

**KORVAAVAN TITRAATTORIN KÄYTTÖÖNOTTO JA
MENETELMIEN VALIDOINTI**



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Hämeenlinna, bio- ja elintarviketekniikka

Syksy, 2019

Joonas Haapaniemi

Bio- ja elintarviketekniikka
Hämeenlinna

Tekijä	Joonas Haapaniemi	Vuosi 2019
Työn nimi	Korvaavan titraattorin käyttöönotto ja menetelmien validointi	
Työn ohjaaja	Juha Isokangas	

TIIVISTELMÄ

Fortum Waste Solutions Oy:n laboratorio Riihimäellä toimi tämän opinnäytetyön tilaajana. Analyysien tuloksilla seurataan laitoksen prosesseja. Opinnäytetyön tavoitteena oli uusien titraattorien käyttöönotto laboratoriolle sekä alkaliteetin, suolahapon ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin menetelmien validointi.

Korvaavat titraattorit hankittiin laboratoriolle syksyllä 2019. Titraattoreille luotavat ja validoitavat menetelmät olivat alkaliteetin, suolahapon ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin määritykset. Alkaliteetin määrittäminen suoritettiin päätepistetitrauksella, suolahapon määrittäminen happoemästitrauksella pH-arvoon 7 ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti suoritettiin lisäämällä tietty määrä tunnetun pitoista happoa tai emästä tietyin aikaväleihin. Menetelmien validoinnissa määritettiin tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuus. Vanhan ja uuden titraattorin vertailukelpoisuutta testattiin tilastollisesti.

Kaikkien menetelmien osalta validointi onnistui. Tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuudet olivat hyväksytyjä ja täyttivät laboratorion laatuvaatimukset. Korvaava titraattori oli myös vertailukelpoinen vanhan titraattorin kanssa, eikä tuloksilla ollut tilastollista eroa. Titraattorien todettiin soveltuvan analyysien tekoon ja laboratorio voi ottaa titraattorit käyttöön.

Avainsanat Alkaliteetti, titraus, validointi

Sivut 30 sivua, joista liitteitä 6 sivua

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna University Centre

Author	Joonas Haapaniemi	Year 2019
Subject	Introduction of a Replacement Titrator and Validation of the Methods	
Supervisor	Juha Isokangas	

ABSTRACT

This thesis was commissioned by the laboratory of Fortum Waste Solutions Corporation treatment plant in Riihimäki. The aim of the thesis was to introduce a new titrator for the laboratory and to validate the methods so that the results of the analyses can be used to monitor the processes of the plant in the future as well.

New titrators were acquired for the laboratory in autumn of 2019. The methods to be developed and validated for titrators were alkalinity, acid-base titration and acid/base neutralization capacity- pretest. The alkalinity was determined by the end point titration, the hydrochloric acid determination was performed by acid base titration to pH 7, and the acid / base neutralization capacity pre-test was performed by adding a certain amount of a known concentration of acid or base at specific time intervals. The validation determined accuracy, repeatability and measurement uncertainty. The comparability between the old and the new titrator was statistically tested.

As a result, the validation was succeeded in all used methods. Accuracy, repeatability and measurement uncertainty were qualified, and they met the laboratory quality standards. The new titrator was also comparable to the old titrator and there was no statistical difference. The titrators were found to be suitable for analyses and they can be used by the laboratory.

Keywords Alkalinity, titration, validation

Pages 30 pages including appendices 6 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	ANALYYSIMENETELMÄT	2
2.1	Alkaliteetti	2
2.2	Happo-emästitraus.....	4
2.3	Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti (ANC/BNC).....	4
3	MENETELMIEN VALIDOINTI	5
3.1	Validointisuunnitelma	5
3.2	Tarkkuus	5
3.3	Toistettavuus.....	6
3.4	Mittausepävarmuus	6
4	TYÖN KOKEELLINEN OSIO	8
4.1	Laitteet ja välineet.....	8
4.2	Reagenssit	8
4.2.1	Alkaliteetti	8
4.2.2	Suolahappo	9
4.2.3	ANC/BNC.....	9
4.3	Työturvallisuus	9
4.4	Työn suoritus.....	9
4.4.1	Alkaliteetin määrittäminen.....	10
4.4.2	Suolahapon määrittäminen.....	11
4.4.3	Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin määrittäminen.....	12
5	TITRAATTORI METROHM 907 JA 905 TITRANDO	14
5.1	Titraattorit	14
5.2	Titraustavat	14
6	ANALYYSITULOSTEN VAIKUTUS PROSESSIIN	16
6.1	Alkaliteetti	16
6.2	Suolahappo.....	16
6.3	Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti	16
7	VANHAN JA UUDEN TITRAATTORIN VERTAILU	18
7.1	Toistettujen mittausten t-testi.....	18
7.2	Vanhan ja uuden titraattorin vertailukelpoisuus	18
8	TULOKSET.....	19
8.1	Tarkkuus	19
8.2	Toistettavuus.....	19
8.3	Mittausepävarmuus	20
8.4	Titraattorien vertailu	20
9	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA	22

Liitteet

Liite 1 Tarkkuuslaskelmat

Liite 2 Toistettavuuslaskelmat

Liite 3 Titraattorien vertailu, verrannollisten parien t-testin laskelmat

Liite 4 Kattilavesien syöttökaavio

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli korvaavien titraattorien käyttöönotto, menetelmien luonti ja niiden validointi. Työn tilaajana toimi Fortum Waste Solutions Oy:n laitoksen laboratorio Riihimäellä. Laitos tuottaa lämpöä ja sähköä käyttäen raaka-aineena teollisuuden kaupan sekä yhdyskuntajätettä. Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestiä (ANC/BNC) käytetään kaatopaikkakelpoisuuden arvioimisessa. Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin avulla, arvioidaan vaikuttavatko kaatopaikalla vallitsevat olosuhteet sijoitettavan jätteen käyttäytymiseen. Tuotantolaitos lähettää prosessista näytteitä alkaliteettititraukseen kattilavesistä ja suolahapon määritykseen savukaasupesurista.

Laboratoriossa on ollut käytössä automaattititraattorit, joilla on tehty alkaliteetin, suolahapon ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin määrityksiä. Syksyllä 2019 laboratorioon hankittiin kaksi uutta titraattoria korvaamaan käytössä olevat titraattorit. Alkaliteettititraus suoritetaan standardin SFS 3005 mukaisesti ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti standardin CEN/TS 15364:2006 mukaisesti. Titraustavat olivat samat uusilla titraattoreilla kuin vanhoilla titraattoreilla. Lisäksi toisella uudella titraattorilla voidaan tehdä Karl Fischer vesipitoisuuden määrittystä, jos siihen hankitaan lisäosia.

Alkaliteettititraus suoritettiin tiettyihin pH-arvoihin, jotka vastaavat karbonaattialkaliteettia ja kokonaisalkaliteettia. Happoemästitrauksessa oletetaan näytteen sisältävän ainoastaan suolahappoa ja näyte titrataan natriumhydroksidiliuoksella, kunnes kaikki happo on reagoanut. Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestissä näyte sekoitetaan neste-kiinteä-suhteessa ja lisätään tietty tilavuus tunnetun vahvuista happoa tai emästä sekä seurataan pH:n muutosta.

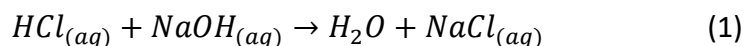
Työn tarkoituksena oli selvittää menetelmien luominen titraattoreille siten, että ne ovat standardien mukaisia ja täyttävät laboratorion laatuvaatimukset. Tämän jälkeen menetelmät validoitiin ja verrattiin titraattorien tuloksia keskenään tilastollisesti, jotta saatiin tietoa titraattorien vertailukelpoisuudesta. Tilastollinen vertailu suoritettiin titraattoreille, joilla tehtiin alkaliteetin ja suolahapon määrittäminen. Onnistuneen käyttöönoton ja validoinnin jälkeen titraattorit voidaan ottaa laboratorioissa käyttöön. Työn kokeellinen osio suoritettiin Fortum Waste Solutions Oy:n laboratorion tiloissa Riihimäellä syksyllä 2019.

2 ANALYYSIMENETELMÄT

Opinnäytetyön tavoitteena oli suorittaa menetelmien luonti ja validointi uusille titraattoreille. Menetelmiä olivat alkaliteetin, suolahapon ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin määrittäminen.

Titraus on menetelmä, jossa määritetään tutkittavan liuoksen ainemäärä lisäämällä siihen tarkkaan mitattu tilavuus titrausliuosta, jonka konsentraatio tiedetään. (Kaila, Meriläinen, Ojala & Pihko, 2007, s. 108)

Happo on yhdiste, joka voi luovuttaa H⁺-ionin. Emäs on yhdiste, joka voi ottaa vastaan H⁺-ionin. Emäkset muodostavat vesiliuoksissa OH⁻-ioneja eli hydroksidi-ioneja. Mitä emäksisempää vesiliuos on, sitä suurempi on OH⁻-pitoisuus. Neutralointireaktiossa, jossa vetykloridihappoon (HCl) sekoitetaan natriumhydroksidin (NaOH) vesiliuosta, tapahtuu reaktio, jossa OH⁻ ja H⁺ reagoivat vedeksi ja samalla syntyy suolaa (kaava 1).



Neutralointireaktiota voidaan hyödyntää, kun halutaan tietää liuoksen happaman tai emäksisen aineen ainemäärä. Neutralointireaktiossa seurataan jatkuvasti näyteliuoksen pH:n muuttumista pH-mittarin avulla, samalla kun happoa tai emästä tiputetaan näytteeseen. Kun näyteliuoksen pH lähestyy arvoa 7, pH-arvo muuttuu paljon nopeasti. Silloin kaikki halutusta määritettävästä aineesta on reagoinut ja on saavutettu titrauksen päätepiste. Automaattititraattori laskee titrauksen päätepisteessä kulu-neesta titrantin määrästä halutun ainemäärän. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio, 2010, s. 147–169)

2.1 Alkaliteetti

Alkaliteettia analysoidaan laboratoriossa prosessin kattilavesistä viikoittain. Alkaliteetti analysoidaan näytteen tulopäivänä, jotta näytteeseen ei liukenisi ilmasta hiilidioksidia, mikä vaikuttaisi analyysitulokseen. Alkaliteetti määritetään standardin SFS 3005 veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittämisen mukaisesti.

Alkaliteetilla tarkoitetaan veden kykyä neutraloida vahva happo tiettyyn pH-arvoon. Standardin mukaan 0,02 mmol/l on pienin määritettävissä oleva konsentraatio, kun käytetään 20 mmol/l vahvuista suolahappoa. Titraus suoritetaan pH-arvoihin 8,3 ja 4,5, jotka vastaavat karbonaattialkaliteettia eli niin sanottua p-arvoa ja kokonaisalkaliteettia eli niin sanottua m-arvoa. Kokonaisalkaliteetti määritetään titraamalla näytettä potentiometrisesti hapolla (HCl) pH-arvoon 4,5. Alkaliteettiarvo ilmaisee yleensä katsottaessa näytteessä olevien hiilihappojen suolojen määrän. Alkaliteettiarvoja tulkittaessa pitää kuitenkin olla harkitsevainen, koska muillakin veden yhdisteillä on vaikutusta niihin. Alkaliteettia aiheuttavat karbonaatit,

2.2 Happo-emästitraus

Polttolaitoksen pesurinäytteistä halutaan tietää suolahapon (HCl) määrä yksikössä mg/l. Menetelmässä tunnettu tilavuusmäärä näytettä titrataan 1 M natriumhydroksidiliuoksella (NaOH). Oletetaan, että kaikki happo on suolahappoa. Titraattori antaa tuloksen suoraan HCl-pitoisuutena ja titraattori ilmoittaa myös NaOH-kulutuksen yksikössä ml, jonka avulla HCl:n pitoisuus lasketaan.

2.3 Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti (ANC/BNC)

ANC/BNC tarkoittaa happo/emäsneutralointikapasiteettiä (Acid/base neutralization capacity). Menetelmällä arvioidaan hapon tai emäksen liissäämisen vaikutusta näytemateriaaliliuoksen pH-arvoon. Testi tehdään neste–kiinteä-suhteessa, L/S 10 ± 1 . Näytettä sekoitetaan ja lisätään titraattorin avulla 30 minuutin välein tietty tilavuus tunnetun vahvuista happoa tai emästä. Titraattori seuraa näytteen pH:ta mittauksen ajan ja määrittää hapon tai emäksen kulutuksen kokonais-pH-arvoilla 4–12. Titrauksen aikana kulutettu happo tai emäs ilmoitetaan yksikössä mol H⁺/kg tai mol OH⁻/kg kuiva-ainetta kohti. (CEN/TS 15364/2006, s. 6)

3 MENETELMIEN VALIDOINTI

Validoinnilla tarkoitetaan analyysimenetelmän luotettavuuden ja pätevyyden testaamista. Validoinnilla varmistetaan ja osoitetaan, että menetelmä soveltuu käyttötarkoitukseensa. Validointi koostuu suunnitelmasta, mitausten suorittamisesta, tulosten tilastollisesta arvioinnista ja dokumentoinnista. Menetelmä on validoitu silloin, kun on asianmukaisesti osoitettu, että menetelmä tuottaa tarkkoja tuloksia ja määrittäminen on tilastollisessa valvonnassa. (Mäkinen, Suortti, Saares, Niemi & Marjanen, 1996, s. 6)

3.1 Validointisuunnitelma

Validointisuunnitelmassa määritellään validoinnin tarkoitus, laitteiston määrittely, mitattavat ominaisuudet ja koesarjat. Tarkoituksessa määritellään, minkä tasoinen validointi tehdään. Laitteiston määrittelyssä yksilöidään laite, joka on validoinnin kohteena, jotta sekaantumista muihin laitteisiin ei tapahtuisi. Validointisuunnitelmassa mitattavissa ominaisuuksissa on tarkkuus, toistettavuus ja mittausepävarmuus. Koesarjoissa mitataan varsinaisten näytteiden lisäksi standardinäytteitä, toistonäytteitä ja lisäysnäytteitä. (Mäkinen ym., 1996, s. 7)

3.2 Tarkkuus

Analyysitulosten oletetaan olevan tarkkoja ja todellisia. Niissä ei saisi olla systemaattista virhettä ja satunnaisvirheen tulisi olla pieni. Tarkkuus käsitettä käytetään silloin, kun menetelmällä pyritään saamaan todellisia pitoisuuksia näytteistä tai kun tuloksia verrataan toisen laboratorion tuloksiin. Tarkkuus voidaan määrittää silloin, kun tunnetaan näytteen todellinen pitoisuus. Tarkkuus lasketaan poikkeamana todellisesta ja ilmoitetaan yleensä prosentteina (Kaava 2).

$$Tarkkuus - \% = \frac{100(X-\mu)}{\mu} \quad (2)$$

missä

μ = todellinen arvo

X = määrittämällä saatu arvo.

(Mäkinen ym., 1996, s. 33–34)

Saantokokeella standardin lisäyksen avulla, voidaan arvioida systemaattista virhettä. Lisäysmenettelyn tarkoituksena on osoittaa, onko näytteessä yhdisteitä, jotka saattaisivat häiritä määrittäystä. (Mäkinen ym., 1996, s. 34)

Validoinnissa systemaattinen virhe saadaan teoreettisen pitoisuuden ja havaitun pitoisuuden erotusten sekä erotusten keskihajontojen avulla (kaava 3, s. 6).

$$s_{dr}(\%) = \sqrt{\frac{\sum [d_r(\%) - \bar{d}_r(\%)]^2}{n_2 - 1}} \quad (3)$$

missä

$d_r(\%)$ = teoreettisen arvon ja havaitun arvon suhteellinen erotus

$\bar{d}_r(\%)$ = keskiarvo suhteellisille erotuksille

n_2 = havaintojen lukumäärä. (Mäkinen ym., 1996, s. 57)

3.3 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan tulosten yhtäpitävyyttä. Yhtäpitävyys tulee, kun mittaukset tehdään samalla menetelmällä, samoilla tai eri mittauslaitteilla samassa laboratorioissa. Toistettavuutta voidaan määrittää analysoimalla erilaisia näytteitä. Vaikeissa ja monivaiheisissa analyyseissä ei pystytä tekemään rinnakkaismäärittäksiä, silloin toistettavuus arvioidaan keskihajonnan avulla. (Mäkinen ym., 1996, s. 40)

Toistettavuus määritetään tekemällä rinnakkaismäärittäksiä erilaisista näytteistä eri pitoisuuksilla. Mikäli sarjojen välille syntyy hajonta, tulee syy selvittää. Aiheuttajina saattaa olla analyysitekijöistä lämpötila, säilyvyys ja homogeenisuus. (Ehder, 2005, s. 37)

Validoinnissa pitoisuusalueen suhteelliset keskihajonnat voidaan yhdistää kaavalla (4).

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum s_{r_i}^2} \quad (4)$$

missä

s_{r_i} = rinnakkaismäärittysten suhteellinen keskihajonta

n = havaintojen lukumäärä (Mäkinen ym., 1996, s. 49)

3.4 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus antaa käsityksen tulosten laadusta ja se on testaustulokseen liittyvä arvio, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellinen arvo voidaan valitulla todennäköisyydellä katsoa olevan. Mittausepävarmuuden ilmoittaminen on tulosten yhteydessä tärkeää, sillä sitä tarvitaan arvioitaessa tulosten luotettavuutta, tulosten keskinäiseen vertailuun, johtopäätöksiin ja tieteelliseen työhön. (Mäkinen ym., 1996, s. 53)

Mittausepävarmuus koostuu epävarmuustekijöistä u_i . Kokonaisepävarmuus eli yhdistetty mittausepävarmuus saadaan, kun eri vaiheiden epävarmuustekijät yhdistetään (Kaava 5).

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (5)$$

Tästä edelleen voidaan laskea laajennettu epävarmuus U kaavalla 6.

$$U = k * u_c \quad (6)$$

Laajennettu mittausepävarmuus saadaan kokonaisepävarmuudesta kertomalla se kertoimella 2, joka vastaa 95 prosentin luotettavuusväliä. (Mäkinen ym., 1996, s. 54)

Mittausepävarmuuden epävarmuustekijöitä ovat satunnaisvirhe, systemaattinen virhe, pipetoinnin virhe ja kalibroinnin virhe. Punnitsemisen virhe jätettiin pois alkaliteetin ja happoemästitrauksen epävarmuustekijöistä, koska punnitsemista ei analyseissä tapahdu. Kalibroinnin virhe otetaan huomioon kalibrointiin käytettävien sertifioitujen puskuriliuosten yhdistetystä tarkkuudesta. pH 4:n standardiepävarmuus on = 0,15 %, pH7:n standardiepävarmuus on = 0,093 %.

Kalibroinnin virhe-% saadaan kaavalla (7).

$$\sqrt{\frac{(u_{iph4})^2 + (u_{iph7})^2}{n}} \quad (7)$$

missä

u_{iph4} = pH 4:n epävarmuus

u_{iph7} = pH7:n standardiepävarmuus

n = mittausten lukumäärä. (Magnusson, Näykki, Hovind, Krysell & Sahlin, 2017, s. 18)

4 TYÖN KOKEELLINEN OSIO

Työn kokeellinen osio alkoi laitteen asennuksella laboratoriossa. Ensin asennettiin titraattori (907 Titrande Metrohm) alkaliteetin ja suolahapon määrittämiseen. Titraattori ja ohjelma, jolla titraattoria ohjataan, oli saman merkkinen kuin laboratoriossa jo käytössä oleva titraattori ja ohjelma. Ohjelma oli päivittynyt Tiamo 1.1 versiosta Tiamo 2.5 versioon. Menetelmät saatiin kopioitua vanhasta tietokoneesta ja ohjelmasta uuteen tietokoneeseen ja ohjelmaan. Toinen titraattori (905 Titrande Metrohm) asennettiin hapon tai emäksen neutralointikapasiteetin esitestille, jolla pystytään titraamaan kahta näytettä samaan aikaan. Laboratoriossa havaittiin, että yhdellä tietokoneella voisi ohjata molempia titraattoreita ja näin saataisiin kaikki laitteet sekä käytössä olevat hapot ja emäkset vetokaappiin, koska uusi kone ja titraattorit veivät vähemmän pöytätilaa kuin vanhat laitteet.

4.1 Laitteet ja välineet

Alkaliteetin määrittämiseen tarvittiin seuraavia välineitä: pipetti, mittapullo, muovinen mitta-asteikollinen titrausastia, automaattititraattori (Metrohm 907 Titrande), magneettisekoittaja (Stirrer 801) ja sekoitusmagneetti, byretti ja sitä ohjaava moottori, titraussuihku (takaiskuventtiilinen), pH-elektrodi, tietokone, Tiamo 2.5 ja tulostin. HCl-titraukseen tarvitsi vaihtaa byretti, koska titraus tapahtuu 1 M NaOH-liuoksella.

ANC/BNC-määritykseen tarvittiin seuraavia välineitä: muoviastioita (PE tai PP), automaattinen titrauslaitteisto (Metrohm 905 Titrande), analyysivaaka (tarkkuus 0,1 g), sauvasekoittaja, byretti ja sitä ohjaava moottori, näytteen käsittelyyn ja esivalmisteluun muovilusikka, pipetti, pH-elektrodi, titraussuihku (ei takaiskuventtiilinen), kuiva-aineen määrittämiseen kosteusanalyysaattori, tietokone, Tiamo 2.5 ja tulostin.

4.2 Reagenssit

Reagensseja tarvittiin analyysien määrittämiseen ja laadunvalvontaan. Liuoksiin käytetty vesi oli puhdistettua vettä, jonka sähkönjohtavuus oli $< 0,1$ mS/m.

4.2.1 Alkaliteetti

Alkaliteetin määrittämiseen ja laadunvalvontaan tarvitaan suolahappoliuos, natriumkarbonaattiliuos ja kokonaisalkaliteetin laadunvalvontanäyte. Suolahappo 100 mmol/l tehtiin laimentamalla 8,3 ml väkevää suolahappoa vedellä litraksi. Natriumkarbonaattiliuos 20 mmol/l, laadunvalvontaan ja tiitterin tarkastukseen. Natriumkarbonaattiliuos tehtiin punnitsemalla natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) $2,120 \pm 0,001$ g (kuivattu kaksi

tuntia 250 °C ja jäädytetty eksikaattorissa) ja liuottamalla se puhdistettuun veteen sekä laimentamalla liuos litraksi. Kokonaisalkaliteetin laadunvalvontanäyte 0,80 mmol/l, tehtiin 20 mmol/l natriumkarbonaattiliuoksesta, tekemällä siitä 1/50 laimennos. Teoreettinen karbonaattialkaliteetin pitoisuus laimennokselle on 0,4 mmol/l.

4.2.2 Suolahappo

Suolahappotitraukseen tarvittiin 1 M natriumhydroksidi-liuosta (NaOH) ja 0,1 mol/l (M) suolahappo-liuosta (HCl) laadunvalvontaan. NaOH-liuos oli kaupallinen valmis käytettäväksi oleva liuos. Laadunvalvontaliuos valmistettiin kaupallisesta 1 M HCl-liuoksesta laimentamalla se suhteessa 1:10.

4.2.3 ANC/BNC

Haponneutralointikapasiteetin esitettiin tarvittiin typpihappo-liuoksia (HNO₃), joiden konsentraatiot olivat: 0,5 mol/l, 2,5 mol/l ja 5,0 mol/l. Typpihappo-liuokset valmistettiin väkevästä typpihaposta taulukon 2 mukaisesti.

Taulukko 2. Typpihappo-liuoksen valmistus

Typpihapon pitoisuus mol/l	Pipetoitava typpihapon määrä/ml	Lopputilavuus
0,5	34,4	1 l
2,5	172,0	1 l
5,0	344,0	1 l

Emäsneutralointikapasiteetin esitettiin määritykseen käytettiin kaupallista 1 M NaOH-liuosta.

4.3 Työturvallisuus

Suojavälineenä kaikissa analyyseissa oli työasu, suojakäsineet, umpinaiset työkengät ja suojalasit. Vetykloridihappo (HCl) on syövyttävää ja ärsyttävää, joten kemikaalia täytyy käsitellä varoen. Natriumhydroksidi (NaOH) on vahvana pitoisuutena syövyttävä ja se reagoi voimakkaasti vahvojen happojen kanssa. Analyysit tehtiin vetokaapissa varovaisuutta noudattaen. Kaikkia näytteitä täytyy käsitellä siten, että ne olisivat vaarallisia. Vältä vahingoilta, kun näytettä käsitellään varovasti ja huolellisesti.

4.4 Työn suoritus

Analyysimenetelmät saatiin kopioitua vanhasta koneesta uuteen, mutta titrausparametrit nollautuivat tehdasasetuksille, kun valittiin käytettäväksi uusi titraattori.

4.4.1 Alkaliteetin määrittäminen

Aluksi titraus oli todella hidasta alkaliteettia määritettäessä, mutta parametrejä muutettaessa päästiin totuttuun nopeuteen ja saatiin hyväksytyjä tuloksia. Ennen mittauksia täytyi reagenssit, eli titrantit, tarkistaa ja määrittää tiitterit (arvo, jota käytetään tulosten laskennassa). Alkaliteetin määrittämiseen valmistettiin 100 mmol/l suolahappo ja ohjelmasta valittiin sen tarkastamiseen tarkoitettu menetelmä. Suoritettiin kolme rinnakkaismäärittystä, joista titraattori laski automaattisesti keskiarvon ja keskihajonnan avulla tiitterin arvon ja titrausliuoksen konsentraation. Keskihajonnan kohdasta täytyy tarkistaa, ettei perättäisten mittausten kulutusero suolahapolle ole $> 0,05$ ml. Jos kulutusero on liian suuri, tarkistustitrausarja täytyy uusua.

Alkaliteetin määrittämiselle on luotu kaksi menetelmää titraattorille: korkea ja matala. Korkea menetelmä titraa näytettä nopeammin ja sitä käytetään silloin, kun tiedetään näytteessä olevan korkea puskurointikyky. Matalaa menetelmää käytetään silloin, kun tiedetään näytteessä olevan matala puskurointikyky. Todella vähän alkaliteettia sisältävien näytteiden titrausparametrejä täytyy vieläkin hidastaa, koska uusi titraattori on tarkempi ja herkempi, joten liian nopealla titrauksella, titrauksen ekvivalenttipisteet saattoivat hävitä titraattorilta.

Ennen titrausta näytteen annetaan lämmitä huoneenlämpöön. Alkaliteetin määrittämisessä tehtiin ensin pH-elektrodin kalibrointi standardiliuoksilla ja kalibrointiin tarkoitettulla menetelmällä. Kalibroinnin hyväksymistä seurataan niin sanotulla slope-arvolla, joka kertoo elektrodin olevan käyttökelpoinen. Slope-arvon ollessa < 102 ja > 96 voidaan suorittaa laadunvalvontanäytteen mittaus. Laadunvalvonnan standardina oli kaupallinen liuos, jonka pH on 6,881 (20 °C). Laadunvalvonta oli hyväksytty, jos arvo oli $6,881 \pm 0,10$.

Byretistä ja titraussuihkun letkusta täytyy poistaa ilmakuplat ennen titrausta, jotta ne eivät vaikuttaisi titrauksen tulokseen. Asetettiin titraussuihku jäteastiaan ja valmisteltiin byretti ohjelmaan valmiiksi asetetulla prepare-toiminnolla. Tämä tyhjentää byretistä titranttia jäteastiaan samalla poistaen ilmakuplia, mutta toimintoa täytyy seurata ja tarkistaa, että toiminto on ollut riittävä ilmakuplien poistoon. Tarvittaessa voidaan toistaa toiminto. Titraattori ja sen laitteisto varmennettiin aina ennen näytteitä laadunvalvontanäytteellä.

Korkean alkaliteetin laadunvalvontanäytteen kokonaisalkaliteetin täytyy olla $2,0$ mmol/l ± 10 % ja matalan alkaliteetin laadunvalvontanäytteen kokonaisalkaliteetin $0,80$ mmol/l ja karbonaattialkaliteetin $0,40$ mmol/l ± 10 %. Näytteen titrauksessa siirrettiin 50 ml näytettä titrausastiaan mittalasiin, jossa on sekoitin. Sekoituksen täytyy olla titrauksen aikana tehokasta, mutta ei liian voimakasta. Titraussuihkun ja pH-elektrodin tulee olla titrauksen aikana nestepinnan alapuolella. Laite mittasi pH-arvon ja titras

näytettä 100 mmol/l vahvalla suolahapolla pH-arvoon 4,5. Laite laski suolahapon kulutuksen. Karbonaattialkaliteetti voitiin määrittää, jos näytteen pH oli yli 8,3, koska pH:n ollessa alle 8,3, näytteessä ei ole karbonaattia. Karbonaattialkaliteetin tulos saadaan kaavalla 8.

$$x = \frac{cV_1}{V_2} \quad (8)$$

missä

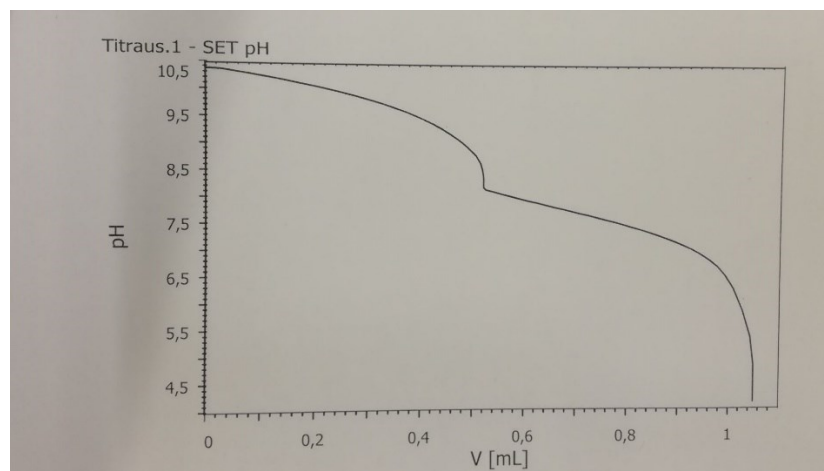
x = alkaliteetti, mmol/l

c = suolahapon konsentraatio, mmol/l

V_1 = titrauksessa kulutetun suolahapon tilavuus titrauksen päätepisteessä (pH:ssa 8,3), ml

V_2 = näytetilavuus, ml (SFS 3005/1981, s. 4)

Titrauskäyrästä (kuva 2) näkee titrauksen ensimmäisen päätepisteen pH-arvossa 8,3 ja toisen päätepisteen pH-arvossa 4,5.



Kuva 2. Alkaliteetin titrauskäyrä.

4.4.2 Suolahapon määrittäminen

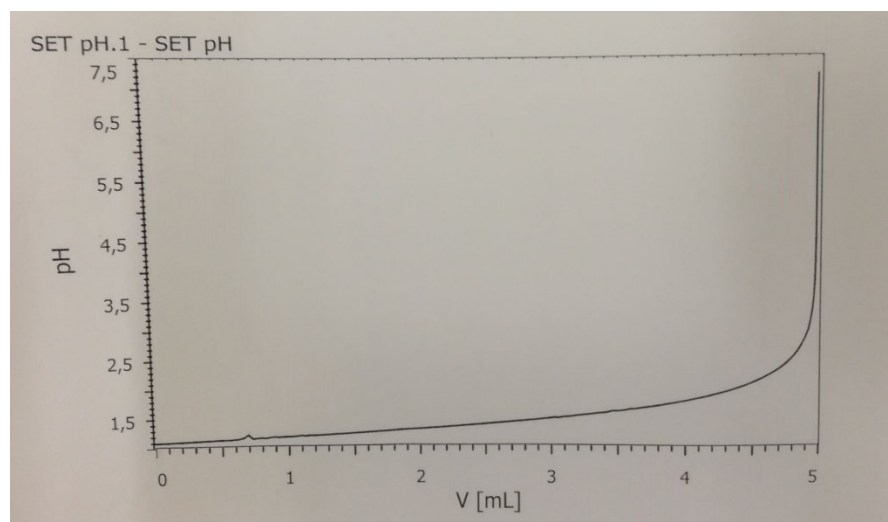
Suolahappo voitiin määrittää samalla titraattorilla (907 Titrande Metrohm) kuin alkaliteettikin. Titrauksessa käytettiin kaupallista 1 M NaOH-liuosta. Ennen titrausta valmisteltiin byretti ja titraussuihku. Aluksi byrettiä valmisteltaessa ohjelma antoi ilmoituksen byretin tukkeutumisesta. Tämä toistui aina valmisteltaessa byrettiä NaOH-liuoksella. Ohjelmassa oli asetettu titraussuihkun letkun pituudeksi liian suuri arvo, minkä vuoksi ohjelma ja titraattori viestitti byretin tukkeutumisesta. Asetettiin titraussuihkun letkun todellinen pituus byretille, jonka jälkeen ei tullut enää tukkeutumisviestiä.

NaOH-liuos kiteytyy käyttämättömänä, joten mittauksen jälkeen byretti tyhjennettiin ja täytettiin puhdistetulla vedellä. Näytteitä tulee noin kerran kuukaudessa laboratoriolle, joten säilöminen on kannattava ratkaisu, ettei

byrettiä tarvitsisi huoltaa aina ennen käyttöönottoa. pH-elektrodi kalibroitiin samalla tavalla kuin alkaliteetin mittausten alussa, luku 4.4.1 (s. 10).

Suolahappoa määritettäessä täytyi sekoituksen teho olla riittävän suuri analyysin aikana, jottei tuloksesta tullut virheellinen. Titraus tapahtui pH-arvoon 7. Laadunvalvontanäyte tehtiin pipetoimalla 5 ml suolahappoa (1 M HCl) 50 ml:n mittapulloon ja täytettiin puhdistetulla vedellä 50 ml:n merkkiin asti. Teoreettinen HCl-pitoisuus laimennokselle on moolimassan (36,46 g/mol) kautta laskettuna 3645,8 mg/l. Titrauksen teoreettinen NaOH-kulutus laadunvalvontanäytteelle on noin 5 ml. Laadunvalvontanäytteen ollessa hyväksytty, voitiin analysoida näyte. Jos näytteessä on kiintoainesta, sitä ei saa sekoittaa, jottei kiintoaineen määrä vaikuta tilavuuteen. Pipetoitiin 5 ml näytettä (sopiva näytemäärä oli sellainen, että NaOH-liuoksen kulutus oli noin 1–5 ml) titrausastiaan, jossa oli sekoitin ja lisättiin puhdistettua vettä siten, että kokonaistilavuudeksi saatiin 50 ml.

Suolahappomäärityksen titrauskäyrästä (kuva 3) huomaa kuinka pH-arvo ei juuri muutu titrauksen alussa, mutta lähellä titrauksen päätepistettä pH-arvo nousee jyrkästi.



Kuva 3. Suolahappomäärityksen titrauskäyrä.

4.4.3 Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin määrittäminen

Titraattorin pH-elektrodi kalibroidaan ja sen jälkeen analysoidaan laadunvalvontanäyte kuten edellä luvussa 4.4.1 (s. 10). Näytteestä määritetään kuiva-aineprosentti kosteusanalysaattorilla. Näytettä annostellaan analyysaattoriin 5–10 g. Analyysaattori kuivattaa näytettä 105 °C:ssa ja määrittää kuiva-ainepitoisuuden. ANC:n ja BNC:n määrittämisessä neste–kiinteä-suhde (L/S) tavoite on näytteen valmistelussa ≥ 9 l/kg. Tässä huomioidaan hapon tai emäksen lisäämisen vaikutus neste–kiinteä-suhteeseen. Näytettä punnitaan näyteastiaan ja lisätään puhdistettua vettä siten, että neste–kiinteä-suhde tavoite täyttyy. Näytteet puskuroivat hyvin eri tavoin, joten kesken määrittäminen voidaan joutua vaihtamaan hapon vahvuutta. Liian

pienellä hapolla suoritettu määrittely kasvattaa näytteen L/S suhdetta, jonka tavoite on 10. Kesken määrittelyksen voitiin vaihtaa happo vahvempaa ja tämän jälkeen jatkaa määrittelyä.

Byretti valmisteltiin ja poistettiin ilmakuplat samalla tavalla kuin luvussa 4.4.1. (s. 10). Näyte asetettiin sekoitinjalustalle ja asetettiin sauvasekoittaja ja pH-elektrodi siten, että elektrodin pää oli nestepinnan alapuolella. Sekoittaja ei saanut osua elektrodiin. Kytettiin sekoitus päälle ja tarkistettiin, että sekoitus oli riittävä ja ettei astian pohjalle jäänyt saostumia. Asetettiin titraussuihku (ilman takaiskuventtiiliä) näyteastiaan siten, että se ei ollut kosketuksissa nestepintaan, sekoittajaan tai elektrodiin. Suihkun täytyi osua näytteeseen eikä esimerkiksi näyteastian seinään. Happo tai emäs täytyi annostella siihen kohtaan, että sekoitus suuntaan nähden happo tai emäs tuli näytteeseen mahdollisimman kauas pH-elektrodista.

Titraus alkoi 60 minuutin sekoituksella ja pH:n mittauksella. Tämän jälkeen titraattori lisäsi 0,5 ml happoa tai emästä ja odotti 30 minuuttia pH:n tasoittumista. Titraattori lisäsi 0,5 ml happoa tai emästä aina puolen tunnin välein, kunnes saavutti titrauksen päätepisteen. ANC-titraus keskeytettiin, jos edellispäivänä aloitettu titraus jatkui vielä seuraavana päivänä ja näytteen pH-arvo ei ollut laskenut kuin vähän. Ohjelma tulosti raportin, josta näki, paljon happoa tai emästä oli kulunut aina tiettyyn pH-arvoon. Jokaista loppu-pH:ta kohti kulutettu happo tai emäs ilmoitettiin yksikössä mol H⁺/kg tai mol OH⁻/kg kuiva-ainetta kohti.

5 TITRAATTORI METROHM 907 JA 905 TITRANDO

Metrohm titraattorit ovat automaattititraattoreita ja niihin kuuluivat byretti eli annostelija (Dosing unit) tilavuudeltaan 5 ml, 10 ml tai 20 ml, moottori (800 Dosino), magneettisekoittaja (801 stirrer), sauvasekoittaja (802 propeller stirrer), sauvasekoittajan ohjainyksikkö (804 Ti Stand), pH-elektrodi, tietokone ja ohjelma (Metrohm: Tiamo 2.5). Titraattorit ovat herkempiä ja kaksi kertaa tarkempia kuin laboratoriossa olevat edelliset titraattorit, esimerkiksi byretti oli jaettu vanhassa laitteessa 1/5000 sykäykseen ja uudessa laitteessa jako on 1/10 000. Tämä tarkoitti sitä, että titrausparametrit täytyi säätää uudestaan uudelle laitteelle, jotta saatiin luotettavia tuloksia ja laadunvalvontanäytteet hyväksytyksi.

5.1 Titraattorit

Molemmilla titraattoreilla voidaan tehdä DET, MET, SET ja STAT titrauksia. Lisäksi 907 Titrandolla voidaan tehdä vedenpitoisuusmääritys. Titraattori (907 Titrand) on esitetty kuvassa 4 (s. 15). (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 3)

5.2 Titraustavat

DET (Dynamic equivalence point titration): titraattori automaattisesti löytää ekvivalenttipisteet titrauksesta ja osaa hidastaa titrausta sen mukaisesti. Titraustapaa käytetään esimerkiksi happojen konsentraation tarkistuksessa. (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 3)

MET (Monotonic equivalence point titration): titraattori määrätyn väliajoin syöttää määrätyn määrän titranttia. Titraustapaa käytetään ANC/BNC:n esitestissä. (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 3)

SET (Endpoint titration): titraattorille on voitu asettaa yksi tai kaksi päätepistettä, jolloin titraattori lopettaa titrauksen. Titraustapaa käytetään alkaliteetin määrittämisessä, jossa on asennettu titrauksen päätepisteet pH 8,3 ja pH 4,5. (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 3)

STAT (Endpoint titration during which the measured value is kept constant): päätepiste titraus, jossa mitattava arvo pidetään vakiona titrauksen ajan. (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 3)

KFT (Karl Ficher titration): vesipitoisuuden määrittäminen tietyillä lisäosilla ja reagensseilla. (Metrohm 907 Titrand manual, 2014, s. 4)



Kuva 4. Metrohm 907 Titrando (Metrohm 907 Titrando manual 2014).

6 ANALYYSITULOSTEN VAIKUTUS PROSESSIIN

Fortum Waste Solutions Oy:n Riihimäen tuotantolaitoksella polttoaineena hyödynnetään teollisuuden ja kaupan jätteitä sekä yhdyskuntajätettä. Prosessia valvotaan jatkuvatoimisilla mittareilla ja laboratorion analyysien tuloksilla.

6.1 Alkaliteetti

Vuoromestari (haastattelu 10.12.2019) kertoi tuotantolaitoksen tuottavan itse prosessissa käytettäviä kattilavesiä, joiden tarkoitus on siirtää energiaa halutuksi tuotteeksi, esimerkiksi lämmöksi. Alkaliteettia analysoidaan kattilavesistä, koska tuloksella arvioidaan, onko riski korroosiovaurioon kasvanut. Alkaliteetin ollessa liian alhainen, pH-arvo voi muuttua voimakkaasti, joka voi johtaa putkistojen korroosiovaurioon. Alkaliteettia voidaan nostaa kemikaaleilla. Kattilavesien syötöstä on kuva liitteessä 4 (s. 30).

6.2 Suolahappo

Ongelmajätteen poltossa syntyy rikkidioksidia, koska poltossa on mukana öljypitoisia ja rikkiä sisältäviä jätteitä. Vetykloridia syntyy, kun poltetaan epäorgaanisia kloridisuoloja tai PVC- muovia (klooriyhdiste). (Noromaa, 2005, s. 2)

Savukaasujen puhdistukseen käytetään muun muassa HCl-pesuria. Pesuliuoksena käytetty kalsiumhydroksidiliuos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -liuos) sumutetaan savukaasuvirtaan, josta vetykloridi liukenee kemiallisen tasapainon mukaisesti. HCl-pesurin jälkeen on rikkipesuri (SO_2 -pesuri). Suolahapon puhdistaminen on tärkeää. Jos SO_2 -pesuriin pääsee suolahappoa, se syrjäyttää rikin ja rikki pääsee poistumaan savukaasujen mukana pois savupiipusta. Analysointitulokset kertovat näytteenottohetken tilanteen ja se antaa tiedon riittävästä puhdistustehosta. (Noromaa, 2005, s. 21–24)

6.3 Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti

Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitesti (ANC/BNC) on osa kaatopaikkakelpoisuuden arviointimenettelyä. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista (VNa 331/2013) vaatii, että haponneutralointikapasiteetti on tutkittava ja arvioitava kaikesta kaatopaikalle sijoitettavasta jätteestä. Emäksenneutralointikapasiteetille ei vastaavaa vaatimusta ole. (Valtioneuvostonasetus 331/2013; Ringman, 2019)

Kelpoisuuden tutkimista ei sovelleta yhdyskuntajätteisiin eikä ominaisuuksiltaan sen kaltaisiin jätteisiin eikä eräisiin muihin jätteisiin, esimerkiksi asbestijätteeseen. Jätteen kaatopaikkakelpoisuuden määrittämistä varten

on selvitettävä, onko jäte ongelmajätettä vai tavanomaista jätettä. Kaatopaikkajäte luokitellaan eriluokkiin seuraavanlaisesti:

- Luokka A tavanomaisen pysyvän jätteen kaatopaikka.
- Luokka B3 tavanomaisen sekajätteen kaatopaikka.
- Luokka B1a tavanomaisen epäorgaanisen jätteen kaatopaikka (ei ongelmajätettä).
- Luokka B1b tavanomaisen epäorgaanisen jätteen kaatopaikka, jossa ongelmajätettä.
- Luokka C ongelmajätteen kaatopaikka. (Wahlström, Laine-Ylijoki, Vestola, Vaajasaari & Joutti, 2006, s. 13)

Haponneutraloitumiskapasiteetti kertoo jätteen pitkäaikaisominaisuudesta ja sen perusteella arvioidaan, voidaanko jäte sijoittaa tavanomaisen jätteenkaatopaikalle. Kaatopaikkakelpoisuus kriteerit kertovat, mihin luokkaan jäte on sijoitettava. Kelpoisuuden arvioinnissa periaate on seuraava:

- Liukoisuustestituloksia (läpivirtaustestien ja ravistelutestien) verrataan kriteereihin. Tulosten on täytettävä kaikkien yhdisteiden osalta sijoitustavoitteen mukaiset kriteerit. Ongelmajätteestä, joka on stabiili, on tunnettava vesiseoksen pH ja jätteen haponneutraloitumiskapasiteetti.
- Sijoitustavoitteen ollessa vaarallisen jätteen kaatopaikka tai tavanomainen kaatopaikka (myös stabiili ongelmajäte), pH-vaikutustestin tuloksia käytetään haponneutralointikapasiteetin arviointiin. (Wahlström, ym., 2006, s. 40)

7 VANHAN JA UUDEN TITRAATTORIN VERTAILU

Tutkimustoimintaan kuuluu tiettyjen väitteiden todenperäisyyden testaaminen. Tilastollisten testien avulla voidaan tutkia perusjoukosta tehtyjen olettamusten paikkansapitävyyttä. Tutkimusta suorittaessa asetetaan nollahypoteesi H_0 ja vaihtoehtoinen hypoteesi H_1 . Testaamisen avulla arvioidaan, saadaanko vaihtoehtoiselle hypoteesille tukea mittauksista. (Nummenmaa, Holopainen & Pulkkinen, 2018, s. 173)

7.1 Toistettujen mittausten t-testi

Toistettujen mittausten t-testi saadaan yhden otoksen t-testinä, joka lasketaan erotussuureelle. Edellytyksenä t-testille on, että muuttuja on normaalijakautunut ja otoksen vapausasteet ovat < 30 . (Heikkilä, 2014, s. 168)

Osoittajaan tulee erotusmuuttujan keskiarvo ja nimittäjään tulee erotusmuuttujalle laskettu keskiarvon keskivirhe (kaava 9).

$$t = \frac{\bar{d}}{\frac{s_d}{\sqrt{n}}} \quad (9)$$

missä

\bar{d} = havaintoparien erotuksen keskiarvo

s_d = erotusten keskihajonta

n = havaintoparien lukumäärä.

Testisuure noudattaa t -jakaumaa vapausastein $n-1$. Testisuureen nollaa lähellä olevat arvot ovat yleisiä eivätkä tue vaihtoehtoista hypoteesia. (Nummenmaa ym., 2018, s. 189)

7.2 Vanhan ja uuden titraattorin vertailukelpoisuus

Uuden titraattorin (907 Titrando) tuloksia verrattiin vanhan titraattorin tuloksiin ja testattiin titraattorien vertailukelpoisuutta. Testisuureiden arvot olivat pienempiä kuin kriittiset arvot, joten nollahypoteesi jäi voimaan. Laskut ja tulokset on esitetty liitteessä 3 (s. 28–29).

8 TULOKSET

Validoinnissa määritettiin alkaliteetin, happoemästitrauksen ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin menetelmille systemaattinen virhe ja satunnaisvirhe. Alkaliteetin tuloksissa huomattiin olevan iso ero vanhan titraattorin antamiin tuloksiin, kun taulukoitiin karbonaattialkaliteetti (p-arvo) ja kokonaisalkaliteetti (m-arvo) samaan taulukkaan. Tästä syystä kokonaisalkaliteetin ja karbonaattialkaliteetin tulokset on taulukoitu erikseen.

8.1 Tarkkuus

Alkaliteetin tarkkuus määritettiin mittaamalla natriumkarbonaatista punnitsemalla valmistetusta tunnetun pitoisesta liuoksesta laimennettuja liuoksia ja laadunvalvontanäytteitä. Analysoitiin oikeisiin näytteisiin tehtyjä lisäysnäytteitä ja hyödynnettiin saatuja saantoprosentteja. Lisäysnäytteitä tehtiin kolmeen eri näytteeseen, jotka olivat voimalaitoksen prosessivesiä. Suolahapon (HCl) määrityksen tarkkuus saatiin analysoimalla kaupallisesta 1 M HCl-liuoksesta tehtyjä laimennoksia ja laadunvalvontanäytteitä. Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin tarkkuus saatiin analysoimalla samoja näytteitä, jotka oli analysoitu jo vanhalla titraattorilla. Tuloksia vertailtiin vanhoihin tuloksiin. Lisäksi kaksi näytettä lähetettiin ulkopuoliselle laboratoriolle analysoitavaksi, jotta saatiin verrattua tuloksia heidän tuloksiinsa. Taulukossa 3 esitetään menetelmien tarkkuus.

Tarkkuus saatiin kertomalla systemaattinen virhe kertoimella 2, joka vastaa luottamusväliä 95 %:n todennäköisyydellä. Tarkkuuslaskelmat on esitetty liitteessä 1 (s. 25–26).

Taulukko 3. Menetelmien tarkkuus (95 %:n luottamusvälin todennäköisyydellä)

Analyytti	Alkaliteetti p-arvo	Alkaliteetti m-arvo	HCl- määritys	ANC
Systemaattinen virhe / %	4,2	6,31	2,15	5,81
Tarkkuus / %	8,4	12,62	4,13	11,63

8.2 Toistettavuus

Alkaliteetin toistettavuus määritettiin analysoimalla laadunvalvontanäytteitä sekä prosessivesinäytteitä. Happoemästitraukseen savukaasupesuri-näytteitä tulee laboratorioon analysoitavaksi harvoin, eikä validoinnin aikana tullut kuin yksi näyte. Siitä tehtiin eri näytemäärillä rinnakkaismäärittäisiä. Näytteeseen lisättiin tunnettu määrä suolahappoa ja tehtiin siitä

rinnakkaismäärittäminen. Happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestin (ANC/BNC) toistettavuutta määritettiin tekemällä näytteistä rinnakkaisia määrittämiä. Taulukossa 4 esitetään menetelmien toistettavuus.

Toistomäärittämiä tehtiin 2–3 ja useampana päivänä, jotta päivävaihtelu tuli esille. Toistettavuus saatiin kertomalla systemaattinen virhe kertomalla 2, joka vastaa luottamusväliä 95 %:n todennäköisyydellä. Toistettavuuslaskelmat on esitetty liitteessä 2 (s. 27).

Taulukko 4. Menetelmien toistettavuus (95 % luottamusvälin todennäköisyydellä)

Analyytti	Alkaliteetti p-arvo	Alkaliteetti m-arvo	HCl-määrittäminen	ANC
Satunnaisvirhe / %	1,41	0,77	1,19	5,58
Toistettavuus / %	2,82	1,54	2,38	11,15

8.3 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuuteen otetaan huomioon epävarmuustekijät. Menetelmissä epävarmuustekijät olivat satunnaisvirhe, systemaattinen virhe, pipetoiminnan virhe ja kalibroinnin virhe. Taulukossa 5 esitetään menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet.

Laajennettu mittausepävarmuus saatiin kertomalla kokonaismittausepävarmuus 95 %:n luottamusvälikertoimella 2.

Taulukko 5. Menetelmien laajennetut mittausepävarmuudet

Analyytti	Alkaliteetti p-arvo	Alkaliteetti m-arvo	HCl-määrittäminen	ANC
Mittausepävarmuus / %	4,62	6,49	2,79	8,06
Laajennettu mittausepävarmuus / %	9,24	12,99	5,58	16,12

8.4 Titraattorien vertailu

Uuden ja vanhan titraattorien tuloksia (alkaliteetin ja happoemästitrauksen osalta) verrattiin toistettujen mittausten t-testillä. Asetettiin nollahypoteesiksi: titraattorien tuloksilla ei ole eroa. Testi oli kaksisuuntainen 1 %:n merkitsevyystasolla. Testimuuttujat laskettiin kaavalla 9 (s. 18). Taulukosta

saatiin kriittiset arvot, joihin testimuuttujaa verrattiin. Vertailulaskelmat on esitetty liitteessä 3 (s. 28–29). Taulukossa 6 esitetään t-testin tulokset.

Taulukko 6. t-testin tulokset

Analyytti	Alkaliteetti p-arvo	Alkaliteetti m-arvo	HCl- määritys
Testimuuttuja	2,34	2,07	0,44
Kriittinen arvo	2,95	3,055	3,355

Testimuuttujat ovat pienempiä kuin kriittiset arvot, joten vaihtoehtoinen hypoteesi ei saa tukea. Titraattoreilla ei ole eroa ja tulos on tilastollisesti merkitsevä. (Nummenmaa ym., 2018, s. 190)

9 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa uudet titraattorit käyttöön ja validoida käytettävät menetelmät. Alkaliteetti määritettiin standardin SFS 3005 mukaisesti ja happo/emäsneutralointikapasiteetin esitestit standardin CEN/TS 15364:2006 mukaisesti. Validoinnissa määritettiin menetelmille mittausepävarmuudet, jotka saatiin epävarmuustekijöiden avulla. Laitevertailussa verrattiin uutta ja vanhaa titraattoria, joilla suoritettiin alkaliteetin ja suolahapon määrittäminen.

Validoinnin tuloksena todettiin tarkkuuden, toistettavuuden ja mittausepävarmuuden olevan hyväksyttävällä tasolla. Titraattoreita verrattiin kaksisuuntaisella verrannollisten parien t-testillä. Testauksessa asetettiin nollahypoteesiksi, ettei titraattoreilla ole eroavaisuutta keskenään. Analyysituloksia lasketuista testimuuttujista verrattiin taulukosta saataviin kriittisiin arvoihin. Testimuuttujat olivat pienempiä kuin kriittiset arvot, joten nollahypoteesi jäi voimaan. Tällöin todettiin titraattorien olevan vertailukelpoisia keskenään.

Havaittiin, että molempia titraattoreita voitiin ohjata yhdellä tietokoneella ja ohjelmalla, joten titraattorit saatiin sijoitettua hyvin vetokaappiin niiden viedessä vähemmän pöytätilaa. Vetokaapissa kemikaalien säilyttäminen ja kemikaalien kanssa työskentely on turvallisempaa.

Matalan alkaliteetin titrauksessa päästiin laadunvalvontanäytteitä mitattaessa parempaan tulokseen, kun sekoitusnopeutta pienennettiin. Hidas- ja tarkka titrantin lisäämisnopeutta saatiin analysoidua tarkemmin myös määrittämissä lähellä olevia näytteitä. Menetelmien luominen onnistui hyvin kopioimalla menetelmät vanhasta ohjelmasta uuteen. Menetelmien titrausparametrejä täytyi kuitenkin muokata, jotta mittaukset vastasivat laboratorion laatuvaatimuksia ja menetelmien standardeja.

Laboratoriossa muutettiin näytteenoton käytäntöä alkaliteetin osalta. Havaittiin, että näytteen karbonaattialkaliteetti pieneni nopeasti. Jos näytettä analysoidaan vasta ilta- tai yöaikaan, karbonaattialkaliteettiä ei välttämättä saatu määritettyä. Laboratorio ottaa jatkossa heti titrausastian näytettä sen saavuttua laboratorioon ja säilyttää sitä suljetussa titrausastias- siin asti, kun näyte analysoidaan.

Johtopäätöksenä voidaan todeta, että työn tavoitteet saavutettiin. Korvaavat titraattorit todettiin soveltuvaksi menetelmien analysointiin. Titraattorit voidaan ottaa käyttöön laboratoriossa.

LÄHTEET

Antila, A.-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. (2010). *Tekniikan kemia*. Helsinki: Edita Prima Oy.

CEN/TS 15364 (2006). Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Acid and base neutralization capacity test. Haettu 14.10.2019 osoitteesta <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID5/1/452.html.stx>

Ehder, T. (2005). *Kemian metrologian opas*. Metrologian neuvottelukunta. Helsinki: Kemian ja mikrobiologian jaosto. Haettu 24.10.2019 osoitteesta <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Heikkilä, T. (2014). *Kvantitatiivinen tutkimus*. Tilastollinen tutkimus. Haettu 16.10.2019 osoitteesta <http://www.tilastollinentutkimus.fi/1.TUTKIMUSTUKI/KvantitatiivinenTutkimus.pdf>

Kaila, L., Meriläinen, P., Ojala, P. & Pihko, P. (2007). *Reaktio 5*. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Tammi.

Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H., Krysell, M. & Sahlin, E. (2017). *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Haettu 23.11.2019 osoitteesta [http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT TR 537 edition4 English Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories.pdf](http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT_TR_537_edition4_English_Handbook_for_calculation_of_measurement_uncertainty_in_environmental_laboratories.pdf)

Methrom. (2014). Manual for 907 Titrando. Haettu 23.11.2019 osoitteesta <https://www.metrohm.com/fi-fi/documents/89078003>

Mäkinen, I., Suortti, A.-M., Saares, R., Niemi, R. & Marjanen, J. (1996). *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Noromaa, L. (2005). *Ongelmajätteenpolttoprosessien savukaasupesurien vesitaseiden tarkastelu*. Diplomityö. Kemian tekniikan osasto. Espoo: Teknillinen korkeakoulu.

Nummenmaa, L., Holopainen, M. & Pulkkinen, P. (2018). *Tilastollisten menetelmien perusteet*. Helsinki: Sanoma Pro Oy.

Ringman, K. (2019). Opinnäytetyön osana hapon/emäksenneutraloitumiskyvyn vaikutus loppusijoitukseen. Sähköpostiviesti tekijälle 28.11.2019.

SFS 3005 (1981). Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen titraus. SFS Online. Haettu 14.10.2019 osoitteesta <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/SFS/ID2/3/1002.html.stx>

Valtionneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013. Haettu 3.12.2019 osoitteesta <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2013/20130331>

Vesi- ja viemäriulaitosyhdistys. (2002). Kalkkikivialkanointi. *Opas veden syövyttävyyden vähentämiseksi*. Haettu 4.12.2019 osoitteesta <https://docplayer.fi/17371070-Kalkkikivialkanointi-opas-veden-syovyt-tavyden-vahentamiseksi.html>

Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J., Vestola, E., Vaajasaari, K. & Joutti, A. (2006). Ympäristöhallinnon ohjeita. *Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden toteaminen 2/2006*. Haettu 2.12.2019 osoitteesta https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10138/41521/OH_2_2006_Kaatopaikkakelpoisuuden_toteaminen.pdf?sequence=2&isAllowed=y

HAASTATTELUT

Vuoromestari. (2019). Fortum Waste Solutions Oy. Haastattelu 10.12.2019.

TARKKUUS

Korvaavien titraattorien tarkkuuslaskelmat.

Kokonaisalkaliteetti

Alkaliteetti kokonaisalkaliteetti									
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarj	Teor.pit./ mmol/l	Hav.pit. / mmol/l	Saanto-%	Ero-%	Edell. neliö	
Matalan alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,8	0,841	105	5,12	26,27	
Matalan alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,8	0,846	106	5,75	33,06	
Korkean alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2	2,039	102	1,95	3,80	
Korkean alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2	2,031	102	1,55	2,40	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	1,6	1,672	105	4,50	20,25	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	1,6	1,674	105	4,62	21,39	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	4	4,077	102	1,93	3,71	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	4	4,051	101	1,28	1,63	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	8	8,028	100	0,35	0,12	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	8	8,01	100	0,13	0,02	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	13,3	13,312	100	0,09	0,01	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	13,3	13,327	100	0,20	0,04	
Korkean alkaliteetin QC	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2	2,06	103	3,00	9,00	
Korkean alkaliteetin QC	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2	2,01	101	0,50	0,25	
Teor.pit./mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,4	0,441	110	10,25	105,06	
Teor.pit./mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,4	0,438	110	9,50	90,25	
Matalan alkaliteetin QC	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,8	0,841	105	5,12	26,27	
Matalan alkaliteetin QC	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,8	0,818	102	2,25	5,06	
Teor.pit./mmol/l	22.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,3	0,339	113	13,00	169,00	
19PR03911 lisäys 20mmol/l 0,5ml	4.11.2019	Prosessivesi	P1-12 p-arvo	0,1881	0,194	103	3,14	9,84	
19PR03911 toisto	4.11.2019	Prosessivesi	P1-12 p-arvo	0,1881	0,19	101	1,01	1,02	
19PR03920 lisäys 20mmol/l 1ml	4.11.2019	Prosessivesi	V1-12 p-arvo	0,4018	0,412	103	2,54	6,44	
19PR03920 toisto	4.11.2019	Prosessivesi	V1-12 p-arvo	0,4018	0,408	102	1,54	2,38	
19PR03925 lisäys 20mmol/l 2ml	4.11.2019	Prosessivesi	V2-12 p-arvo	0,8256	0,803	97	-2,74	7,49	
19PR03925 toisto	4.11.2019	Prosessivesi	V2-12 p-arvo	0,8256	0,786	95	-4,80	23,01	
							Neliöiden summa	567,77	
							Hav. lkm-1	24	
							Syst.virhe / %	4,86	
							(95% TARKKUUS=2*syst.virhe)	9,73	

Karbonaattialkaliteetti

Alkaliteetti karbonaattialkaliteetti									
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarj	Teor.pit./	Hav.pit. /	Saanto-%	Ero-%	Edell. neli	
Matalan alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,4	0,378	95	-5,50	30,25	
Matalan alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,4	0,377	94	-5,75	33,06	
Korkean alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	1	1,009	101	0,90	0,81	
Korkean alkaliteetin QC	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	1	1,021	102	2,10	4,41	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,2	0,206	103	3,00	9,00	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,2	0,2	100	0,00	0,00	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,8	0,784	98	-2,00	4,00	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,8	0,784	98	-2,00	4,00	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	2	2,051	103	2,55	6,50	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	2	2,068	103	3,40	11,56	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	4	4,003	100	0,08	0,01	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	4	4,051	101	1,28	1,63	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	6,65	6,654	100	0,06	0,00	
Teor.pit./mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	6,65	6,66	100	0,15	0,02	
Korkean alkaliteetin QC	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	1	1,028	103	2,80	7,84	
Korkean alkaliteetin QC	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	1	1,011	101	1,10	1,21	
Teor.pit./mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,2	0,174	87	-13,00	169,00	
Teor.pit./mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,2	0,183	92	-8,50	72,25	
							Neliöiden summa	355,55	
							Hav. lkm-1	17	
							Syst.virhe / %	4,57	
							(95% TARKKUUS=2*syst.virhe)	9,15	

HCl-määrityksen tarkkuuslaskelmat

HCl-na määrittäminen								
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Teor.pit./ mg/l	Hav.pit. / mg/l	Saanto-%	Ero-%	Edell. neliö
QC 0,1M HCl	31.10.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3702,25	101,5	1,55	2,40
QC 0,1M HCl	5.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3603,076	98,8	-1,17	1,37
QC 0,1M HCl	5.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3638,078	99,8	-0,21	0,04
Teor.pit.364mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	364	355,859	97,8	-2,24	5,00
Teor.pit.364mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	364	334,712	92,0	-8,05	64,74
Teor.pit.729,2mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	729,2	719,74	98,7	-1,30	1,68
Teor.pit.729,2mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	729,2	724,115	99,3	-0,70	0,49
Teor.pit.1823mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	1823	1804,09	99,0	-1,04	1,08
Teor.pit.1823mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	1823	1814,299	99,5	-0,48	0,23
Teor.pit.1823mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	1823	1820,862	99,9	-0,12	0,01
Teor.pit.7292mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	7292	7292,199	100,0	0,00	0,00
Teor.pit.7292mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	7292	7287,824	99,9	-0,06	0,00
QC 0,1M HCl	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3638,808	99,8	-0,19	0,04
QC 0,1M HCl	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3643,183	99,9	-0,07	0,01
19PR03868 lisäys 1n	7.11.2019	Savukaasup	V1-42	19732,093	19688,94	100	-0,22	0,05
19PR03868 lisäys 2n	7.11.2019	Savukaasup	V1-42	27023,693	26988,43	100	-0,13	0,02
QC 0,1M HCl	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	3645,8	3629,328	99,5	-0,45	0,20
Teor.pit.911,45mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	911,45	907,15	99,5	-0,47	0,22
Teor.pit.1215mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	1215	1201,755	98,9	-1,09	1,19
Teor.pit. 5214,3mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl- laimennos	5214,3	5189,858	99,5	-0,47	0,22
							Neliöiden summa	78,99
							Hav. lkm-1	19
							Syst.virhe / %	2,04
							(95% TARKKUUS=2*syst.virhe)	4,08

ANC-määrityksen tarkkuuslaskelmat

ANC- määrittäminen, kulutus, mol H+/kg								
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Vanha pH 4	Uusi pH 4	Saanto-%	Ero-%	Edell. neliö
19KK01091	21.11.2019	Tuhka	Pohjatuuhka	4,1	4,03	98	-1,71	2,91
19KK00923	21.11.2019	Hiekka	Tiealite	0,087	0,092	106	5,75	33,03
19TA00197	25.11.2019	Maa	Maanäyte	1,5	1,446	96	-3,60	12,96
19KK01087	3.12.2019	Tuhka	Pohjatuuhka	5,162	5,557	108	7,65	58,55
19KK01095	9.12.2019	Tuhka	Pohjatuuhka	3,187	3,355	105	5,27	27,79
							Neliöiden summa	135,25
							Hav. lkm-1	4
							Syst.virhe / %	5,81
							(95% TARKKUUS=2*syst.virhe)	11,63

TOISTETTAVUUS

Korvaavan titraattorin toistettavuuslaskelmat

Kokonaisalkaliteetti

Alkaliteetti kokonaisalkaliteetti											
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Hav.pit. A/	Hav.pit. B/	Hav.pit. C/	Keskiarvo	Keskihajonta-%	KH-%:n neliö		
Alk. QC matala	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,841	0,846		0,844	0,4192	0,1757		
Alk. QC korkea	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2,039	2,031		2,035	0,2780	0,0773		
Alk. QC korkea	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	2,008	2,029	2,031	2,023	0,6299	0,3968		
Alk. QC matala	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,84	0,842	0,845	0,842	0,2988	0,0893		
Teor.pitoisuus 1,6mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	1,672	1,674		1,673	0,0845	0,0071		
Teor.pitoisuus 2,0mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	1,925	1,937		1,931	0,4394	0,1931		
Teor.pitoisuus 4,0mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,464	0,461		0,463	0,4587	0,2104		
Teor.pitoisuus 4,0mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	4,077	4,051		4,064	0,4524	0,2046		
Teor.pitoisuus 8,0mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	8,028	8,01		8,019	0,1587	0,0252		
Teor.pitoisuus 13,0mmol/l	4.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	13,312	13,327		13,320	0,0796	0,0063		
19PR03911 lisäys (0,5ml 20mmol/l)	4.11.2019	Prosessivesi	P1-12 m-arvo	0,485	0,49		0,488	0,7252	0,5260		
Teor.pitoisuus 0,4mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,438	0,441		0,440	0,4827	0,2330		
Alk. QC matala	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,818	0,841		0,830	1,9606	3,8441		
Teor.pitoisuus 0,3mmol/l	22.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,371	0,373		0,372	0,3802	0,1445		
Teor.pitoisuus 0,3mmol/l	22.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,366	0,367		0,367	0,1929	0,0372		
Teor.pitoisuus 0,3mmol/l	22.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	m-arvo	0,339	0,347		0,343	1,6492	2,7200		
										Neljiöiden summa	8,89
										Sarjojen lkm-1	15
										Sat.virhe / %	0,77
										Toitettavuus / %	1,54

Karbonaattialkaliteetti

Alkaliteetti karbonaattialkaliteetti											
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Hav.pit. A/ mmol/l	Hav.pit. B/ mmol/l	Hav.pit. C/ mmol/l	Keskiarvo	Keskihajonta-%	KH-%:n neliö		
Alk. QC matala	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,378	0,377		0,378	0,1873	0,0351		
Alk. QC korkea	31.10.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	1,009	1,021		1,015	0,8360	0,6989		
Alk. QC korkea	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,997	1	0,981	0,993	1,0290	1,0588		
Alk. QC matala	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,384	0,381	0,38	0,382	0,5454	0,2975		
Teor.pitoisuus 0,2mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,206	0,2		0,203	2,0900	4,3680		
Teor.pitoisuus 0,8mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,784	0,784		0,784	0,0000	0,0000		
Teor.pitoisuus 1,0mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,991	1,004		0,998	0,9215	0,8492		
Teor.pitoisuus 2,0mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	2,068	2,051		2,060	0,5837	0,3407		
Teor.pitoisuus 4,0mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	4,003	4,051		4,027	0,8428	0,7104		
Teor.pitoisuus 6,65mmol/l	1.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	6,66	6,654		6,657	0,0637	0,0041		
19PR03894	1.11.2019	Prosessivesi	VOC-12 p-arvo	1,184	1,224	1,211	1,206	1,6914	2,8609		
19PR03920 lisäys (1ml 20mmol/l)	4.11.2019	Prosessivesi	V1-12 p-arvo	0,412	0,408		0,410	0,6899	0,4759		
19PR03925 lisäys (2ml 20mmol/l)	4.11.2019	Prosessivesi	V2-12 p-arvo	0,803	0,786		0,795	1,5130	2,2892		
Alk. QC matala	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,362	0,371		0,367	1,7364	3,0151		
Teor.pitoisuus 0,2mmol/l	6.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,174	0,183		0,179	3,5652	12,7110		
Teor.pitoisuus 0,2mmol/l	22.11.2019	Natriumkarbonaattiliuos	p-arvo	0,214	0,215		0,215	0,3297	0,1087		
										Neljiöiden summa	29,82
										Sarjojen lkm-1	15
										Sat.virhe / %	1,41
										Toitettavuus / %	2,82

HCl-pitoisuus

HCl-pitoisuus											
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Hav.pit. A	Hav.pit. B	Hav.pit. C	Keskiarvo	Keskihajonta-%	KH-%:n neliö		
QC 0,1M HCl	5.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	3638,078	3603,076		3620,577	0,6836	0,4673		
QC 0,1M HCl	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	3643,183	3638,808		3640,996	0,0850	0,0072		
Teor.pit.364mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	334,712	355,859		345,286	4,3307	18,7547		
Teor.pit.729,2mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	719,74	724,115		721,928	0,4285	0,1836		
Teor.pit.1823mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	1804,09	1814,299	1820,862	1809,195	0,3990	0,1592		
Teor.pit.7292mg/l	7.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	7292,199	7287,824		7290,012	0,0424	0,0018		
19PR03868	7.11.2019	Savukaasupesuri	V1-42	12440,49	12469,66		12455,078	0,1656	0,0274		
19PR03868 lisäys 1ml HCl 0,1M	7.11.2019	Savukaasupesuri	V1-42	19623,31	19688,94		19656,125	0,2361	0,0557		
19PR03868 lisäys 2ml HCl 0,1M	7.11.2019	Savukaasupesuri	V1-42	26944,68	26988,43		26966,555	0,1147	0,0132		
19PR03868 2,5ml	7.11.2019	Savukaasupesuri	V1-42	12469,66	12425,91		12447,786	0,2485	0,0618		
19PR03868 5ml	7.11.2019	Savukaasupesuri	V1-42	12469,66	12462,37		12466,016	0,0414	0,0017		
QC 0,1M HCl	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	3616,931	3629,328		3623,130	0,2419	0,0585		
Teor.pit.911,45mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	904,962	907,15		906,056	0,1708	0,0292		
Teor.pit.1215mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	1201,755	1201,755		1201,755	0,0000	0,0000		
Teor.pit. 5214,3mg/l	11.11.2019	Vesinäyte	1M HCl-laimennos	5189,858	5168,711		5179,285	0,2887	0,0834		
										SUMMA	19,90
										Sarjojen lkm-1	14
										Sat.virhe / %	1,19
										Toitettavuus / %	2,38

ANC

ANC-määritys, kulutus, mol H+/kg pH 4											
Näyte	PVM	Yleismatriisi	Matriisin tarkennus	Hav.pit. A	Hav.pit. B	Hav.pit. C	Keskiarvo	Keskihajonta-%	KH-%:n neliö		
19KK01091	21.11.2019	Tuhka	Pohjatuikka	4,197	4,171	4,03	4,133	2,1743	4,7277		
19KK00923	21.11.2019	Hiekka	Tiealite	0,092	0,094	0,094	0,093	1,2372	1,5306		
19TA00197	25.11.2019	Maa	Maanäyte	1,446	1,393		1,420	2,6401	6,9703		
19KK01087	3.12.2019	Tuhka	Pohjatuikka	5,557	4,786		5,172	10,5420	111,1337		
19KK01095	9.12.2019	Tuhka	Pohjatuikka	3,355	3,842		3,599	9,5696	91,5767		
										Neliöiden summa	124,36
										Sarjojen lkm-1	4
										Sat.virhe / %	5,58
										Toitettavuus / %	11,15

TITRAATTORIEN VERTAILU

Toistettujen mittausten t-testin laskelmat

2-suuntainen verrannollisten parien t-testi 1% merkitsevyystasolla.

Nollahypoteesi: titraattorien tuloksilla ei ole eroa

Vaihtoehtoinen hypoteesi: titraattorien tuloksilla on eroa

<u>Alkaliteetti-kok.</u>	m-arvo											
Näyte	PVM	Matriisi	Kulutus vanha ml	Kulutus uusi ml	Tulos vanha laite	Tulos uusi laite	Saanto-%	Erotus	Kulutuksen erotus/ ml			
VOC-12 19PR03895	1.11.2019		0,778	0,64	1,492	1,284	86,06	0,208	-0,13			
QC Alkaliteetti korkea	1.11.2019		1,072	1,0065	2,056	2,008	97,67	0,048	-0,07			
QC Alkaliteetti matala	4.11.2019		0,447	0,427	0,857	0,852	99,42	0,005	-0,02			
QC Alkaliteetti matala	11.11.2019		0,446	0,419	0,855	0,836	97,78	0,019	-0,03			
QC Alkaliteetti korkea	11.11.2019		1,078	1,0145	2,068	2,024	97,87	0,044	-0,06			
Karbonaattialkaliteetin												
Teor. Pit. 1,2mmol/l	11.11.2019		1,281	1,2135	2,457	2,421	98,53	0,036	-0,07			
Teor. Pit. 3mmol/l	11.11.2019		1,702	1,6115	3,265	3,215	98,47	0,05	-0,09			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,444	0,4275	0,852	0,853	100,12	-0,001	-0,02			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,437	0,426	0,838	0,85	101,43	-0,012	-0,01			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,439	0,428	0,842	0,854	101,43	-0,012	-0,01			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		1,067	1,0205	2,047	2,036	99,46	0,011	-0,05			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		1,058	1,017	2,029	2,029	100,00	0	-0,04			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		1,076	1,0195	2,064	2,034	98,55	0,03	-0,06			
							Yhteensä	0,426				
							Keskiarvo	0,032769				
							Keskihajonta	0,057035				
							t	2,071544				

Johtopäätös:

Testisuureen arvo on 2,07. Vapausasteiden määrä on 13-1 -> f = 12. Taulukossa (t-jakaumaan liittyviä kriittisiä arvoja) kaksisuuntaisessa testissä 1%:n riskitasolla- testisuureen kriittinen arvo 3,055. Koska testisuure 2,07 < 3,055, vaihtoehtoinen hypoteesi hylätään 1% merkitsevyystasolla.

Tulkinta:

Uuden titraattorin tulokset ovat luotettavia kokonaisalkaliteettia mitattaessa ja vaihtoehtoinen hypoteesi ei saa tukea.

<u>Alkaliteetti-karb.</u>	p-arvo											
Näyte	PVM	Matriisi	Kulutus vanha ml	Kulutus uusi ml	Tulos vanha laite	Tulos uusi laite	Saanto-%	Erotus	Kulutuksen erotus/ ml			
VOC-12 19PR03894	1.11.2019		0,648	0,607	1,243	1,211	97,43	0,032	-0,041			
QC Alkaliteetti matala	4.11.2019		0,213	0,193	0,409	0,385	94,13	0,024	-0,02			
QC Alkaliteetti matala	11.11.2019		0,216	0,184	0,414	0,367	88,65	0,047	-0,032			
QC Alkaliteetti korkea	11.11.2019		0,548	0,501	1,051	1	95,15	0,051	-0,047			
Teor. Pit. 1,2mmol/l	11.11.2019		0,66	0,59	1,266	1,177	92,97	0,089	-0,07			
Teor. Pit. 1,6mmol/l	11.11.2019		0,877	0,789	1,682	1,574	93,58	0,108	-0,088			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,211	0,1895	0,405	0,378	93,33	0,027	-0,0215			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,03	0,1865	0,389	0,372	95,63	0,017	0,1565			
QC Alkaliteetti matala	19.11.2019		0,2	0,1875	0,384	0,374	97,40	0,01	-0,0125			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		0,545	0,509	1,045	1,016	97,22	0,029	-0,036			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		0,539	0,5055	1,034	1,009	97,58	0,025	-0,0335			
QC Alkaliteetti korkea	19.11.2019		0,546	0,505	1,047	1,008	96,28	0,039	-0,041			
QC Alkaliteetti matala	27.11.2019		0,205	0,201	0,393	0,401	102,04	-0,008	-0,004			
QC Alkaliteetti korkea	27.11.2019		0,527	0,523	1,011	1,044	103,26	-0,033	-0,004			
Teor.pit. 1,6mmol/l	27.11.2019		0,834	0,817	1,6	1,63	101,88	-0,03	-0,017			
Teor.pit. 0,2mmol/l	27.11.2019		0,1	0,1035	0,192	0,207	107,81	-0,015	0,0035			
							Yhteensä	0,412				
							Keskiarvo	0,02575				
							Keskihajonta	0,038095				
							t	2,703732				

Johtopäätös:

Testisuureen arvo on 2,7. Vapausasteiden määrä on 16-1 -> f = 15. Taulukossa (t-jakaumaan liittyviä kriittisiä arvoja) kaksisuuntaisessa testissä 1%:n riskitasolla- testisuureen kriittinen arvo 2,947. Koska testisuure 2,7 < 2,947, vaihtoehtoinen hypoteesi hylätään 1% merkitsevyystasolla.

Tulkinta:

Uuden titraattorin tulokset ovat luotettavia karbonaattialkaliteettia mitattaessa ja nollahypoteesi jää voimaan.

Liite 3/2

HCL:n pitoisuus						
Näyte	PVM	Matriisi	Tulos vanha laite	Tulos uusi laite	Saanto-%	Erotus
19PR03868	31.10.2019	V1-42 1	12662,905	12535,293	98,99	127,612
19PR03868	7.11.2019	V1-42 2	12571,753	12469,662	99,19	102,091
QC	7.11.2019	1M HCl-laimennos	3562,24	3638,808	102,15	-76,568
Teor.pit.1	7.11.2019	1M HCl-laimennos	723,751	724,115	100,05	-0,364
Teor.pit.2	7.11.2019	1M HCl-laimennos	360,599	355,859	98,69	4,74
Teor.pit.3	11.11.2019	1M HCl-laimennos	906,056	907,15	100,12	-1,094
Teor.pit.4	11.11.2019	1M HCl-laimennos	1197,744	1201,755	100,33	-4,011
Teor.pit.5	11.11.2019	1M HCl-laimennos	5109,645	5168,711	101,16	-59,066
QC	11.11.2019	1M HCl-laimennos	3622,765	3629,328	100,18	-6,563
					Yhteensä	86,777
					Keskiarvo	9,641889
					Keskihajonta	66,43146
					t	0,435421

Johtopäätös:

Testisuureen arvo on 0,44. Vapausasteiden määrä on 9-1 -> f = 8. Taulukossa (t-jakaumaan liittyviä kriittisiä arvoja) kaksi-suuntaisessa testissä 1%:n riskitasolla- testisuureen kriittinen arvo 3,355. Koska testisuure 0,44 < 3,355, vaihtoehtoinen hypoteesi hylätään 1% merkitsevyystasolla.

Tulkinta:

Uuden titraattorin tulokset ovat luotettavia ja vaihtoehtoinen hypoteesi ei saa tukea.

Kattilavesien syöttökaavio

