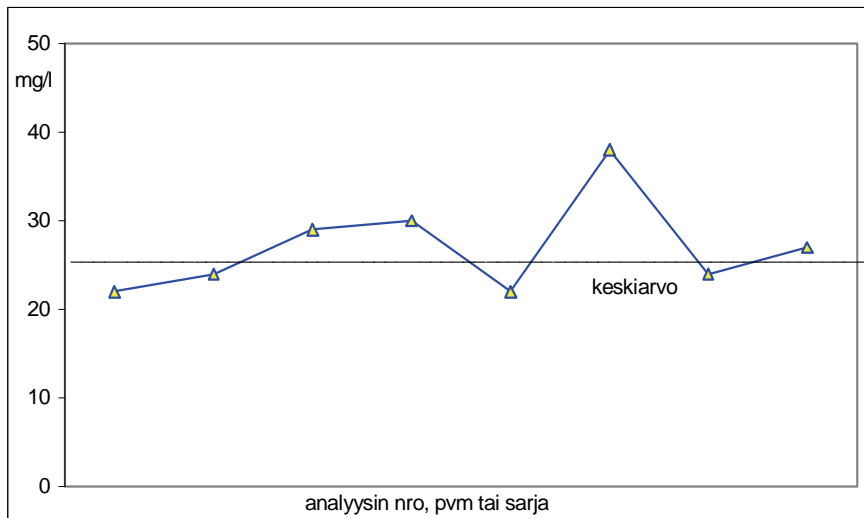
- tunnetut lisäykset
- nollakokeet
- toistokokeet ja
- graafiset esitykset (kuten mittaus- ja ohjaukortit).

Tunnetut lisäykset ja toistokokeet; näytteet analysoidaan yhdessä tutkitavien näytteiden kanssa.

Tunnetuissa lisäyksissä ja toistokokeissa käytettävien laadunohjausnäytteiden (vertailumateriaalit ja/tai laboratorion valmistamat kontrollinäytteet) tulee olla riittävän stabiileja ja niitä on oltava riittävä määrä analyysien varten pitkällä aikavälillä. Ne analysoidaan tutkittavan näytteen rinnalla täsmälleen samoin menettelyin. Yleisenä periaatteena pidetään, että rutiinianalyysissä sisäisten laadunohjausnäytteiden osuuden tulisi olla suurempi kuin viisi prosenttia läpi kulkevista näytteistä, eli yksi jokaisesta 20 analysoidusta näytteestä tulisi olla laadunohjausnäyte. Monimutkaisimmissa menetelmissä osuus voi olla 20 % tai jopa 50 % tarpeen mukaan. Tämän päivän automaattiset analysointijärjestelmät tekevät mahdolliseksi myös automaattisen laadunvalvonnan hyväksikäytön.

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

Usein toistuvien analyysien tuloksia voidaan tarkastella erilaisten graafisten esitysten avulla. Yksinkertaisin tapa on seurata tuloksia mittauskortin avulla esimerkiksi jonkin prosessin valvontaan liittyen.



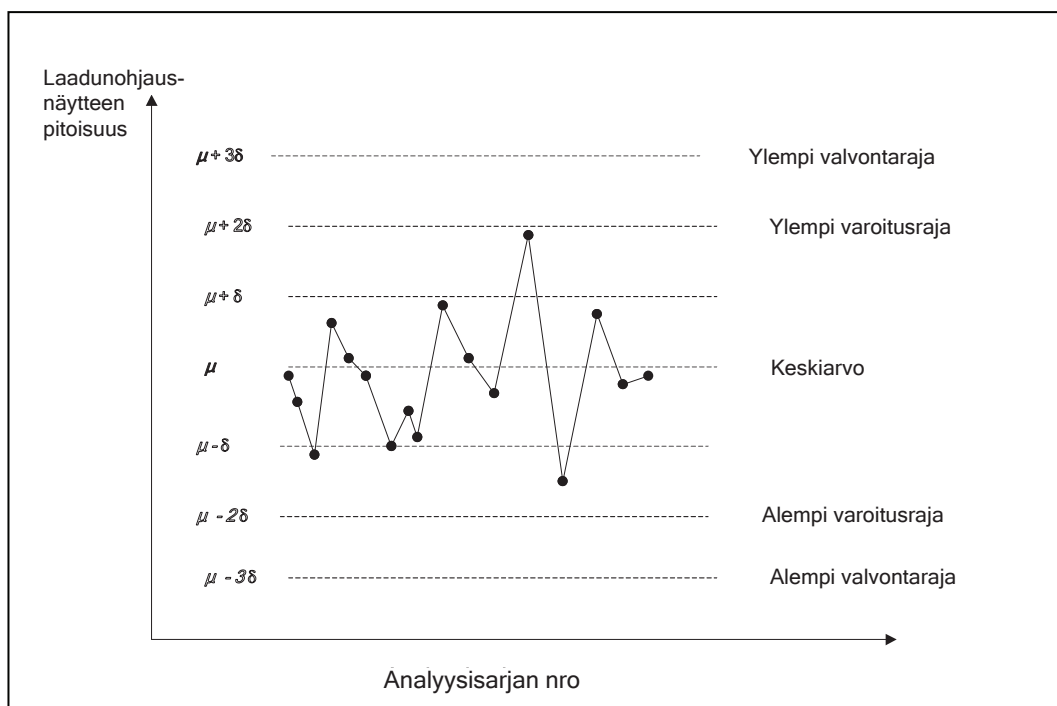
Kuva 5.2 Mittauskortin periaate.

Mittauskortista ilmenevät keskiarvot ja alimmat ja ylimmät raja-arvot.

Kortin avulla voidaan analyysituloksia verrata keskenään sovittuun keskiarvoon tai tarkkailuarvoon nähden. Kortin avulla on helppo havaita merkittävät poikkeamat tai tulosten trendi. Mittauskorttiin voidaan aset-

taa myös ylempi ja alempi sovittu tai määritetty valvontarajaviiva havainnollistamaan seuranta.

Tilastollisesti syvällisempään tulosten tarkasteluun sisäisessä laadunohjauksessa mm. klinisen kemian laajoissa analyysisarjoissa käytetään niin sanottuja Shewhart-ohjauskortteja. Shewhart-ohjauskortti mahdollistaa normaalista poikkeavien vaihtelujen havaitsemisen. Näistä ohjauskorteista on lukuisia muunnoksia, ominaisuuksia kuvaavista arvoista ja tarkoituksesta riippuen. Ohjauskortin idean esitteli jo 1930-luvulla W.A. Shewhart. Ohjauskortin avulla voidaan epänormaali vaihtelu erottaa selvitetävissä olevista vaihteluista. Ohjauskortissa on laadunohjausnäytteen tuloksista laskettu normaalijakauman keskiarvoviiva (μ) ja vähintään kaksi valvontarajaa, jotka sijaitsevat keskiarvoviivan molemmiin puolin. Valvontarajat lasketaan kaavasta $\mu \pm 3\delta$, missä δ (keskihajonta) on sattumanvaraisista syistä johtuvan vaihtelun keskihajonta. Ohjauskorttiin voidaan asettaa myös valvontarajoiksi $\mu \pm \delta$ ja $\mu \pm 2\delta$ ². Valvontarajat voivat olla myös laboratorion itsensä asettamia tavoiterajoja.



Kuva 5.3 Laadunvalvontanäytteiden tulosten esittäminen valvontakortilla.

Viite: ² μ :n ja δ :n laskukaavoista on tarkempi esitys mm. artikkelissa ” : [Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, Pure & Appl. Chem., Vol 67, No 4, pp 649 – 666, 1995](#)”, joka on luettavissa internetissä.

Vain yhdenlaista laadunohjausnäytettä ohjauskortin laadinnassa käytettäessä, voidaan tuloksista todeta analyysiprosessin olevan kontrollitossa tilassa, jos jokin seuraavista seikoista tulee esiin (MIKES J6/2005):

- laadunvalvontanäytteen analyysitulokset on valvontarajojen ulkopuolella
- viimeisin saatu tulos ja sitä edellinenkin tulos ovat varoitusrajojen ulkopuolella, mutta valvontarajojen sisäpuolella
- yhdeksän peräkkäistä tulosta ovat samalla puolella keskiarvoviivaa.

Käytettäessä kahta erilaista laadunohjausnäytettä samassa analyysierässä, niiden tuloksia seurataan vastaavasti omilla ohjauskorteilla. Tällöin tulosten perusteella voidaan todeta analyysiprosessin olevan kontrollittomassa tilassa, jos jokin seuraavista seikoista ilmenee (MIKES J6/2005):

- vähintään yksi laadunvalvontanäytteen tulos on valvontarajojen ulkopuolella
- kummankin laadunvalvontanäytteen tulokset ovat varoitusrajojen ulkopuolella
- viimeksi saatu tulos ja edellinenkin tulos samassa ohjauskortissa ovat varoitusrajojen ulkopuolella
- kumpikin ohjauskortti osoittaa samanaikaisesti, että neljä perättäistä tulosta ovat samalla puolella keskiarvoviivaa
- toinen ohjauskortti osoittaa, että yhdeksän perättäistä tulosta ovat samalla puolella keskiarvoviivaa.

5.2.2 Ulkoinen laadunvarmistus

Laboratorion ulkoinen laadunvarmistus tehdään vertailumittauksia tekeväällä. Vertailumittauksesta käytetään myös termiä pätevyyskoe. Vertailumittausten tarkoituksena on osoittaa mittaustulosten oikeellisuus ja vertailukelpoisuus. Mikäli vertailumittauksia ei ole käytettävissä, on tulosten oikeellisuus ja vertailukelpoisuus osoitettava muulla luotettavalla tavalla. Eräs vaatimus laboratorion akkreditoinnille on, että sen on osallistuttava laboratorioden välisiin vertailumittauksiin sekä menestyttävä niissä omalla pätevyysalueellaan. Vertailumittausten tulosten arviointi on keskeinen osa laboratorion pätevyyden arviointia. Laboratorion käyttämien vertailumittausohjelmien järjestäjinä voivat olla kansainväliset kriteerit täyttävät kansalliset tai kansainväliset järjestäjät tai alallaan tunnetut ja arvostetut järjestäjät. Järjestäjät lähettävät riittävän homogeenisesta ja stabiilista vertailumateriaalista näytteitä ohjelmaan osallistuviin laboratorioihin. Laboratorio lähettää tulokset vertailumittausten järjestäjälle, jossa tuloksista tehdään tilastollinen käsittely. Vertailuarvon määrit-

tämiseksi pätevyyskokeen järjestäjä määrittää tavoitearvon mittausepävarmuuksineen tai käyttää osallistuneiden laboratorioden tuloksista laskettua sovittua arvoa epävarmuuksineen. Tulosten arvioinnissa osallistuneiden laboratorioden tuloksia verrataan asetettuun tavoitearvoon. Tällaiset vertailumittaukset ovat luonteenomaisia mm. julkisen alan ympäristö- ja elintarvikealan sekä kliinisen alan laboratorioissa. Näillä aloilla vertailumittausohjelmat ovat usein myös säännöllisesti toistuvia.

Laboratoriolta edellytettävään osallistumistiheyteen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. sopivien vertailumittausten tarjonta sekä alalla vallitseva käytäntö.

Vertailumittauksissa kaksi tai useampia laboratorioita suorittavat tai arvioivat samalla tavalla samasta näytteestä ennalta määrätyissä olosuhteissa tehdyt testaukset. Vertailumittausten avulla laboratorio voi kontrolloida analyysimenetelmiensä toimintakykyä; esimerkiksi menetelmällä saatavien tulosten oikeellisuutta ja toistettavuutta. Lisäksi vertailumittausten avulla voidaan tarkastella mittausmenetelmän toistuvuutta ja uusittavuutta sekä mahdollisia systemaattisia virheitä. Vertailumittauksilla voidaan arvioida säännöllisesti ja objektiivisesti rutiinianalyyysien laatua ja tiettyjen analyyysien tuloksia voidaan verrata esimerkiksi eri maiden kesken.

Laboratorioiden välinen vertailumittaus on tarpeen, kun

- validoidaan uutta menetelmää
- kontrolloidaan käytössä olevan menetelmän suorituskykyä
- arvioidaan laboratorion pätevyyttä kolmannen osapuolen toimesta (akkreditointi)
- kehitetään tietyn alan laboratorioden mittaustulosten vertailukelpoisuutta
- viranomaisvaatimukset edellyttävät laboratorioden välisiä vertailumittauksia
- menetelmiä harmonisoidaan ja parannetaan kansainvälisen mittaustulosten vertailukelpoisuutta.

Laboratorioiden välisiin vertailumittauksiin osallistumista edellyttävät useat kansalliset ja kansainväliset viranomaisvaatimukset esimerkiksi elintarvikevalvonnassa, ympäristönsuojelussa sekä terveyden alalla.

Jonkun tuotteen ominaisuuksien varmistamiseksi vaatimusten mukaisesti, voidaan suorittaa myös joko vapaaehtoista tai lakisääteistä laboratorioden välistä vertailumittauksia. Tällöin esimerkiksi tuotetta tuottavan teollisuuslaitoksen laboratorio ja tuotevalvontaa harjoittava viranomaislaboratorio suorittavat kahdenkeskisiä vertailumittauksia samasta näytteestä.

Kun arvioidaan yksittäisen laboratorion pätevyyttä, toimitetaan mitattavaksi tunnetun pitoisuuden omaava näyte. Laboratorion mittaustulosten perusteella arvioidaan kyseisen laboratorion suorituskykyä tunnettuun arvoon vertaamalla.

Pätevyyskokeiden järjestäjille on olemassa kansainväliset standardit, joita käytetään etenkin järjestäjien akkreditoinnissa. Keskeisin pätevyyskoetoimintaa ohjaava standardi on SFS-EN ISO/IEC 17043 (2010, Conformity assessment - General requirements for proficiency testing).

5.2.3 Vertailumittausten järjestäminen

Kemiallisen analytiikan vertailumittauksia järjestäviä toimijoita on niin kansallisesti kuin kansainvälisestikin useita. Kansainvälisiä pätevyyskoejärjestäjiä ovat esimerkiksi CCQM, EURAMET MetChem-ryhmä ja IRMM. Suomen akkreditoidut laboratoriot voivat osallistua Suomen akkreditointielimen FINASin kautta kansainvälisten akkreditointielinten yhteistyöjärjestöjen kemian alan vertailumittauksiin. Niitä järjestävät esimerkiksi EA (European co-operation for Accreditation) sekä APLAC (Asia Pasific Laboratory Accreditation co-operation).

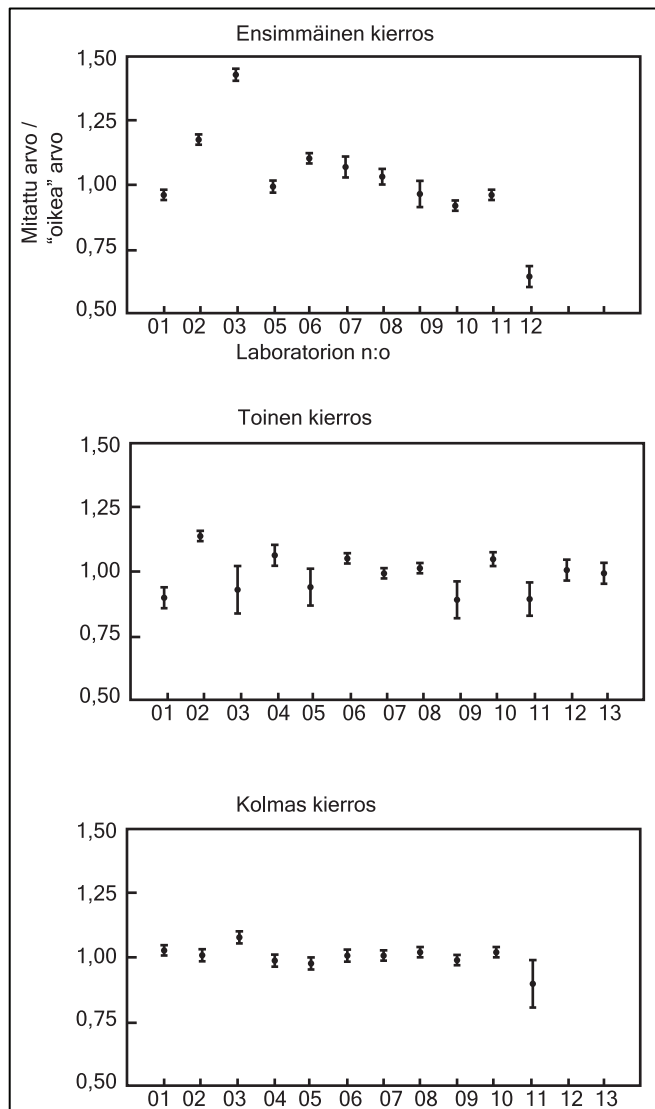
Näissä nykyään pätevyyskokeet järjestää normaalistikin pätevyyskokeita järjestävä taho esimerkiksi IRMM tai LGC. Itse yhteistyöjärjestö ei itsenäisesti järjestä pätevyyskokeita, vaan käsittelee eri pätevyyskokeissa saatuja lopputulemia.

Suomessa järjestetään eri toimijoiden toimesta alakohtaisia vertailumittauksia. Vertailulaboratorioksi nimittäminen ei itsessään vaadi pätevyyskokeiden järjestämistä. Suomessa on pätevyyskokeita järjestäviä tahoja, jotka eivät ole vertailulaboratorioita. Ympäristöalalla Suomen ympäristökeskus (SYKE) on Ympäristöministeriön nimittämä kansallisen vertailulaboratorio, jonka keskeisiin tehtäviin kuuluu vertailumittausten järjestäminen alan laboratorioille työn laadun ja pätevyyden arvioimiseksi. Vesiympäristön vertailumittauksia on SYKEssä ja sitä edeltävissä laitoksissa järjestetty jo 1960-luvun lopulta asti (lisätietoja: www.ymparisto.fi/syke/proftest). Vastaavasti Ilmatieteen laitos (IL) toimii ilmansuojelun lainsäädännön mukaisesti ilmanlaadun kansallisena vertailulaboratoriona. Sen pätevyysalue ja keskeisimmät tehtävät liittyvät kuntien ilmanlaatumittausten vertailukelpoisuuden osoittamiseen EU:n alueella sekä kansallisten ilmanlaadun vertailumittausten järjestämiseen ilmanlaadun mittausverkoille. Labquality Oy:n toimesta kliinisen kemian alalla on Suomessa jo yli 40 vuoden ajan toiminut laaja vertailumittaus-toiminta. Kasvintuotannon tarkastuskeskuksen (KTTK) viljalaboratorio on järjestänyt vertailumittauksia viljakaupalle ja teollisuudelle jo 1980-luvun lopulta lähtien.

Tietoa kansainvälisistä vertailumittauksista on kerätty EPTIS-tietokantaan (<http://www.eptis.bam.de/en/index.htm>). Sen toiminnassa on mukana 40 kansainvälistä organisaatiota ja sitä tukevat esimerkiksi European Co-operation for Accreditation (EA), Eurachem ja Eurolab sekä International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC). Kyseinen EPTIS-tietokanta sisältää satoja vertailumittausten järjestäjiä niin Euroopassa kuin USA:ssakin. Metrologisia ja kliinisiä vertailumittausten järjestäjiä on vain jonkin verran mukana pääpainon ollessa erilaisissa

testauksissa. EPTIS-tietokantaan voi jättää myös tietoa alueista, joille ei löydy vertailumittauksia. Tietokantaan pääsy on kuitenkin rajoitettu ja sen edellytyksenä on, että vertailumittausten järjestäjä täyttää ISO/IEC 17043 vaatimukset.

Eri laboratorioiden välillä on kemian analytiikan eri aloilla suoritetuissa vertailumittauksissa havaittu merkittäviä eroja. Osallistuminen vertailuun on tärkeä keino menetelmien harmonisoinnissa ja kansainvälisen mittauksien vertailukelpoisuuden parantamisessa. Saattaa myös osoittautua tarpeelliseksi suorittaa useampia vertailumittauskierroksia kuten seuraava esimerkki osoittaa:



Kuva 5.4 Esimerkki vertailumittauksien avulla parannetusta analyysimenetelmästä (Bentseenin määrittäminen tenaxissa, EU:n BCR-projekti).

Oheisessa kuvassa Kuva 5.4 on erään kemialliseen analytiikkaan liittyvän vertailumittausprojektin tulokset. Mittaukset liittyvät syöpää aiheuttavan betseenin pitoisuuden mittauksiin työpaikan ilmasta. Aluksi bentseeni adsorboidaan Tenax-nimiseen imeytysaineeseen. Tutkimusprojektin kuluessa eri laboratorioiden mittaustulokset lähenivät toisiaan. Ensimmäisen ja toisen vertailukierroksen välillä kalibroitiin vaakoja ja mikropipettejä. Projekti on esimerkki siitä, kuinka laboratorioiden välisillä vertailumittauksilla löydetään virhelähteitä ja harmonisoidaan menetelmää ja parannetaan tulosten vertailtavuutta.

Vertailutuloksia ei saa sellaisenaan käyttää tulosten korjaamiseen. Täytyy muistaa, että on aina olemassa mahdollisuus, että vertailuissa huonosti ”menestyneiden” laboratorioiden tulokset ovat oikein, ja muilla on tuloksissaan systemaattinen virhe. Korjauskertoimien laskeminen vertailutuloksista johtaa pahimmillaan siihen, että vertailuja tekevät laboratoriot irtoavat pikku hiljaa SI-yksikköjärjestelmästä, ja alkavat liukua systemaattisesti mittaamaan vääriä mutta yhtäpitäviä arvoja. Mikäli vertailussa havaitaan poikkeama, on sen syyt selvitettävä. Systemaattisista virhelähteistä tulee selvittää kaikki, eikä vain niitä, joiden korjaus johtaa toivottuun suuntaan.

5.3 Vertailumittaus tulosten käsittely

Mittaustuloksien vertailussa ja tuloksien tulkinnassa käytetään tilastollisia menettelyjä, joihin viitataan esimerkiksi standardissa ISO/IEC 17043, syvällisemmin standardisarjassa ISO 5725:1994 (1-6) ja standardissa ISO 13528 (2005). Tarkoituksena on verrata tuloksia aina pätevyyskoejärjestäjän asettamaan tavoitearvoon tai muulla perusteella hyväksytyyn vertailuarvoon.

Tulosten vertailussa käytetään esimerkiksi seuraavaa menettelyä: oman laboratorion tuloksen poikkeama vertailuarvosta on $(x - X)$, missä X on asetettu tavoitearvo / vertailuarvo; s on keskihajonnan tavoitearvo

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

Määritellään ns. z -arvo,

$$z = \frac{x - X}{s}, \text{ missä } s \text{ on keskihajonnan asetettu tavoitearvo;}$$

Määritellään niin sanottu E_r -luku eli *zeta*-arvo,

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U(x)_{lab}^2 + U(X)_{ref}^2}}$$

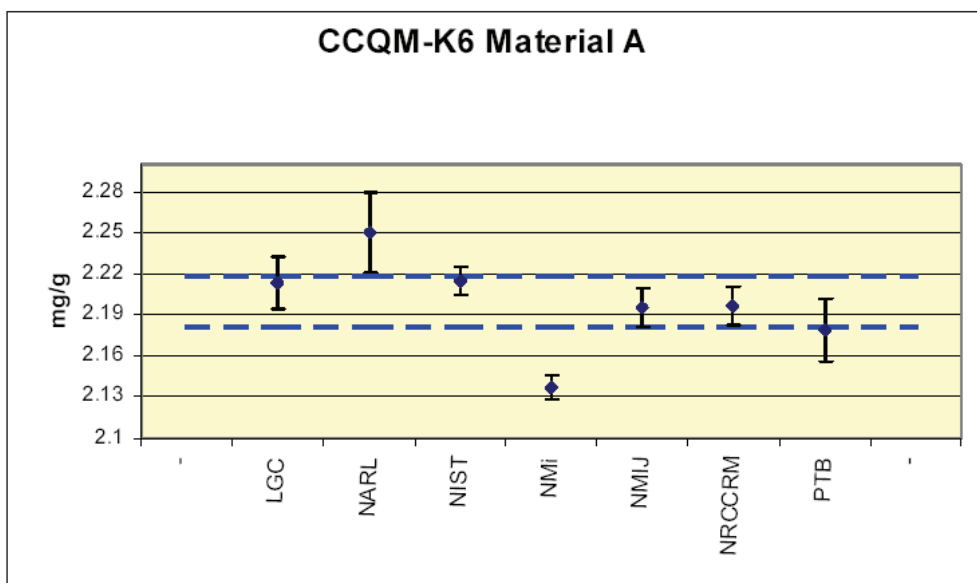
missä $U(x)_{lab}$ on osallistuvan laboratorion mittaustuloksen laajennettu epävarmuus ja $U(x)_{ref}$ on vertailulaboratorion vertailuarvon laajennettu epävarmuus. *zeta*-arvo annetaan toistaiseksi lähinnä lisäinformaationa.

Jo pelkkä laboratorion tulosten ja vertailuarvojen välisten poikkeamien tarkastelu voi olla riittävä tulos. Laajemmissa esimerkiksi viranomaisvalvontaan liittyvissä, vertailulaboratorioiden järjestämissä, vertailumittausohjelmissä käytetään *z*-arvoa tai E_n -lukua (*zeta*-arvoa). Tulosten hyväksyttävyydelle on määritetty tiettyjä raja-arvoja seuraavasti:

z - arvolle: $|z| \leq 2$ on hyväksyttävä
 $2 < |z| < 3$ on kyseenalainen
 $|z| \geq 3$ on ei-hyväksyttävä

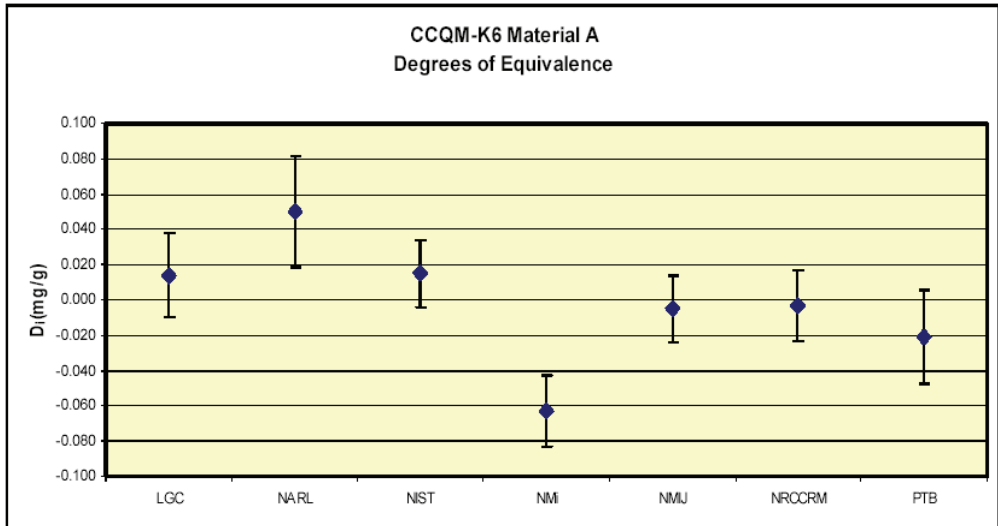
E_n -luvulle: $|E_n| \leq 1$ on hyväksyttävä
 $|E_n| > 1$ on huono

Graafisia esityksiä käyttäen tulosten vertailu eri laboratorioiden välillä on helpompaa. Esimerkki tällaisesta vertailumittauksen tulosten graafisesta esittämisestä on CCQM:n järjestämä eri maiden metrologialaitosten välinen avainvertailu CCQM-K6. Työssä analysoitiin kolesterolin määrää ihmisseerumissa. Lopulliset laboratoriokohtaiset mittaustulokset raportoitiin laajennetulla mittausepävarmuudella ($k = 2$) ja tulokset esitettiin graafisesti kuvan (Kuva 5.5) esittämällä tavalla.



Kuva 5.5 CCQM-K6:n tulosten, kolesterolin määrä seerumissa, graafinen esitys laboratorioiden tuloksista epävarmuuksineen. Katkoviivojen välinen alue esittää avainvertailun referenssiarvon laajennetun mittausepävarmuuden 95 % kattavuusväliä ($k = 2$).

Tuloksia voidaan vertailla havainnollisesti myös esittämällä ne poikkeamana referenssiarvosta, kuten kuvassa (Kuva 5.6) on em. vertailumittausraportissa esitetty.



Kuva 5.6 Mittaustulosten vertailu referenssiarvoon.

CCQM:n järjestämien avainvertailujen raportit löytyvät BIPM:n internet-sivujen kautta (<http://kcdb.bipm.org>). Katso esimerkki luvussa 3.1: Esimerkki jäljitettävyyden huomioonottamisesta.

6 Tuotteiden laaduntarkkailu

Laitteen valmistajan laatutekniset mittaukset

Tuotteen tai palvelun tuottajan kannalta laatu merkitsee tuotteen kykyä täyttää paitsi yleiset vaatimukset myös erityisesti asiakkaan toiveet. Teollisuudessa käytetään laajasti laatujärjestelmiä tuotteiden valmistuksessa ja lopputuotteen tulee täyttää kansainvälisten standardien vaatimukset. Standardeilla usein määritellään myös ne mittaukset (ja mittausepävarmuus), joilla vaadittavat suureet tulee mitata.

Mittaukset tulee dokumentoida niin, että aina tiedetään

- valmistuksessa ja mittauksissa käytetyt menettelytavat
- vastuuhenkilöiden pätevyys
- laitteiden kunto: kalibrointi, vertailumittaukset ja niin edelleen.



Kuva 6.1 Mittausepävarmuuden selvittäminen on osa tuloksen luotettavuutta.

Esimerkki.

Koaksiaalikaapeleita käytetään monissa sovelluksissa, joissa tarvitaan häiriötöntä signaalinsiirtoa. Myyntiluetteloissa on esitettyjä ominaisuuksia, joita tutkimalla kaapeleita voidaan verrata, mutta ymmärretäänkö aina, mitä ovat kaapelien todelliset ominaisuudet.

Tehtävä: Tarkoituksena on hankkia koaksiaalikaapeleita erilaisiin tarpeisiin. Yhdessä tapauksissa tarvitaan pientä vaimennusta, toisessa laajaa käyttölämpötila-aluetta ja kolmannessa erittäin hyvää vaihe- ja amplitudivakautta.

Erilaisista tarpeista johtuen määritellään kaapelien ominaisuudet ehdotomiin vaatimuksiin, ominaisuuksiin, jotka toivotaan kaapelin täyttävän ja mahdollisiin muihin toiveisiin. Laajasti ilmoitettujen spesifikaatioiden avulla on helpompi vertailla vaatimusten täyttäneitä kaapeleita keskenään ja tehdä valinta näiden kesken.

Tärkeätä kuitenkin on, että ostaja määrittelee omat tarpeensa ja jättää sopivan tuotteen valinnan tuotteiden myyntiorganisaatiolle. Jos tuote ei kuitenkaan täytä vaatimuksia, se voidaan palauttaa tai vaatia korjauksia. Jos ostaja lukee itse spesifikaatioita ja yrittää selvittää tuotteen soveltuvuuden tarpeisiinsa, jäävät mahdolliset virhearvioinnit hänen omiksi murheikseen.

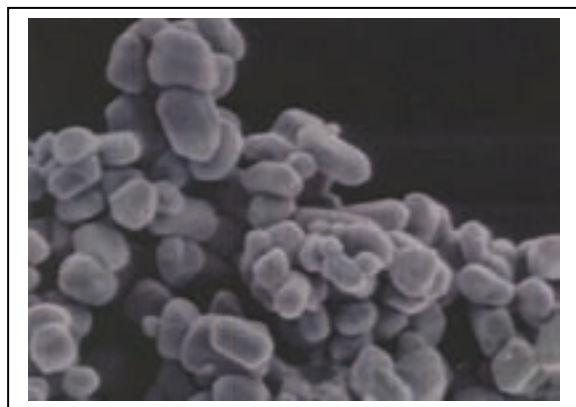
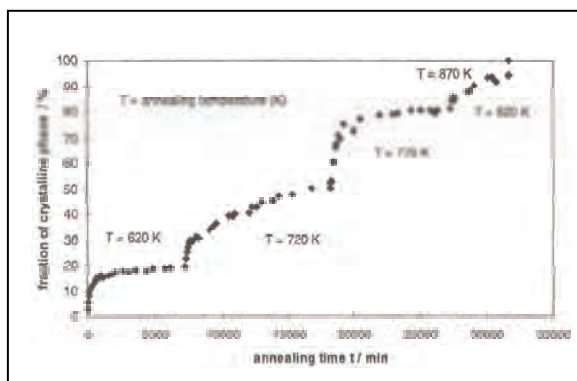
Ratkaisu: Ratkaisu tehtävään löytyy kohdasta **Esimerkkejä:** Mittauskaapelien tekninen määrittely.

7 Näyte on edustava otos mitattavasta kokonaisuudesta tai ilmiöstä

Mittauksella pyritään selvittämään jonkin ilmiön tai mitattavan suureen esiintyvyyttä jossakin kokonaisuudessa, esimerkiksi 3G-kentän voimakkuutta tai meriveden suolapitoisuutta. Mainittuja kohteita pohtiessa on selvää, että ominaisuuden mittaaminen joka paikassa, esimerkiksi kloridipitoisuus koko Suomenlahdessa, on mahdotonta toteuttaa käytännössä, vaan mittaus tehdään kokonaisuuden osista, näytteistä. Näyte on siis otos jostakin materiaalisesta tai fysikaalisesta kokonaisuudesta, jonka ominaisuuksia havaitaan kokeellisesti eli testataan ja mitataan. Mittaustuloksen oikeellisuuteen vaikuttaa itse testin olosuhteet ja käytetyt menettelytavat, mutta erityisesti se, miten näyte on otettu ja kuinka hyvin näyte otoksena kuvaa testattavaa ilmiötä kokonaisuutena.

Eri aloilla ”näyte” voi tarkoittaa hyvinkin erilaisia makroskooppisen maailman ilmiöitä. Näytteestä mitataan esim. massa, virtaukseen tai sähköön liittyviä suureita, joten itse näytekin voi olla hyvin erilainen. Riippumatta näytteen olomuodosta sitä koskevat samat lainalaisuudet ja näytteen mittauksen antama lukuarvo eli havaintoa käsitellään samalla tavoin matemaattisesti: lasketaan otokseen liittyvät keskiarvo, keskijajonta tai varianssi tai mittauksen epävarmuutta kuvaavia lukuja (katso luku 4. Lasketun tuloksen mittauserävarmuus).

Näytteenottoon liittyvä epävarmuuskin voidaan laskea samaan tapaan kuin mittaukseen liittyvä epävarmuus (katso alempana).



Kuva 7.1 Kemian näytteet ja usein fysiikankin näytteet ovat materiaalisia, osa suuremmasta kokonaisuudesta. Fysiikan näytteet voivat olla myös immateriaalisia näytteitä, systeemin ominaisuuksia, joita ei voida irrottaa yhteydestään.

Kemiallisessa analytiikassa näytteeseen ja näytteen ottoon liittyvät nimitykset perustuvat IUPACin ohjeistoon (Horvitz, 1990). Termiä "sample", näyte ehdotetaan käytettäväksi ainoastaan siitä otoksesta, joka otetaan analysoitavaksi ja joka edustaa tutkittavan materiaalin ominaisuuksia. Näytteen käsittelyn aikana muodostuvia muita kokonaisuuden osia tulisi kutsua tarkennetuin termein, kuten yhdistetty näyte tai näyteliuos. Edellä mainittuun julkaisuun perustuvassa IUPACin ohjeessa (päivitetty versio, katso <http://goldbook.iupac.org>) määriteltyjä termejä on hyvä opetella käyttämään englanninkielisessä tekstissä oikein. Ongelmia aiheuttaa joskus termien suomentaminen. Esimerkiksi termeille "sample" ja "specimen" on määritelty hieman eri merkitys, mutta suomenkielessä kumpikin termeistä kääntyy tilanteesta riippuen näytteeksi tai näytepalaksi. Metrologian tärkeimmät termit englanniksi ja niiden suomennotukset on lueteltu kirjan loppupuolella (katso luku 10. Lyhyt sanasto).

7.1 Näytteenotto

Näytteenotto jakaantuu kahteen näkökulmaan: näytteenottosuunnitelman laatimiseen ja suunnitelman konkreettisiin toteutustapoihin (implementaatioon). Suunnitelma perustuu todennäköisyyksiin ja tilastollisiin menetelmiin, koska siten näyte on perustellusti mitattavien ominaisuuksiltaan samankaltainen kokonaisuuden kanssa ennalta päätetyn, tavoitellun luotettavuusrajan puitteissa (esimerkiksi 95 %). Tilastokäsittelyn tuloksena saadaan näytteiden minimikoko, minimilukumäärä ja näytteenottotiheys (tai -paikat). Käsittelyllä minimoidaan mitattavan ominaisuuden ero otettujen näytteiden ja kokonaisuuden välillä toisin sanoen minimoidaan otoksesta aiheutuva mittausvirhe. Laskemisesta on esimerkkejä alempana tekstissä.

Toteutustapa kuvaa mm. millä laitteilla tai välineillä näytteet otetaan, materiaalien näytteiden säilytys mitattavan ominaisuuden muuttumattomuuden varmistamiseksi ja muut toimet, joilla pyritään varmistamaan mittauksen ja todellisuuden mahdollisimman suuri samankaltaisuus. (Horwitz, 1990).

Monilla aloilla näytteenottoa säädellään alan omien normien avulla, esimerkiksi Pharmacopeiat säätelevät lääkkeisiin ja lääkinnällisiin tuotteisiin liittyvää näytteenottoa, virallisille elintarvike- ja ympäristönäytteille on omat ohjeensa samoin kuin kliinisen kemian näytteille ja muille bioanalytiikan näytteille. Nämä ohjeet perustuvat usein ns. parhaisiin käytäntöihin, jotka on havaittu alalle toimiviksi ja sopiviksi; lainsäädännölliset ohjeet ovat myös velvoittavia. Näytteenotto-ohjeiden tarkoituksena on taata otosnäytteestä tehtävän mittauksen ja mittauksen jälkeisten johtopäätösten oikeellisuus ja tasapuolisuus, esimerkiksi kaupallisten intressien tai ihmisten turvallisuutta koskevissa näytteissä. Näytteet voidaan ottaa täysin satunnaisesti (random), systemaattisesti tai suunnatusti.

Yksi näytteenoton kannalta monimutkaisemmista näytetyypeistä ovat biologiset näytteet, jotka harvoin ovat homogeenisia ja epähomogeenisuuskin on epähomogeenista eri osissa kokonaisuutta. Lisäksi biologinen näyte muuttuu joskus ennustamattomasti ajan funktiona, koska näytteessä tapahtuu biologisia ja kemiallisia prosesseja. Näiden huomiointi näytteenotossa vaatii huolella laadittua ja perusteltua näytteenottosuunnitelmaa (tarkempi käsittely Stoepler, 1997 s. 90 tai Tuokko et al., 2008).

Jotta eri aikoina ja paikoissa otetut biologiset näytteet olisivat vertailukelpoisia, voidaan näytteille laatia erilaisia ulkoisia laatuarviointikriteerejä.

Esimerkiksi Lampi ja Ollilainen (2010) kuvaavat elintarvikkeiden ravintoainekoostumustietopankkeihin lisättävän kemiallisen analyysitiedon näytteenotto- ja muita laatu-kriteerejä sekä osanäytteiden käsittelyjä, joilla näytteen edustavuutta ja mittaustuloksen luotettavuutta voidaan pa-

rantaa. Kaksi lähtökohdiltaan erilaista materiaalien näytteiden käsittelytapaa ja niiden tulosten käsittely on esitetty kaaviona edellä mainitussa teoksessa sivulla 27.

Fysikaalinen näyte voi olla samanlainen otos kuin kemiallinenkin näyte. Se voi myös olla selkeästi koko näytettä koskeva kuten kidekoko tai kidekokojakautuma. Erilaisia ominaisuuksia kuvaavat käyrät sen sijaan ovat eräänlaisia immateriaalisia näytteitä.

Sähkötekniikassa näyte on jokin mitattava suure kuten virta, jännite, lämpötila/lämpötilan muutos tai taajuus, eli joku suure mihin on kehitetty sen suuruutta ilmaiseva mittausjärjestelmä. Aina emme voi mitata suurta suoraan. Esimerkiksi kentän voimakkuutta mitattaessa, voimme asettaa kenttään jonkin anturin, joka ilmaisee kentän voimakkuuden lämmittämällä ilmaisinta. Käyttämällä ilmaisimena diodia saamme sähkökentän voimakkuudesta ”verhokäyrän” tai lämpötilamuutoksen. Edellisestä anturin arvon tunnetusta muutoksesta, usein matemaattisia korjauksia hyväksi käyttäen, saadaan kentänvoimakkuusmittari, joka näyttää ”kentän voimakkuutta”.

Näytteen edustavuus

Koska näyte on otos jostakin suuremmasta kokonaisuudesta se sisältää aina näytteenottovirheen mahdollisuuden ja epävarmuuden siitä, kuinka hyvin näyte edustaa kokonaisuutta. Edustava näyte on mitattavan ominaisuuden suhteen samanlainen kuin kokonaisuus, josta se on otettu ja jonka ominaisuuksia tutkitaan. Oletetaan, että mitattava suure esiintyy populaatiossa normaalisti jakautuneena, jolloin mitattavalla suureella on populaatiossa keskiarvo μ ja keskihajonta σ . Kun näyte tai sen johdos on edustava, yhdistetyssä näytteessä, joka koostuu n -kappaleesta otoksia, saadaan mitattavalle suurelle vastaavasti otoskeskiarvo x ja otoskeskihajonta s . Tällöin populaation keskiarvo μ voidaan määrittellä

$$(x - d) \leq \mu \leq (x + d)$$

jossa luotettavuus d lasketaan otosnäytteiden lukumäärän n , mittauksien keskihajonnan s ja Studentin t -jakauman arvoilla. Haluttu todennäköisyystaso p , esimerkiksi 95 % saadaan seuraavasti:

$$d = s (n)^{-1/2} t_{n-1}$$

Saatu kattavuusväli $2d$ on edustavuuden käänteinen mitta: kun $2d$ on pieni, otoksen edustavuus on suuri. Toisaalta, otoksien lukumäärä vaikuttaa myös siihen, kuinka vakuuttavia johtopäätöksiä voidaan tehdä näytteiden mittaustuloksien perusteella mittauksen kohteena olevasta ilmiöstä, kun kaavaa käytetään merkittävyydystason (p -arvon) laskemiseen.

7.2 Riittävä näytteiden lukumäärä

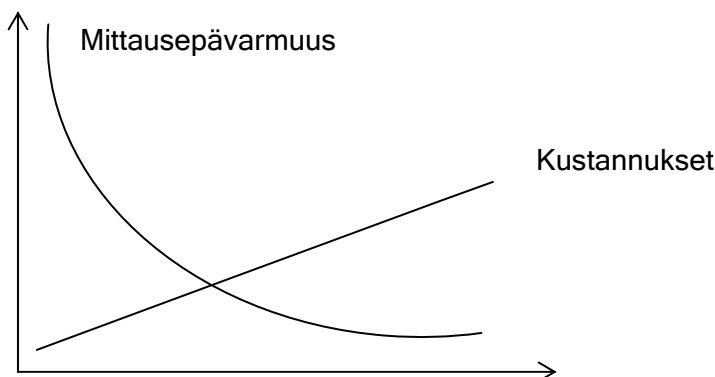
Teoreettisesti voidaan sanoa, että jos kokonaisuudesta otetaan niin monta näytettä, että ne kattavat yhdessä kokonaan tutkittavan kokonaisuuden, keskiarvo $x = \mu$. Näin on, mikäli käytetty mittausten menetelmä toimii luotettavasti. Tämä menettely ei tietenkään ole käytännössä mahdollinen, vaan näytteitä otetaan jokin käytännöllinen määrä. Näytteitä otetaan joka tapauksessa riittävästi, jotta kokonaisuudesta saadaan tarpeeksi totuudenmukainen arvio otosnäytteiden mittaustuloksien keskiarvona (esimerkiksi varmuudella 95 %). Edellä olevasta kaavasta havaitaan, että d on verrannollinen n :n neliöjuureen käänteislukuun. Lisäksi n määrittelee normaalijakautuman mukaisen t :n arvon halutulla todennäköisyydellä p . Näin ollen otosnäytteiden lukumäärä riippuu siitä, mikä on vaadittu kattavuusväli $2d$ eli kuinka lähelle otosnäytteiden keskiarvon halutaan sijoittuvan populaation keskiarvoon nähden.

Toinen käytännön näkökulma näytteiden lukumäärään on riski väärästä tuloksesta. Tätä voidaan kutsua myös käytettävyyssarvioinniksi eli "fitness for purpose". Tässä tapauksessa minimoidaan sekä tuloksen epävarmuudesta johtuva väärän johtopäätöksen aiheuttama riskikustannus että näytteiden ottamisesta ja mittaamisesta aiheutuva kustannus. Lyn ym. esittävät (Lyn et al., 2007) tästä periaatteesta yksinkertaisen esimerkin, jossa arvioitiin keräsalaatin hinnan, näytteiden määrän ja nitriittianalyysin hinnan avulla kuinka monta näytettä pitää ottaa, jotta voidaan varmistaa nitriittipitoisuuden lainmukaisuus, mutta samalla välttämällä kauppakelpoisten tuotteiden hylkäys. Menettely sopii tähän mittaukseen, koska on olemassa ennalta annettu raja-arvo, nitriitin suurin sallittu määrä salaatisissa. Sen avulla voidaan määrittellä, kuinka suuri näytteenottoa johtuva mittausepävarmuus voi olla maksimissaan, kun mittaustulos on edelleen luotettava. Kuvassa 7.2 on esitetty tämäntyyppisen käytettävyyssanalyysin tulos kaaviomaisesti.

Kuinka monta näytettä sitten kuuluu ottaa? Tilastollisesti voidaan arvioida kuinka monta näytettä eli kuinka tiheästi näytteitä on otettava, jotta näytteenotto olisi edustava ja siten kuvaisi tutkittavaa ilmiötä.

Kemiallisia ominaisuuksia mitattaessa riittävä havaintomäärä ja näytteen koko voidaan määrittää sen perusteella, kuinka tasaisesti tutkittava ominaisuus, esimerkiksi analyysi, on jakaantunut näytteeseen.

Havaintomäärä vaikuttaa myös siihen, mitä näytteiden mittaustuloksien perusteella voidaan päätellä koko ilmiön ominaisuuksista (merkittävyystasot). Biologisissa näytteissä tapahtuu lisäksi biologisia ja kemiallisia prosesseja. Tunnetuille jakautumille, kuten normaalijakautuneelle aineistolle, on määriteltäviä laskulausekkeita, joista riittävä havaintomäärä voidaan laskea.



Kuva 7.2 Näytteenotosta aiheutuvan mittausepävarmuuden ja kustannusten muutos osanäytteiden lukumäärän funktiona voidaan esittää minimikaaviona. Kaaviomainen esitys on mukaeltu Lyn et al. 2007 esittämistä tuloksista.

Esimerkki. Perusteellisessa ympäristönäytteiden näytteenottosuunnitelmassa käytettiin Bayesialaista tilastomenetelmää. Aikaisempien näytteiden antamaa tietoa tutkittavan alueen kemikaalipitoisuuksista käytettiin rajoittamaan näytteiden lukumäärää: täysin satunnaistettuja näytteitä olisi ollut noin 109 kappaletta, mutta käytetyllä menetelmällä vain 34 kappaletta (Carlson et al., 2004). Samanlaista strategiaa käytetään esimerkiksi tulli- ja elintarvikeviranomaisten laadimissa valvontaohjelmissa ja -suunnitelmissa, sekä esimerkiksi elintarvikelaitosten omavalvontasuunnitelmissa. Näissä suunnitelmissa näytteenottotiheys on suurempi ongelmallisiksi tiedetyissä näytetyypeissä ja alhaisempi ongelmattomiksi tiedetyissä näytetyypeissä.

7.3 Näytteenotosta aiheutuva epävarmuus

Näytteenoton epävarmuus voi olla systemaattinen tai satunnainen. Sen suuruus on muutamista prosenteista kymmeneen prosentteihin. Erityisesti nykyaikaisia, toistettavia analyysimenetelmiä ja -protokollia käytettäessä näytteenoton epävarmuus voi osoittautua lopputuloksen suurimmaksi epävarmuuden lähteeksi. Menetelmän kokonaisvarianssi muodostuu summalausekkeesta:

$$(s/x)_{\text{kok}}^2 = (s/x)_{\text{näytteenotto}}^2 + (s/x)_{\text{mittaus}}^2$$

missä s on keskihajonta ja x keskiarvo.

Esimerkki. Keräkaalin nitraattipitoisuuksia koskevassa esimerkissä nitraattipitoisuusmittauksen epävarmuudesta noin 320 ppm johtuu näytteenotosta ja noin 170 ppm analyysimenetelmästä (Lyn et al., 2007).

Epävarmuuden minimoimiseksi näytteenotto pitää suunnitella ja toteuttaa huolellisesti. Näytteenoton suunnittelussa on kaksi lähtökohtaa.

Mikä on analyysin tarkoitus eli mitä johtopäätöksiä tuloksesta voidaan tehdä ja kuinka suuri epävarmuus on sallittu, jotta johtopäätöstä vielä voidaan pitää luotettavana.

Lainsäädännössä ja alakohtaisissa käytännöissä (toimintaohjeet, joista joillakin aloilla käytetään nimitystä SOP; standard operating procedure) on ennalta laskettu mahdollinen epävarmuus ja minimoitu epävarmuudesta aiheutuva haitta ja näytteenoton aiheuttamat kustannukset.

Seuraavassa on lueteltu tyypillisiä näytteenottosuunnitelmaa laadittaessa huomioitavia epävarmuuden lähteitä:

- tutkittavien näytteiden tilastollisesti relevantti määrä; näytteet yksittäisiä, riippumattomia näytteitä. Relevanttiuteen vaikuttaa näytteen ominaisuudet, kuten
- kuinka paljon tutkittavaa ominaisuutta on näytteessä
- kuinka tasaisesti tutkittava ominaisuus jakaantuu näytteeseen sekä
- kontaminaatio
- näytteen ulkopuoliset häiriötekijät
- näytteenottoaika
- näytteenottojärjestys
- näytteenottopaikka
- näytteiden yhdistäminen (poolaus) ja jako alanäytteisiin ja laboratorionäytteisiin
- näytteiden säilytysolosuhteet ja niiden mahdollinen muuttuminen näytteenoton ja mittauksen välisenä aikana, ovat erityisesti biologisten näytteiden tyypillinen epävarmuuden lähde. Sama koskee yhtä lailla kaikkia materiaalisia näytteitä.

Näytteenvalmistus on materiaalisille näytteille tyypillinen prosessi tai välivaihe näytteenoton ja mittauksen välillä. Näytteenvalmistuksesta voi aiheutua epävarmuutta tai virhettä mittaustulokseen. Taulukossa (7.1) on kuvattu joitakin tyypillisiä näytteenvalmistuksen aiheuttamia virhelähteitä erityisesti kemiallisissa mittauksissa.

Taulukko 7.1 Joitakin virhelähteitä näytteenotossa ja näytteen valmistuksessa.

Näytteenotto	Näytteenvalmistus
heterogeenisuus tai epähomogeenisuus	homogenisointi tai osiin jakamisen vaikutukset
erityisen otantastrategian vaikutukset: satunnainen, luokiteltu satunnaisuus, suhteellisuus jne.	kuivaaminen jauhaaminen
bulk –aineen muutosten seuraukset (erityisesti tiheyden muutokset)	hajoaminen
bulk –aineen fysikaalinen tila (kiinteä, nestemäinen kaasumainen)	uuttaminen kontaminaatio, likaantuminen
lämpötilan ja paineen vaikutukset	
näytteenottoprosessin vaikutukset pitoisuuden (differentiaalinen absorptio otantajärjestelmässä)	alkuperä (kemialliset tapahtumat) laimennusvirheet
näytteen siirrokset ja säilytykset	alkuperäiset pitoisuudet
	erittelytekijöiden hallinta

Vaikka näytteenotolla on hyvin huomattava merkitys sille, mitä ilmiöstä voidaan mittaustuloksen perusteella päätellä (Eurachem, 2007) jätetään se vähäiselle huomiolle mittausmenetelmän validoinnissa tai akkreditoinnissa. Validoiduilla, hyvin toimivilla analytiikkamenetelmillä, voidaan saada yhdistetyksi mittausepävarmuudeksi jopa 80 %, mikäli näytteenottoon ja sen epävarmuuden minimoointiin ei ole kiinnitetty tarpeeksi huomiota (Ramsey, 2007).

Oppaassa Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC 2770 esitetään, miten näytteen ottoon liittyvää epävarmuutta voidaan arvioida ja millä tavalla epävarmuutta voi pienentää (Eurachem, 2007). Opas käsittelee sekä näytteenottoon että näytteen esikäsittelyvaiheisiin liittyviä virheitä, ja niistä aiheutuvaa epävarmuutta. Siten se on täydentävä teos, jota tulee käyttää yhdessä varsinaisten analytiikkamenetelmien validointioppaiden ja akkreditoinnissa käytettävien standardien kanssa (esimerkiksi SFS-EN ISO/IEC 17025 tai muut vastaavat). Seuraavassa on esitetty lyhyesti joitakin näkökohtia oppaasta, mutta täydellisempi esitys on saatavilla Eurachemin sivuilta.

Periaatteessa näytteenottoon liittyvä virhe ja epävarmuus voidaan arvioida samaan tapaan kuin mittauksen virhe, eli voidaan laskea analyttinen virhe ja epävarmuus (vertaa luku 4. Lasketun tuloksen mittausepävarmuus). Näin voidaan tehdä, koska teoreettisesti katsottuna kummasakin tapauksessa on kyse otoksesta ja tilastollisesti käsiteltävästä normaalisti jakautuneesta havaintoaineistosta. Käytännössä näytteet eivät ole aina normaalisti jakautunut aineisto, vaan on otettava jollakin tavalla huomioon näytteenottoon liittyvät erityispiirteet. Tärkeimmät erilaisuudet mittaussaineiston ja näyteaineiston käsittelyssä ovat:

- näyteaineisto on epätasaisesti jakautunut
- lähdemateriaali on heterogeeninen tai epähomogeeninen.

Siksi näytteenottosuunnitelman merkitys korostuu, ja eri aloilla olevien parhaiden käytäntöjen ja empiiriseen tietoon perustuvien säännösten merkitys kasvaa (Ramsey ja Thompson, 2007).

Laadukkaalla näytteenottosuunnitelmalla pyritään ottamaan edustava näyte, joka ei voi olla tutkittavasta kohteesta poikkeava (englanniksi biased). Käytännössä poikkeamaa esiintyy, sillä on helppo ottaa epähuomiossa näyte siten, että siitä tulee poikkeava, näyte voi näytteenoton, näytteenkäsittelyn ja säilytyksen aikana muuttua tai kontaminoitua. Poikkeaman suuruutta näytteenotossa voi olla kuitenkin hankala arvioida luotettavalla tavalla, jos näytteen muuttumisesta ei ole olemassa mittaustietoa.

Näytteenoton virhe ja epävarmuus voidaan arvioida ainoastaan kulloinkin havaittavan ominaisuuden perusteella, eli se voidaan laskea vain epäsuorasti analyttisten mittaustulosten perusteella. Yllä mainitussa oppaassa esitetään myös näytteenotossa tapahtuvan virheen suuruuden arviointi.

Näytteenotossa tapahtuvat virheet ja syntyvä mittauserävarmuus johtuvat usein näytteiden otossa käytettyjen mittalaitteiden herkkyydestä ja häiriöherkkyydestä. Usein oletetaan saatavan todellinen näyte, mutta jos sensori ei kykene imaisemaan niin pieniä tasoja, kuin oletetaan, virhe voi olla merkittävä. Mittausalueen ala- tai yläpäässä vaikuttaa myös usein anturin lineaarisuus. Sen epälineaarisuus voi kyllästyä tai siinä oleva kohinataso voi olla iso osa signaalia. Usein käytetään korjauskertoimia, joilla esimerkiksi lämpötilan muutos muutetaan jännitteen muutokseksi. Tällaisia jännitemuutoskomponentteja voivat olla myös erilaiset voima-anturit ja venymäliuskat.

Epälineaarisissa laskelmissa käytetään yhä useammin erilaisia korjauskertoimia, joihin tulee suhtautua ainakin hieman epäillen. Osa kertoimista on varmasti hyvinkin perusteltuja, mutta joukossa saattaa olla myös huonosti perusteltavissa olevia laskelmia. Esimerkiksi diodeilla rakennetuissa tehomittapäissä dynamiikka-alueella on laajennettu fysikaalisesta noin 40 dB lineaarisesta alueesta jopa 70 - 80 dB dynamiikka-alueeseen. Speksien mukaan virheet dynamiikka-alueen ylä- ja alapäässä ovat huomattavasti suuremmat kuin on oletettavissa.

7.4 Signaali näytteenä

Jos mitattava kohde on muutostilassa, tarvitaan tuloksen tulkitsemiseen *signaalinkäsittelyä* ja mittaussignaalin analysointia. Haluttu mittaustieto saadaan yleensä erilaisten anturien ja muuntimien tuottamana sähköisenä signaalina. Varsinainen tulos saadaan vertailemalla signaalien ryhmää tai selvittämällä eri signaalien välisiä riippuvuuksia. Tutkittava kohde voi olla esimerkiksi tietyn signaalin aikaspektri. Mitatut signaalit sisältävät yleensä myös erilaisia häiriöitä ja virhetekijöitä. Signaalinkäsittelyyn käytetään yleensä tietokonetta.

Näytteistys

Digitaalinen signaali on usein tietyin aikavälein mitattu diskreetti numerosarja. Aikadiskreetin signaalin näytearvojen ottamista sanotaan *näytteistykseksi*. Näytteistys tehdään tavallisesti tasavälisesti. Matemaattisesti voidaan ajatella, että jatkuva funktio kerrotaan kampafunktiolla.

$$x(n) = x(t) \sum \delta(t-i\Delta t)$$

missä $x(n)$ on aikadiskreettifunktio, $x(t)$ vastaava jatkuva funktio ja summalauseke on käytetty kampafunktio. Näytevälin käänteisfunktiota f_s sanotaan *näytteistystaajuudeksi*.

$$f_s = 1 / \Delta t$$

Aikadiskreetti näytejono voidaan ajatella myös signaalina, joka saa nol-lasta eroavia arvoja vain pisteissä $n \Delta t$.

Mikäli näytteistystaajuus on liian pieni (arvoja havaitaan liian pitkin välein), voi seurauksena olla laskostuminen eli alias-ilmiö (aliasing), josta seuraa signaalin vääristymistä erikoisesti lähellä laskostumistaajuutta $f_c = f_s / 2$.

8 Laatu järjestelmät

8.1 Laatu järjestelmiin liittyvät vaatimukset

8.1.1 Testaus, tuotesertifiointi ja tuotannon valvonta

Keskeisiä tuoteturvallisuusvaatimuksia

Direktiivit voivat nojautua tuotteiden turvallisuuden ja teknisten vaatimusten osalta harmonisoiuihin standardeihin, joiden vaatimuksia viranomaiset voivat käyttää perustana tuotteen turvallisuutta koskevissa päätöksissään.

Sekä kotimaisille että kansainvälisille markkinoille tarkoitettujen tuotteiden edellytetään täyttävän niitä koskevien standardien ja direktiivien vaatimukset. Myös tuotannolta edellytetään usein laadunhallintaa koskevien standardien vaatimukset täyttävää toiminnanhallintajärjestelmää. Tuotteen turvallisuuden kannalta kaikkein keskeisimpiä asioita ovat suojaus jännitteisten osien koskettamiselta, lämpeneminen, kosteuden kestävyys, mekaaninen lujuus, pinta- ja ilmavälit sekä etäisyydet eristyksen läpi ja eristeaineiden lämmön-, tulen- ja pintavirran kestävyys.

Seuraavassa on käsitelty yleisimpiä sähkölaitteita koskevia vaatimuksia standardin EN 60 335-1 (2002) ”Sähkökäyttöisten koti- ja vastaavaan käyttöön tarkoitettujen laitteiden turvallisuus. Osa 1: Yleiset vaatimukset” näkökulmasta.

Sähkölaitteiden turvallisuutta koskevia perusvaatimuksia

Perusvaatimukset eri standardeissa ovat samankaltaisia. Tuotteen turvallisuutta arvioitaessa on kuitenkin käytettävä tuotekohtaisia standardeja, jotka sisältävät asiaan kuuluvat erityisvaatimukset. Yleisellä tasolla edellytetään laitteiden olevan siten rakennettuja, että ne toimivat normaalikäytössä turvallisesti eivätkä aiheuta vaaraa käyttäjilleen tai ympäristölleen.

Eristysvahvuuden mukainen luokittelu

Sähköisen eristyksen mukaiselta suojausluokaltaan sähkölaitte voi olla peruseristetty laite varustettuna suojamaadoituksella (suojausluokka I), kaksoiseristetty tai vahvistetulla eristyksellä varustettu laite (suojausluokka II) tai suojajännitteellä toimiva laite (suojausluokka III). Edellisestä poiketen käytössä voi vielä olla vanhojen vaatimusten mukaisia peruseristettyjä laitteita (suojausluokka 0), peruseristettyjä laitteita varustettuna maadoitusliittimellä (suojausluokka 01).

Laitteen merkinnät ja ohjeet

Tuotekohtaisen standardin vaatimukset täyttävään sähkölaitteeseen merkitään mm. mitoitusjännite voltteina; virtalajin tunnus; mitoitus-teho tai mitoitusvirta; valmistajan tai vastuullisen edustajan nimi, tavara- tai tunnusmerkki ja malli- tai tyyppimerkintä. Lisäksi voidaan tarvita suojausluokan II rakenteen tunnus (vain suojausluokan II laitteisiin), IP- numero haitallista veden tai pölyn sisään tunkeutumisesta vastaan tarkoittavan suojausasteen mukaisesti sekä mahdollisesti muita standardikohtaisia merkintöjä. Lisäksi turvallisen käytön varmistaminen voi edellyttää käyttöohjeita.

Kosketussuojaus

Suojaus jännitteisten osien koskettamiselta on sähköturvallisuuden perusvaatimuksia. Sähkölaitteet on rakennettava ja koteloitava niin, että niissä on riittävä suojaus jännitteisten osien satunnaista koskettamista vastaan.

Lämpeneminen

Paloturvallisuuden kannalta on oleellista etteivät laitteet ja niiden ympäristö normaalikäytössä saavuta liian korkeita lämpötiloja. Lämpötilan nousua mitataan esimerkiksi moottorien käämeistä, liittimistä, sisäisestä johdotuksesta, komponenteista sekä laitteiden asennus- ja ulkopinnoilta.

Vuotovirta ja jännitelujuus

Sähkölaitteen vuotovirta jännitteisistä osista kosketeltaviin metalliosiin ei saa ylittää sallittuja rajoja. Laitteen peruseristykselle, lisäeristykselle ja vahvistetulle eristykselle on standardeissa myös määritelty jännitelujuusvaatimukset, jotka niiden tulee kestää.

Käyttökestoisuus

Laitteille ja niiden komponenteille voidaan tehdä myös käyttökestoisuuskokeita. Esimerkkejä komponenteista, joille voidaan tehdä käyttökestoisuuskokeita, ovat lämpötilansäätimet, -valvojat ja -rajoittimet.

Epänormaali toiminta

Standardeissa on määritelty testejä myös epänormaalista toiminnasta ja huolimattomasta käytöstä johtuvan palonvaaran ja mekaanisen vaurion vaaran varalle.

Pystyssä pysyvyys ja mekaaniset vaarat

Standardit määrittelevät testejä, joilla selvitetään tasoilla, kuten lattialla ja pöydällä, pidettäväksi tarkoitettujen laitteiden pystyssä pysyvyys. Vastaavasti on liikkuvien osien sijoitukselle ja koteloinnille määritelty vaatimuksia, ettei laitteen normaalikäytössä pääsisi syntymään vahinkoja.

Mekaaninen lujuus

Sähkölaitteilta edellytetään riittävää mekaanista lujuutta ja niiden on oltava siten rakennettuja, että ne kestävät normaalikäytössä mahdollisesti esiintyvää varomatontakin käsittelyä. Vaatimuksen täyttyminen todetaan standardin mukaisin mekaanisin kokein (iskukokeet, vääntökokeet ja pudotuskokeet).

Rakenne

Rakennevaatimukset koskevat esimerkiksi laitteen koteloituokkaa, liitäntätapaa, suojausluokkaa, kosketussuojaisuutta, pinta- ja ilmapälejä sekä eristystä.

Sisäinen johdotus

Sisäisten johtimien on täytettävä lämmönkeston, eristysvahvuuden ja poikkipinnan osalta standardeissa kulloinkin esitetyt vaatimukset. Sisäisten johtimien johdinteiltä edellytetään sileyttä eikä niissä saa olla teräviä särmiä.

Laitteen komponentit

Laitestandardit edellyttävät, että komponenttien on oltava asiaankuuluvissa IEC-standardeissa määriteltyjen turvallisuusvaatimusten mukaisia, niin pitkälle kuin näitä standardeja voidaan kohtuudella soveltaa.

Verkkoliitäntä ja laitteen ulkopuoliset taipuisat kaapelit

Sähkölaitteen verkkoliitäntä voi tapahtua laitteen rakenteesta riippuen mm. pistotulpalla varustetulla verkkoliitäntäjohdolla, kojevastakkeella, erityisellä virranottolaitteella tai kiinteällä johtoasennuksella (alustaan kiinnitettävät laitteet). Standardit sisältävät vaatimuksia mm. liitäntäjohdon rakenteelle, kaapeleiden läpivientiaukkojen suuruudelle ja tiiviydelle sekä johtojen kiinnitykselle.

Ulkoisten johtimien liittimet

Standardit määrittelevät mm. liittimet ja liitäntätavat johtimien kytkennälle.

Laitteen suojavaadoitus

Standardit edellyttävät, että suojavaadoitettavien laitteiden kosketeltavat metalliosat, jotka voivat tulla jännitteisiksi eristysvian sattuessa, on pysyvästi ja luotettavasti kytkettävä laitteen sisällä olevaan maadoitusliitimeen tai kojevastakkeen maadoitusliitimeen.

Ruuvit ja liittokset

Laitestandardien määrittelemillä kokeilla pyritään selvittämään, miten kiinnitykset ja sähköiset liittokset on tehtävä, jotta ne kestävät normaalkäytössä esiintyvät mekaaniset rasitukset.

Pinta- ja ilmvälit sekä etäisyydet eristyksen läpi

Laitteen sähköisen turvallisuuden ja toimintavarmuuden varmistamiseksi standardit määrittelevät pienimmät sallitut pinta- ja ilmvälit mm. eri potentiaalissa olevien jännitteisten osien välille sekä jännitteisten osien ja muiden osien välille (kosketeltavat ulkopinnat ja metalliosat).

Lämmön-, tulen- ja pintavirrankestävyys

Standardit määrittelevät eristeaineosille erilaisia lämmön-, tulen- ja pintavirran kestävyystestejä riippuen osan käyttötarkoituksesta laitteessa. Sähkölaitteen paloturvallisuus on riippuvainen myös siinä käytettävien muovimateriaalien laadusta.

Ruostumisenkestävyys

Standardit edellyttävät riittävää suojausta ruostumista vastaan teräsosille, joiden ruostumisen seurauksena laite ei täytä sille asetettuja turvallisuusvaatimuksia.

Säteily, myrkyllisyys ja vastaavat vaarat

Sähkö-, palo- ja mekaanisen turvallisuuden lisäksi sähkölaitteiden edellytetään olevan turvallisia myös haitallisen säteilyn aiheuttamisen sekä myrkyttymis- ja muiden vastaavien vaarojen tuottamisen suhteen.




Tuotesertifiointi

Laitteen rakenteen ja ominaisuuksien vaatimustenmukaisuudesta voidaan varmistua myös testauttamalla tuote tuotekohtaisten standardien vaatimusten mukaisesti pätevässä laboratorioissa ennen sen markkinoille saattamista.












Tuotteen vaatimustenmukaisuuden osoituksena voidaan käyttää pätevän sertifiointiyrityksen myöntämää sertifiointimerkkiä. Tuote voi saada sertifiointimerkin käyttöoikeuden, jos se on läpäissyt pätevän testauslaboratorion suorittamat tuotetta koskevien standardien edellyttämät testit ja vaatimukset. Kuluttaja, samoin kuin viranomainenkin voi tuotteessa olevan sertifiointimerkin perusteella olettaa, että tuotteen vaatimustenmukaisuus on varmistettu. Sertifiointiin liittyvät yleensä oleellisena osana myös säännölliset tuotannon laadunvarmistusta koskevat arvioinnit sekä pistokokeet valmistetuille tuotteille.

Sertifiointimerkit voivat olla joko sertifiointiyrityskohtaisia tai vastavuoroisuussopimuksiin perustuvia, talousaluekohtaisia merkkejä, joiden käyttöoikeuksia voi myöntää useampi sertifiointiyritys. Niillä voidaan osoittaa, että tuote on puolueettoman osapuolen testaama ja täyttää tuotetta koskevat vaatimukset.

Lakisääteisen metrologian puolella mittauslaitteen mittausominaisuuksia koskeva vaatimustenmukaisuus ilmaistaan ilmoitetun laitoksen numerolla, joka on liitetty laitteen vaatimustenmukaisuutta osoittavaan merkin-tään tai merkkiyhdistelmään.

	<p>Keymark-tunnus. Merkkiin liitetty numero yksilöi sertifiointi-yrityksen.</p>
	<p>ENEC-merkki koskee mm. valaisimia ja valaisintarvikkeita. Merkkiin liitetty numero yksilöi sertifiointi-yrityksen.</p>
	<p>HAR-sertifiointimerkki koskee kaapeleita. Merkkiin liitetty VDE yksilöi sertifiointi-yrityksen.</p>

Kuva 8.1 Esimerkkejä sertifiointimerkeistä - Yleiseurooppalaisia tuotesertifiointimerkkejä.

	<p>SGS Fimko, Suomi</p>		<p>ÖVE, Itävalta</p>
	<p>UL International DEMKO, Tanska</p>		<p>CEBEC, Belgia</p>
	<p>NEMKO, Norja</p>		<p>CSA, Kanada</p>
	<p>SEMKO, Ruotsi</p>		<p>Underwriters' Laboratories Inc., USA</p>
	<p>VDE, Saksa</p>		<p>GOST R, Venäjä. Merkkiin liitetty MF 01 yksilöi sertifiointi-yrityksen.</p>
	<p>IMQ, Italia</p>	<p>MF 01</p>	

Kuva 8.2 Esimerkkejä sertifiointimerkeistä - Sertifiointiyrityskohtaisia tuotesertifiointimerkkejä.

Sertifioitujen tuotteiden valmistuksen laadunvarmistus (CENELEC)

Tuotteen laadun voidaan ajatella riippuvan sekä tuotteen standardinmukaisuudesta että valmistuksen virheettömyydestä. Jos puhutaan tuotteen turvallisuudesta, yhtenä laadun tekijänä ovat suunnittelun ja valmistuksen lähtökohtana olevat tuotekohtaiset turvallisuusstandardit, esimerkiksi IEC- tai EN-standardit.

Valmistuksen virheettömyyteen voidaan vaikuttaa tuotannon standardinmukaisuudella. Tästä esimerkkinä voisivat olla ISO 9000 -sarjan laatustandardit ja niihin liitettävät muut valmistuksen valvonnan vaatimukset kuten esimerkiksi CENELECin tehdastarkastusvaatimukset.

Tuotesertifiointeihin liittyvällä laadunvarmistuksella on pitkät perinteet. Monet ulkomaiset testaus- ja sertifiointielimet ovat edellyttäneet tuotetta ja sen valmistusta koskevia seurantatarkastuksia valmistuspaikoissa. Näistä ehkä tunnetuimpia ja ensimmäisiä suomalaisiin yrityksiin tehdastarkastustoimenpiteitä kohdistaneita elimiä ovat esimerkiksi yhdysvaltalainen Underwriters Laboratories Inc. (Simonen, 1985) ja saksalainen Verband Deutscher Elektrotechniker. Tehdastarkastusvaatimukset ovat olleet sertifiointielinkohtaisia. Euroopassa ovat CENELECin jäsenet kuitenkin harmonisoineet vaatimuksiaan 1990-luvun alusta lähtien ja merkittävää vaatimusten yhtenäistymistä on tapahtunut (esimerkiksi CIG 021, Factory Inspection Procedures - Harmonized Requirements, 2004).

Laadusta on olemassa erilaisia mielipiteitä ja katsontakantoja. Laatujärjestelmä sisältää useampia näkökulmia. ISO 9000 -sarjan standardit pyrkivät ottamaan huomioon mm. asiakkaan, tuotteen suunnittelun ja valmistuksen. Tehdastarkastusten näkökulmasta valmistuskeskeisyyttä voitaneen pitää merkittävimpänä, koska sen avulla pyritään varmistamaan tuotannon tasalaatuisuus sekä tuotteen standardinmukaisuus ja turvallisuus.

Tuotteen vaatimustenmukaisuutta voidaan siis tutkia tuotekohtaisen standardin mukaisin testein. Laitteen hyväksyminen tai sertifiointi edellyttää, että tuote valmistetaan rakenteeltaan sellaisena kuin se on testattu. Mahdollisista myöhemmin tehtävistä muutoksista voidaan tietenkin sopia hyväksymisen tai sertifioinnin myöntäneen elimen kanssa.

Tuotesertifiointeihin kuuluu yleensä sertifioidun tuotteen valmistuksen valvontatarkastukset, jotka sisältävät elementtejä sekä ISO 9000 -sarjan laatujärjestelmästandardeista että tuotekohtaisia tuotantolinjalla tapahtuvia testaus- ja tarkastusvaatimuksia. Tuotantolinjalla tapahtuvien testien ja tarkastusten osalta esimerkiksi CENELECin laatimat tuotannon tarkastusvaatimukset ovat ISO 9000 -sarjan standardien vaatimuksia täydentäviä.

Tuotannon tarkastusten tarkoituksena on varmentaa, että sertifioidun tuotteen valmistajalla on käytössään sellaiset sertifioitujen tuotteiden laadunvarmistusmenetelmät, jotka estävät riittävän tehokkaasti turvallisuuden kannalta virheellisten tuotteiden pääsyn markkinoille. Monille ulkomaisille testaus- ja sertifiointielimille (esimerkiksi UL, VDE, IMQ ja BEAB) valmistuksen laadunvarmistusta koskevat tehdastarkastukset ovat olleet vakiintunut käytäntö jo vuosikymmeniä. Esimerkiksi UL:n seurantatarkastukset suomalaisissa yrityksissä aloitettiin 1960-luvulla ja VDE:n 1970-luvulla.



Kuva 8.3 Tuotesertifiointiin kuuluu sertifioidun tuotteen valmistuksen valvontatarkastukset.

Suomessa hyväksytyille tai sertifioituille tuotteille tehdastarkastuksia tehtiin aiemmin jossain määrin vapaaehtoisuuspohjalta. CENELECin puitteissa ne tulivat vaatimuksiksi 1.7.1996 (CCA Group meeting in Fehrltorf (CH) on 20 and 21 March 1995).

Esimerkkejä tuotannon valvontaa koskevista julkaisuista (CENELEC)

CIG 021. Factory Inspection Procedures - Harmonized Requirements (2004)

EN 50106 (1997) + Amendment A1 (1998) + Amendment A2 (2001). Safety of household and similar electrical appliances. Particular rules for routine tests referring to appliances under the scope of EN 60335-1 and EN 60967.

EN 50116 (2006). Information technology equipment. Routine electrical safety testing in production.

Sähkölaitteen laadunvarmistusta koskevia vaatimuksia (CENELEC)

Seuraavassa on käsitelty CENELEC:n julkaisun CIG 021, "Factory Inspection Procedures - Harmonized Requirements (2004)" keskeistä sisältöä.

1) Vastaanottotarkastukset

Valmistajan vastuulla on varmistaa, että tuotteen valmistamiseen ostetut materiaalit, komponentit ja palvelut ovat asetettujen vaatimusten mukaisia.

2) Yhdenmukaisuustodistukset

Komponenttien hankinnassa toimittaja voi varmistaa niiden standardinmukaisuuden yhdenmukaisuustodistuksin.

3) Tuotantolinjalla tapahtuvat tarkastukset ja rutiinitestit

Valmistuksen eri vaiheissa tulisi varmistaa, että tuotteen yksittäiset osat, komponentit, osakokoonpanot, johtimien asennukset jne. ovat sertifioidun mallin mukaisia.

4) Laadunvalvonta ja varmistustestit

Laadunvalvojilta ja kokoonpanohenkilöstöltä edellytetään riittävää perehtyneisyyttä tehtäviinsä ja heillä on oltava käytettävissään lopputuotteen turvallisuuden kannalta tarpeelliset ohjeet, valokuvat, piirustukset tai mallit. Turvallisuuden kannalta merkittäviä seikkoja ovat mm. johtimien valmistelu ja sijoitus, turvallisuusvalvonnan sijainti, liitäntöjen luotettavuus, pinta- ja ilmavälien riittävyys, johdotusteiden vapaus terävistä reunoista ja maadoituspiirien luotettavuus. Lisäksi voidaan edellyttää sattumanvaraisesti suoritettavia tuotekohtaisen standardin vaatimusten mukaisesti tehtäviä varmistustestejä (Product verification tests).

5) Sertifioidusta tuotteesta poikkeavat tuotteet

Sertifioidusta mallista poikkeavan tuotteen toimittaminen ja sekoittaminen mallin mukaisiin tuotteisiin on estettävä. Lisäksi edellytetään, että korjatut tuotteet tarkastetaan uudelleen.

6) Laatu järjestelmän tarkastaminen

Edellytetään määriteltyjä menettelyjä, joilla varmistetaan, että tuotantoprosessia valvotaan säännöllisesti.

7) Muutokset sertifioidussa tuotteessa

Edellytetään, että sertifioidun tuotteen vaatimustenmukaisuuteen vaikuttavista muutoksista ilmoitetaan sertifiointielimelle ennen kuin muutokset toteutetaan.

8) Testilaitteet

Edellytetään, että turvallisuustestaukseen käytettävät testilaitteet kalibroidaan ja tarkistetaan säännöllisesti niiden oikean toiminnan varmistamiseksi.

9) Kalibrointi

Tuotteiden turvallisuuden määrittämiseen käytettävät testaus- ja mittauslaitteet on kalibroitava säännöllisesti siten, että kalibroinnit ovat jäljitettävissä kansallisiin mittanormaaleihin.

10) Toiminnan tarkistus

Testilaitteiden toiminta tulisi tarkistaa sellaisin välein, että tuotannon uudelleentestaus on mahdollista, jos testilaitteita havaitaan vialliseksi.

11) Pöytäkirjat

Pöytäkirjoja on pidettävä ainakin rutiinitestistä, testi- ja mittauslaitteiden toiminnan tarkastuksista ja testi- ja mittauslaitteiden kalibroinnista.

12) Käsittely ja varastointi

Tuotteita on käsiteltävä ja ne on varastoitava siten, että ne säilyvät niitä koskevien standardien vaatimusten mukaisina.

Kuten yllä olevasta voidaan havaita, IEC/CENELEC-vaatimusten mukaisten tuotteiden tuotannon valvonta perustuu paljolti tuotannon laadun valvontaan eikä niinkään ole painottunut valmistettävien laitteiden rakenteen valvontaan. Tarkempi laitekohtainen valvonta voidaan tehdä ottamalla laite tuotannosta tai valmistajan varastosta sertifiointiin myöntäneen testauslaitoksen jälkikokeisiin.

UL-sertifioitujen tuotteiden tuotannon valvonta

UL-sertifioitujen tuotteiden tuotannon valvonta kohdistuu valmistuksen laadunvarmistuksen lisäksi merkittävästi myös itse tuotteeseen.

Seurannan kohteita ovat mm.:

- tuotteen rakenne ja valmistus tuotekohtaisen seurantatarkastuspöytäkirjan mukaisesti
- poikkeavuudet hyväksytystä mallista
- jännitteisten osien pinta- ja ilmavälit
- maadoitukset
- tuotteen komponentit ja materiaalit
- jännitelujuustestit tuotannossa
- mahdollisesti käytettyjen piirilevyjen UL- rekisteröinti ja paloluokitus
- kotelomateriaalien paloluokitus.

Mahdollisista poikkeavuuksista lähetetään raportti UL:n ”Follow - up servicelle”, joka tekee päätöksen UL-merkin käytön jatkamisesta tai kieltämisestä.

Testauksen, sertifiointin ja tuotannon valvonnan merkitys

Tuotannon valvonnalla pyritään varmistamaan valmistettavien tuotteiden tasalaatuisuus ja turvallisuus. Tuotannon laadunvalvontaa koskevilla testeillä ja tarkastuksilla tuotteen turvallisuus tulee melko hyvin varmistetuksi mm. maadoituspiirin jatkuvuuden ja eristyksen kunnon suhteen. Täydellistä varmuutta ei näinkään saavuteta. Jos esimerkiksi verkkoliittimien merkinnät kiinnitetään väärin, niin asiaa ei välttämättä aina havaita lopputarkastuksen yhteydessä. Väärä liitinmerkintä voi johtaa väärään kytkentään laitetta asennettaessa ja tehdä laitteen vaaralliseksi. Käytännössä liitinmerkintöjen väärä kiinnitystapa voidaan välttää mm. sellaisella merkintätarran muotoilulla, joka estää tarran virheellisen kiinnityksen.

UL-sertifioitujen tuotteiden valvonnassa korostuu erityisesti vaatimustenmukaisuuden valvonta myös paloturvallisuuden osalta. Merkin käyttöikeyden myöntäjä haluaa mahdollisimman hyvin varmistua, että valmistettu tuote on testauksessa hyväksytyin mallin mukainen sekä rakenteeltaan että materiaaleiltaan ja täyttää sille asetetut vaatimukset. Seuranta-tarkastuksissa tuotteet ja niissä käytetyt materiaalit tutkitaan UL:n ohjeiden mukaisesti ja havaituista poikkeamista raportoidaan sertifiointin myöntäjälle, joka päättää jatkotoimenpiteistä.

Barrie Dalen ja John Oaklandin (1991, s. 66) toteama, että tuotetta ei saada laadukkaaksi tarkastuksilla, vaan ottamalla laatu huomioon jo tuotteen suunnittelussa, pitää varmaan periaatteessa paikkansa. Esimerkiksi sähkölaitteille ja -tarvikkeille tuotantolinjalla tehtävät testit ja tarkastukset ovat kuitenkin tarpeen sen varmistamiseksi, ettei esimerkiksi valmistus-, kytkentä- tai muun virheen takia vaaralliseksi muuttuneita tuotteita pääsisi tehtaasta markkinoille.

Tuotantolinjalla tehtyjen tarkastusten ja testien tuloksia voidaan myös hyödyntää suunniteltaessa parannuksia valmistettavaan tuotteisiin. Ne voivat toimia myös mittareina tuotannon tasalaatuisuudesta.

8.2 Laatu järjestelmistä

Tiettyjen alojen laatu järjestelmät ovat jo itsestäänselvyys. Näitä laboratoriotuotoimintojen alueella ovat mm. kliinisen kemian toimialue, ei/prekliiniset turvallisuustutkimukset, elintarvikelaboratoriotuotoiminnot jne. Laatu järjestelmien avulla saadaan vakioitua organisaation toiminnan ja tuotteen laatu. Näin ollen esimerkiksi kokonaismittausepävarmuutta on jo laatu järjestelmän myötä mahdollisesti saatu pienennettyä monia preanalyttisiä seikkoja huomioimalla.

Laatu järjestelmän peruseriaatteet ovat järjestelmästä riippumatta hyvin samanlaisia. Esimerkiksi GxP-laatu järjestelmiä (lääketuotannossa edellytetyt) ja laatu järjestelmiä, joiden soveltamisala ja sisältö on määritetty

lainsäädännössä: GLP, Good Laboratory Practice, GCP, Good Clinical Practice, GMP, Good Manufacturing Practice, jne.) koskevat mm. seuraavat toimintojen ja toiminnan alueet: organisaation ja vastuiden määrittäminen, laadunvarmistusjärjestelmän kuvaaminen, tilojen, laitteiden, tarvikkeiden ja reagenssien dokumentointi, testausjärjestelmä, testi- ja referenssiaineet, vakioidut toimintaohjeet, tutkimuksen toteuttaminen ja raportointi sekä arkistointi. Kaikki toiminnot on dokumentoitava ja niiden on oltava jäljitettävissä toiminnan kaikissa vaiheissa. Viranomaiset (Suomessa Fimea) valvovat ja hyväksyvät kyseiset laatujärjestelmät.

Sertifiointi ja akkreditointi

ISO Standardointijärjestö (International Organization for Standardization) on kehittänyt muun muassa ISO 9000 ja ISO 14000 -standardisarjat. Ulkopuolinen, puolueeton taho, sertifioija voi myöntää organisaatiolle ISO-laatujärjestelmäsertifikaatin auditoinnin perusteella. Sertifioija varmistaa, että organisaation laadunhallinta vastaa standardin vaatimuksia ja että toimitaan standardin mukaisesti. ISO 9000 -standardien perusrakenteeseen kuuluu mm. johdon vastuu, resurssien ja prosessien hallinta, toiminnan mittaaminen, analysointi sekä parantaminen. Sertifioitu laatujärjestelmä kertoo asiakkaalle, että organisaation perusasiat ovat kunnossa, mutta esimerkiksi tulosten oikeellisuutta sertifioitu laatujärjestelmä ei kuitenkaan takaa.

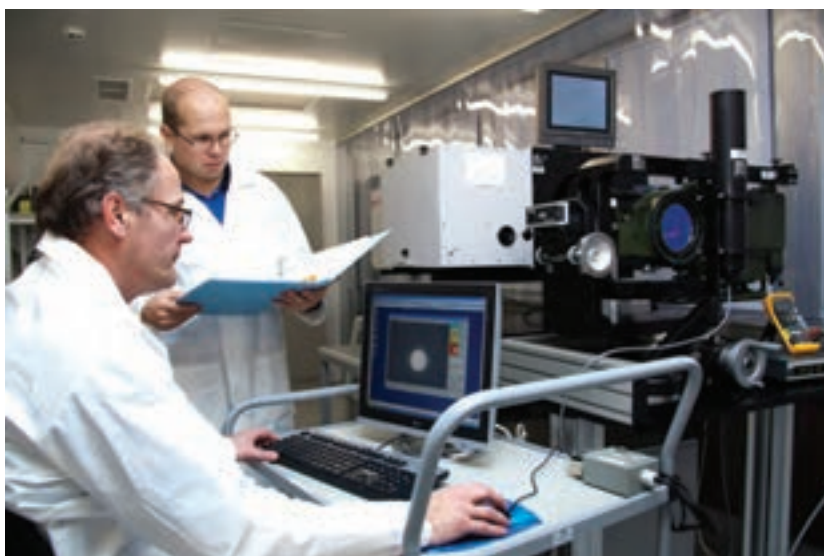
Akkreditointi on toimivaltaisen elimen suorittama kolmannen osapuolen arviointi siitä, että jokin organisaatio on pätevä tekemään tiettyä tehtävää. Laboratorion toimialalla tavoitteena on laboratoriotulosten vaihtokelpoisuus ja tunnustettavuus kansainvälisesti. Suomessa akkreditointielimeksi on lailla määrätty Mittatekniikan keskuksen FINAS-akkreditointipalvelu. Akkreditoinnissa käytetään esimerkiksi standardeja ”SFS-EN ISO/IEC17025:2005: Testaus- ja kalibroitilaboratorioiden pätevyys, Yleiset vaatimukset / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” ja ”SFS-EN ISO 15189:2007 Lääketieteelliset laboratoriot”; Erityisvaatimukset laadulle ja pätevyydelle / Medical laboratories - Particular requirements for quality and competence.

Akkreditoinnilla osoitetaan myös, että organisaatiolla on laatujärjestelmä eli johtamisjärjestelmä. Akkreditointiauditoinneissa tarkastellaan seuraavia toiminnan osa-alueita:

- organisaatio ja henkilökunta
- laatupolitiikka ja jatkuva parantaminen
- asiakirjojen valvonta
- asiakaspalvelu
- poikkeavan työn valvonta, korjaavat ja ehkäisevät toimenpiteet
- sisäiset auditoinnit
- johdon katselmus
- henkilökunnan pätevyys

- tilat ja ympäristöolot
- laitteiston käyttö, kalibrointi ja huolto
- menetelmät ja menettelytavat
- menetelmien validointi ja mittausepävarmuus
- sisäinen ja ulkoinen laadunvarmistus
- näytteiden käsittely
- tietojärjestelmät
- poikkeavaan toimintaan reagointi.

Laatujärjestelmät ja niiden sisälle rakennetut laadunvarmistuksen erilaiset menettelytavat ovat kaikki omiaan lisäämään tulosten luotettavuutta metrologian näkökulmasta. Tässä yhteydessä ei kuitenkaan paneuduta tarkemmin laatujärjestelmiin eikä laadunvarmistukseen.



Kuva 8.4 Tänä päivänä kaikki suuremmat mittalaitteet ovat suoraan kytkettyinä tietojärjestelmiin.

9 Esimerkkejä

9.1 Mittauskaapeli tekninen määrittely

Tehtävä: Tarkoituksena on hankkia koaksiaalikaapeleita erilaisiin tarpeisiin. Yhdessä tapauksissa tarvitaan pientä vaimennusta, toisessa laajaa käyttölämpötila-aluetta ja kolmannessa erittäin hyvää vaihe- ja amplitudivakautta.

N Mittauskaapeli (vähän vaimentava kaapeli)

Mittauskaapeli seuraavilla ehdoilla:

Käyttötaajuus DC-10 GHz

Liittimet N (male) Heksanut kiinnityksellä

Suojausvaimennus > 90 dB (Screening)

Minimi taivuteltavuus <100 mm

Impedanssi 50 Ω

Vaimennus < 1dB/m 10 GHz

Lisäksi kaapeliin on syytä ilmetä kaapeliin:

Vaimennus

Kaapeliin ja liittimen sovitin

Suojausvaimennus (dB) (1GHz/m)

Nopeuskerroin

Käyttölämpötila

Rakenne materiaaleineen

Minimi taivutussäde

Standardit, mitkä kaapeli täyttää

Kaapeliin pituus: 10 m

N Mittauskaapeli (Laaja lämpötila-alue)

Mittauskaapeli seuraavilla ehdoilla:

Käyttötaajuus DC-15 GHz

Liittimet N (male) Heksanut kiinnityksellä

Käyttölämpötila-alue [-55 - (+180)]°C

Impedanssi 50 Ω

Lisäksi kaapeliin on syytä ilmetä kaapeliin:

Vaimennus

Kaapeliin ja liittimen sovitin

Käyttölämpötila asennettuna

Käyttölämpötila asennuksessa
Suojausvaimennus (dB) (1GHz/m)
Minimi taivutussäde
Nopeuskerroin
Rakenne materiaaleineen

Standardit, mitkä kaapeli täyttää

Kaapelien pituus:
5 ja 7 m

N Mittauskaapeli (hyvä vaihe- ja amplitudivakaus)

Mittauskaapeli seuraavilla ehdoilla:
Käyttötaajuus DC-18 GHz
Liittimet N (male) Heksanut kiinnityksellä
Suojausvaimennus > 100 dB (Screening)
Minimi taivuteltavuus < 30 mm
Impedanssi 50 Ω
Amplitudivakaus < 0,2 dB/m 18 GHz
Vaihevakaus < 2°/m 18 GHz

Lisäksi kaapelien spesifikaatioista on syytä ilmetä kaapelien:

Vaimennus
Kaapelin ja liittimen sovitus
Vaihe/amplitudivakaus liikuteltaessa
Maksimi taivutuskertojen määrä
Suojausvaimennus (dB) (1GHz/m)
Nopeuskerroin
Rakenne materiaaleineen
Minimi taivutussäde

Standardit, mitkä kaapeli täyttää

Kaapelien pituus: 1m

9.2 Hankintaesimerkki

Tehtävä. Tarvitaan laite, jolla voi mitata sähkökentän voimakkuutta kenttäolosuhteissa taajuusalueella 100 MHz aina 18 GHz asti.

Määrittely

Hankittavan laitteen tai järjestelmän hankinta täytyy tehdä tarpeesta lähtien. Tarvitaan laite, jotta voidaan tehdä tai mitata jotain, joka edistää yksikön toimintaa.

Hankinnan spesifioiminen

Tiedetään, että jos halutaan tehdä edellä määriteltyjä mittauksia, tarvitaan antenni, jolla "siepataan" signaali ja näyttölaite joka ilmaisee siepatun signaalin voimakkuuden. Signaalin sieppaamiseen on rakennettu erilaisia antennejä, jotka mekaanisesti poikkeavat toisistaan hyvinkin paljon. Näyttölaitteen on siis ilmaistava signaalin voimakkuus taajuuden funktiona. Tähän tarkoitukseen on rakennettu esimerkiksi spektrianalysaattori. Kenttäolosuhteet tarkoittavat, että laitteen on toimittava ilman verkkosähköä, eli akuilla ja sen on oltava riittävän pieni, että sitä voi helposti kantaa mukana.

Teknisen hankintamäärittelyn tekeminen

Tehdään tekninen hankintamäärittely sekä antennille että ilmaisimelle (spektrianalysaattori) esimerkiksi seuraavalla tavalla ja seuraavilla määrittelyillä:

Antennin määrittely

Tarvitaan antenni, millä voidaan mitata sähkökentän voimakkuutta kenttäolosuhteissa taajuusalueella 100 MHz - 18 GHz. Pyydetään tarjouksia alan antennejä myyvilä yrityksiltä.

Tarjouksien vertailun helpottamiseksi pyydetään toimittajia toimittamaan tarjouksen yhteydessä esimerkiksi seuraavat yksityiskohtaiset tiedot tai spesifikaatiot:

- taajuusalueen kattavien antennien lukumäärä jokaisesta antennista erikseen
- taajuusalue
- vahvistus (gain)
- fyysinen koko ja paino (kuva mittoineen)
- koaksiaaliliittimen tyyppi
- antennikerroin
- sallitut käyttöolosuhteet (lämpötila, kosteus ynnä muut)

-hinta kokonaisuudessaan, tai jokaisesta antennista erikseen
 -mahdollisia lisälaitteita, kuten kuljetuslaatikoita, telineitä ynnä muita

Spektrianalysointin määrittely

Spektrianalysointia myyviä yrityksiä, tarjouksien vertailun helpottamiseksi, pyydetään toimittajia toimittamaan tarjouksen yhteydessä esimerkiksi seuraavat yksityistiedot tai spesifikaatiot:

- taajuusalue
- mittauskyky mittausepävarmuuksineen (pitää sisällään monia spesifioituja arvoja)
- fyysinen koko ja paino (kuva mittoineen)
- toiminta-aika akkukäytössä
- koaksiaaliliittimen tyyppi
- antennikertoimen hyväksikäyttömahdollisuus ja/tai suora kentänvoimakkuusmittausmahdollisuus (softassa)
- sallitut käyttöolosuhteet (lämpötila, kosteus ynnä muut)
- mahdollisia lisälaitteita, kuten kuljetuslaatikoita, telineitä ynnä muita.

Yhteenveto

Edellisellä esimerkillä pyritään kuvaamaan laitteen hankintaa käyttötarkoituksen mukaan. Valittavan usein ostetaan laite ja toivotaan, että se täyttäisi mittaustarpeet. Näin siirretään vastuu laitteen todellisesta sopivuudesta itselle, ostajalle. Kun pyydetään laitteiden toimittajia toimittamaan laite omien tarpeiden mukaan, ”siirretään” vastuun laitteen sopivuudesta laitteen toimittajalle. Jos kukaan ei pysty toimittamaan laitetta vaatimusten mukaan, täytyy tinkiä joistain vaatimuksista tai siirtää hankintaa myöhemmäksi (odottaa, että joku kehittää tarkoitukseen sopivan laitteen). Tärkein asia on, että investointi antaa lisäarvoa ja näin maksaa itsensä esimerkiksi tuottavuuden kautta. Hankinta, joka käytännössä osoittautuu turhaksi, ei ole järkevä.

Tässä esimerkissä on hankintaprosessi käsitelty teknisen henkilön kannalta. Hankintaorganisaatiolla on omat kriteerit hankinnassa, kuten toimitusajat, alennukset, takuut ja muut toimitusehdot.

9.3 Farmakologisen yhdisteen aiheuttama aktiivisuuden muutos sekä solukuolema ja sen kvantifiointi viljelyssä aivoleikkeessä

Kirjoittaja: FT Tiina-Kaisa Kukko-Lukjanov

Tekijöiden kommentti: Tämä tutkijan antama esimerkki on valittu esitettäväksi tässä yhteydessä sen sisältämien lukuisten yksityiskohtien takia. Lukija voi miettiä, mihin seikkoihin tulisi kiinnittää erityishuomiota, mikäli metrologiset seikat otettaisiin huomioon työtä tehdessä.

1. Esivalmistelu

Esilämmitetään vesihaude 37 °C:een. Tarkistetaan soluviljelykaapin näytön lukemista, että kaapin lämpötila on 37 °C ja hiilidioksidipitoisuus 5 %. Lämmitetään 2 % agarosia mikroaaltouunissa täydellä teholla kiehumispisteeseen asti, jolloin huoneenlämmössä kiinteä agaros muuttuu juoksevaksi. Pipetoidaan juoksevaa agarosiliuosta noin 8 ml 15 ml:n Falcon-putkiin ja siirretään putket vesihauteeseen 37 °C:een.

Valmistetaan Stoppini medium-kasvatusliuos leikeviljelyä varten. Punnitetaan 0,65 g glukoosia 200 ml dekanteri-lasiin. Lisätään glukoosin joukkoon 50 ml perusmediumia (Minimal Essential Medium), 25 ml suolaliuosta (Hank's Balanced Salt Solution) ja 25 ml hevosen seerumia, 1 ml Hepes-puskuria ja 0,5 ml glutamiini dipeptidiä sisältävää liuosta ja sekoitetaan niin, että glukoosi liukenee. Mitataan liuoksen pH. Kalibroidaan pH-mittari sellaisilla kalibrintiliuksilla, joiden pH:t ovat 7,00 ja 10,00. pH-mittarin elektrodin kaltevuuslukema on -57,6 mV, joka sijoittuu välille -55- -60 mV. Asymmetriapotentiaali on +4, joka sijoittuu välille -20 - +20. Kalibrointi on onnistunut. Mitataan kasvatusliuoksen pH ja saadaan lukemaksi 7,1. Säädetään pH 7,4:ään 1 M natriumhydroksidin avulla. Lopuksi steriilisuodatetaan kasvatusliuos suodatinfilterillä, jonka suodatusreikäkoko on 0,22 µm.

Pipetoidaan 6 kuoppalevyille 1,2 ml kasvatusliuosta ja siirretään kasvatusalustoina toimivat läpimitaltaan 3 cm levyiset puoliläpäisevät kalvot kuoppiin. Siirretään kuoppalevyt soluviljelykaappiin, missä kasvatusliuos lämpenee 37 °C:een.

2. Aivoleikkeiden valmistus

Dekapitoidaan 7 vuorokauden ikäinen rotta ja otetaan aivot. Peitetään aivot juoksevalla agarosigeelillä ja annetaan sen jähmettyä. Leikataan aivot 400 µm paksuisiksi leikkeiksi. Erotellaan leikkeet toisistaan käyttäen apuna preparointimikroskooppia, jonka suurennos on viisinkertainen. Leikkeet siirretään puoliläpäiseville kalvoille ja 6-kuoppalevyille, jotka puolestaan siirretään soluviljelykaappiin. Leikkeitä viljellään 7 vuorokauden siten, että kasvatusliuos vaihdetaan kaksi kertaa 3 ja 6 vuorokauden kuluttua kasvatuksen aloittamisesta.

3. Farmakologiset kokeet aivoleikkeillä

Valmistetaan 5 μM kainaattiliuos. Yhteen 6-kuoppalevyyn tarvitaan 7,2 ml kasvatusliuosta. Lisätään 18 μl 2 mM kainaattiliuosta (kantaliuos, joka sulatetaan pakastimesta) 7,2 ml:aan mediumia, jolloin saadaan kainaattin suhteen 5 μM liuos. Pipetoidaan liuosta puhtaalle 6-kuoppalevylle 1,2 ml per kuoppa. Siirretään levy 37 °C:een noin puoleksi tunniksi. Kun kainaattia sisältävä kasvatusliuos on lämmennyt, siirretään 7 päivän ikäiset leikkeet kainaattikäsittelyyn joko 6 tunniksi kenttäpotentiaalimittauksia varten tai 12 tunniksi solukuolemaa kartoittavaan tutkimukseen.

4. Kenttäpotentiaalimittaus

Valmistetaan keinotekoinen aivoselkäydinneste mittausta varten. Punnitaan seuraavat yhdisteet: 7,36 g NaCl, 0,19 g KCl, 2,18 g NaHCO₃, 0,17 g NaH₂PO₄, 0,27 g CaCl₂, 0,32 g Mg SO₄, ja 1,98 g D-glukoosia. Lisätään vesi, niin että liuoksen kokonaistilavuudeksi tulee 1 litra. Hapetetaan liuos kaasuseoksella, jossa on 95 % happea ja 5 % hiilidioksidia. Mitataan sähköistä kenttäaktiivisuutta 6 tuntia kainaattikäsittelyn jälkeen hippokampusleikkeen CA1 alueelta. Vedetään elektrodinvetolaitteessa lasikapillaarielektrodeja niin, että elektrodin vastukseksi saadaan alle 5 M Ω . Täytetään elektrodi 150 mM natriumkloridi-liuoksella ja kiinnitetään etuvahvistimeen. Valitaan bridge-mittausasetelma ja nollataan jännite. Tarkistetaan, että altaaseen tulevan liuoksen tilavuusvirta on 2 ml minuutissa ja lämpötila 30 °C. Annetaan leikkeen aktiivisuuden stabiloitua mittauskammiossa 10 minuuttia, minkä jälkeen mitataan CA1 alueelta aktiivisuutta 40 minuutin ajan. Analysoidaan aktiopotentiaaliryöpyt 20 minuutin ajalta. Asetetaan mitattavan aktiivisuuden oletusarvoksi kolme kertaa perustasoa vastaava aktiivisuus ja lasketaan analyysiohjelmalla aktiopotentiaaliryöppyjen määrä, taajuus ja kesto sekä kenttäpotentiaalimittauksen suuruus millivolteina. Mitataan aktiivisuus 10 kainaattikäsittelystä ja 10 kontrollileikkeestä. Käsitellään aineisto tilastollisesti. Kainaattikäsitteltyjen leikkeiden aktiopotentiaaliryöppyjen keskimääräiseksi esiintymistaajuudeksi saadaan (0,024 \pm 0,0027) Hz. Verrattaessa kainaattikäsitteltyjen leikkeiden aktiopotentiaaliryöppyjen keskimääräistä esiintymistaajuutta kontrollileikkeiden vastaaviin arvoihin nähdään, että ryhmien välinen ero on tilastollisesti merkitsevä arvolla $p < 0,001$. Aktiopotentiaaliryöppyjen väliseksi ajaksi saadaan keskimäärin (32 \pm 4) s. Kun verrataan kainaattikäsitteltyjen leikkeiden ryhmää kontrollileikkeiden ryhmään, saadaan ryhmien välille tilastollisesti merkitsevä ero arvolla $p < 0,01$.

5. Aivoleikkeiden värjäys

5.1. Kaliumpermanganaatti ja Fluoro-Jade B (FJB) liuosten valmistus

Laitetaan vaaka päälle. Asetetaan folion pala vaakalevylle, jolloin vakaan ilmestyy lukema 0,1858 mg. Taarataan vaaka, jolloin se näyttää nolaa. Punnitaan 30 mg kaliumpermanganaattia ja lisätään 50 ml vettä. Sekoitetaan hyvin.

Valmistetaan 0,001 % FJB-liuos, 0,01 % kantaliuoksesta, jota säilytetään jääkaapissa. Lisätään 50 ml mittapulloon vettä siten, että pullossa on noin puolet vettä. Pipetoidaan veden joukkoon 45 µl 100 % etikkahappoa. Lisätään 5 ml 0,1 % FJB kantaliuosta. Lisätään loppu vesi merkkiin asti siten, että pullossa on yhteensä 50 ml liuosta.

5.2. Aivoleikkeiden värjääminen Fluoro-Jade B liuoksella

Huuhdotaan aivoleikkeet ensin fosfaattipuskurilla ja sitten vedellä. Lisätään 3 ml (1 ml kalvon alle ja 2 ml kalvon päälle) kaliumpermanganaattiliuosta jokaiseen kuoppalevyn kuoppaan ja värjätään aivoleikkeitä 5 minuuttia. Huuhdellaan leikkeet vedellä kaksi kertaa ja pipetoidaan FJB-liuosta 3 ml per kuoppa (1 ml kalvon alle ja 2 ml kalvon päälle) ja inkuboidaan 30 minuuttia koko ajan sekoittaen. Huuhdotaan ja siirretään leikkeet laseille.

6. Värjäystulosten dokumentointi konfokaalimikroskoopilla

Asetetaan laserin teho 50 %:iin. Valitaan CA3-alueen keskiosasta alue ja skannataan sitä syvyysuunnassa. Valitaan eksitaatioaallonpituudeksi 488 nm ja emissioaallonpituusalueeksi (500 - 600) nm. Valitaan 100-kertaisesti suurentava objektiivi ja formaatiksi 520 × 520. Alueen koko on tällöin 250 µm². Valitaan PMT-arvoksi 765, jolloin fluoresoivan yhdisteen ja taustan kontrasti on silmämääräisesti sopivin. Valitaan skannausalueen syvyysaskeleeksi 1 µm.

7. Tulosten analyysi kuvankäsittelyohjelmalla

Merkitään kustakin skannaussyvyystasosta CA3 alueen värjäytyneet solut pisteellä ja lasketaan tasossa olevien pisteiden lukumäärä. Asetetaan seuraavassa skannaustason kuva edellisen päälle ja muutetaan se kuvankäsittelyohjelmassa 50 % läpinäkyväksi, jolloin nähdään myös alla olevan kuva. Merkitään ensimmäisen kuvan pisteet myös toiseen kuvaan varmistaen, ettei samoja kohteita lasketa useaan kertaan. Merkitään seuraavassa tasossa olevat merkitsemättömät värjäytyneet solut erivärisillä pisteillä, lasketaan ne ja lisätään lukumäärä ensimmäisestä tasosta laskettujen solujen lukumäärään. Käydään tällä tavoin läpi leikkeen kaikki skannaustasot, jolloin saadaan todellinen vaurioituneiden solujen lukumäärä kolmiulotteiselta alueelta. Kun solut on laskettu, saadaan värjäytyneiden solujen lukumääräksi 60. Lasketaan samalla värjäytyneiden solujen kokonaislukumäärä 10 kainaattikäsitelystä sekä 10 kontrollileikkeestä. Kainaattikäsiteltyjen leikkeiden keskimääräiseksi vaurioituneiden solujen lukumääräksi saadaan 60.

9.4 Typen määrittäminen Kjeldahlin menetelmällä

Esimerkki on valittu opiskelijoiden Kankaanpää J, Koivusalo T, Luomala M, Salovaara O. tekemästä harjoitustyöstä Turun yliopiston Laatujohtamiskurssilla vuonna 2008.

Kankaanpää J, Koivusalo T, Luomala M, Salovaara O.

Typen määrittäminen Kjeldahlin menetelmällä

Analyttisen kemian harjoitustyöt



24.3.2011

Linnéa Linko

1

Kuva 9.1

Tarvittavat välineet

- Tislauslaite
- Polttokolvi
- Muita yleisiä laboratoriovälineitä

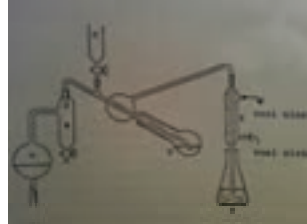
- Kylläinen boorihappoliuos
- Väkevä rikkihappoliuos
- Titrisol
- Natriumhydroksidi
- Indikaatori
- Hajoitustabletti



Kuva 9.2

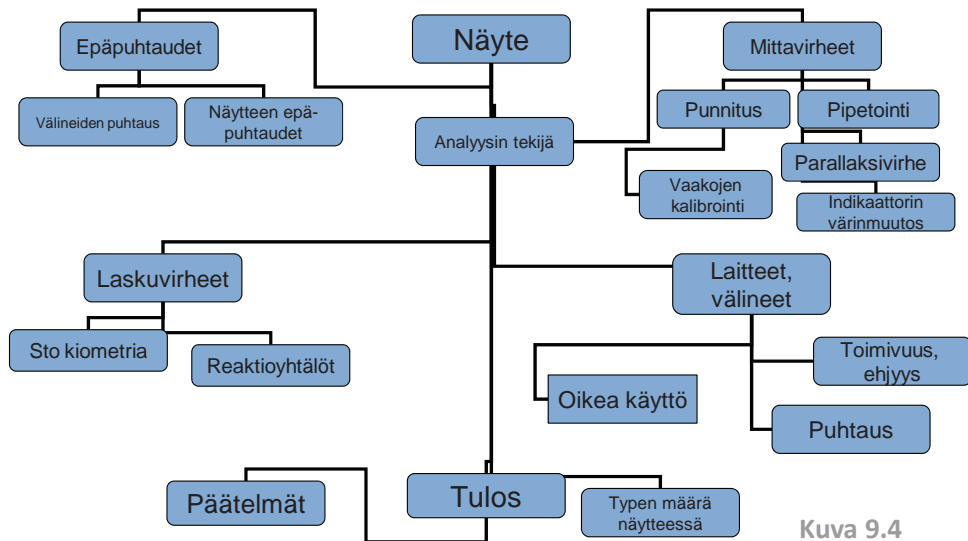
Työvaiheet (yksinkertaistettuna)

- Analyysinäytteen massan määrittäminen
- Näytteestä vapautetaan ammoniakki, josta typpi määritetään
- Näytteen huuhtelu astiaan ja
- Tislaus
- Titraus (indikaattori)



Kuva 9.3

Tulokseen vaikuttavat:



Kuva 9.4

9.5 Esimerkki näytteenotosta

Hyvä esimerkki näytteenotosta on paastoverinäyte, josta mitataan plasman kolesteroli. Mittaustulosta verrataan pitkäaikaiseen populaation tulostilastoon ja tehdään johtopäätös ihmisen terveydentilasta tämän asian suhteen. Muusta kuin paastoverinäytteestä kolesterolipitoisuuden määrittäminen on tutkimuksellisesti mielenkiintoista, mutta siitä ei voida tehdä yleispäätelmiä terveydentilasta.

10 Lyhyt sanasto

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Accreditation	Akkreditointi	Akkreditointi on pätevyyden toteamista. Se on kansainvälisiin kriteereihin perustuva menettelytapa, jonka avulla toimielimen pätevyys ja sen antamien todistusten uskottavuus voidaan luotettavasti todeta. Akkreditoinnin hakeminen on vapaaehtoista ja haki- ja voi itse määrittellä toimintalueen, jolle akkreditointia hakee.
Adjustment of a measuring system	Mittausjärjestelmän viritys Viritys	Joukko mittausjärjestelmälle tehtyjä toimenpiteitä, jotta se antaa mitattavan suureen arvoja vastavia näyttämiä
Audit	Auditointi	Järjestelmällinen, riippumaton ja dokumentoitu prosessi, jossa hankittavaa auditointinäyttöä arvioidaan objektiivisesti sen määrittämiseksi, missä määrin sovitut auditointikriteerit on täytetty
Base quantity	Perussuure	Suure, joka kuuluu suurejärjestelmän sovittuun alajoukkoon, jonka jäseniä ei voida ilmaista muiden suureiden avulla
Base unit	Perusyksikkö	Perussuureen mittayksikkö
Background indication Blank indication	Taustanäyttämä	Näyttämä mittauksen kohteen mukaisesta ilmiöstä, kappaleesta tai aineesta, johon tutkittavan suureen ei kuitenkaan oleteta sisältyvän tai johon tutkittava suure ei vaikuta
Calibration	Kalibrointi	Toimenpide, jonka avulla ensin määritellyissä olosuhteissa saadaan mittanormaalien antamien suureen arvojen ja niiden mittauspävarmuuksien sekä vastaavien mittauslaitteen näyttämien ja niihin liittyvien mittauspävarmuuksien välinen yhteys, minkä perusteella näyttämästä voidaan tämän jälkeen johtaa mittaustulos
Calibration curve	Kalibrointikäyrä	Näyttämän ja sitä vastaavan suureen mitatun arvon välisen yhteyden esitystapa

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Calibration diagram	Kalibrointikaavio	Näyttämän ja sitä vastaavan mittaustuloksen välisen yhteyden graafinen esitystapa
Calibration hierarchy	Kalibrointihierarkia	Referenssistä lopulliseen mittausjärjestelmään jatkuva kalibrointien ketju, jossa kunkin kalibroinnin tulos riippuu edellisen kalibroinnin tuloksesta
Calibrator	Kalibrointilaite	Kalibroinnissa käytetty mittanormaali
Certification	Sertifiointi	Organisaatiolle voidaan myöntää ISO laatujärjestelmäsertifikaatti ulkopuolisen tahon, sertifioijan, tekemän auditoinnin perusteella. Tällöin sertifioija varmistaa, että organisaation laadunhallinta vastaa esimerkiksi ISO 9001 standardin vaatimuksia ja että käytännössä toimitaan niiden mukaisesti
Certified reference material (CRM)	Varmennettu vertailuaine Sertifioitu referenssimateriaali	Vertailuaine, jonka mukana on toimivaltaisen tahon antama dokumentaatio ja jonka avulla saadaan pätevillä menettelyillä yksi tai useampi määritelty ominaisuuden arvo sekä vastaavat epävarmuudet ja jäljitettävyydet
Combined standard measurement uncertainty Combined standard uncertainty	Mittauksen yhdistetty standardiepävarmuus	Mittauksen standardiepävarmuus, joka saadaan mittausmallin tulosuureisiin liittyvistä mittauksen standardiepävarmuuksista
Commutability of a reference material	Vertailuaineen vaihtokelpoisuus	Vertailuaineen ominaisuus, joka määräytyy sen mukaan, kuinka hyvin tällä materiaalilla saatujen mittaustulosten, jotka on saatu kahdella tietyllä mittausmenettelyllä, välinen yhteys vastaa muilla materiaaleilla saatujen mittaustulosten välistä yhteyttä
Correction	Korjaus	Arvioidun systemaattisen vaikutuksen kompensointi
Coverage factor	Kattavuuskerroin	Luku, joka on suurempi kuin yksi ja jolla mittauksen yhdistetty standardiepävarmuus kerrotaan, jotta saadaan selville laajennettu mittausepävarmuus (tunnus k)
Definitional uncertainty	Määrittelyepävarmuus	Mittausepävarmuuden komponentti, joka johtuu mittaussuureen määrittelyyn sisältyvien tietojen rajallisuudesta

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Dependability	Luotettavuus	Yleistermi, jota käytetään kuvaamaan käyttövarmuutta ja siihen vaikuttavia tekijöitä: toimintavarmuus, kunnossapidettävyyys ja kunnossapitovarmuus
Derived quantity	Johdannais suure	Suurejärjestelmään kuuluva suure, joka määritellään järjestelmän perussuureiden avulla
Derived unit	Johdannaisyksikkö	Johdannais suureen mittayksikkö
Detection limit Limit of detection	Ilmaisuraja Havaitsemisraja	Suureen mitattu arvo, joka saadaan tietyllä mittausmeneteltyllä, jossa todennäköisyys, että ilmaisin virheellisesti jättää ilmaiseematta materiaalissa olevan komponentin, on β ja todennäköisyys, että ilmaisin ilmaisee virheellisesti komponentin, on α . IUPAC suosittelee todennäköisyyksille α ja β oletusarvoa 0,05, (lyhenne LOD).
Displaying measuring instrument	Näyttävä mittauslaite	Ilmaiseva mittauslaite, jonka antama tieto on nähtävässä muodossa
Expanded measurement uncertainty Expanded uncertainty	Laajennettu mittausepävarmuus	Mittauksen yhdistetyn standardiepävarmuuden ja lukua yksi suuremman kertoimen tulo
Indicating measuring instrument	Ilmaiseva mittauslaite	Mittauslaite, joka antaa tiedon mitattavan suureen arvosta
Indication	Näyttämä	Mittauslaitteesta tai mittausjärjestelmästä saatava suureen arvo
Influence quantity	Vaikutussuure	Suure, joka ei suorassa mittauksessa vaikuta varsinaiseen mitattavaan suureeseen, vaan näyttämän ja mittauksen väliseen yhteyteen
Input quantity Input quantity in a measurement model	Mittausmallin tulosuure	Suure, joka täytyy mitata, tai suure, jonka arvo voidaan saada muulla tavalla, jotta mittaus suureeseen mitattu arvo voidaan laskea
Instrumental drift	Mittauslaitteen ajautuma	Ajan kuluessa tapahtuva näyttämän jatkuva tai asteittainen muutos, joka johtuu mittauslaitteen metrologisten ominaisuuksien muutoksista
Intermediate measurement precision Intermediate precision	Mittauksen osittainen täsmällisyys	Mittauksen täsmällisyys tiettyjen mittauksen osittaisen täsmällisyyden ehtojen täytyessä
Intermediate precision condition	Mittauksen osittaisen täsmällisyyden ehdot	Mittauksen edellytykset, joihin kuuluu sama mittausmenetely,

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Intermediate precision condition of measurement		sama paikka ja saman kohteen tai samanlaisten kohteiden toistomittaukset pidemmällä aikavälillä, mutta joihin voi kuulua muilta osin muuttuvia ehtoja
International measurement standard	Kansainvälinen mittanormaali	Kansainvälisesti hyväksytty mittanormaali, joka on tarkoitettu maailmanlaajuiseen käyttöön
International System of Quantities ISQ	Kansainvälinen suurejärjestelmä	Suurejärjestelmä, joka perustuu seitsemään perussuureeseen: pituus, massa, aika, sähkövirta, termodynaaminen lämpötila, aine määrä ja valovoima
International System of Units SI	Kansainvälinen mittayksikköjärjestelmä	Yleisen paino- ja mittakonferenssin CGPM:n (<i>Conférence générale des poids et mesures</i>) vahvistama, kansainväliseen suurejärjestelmään perustuva yksikköjärjestelmä, joka sisältää yksiköiden nimet ja tunnuksset, joukon etuliitteitä, niiden nimet ja tunnuksset sekä näiden kaikkien käyttöä koskevat säännöt
Intrinsic measurement standard Intrinsic standard	Ilmiöön perustuva mittanormaali	Jollekin ilmiölle tai aineelle ominaiseen ja uusittavaan ominaisuuteen perustuva mittanormaali
Kind Kind of quantity	Suureen laji Laji	Rinnasteisten suureiden yhteinen luokka
Material measure	Kiintomitta	Mittauslaite, joka ilmaisee kiinteästi yhden tai useita mitattavan suureen arvoja
Measurand	Mittaus suure	Suure, joka on tarkoitus mitata
Measured quantity value Measured value Measured value of a quantity	Suureen mitattu arvo	Mittaus tuloksen ilmaiseva suureen arvo
Measurement	Mittaus	Prosessi, jonka avulla saadaan kokeellisesti yksi tai useampia suureeseen mielekkäästi liitettäviä arvoja
Accuracy Accuracy of measurement Measurement accuracy	Mittauksen tarkkuus	Suureen mitatun arvon ja mittaus suureeseen todellisen arvon yhtäpitävyys
Bias Measurement bias	Mittauksen harha	Systemaattisen mittausvirheen estimaatti
Error Error of measurement Measurement error	Mittausvirhe	Suureen mitatun arvon ja suureen vertailuarvon erotus
Measurement method Method of measurement	Mittausmenetelmä	Mittauksessa käytettävien toimintojen järjestelmällinen kuvaus

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Measurement model Model	Mittausmalli Malli	Kaikkien niiden suureiden matemaattinen yhteys, joiden tiedetään sisältyvän mittaukseen
Measurement precision	Mittauksen täsmällisyys	Sellaisten näyttämien tai suureen mitattujen arvojen yhtäpitävyys, jotka on saatu toistomittauksilla tutkittaessa samaa tai samankaltaisia kohteita hyvin määritellyissä kohteissa
Measurement principle	Mittausperiaate	Ilmiö, johon mittaus perustuu
Measurement procedure	Mittausmenettely	Yhden tai useamman mittausperiaatteen ja tietyn mittausmenetelmän mukaisen mittauksen yksityiskohtainen kuvaus, joka perustuu tiettyyn mittausmalliin ja sisältää mittaustuloksen saamiseksi tarvittavat laskut
Measurement repeatability	Mittauksen toistettavuus	Mittauksen täsmällisyys tiettyjen toistettavuusehtojen täytyessä
Measurement reproducibility	Mittauksen uusittavuus	Mittauksen täsmällisyys mittauksen uusittavuusehtojen täytyessä
Measurement result	Mittaustulos	Joukko mittaussuurelle saatuja arvoja sekä mittaustilannetta koskevat olennaiset tiedot
Measurement standard	Mittanormaali	Suureen määritelmän realisaatio, jolla on ilmoitettu suureen arvo ja siihen liittyvä mittausepävarmuus ja jota käytetään referenssinä
Measurement trueness	Mittauksen todenmukaisuus	Hyvin monen, periaatteessa ääretömän monen toiston tuloksena saatujen suureen mitattujen arvojen keskiarvon ja suureen vertailuarvon yhtäpitävyys
Measurement uncertainty	Mittausepävarmuus	Ei-negatiivinen parametri, joka käytettyjen tietojen perusteella kuvaa mittaussuurelle saatujen arvojen oletettua vaihtelua
Measurement unit	Mittayksikkö	Reaalinen skalaarisuure, jonka määritelmästä ja käytöstä on sovittu ja johon muita saman lajin suureita voidaan verrata, jotta kahden suureen suhde voidaan esittää lukuna
Measuring instrument	Mittauslaite	Mittaukseen käytettävä laite, jota käytetään yksinään tai lisälaitteiden kanssa

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Measuring interval	Mittausalue	Joukko saman lajin suureiden arvoja, jotka voidaan mitata tietyllä mittauslaitteella tai mittausjärjestelmällä, jolle on määritetty epävarmuus, määritellyin ehdoin
Measuring system	Mittausjärjestelmä	Yhden tai useamman mittauslaitteen kokoonpano, johon kuuluu usein myös muita laitteita tai esimerkiksi reagenssi ja joka on koottu ja sovitettu antamaan tietoa suureen mitatuista arvoista tietyjen suureiden määritellyillä väleillä
Metrological comparability of measurement results	Mittaustulosten metrologinen vertailtavuus	Tietyn lajin suureiden mittaustulosten vertailtavuus, kun ne voidaan metrologisesti jäljittää samaan referenssiin
Metrological compatibility of measurement results	Mittaustulosten metrologinen yhteensopivuus	Sellainen tietyn mittaussuureen mittaustulosten joukon ominaisuus, että minkä tahansa kahden eri mittaustuloksista peräisin olevan suureen mitatun arvon erotuksen itseisarvo on pienempi kuin jokin tämän erotuksen standardimittausepävarmuuden monikerta
Metrological traceability	Metrologinen jäljitettävyys	Mittaustuloksen ominaisuus, jonka avulla tulos voidaan yhdistää referenssiin dokumentoidulla katkeamattomalla kalibroitien ketjulla, jonka jokainen kalibrinti vaikuttaa mittausepävarmuuteen
Metrological traceability chain	Metrologinen jäljitettävyyshetketju Jäljitettävyyshetketju	Mittanormaalien ja kalibroitien sarja, jota käytetään mittaustuloksen liittämiseen referenssiin
Metrological traceability to a measurement unit	Metrologinen jäljitettävyys mittayksikköön	Metrologinen jäljitettävyys, jossa referenssi on mittayksikön määrittelyn käytännön realisaatio
Metrology	Metrologia	Mittauksia ja niiden sovelluksia käsittelevä tieteenala
National measurement standard National standard	Kansallinen mittanormaali	Kansallisesti hyväksytty mittanormaali, jonka perusteella valtiossa tai talousalueella määritetään suureen arvoja muille kyseisen suureen lajin mittanormaaleille
Nominal property	Nimellisominaisuus	Ilmiön, kappaleen tai aineen ominaisuus, jolla ei ole suuruutta

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Nominal quantity value Nominal value	Suureen nimellisarvo	Mittauslaitteelle tai mittausjärjestelmälle määritelty suureen pyöristetty tai likimääräinen arvo, joka opastaa laitteen käytössä
Primary reference measurement procedure Primary reference procedure	Primaari referenssimittausmenettely	Referenssimittausmenettely, jolla saadaan mittausulos ilman yhteyttä saman lajin suureen mittanormaaliin
Primary measurement standard Primary standard	Primaari mittanormaali	Primaarilla referenssimittausmenettelyllä tai sopimus pohjaisena rakenteena toteutettu mittanormaali
Quality	Laatu	Se, missä määrin luontaiset ominaisuudet täyttävät vaatimukset
Quality management system	Laadunhallintajärjestelmä	Johtamisjärjestelmä, jonka avulla suunnataan ja ohjataan organisaatiota laatuun liittyvissä asioissa
Quality assurance	Laadunvarmistus	Se osa laadunhallintaa, joka keskittyy antamaan luottamuksen siihen, että laatuvaatimukset tullaan täyttämään
Quality control	Laadunohjaus	Se osa laadunhallintaa, joka keskittyy laatuvaatimusten täyttämiseen
Quantity	Suure	Ilmiön, kappaleen tai aineen ominaisuus, jonka suuruus voidaan ilmaista lukuarvona ja referenssinä
Quantity value Value Value of a quantity	Suureen arvo	Lukuarvon ja referenssin yhdessä ilmaiseva suureen suuruus
Random error Random error of measurement Random measurement error	Satunnainen mittausvirhe	Mittausvirheen osa, joka vaihtelee ennustamattomalla tavalla mittauksista toistettaessa
Reference material RM	Vertailuaine, referenssimateriaali	Riittävän homogeeninen ja määriteltävien ominaisuuksien osalta stabiili materiaali, joka on valmistettu täyttämään käyttötarkoituksen vaatimukset mittauksessa tai nimellisominaisuuksien tutkimisessa
Reference measurement procedure	Referenssimittausmenettely	Mittausmenettely, joka on hyväksytty käytettäväksi sellaisten mittaustulosten tuottamiseen, jotka sopivat muilla mittausmenettelyillä saatujen saman lajin suureiden mittausarvojen todenmukaisuuden määrittämiseen, kalibrointiin tai vertailumateriaalien karakterisointiin

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
Reference measurement standard Reference standard	Vertailunormaali	Mittanormaali, joka on tarkoitettu muiden mittanormaalien kalibrointiin määritellyille suureille määrityssä organisaatiossa tai määrityssä paikassa
Reference quantity value Reference value	Suureen vertailuarvo Vertailuarvo	Suureen arvo, jota käytetään pohjana vertailussa saman lajin suureiden arvoihin
Relative standard measurement uncertainty	Mittauksen suhteellinen standardiepävarmuus	Mittauksen standardiepävarmuus jaettuna suureen mitatun arvon itseisarvolla
Repeatability condition Repeatability condition of measurement	Mittauksen toistettavuusehdot Toistettavuusehdot	Mittauksen edellytykset, joihin kuuluu sama mittausmenettely, samat käyttäjät, sama mittausjärjestelmä, samat käyttöolosuhteet ja sama paikka sekä saman kohteen tai samanlaisten kohteiden peräkkäiset toistomittaukset
Reproducibility condition Reproducibility condition of measurement	Mittauksen uusittavuusehdot Uusittavuusehdot	Mittauksen ehdot, joihin sisältyy eri paikkoja, mittaajia, mittausjärjestelmiä ja samojen tai samanlaisten kohteiden toistomittauksia
Secondary measurement standard Secondary standard	Sekundaari mittanormaali Sekundaarinormaali	Mittanormaali, joka on toteutettu kalibroimalla se saman lajin suureen primaarinormaalilla avulla
Selectivity Selectivity of a measuring system	Mittausjärjestelmän selektiivisyys Selektiivisyys	Tietystä, yhden tai useamman mittaussuureen arvoja tuottavassa mittausmenettelyssä käytetyn mittausjärjestelmän kyky pitää kaikkien mittaussuureiden arvot riippumattomina toisistaan ja muista tutkittavaan ilmiöön, kappaleeseen tai aineeseen liittyvistä suureista
Sensitivity Sensitivity of a measuring system	Mittausjärjestelmän herkkyys Herkkyyys	Mittausjärjestelmän näyttämän muutoksen suhde sitä vastaavaan muutokseen mitattavan suureen arvossa
Standard measurement uncertainty Standard uncertainty Standard uncertainty of measurement	Mittauksen standardiepävarmuus	Keskihajontana ilmaistu mittaus-epävarmuus
System of quantities	Suurejärjestelmä	Joukko suureita sekä niihin liittyviä yhtälöitä, jotka eivät ole keskinäisessä ristiriidassa

Termi englanniksi	Termi suomeksi	Selitys
System of units	Yksikköjärjestelmä	Sovittujen sääntöjen mukaan tietyille suurejärjestelmälle määritelty perusyksiköiden ja johdannaisyksiköiden joukko sekä niiden kerannaisyksiköt ja alikerannaisyksiköt
Systematic error Systematic error of measurement Systematic measurement error	Systemaattinen mittausvirhe	Mittausvirheen osa, joka pysyy mittausta toistettaessa vakiona tai vaihtelee ennustettavalla tavalla
Target measurement uncertainty Target uncertainty	Mittausepävarmuuden tavoitearvo	Suurin mittausepävarmuudelle määritelty arvo, joka on asetettu mittaustulosten käyttötarkoituksen perusteella
Travelling measurement standard Travelling standard	Siirtonormaali	Mittanormaali, jota on tarkoitus kuljettaa eri paikkojen välillä ja jolla voi olla sitä varten erityinen rakenne
True quantity value True value True value of a quantity	Suureen todellinen arvo, suureen tosiarvo	Suureen arvo, joka on suureen määritelmän mukainen
Type A evaluation of measurement uncertainty Type A evaluation	A-tyyppin mukainen mittausepävarmuuden määrittäminen	Mittausepävarmuuden komponentin määrittäminen, joka perustuu määritellyissä mittaolosuhteissa saatujen suureen mitattujen arvojen tilastolliseen käsittelyyn
Type B evaluation of measurement uncertainty Type B evaluation	B-tyyppin mukainen mittausepävarmuuden määrittäminen	Mittausepävarmuuden komponentin arviointi muulla tavalla kuin A-tyyppin mukaisella mittausepävarmuuden määrittämisellä
Uncertainty budget	Epävarmuuslaskennan koonta	Yhteenveto mittausepävarmuudesta, sen komponenteista sekä niiden laskennasta ja yhdistämisestä
Validation	Validointi	Varmentaminen, että määritellyt vaatimukset ovat käyttötarkoitukseen sopivat
Verification	Varmentaminen	Objektiiivisen näytön esittäminen siitä, että tietty kohde täyttää määritellyt vaatimukset
Working measurement standard	Käyttönormaali	Mittanormaali, jota käytetään rutiininomaisesti mittaustulosten tai mittaustulosten kalibrointiin tai varmentamiseen

11 Lähdeluettelo

11.1 Tekstissä mainitut lähteet

Birch, J.A.M., 2003. Report: Benefit of Legal Metrology for the Economy and Society, OIML E 2 (www.oiml.org/publications/birch_study.html)

Carlson, C., Nathanail, C. P., Critto, C. Marcomini, A., 2004. Bayesian Statistics-Based Procedure for Sampling of Contaminated Sites Soil and Sediment Contamination: An International Journal 13, 329-345.
DOI: 10.1080/10588330490466049

CGPM, 1971. Resolution 3 of the 14th Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM)
<http://www.bipm.org/en/convention/cgpm/resolutions.html>

CIG 021. Factory Inspection Procedures - Harmonized Requirements (2004) http://www.ul.com/common-eu/documents/PD_CIG_021_-_June_2004-eng.pdf

Currie, L.A. (toim.). 1995. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) Pure & Appl. Chem., 67, 1699-1723.
DOI: 10.1351/pac199567101699

Dale, B. & Oakland, J. 1991. Quality Improvement Through Standards. Stanley Thornes Ltd. ISBN 0-7487-05558-9

EA-4/02 1999. Expression of the uncertainty of measurement in calibration (rev.00) www.european-accreditation.org/n1/doc/ea-4-02.pdf

Ehder, T. (toim.) 2005. Kemia metrologian opas, MIKES-metrologia J6/2005

EN 60 335-1 2002. Sähkökäyttöisten koti- ja vastaavaan käyttöön tarkoitettujen laitteiden turvallisuus. Osa 1: Yleiset vaatimukset.

EN 50106 1997 + Amendment A1 1998 + Amendment A2 2001. Safety of household and similar electrical appliances. Particular rules for routine tests referring to appliances under the scope of EN 60335-1 and EN 60967.

EN 50116 2006. Information technology equipment. Routine electrical safety testing in production.

EU:n komission raportti 2004. 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.

http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/report-sampling_analysis_2004_en.pdf (= suora linkki raporttiin; Komission elintarviketurvallisuusanalytiikkaa ja tulosten luotettavuutta koskevan sivuston linkki:

http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/sampling_en.htm)

BIPM Key Comparison database <http://kcdb.bipm.org>

EURACHEM 1998 [The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics](#)

<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
<http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>

EURACHEM 2007 EURACHEM/CITAC Guide [Measurement uncertainty arising from sampling](#): A guide to methods and approaches. (2007).

<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/musamp>
http://www.eurachem.org/guides/pdf/UfS_2007.pdf

EURACHEM/CITAC 2000. [Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition](#)

<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>

EURACHEM/CITAC 2005. Metrological traceability of analytical results. Tiedote, päivitetty 2008

<http://www.eurachem.org/index.php/publications/leaflets/trcleaflet>

EURACHEM-SUOMI, 1996. Analyttisen ja kliinisen kemian laadunvarmistussanasto.

[FINAS S51/2000](#), Opas näytteenoton teknisten vaatimusten täyttämiseksi akkreditointia varten.

GUM 2008. Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008, Julkaistu myös oppaana ISO/IEC Guide 98-3:2008.

www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html

Horwitz, W. 1990. Nomenclature for sampling in analytical chemistry (IUPAC Recommendations) Pure & Appl. Chem., 62, 1193-1208.

<http://www.iupac.org/publications/pac/1990/pdf/6206x1193.pdf>

ISO 5725:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.

ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

IUPAC 2011 Compendium of chemical terminology, Gold Book, ver. 2.3
<http://goldbook.iupac.org>

Lampi, A.-M., Ollilainen V. 2010. Sampling and sample handling for food composition database. Kirjassa: First dice your dill – new methods and techniques in sample handling. Jestoi M., Järvenpää E., Peltonen K. (toim.) Turun yliopisto 2010. ss. 22-29.

Lyn, J.A., Palestra I.M., Ramsey M.H., Damant A.P., Wood R. 2007 Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce Accred Qual Assur 12, 67-74.

MNK/MIKES 1999. Ainemäärän kansallisen mittanormaalijärjestelmän toteuttaista ja organisaatiota koskeva selvitys. Metrologian neuvottelukunta/Mikes, J4/1999

Ramsey M.H., Thompson M. 2007. Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose Accred Qual. Assur (2007) 12, 503-513.

SFS-EN ISO/IEC 2005. SFS-EN ISO/IEC 17025:2005 Testaus- ja kalibrointilaboratorioiden pätevyys. Yleiset vaatimukset

SFS-EN ISO/IEC 2010. SFS-EN ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment. General requirements for proficiency testing.

SFS-EN ISO 15189:2007 Lääketieteelliset laboratoriot[®]. Erityisvaatimukset laadulle ja pätevyydelle / Medical laboratories - Particular requirements for quality and competence.

SFS-OPAS 99. Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit. 2010

Simonen, S. 1985. Rekisteröinti USA:ssa auttaa viennissä. Insinööri-uutiset 26.8.1985

SI-OPAS, Suuret ja yksiköt. SI-mittayksikköjärjestelmä, Suomen Standardisoimisliitto, SFS <http://www.sfs.fi/files/si-opas.pdf>

Stoepper Markus (toim.) (1997) Sampling and sample preparation. Practical guide for analytical chemists. Springer ISBN 978-354069758

Tuokko, S., Rautajoki, A., Lehto, L. 2008. Kliiniset laboratorionäytteet - opas näytteiden ottoa varten.

Thompson M., Wood, R. 1995. Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories, Pure & Appl. Chem., 67, 649 - 666, 1995

11.2 Muut lähteet

Aumala O., 2006. Mittaustekniikan perusteet, Otatiето, Helsinki, ISBN 951-672-321-7

CIPM MRA, CIPM Mutual Recognition Arrangement
<http://www.bipm.org/en/cipm-mra>

Ehder, T. (toim.) 2006. Kvalitatiivisen kemian metrologian opas organistien yhdisteiden tunnistukseen, MIKES Metrologia J5/2006

EPTIS-tietokanta, European Proficiency Testing Information System,
www.eptis.bam.de/en/index.htm

EU:n komission päätös 2002. Euroopan komission päätös neuvoston direktiivin 96/23/EY täytäntöönpanosta määritysmenetelmien suorituskyvyn ja tulosten tulkinnan osalta (2002/657/EY) Euroopan yhteisöjen virallinen lehti L 221/8

Grönroos J., Hyvönen A., Järvi P., Kostet J., Rantatupa H., Väärä S. 2009. TIIMA, TIU, TYNNYRI. Miten ennen mitattiin. Suomalainen mitatanakirja. Turun maakuntamuseon julkaisuja 9. 2009.

Howarth P., Redgrave F. 2008. Metrology in short, 3rd edition
<http://www.euramet.org/index.php?id=mis>

Järvinen J., Eerola S., Kaukonen M. (toim.) 2008. Metrologiasta lyhyesti 4. painos. <http://www.mikes.fi> -> Julkaisut

Mittauslaitedirektiivi (MID) 2004/22/EY

Mittauslaitelaki 707/2011

Tukes Julkaisu 1/2009. Lakisäätöisen metrologian käsikirja.

VIM 2008, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 220:2008.
<http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>

Youden, W.J. & Steiner, E.H. 1987. Statistical Manual of the AOAC. AOAC International. ISBN 0-935584-15-2

11.3 EURACHEM -oppaat

<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides> :
[Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3](#) (2011)
[Traceability in Chemical Measurement](#) (2003)
[The Selection and use of Reference Materials](#) (2002)
[Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation](#) (2002)
[Accreditation for Microbiological Laboratories](#) (2002)
[Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing \(PT\) Schemes by Laboratories](#) (2000)
[Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition](#) (2000)
[Measurement uncertainty arising from sampling](#) (2007)
[Use of uncertainty information in compliance assessment](#) (2007)
[The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics](#) (1998)
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
[Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurements](#) (1998)
[Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis](#) (1998)

11.4 Standardeja

http://www.sfs.fi/julkaisut/iso_standardit/
 ISO/IEC 17043:2010, Conformity assessment - General requirements for proficiency testing

11.5 Verkkoaineistoja

www.bipm.org
www.emrponline.eu
www.euramet.org
www.mikes.fi
www.oiml.org
www.sfs.fi/files/si-opas.pdf; SI-OPAS, Suuret ja yksiköt. SI-mittayksikköjärjestelmä, Suomen Standardisoimisliitto, SFS
www.tukes.fi
www.ymparisto.fi/syke/proftest
www.welmec.org
http://www.fimea.fi/lait_ohjeet/kansallinen_lainsaadanto
http://www.fimea.fi/laakealan_toimijat/laaketehtaat_ja_tukkukaupat/valvonta/glp

Liite A: Lakisääteinen metrologia

Lakisääteisen metrologian tarkoitus

Lakisääteisellä metrologialla tarkoitetaan mittauksia ja niiden varmennustoimenpiteitä, joille on asetettu vaatimuksia lainsäädännössä. Joidenkin mittausten jäljitettävyyden ja luotettavuus on katsottu niin tärkeäksi, että lain säätämät varmennustoimet ja valvonta ovat tarpeen. Kaupankäynti on säännellyistä aloista perinteisin. Siinä yhdistyy kuluttajansuoja ja reilun kilpailun edellytysten turvaaminen. Muita viranomaisen valvomia mittauksia ovat mm. erilaiset ihmisen terveyteen ja turvallisuuteen liittyvät mittaukset tai ympäristön tarkkailuun liittyvät mittaukset. Suomen lainsäädännössä lakisääteisen mittaustekniikan vaatimukset ovat kuitenkin perinteisesti keskittyneet yleisen kaupankäynnin mittauksiin.

Kun ostetaan tai myydään mitan mukaan - marketista hedelmiä, ravintolasta drinkki, kangaskaupasta kangasta tai huoltoasemalta bensiiniä - edellytetään, että tuotteen mittaaminen tapahtuu hyväksytyillä, tarkoitukseen sopivilla ja vaatimukset täyttävillä mittauslaitteilla. Talouselämä on riippuvainen mittausten luotettavuudesta sekä kansallisesti että maailmanlaajuisesti. Lainsäädäntö asettaa mittauslaitteille ja mittausten laadulle minimitason, jolla yhteiskunta varmistaa mittausten luotettavuuden.

Yhteiskunta hyötyy lakisääteisen metrologian sääntelystä monin tavoin (Birch 2003):

- mittauksista kiistelemisestä johtuvat liiketoiminnan kustannukset vähenevät. Kaupankäyntitilanteessa mittauksilla haetaan objektiivista tietoa mitattavasta kauppatavarasta. Mikäli luottamusta mittaustulokseen ei ole, saatetaan mittauksia tehdä moninkertainen määrä tai epäluottamus mittaustulokseen heijastuu hinnoitteluun. Molemmat lisäävät kustannuksia.
- kuluttajansuoja
- kuluttajat eivät aina voi suojautua mittauksilla tehtyä vilppiä vastaan
- tasapuolinen kilpailu myyjien kesken. Luotettavat mittaukset varmistavat, ettei kukaan saa kilpailuetua vilpillisten mittausten avulla.
- tehokas varastojen hallinta
- vilpin kontrollointi
- luotettava verotus silloin, kun se perustuu mittauksiin.

Lakisääteinen metrologia perustuu suurelta osin mittauslaitteiden toiminnalle ja suorituskyvylle sekä niiden käytölle asetettuihin vaatimuksiin. Tavoitteena on varmistaa, että mittauslaite soveltuu aiottuun käyttötarkeoitukseen ja toimii luotettavasti koko käytössä olon ajan. Useimmiten mittauslaitteen luotettavuus on tarkistettava ennen käyttöönottoa ja käy-

tön aikana säännöllisin väliajoin. Nykyisin mittauslaitteiden valmistajilla on käytettävissään myös muita keinoja mittauslaitteiden vaatimustenmukaisuuden osoittamiseksi, esimerkiksi käyttämällä hyväksi erilaisten laadunvarmistusjärjestelmiä, mutta peruseriaatteet kolmannen osapuolen varmistamien luotettavien mittausten tarpeellisuudesta eivät ole muuttuneet. Lakisääteistä metrologiaa tarvitaan edelleen, vuosisatoja syntymisensä jälkeen.

Suomen lakisääteisen metrologian historiaa

Suomen lakisääteisen metrologian perinteet ovat pitkät. Erik-kuninkaan säännössä vuodelta 1416 määrättiin, että myllärin painoissa tuli olla kihlakunnan tuomarin merkki osoituksena niiden oikeellisuudesta. Ruotsin vallan ajoilta mainitsemisen arvoinen on myös 10.3.1665 annettu valtakunnallinen säädös "*Kungliga Majestets förordning om mått och vikt*". Sitä ennen eri kaupungit ja kauppamatkat säätelivät itse kaupungeissa käytettävistä virallisista mitoista.

Suomessa metrologian kehitys alkoi varsinaisesti 1886, kun Suomi siirtyi metrijärjestelmään mittoja ja painoja koskevalla keisarillisella asetuksella. Aluksi metrologinen toiminta Suomessa keskittyi pääasiallisesti käytännönläheiseen vakaustoimintaan eli lakisääteiseen metrologiaan. Suomen itsenäistyttyä vakaustoiminnot keskittyivät vakaustoimistolle (1921), josta ne siirtyivät vuonna 1974 perustetulle kauppa- ja teollisuusministeriön alaiselle teknilliselle tarkastuskeskukselle. Mittauslaitteiden käytön valvonta kaupankäynnissä eli vakausvalvonta oli pitkälle paikallisviranomaisten toimintaa.

Teknillisessä tarkastustoiminnassa toteutettiin mittavia muutoksia 1990-luvulla. Vuonna 1995 toteutettiin uudistus, jossa testaus- ja tarkastustehtävät erotettiin viranomaistehtävistä. Viranomaisvalvonta jäi Turvatekniikan keskuksen TUKESin ja lääninhallitusten vastuulle, ja tarkastustoiminta tuli teknillisen tarkastuskeskuksen (TTK) tehtäväksi. Myöhemmin tämä tarkastuslaitosten tekemä vakaustoiminta vapautettiin vapaalle kilpailulle vuoden 1998 alusta. TTK yksityistettiin, ja sen nimi muuttui. Vuoden 2011 mittauslaitelain myötä termi vakaus jäi historiaan ja sen sijaan mittauslaitteilta vaaditaan jatkossa varmentamista. Tämän oppaan kirjoitushetkellä Suomessa toimii neljä mittausten varmennustehtäviä tekevää tarkastuslaitosta. Viranomaisvalvontaa tekevät nykyisin Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes) ja aluehallintoviranomaiset.

Lainsäädäntö ja sen asettamat vaatimukset

Mittauksia koskeva lainsäädäntö on uudistunut vuonna 2011 mittauslaitelain (707/2011) voimaantulon myötä. Lain tavoitteena on turvata mittauslaitteiden toiminnan, mittausmenetelmien ja mittaustulosten luotettavuus. Laissa säädetään mittauslaitteille ja mittausmenetelmille asetettavista vaatimuksista ja niiden varmentamiseen liittyvistä toimenpiteistä, kun mittauslaitetta ja -menetelmää käytetään:

- elinkeinotoiminnassa tuotteen tai palvelun hinnan taikka muun taloudellisen edun määrittämiseen mittaustulosten perusteella
- kulutusmittauksessa hinnan taikka muun taloudellisen edun määrittämiseen mittaustulosten perusteella
- viranomaisen tai viranomaiseen rinnastettavan toimijan mittaustulokseen perustuvassa päätöksenteossa
- mittaustapahtumassa, jolla on merkitystä yleiseen etuun, yleiseen terveyteen ja turvallisuuteen, yleiseen järjestykseen tai ympäristönsuojeluun.

Laissa säädetään lisäksi pakattujen tuotteiden ja valmispakkausten sisällön määrästä sekä mitta-astiapullojen tilavuuden määrittämisen varmentamisesta.

Lainsäädäntö asettaa tarkempia vaatimuksia kohtien 1 ja 2 mittaustoiminnalle.

Mittauslaitteiden vaatimukset tulevat suurelta osin EU-direktiiveistä. Sen sijaan mittauslaitteiden käyttöä ja käytön valvontaa koskevat vaatimukset ovat kokonaan kansallisesti säänneltävää lainsäädäntöä. Tätä opasta kirjoitettaessa asetusten valmistelu on vielä kesken. Tulevat ja edelleen voimassa olevat säädökset on kuvattu taulukossa (Taulukko A1).

Taulukko A1. Lakisääteisen mittaustoiminnan säädöksiä.

Nro	Nimi	Tila
707/2011	Mittauslaitelaki Puitelaki mittauslaitteiden toiminnan, mittausmenetelmien ja mittaustulosten luotettavuuden turvaamiseksi.	voimassa
	Valtioneuvoston asetus ei-automaattisista vaa'oista NAWI-direktiivin vaatimukset	tulossa 2011
	VNa mittauslaitteiden olennaisista vaatimuksista, vaatimustenmukaisuuden osoittamisesta ja teknisistä erityisvaatimuksista Mittauslaitedirektiivin (MID) vaatimukset	tulossa 2011
	VNa mittauslaitteiden käytöstä Muiden kuin kulutusmittauslaitteiden valvonta käytön aikana	tulossa 2011/2
	VNa kulutusmittauslaitteiden käytöstä Vesi-, kaasun-, lämpö- ja sähköenergiamittareiden valvonta käytön aikana	Tulossa myöhemmin
450/1994	Asetus metrologian neuvottelukunnasta	Voimassa

179/2000	KTMP valmispakkauksista	Voimassa
180/2000	KTMP mitta-astioina käytettävistä pulloista	Voimassa

Esimerkkejä valvottavista mittauksista

Yleisessä kaupankäynnissä on aina käytettävä lain vaatimukset täyttävää mittauslaitetta, kun sitä käytetään tuotteen hinnan määrittämiseen. Tuotteen hinta voi määräytyä esimerkiksi sen painon, tilavuuden tai pituuden mukaan. Kaikkien tällaisten mittauslaitteiden on oltava rakenteeltaan, kestävyydeltään, mittaustarkkuudeltaan ja luotettavuudeltaan sopivia niille aiottuun käyttötarkoitukseen. Yleensä laitteen valmistajan on todistettava, että laite täyttää sille asetetut vaatimukset. Niiden luotettavuus on varmennettava myös käytön aikana. Yleensä mittauslaitteiden toiminnan luotettavuus on tarkastettava kolmen vuoden välein.



Kuva A1. Hyväksytty kaupan vaaka



Kuva A2. Poltonesteen jakelumittari



Kuva A3. Rullamitta mittauslaitedirektiivin mukaisin merkinnöin.

Tavallisimpia kaupankäynnin mittauslaitteita

- **Vaa'at.** Tavallisissa kaupoissa käytetään vaakoja mm. hedelmä- ja vihannesosastolla sekä palvelutiskeillä. Vaaka on sijoitettava tärinättömälle alustalle. Palveluvaaka on sijoitettava siten, että asiakas näkee punnitustuloksen. Erilaisia vaakoja

käytetään myös mm. soratavaran tai ajoneuvojen kuorman punnitsemiseen. Romukullan punnitsemiseen on käytettävä tähän tarkoitukseen soveltuvaa tarkkaa vaakaa.

- **Pituusmitat ja -mittarit.** Pituusmittoja käytetään esimerkiksi kangaskaupoissa, rautakaupoissa ja vaikkapa venetarvike-liikkeissä kankaiden, mattojen, kaapelien ja köysien mittaamiseen metritavarana. Mittanauhoille ja kiinteille pituusmitoille eli mittasauvoille riittää, että ne täyttävät vaatimukset käyttönoton yhteydessä. Kaapelimittareiden, mattomittareiden ja muiden pituusmittareiden luotettavuus on varmennettava uudelleen kolmen vuoden välein.
- **Poltonestemittarit.** Huoltoasemien tutuin mittauslaite on jake-lumittari, jolla mitataan ostetun polttoaineen määrä. Poltonestemittareita on myös mm. lämmitysöljyä myyvissä säiliöau-toissa. Poltonestemittareiden luotettavuus on varmennettava kahden vuoden välein.
- **Torikaupan kapat ja lieriömitat.** Torikauppa ja tienvarsimyyn-ti eroavat hieman tavallisesta kaupasta, sillä siellä voidaan kiin-teitä tuotteita punnita puntareilla tai mitata tilavuusmitoilla, ku-ten perinteisillä perunakapoilla tai lieriömäisillä marjamitoilla. Nämä perinteiset torikaupan mittauslaitteet eivät ole luotetta-vuudeltaan vaa'an veroisia, mutta niiden käyttö sallitaan, kos-ka torikauppa on pienimuotoista ja lyhytaikaista.
- **Veden, lämpöenergian, sähkön ja kaasun kulutuksen mittaus-laitteet**
- **Ravintolan anniskelumitat ja -mittarit.** Alkoholijuomien määrä on aina mitattava ennen tarjoilua. Anniskelussa käytettävät mittauslaitteiden ja mittojen on täytettävä vaatimukset, ellei tarjoilussa käytetä hyväksytyjä viivamittallisia laseja. Anniske-lun mittauslaitteita ovat mm. lieriömäiset viinamitat, pullon-suumittarit, viinapistoolit ja annostelevat oluthanat.

Jos alkoholijuomat myydään valmiiksi pullotettuina, ei var-mennettuja mittauslaitteita tarvita, sillä pullotetun juoman tila-vuus on mitattu jo tehtaalla.

- **Tuotteiden pakkaus.** Jos pakattu tuote on tarkoitettu vähittäis-kauppaan, ja siihen merkitään sisällön määrä, on pakattaessa käytettävä mittauslaitelain mukaista mittauslaitetta sisällön määrän tarkistamiseen.



Kuva A4. Vesimittari



Kuva A5 Sähköenergiamittari.

Mittauslaitteiden varmentamisen menettelyt

Mittauslaitteet, joiden avulla saatavaa mittaustulosta käytetään elinkeinoiminnassa tuotteen tai palvelun hinnan tai muun taloudellisen edun määrittämiseen, tai joita käytetään viranomaistoiminnassa päätösten teon perusteena, on varmennettava säädösten edellyttämällä tavalla. Kaupankäynnin mittauslaitteiden varmentamisen menettelyt on toistaiseksi säännelty tarkimmin. Ennen näitä varmentamisen menettelyjä kutsuttiin termillä vakaus.

Kun tuotteen hinta määräytyy mittausten perusteella, niin mittauslaitteelta edellytetään **ennen käyttöönottoa** yleensä:

-voimassa olevaa **vaatimusten mukaisuusvakuutusta** mittauslaittedirektiivin (MID) tai ei-automaattisia vaakoja koskevan vaakadirektiivin (NAWI) mukaan. Vaatimusten mukaisuuden osoittamisessa on käytettävä ilmoitettua tarkastuslaitosta

tai

-hyväksytyt tarkastuslaitoksen myöntämää voimassa olevaa **tyyppi hyväksyntää ja varmennusta** (entiseltä nimeltään vakausta).

Käytön aikana mittauslaitteet kuluvat, ne saattavat likaantua tai vikaantua. Niinpä niiden luotettavuus on tarkistettava säännöllisesti. Käytön aikana mittauslaitteiden toiminta pitää yleensä varmentaa määräajoin. Tämän varmennuksen tekee tarkastuslaitos. Mittauslaitteen varmentaminen on lisäksi tehtävä aina, kun mittauslaitteen luotettavuutta on syytä epäillä tai sen merkinnät ovat vahingoittuneet.

Kulutusmittauslaitteiden osalta tarkastuslaitos voi myös tulevaisuudessa hyväksyä mittausten luotettavuuden seuraamisessa käytettävät menettelyt. Näissä menettelyissä jokaista mittaria ei tarvitse välttämättä varmentaa määräajoin, vaan menettelyssä voidaan tulevaisuudessa käyttää hyväksi mm. otantaa ja erilaisia laadunvarmistusjärjestelmiä. Tar-

kastuslaitoksella tulee kuitenkin olemaan tietty rooli myös kulutusmittareiden käytönaikaisessa varmentamisessa.

Erityyppisille mittauslaitteille tehtävät tarkastukset mittauslaitteiden elinkaaren aikana ilmenevät taulukosta (Taulukko A2). Taulukko kuvaa ennen käyttöönottoa vaadittavien varmennusmenettelyjen osalta mittauslaitedirektiivin eli MIDin siirtymäkauden tilannetta, jolloin mittauslaitteita voi saattaa markkinoille ja ottaa käyttöön joko vanhojen kansallisten menettelyjen (tyyppihyväksyntä + varmennus) tai MIDin perustuvien menettelyjen (vaatimustenmukaisuuden osoittaminen) mukaisesti. Siirtymäkausi päättyy 30.10.2016.

MIDin voimaantulon 30.10.2006 jälkeen ei direktiivissä mukana oleville mittauslaitteille ole voitu myöntää uusia kansallisia tyyppihyväksyntöjä tai EY-tyyppihyväksyntöjä. Näiden menettelyjen mukaan hyväksytyjä laitteita saa kuitenkin ottaa käyttöön, jos myönnetty kansallinen tai EY - tyyppihyväksyntä on voimassa, kuitenkin korkeintaan siirtymäkauden loppuun saakka 30.10.2016.

Taulukko A2. Erilaisten mittauslaitteiden varmentamismenettelyt ennen käyttöönottoa ja sen jälkeen.

Mittauslaitteiden vaatimukset	Ennen käyttöönottoa			Käyttöönoton jälkeen	
	Tyyppitarkastus ja varmentaminen (kansallinen tai EY)		MIDin ja NAWIn mukaan	Määräaikaisvarmennus	Varmennusväli (vuotta)
Mittauslaitteet	Tyyppitarkastus	Ensivarvennus	Vaatimustenmukaisuusvakuutus		
Tavalliset kaupan vaa'at eli ei-automaattiset vaa'at (NAWI)	–	–	x	x	3
Automaattiset vaa'at	x	x	x	x	3
Punnukset (>50 mg)		x	– ¹	x	3
Polttoainemittarit	x	x	x	x	2
Voiteluöljymittarit	x	x	x	x	3
Säiliöautomittarit	x	x	x	x	2
Kuljetussäiliöt	x	x	– ¹	x	6
Mittasauvat		x	x	–	–
Rullamitat	x	x	x	x	3
Mitta-astiat (≤5 l)		x	x	–	–
Torikaupan kapat ja lieriömitat		x		–	–
Alkoholijuomamittarit	x	x	– ¹	x	3
Olut-/siiderimittarit	x	x	– ¹	x	3
Lämpöenergiamittarit	x		x	tulossa	
Vesimittarit	x		x	tulossa	
Sähköenergiamittarit	x		x	tulossa	
Kaasumittarit	x		x	tulossa	

¹ Nämä mittauslaitteet eivät ole mukana MIDissä, joten niitä koskevat edelleen kansalliset tyyppihyväksyntä- ja varmennusvaatimukset.

Mittauslaitteiden merkinnät

Asianmukaisesti käytössä oleva mittauslaite voidaan tunnistaa siinä olevista asianmukaisista merkinnöistä. Merkinnät kertovat, koska mittauslaite on otettu käyttöön, mikä tarkastuslaitos tai ilmoitettu laitos on ollut mukana laitteen hyväksyntämenettelyissä ja milloin mittauslaite on edellisen kerran varmennettu. Laitteessa saattaa olla tyyppikilpi, joka kertoo tarkemmin laitteen toiminta-alueesta, tarkkuusluokasta tai toimintaympäristön olosuhdevaatimuksista.

Jos merkinnät vahingoittuvat tai ne puuttuvat joko kokonaan tai osittain, ei laite tällöin täytä vaatimuksia ja sen käyttö mittauslaitelain tarkoittamaan toimintaan voidaan kieltää, vaikka laite periaatteessa toimisi oikein. Mittauslaitteen on täytettävä kaikki olennaiset vaatimukset, joita säädöksissä asetetaan, ja merkinnät ovat osa näitä vaatimuksia.

Ei-automaattisia vaakoja koskevat merkinnät (NAWI)

NAWI-direktiivin vaatimukset täyttävässä vaa'assa on vaatimustenmukaisuutta osoittava merkintä, ja tyyppikilpi. Vaa'an tyyppikilvessä on vaatimustenmukaisuustunnuksen lisäksi tietoa hyväksytystä käyttötarkoituksesta tai ympäristövaatimuksista, kuten mittaustarkkuusluokasta ja käyttölämpötilasta.

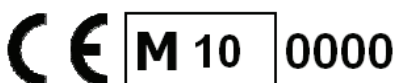
Vaakojen vaatimuksenmukaisuuden osoittavat merkinnät (Kuva A6) sisältävät CE -merkinnän, jossa on valmistusvuoden viimeiset kaksi numeroa (07) ja ilmoitetun laitoksen tunnusnumero (kuvan esimerkissä 0000) sekä vihreäpohjainen musta M-kirjain.



Kuva A6. Vaa'an vaatimustenmukaisuuden ilmaiseva merkkijohdistelmä. Tässä esimerkissä vaa'an seuraava varmennus on tehtävä viimeistään vuoden 2010 lopussa

Mittauslaidirektiivin mukaisen mittauslaitteen merkinnät

Mittauslaidirektiivin (MID) mukaisesti hyväksytyissä mittauslaitteissa on vaatimustenmukaisuusmerkintä, joka koostuu CE -merkinnästä, täydentävästä metrologisesta merkinnästä (M), kiinnitysvuoden kahdesta viimeisestä numerosta (esim. 10, jolla tarkoitetaan vuotta 2010) ja ilmoitetun laitoksen tunnusnumerosta (esim. 0000) (Kuva A7).



Kuva A7. MID:n vaatimuksenmukaisuutta osoittava merkki.

Suomalainen varmennusmerkki

Mittauslaitteelle tehdystä varmentamisesta kertoo kuvan (Kuva A8) a) merkki, josta ilmenee vuosiluvun ja kuukauden tarkkuudella milloin mittauslaite on viimeksi varmennettu. Merkintä esiintyy kaikissa mittauslaitteissa määräaikaisen varmentamisen jälkeen sekä uusissa laitteissa, jotka on varmennettu kansallisten määräysten mukaan. Jos leima lyödään lyijykkeeseen, syövytetään lasiin tai poltetaan puuhun, kuukausimerkintä puuttuu. Varmentamisen yhteydessä voidaan sinetillä (Kuva A8) b) sulkea mittauslaitteen ne kohdat, joita ei varmentamisen jälkeen saa muuttaa. Sinetöitäviä paikkoja ovat esimerkiksi kohdat, joista voidaan säätää näyttämää ja siten vaikuttaa mittaustulokseen, sinetöidään. Jos sinetti on rikki, varmennus ei enää ole voimassa.

Myyntipaikalla ei saa pitää varmentamattomia mittauslaitteita, ellei ole ilmeistä, että niitä ei käytetä hinnan määrittämiseen.



Kuva A8. a) Tehdyn varmentamisen ilmaiseva merkki. Tässä esimerkissä varmennus on tehty marraskuussa 2009. b) Suomalainen sinetöintimerkki.

Seuraavan varmennusajankohdan merkitseminen

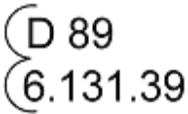


Varmennusmerkin lisäksi mittauslaitteeseen voidaan kiinnittää kuvan (Kuva A9) kaltainen informatiivinen, seuraavan varmennusajankohdan ilmaiseva tarramerkintä. Infotarra on vapaaehtoinen



Kuva A9. Seuraavan varmennusajankohdan merkintä. Tässä esimerkissä seuraava varmentaminen on tehtävä viimeistään huhtikuussa 2012.

Vanhojen direktiivien mukaiset EY -merkinnät

MIDIä edeltävät direktiivit on pitkälti kumottu, mutta siirtymäkausien takia niitä voi edelleen ottaa käyttöön, jos nämä vanhat tyyppihyväksynnät ovat voimassa käyttöönoton hetkellä. Nämä EY-direktiivin mukaiset tyyppihyväksynnät ja ensivarmennukset ovat voimassa Suomessakin, jos hyväksyntä on voimassa mittauslaitteen käyttöönottohetkellä.

	<p>ETY-tyyppi-hyväksymismerkki (esimerkiksi D 89 tarkoittaa Saksa 1989) sekä hyväksyntätunnus (esimerkiksi 6.131.39). Tällaisia merkintöjä voi olla esim. vesimittareissa.</p>
	<p>EY- ensivakausmerkki. Pienessä e-kirjaimessa on yläpuolella maan ja alueen tunnus, alaosassa vakauksen tekijän tunnus. Kuusikulmion sisällä olevasta merkinnästä ilmenee vakauksen suoritusvuosi.</p>
	<p>Pituusmittoja koskeva vaihtoehtoinen EY ensivakausmerkki.</p>

Kuva A10. Vanhojen direktiivien mukaisia EY-merkintöjä.

Valmispakkaukset

Valmispakkaukset ovat nimellismäärään pakattua tuotetta, joka on pakattu ostajan olematta läsnä. Valmispakkauksen sisällön määrää ei voi muuttaa pakkausta avaamatta tai muuten havaittavasti muuttamatta. Valmispakkauksia ovat mm. kosteusvoidepurkit, muropaketit tai limonadipullot: ne on pakattu valmistajan toimesta tehtaalla ja niillä on etikettiin merkitty nimellinen sisällön määrä.

Lakisääteiseen metrologiaan valmispakkaukset liittyvät siten, että niiden sisällön määrän mittaamisessa tai tarkistamisessa on käytettävä laillisia mittauslaitelain vaatimuksia täyttäviä mittauslaitteita. Nimellisen ja todellisen sisällön määrän vaihtelulle on asetettu rajoituksia.

Valmispakkausten vaatimukset:

- Pakkauksen todellinen sisällön määrä ei saa olla keskimäärin pienempi kuin nimellismäärä.
- Suurin sallittu niiden valmispakkausten osuus, joiden negatiivinen virhe on suurempi kuin taulukossa (Taulukko A3) vahvistettu negatiivinen virhe, tulee olla riittävän pieni valmispakkauksen erää kohden jotta se täyttää valmispakkauksidirektiivin liitteessä II tarkoitettujen testien vaatimukset.
- Valmispakkauksissa, joiden negatiivinen virhe on suurempi kuin kaksi kertaa taulukossa (Taulukko A3) annettu suurin sallittu negatiivinen virhe TU1, ei sallita.

Taulukko A3. Valmispakkausten suurin sallittu negatiivinen virhe.

Nimellismäärä Q _n grammoina tai millilitroina	Sallittu negatiivinen virhe TU1	
	% Q _n :sta	grammaa tai millilitraa
5 - 50	9	–
50 - 100	–	4,5
100 - 200	4,5	–
200 - 300	–	9
300 - 500	3	–
500 - 1000	–	15
1000 - 5200	1,5	–

Nimellismäärä (nimellispaino tai nimellistilavuus) on ilmoitettava SI-yksiköissä. Valmispakkauksille sallitaan myös muiden mittayksikköjen käyttö rinnakkaismerkintänä, mutta tällöin epävirallisen mittayksikön kirjasinkoko ei saa olla virallisen mittayksikön kirjasinkokoa suurempi.

Kansainvälinen yhteistyö

WELMEC

WELMEC (European co-operation in legal metrology) on Euroopan lakisääteisen metrologian yhteistyöelin, jonka jäsenet ovat kansallista lakisääteistä metrologiaa edustavia viranomaisia EU- ja EFTA-maissa.

WELMEC pyrkii kehittämään ja yhtenäistämään eurooppalaisten viranomaisten ja tarkastuslaitosten toimintaa ja tulkintoja lakisääteisessä metrologiassa sekä edistämään tiedonkulkua asianosaisten ja asiasta kiinnostuneiden välillä. WELMEC antaa myös neuvoja Euroopan komissiolle ja neuvostolle mittauslaitedirektiivin (MID) kehittämiseksi. WELMEC laatii mm. ohjeita lakisääteiseen metrologiaa koskevien direktiivien yhtenäistä soveltamista varten. Kaikki ohjeet on julkaistu sivustossa www.welmecc.org.

WELMEC:in päättävä elin on komitea, joka koostuu jäsenvaltioiden ja ulkojäsenvaltioiden edustajista sekä EURAMET:in, EA:n OIML:n ja muiden lakisääteisestä metrologiasta kiinnostuneiden alueellisten järjestöjen tarkkailijoista. Ohjeita valmistellaan WELMECin työryhmissä, jotka kokoontuvat tarvittaessa.

OIML

OIML (International Organisation of Legal Metrology) on valtioiden välinen lakisääteisen metrologian kansainvälinen järjestö. OIML on perustettu vuonna 1955. OIML toimii yhteistyössä metrisopimuksen ja BIPM:n (Bureau International des Poids et Mesures eli Kansainvälinen paino- ja mittatoimisto) kanssa lakisääteisen metrologian kansainvälisen yhdenmukaistamisen hyväksi.

OIML kehittää ja julkaisee kansainvälisiä standardinomaisia suosituksia, joiden pohjalta jäsenet voivat luoda kansallisen lainsäädännön erilaisille mittauslaitteille. Euroopan mittauslaitedirektiivin (MID) luonnoksessa esitetyt tekniset vaatimukset ovat valtaosin yhtäpitäviä OIML:n suositusten kanssa. Suositukset ovat ladattavissa ilmaiseksi osoitteesta www.oiml.org.

OIML:n suositusten pääkohdat ovat:

- soveltamisala, soveltaminen ja terminologia
- metrologiset vaatimukset
- tekniset vaatimukset
- menetelmät ja laitteet, joita käytetään testeihin ja vaatimustenmukaisuuden osoittamiseen
- testiraporttien muoto.



Tekniset komiteat tai alakomiteat, jotka koostuvat OIML:n jäsenmaiden edustajista, laativat luonnoksia OIML:n suosituksiksi ja asiakirjoiksi. OIML:n teknisten komiteoiden toimintaan voivat osallistua sekä jäsenmaiden (59 kpl) että tarkkailijamaiden (56 kpl) nimeämät edustajat, mutta äänestysoikeus on vain varsinaisilla jäsenmailla. Myös tietyt kansainväliset ja alueelliset järjestöt osallistuvat työskentelyyn neuvoa antavina osapuolina. OIML:n ja eri instituutioiden (esim. ISO ja IEC) kanssa on tehty yhteistyösopimuksia, joiden tavoitteena on välttää ristiriitaisia vaatimuksia. Näin laitevalmistajat, mittauslaitteiden käyttäjät ja testauslaboratoriot voivat samanaikaisesti käyttää OIML:n ja muiden instituutioiden julkaisuja.

ISBN 978-952-5610-75-8
ISBN 978-952-5610-76-5 (PDF)
ISSN 1235-2704
ISSN 1797-9730 (PDF)



- PL 9 (Tekniikantie 1) • 02151 ESPOO
- Puh. 010 6054 000 • Fax 010 6054 299
- www.mikes.fi