



AMMONIUM-, NITRAATTI- JA NITRIITTITYYPEN PIKAMENETELMIEN TESTAUS JA VALIDOINTI JÄTEVESINÄYTTEILLE

Hanna Silvennoinen

Opinnäytetyö

Tammikuu 2011

Laboratorioalan koulutusohjelma

Tampereen ammattikorkeakoulu

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

SILVENNOINEN, HANNA:

Ammonium-, nitraatti- ja nitriittitypen pikamenetelmien testaus ja validointi jätevesinäytteille

Opinnäytetyö 55 s., liitteet 6 s.
Tammikuu 2011

Tämä opinnäytetyö tehtiin Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry:n laboratoriossa kesän 2010 aikana. Työn tarkoituksena oli määrittää jätevesinäytteistä nitraatti-, nitriitti- ja ammoniumtyppi Hach DR 2800 -kannettavan spektrometrin koeputkia hyödyntävien pikamenetelmien avulla ja selvittää, kuinka luotettavia saadut tulokset ovat. Tavoitteena oli validoida vaihtoehtoiset pikamenetelmät osaksi laboratorion päivittäistä analytiikkaa.

Yhdyskuntajätevesien typpikuormitus lisää vesistöjen rehevöitymistä, ja nykyisin jätevedenpuhdistamojen tulee poistaa suurin osa tuestä. Poiston tehokkuutta tarkkaillaan säännöllisesti Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistyksen toimesta. Työn puitteissa yhdeksän eri puhdistamon näytteistä määritettiin ammonium-, nitraatti- ja nitriittitypen pitoisuudet kolmella eri mittauskerralla.

Uusien menetelmien validoimiseksi pikamenetelmien antamia mittaustuloksia verrattiin laboratoriossa käytössä olevien akkreditoitujen menetelmien antamiin arvoihin. Menetelmien vertaamisen ohella tarkasteltiin edellä mainittujen typpiyhdisteiden säilymistä vesinäytteissä näytteenottohetkestä varsinaiseen analysointipäivään saakka.

Typpiyhdisteiden mittaus saatiin toimimaan, mutta akkreditoitujen ja tutkittavien menetelmien välisessä tulosten vertailussa ei täysin onnistuttu. Mittaustuloksia analysoitiin tilastollisesti, minkä perusteella mittausepävarmuuden voitiin todeta pysyvän hyväksyttävällä tasolla. Lisäksi pikamenetelmillä saatiin toisinaan hyvinkin tarkkoja tuloksia. Havaintojen perusteella uudet typen yhdisteiden analyysimenetelmät voitiin validoida jätevesimatriisille.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Sciences

SILVENNOINEN, HANNA:

Testing and validation of vial methods for ammonia, nitrate and nitrite nitrogen for wastewater samples

Bachelor's thesis 55 pages, appendices 6 pages
January 2011

This Bachelor's thesis was carried out for the laboratory of Water Protection Association of the River Kokemäenjoki during summer 2010. The aim of the study was to determine nitrogen nitrate, nitrite and ammonia in wastewater samples with Hach Company's portable spectrophotometer DR 2800 and its rapid test tube methods, and to evaluate the reliability of the results. The goal was to validate these alternative methods as a part of the routine analytics of the laboratory.

The nitrogen load of communal wastewaters increases the eutrophication of water systems and, therefore, water treatment plants are obligated to remove most of the nitrogen from the sewage. The laboratory of Water Protection Association of the River Kokemäenjoki is regularly monitoring the effectiveness of nitrogen outtake. In this study, waste water samples were collected from nine different plants and concentrations of ammonia, nitrate and nitrite were measured in triplicate.

To validate the new vial methods, results were compared to data obtained by accredited analysis methods routinely used in the laboratory. In addition, stability of the above-mentioned nitrogen compounds in water samples after the sampling to the moment of analysis was examined.

Measurement of the nitrogen compounds with the vial method was managed, although the comparison of the results with the accredited methods was not always successful. However, statistical analysis of the results showed that the measurement uncertainties remained at acceptable levels. Occasionally, results obtained by the vial methods were highly accurate. Based on the observations these new analysis methods for nitrogen compounds could be validated for wastewater matrix.

Key words: Validation, wastewater, nitrogen compound, spectrophotometer.

SISÄLLYS

| | |
|--|----|
| 1 JOHDANTO | 5 |
| 2 TEORIATAUSTA | 7 |
| 2.1 Typpiyhdisteet ja typen kierto | 7 |
| 2.2 Ammoniumtyppi luonnossa..... | 8 |
| 2.3 Nitraatti- ja nitriittityppi luonnossa..... | 9 |
| 2.4 Nitrifikaatio ja denitrifikaatio..... | 9 |
| 2.5 Jäteveden puhdistus ja typen poisto | 10 |
| 2.6 Spektrometria | 12 |
| 2.6.1 Spektrometrian perusteet..... | 12 |
| 2.6.2 Spektrometrian sovellukset | 14 |
| 3 PUTKIMENETELMÄT JA VERTAILUMENETELMÄT | 17 |
| 3.1 Ammoniumtypen määrittäminen..... | 17 |
| 3.2 Nitriittityypin määrittäminen | 17 |
| 3.3 Nitraattityypin määrittäminen | 19 |
| 4 MENETELMÄN VALIDOINTI | 21 |
| 5 TYÖN SUORITUS | 23 |
| 5.1 Esivalmistelut ja -kokeet..... | 23 |
| 5.2 Laadunvalvontanäytteiden valmistus..... | 23 |
| 5.3 Laitteisto | 24 |
| 5.4 Ammoniumtypen määrittäminen | 25 |
| 5.5 Nitraattityypin määrittäminen..... | 25 |
| 5.6 Nitriittityypin määrittäminen | 26 |
| 5.7 Validointisarjat | 26 |
| 5.7.1 Lineaarisuus ja mittausalue..... | 26 |
| 5.7.2 Satunnaisvirhe | 27 |
| 5.7.3 Systemaattinen virhe..... | 28 |
| 5.7.4 Mittausepävarmuus | 28 |
| 5.7.5 Toteamis- ja määrittämiss raja | 29 |
| 5.7.6 Toistettavuus | 29 |
| 5.7.7 Menetelmien vertaaminen | 30 |
| 5.8 Säilyvyys | 30 |
| 6 TULOKSET | 31 |
| 6.1 Mittausepävarmuus | 31 |
| 6.2 Toteamis- ja määrittämiss rajat sekä lineaarisuus ja mittausalue | 33 |
| 6.3 Menetelmien vertaaminen | 34 |
| 6.4 Toistettavuus | 37 |
| 6.5 Typpiyhdisteiden pitoisuuksien muutos | 38 |
| 6.6 Säilyvyystestin tulokset..... | 41 |
| 7 POHDINTA..... | 44 |
| LÄHTEET..... | 48 |
| LIITTEET | 50 |

1 JOHDANTO

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys (KVVY) on perustettu edistämään vesiensuojelua toimialueellaan, joka kattaa Kokemäenjoen ja Karvianjoen vesistöalueet. KVVY on nykyään analyysimäärältään Suomen suurin ympäristölaboratorio. Vesiensuojeluyhdistyksen palveluihin kuuluvat tutkimusohjelmien tekeminen, näytteenotto, laboratorioanalyysit ja tutkimus- ja raportointipalvelut. Yhdistyksen jäseniä ovat vesistöalueiden kunnat, vesilaitokset sekä monet teollisuuden toimijat. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2010.)

Opinnäytetyö tehtiin Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistyksen laboratorion toimeksiannosta. Työn tavoitteena oli kehittää uusi analyysimenetelmä typen määrittämiseksi jätevesistä. Typpiyhdisteet ovat yksi vesien rehevöitymistä edistävästä tekijöistä (Valtion ympäristöhallinto 2010). Etenkin jätevesien suuret typpipitoisuudet ovat happea kuluttavina aineina haitallisia vesistöille (Luostarinen 2007). Jätevedenpuhdistamot on siten velvoitettu poistamaan typpeä, ja typenpoiston tuloksia tarkkaillaankin säännöllisesti KVVY:n laboratoriossa.

Työn puitteissa suoritettiin kenttäkokeita yhdeksällä eri jätevedenpuhdistamolla Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistyksen toimialueella ajalla 18.5–29.6.2010. Puhdistamoilla määritettiin tulevan ja poistuvan jäteveden kokoomänäytteistä kolmen eri typpiyhdisteen pitoisuudet Hach Companyn kannettavalla spektrometrillä. Tarkasteluun otettiin sekä puhdistamoihin tulevia että puhdistamoilta poistuvia jätevesiä, jotta voitiin tutkia, vaikuttaako näytteen erilainen matriisi analyysitulokseen.

Hach DR 2800 on näkyvän valon aallonpituudella toimiva pieni spektrometri. Laitteeseen on esiasennettu useita valmiita analyysimenetelmiä eri yhdisteiden määrittämiseksi ja siihen on saatavilla monenlaisia määrittäyspaketteja tarpeen mukaan. Nämä kaupalliset pikamenetelmät toimivat koeputkilla, jotka sisältävät kaikki tarvittavat reagenssit. Niin ollen tässä työssä pikamenetelmiin viitataan myös termillä putkimenetelmät.

KVVY:n laboratoriossa typpiyhdisteiden analytiikkaan käytetään kuitenkin eri laitteita ja standardinmukaisia akkreditoituja menetelmiä. Nitriittitypen, nitraattitypen ja näiden summan määrittämiseksi käytetään FIA-tekniikkaa. Ammoniumtyppi analysoidaan Foss:n Kjelttec-analysaattorilla. Näistä standardimenetelmistä käytetään tässä työssä myös termiä vertailumenetelmät.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli testata Hach Companyn pikamenetelmiä typen yhdisteiden määrittämiseksi jätevesistä ja verrata saatuja tuloksia laboratorion omiin tuloksiin. Pikamenetelmät oli tarkoitus validoida erityisesti jätevesimatriisille. Työssä seurattiin lisäksi kolmen edellä mainitun typpiyhdisteen säilyvyyttä jätevesinäytteissä näytteenottohetkestä alkaen.

Haluttiin tietää, pysyvätkö typpiyhdisteiden pitoisuudet näytteessä vakiona, vai muuttuvatko ne ja mihin suuntaan. Pitoisuudet mitattiin heti näytteenoton jälkeen, näytteiden saavuttua laboratorioon sekä seuraavana päivänä, jolloin näytteiden varsinainen analysointi laboratoriossa tehdään.

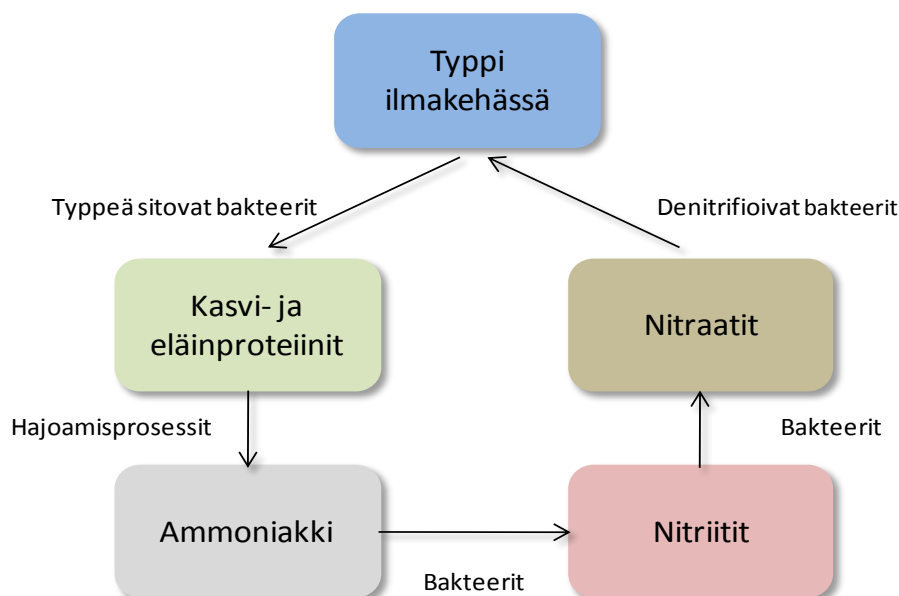
Opinnäytetyön toimeksiantajan toiveena oli, että validoidut menetelmät voidaan ottaa käyttöön laboratorion päivittäiseen analytiikkaan ja näin nopeuttaa sekä helpottaa typpiyhdisteiden määrittämistä haastavista jätevesinäytteistä.

2 TEORIATAUSTA

2.1 Typpiyhdisteet ja typen kierto

Typpi (N) on yksi maapallon yleisimmistä alkuaineista: pelkästään ilmakehässä sitä on noin 78 % (Zumdahl 2005, 173). Molekyylimuotoinen ja inertti typpikaasu (N_2) ei kuitenkaan ole sellaisenaan käyttökelpoista ekosysteemeille, vaan se muutetaan helpommin hyödynnettävään muotoon typen kierrossa (Follet 2008, 19–22). Silti typpeä esiintyy runsaasti kaikissa elävissä organismeissa, sillä sen määrä säätelee primäärituotantoa koko biosfäärissä (Gruber.& Galloway 2008). Typen yhdisteet edistävät niin mikrobien, eläinten kuin kasvienkin kasvua: esimerkiksi monille viljelyskasveille se on minimiravinne (Blumenthal ym. 2008, 51).

Typpi esiintyy ympäristössään useilla eri hapetusasteilla (+5...-3) ja useina eri yhdisteinä, mikä tekee typen kemiasta hyvin monipuolista. (Metcalf & Eddy 2003, 60). Biologiset prosessit sitovat ilmakehän inertin typen reaktiivisiksi muodoiksi biosfääriin aloittaen typen kierron, jonka päätteeksi typpi muutetaan takaisin kaasumaiseen muotoonsa denitrifikaation välityksellä. Siirtyessään eteenpäin kierron vaiheissa typen muodot muuttuvat toisikseen. (Lin ym. 2000.) Typen kierto yksinkertaistettuna nähdään kuvioista 1.



KUVIO 1. Typen kierto (Zumdahl 2005, 897, muokattu)

Typen yhdisteillä tiedetään olevan myös kielteisiä vaikutuksia ympäristöön ja ihmisen terveyteen. Vaikka typen kierto, kemia ja muodonmuutokset tunnetaan-kin kohtalaisen hyvin, on tämän monimuotoisen alkuaineen todellinen luonne vielä paljastamatta. Tutkijoiden on vaikea ennustaa typen vaikutuksia ekosysteemiin, kun se kertyy luontoon totuttua suurempina määrinä. (Keeney & Hatfield 2008, 1.)

Monet ekologiset ongelmat saavat alkunsa, kun typpi irtautuu hiilestä, johon se tavallisimmin on sitoutunut. Esimerkiksi typen oksidien muodostuminen, ammoniakkin haihtuminen ja typen huuhtoutuminen ovat seurausta edellä mainitusta tapahtumasta. Typen oksidit ja ammoniakki ovat puolestaan kasvihuonekaasuja, jotka hajottavat otsonikerrosta, mutta myös lisäävät metsien ja järvien happamoitumista. Ilmakehästä typpi päätyy jälleen maahan, jossa se lannoittaa luonnontilaisia ekosysteemeitä, mikä vähentää biodiversiteettiä. (Keeney & Hatfield 2008, 1.)

2.2 Ammoniumtyppi luonnossa

Ammoniumtyppi ($\text{NH}_3\text{-N}$) rehevöittää vesistöjä, sillä se on keskeinen ravinne vesien tuotannon kannalta. Ammoniumia pääsee veteen orgaanisten aineiden hajoamistuotteena, maatalouden lannoitteista sekä teollisuuden ja asutuksen jätevesien mukana. Luonnonvesissä ammoniumtyppeä on vain hiukan. Siten runsas 1 mg/l ammoniumtyppipitoisuus vesissä viittaa jätevesipäästöihin. (Valtion ympäristöhallinto 2010.)

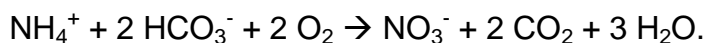
Vesistöissä ammoniumtyppi hapettuu nitraatiksi. Prosessissa kuluu happea, ja veden pH-arvo laskee. Hapettomissa oloissa ammoniumtyppipitoisuus saattaa olla useita milligrammoja litrassa. Ammoniumtyppi muuttuu pH:n kohotessa myrkylliseen muotoon, ammoniakiksi (NH_3). Ammoniumtypen runsas määrä ja korkea pH (yli 8,5) voivat aiheuttaa kalakuolemia. Tällainen tilanne on kuitenkin Suomen vesistöissä aika harvinainen, sillä vesistömmme ovat luontaisen happamia. (Valtion ympäristöhallinto 2010.)

2.3 Nitraatti- ja nitriittityppi luonnossa

Nitratityppi ($\text{NO}_3\text{-N}$) on ammoniumtyypen tapaan tyypin epäorgaaninen yhdiste ja tärkeä ravinne vesien tuotannossa. Nitriittityppeä ($\text{NO}_2\text{-N}$) esiintyy vesistöissä harvoin, sillä valtaosa vesien tyypestä on nitratityppeä. Hapellisissa oloissa ammoniumtyypestä muodostuu nitratityppeä, mutta hapettomissa olosuhteissa reaktio toimii toiseen suuntaan. Järven happivajeen yksi indikaattori onkin nitratityypin määrän väheneminen. (Valtion ympäristöhallinto 2010.) Maanviljelyssä käytettävät lannoitteet lisäävät merkittävästi vesistöjen nitratipitoisuuksia (Randall & Goss 2008, 146).

2.4 Nitrifikaatio ja denitrifikaatio

Nitrifikaatiossa ammonium (NH_4^+) hapettuu nitriitin kautta nitraatiksi. Nitrifikaatiolla on keskeinen rooli luonnon tyypin kiertokulussa, sillä se ylläpitää elintärkeitä ravinnekiertoja. Nitrifikaatiota tapahtuu maaperän ja vesistön lisäksi myös talousvesijärjestelmissä, joissa juomaveden laatu voi alentua nitriitin kertymisen seurauksena. (Terveystieteiden tutkimuskeskus 2010.) Nitrifikaation kokonaisreaktio Luostarisen (2007) mukaan on:

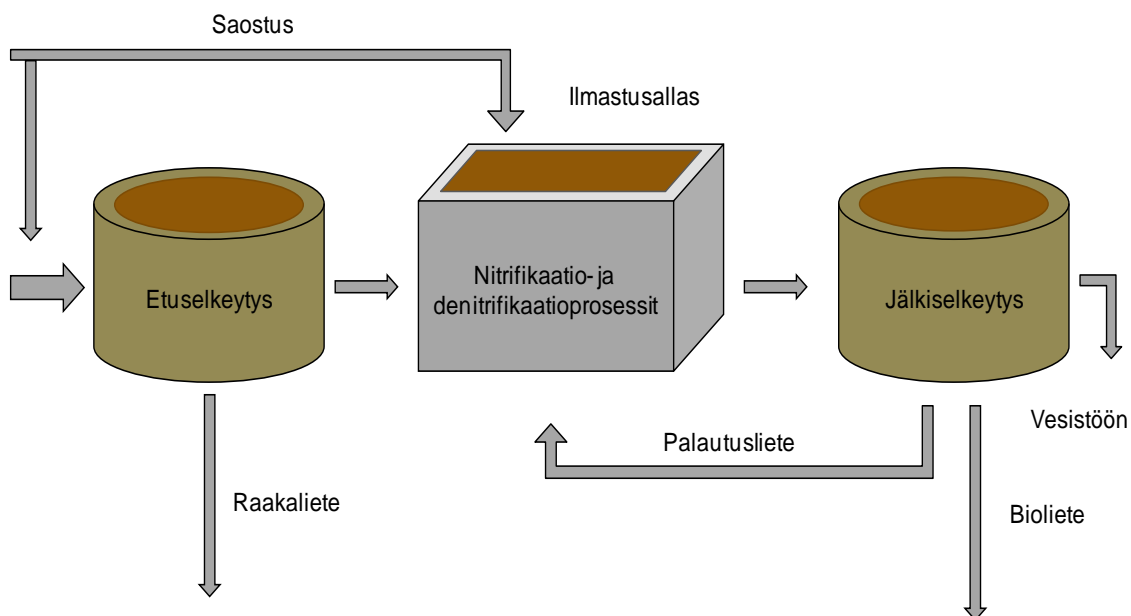


Nitrifioivia bakteerisukuja ovat mm. *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* ja *Nitrococcus*. Nitrifikaatiobakteerit ovat pääosin kemoautotrofisia eli ne käyttävät energianlähteenään nitrifikaatioprosessin ammoniumtyppeä ja nitriittiä. Denitrifikaatiossa nitratityppi pelkistyy typpikaasuksi. Denitrifikaatiobakteerit toimivat anoksisissa eli vähähappisissa olosuhteissa ja vaativat orgaanista ainesta kasvuunsa. Tällaisia bakteerisukuja ovat mm. *Thiobacillus* ja *Pseudomonas*. (Luostarinen 2007.)

2.5 Jäteveden puhdistus ja typen poisto

Jäteveden puhdistuksessa yksi haastavimmista vaiheista on typen poisto. Typpiyhdisteet eivät saostu, joten niiden poisto hoidetaan biologisesti. (Luostarinen 2007.) Suomessa käytetään tavallisesti biologisia nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon perustuvia menetelmiä. Useasti typpiyhdisteet myös hapetetaan biologisesti suoraan nitraatiksi. (Valtion ympäristöhallinto 2010.)

Yleisin jätevesien puhdistusmenetelmä on biologis-kemiallinen rinnakkaissaostus. Siinä eloperäiset aineet poistetaan biologisesti ja fosfori kemiallisesti käyttämällä rautasulfaattia saostuskemikaalina. Fosfori saostetaan samassa altaassa biologisen prosessin kanssa. Muita menetelmiä ovat esi- ja jälkisaostus. Esi-saostuksessa fosfori saostetaan ennen biologista puhdistusta ja jälkisaostuksessa sen jälkeen. (Valtion ympäristöhallinto 2010.)



KUVIO 2. Puhdistamon toiminta (tekijän piirtämä kuva)

Puhdistamon yksinkertaistettu toimintakaavio nähdään kuviosta 2. Biologinen käsittely toteutetaan tavallisesti altaassa tai säiliössä, jossa tavoitelluille mikro-organismeille pyritään järjestämään edulliset kasvuolosuhteet. Syntynyt soluma-

teriaali eli biomassa erotetaan jätevedestä selkeyttämällä. Aktiivilieteprosessi on yleisin biologisen puhdistuksen menetelmä. Siinä mikrobit ovat sekoittuneena ilmastusaltaassa. Mikrobeista muodostuu flokkimainen liete, joka saadaan vedestä erilleen jälkiselkeytyksessä laskeuttamalla. (Luostarinen 2007.)

Puhdistamalla nitrifikaatio ja denitrifikaatio kuuluvat kaksivaiheiseen prosessiin. Ensimmäisessä vaiheessa eli nitrifikaatiossa jäteveden sisältämät pelkistyneet typpiyhdisteet, kuten ammoniakki, nitrifioidaan eli hapetetaan nitriitin kautta nitraatiksi. Tästä huolehtivat erityiset bakteerilajit, joiden kasvu on hidasta jätevedenpuhdistamon monimuotoisen bakteeriston seassa. Toisessa vaiheessa nopeakasvuiset denitrifikaatiobakteerit pelkistävät syntyneen nitraatin typpikaasuksi. Siten typpi voi poistua vedestä suoraan ilmakehään. (Valtion ympäristöhallinto 2010.)

Luonnossa tapahtuva nitrifikaatio kuluttaa vesistön happivaroja, joten nitrifiointia ja kokonaistypen poistoa vaaditaan Suomessa puhdistamoilta yhä enemmän. Nykyisten vaatimusten mukaan suurten jätevedenpuhdistamojen on poistettava typpeä. Pienemmiltä, alle 10 000 asukkaan puhdistamoilta vaaditaan vain nitrifikaatio ammoniumtypen hapenkulutuksen vähentämiseksi. (Luostarinen 2007.)

Valtioneuvoston asetuksen mukaan jätevedet on puhdistettava biologisesti tai muulla vastaavalla tavalla. Jätevesistä on poistettava fosforia, kiintoainetta ja typpeä sekä vähennettävä niiden hapenkulutustaipumusta. Typenpoiston tarve selvitetään puhdistamon ympäristölupahakemuksessa. Typpeä tulee poistaa silloin, kun typpikuorman pienentäminen parantaisi vesien tilaa. (Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 2006.)

Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon kuormitusta ja sen vaikutuksia vesiympäristöön tulee tarkkailla, ja tarkkailun on täytettävä asetetut vaatimukset. Jätevedenpuhdistamolta on voitava ottaa edustavat näytteet sinne tulevasta, käsittelyssä olevasta ja vesiin johdettavasta jätevedestä. Tarkkailua varten vesistöön laskettavasta vedestä on kerättävä jätevesimäärään verrannolliset 24 tunnin kokoomanäytteet samoista kohdista. Näytteiden otossa ja käsittelyssä on noudatettava hyvää kansainvälistä laboratorikäytäntöä. Näin pyritään vähentä-

mään näytteiden muuttumista näytteenoton ja analysoinnin välisenä aikana. (Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 2006.)

2.6 Spektrometria

2.6.1 Spektrometrian perusteet

Optinen spektrometria voidaan määritellä valon ja aineen välisen vuorovaikutuksen tutkimiseksi (Le Ru & Etchegoin 2009, 33.) Monet spektrometriset menetelmät pohjautuvat valon absorption tai emission mittaamiseen – mittaustekniikka perustuu puolestaan suoraan kvanttimekaniikan lakeihin. (Lehtonen & Sihvonen 2006, 211.)

Spektrometri on laite, joka kykenee erottamaan aallonpituuksia toisistaan ja mittaamaan aallonpituuksien intensiteettejä. Säteilyn kulkiessa näytteen läpi sen intensiteetti pienenee kullekin aineelle ominaisella tavalla, kun näyte absorboi itseensä tietyn aallonpituuksista valoa. Tämän absorboidun säteilyn määrä on verrannollinen näytteen konsentraatioon. (Jaarinen & Niiranen 2005, 46, 52.)

Valo on sähkömagneettista säteilyä, jolla on aaltoliikkeen lisäksi myös hiukkasluonnetta. Valon voidaan katsoa koostuvan fotoneista, joiden energia saadaan Le Ru'n ja Etchegoinin (2009, 37) mukaan kaavasta 1

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hcv, \quad (1)$$

jossa h on Planckin vakio eli $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, c valon nopeus, λ aallonpituus ja v taajuus. Fotoni siirtää atomin tai molekyylin korkeammalle energiatilalle absorption avulla. Absorptiossa fotoni itse häviää. Absorption jälkeen atomi tai molekyyli on virittynyt. Viritystila ei ole pysyvä, koska atomi tai molekyyli pyrkii takaisin perustilaansa. Jos atomi emittoi fotonin, sen energiatila laskee. (Harris 2007, 379.)

Spektrometri mittaa näytteeseen tulevan ja näytteen läpäisseen säteilyn voimakkuuksien suhdetta. Näytteen läpäisemää valon osuutta sanotaan transmittanssiksi (T). Transmittanssin kaava on

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (2)$$

jossa I on näytteeseen tulevan säteilyn intensiteetti ja I_0 näytteen läpäisseen säteilyn intensiteetti. (Harris 2007, 381.)

Absorbanssilla ja transmittanssilla on Harrisin (2007, 381) mukaan logaritminen yhteys kaavan 3 mukaisesti:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \log_{10} T(\lambda). \quad (3)$$

Kun säteily kulkee näytteessä, sen intensiteetti pienenee. Intensiteetin pieneminen riippuu valon kulkemasta matkasta ja näytteen ominaisuuksista, kuten pitoisuudesta. Intensiteetin pieneminen on yhtä suuri kuin näytteen itseensä imemä säteily määrä eli absorbanssi. Absorbanssi on puolestaan suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon (Le Ru & Etchegoin 2009, 62.) Lambert-Beerin lain mukaan absorbanssi A lasketaan kaavan 4 avulla:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) * C * b, \quad (4)$$

jossa ε on molaarinen absorptiokerroin, C konsentraatio ja b säteilyn näytteessä kulkema matka senttimetreinä. Molaarinen absorptiokerroin on kullekin aineelle luonteenomainen kerroin, joka kuvaa sitä valon määrää, joka absorboituu tietyllä aallonpituudella. (Harris 2007, 381.)

2.6.2 Spektrometrian sovellukset

Spektrometrisissä mittauksissa näyte asetetaan kyvetissä valonsäteen tielle. Näkyvän valon alueella voidaan käyttää lasikyvettejä tai muovisia kertakäyttökyvettejä, kun taas UV-alueelle soveltuvat vain kvartsikyvetit. Tutkittavan aineen absorptio saadaan selville, kun näytteen absorptiosta vähennetään taustan osuus. Taustan häiriöt syntyvät kyvetin pinnoista aiheutuvista heijastuksista ja matriisin absorptiosta. (Jaarinen & Niiranen 2005, 55.)

Kaksisädelaitteilla matriisin absorptio saadaan vähennettyä säteenjakajan avulla. Se jakaa säteilyn kahteen osaan, jotka kulkevat näytekyvetin ja vertailukyvetin eli nollanäytteen läpi vuorotellen useita kertoja sekunnissa. Vertailukyvetissä ei ole tutkittavaa ainetta, mutta sen matriisi on sama kuin näytteessä. Näin saadaan selville tutkittavan aineen absorboiman säteilyn osuus. (Tarrant 2003, 505.)

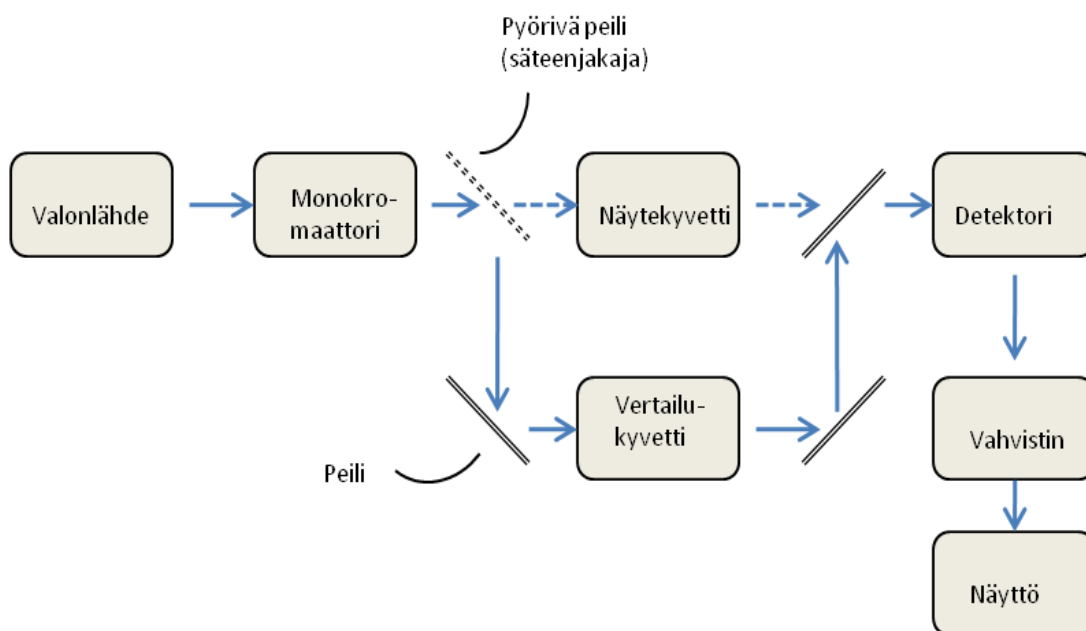
UV-Vis-spektrometri soveltuu ennen kaikkea yhdisteiden kvantitointiin. Kvantitatiivisessa analytiikassa mittaukset tehdään useimmiten tutkittavan aineen eli analyytin absorptiomaksimipaallonpituudella. (Jaarinen & Niiranen 2005, 61–62.) Jos absorbanssi on hyvin suuri, määritykset ovat epätarkkoja hajavalon takia (Harris 2007, 432).

Hajavalolla tarkoitetaan detektorille tulevaa ylimääräistä valoa, joka antaa häiritsevän signaalin määritettävän intensiteetin lisäksi. Suurilla absorbanssin arvoilla näytteestä pääsee detektorille vain vähän valoa, jolloin hajavalon osuus koko intensiteetistä on suuri. Hajavalon vaikutus on pienimmillään optimaalisella mitausalueella, joka vaihtelee jonkin verran laitteiden välillä. Usein optimialueella absorbanssi on välillä 0,3–1,0. (Jaarinen & Niiranen 2005, 60–61.)

Spektrofotometrin komponentit ovat valonlähde, näytetila, monokromaattori ja detektori (Tarrant 2003, 492). Säteily saadaan aikaan lampuilla. Hilan avulla kapea kaista valoa ohjataan monokromaattoriin, jossa edelleen hilojen avulla valitaan säteilystä haluttu, näytteeseen menevä aallonpituus. Signaali kulkee säteenjakajan kautta näytekyvetin läpi detektorille, jossa se muutetaan sähkövirraksi. (Harris 2007, 425–426.)

UV-Vis-spektrofotometrit toimivat tavallisesti aallonpituusalueella 190–1000 nanometriä. Näkyvän valon aallonpituusalueella (yli 360 nm) valonlähteenä käytetään volframi-halogeenilamppuja ja UV-alueella puolestaan deuteriumlamppuja. (Jaarinen & Niiranen 2005, 54–56.)

Monokromaattori sisältää sisäänmeno- ja ulostulorakojen lisäksi peilejä ja hilan, joka hajottaa valon eri aallonpituuksiin. Hila on tiheään uurrettu optinen elementti, usein metalli- tai muovilevy. (Harris 2007, 429.) Hilasta valo heijastuu aallonpituutensa määräämään suuntaan (Jaarinen & Niiranen 2005, 47). Monokromaattorilla valitaan haluttu aallonpituus, josta ohut kaista johdetaan näytteen tai detektoriin. Hilan asentoa muuttamalla eri aallonpituudet läpäisevät monokromaattorin ulostuloraon. (Harris 2007, 429.) Kaksisädelaitteen toiminta-kaavio nähdään yksinkertaistettuna kuvioista 3.



KUVIO 3. Kaksisädelaitteen toimintakaavio (Harris 2007, 425, muokattu)

Valomonistindetektorit ovat herkkiä UV-alueen ja näkyvän valon alueen detektoreja, joilla erittäin heikot valon intensiteetit muutetaan mitattaviksi sähkösignaaleiksi. Säteilyn fotonit irrottavat elektronin valomonistinputken metallikatodilta

tyhjiöputken sisällä. Elektronit kiihdytetään sähkökentän avulla dynodeille, jotka sijaitsevat detektorin sisällä peräkkäin ja joilla on kasvavat jännitteet. (Harris 2007, 433–434.) Elektronit törmäävät dynodilta toiselle ja seuraavalta dynodilta irtoaa aina edellistä enemmän elektroneja (Tarrant 2003, 496.) Näin alkuperäinen fotoni on tuottanut enemmän kuin 10^6 elektronia. Irronneet elektronit menevät keräimelle, jossa ne aiheuttavat virtapulssin, jonka voimakkuus on suoraan verrannollinen säteilyn intensiteettiin. (Harris 2007, 433–434.)

3 PUTKIMENETELMÄT JA VERTAILUMENETELMÄT

3.1 Ammoniumtypen määrittäminen

Ammoniumtypen mittaamiseksi valittiin Hach Companyn valmiista määrittämisspakteista testattavaksi salisylaattimenetelmä numero 10205, HR TNT832. Tämän määrittämisspaketin lineaarinen mittausalue on 2-47 milligrammaa ammoniumtyppeä litrassa (Hach Company 2007).

Putket sisältävät natriumdikloori-isosyanuraattidihydraattia (kauppanimi F207 Capo) ja natriumnitroprussidia. Näytteen ammoniumionit reagoivat hypokloriitti- ja salisylaatti-ionien kanssa natriumnitroprussidikatalyytin läsnä ollessa, kun pH on 12,6. Tällöin muodostuu värillistä indofenolia, jonka määrä on suoraan verrannollinen ammoniumtypen määrään. Absorbanssi mitataan aallonpituudella 690 nm. (Hach Company 2007.) Pienillä pitoisuuksilla putket saavat keltaisen tai keltavihreän värin, kun taas yli 30 mg/l ammoniumtyypipitoisuuksilla ne värjäytyvät metsänvihreiksi, kuten kuvasta 1 voidaan nähdä.

KVVY:n laboratorio käyttää jäteveden ammoniumtypen määrittämiseen muunneltua Kjeldahl-menetelmää. Menetelmä perustuu standardiin SFS 5505 Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Siinä näytteen ammoniakki vapautetaan lisäämällä näytteeseen natriumhydroksidia. Vapautunut ammoniakki tislataan indikaattoria sisältävään boorihappoliuokseen. Ammonium titraataan tisleestä rikkihapolla. Näytteen tislauksen ja titrauksen tapahtuvat automaattisesti Fossin Kjeltec Auto Sampler System – analysointijärjestelmällä. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008.)

3.2 Nitriittityypin määrittäminen

Nitriittityypin määrittämiseksi käytettiin Hachin USEPA-standardiin perustuvaa putkimenetelmää. Tämän diatsosolamenetelmän numero on 10207, TNTplus 839 ja lineaarinen mittausalue 0,015-0,600 mg/l (Hach Company 2007). USEPA (United States Environmental Protection Agency) on Yhdysvaltain Ympäristöor-

ganisaatio, ja käytetty menetelmä on siten myös liittovaltion säädösten mukainen (United States Environmental Protection Agency 2010).

Putket sisältävät 1-naftyyliamiinia ja sulfonihapposuolaa. Näytteessä oleva nitriitti reagoi primaarisen aromaattisen amiinin, naftyyliamiinin, kanssa happamis-olosuhteissa. Muodostuu diatsosuolaa, joka pariutuu aromaattisen osan kanssa, jolloin syntyy värillinen kompleksi. Näytteen absorbanssi mitataan aallonpituudella 515 nm. (Hach Company 2007.) Nitriittiputkien värit vaihtelevat vaaleanpunaisesta purppuranpunaiseen konsentraation mukaan: mitä suurempi nitraattipitoisuus, sitä tummempi väri.



KUVA 1. Käytettyjä koeputkia (tekijän ottama kuva)

FIA (Flow Injection Analysis) on automatisoitu menetelmä, jossa näyte injektoidaan kantajaliuokseen. Näyte kulkee virtauksen mukana analysaattorissa, jossa näytteen ja johdosreagenssin välinen reaktio tapahtuu. (Harris 2007, 410.) KVVY:n laboratoriossa nitriittityppi määritetään näytteistä FIA-tekniikalla. Tietokoneohjelma ohjaa FIA-laitteiston venttiilejä ja pumppuja siten, että jokainen näyteliuos siirtyy vuorollaan näyteluuppiin, jossa tapahtuu näytteen värjäys tie-

tyllä värjäysreagenssilla, ja josta liuos ohjataan läpivirtauskyvettiin absorbanssin mittausta varten. (Jaarinen & Niiranen 2005, 62).

Nitriittityppi analysoidaan Lachat Quickchem 8500 –laitteistolla. Näyte syötetään jatkuvasti virtaavaan kantajaliuokseen, jonka jälkeen näytteeseen lisätään fosforihapporeagenssiluokset. Nitriitti reagoi sulfaniilihapon kanssa muodostaen diatsoyhdisteen. Tämä reagoi vielä aromaattisen amiinin, N(1-naftyyli)-etyleenidiamiinin, kanssa ja muodostuu atsoväriaine. Väriaineen absorbanssi mitataan kolorimetrisesti 540 nm:n aallonpituudella. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008.)

Edellä mainitulla menetelmällä voidaan määrittää nitriittitypen pitoisuus makeista luonnonvesistä, talousvesistä sekä hieman likaantuneista vesistä. Määritysrajat ovat 2,5–100 µg/l laimentamattomille näytteille. Menetelmä on modifioitu standardista SFS-EN ISO 13395 Veden laatu: Nitriitti- ja nitraattitypen sekä niiden summan määrittäminen spektrofotometrisesti CFA- ja FIA-tekniikalla. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008.)

3.3 Nitraattitypen määrittäminen

Hachin menetelmistä käytettiin dimetyylifenolimenetelmää numero 10206, LR TNTplus 835. Putkien lineaarinen mittausalue on 0,23–13,50 milligrammaa nitraattitypeä litrassa (Hach Company 2007).

Putket sisältävät valmiiksi annosteltuina väkevää rikkihappoa ja fosforihappoa. Lisäksi paketissa tulee mukana myös 2-propanoliliuos. Näytteen nitraatti-ionit reagoivat 2,6-dimetyylifenolin kanssa, kun läsnä on rikki- ja fosforihappoa liuoksena. Syntyy 4-nitro-2,6-dimetyylifenolia. Näytteen absorbanssi mitataan 345 nanometrillä aallonpituudella. (Hach Company 2007.) Nitraattiputket ovat muutoin värittömiä, mutta määritysrajan yläpäässä ne saavat rusehtavan värin (kuva 1).

Nitraattityppi määritetään laboratoriossa samalla laitteella kuin nitriittityppi. Nitraattitypen määrä saadaan määrittämällä näytteestä nitriitti- ja nitraattitypen pi-

toisuuksien summa. Nitraattitypen määrä saadaan tietää, kun yhdisteiden summasta vähennetään nitriittityppi.

Näyte syötetään FIA-analysaattorin kantajavirtaan, jossa kuparilla päällystetty kadmium pelkistää näytteessä olevan nitraatin nitriitiksi. Puskuriliuos sitoo vapautuneet kadmiumionit kompleksiyhdisteiksi. Muodostuneen nitriitin reaktio tapahtuu samaan tapaan kuin nitriittitypen menetelmässä. (Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry 2008.)

4 MENETELMÄN VALIDOINTI

Kemiallisen mittausmenetelmän validointi on menettely, jolla osoitetaan analyytisen menetelmän sopivuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Mittausmenetelmä tulee validoida, kun on tarpeellista todentaa, että sen suorituskykyparametrit ovat riittäviä tietyn analyttisen ongelman ratkaisemiseen. (Mittatekniikan keskus 2005.) Suorituskykyä kuvaavat kansainväliset käsitteet on määritelty standardeissa ja sanastoissa (Jaarinen & Niiranen 2005, 11). Tässä työssä käytetyistä arviointiparametreista on kerrottu seuraavissa kappaleissa.

Systemaattinen virhe ilmenee aina samansuuruisena, kun tietty suure mitataan toistuvasti samoissa olosuhteissa. Se voi myös vaihdella olosuhteiden mukaan. Systemaattinen virhe voi johtua mm. väärästä mittaustavasta tai virheellisestä mittalaitteen toiminnasta. Pientä systemaattista virhettä kuvaa mittauksen hyvä toistettavuus. (Lehtonen & Sihvonen 2006, 66–67.) Toistettavuutta arvioidaan peräkkäisten mittaustulosten keskihajonnan avulla (Jaarinen & Niiranen 2005, 12). Satunnaisvirhe määritetään näytteiden rinnakkaismäärytyksistä. Satunnaisvirhe on ennustamaton eikä pysy vakiona, joten sen vaihteluita on syytä tarkkailla sisäisen laadunohjauksen avulla. (Marjanen 1996, 48–49.)

Lineaarisella mittausalueella mittalaitteen herkkyys on vakio eli mittasignaalin taso ja analyytin pitoisuus ovat suoraan verrannollisia toisiinsa. Määritetyllä mittausalueella mittalaitteen virhe on tunnetuissa ja määritellyissä rajoissa. Menetelmän validoinnissa määritetään kvantitatiiviseen analytiikkaan sopiva pitoisuusalue. (Jaarinen & Niiranen 2005, 18.)

Lineaariseen regressioon liittyvä korrelaatiokertoimen neliö R^2 kuvaa kalibroinnin hyvyttä. Luku kertoo, kuinka paljon y:n muutoksesta x:n funktiona selittyy lineaarisella mallilla. Ideaalisen kalibroinnin korrelaatiokertoimen arvo on 1. (Lehtonen & Sihvonen 2006, 82–83.)

Validoinnissa mittaustulosten perusteella määritetään se pitoisuusalue, jolla saavutetaan hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys (Lehtonen & Sihvonen 2006,

96). Tämä alue on suurin käytettävissä oleva mittausalue eli käytännössä analyysin ylimmän ja alimman konsentraation väli.

Mittausepävarmuus koostuu eri epävarmuustekijöistä ja ilmoittaa arvion rajoista, joiden sisällä mittaustulos tietyllä todennäköisyydellä on. Kun eri vaiheiden epävarmuustekijät yhdistetään, saadaan kokonaisepävarmuus. Kokonaisepävarmuudesta saadaan edelleen laajennettu epävarmuus. (Marjanen 1996, 54.)

Toteamisraja kertoo sen analyysin pitoisuuden, jonka antama signaalin taso voidaan todeta 95 %:n todennäköisyydellä ja joka eroaa riittävästi nollanäytteen antamasta signaalitasosta. Määritysraja on sellainen analyysin pitoisuus, joka antaa riittävän suuren mittaustuloksen, että kvantitatiivisia mittauksia voidaan luotettavasti suorittaa. Toteamis- ja määritysraja määritetään mittaamalla nollanäytteen pitoisuus toistuvasti. (Jaarinen & Niiranen 2005, 13.)

Putkimenetelmät ovat kaupallisia valmisteita, joiden toimintavarmuus, häiriöalttius, herkkyys ja spesifisyys on jo määritetty. Näin ollen validoinnissa keskityttiin muiden suorituskykyparametrien – muun muassa toistettavuuden ja mittausepävarmuuden – tarkastelemiseen. Putkimenetelmillä saatuja tuloksia oli tarkoitus verrata standardinmukaisiin, akkreditoituihin menetelmiin, jotka ovat käytössä KVVY:n laboratoriossa.

Validointiprosessiin kuuluu tavallisesti validointisuunnitelman teko, analyysien suorittaminen, analyysitulosten tilastollinen tarkastelu sekä niiden dokumentointi. Validointi on pätevä vain testatulle matriisille ja käytetylle mittalaitteelle. (Marjanen 1996, 6.)

5 TYÖN SUORITUS

5.1 Esivalmistelut ja -kokeet

Aivan aluksi perehdyttiin käytettävän spektrometrin toimintaan, uusiin menetelmiin ja laitteen sekä putkien käyttöohjeisiin. Lisäksi tutustuttiin laboratoriossa käytössä oleviin FIA- ja Kjelttec-analysaattoreihin ja niiden menetelmiin. Luotiin validointisuunnitelma ja suunniteltiin siihen liittyvät koejärjestelyt. Ennen validoinnin aloittamista testattiin, kuinka luotettavia tuloksia pikamenetelmät antavat. Mitattiin useista näytteistä tyyppiyhdisteet ($\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ ja $\text{NO}_2\text{-N}$) ja verrattiin saatuja tuloksia laboratorion omiin tuloksiin.

Laskettiin edellä mainituista tuloksista mittausepävarmuudet, joita verrattiin laboratorion käyttämien menetelmien mittausepävarmuuksiin. Yli puolessa kaikista tapauksista saatu mittausepävarmuus oli suurempi kuin laboratorion vastaava, joten ei voitu vielä vakuuttua kokeiden onnistumisesta eikä putkien soveltuvuudesta jätevesimatriisille.

Otettiin ammoniumtyppimenetelmä lähempään tarkasteluun. Tehtiin siitä yksi 12 näytteen validointisarja rinnakkaisnäytteineen. Saaduista tuloksista laskettiin laajennettu epävarmuus, toteamis- ja määritysrajat sekä systemaattinen virhe. Lisäksi tehtiin yhdestä näytteestä kymmenen rinnakkaismääritystä, joista voitiin arvioida menetelmän toistettavuutta. Kokeista saadut tulokset olivat riittävän hyviä, jotta voitiin siirtyä tekemään varsinaista validointia kenttäkokeineen.

5.2 Laadunvalvontanäytteiden valmistus

Menetelmän ja laitteiston toiminta testataan tarkistusliuoksilla, joilla on tunnettu pitoisuus. Näille kontrolliliuoksille saatavien mittaustulosten on oltava tiettyjen rajojen sisällä, jotta voidaan varmistua, että kaikki toimii, kuten pitää. Validointisarjoja varten valmistettiin tunnetun pitoisuuden omaavia kontrollinäytteitä valmiista perusliuoksista. Samoja perusliuoksia käytetään laboratorion päivittäisessä analytiikassa vertailumenetelmien laadunvarmistuksessa. Kontrollinäyt-

teillä pyrittiin kattamaan määrityspakettien koko mittausalue. Nämä liuokset uusittiin viikoittain.

Ammoniumtyypeä varten 1000 mg/l ammoniumkloridin perusliuoksesta valmistettiin laimennukset, joiden pitoisuudet olivat 3 ja 30 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ litrassa. Ensin pipetoitiin 6 ml perusliuosta 200 ml:n mittapulloon. Näin saadun liuoksen pitoisuus oli 30 mg/l. Tästä liuoksesta pipetoitiin 10 ml sadan millilitran mittapulloon, jolloin saatiin liuos pitoisuudeltaan 3 mg/l.

Kaliumnitraatin perusliuoksesta (100 mg/l) tehtiin niin ikään kaksi eri laimennosta nitraattitypen kontrolliliuoksiksi. Ensin pipetoitiin 10 ml liuosta 100 ml:n mittapulloon. Näin saatiin liuos, jonka pitoisuus oli 10 mg/l. Tästä liuoksesta pipetoitiin edelleen 5 ml 100 ml:n mittapulloon, jolloin liuoksen pitoisuudeksi saatiin 0,5 mg/l.

Nitriittitypen kontrolliliuokset valmistettiin natriumnitriittiliuoksesta, jonka pitoisuus oli 100 mg/l. Tehtiin työliuos pipetoimalla 10 ml perusliuosta sadan millilitran mittapulloon. Näin saadusta 10 mg/l työliuoksesta valmistettiin varsinaiset kontrollit pipetoimalla sitä 5 ml sadan millilitran mittapulloon. Tästä pitoisuudeltaan 5 mg/l liuoksesta tehtiin 0,5 mg/l kontrolli pipetoimalla 10 ml 100 ml:n mittapulloon.

5.3 Laitteisto

Näytteistä määritettiin nitraatti-, nitriitti- ja ammoniumtypen pitoisuudet Hach DR 2800 –merkkisellä kannettavalla spektrometrillä. Kaikissa käytetyissä putkissa oli kyljessään viivakoodi, jonka avulla näyte tunnistaa putken ja valitsee sitten käytettävän menetelmän, jolloin absorbanssit tulevat mitatuksi oikealla aallonpituudella.

Hach Companyn kannettava spektrometri soveltuu hyvin kenttämittauksiin langattomuutensa ja pienen kokonsa ansiosta (kuva 2). Siinä on mutkaton käyttöliittymä, jonka helppokäyttöisyyttä lisää kosketusnäyttö (Hach Company 2009).



KUVA 2. Hach DR2800 –spektrofotometri (tekijän ottama kuva)

5.4 Ammoniumtypen määrittäminen

Ammoniumtypen määrittämiseen käytettiin salisylaattimenetelmää. Käyttöohjeen mukaan putkeen pipetoitiin 200 µl näytettä. Tämän jälkeen poistettiin korkin päältä foliosuojus ja käännettiin korkki toisinpäin, ja korkin sisältö sekoitettiin putken sisällä olevaan nesteeseen. Kun aineet olivat kunnolla liuenneet, odotettiin 15 minuuttia. Tämän jälkeen sekoitettiin putkea vielä kertaalleen, pyyhittiin sen ulkopinta puhtaaksi ja mitattiin absorbanssi.

5.5 Nitraattitypen määrittäminen

Dimetyylifenolimenetelmää käytettiin nitraattitypen analysointiin. Pipetoitiin yksi millilitra näytettä putkeen ja lisättiin 200 µl A-liuosta. Sekoitettiin putkea ja odotettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen pyyhittiin putken ulkopinta ja mitattiin absorbanssi.

5.6 Nitriittityypen määrittäminen

Nitriittityppi mitattiin diatsosolamenetelmällä. Pipetoitiin putkeen 2,0 ml näytettä. Poistettiin korkin päältä folio ja suljettiin se putkeen toisinpäin. Ravistettiin putkea, jolloin korkin sisältö sekoittui putken nestemäiseen sisältöön. Odotettiin 10 minuuttia, jonka jälkeen mitattiin näytteen absorbanssi kuten edellä.

5.7 Validointisarjat

Varsinaiseen validointiin tulevia ja poistuvia jätevesinäytteitä saatiin yhdeksältä eri puhdistamolta. Näytteiksi valittiin puhdistamojen kokoomänäytteitä, eli vesinäytteitä, jotka oli kerätty analyysipäivää edeltävän vuorokauden aikana pienistä osanäytteistä. Validointisarjoja mitattiin kaikkiaan 19 jokaista tarkastelun alaisena olevaa tyyppiyhdistettä kohden. Eri näytteitä oli kaikkiaan 22 kappaletta. Jokaiseen näytesarjaan sisällytettiin nollanäyte, kaksi erisuuruista kontrollinäytettä sekä tulevan ja poistuvan veden näytteet.

Mittaukset suoritettiin järjestyksessä nollanäytteet, kontrollit ja varsinaiset näytteet. Joka analysointikerralla näytteistä määritettiin kaikki kolme tyyppiyhdistettä peräjälkeen. Nollanäytteet valmistettiin Milli-Q -vedestä. Milli-Q -vesi on ionivaihdettua käänteisosmoosilla puhdistettua hyvin puhdasta vettä laboratorio-käyttöön. Kaikista näytteistä tehtiin rinnakkaismääritykset. Näytteet analysoitiin Hach DR 2800 – spektrometrillä kolmeen eri otteeseen: paikan päällä puhdistamoilla, laboratorioon saapumisen jälkeen ja vielä kertaalleen seuraavana päivänä.

5.7.1 Lineaarisuus ja mittausalue

Lineaarisuutta ja mittausalueen määrittämistä varten tehtiin kolme standardisuoraa. Valmistettiin kaikille kolmelle tutkittavalle tyyppiyhdisteelle kuuden standardinäytteen sarja nousevilla pitoisuuksilla. Näytteet mitattiin tavalliseen tapaan, jolloin niille saatiin pitoisuutta vastaavat absorbanssit. Näistä tuloksista

piirrettiin taulukkolaskentaohjelmalla suorat kullekin menetelmälle. Absorbanssit esitettiin pitoisuuden funktiona.

Standardisuoran lineaarisuutta tarkasteltiin residuaalien avulla. Residuaali eli jäännösvirhe tarkoittaa mitatun ja regressiosuoralta lasketun y-arvon erotusta, jolloin residuaalien jakautuminen vuorotellen nollatason molemmin puolin kuvastaa suoran lineaarisuutta (Marjanen 1996, 18).

Ammoniumtyppimenetelmän lineaarisuutta tutkittiin pitoisuusalueella 0-50 mg/l näytteinä pitoisuuksiltaan 0, 5, 10, 20, 30 ja 50 mg/l liuokset. Ammoniumkloridin perusliuoksesta tehtiin ensin 10-kertainen laimennus eli 100 mg/l työliuos. Siitä pipetoitiin 5, 10 ja 20 ml sadan millilitran mittapulloihin. Näin saatujen liuosten konsentraatiot olivat järjestyksessään 5, 10 ja 20 mg/l. Lisäksi perusliuoksesta pipetoitiin 6 ml 200 ml:n mittapulloon ja 5 ml 100 ml:n mittapulloon. Näin valmistettujen standardinäytteiden pitoisuudet olivat 30 ja 50 mg/l. Nollanäytteenä toimi Milli-Q – vesi.

Nitraattityppimäärityksen lineaarisuutta tarkasteltiin pitoisuusalueella 0-15 mg/l. Standardinäytteiden pitoisuudet olivat 0, 0,8, 1,6, 5, 10 ja 15 mg/l. Pitoisuudeltaan 100 mg/l kaliumnitraatin perusliuoksesta valmistettiin 2 ja 20 mg/l välilaimennukset pipetoimalla 2 ja 20 ml perusliuosta sadan millilitran mittapulloihin. Pipetoitiin 2 mg/l laimennuksesta 40 ml ja 20 mg/l laimennuksesta 8 ml sadan millilitran mittapulloihin. Näin saatujen liuosten pitoisuudet olivat 0,8 ja 1,6 mg/l. Pipetoitiin 20 mg/l laimennuksesta lisäksi 5, 10 ja 15 ml 20 millilitran mittapulloihin. Näiden liuosten pitoisuuksiksi tuli 5, 10 ja 15 ml.

5.7.2 Satunnaisvirhe

Satunnaisvirheen määrittämiseksi käytettiin rinnakkaisnäytteiden suhteellisia erotuksia.

Kaavan 5 mukaan satunnaisvirhe z on:

$$z = \sqrt{\frac{\sum d_{ri}^2}{2n}}, \quad (5)$$

jossa d_{ri} on kahden rinnakkaisnäytteen suhteellinen erotus ja n on näiden tulosparien määrä. Suhteellinen erotus laskettiin jakamalla tulosparin erotus niiden keskiarvolla. (Marjanen 1996, 48-49.)

5.7.3 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe y laskettiin kontrollinäytteiden keskiarvojen poikkeamana odotusarvoista prosentteina kaavalla 6 (Jaarinen & Niiranen 2005, 34):

$$y = \frac{100(\bar{x} - a)}{a} \quad (6)$$

jossa \bar{x} on kontrollien keskiarvo ja a on kontrollien odotusarvo.

5.7.4 Mittausepävarmuus

Kokonaisepävarmuus laskettiin yhdistämällä yksittäiset epävarmuustekijät. Kaavan 7 mukaan epävarmuuskomponenttien neliöt laskettiin yhteen ja summasta otettiin neliöjuuri. Kokonaisepävarmuus lasketaan Marjasen (1996) mukaan

$$Epävarmuus\% = \sqrt{(y^2 + z^2)} \quad (7)$$

jossa y on systemaattinen virhe ja z on satunnaisvirhe.

Mittaustulokseen liittyvä kokonaisepävarmuus ilmaistaan laajennettuna epävarmuutena, joka saadaan kun kokonaisepävarmuus kerrotaan peittävyyskerroimella 2. Laajennettu epävarmuus vastaa 95 %:n luotettavuustasoa siten, että

95 % mittaustuloksista sijoittuu saatujen virhemarginaalien sisään. (Marjanen 1996, 54.)

5.7.5 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisraja on nollanäytteiden keskiarvo lisättynä kolminkertaisella keskihajonnalla. Määrittysraja on nollanäytteiden keskiarvo lisättynä kymmenkertaisella keskihajonnalla. Kaavat ovat:

$$\textit{Toteamisraja} = \bar{x}_0 + 3s \quad (8)$$

$$\textit{Määrittysraja} = \bar{x}_0 + 10s, \quad (9)$$

joissa \bar{x} on nollanäytteiden keskiarvo ja s on nollanäytteiden keskihajonta. (Jaarinen & Niiranen 2005, 13.)

Toteamis- ja määrittysrajoja ei olisi ollut pakollista määrittää, kun kyseessä olivat kaupalliset menetelmät, joissa määrittysrajat on erikseen ilmoitettu. Haluttiin kuitenkin testata, saadaanko itse tehdyillä standardiliuoksilla samansuuntaisia tuloksia. Samalla tutkittiin, kuinka hyvin putkimenetelmät todella toimivat.

5.7.6 Toistettavuus

Toistettavuudella testattiin, kuinka lähellä saman näytteen rinnakkaismääritykset olivat toisiaan. Toistettavuutta arvioitiin suhteellisten keskihajontojen avulla. Toistettavuuden tavoitteeksi voidaan antaa joku suhteellisen keskihajonnan (RSD) arvo, kuten esimerkiksi $RSD < 5 \%$ (Lehtonen & Sihvonen 2006, 96). Suhteellinen keskihajonta saadaan suoraan taulukkolaskentaohjelman avulla käyttäen kaavaa:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}, \quad (10)$$

joissa s on rinnakkaisnäytteiden keskihajonta ja \bar{x} keskiarvo.

5.7.7 Menetelmien vertaaminen

Putki- ja vertailumenetelmien eroavaisuutta arvioitiin kaksisuuntaisen t-testin avulla. Laskettu t-arvo saatiin kaavalla 11.

$$t = \frac{|\bar{d}|}{\sqrt{\frac{s_d^2}{n}}}, \quad (11)$$

jossa n on tulosparien määrä, \bar{d} on vertailtavien tulosparien erotusten keskiarvo ja s_d^2 on tulosparien erotusten varianssi. (Marjanen 1996, 61–63.)

Menetelmien eroja verrattiin tämän jälkeen saatuihin mittausepävarmuuksiin. Laskettiin niin sanotut virheprosentit omille tuloksille, kun niitä verrattiin laboratorion tuloksiin. Virheprosentti laskettiin kaavalla 12 seuraavasti:

$$\text{Virhe} - \% = \frac{d}{\bar{x}}, \quad (12)$$

jossa d on omien ja laboratorion tulosten erotus ja \bar{x} on näiden kahden arvon keskiarvo.

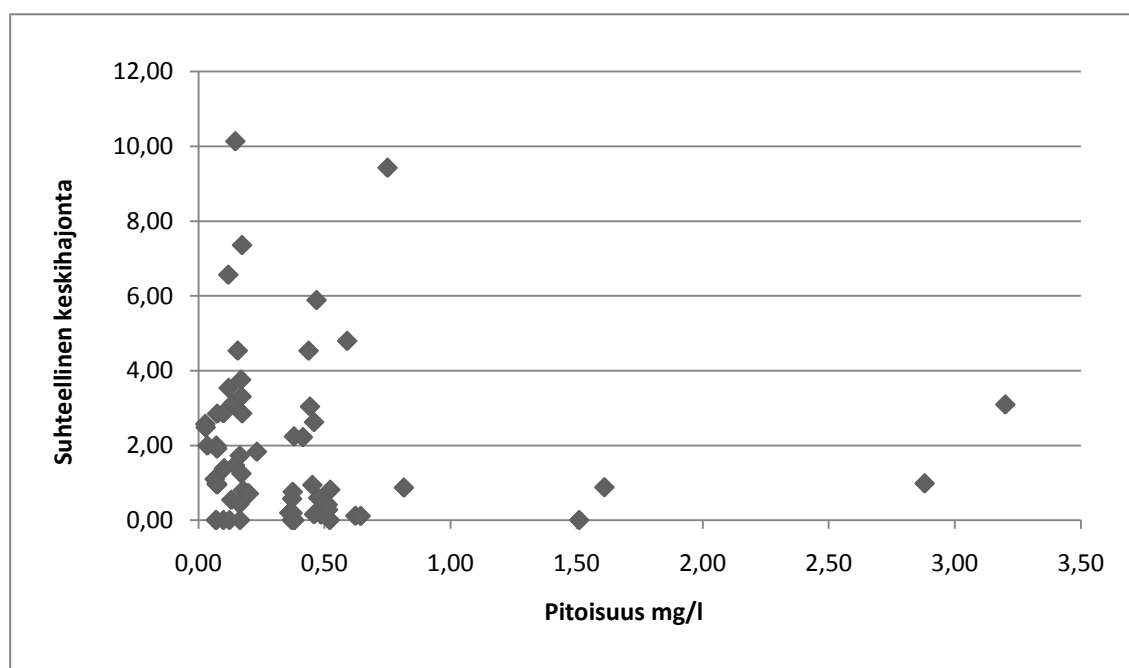
5.8 Säilyvyys

Haluttiin validointisarjojen lisäksi tutkia, muuttuvatko typpiyhdisteiden pitoisuudet verrattuna kylmässä säilytettyihin näytteisiin, jos näytettä säilytetäänkin huoneenlämmössä yli yön tai viikonlopun. Testit tehtiin Kankaanpään jätevedenpuhdistamon poistuvan veden kokoomanäytteestä. Yön yli huoneenlämmössä säilytetyn näytteen typpiyhdistepitoisuuksia verrattiin kylmässä säilytetyn näytteen vastaaviin pitoisuuksiin. Jätettiin kyseinen näyte vielä kolmeksi vuorokaudeksi huoneenlämpöön seisomaan. Määritettiin lopuksi siitäkin samat typpiyhdisteet. Kaikki analyysit tehtiin rinnakkaismäärityksinä, joista laskettiin keskiarvot.

6 TULOKSET

6.1 Mittausepävarmuus

Satunnaisvirheet ja mittausepävarmuudet kullekin menetelmälle laskettiin kahdella eri pitoisuusalueella, sillä tulosten suhteelliset keskihajonnat näyttivät olevan lievästi riippuvaisia konsentraatiosta eli pienillä pitoisuuksilla keskihajonta on suurinta. Kuviossa 4 on kuvattu nitriittitypen tilanne. Mittauksista saatu aineisto jaettiin kahteen pitoisuusalueeseen tarkastellen silmämääräisesti kuvaajia, joissa esitettiin suhteellisten keskihajontojen neliöt pitoisuuden funktiona. Kuvaajat piirrettiin taulukkolaskentaohjelmalla.



KUVIO 4. Nitriittitypen suhteellisen keskihajonnan riippuvuus pitoisuudesta

Ammonium- ja nitraattitypen tulosten perusteella pitoisuudella 5 mg/l saatiin pienehköjä suhteellisia keskihajontoja, joten niiden tuloksia tarkasteltiin alle ja yli viiden mg/l pitoisuusalueilla. Nitriittitypen pitoisuusalueiksi päätettiin puolestaan alle ja yli 0,25 mg/l pitoisuudet.

Systemaattiset virheet pienelle ja suurelle pitoisuusalueelle saatiin kontrolliliuosten poikkeamasta kaavan 6 mukaisesti. Kontrolleja tehtiin yksi kummallakin pitoisuusalueella, ja laskuissa käytettiin aina kyseisen pitoisuusalueen arvoa. Satunnaisvirheet laskettiin kaavalla 5.

Kaikki systemaattiset virheet ja satunnaisvirheet sekä niistä johtuen myös mittausepävarmuudet olivat suurempia pienemmällä pitoisuusalueella. Ammoniumtyn todella suuret luvut pitoisuusalueella 0-5 mg/l johtuivat siitä, että kaikki mittaustulokset olivat alle määrittäspaketin mittausrajan eli 2 mg/l. Näin ollen alle 5 mg/l pitoisuusalueen satunnaisvirheen arvo on epäluotettava.

TAULUKKO 1. Tutkittujen tyyppiyhdisteiden systemaattiset virheet, satunnaisvirheet ja mittausepävarmuudet pitoisuusalueittain

| Tyyppiyhdiste | Pitoisuusalue (mg/l) | Systemaattinen virhe (%) | Satunnaisvirhe (%) | Mittausepävarmuus (%) | |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------|
| | | | | Kokonais (±) | Laajennettu (±) |
| NH₃-N | 0-5 | 1,46 | 17,02 | 17,08 | 34,17 |
| | >5 | 1,32 | 2,04 | 2,43 | 4,87 |
| NO₃-N | 0-5 | - 2,60 | 6,87 | 7,34 | 14,69 |
| | >5 | - 2,62 | 5,38 | 5,99 | 11,97 |
| NO₂-N | 0-0,25 | 3,00 | 3,07 | 4,29 | 8,59 |
| | >0,25 | 0,49 | 2,64 | 2,68 | 5,36 |

Epävarmuudet laskettiin kaavalla 7 ja tulokset on esitetty taulukossa 1. Laajennetut mittausepävarmuudet saatiin, kun kokonaisepävarmuudet kerrottiin kahdella. Tarkastellaan esimerkkinä nitriittitypen mittausepävarmuuksia. Mittausepävarmuuden määritelmän mukaan nitriittitypen oikea mittaustulos on 95 % todennäköisyydellä laitteen ilmoittama tulos ± 8,6 prosenttia niillä näytteillä, joiden pitoisuudet ovat alle 0,25 mg/l. Yli 0,25 mg/l pitoisuuksilla laajennettu epävarmuus saa arvon ± 5,4 %.

Saadut mittausepävarmuuden arvot ovat kelvollisia, ja tulokset kestävät vertailun akkreditoituihin menetelmiin. Laboratoriossa esimerkiksi Lachat-analysaattorilla määritettävän nitriittitypen mittausepävarmuus suurimmalla pitoisuusalueella (> 0,05 mg/l) on 8 % kun taas alle 0,05 mg/l pitoisuuksilla epävarmuus on jo 20 %.

6.2 Toteamis- ja määritysrajat sekä lineaarisuus ja mittausalue

Toteamis- ja määritysrajat laskettiin kontrollinäytteiden tuloksista kaavoilla 8 ja 9. Valmistajan ilmoittama määritysraja ammoniumtyypelle oli 2 mg/l, nitraattityypelle 0,23 ja nitriittityypelle 0,015. Saadut tulokset menivät lähes yksiin edellä mainittujen arvojen kanssa. Vain ammoniumtypen määritysraja poikkesi merkittävästi, noin 50 %, annetusta arvosta (taulukko 2).

TAULUKKO 2. Typpiyhdisteiden toteamis- ja määritysrajat

| Typpiyhdiste | Toteamisraja (mg/l) | Määritysraja (mg/l) | Valmistajan ilmoittama määritysraja (mg/l) |
|-------------------------|---------------------|---------------------|--|
| NH₃-N | 0,96 | 2,96 | 2,0 |
| NO₃-N | 0,065 | 0,237 | 0,23 |
| NO₂-N | 0,006 | 0,017 | 0,015 |

Mittausalueen ylärajaa arvioitiin standardisuorien avulla. Lineaarisen alueen katsottiin jatkuvan suoran suurimpaan pisteeseen asti kaikilla typpiyhdisteillä paitsi nitraattityypellä, kun suorien korrelaatiokertoimet olivat hyviä. Tulosten perusteella lineaarinen mittausalue on ammoniumtyypellä välillä 3,0–50 mg/l, nitraattityypellä 0,24–10,0 mg/l ja nitriittityypellä 0,02–0,7 mg/l. Näistä ainoastaan nitraattityppi jää alle valmistajan ilmoittaman arvon (13,5 mg/l). Suhteellisen suuri ero johtui todennäköisesti liian laimeasta standardinäytteestä. Mittausalueen ylärajat standardisuorista arvioituna sekä valmistajan ilmoituksen mukaan näkyvät taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Mittausalueen ylärajat

| Tyypiyhdiste | Mittausalueen yläraja (mg/l) | |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|
| | Standardisuorasta | Valmistajan ilmoittama |
| NH₃-N | 50 | 47 |
| NO₃-N | 10,0 | 13,5 |
| NO₂-N | 0,7 | 0,6 |

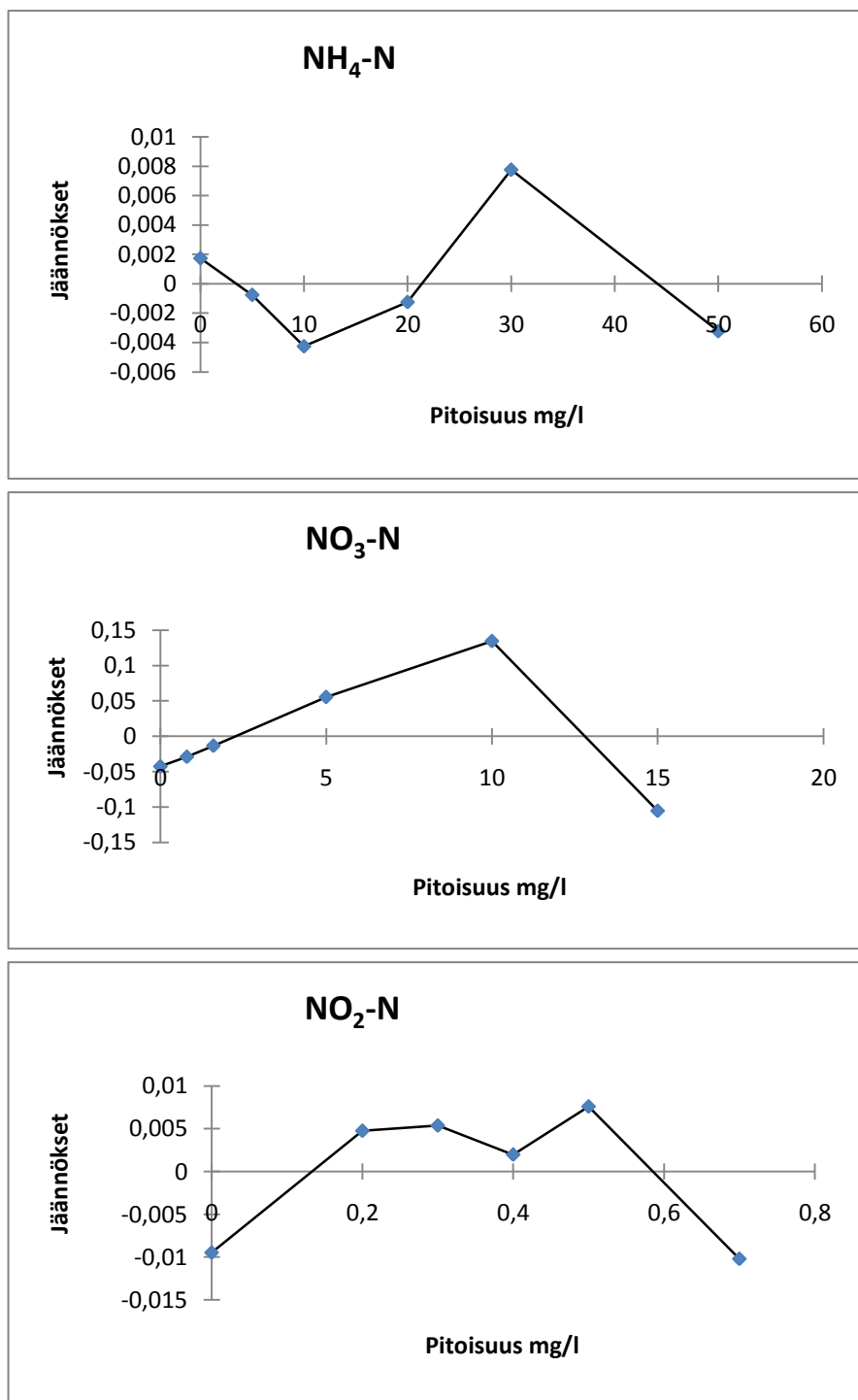
Kalibrintisuoran lineaarisuus tai epälineaarisuus nähdään graafisesta esityksestä, kun residuaalit on kuvattu kalibrintiliuosten pitoisuuden funktiona (kuvio 5). Residuaali on lasketun ja mitatun pisteen erotus pitoisuuden funktiona.

Residuaalien perusteella vain ammoniumtyypen kalibrintisuora oli lähes lineaarinen. Nitraatti- ja nitriittityypen residuaalien kuvaajista nähdään, että pisteistä muodostui kaari, kun pisteet olivat jakautuneet epätasaisesti nollatason ympärille, ja näin ollen suorat ovat epälineaarisia. On kuitenkin muistettava, että standardisuorien viimeiset pisteet olivat yli valmistajan ilmoittamien määrittärajojen, mikä vaikuttaa suoran muotoon. Näin tehtiin tarkoituksella, jotta voitiin testata, kuinka hyvin nämä rajat pitävät paikkansa.

Suorien korrelaatiokertoimen neliöt olivat kuitenkin hyviä: Ammoniumtyypelle R^2 -arvo oli tasan 1, nitraattityypelle 0,9999 kun otettiin huomioon vain neljä ensimmäistä standardinäytettä, ja nitriittityypelle 0,9998. Yli 10 mg/l pitoisuuksilla nitraattityypen suora alkoi kaartua eikä ollut enää lineaarinen, joten viimeinen standardinäyte 15 mg/l jätettiin huomioimatta. Suorat ovat kuvattu liitteen 2 kuviossa 10.

6.3 Menetelmien vertaaminen

Tässä työssä verrattiin keskenään putkimenetelmiä ja laboratorion käyttämiä menetelmiä. Menetelmien eroavaisuutta tutkittiin kaksisuuntaisen t-testin avulla. Menetelmillä saaduista tuloksista laskettiin tulosparien erotusten keskiarvo ja varianssi. Nämä arvot laskettiin Excel-taulukkolaskentaohjelmalla ja sijoitettiin kaavaan 11, ja saatiin menetelmäkohtaiset t-arvot (taulukko 4).



KUVIO 5. Kalibrintisuorien residuaalit

Näitä laskettuja t-arvoja verrattiin taulukkoarvoihin. Studentin t-jakauman taulukosta katsottiin oikea arvo vapausasteiden mukaan – vapausasteiden määrä on tulosparien määrä miinus yksi.

TAULUKKO 4. T-arvot menetelmittäin

| Menetelmä | Tulosparien lkm | T-taulukkoarvo | Laskettu t-arvo |
|-------------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| NH₃-N | 14 | 2,16 | 0,150 |
| NO₃-N | 8 | 2,365 | 1,386 |
| NO₂-N | 9 | 2,306 | 2,062 |

Koska lasketut t-arvot olivat pienempiä, kuin taulukosta katsotut t-arvot, voidaan todeta, että menetelmät eivät 95 %:n todennäköisyydellä eroa toisistaan. Menetelmävertailun laskutoimitukset on esitetty liitteessä 1 taulukossa 8.

Lisäksi verrattiin laskettuja mittausepävarmuuksia virheprosentteihin, jotka laskettiin omien tulosten ja laboratorion saamien tulosten eli tulosparien eroavaisuuksien perusteella. Virheprosentit laskettiin kaavalla 12. Kaikki tulokset ovat nähtävillä liitteen 3 taulukossa 9. Lihavoidut virheprosentit menevät laajennetun mittausepävarmuuden rajoihin ja tulos on siten hyväksyttävä.

Taulukosta 9 selviää, että luotettavin menetelmä oli ammoniumtyypen menetelmä. Neljästätoista tuloksesta vain viisi poikkesi mittausepävarmuutta enemmän laboratorion saamasta tuloksesta. Menetelmistä epäluotettavin oli nitriittityypen menetelmä, kun vain kaksi mittaustulosta mahtui laajennetun epävarmuuden virherajojen sisäpuolelle. Muiden tulosparien erot olivat liian suuria kyseisen menetelmän kohdalla. Nitraattityypen tuloksista tasan puolet oli hyväksyttävien rajojen sisäpuolella.

Tarkastellaan esimerkkinä nitraattityypimäärittystä, jossa saatu tulos oli 1,93 mg/l ja virhettä laboratorion saamaan tulokseen kertyy 9,7 % (liite 3, Taulukko 9). Taulukosta 1 nähdään, että laajennettu mittausepävarmuus alle 5 mg/l pitoisille näytteille on 14,7 %. Virheprosentti 9,7 on mittausepävarmuutta pienempi, joten putkimenetelmän antamaa mittaustulosta voidaan pitää luotettavana.

6.4 Toistettavuus

Toistettavuutta arvioitiin kaavan 10 avulla. Taulukossa 5 on listattu toistettavuuden arvot tutkituille kolmelle menetelmälle. Jokaisessa mittaussarjassa on analysoitu yksi näyte kolmena eri ajankohtana yhteensä kuusi kertaa. Arvot, jotka pääsevät toistettavuuden tavoitteeseen, viiteen prosenttiin, on lihavoitu.

TAULUKKO 5. Toistettavuustulokset kaikille menetelmille sarjoittain

| Sarja | Näyte | Veden laatu (T= tuleva, L= lähtevä) | Toistettavuus = RSD % | | |
|------------|-------|---|-----------------------|--------------------|--------------------|
| | | | NH ₃ -N | NO ₃ -N | NO ₂ -N |
| 1 | 12511 | T | 0,7282 | 18,5988 | 2,4846 |
| 2 | 12513 | L | 4,0499 | 24,5599 | 12,8386 |
| 3 | 12519 | T | 1,0111 | 24,6042 | 22,7697 |
| 4 | 12520 | L | 2,4296 | 11,5945 | 2,3772 |
| 5 | 12524 | T | 2,6455 | 6,0447 | 12,2144 |
| 6 | 12525 | L | 1,1300 | 13,1458 | 0,9004 |
| 7 | 13941 | T | 6,3098 | 29,7410 | 2,7261 |
| 8 | 13942 | L | 1,2199 | 3,7417 | 1,7219 |
| 9 | 13947 | T | 12,1374 | 6,6202 | 29,4001 |
| 10 | 13950 | L | 1,6046 | 3,5044 | 13,6242 |
| 11 | 13952 | T | 7,1040 | 10,9417 | 9,1325 |
| 12 | 13954 | L | 45,6338 | 2,8931 | 9,6708 |
| 13 | 17368 | T | 6,1731 | 15,2178 | 4,7333 |
| 14 | 17369 | L | 48,0254 | 7,1111 | 2,0976 |
| 15 | 17373 | T | 5,9807 | 13,4304 | 9,2331 |
| 16 | 17374 | L | 69,7192 | 1,4314 | 12,9082 |
| 17 | 18027 | T | 7,8180 | 36,6407 | 4,3525 |
| 18 | 18028 | L | 1,7683 | 3,4866 | 4,7706 |
| 19 | 18033 | T | 4,2926 | 29,4114 | 1,3710 |
| 20 | 18035 | L | 1,4464 | 20,4378 | 46,4162 |
| 21 | 18037 | T | 4,6538 | 6,9423 | 3,3651 |
| 22 | 18039 | L | 45,5861 | 2,6399 | 6,3363 |
| Keskiarvot | | | 12,79 | 13,30 | 9,79 |

Kaikista toistettavin menetelmä oli ammoniumtypen menetelmä. Siinä hieman yli puolet kaikista validointisarjoista oli hyväksyttäviä toistettavuuden kannalta: niissä keskihajonta oli alle 5 %. Melkein yhtä toistettava oli nitriittitypen menetelmä: puolet mittaussarjoista oli toistettavia. Keskiarvoltaan toistettavin eli tasaisimpia tuloksia antava menetelmä oli puolestaan nitraattityppi: suhteellinen keskihajonnan keskiarvo mittaussarjoilla oli alle 10 %.

Vain kahdessa näytteessä kaikkien kolmen typpiyhdisteen toistettavuus oli hyvä. Nämä näytteet olivat kumpikin puhdistamoilta lähteviä vesiä. Lähtevän veden matriisi sisältää luonnollisesti vähemmän analyysejä häiritseviä yhdisteitä ja näin ollen myös mittaukset ovat onnistuneet paremmin. Lähtevän veden näytteissä on noin puolet enemmän toistettavia mittaussarjoja kuin tulevan veden.

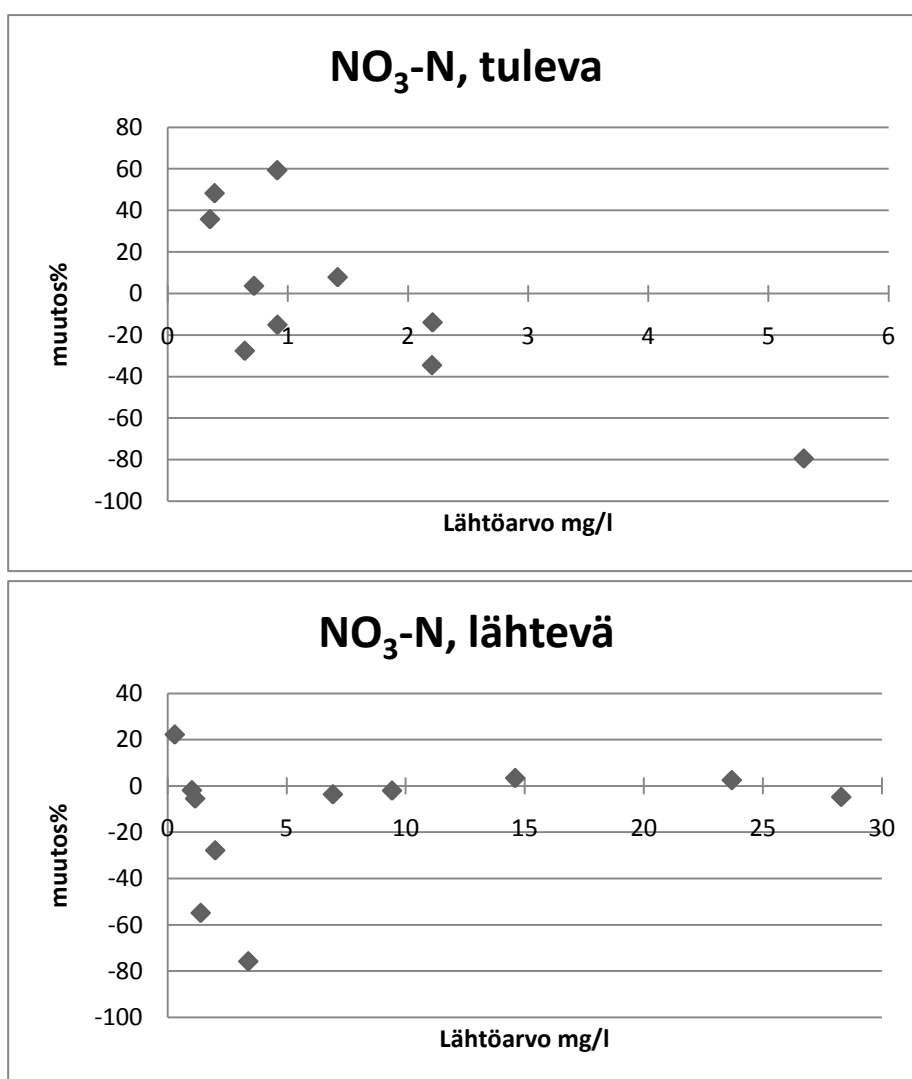
6.5 Typpiyhdisteiden pitoisuuksien muutos

Tarkasteltiin, muuttuivatko tutkittavien typpiyhdisteiden pitoisuudet näytteenot-tohetkestä analyysipäivään mennessä. Taulukoitiin kunkin yhdisteen alku- ja loppupitoisuudet eli ensimmäisen ja kolmannen analyysikerran tulokset, joista laskettiin erotus. Erotus muunnettiin vielä prosentuaaliseksi muutokseksi ja niistä piirrettiin kuvaajat, joissa luokka-akselilla oli lähtöarvo. Näin selvitettiin, vaikuttaako näytteen lähtöpitoisuus siihen, kuinka paljon kunkin yhdisteen pitoisuus muuttuu. Tarkastelut tehtiin erikseen lähtevälle ja tulevalle vedelle, jotta nähdään onko näiden näytteiden välillä merkittäviä eroja. Kaikki laskuissa käytetyt pitoisuudet olivat kahden rinnakkaismittauksen keskiarvoja. Kuviossa 6 on kuvattu nitraattitypen pitoisuuksien muutokset.

Sekä lähtevän että tulevan veden näytteissä oli havaittavissa pitoisuuden kasvua ja vähenemää: esimerkiksi nitraattitypen pitoisuus laski enimmillään noin 80 %, mutta keskimäärin kuitenkin vain noin 30 % keskimääräisen kasvun ollessa puolestaan alle 20 %. Nitraattitypellä oli siis suurempi taipumus vähetä näytteessä kuin lisääntyä. Tulevan veden kohdalla pitoisuus nousi kuitenkin useammin kuin väheni (kuvio 6).

Nitriittitypen pitoisuuden keskimääräinen pieneneminen oli 30 % luokkaa. Puolestaan niillä näytteillä, joiden pitoisuudet kasvoivat, kasvu jäi noin kymmeneen prosenttiin. Nitriittitypen määrä ei siis lisääntynyt merkittävästi tutkittujen näytteiden kesken. Nitriittitypen määrä näytteissä kuitenkin lisääntyi keskimäärin useammin kuin väheni sekä tulevan että lähtevän veden näytteissä.

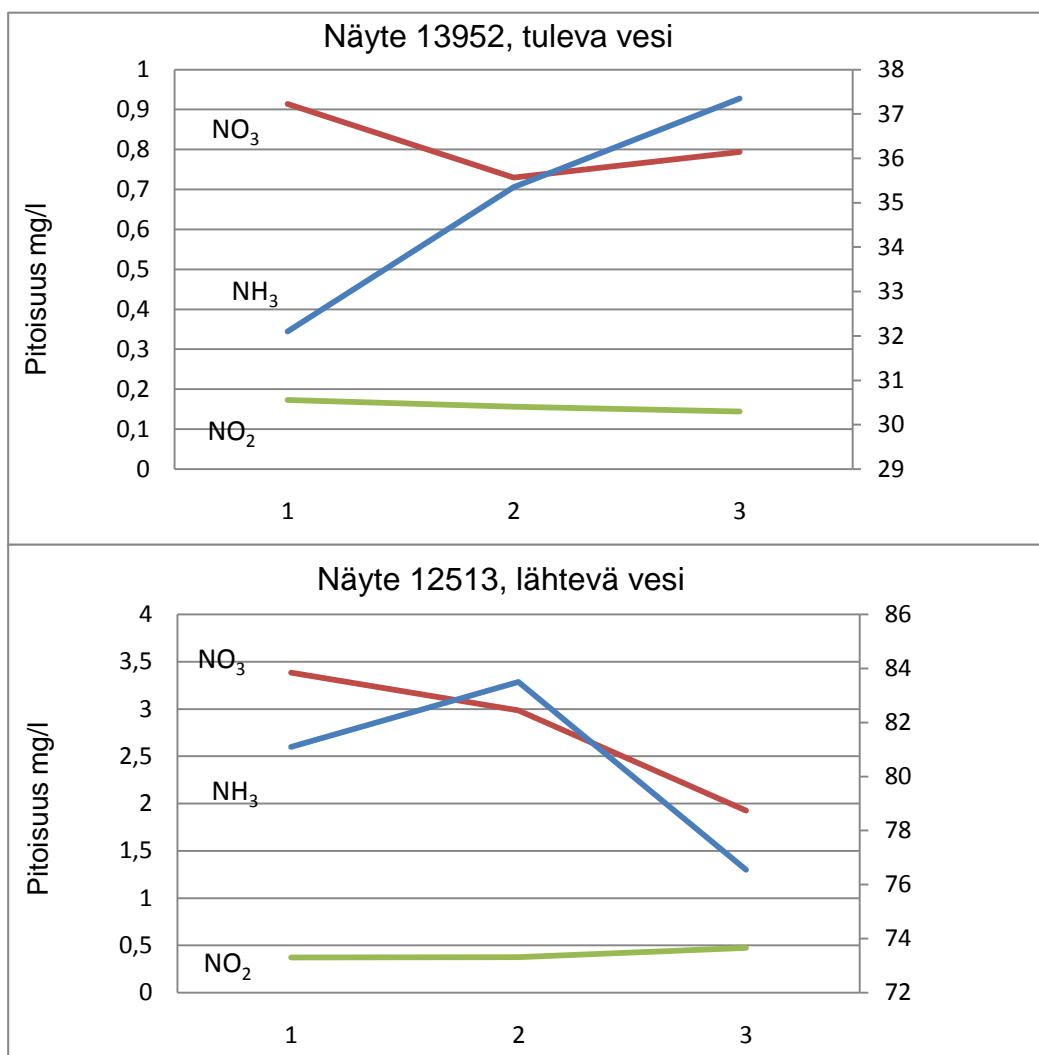
Ammoniumtynen näytteiden kesken pitoisuuden pienenemä oli alle 30 %, kun taas kasvu keskimäärin alle 15 %. Siten ammoniumtynen pitoisuus näytteissä muuttui suunnilleen saman verran, kuin nitraattitypen pitoisuus. Tulevan veden pitoisuudet lisääntyivät todennäköisemmin kuin vähenivät, kuten nitraattitypenkin kohdalla.



KUVIO 6. Säilytyksen vaikutus nitraattitypen pitoisuuteen

Yhteenvedon voidaan todeta, että tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet laskivat useammin kuin kasvoivat. Tulevan veden pitoisuudet kuitenkin kasvoivat aina enemmän kuin vähenivät. Nitriittitypellä kaikkien kolmen mittauskerran vaihtelu oli pienintä. Ammoniumtyypellä alku- ja loppupitoisuudet olivat lähes samoja eli muutosnopeus oli hitain.

Kuvio 7 havainnollistaa kahden eri näytteen sisältämien tyyppiyhdisteiden muutosta kolmen mittauskerran aikana. Tulevassa vedessä ammoniumtyppi lisääntyy ja lähtevässä vähenee. Tyypillisesti nitriittityppi pysyy lähes samana ja nitraattitypen määrä vähenee molemmissa näytteissä. Kuviossa 7 näytteen oikeanpuolimaisilta y-akseleilta luetaan ammoniumtyypin pitoisuus, sillä suuruutensa vuoksi se ei sopisi samalle akselille toisten tyyppiyhdisteiden kanssa.



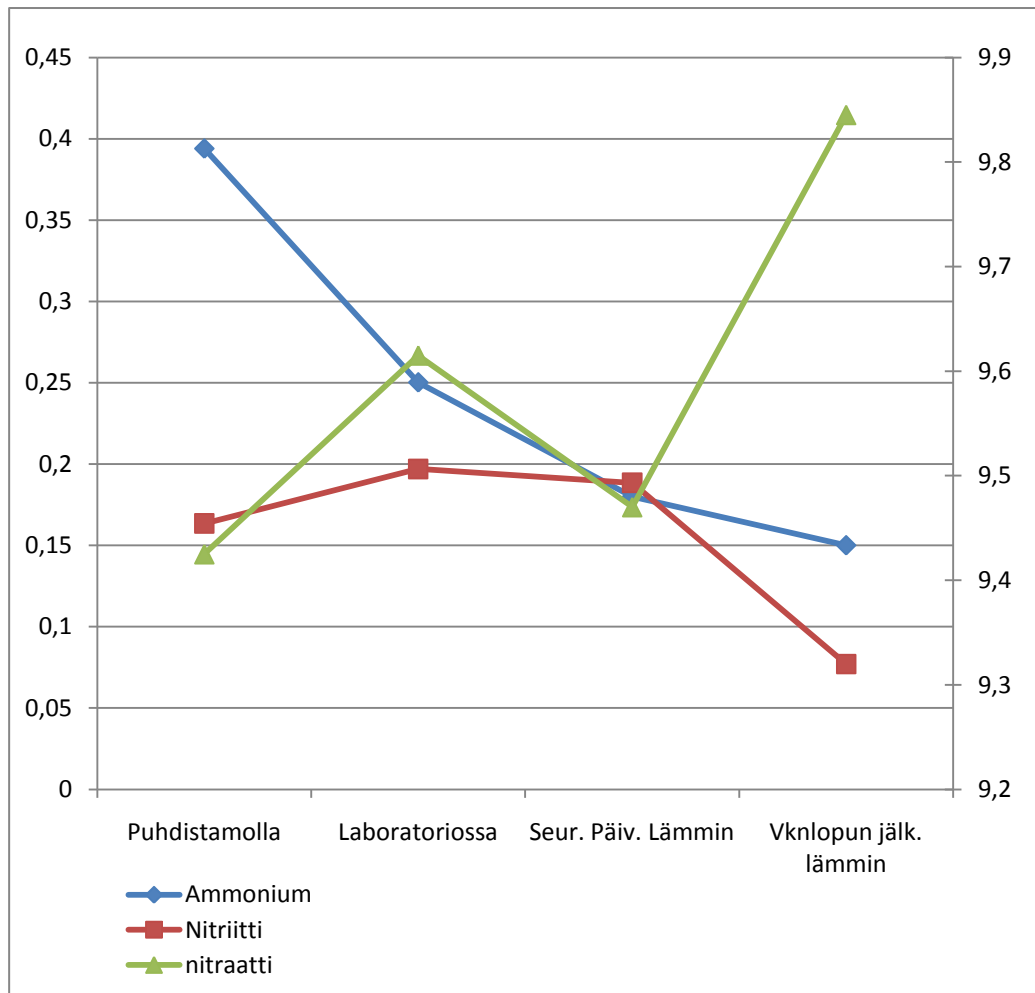
KUVIO 7. Tyypiyhdisteiden pitoisuuksien muutokset tulevassa ja lähtevässä vedessä kolmen mittauskerran kuluessa

6.6 Säilyvyystestin tulokset

Tehtyjen testien perusteella typpiyhdisteiden pitoisuudet muuttuivat säilytyksen aikana. Suurin muutos tapahtui ammoniumtypen kohdalla. Koska ammoniumtypen määrä näytteessä oli alle määrittämissä rajoissa, tuloksiin ei voitu kuitenkaan täysin luottaa. Testit osoittivat, että sen pitoisuus pienenee jatkuvasti (kuvio 8). Kuviossa 8 nitraattitypen pitoisuudet katsotaan oikeanpuolimaiselta y-akselilta (pitoisuusväli 9,2–9,9 mg/l), kun muut yhdisteet löytyvät tavanomaisesti vasemmalta puolelta.

Näytteenottopäivästä seuraavana päivänä tehtyjen kokeiden perusteella ammoniumtyyppiä olisi hiukan enemmän huoneenlämmössä seisneessä näytteessä kuin kylmässä säilytetyssä näytteessä (taulukko 6 ja 7). Nitraattitypen määrä lisääntyi yli 4 %, mutta muutos ei ole merkittävä. Lämpimässä ja kylmässä säilytettyjen näytteiden välillä ei ollut suurta eroa. Nitriitin määräkään ei muuttunut paljoa, häviämistä oli tapahtunut vasta viikonlopun säilytyksen aikana (taulukko 6 ja 7). Nitriittitypen pitoisuuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa lämpimässä ja kylmässä säilytetyjen näytteiden välillä (kuvio 9).

Tuloksista voitiin päätellä, että jäteveden sisältämät komponentit hajoavat ja muuttuvat toisikseen. Näin tapahtui myös tutkittujen typpiyhdisteiden kohdalla. Jätevesi on elävä matriisi, jossa tapahtuu nitrifikaatio- ja denitrifikaatioprosesseja vielä pullotuksenkin jälkeen, etenkin jos näytettä on säilytetty lämpöisessä paikassa. Nämä prosessit tapahtuvat kuitenkin vähäisessä määrin, eivätkä ne siten merkittävästi muuta näytteen sisältämien yhdisteiden pitoisuuksia. Näin ollen typpiyhdisteitä pystytään suhteellisen luotettavasti analysoimaan vielä neljänkin päivän päästä näytteenotosta, kunhan näytteet on säilytetty korkit tiukasti suljettuina.



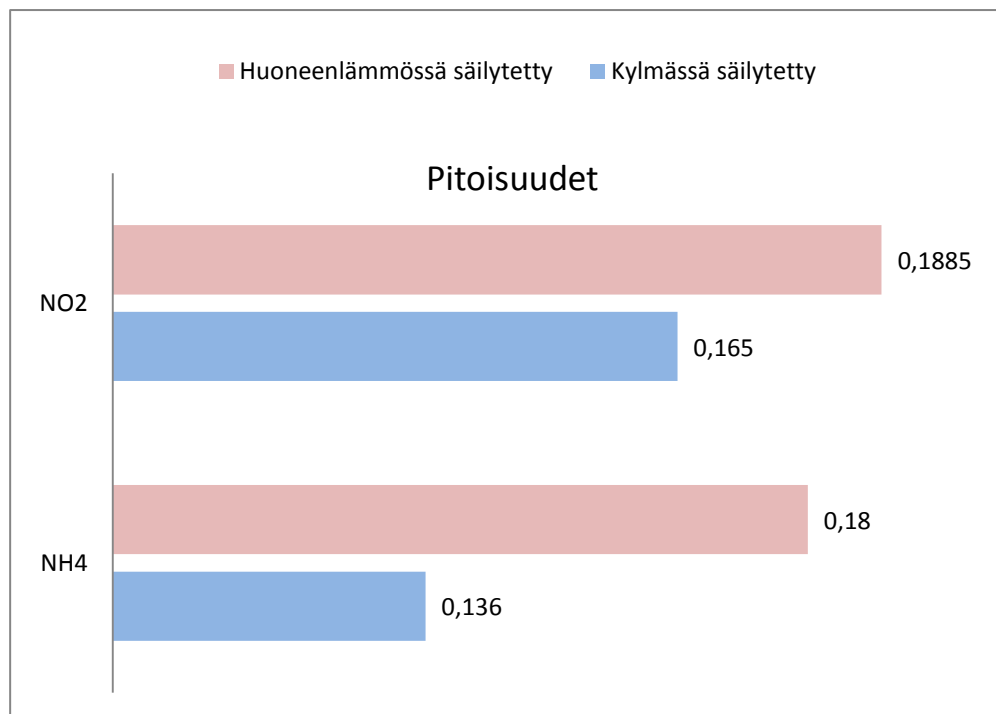
KUVIO 8. Typpiyhdisteiden pitoisuuksien muutos eräässä näytteessä

TAULUKKO 6. Säilyvyydestin tulokset

| Typpi- yhdiste | Tulos mg/l | | | | |
|-------------------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------|------------------------|
| | Puhdistamolla | Laboratoriossa | Seur. pv kylmä | Seur. pv lämmin | 4 pv jälkeen lämmin |
| NH₃-N | 0,394 | 0,2502 | 0,136 | 0,180 | 0,150 |
| NO₃-N | 9,425 | 9,615 | 9,235 | 9,47 | 9,845 |
| NO₂-N | 0,1635 | 0,197 | 0,165 | 0,1885 | 0,077 |

TAULUKKO 7. Lämpöisessä ja kylmässä säilytettyjen näytteiden pitoisuuserot

| Typpiyhdiste | erotus (lämmin-kylmä) | ero % |
|-------------------------|-----------------------|----------|
| NH₃-N | 0,044 | 24,44444 |
| NO₃-N | 0,235 | 2,481521 |
| NO₂-N | 0,0235 | 12,46684 |

KUVIO 9. Säilytystavan vaikutus pitoisuuteen, vertailussa NO₂-N ja NH₃-N

7 POHDINTA

Tässä työssä haluttiin testata, kuinka hyvin Hach-pikatestit eli niin kutsutut putkimenetelmät toimivat typpiyhdisteiden määrittämisessä jätevesinäytteistä. Etukäteen tiedettiin, että testattavat menetelmät eivät olisi yhtä tarkkoja, kuin KVVY:n laboratoriossa päivittäisessä analytiikassa käytettävät menetelmät. Pikatesteillä saatavat tulokset olisivat ennen kaikkea suuntaa antavia. Toiveena kuitenkin oli, että menetelmillä voitaisiin luotettavasti määrittää ainakin ammonium- ja nitraattityppi vaikeista jätevesimatriiseista.

Saadut tulokset olivat odotettua parempia, vaikka osaltaan riittämättömiä tilastollista tarkastelua varten. Parannettavaa jäi vielä. Työssä käytettyä spektrometriä eikä automaattipipettejä kalibroitu missään vaiheessa. Vertailumenetelmien ja putkimenetelmien tulokset eivät olleet täysin vertailukelpoisia, koska osa näytteistä sai erilaisen esikäsitelystä. Laboratorion puolella likaisia näytteitä suodatettiin nitraatti- ja nitriittityypen analysointia varten. Tämä seikka ei voi olla vaikuttamatta lopputulokseen.

Lisäksi menetelmää validoitaessa ei käytetty varmennettuja vertailumateriaaleja. Tästä syystä saatuihin tuloksiin sisältyy suurempi virhe, kuin mitä se olisi sertifioituja referenssiaineita käytettäessä. Työn suorittamisessa haastavinta olivat kenttämittaukset. Kokeet piti suorittaa hyvinkin vaihtelevissa olosuhteissa, sillä läheskään joka puhdistamolla ei ollut asianmukaisia, laboratorionkäyttöön soveltuvia sisätiloja. Tämän lisäksi hyvinkin tiukat aikataulut kaikissa kohteissa lisäsivät mittaustulosten virheiden määrää.

Osaltaan tulosten luotettavuutta heikentää se, että putkiin tuli pipetoida kovin pieniä määriä kutakin näytettä. Virhe on suhteellisesti aina suurempi, mitä pienemmät pipetointimäärät ovat kyseessä. On vaikea sanoa, oliko otos kustakin näytteestä tarpeeksi kattava, koska etenkin tulevan veden näytteet olivat epähomogeenisia. Etenkin värilliset näytteet olivat ongelmallisia: ne antoivat pienen absorbanssin arvon jo ennen värjäysreagenssin lisäämistä. Tätä niin sanottua näytenollan arvoa ei mitattu joka kerta ajanpuutteen takia, eikä sitä siten voitu vähentää loppuabsorbansseista.

Mittausepävarmuuden määrittämisen perusteella nitriittitypen menetelmä oli tarkin. Siitä saatujen tulosten perusteella pienemmällä pitoisuusalueella laajennettu epävarmuus oli alle 9 % ja suuremmalla alle 6 %. Nämä lukemat ovat täysin vertailukelpoisia akkreditoitujen ja standardinmukaisten menetelmien mittausepävarmuuksiin. Eniten epävarmuustekijät vaikuttivat nitraattitypen menetelmään: keskimäärin 13 %:n epävarmuus aiheutui menetelmien kesken suurimmasta systemaattisesta virheestä ja satunnaisvirheestä.

Ammoniumtypen menetelmän kohdalla alle 5 mg/l pitoisuusalueen suuri epävarmuus (34,2 %) oli puolestaan seurausta alle menetelmän määritysrajan olevista näytepitoisuuksista. Yli 5 mg/l pitoisuusalueella laajennettu epävarmuus oli kuitenkin erittäin hyvä, alle 5 %. Kaikki lasketut mittausepävarmuuden arvot ovat lähellä laboratorion akkreditoitujen vertailumenetelmien arvoja, joskus jopa alempia putkimenetelmien suurempien määritysrajojen ansiosta.

Määritysrajat menivät aivan yksiin nitriitti- ja nitraattitypen kohdalla. Ainoastaan ammoniumtyppi antoi hieman eriävän tuloksen. Tästä voitiin päätellä, että menetelmät toimivat hyvin itse valmistetuilla liuoksilla lineaarisella mittausalueella. Alhaiset toteamisrajat osoittavat puolestaan, että laite on tarpeeksi herkkä ja tarkka mittamaan tutkittavia tyyppiyhdisteitä.

Jokaisen tyyppiyhdisteen mittausalueeksi saatiin lähelle valmistajan ilmoittamaa mittausaluetta vastaava alue. Vain nitraattitypen mittausalue paljastui kokeissa oletettua pienemmäksi, kun muiden tyyppiyhdisteiden kohdalla mittausalue oli aina valmistajan ilmoittamaa laajempi. Nitraattitypen suurimman standardiliuoksen (15 mg/l) laimennusvirhettä ei ehditty kuitenkaan poissulkea. Residuaalien perusteella vain ammoniumtypen menetelmä olisi lineaarinen. Jokaisen tyyppiyhdisteen standardisuorien korrelaatiokertoimet olivat kuitenkin riittävän hyviä.

Toistettavuusmääritykset eivät olleet luotettavia eivätkä tulokset riittävän hyviä, koska toistettavuussarjan näytteet analysoitiin noin vuorokauden pituisella aikajaksolla ja toisistaan poikkeavissa olosuhteissa. Mittaukset eivät siis tapahtuneet lyhyen ajan sisällä ja tässä ajassa näytteen tyyppiyhdisteiden pitoisuudet ehtivät muuttua, ja näin syntyi myös enemmän virhettä. Sarjoihin piti kuitenkin sisällyttää kaikki kuusi analysointikertaa, jotta tuloksia saatiin riittävästi tilastol-

lista tarkastelua varten. Jos aikaa olisi ollut enemmän, olisi kunnolliset toistettavuuskokeet tehty erikseen kaikille kolmelle tyypiyhdisteelle.

Kaikista toistettavin menetelmä oli ammoniumtyypen menetelmä. Toistettavuussarjoista tasaisimmat olivat kuitenkin nitraattityypen sarjat, kun keskimääräinen sarjojen sisäinen keskihajonta oli noin 10 %:n luokkaa. Lähtevän veden näytteet olivat toistettavampia kuin tulevan veden näytteet puhtaamman matriisinsa tähden.

Laboratoriosta saatujen verrokkitulosten vähyden vuoksi menetelmävertailusta saatiin ristiriitaisia tuloksia. Nitraatti- ja nitriittityypen menetelmillä saadut tulokset poikkesivat lähes järjestäen laboratorion tuloksista enemmän kuin mittausepävarmuus sallii. Ainoastaan ammoniumtyypen tulokset menivät lähelle laboratorion vastaavia. Käytettäessä kaksisuuntaista t-testiä, menetelmät eivät kuitenkaan poikenneet toisistaan 95 %:n todennäköisyydellä. Perusteellinen menetelmien vertailu yhtenevällä näytteiden esikäsitteilyllä kannattaisi suorittaa uudestaan suuremmalla näyttemäärällä.

Tyypiyhdisteiden säilyvyyttä ja pitoisuuksien muuttumista oli vaikea hahmottaa satunnaisuuden takia. Pääsääntöisesti pitoisuudet eivät muuttuneet merkittävästi kolmen mittauskerran aikana. Kaikilla tyypiyhdisteillä oli suurempi taipumus vähentyä kuin lisääntyä. Lähtevät vesinäytteet olivat stabiilimpia kuin tulevan veden näytteet luultavasti yksinkertaisemman matriisinsa tähden. Tulevan veden näytteissä tyypiyhdisteet kuitenkin lisääntyivät todennäköisemmin kuin vähenivät. Voitiin olettaa, että nitrifiointiprosessit jatkuvat näytteissä pullotuksen jälkeen. Ainoastaan nitriittityypen pitoisuudet kasvoivat sekä lähtevän että tulevan veden kohdalla.

Tyypiyhdisteiden määrän muuttuminen näytteissä oli kaiken kaikkiaan hyvin satunnaista. Ei löydetty mitään kaavaa sille, minkä näytteiden pitoisuudet kasvoivat ja minkä vähenivät. Vain harvoin pitoisuus oli sama alku- ja loppumittauksessa. Satunnaisvirhe oli aina läsnä mittauksissa ja selittää osan pitoisuuksien arvaamattomasta vaihtelusta.

Kylmässä säilytetyissä näytteissä oli vähemmän kaikkia kolmea typpiyhdistettä kuin lämpimässä säilytetyissä. Tästä voidaan päätellä, että alhainen lämpötila hidastaa pitoisuuksien muuttumista. Vielä neljänkin päivän päästä näytteenotosta saatiin kuitenkin samankaltaisia tuloksia kuin alkutilanteessa, kun näytepulloja oli säilytetty huoneenlämmössä. Säilytysolosuhteilla ei ollut suurta vaikutusta minkään typpiyhdisteen määrään näytteessä.

Opinnäyteyöprosessi antoi paljon tietoa putkimenetelmistä. Niinpä KVVY:n laboratorio on syksyn aikana ottanut käyttöönsä nitraattitypen menetelmän jätevesinäytteille. Analyysit tehdään suodatetuista näytteistä. Menetelmän määrittäminen on nyt 0,5 mg/l ja mittausepävarmuus alueella > 2 mg/l on 15 %. Arvot vastaavat hyvin tässä työssä saatuja tuloksia. Putkimenetelmät osoittautuivat lupaaviksi, mutta lisätutkimuksia vaaditaan vielä. Suoritettujen kokeiden valossa putkimenetelmien akkreditointikin on mahdollista lähitulevaisuudessa

LÄHTEET

Blumenthal, J.M., Baltensperger, D.D., Cassman, K.G., Mason, S.C. & Pavlista, A.D. 2008. Chapter 3. Importance and Effect of Nitrogen on Crop Quality and Health. Teoksessa Hatfield, J.L. & Follett, R.F. (toim.) Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. Elsevier Inc. 51–70.

Follet, R.F. 2008. Chapter 2. Transformation and Transport Processes of Nitrogen in Agricultural Systems. Teoksessa Hatfield, J.L. & Follett, R.F. (toim.) Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. Elsevier Inc. 19–51.

Gruber, N. & Galloway, J.N. 2008. An Earth-System Perspective of the Global Nitrogen Cycle. *Nature*, vol 451, 293-296.

Hach Company. 2007. DR 2800 Spectrophotometer Procedures Manual. [PDF] Luettu 5.9.2010. <http://www.hach.com/>

Hach Company. 2009. DR 2800 User Manual. [PDF] Luettu 5.9.2010. <http://www.hach.com/>

Harris, D.C. 2007. Quantitative Chemical Analysis. 7.painos. W. H. New York: Freeman and Company.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 3. uudistettu painos. Helsinki: Edita.

Keeney, D.R. & Hatfield, J.L. 2008. Chapter 1. The Nitrogen Cycle, Historical Perspective, and Current and Potential Future Concerns. Teoksessa Hatfield, J.L. & Follett, R.F. (toim.) Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. Elsevier Inc. 1–18.

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. 2008. Toimintakäsikirja. Versio 2.6. Veden nitriittitypen määrittäminen spektrofotometrisesti FIA-tekniikalla ja Veden nitriitti- ja nitraattitypen summan määrittäminen spektrofotometrisesti FIA-tekniikalla. Menetelmäohje.

Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. 2010. Luettu 30.8.2010. <http://www.kvvy.fi/>

Lehtonen, P. O. & Sihvonen, M-L. 2006. Laboratorioalan analyttinen kemia. Helsinki: Opetushallitus.

Lin , B-L., Sakoda, A., Shibasaki, R., Goto, N. & Suzuki, M. 2000. Modelling a Global Biogeochemical Nitrogen Cycle in Terrestrial Ecosystems. Elsevier Inc. Ecological Modelling, vol 135, 89-110.

Luostarinen, S. 2007. Vesienkäsittelyn biologiset menetelmät. Kuopion yliopisto, soveltavan ympäristökemian laboratorio. Kurssimoniste.

Le Ru, E.C & Etchegoin, P.G. 2009. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects. Oxford: Elsevier.

Marjanen, J. (toim.) 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Metcalf & Eddy Inc. 2003. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. Neljäs painos. New York: McGraw-Hill.

Mittatekniikan keskus. 2005. Kemian metrologian opas.
www.mikes.fi/

Randall, G.W. & Goss, M.J. 2008. Chapter 6. Nitrate Losses to Surface Water Through Subsurface, Tile Drainage. Teoksessa Hatfield, J.L. & Follett, R.F. (toim.) Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management. Elsevier Inc. 145–175.

Tarrant, A.W.S. 2003. Optical measurements. Teoksessa Boyes, W. (toim.) Instrumentation Reference Book. Oxford: Butterworth-Heinemann. 492–508.

Terveysten ja hyvinvoinnin laitos. Luettu 30.8.2010.
<http://www.ktl.fi/portal/suomi/osastot/ytos/tutkimus/vesi/nitrifikaatio/>

United States Environmental Protection Agency. Luettu 5.9.2010.
<http://www.epa.gov/>

Valtion ympäristöhallinto. 2010. Luettu 30.8.2010.
<http://www.ymparisto.fi/>

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä. 2006. Asetus 888/2006. Annettu Helsingissä 12.10.2006. Luettu 10.9.2010.
<http://www.finlex.fi/>

Zumdahl, S.S. 2005. Chemical Principles. Boston: Houghton Mifflin Company.

LIITTEET

LIITE 1: Menetelmävertailun laskutoimitukset.

LIITE 2: Kalibrointisuorat.

LIITE 3: Omien tulosten vertaaminen mittausepävarmuuksiin.

TAULUKKO 6. Menetelmävertailun laskutoimitukset

NH3

| näytenro | oma tulos | labran tulos | erotus (oma-labra) | keskiarvo | virhe % |
|-----------------|------------------|---------------------|---------------------------|------------------|----------------|
| 12520 | 23,6 | 23,3688 | 0,2312 | 23,4844 | 0,98 |
| 12513 | 76,55 | 73,1372 | 3,4128 | 74,8436 | 4,56 |
| 12525 | 56,8 | 56,8184 | -0,0184 | 56,8092 | 0,03 |
| 13942 | 22,35 | 22,2046 | 0,1454 | 22,2773 | 0,65 |
| 13954 | 0,136 | 0,5929 | -0,4569 | 0,36445 | 125,37 |
| 13947 | 1045 | 1162,5 | -117,5 | 1103,75 | 10,65 |
| 13950 | 1645 | 1641,73 | 3,27 | 1643,365 | 0,20 |
| 17369 | 0,1355 | 0,1755 | -0,04 | 0,1555 | 25,72 |
| 17373 | 34,1 | 34,1961 | -0,0961 | 34,14805 | 0,28 |
| 17374 | 0,081 | 0,1316 | -0,0506 | 0,1063 | 47,60 |
| 18028 | 15,15 | 14,5615 | 0,5885 | 14,85575 | 3,96 |
| 18033 | 3970 | 3955,53 | 14,47 | 3962,765 | 0,37 |
| 18035 | 1590 | 1467,125 | 122,875 | 1528,5625 | 8,04 |
| 18039 | 0,114 | 0,3294 | -0,2154 | 0,2217 | 97,16 |

erotusten keskiarvo varianssi

| | |
|-------------|------------|
| 1,901107143 | 2237,40981 |
|-------------|------------|

t-testi taulukkoarvo (13 vapausastetta)

| | |
|----------|------|
| 0,150383 | 2,16 |
|----------|------|

NO3

| näytenro | oma tulos | labran tulos | erotus (oma-labra) | keskiarvo | virhe % |
|-----------------|------------------|---------------------|---------------------------|------------------|----------------|
| 12520 | 0,381 | 0,1954 | 0,1856 | 0,2882 | 64,40 |
| 12513 | 1,925 | 2,1212 | -0,1962 | 2,0231 | 9,70 |
| 12525 | 1,56 | 1,4161 | 0,1439 | 1,48805 | 9,67 |
| 13942 | 0,996 | 0,849147 | 0,146853 | 0,9225735 | 15,92 |
| 13954 | 9,235 | 9,46868 | -0,23368 | 9,35184 | 2,50 |
| 17374 | 24,3 | 24,2604 | 0,0396 | 24,2802 | 0,16 |
| 18035 | 0,894 | 0,05039 | 0,84361 | 0,472195 | 178,66 |
| 18039 | 15,11 | 12,9593 | 2,1507 | 14,03465 | 15,32 |

erotusten keskiarvo varianssi

| | |
|-------------|------------|
| 0,385047875 | 0,61749753 |
|-------------|------------|

t-testi taulukkoarvo (7 vapausastetta)

| | |
|----------|-------|
| 1,385933 | 2,365 |
|----------|-------|

(jatkuu)

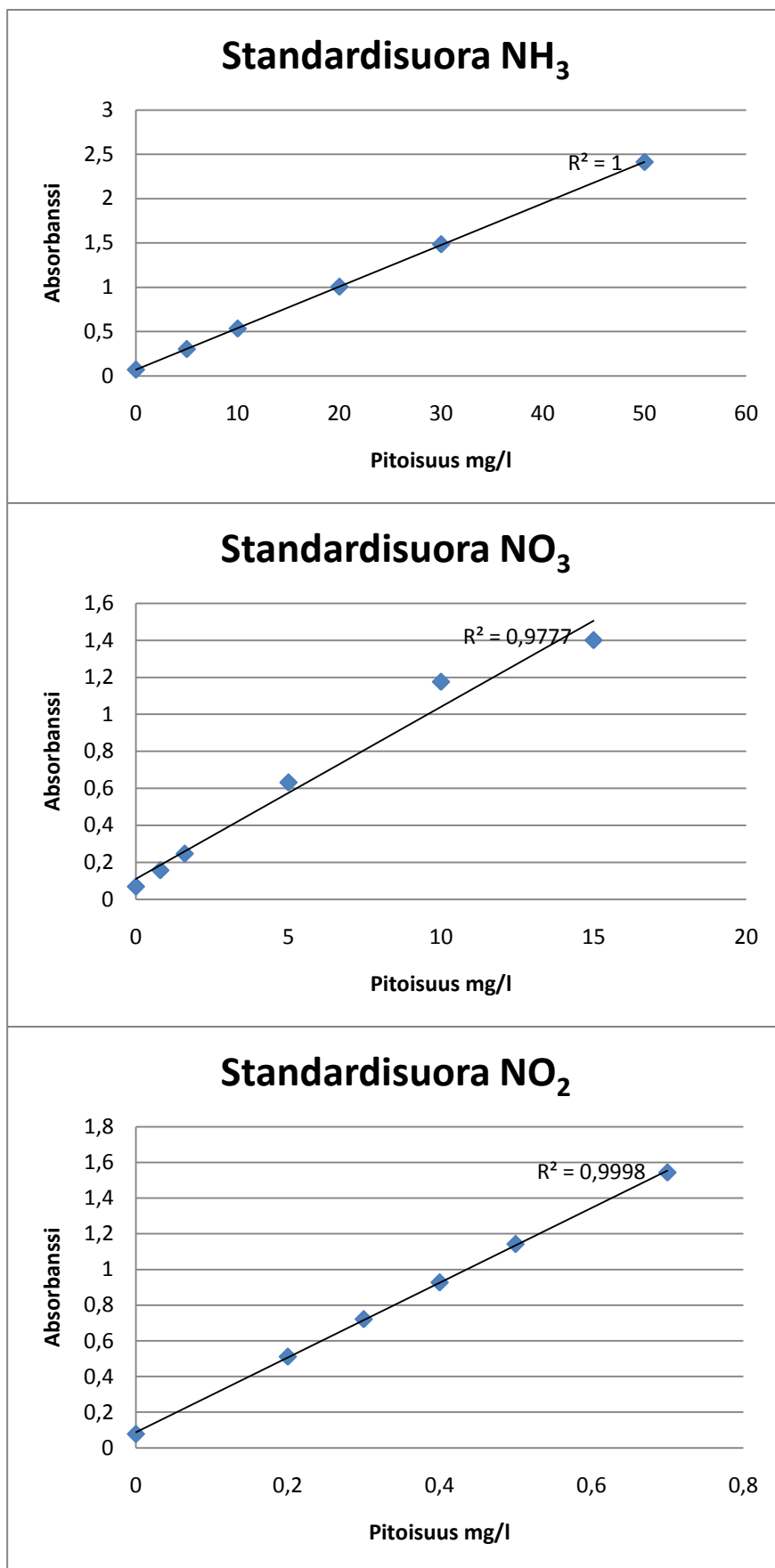
LIITE 1: 2(2)

NO2

| näytenro | oma tulos | labran tulos | erotus (oma-labra) | keskiarvo | virhe % |
|-----------------|------------------|---------------------|---------------------------|------------------|----------------|
| 12520 | 0,0745 | 0,0658 | 0,0087 | 0,07015 | 12,40 |
| 12513 | 0,475 | 0,3578 | 0,1172 | 0,4164 | 28,15 |
| 12525 | 0,521 | 0,5064 | 0,0146 | 0,5137 | 2,84 |
| 13942 | 0,069 | 0,051746 | 0,017254 | 0,060373 | 28,58 |
| 13954 | 0,165 | 0,13581 | 0,02919 | 0,150405 | 19,41 |
| 13950 | 0,6225 | 0,291977 | 0,330523 | 0,4572385 | 72,29 |
| 17374 | 0,0355 | 0,031031 | 0,004469 | 0,0332655 | 13,43 |
| 18035 | 0,59 | 0,27213 | 0,31787 | 0,431065 | 73,74 |
| 18039 | 0,0645 | 0,064986 | -0,000486 | 0,064743 | 0,75 |

| erotusten keskiarvo | variassi |
|----------------------------|-----------------|
| 0,093257778 | 0,018401041 |

| t-testi | taulukkoarvo (8 vapausastetta) |
|----------------|---------------------------------------|
| 2,062458 | 2,306 |



KUVIO 10. Tutkittujen yhdisteiden standardisuorat

LIITE 3: 1(2)

TAULUKKO 7 Omien tulosten vertaaminen mittausepävarmuuksiin

| Typpiyhdiste | Pitoisuus mg/l | Virhe-% | Laajennettu epävarmuus % |
|--------------|----------------|--------------|--------------------------|
| NH3 | 23,6 | 0,98 | 4,9 |
| | 76,55 | 4,56 | 4,9 |
| | 56,8 | 0,03 | 4,9 |
| | 22,35 | 0,65 | 4,9 |
| | 0,136 | 125,37 | 34,2 |
| | 1045 | 10,65 | 4,9 |
| | 1645 | 0,20 | 4,9 |
| | 0,1355 | 25,72 | 34,2 |
| | 34,1 | 0,28 | 4,9 |
| | 0,081 | 47,60 | 34,2 |
| | 15,15 | 3,96 | 4,9 |
| | 3970 | 0,37 | 4,9 |
| | 1590 | 8,04 | 4,9 |
| | 0,114 | 97,16 | 34,2 |
| | NO3 | 0,381 | 64,40 |
| 1,925 | | 9,70 | 14,7 |
| 1,56 | | 9,67 | 14,7 |
| 0,996 | | 15,92 | 14,7 |
| 9,235 | | 2,50 | 12,0 |
| 24,3 | | 0,16 | 14,7 |
| 0,894 | | 178,66 | 14,7 |
| 15,11 | | 15,32 | 12,0 |

(jatkuu)

LIITE 3: 2(2)

| | | | |
|------------|--------|-------------|-----|
| NO2 | 0,0745 | 12,40 | 8,6 |
| | 0,475 | 28,15 | 5,4 |
| | 0,521 | 2,84 | 5,4 |
| | 0,069 | 28,58 | 8,6 |
| | 0,165 | 19,41 | 8,6 |
| | 0,6225 | 72,29 | 5,4 |
| | 0,0355 | 13,43 | 8,6 |
| | 0,59 | 73,74 | 5,4 |
| | 0,0645 | 0,75 | 8,6 |