



IONIKROMATOGRAFIN KÄYTTÖNOTTO JA OSITTAINEN VALIDOINTI

Pertti Särelä

Opinnäytetyö
Joulukuu 2013
Laboratorioalan koulutusohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

SÄRELÄ, PERTTI:

Ionikromatografian käyttöönotto ja osittainen validointi

Opinnäytetyö 68 sivua, joista liitteitä 18 sivua
Joulukuu 2013

Tampereen Veden Viemärlaitoksen laboratoriolle hankittiin kesällä 2013 uusi Metrohm 883 Basic IC Plus ionikromatografi vanhan ionikromatografian tilalle. Uuden laitteen käyttöönotto ja osittainen validointi tehtiin opinnäytetyönä. Opinnäytetyön tavoitteena oli varmistaa laitteen toimivuus ja kehittää menetelmään liittyviä toimintatapoja. Tarkoituksena oli tehdä uudelle ionikromatografille menetelmäohje ja kouluttaa henkilökuntaa laitteen käytössä.

Laitteen toimintaa seurattiin sertifioituilla vertailumateriaaleilla ja analyysien selektiivisyyttä ja toistettavuutta tutkittiin saantokokeilla. Uuden ionikromatografian antamia tuloksia verrattiin useaan vaihtoehtoiseen menetelmään. Anionianalyysien tulokset olivat oikeanlaisia, kun taas kationianalyysissä havaittiin poikkeamia.

Laitteen käyttöönoton yhteydessä esiintyi odotetusta poikkeavia tuloksia. Tuloksien syyt pyrittiin selvittämään ja korjaamaan käyttöönoton aikana. Laitteen injektioneula oli tukkeutunut käytön aikana ja neula vaihdettiin vasta opinnäytetyön tekemisen loppuvaiheessa. Tästä johtuen validointia voidaan pitää vain suuntaa antavana, koska injektioneulan vaikutuksista tuloksiin ei ole varmuutta. Vanhalla ionikromatografilla oli analysoitu fluoridia, kloridia, nitraattia, sulfaattia ja ammoniumia. Uusi laite saatiin toimintakuntoiseksi käyttöönoton aikana kaikkien niiden ionien kohdalla, joita oli analysoitu vanhalla ionikromatografilla. Lisäksi kaliumin ja natriumin analyysitulokset olivat lupaavia. Kalsiumin ja magnesiumin tuloksissa oli epäselvyyksiä ja niiden tuloksia on syytä seurata jatkossa.

ABSTRACT

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

Särelä, Pertti:
The Commissioning and Partial Validation of an Ion Chromatograph

Bachelor's thesis 68 pages, appendices 18 pages
December 2013

The laboratory of Tampere Water at the Rusko water purification plant bought a new Metrohm 883 Basic IC Plus ion chromatograph in the summer of 2013. The new machine replaced an older ion chromatograph. This bachelor's thesis was written about the validation and commissioning of the new chromatograph. The objective of the thesis was to ensure that the machine was functioning properly. The purpose of the thesis was to write an analysis method for the new machine, and to train Tampere Water personnel in the use of the machine.

Several different methods were used in the validation of the ion chromatograph. The results of anion analysis tests were promising, but cation analysis results showed some discrepancies. Several problems were found on the machine. The issues were fixed as they were found, but a particular issue with the injection needle was only found after the end of the time allotted for the validation. For this reason the validation was not fully completed. The laboratory personnel will further examine the results given by the chromatograph in the future.

Keywords: Ion chromatography, IC, Tampere Water, Validation

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	6
2 TAMPEREEN VESI.....	7
3 IONIKROMATOGRAFIAN TEORIAA.....	9
3.1 Periaate.....	9
3.2 Ionikromatografian rakenne.....	10
4 LAITTEEN RAKENNE JA TOIMINTA	12
4.1 Liuokset.....	15
4.2 Käyttö.....	15
4.3 Menetelmäohje	16
5 VALIDOINNIN TEORIAA.....	17
6 LAITTEEN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI.....	19
6.1 Käyttöönotto.....	19
6.1.1 Injektioneula.....	19
6.1.2 Suodatinyksikkö.....	20
6.1.3 Kalkki kalsiumin lähteenä.....	21
6.1.4 Vikavirtasuojat	21
6.1.5 Eluenttisuodattimet	22
6.2 Yleistä validoinnista.....	22
6.3 Tarkkuus ja toistettavuus	23
6.4 Selektiivisyys ja toistettavuus	23
7 VALIDOINNIN TULOKSET	25
7.1 Tarkkuuskokeet.....	25
7.2 Kationien saantokokeet	28
7.3 Anionien saantokokeet	30
7.4 Määrittämissuorat ja toteamisrajat.....	30
7.5 Kalibrointisuorat	32
7.6 Retentioajat	33
8 VERTAILUKELPOISUUS VANHOIHIN MENETELMIIN.....	35
8.1 Ammoniumvertailu	35
8.2 Anionivertailu	39
8.3 Kovuusvertailu	41
8.4 Kationien vertailututkimus.....	42
8.5 Laboratorioiden välinen vertailututkimus	46
9 POHDINTA	48

LÄHTEET	49
LIITTEET	51
LIITE 1. Liuokset ja reagenssit	51
LIITE 2. Ionikromatografian menetelmäohje	52
LIITE 3. Kalibroitamiset ja mittaukset	64
LIITE 4. Ammoniumin indofenolimenetelmä	66
LIITE 5. Kovuuden määrittäminen EDTA-titrauksella	67
LIITE 6. SYKE tulokset	68

1 JOHDANTO

Tampereen Veden Viemärlaitoksen laboratorio hankki uuden Metrohm 883 Basic IC plus ionikromatografian vuonna 2013. Uusi laite korvasi vanhan ionikromatografian, joka oli ollut käytössä jo yli 10 vuotta. Laitteen käyttöönotto ja osittainen validointi tehtiin opinnäytetyönä kesällä 2013. Opinnäytetyön työpaikkaohjaajana toimi Marja Pitkänen. Viemärlaitoksen laboratorio ei ole akkreditoitu, vaan laite validoitiin laboratorion sisäistä laadunvarmistusta varten.

Työn tavoitteena oli varmistaa uuden laitteen toimivuus ja kehittää menetelmään liittyviä toimintatapoja. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tehdä uudelle ionikromatografille menetelmäohje ja kouluttaa henkilökuntaa laitteen käytössä. Henkilökunnan koulutus järjestettiin työnteon ohessa.

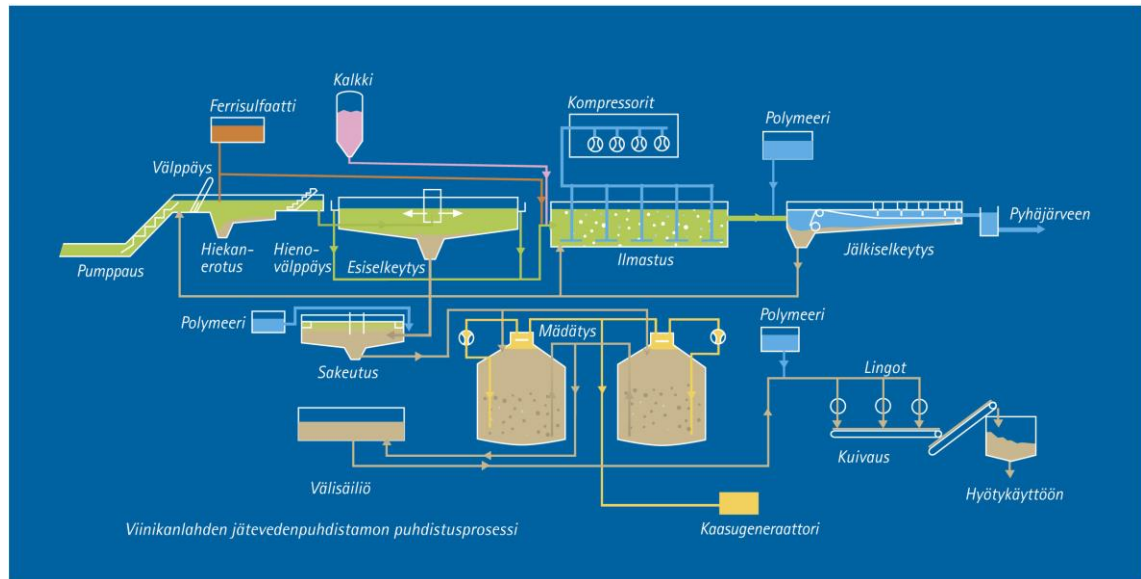
Ionikromatografilla tutkitaan sekä Viemärlaitoksen laboratorion että Talousvesilaboratorion näytteitä. Jätevedenpuhdistamojen prosessinäytteistä tutkitaan päivittäin ammonium-, nitraatti- ja nitriittipitoisuuksia prosessin toiminnan seuraamiseksi ja varmistamiseksi. Talousvesistä ja pohjavesistä seurataan fluoridia, kloridia, nitraattia, sulfaattia, natriumia, kalsiumia, kaliumia ja magnesiumia 1-2 kuukauden välein. Puhtaiden vesien kationianalyysit olivat aiemmin teetetty alihankkijalla Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistyksellä (KVVY). Työssä selvitettiin myös aiemmin alihankkijalla teetettyjen analyysien tekoa Viemärlaitoksen laboratorion sisällä.

2 TAMPEREEN VESI

Tampereen Vesi on vuodesta 1898 saakka toiminut Tampereen kaupungin vesihuoltolaitos. Se on nykyään liikelaitos ja tuottaa Tampereen alueen kunnille vettä ja huolehtii viemäroinnistä sekä jätevesien puhdistamisesta. Sen ympäristöjärjestelmää ohjaavat sekä viranomaisten myöntämät luvat, että sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön määräämät laatuvaatimukset. Ympäristöjärjestelmä on sertifioitu vuonna 2002 ISO 14001 standardin mukaisesti ja sen rinnalle rakennettiin ISO 9001 standardin mukainen laatujärjestelmä. (Tampereen Vesi 2013b.) Pintavettä puhdistetaan Roineen ja Näsijärven vedestä Ruskon, Kämmenniemen ja Polson vedenottamoilla. Tampereen pohjavesiottamot sijaitsevat Messukylässä, Hyhkyssä, Mustalammella, Julkujärvellä ja Pinsiössä. Raakavesien ja talousvesien laatua seurataan Ruskon vedenpuhdistuslaitoksen laboratoriossa. (Tampereen Vesi 2013b.)

Jätevettä puhdistetaan Tampereella neljällä puhdistamolla, jotka ovat Viinikanlahden, Raholan, Kämmenniemen ja Polson jätevedenpuhdistamot. Jätevesistä poistetaan mekaanisilla, kemiallisilla ja biologisilla menetelmillä orgaanista ainetta, typpeä ja fosforia. Viemärlaitoksen laboratorio tutkii puhdistamoiden prosessinäytteiden lisäksi järvien, ojien, hulevesien ja teollisuuden jätevesiä. (Tampereen Vesi 2013a.)

Kuvassa 1 on Viinikanlahden puhdistamon prosessikaavio, jossa on kuvattu prosessin eri vaiheita. Jätevesi viipyy puhdistamolla noin vuorokauden. (Tampereen Vesi 2013a.) Jätevedestä kerätty liete tiivistetään, mädätetään ja kuivataan linkouksella. Mädätyksessä syntyy biokaasua, jota käytetään laitoksen energiantuotantoon. Liete kerätään hyötykäyttöön ja sitä käytetään esimerkiksi viherrakentamiseen ja maanparannukseen. Maanparannusaineeksi kelpaavalla aineella on tiukat laatuvaatimukset ja Tampereen Veden puhdistamot tuottavat vaatimukset täyttävää lietettä. (Tampereen Vesi 2013b.)



KUVA 1. Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon puhdistusprosessi (Tampereen Vesi 2013)

3 IONIKROMATOGRAFIAN TEORIAA

3.1 Periaate

Ionikromatografiaan kuuluvat kaikki ioneja erottavat kromatografiset menetelmät. Ionikromatografialla voidaan erottaa ja analysoida anioneja tai kationeja monimutkaisista seoksista. Menetelmiä käytetään yleensä pienien epäorgaanisten ionien tutkimiseen, mutta viime aikoina ionikromatografiaa on sovellettu myös suurempien orgaanisten ionien analysointiin. (Fritz & Gjerde 2009, 1.) Ionikromatografeilla tutkitaan yleisimmin nesteitä, mutta myös kaasuja ja kiinteitä partikkeleja voidaan analysoida esikäsitteilyn avulla (Ullah & Takeuchi & Dasgupta 2006).

Modernissa ionikromatografiassa tunnetaan kolme peruserotusmekanismia, jotka ovat ioninvaihtokromatografia (HPIC), ionieksklusiokromatografia (HPICE) ja ioniparikromatografia (MPIC) (Weiss 2004, 3-4). Ioninvaihtokromatografiassa kolonnissa on kiinni kovalenttisilla sidoksilla ioneja ja ioneihin kytketty vastaioneja sähköstaattisilla sidoksilla. Kun eluentti kulkee materiaalin ohi, eluentissa olevat ionit voivat korvata sähköstaattisilla sidoksilla kiinnittyneet ionit. (Faust 1997, 118.)

Ionikromatografialla on monia etuja verrattuna perinteisiin anionimittausmenetelmiin, joita ovat esimerkiksi titrimetria, fotometria ja gravimetria. Ionikromatografia on nopeampi, herkempi ja selektiivisempi menetelmä. Lisäksi ionikromatografi pystyy mittaamaan useita eri ioneja yhtäaikaisesti ja näyte saadaan tarvittaessa jatkokäsittelyyn. (Weiss 2004, 7.) Verrattaessa kolorimetristä ja ionikromatografista bromidinmittausmenetelmää havaittiin kolorimetrinen menetelmän mittaavan bromidin lisäksi bromaattia. Ionikromatografisella menetelmällä bromaatista ei aiheutunut häiriötä. (Neal & Neal & Wickham & Harman 2007, 6.)

Ionikromatografiaa käytetään erityisesti ympäristöanalytiikkaan, joissa se on lähes täysin syrjäyttänyt klassiset ionien tutkimusmenetelmät. Sitä pidetään vesien ja jätevesien tutkimuksen referenssimenetelmänä. (Michalski 2010, 1.) Ionikromatografiaa on sovellettu myös metsäpaloista lähtöisin olevien aerosolien nitraatti-, sulfaatti- ja

ammoniumpitoisuuksien tutkimiseen (Niemi & ym 2005, 3). Energiantuotannossa veden puhtaus on erittäin tärkeää ja ionikromatografia sopii hyvin voimalaitosten höyryn epäpuhtauksien tutkimiseen (Cickaric 2005, 1-9).

3.2 Ionikromatografian rakenne

Kuvassa 2 on kaavio ionikromatografian perusrakenteesta. Eluentti pumpataan eluenttisäiliöstä kuvan kohdasta 1 näytteen injektioyksikön tai injektiooppin kautta kolonniin, joka on kuvassa kohdassa 2. Kolonnin jälkeen eluentti kulkee suppressorin kautta detektoriin kuvan kohdassa 3. Suppressorin ei ole välttämätön ionikromatografiassa. Detektori lähettää mittaustietoa tietokoneelle, jossa se analysoidaan kohdassa 4. Pumpussa voi olla virtauksensäätelijä, joka varmistaa virtauksen tasaisuuden. Injektioyksikön tehtävänä on varmistaa, että näytettä kulkeutuu kolonniin tarkka määrä. (Fritz & Gjerde 2009, 21.)

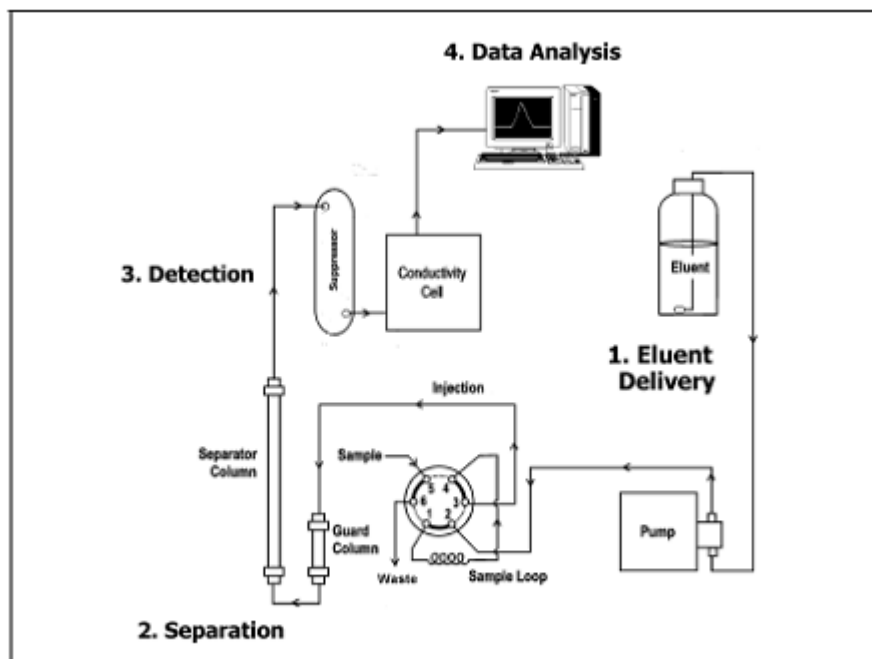


Figure 1-1. Ion Analysis Process

Kuva 2. Ionikromatografian rakenne (Yiqiang Z. 2013)

Ionikromatografiassa käytetään monia erilaisia detektoreja. Selektiiviset detektorit mittaavat vain tietyn tyyppisiä ioneja, kun taas yleisdetektorit mittaavat kaikkia ioneja. Selektiivisiä detektoreja ovat esimerkiksi UV-VIS-spektrometri, massaspektrometri ja

sähkökemialliset detektorit. Niillä päästään yleensä parempaan mittaustarkkuuteen, koska taustasignaali on pienempi kuin yleisdetektoreilla. Selektiivisellä detektorilla voidaan mitata kaikenlaisia ioneja, jos näyte käsitellään kolonnin ja detektorin välillä. (Fritze & Gjerde 2009, 70.)

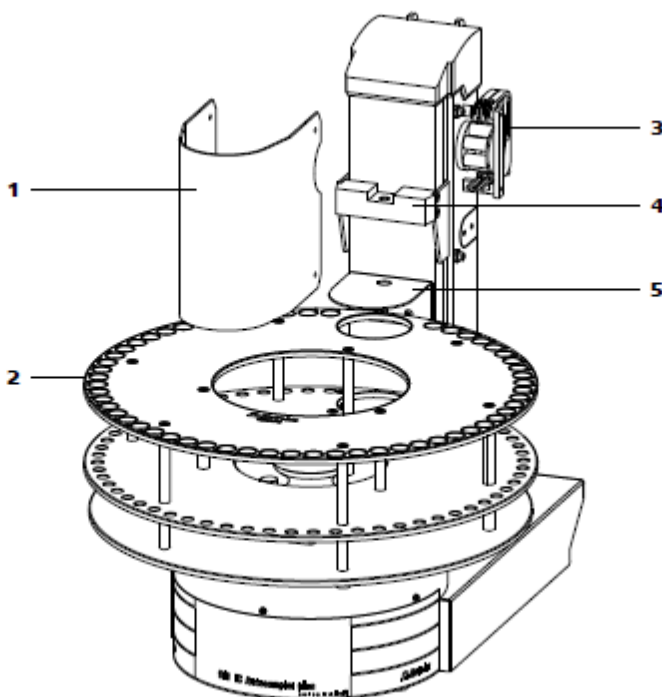
UV-VIS detektorit mittaavat sähkömagneettista säteilyä. Ne ovat hyödyllisiä havaitsemaan sellaisia ioneja, joilla on korkea absorbanssi jossain tietyssä aallonpituudessa. Massaspektrometri on erittäin herkkä detektori ja mahdollistaa analysoitavien ionien tunnistamisen. Se vaatii tyhjiön ja ionikromatografian eluentista peräisin oleva kaasu on poistettava tyhjiön säilyttämiseksi. (Fritze & Gjerde 2009, 34.) Yleisimmin ionikromatografiassa käytetään sähköjohtavuuteen perustuvia detektoreja. Sähköjohtavuus riippuu analyytin ionien määrästä ja laadusta. Pienillä helposti liikkuvilla ioneilla on suurempi sähköjohtokyky kuin suurilla ioneilla. (Fritze & Gjerde 2009, 71.) Sähköjohtavuus muuttuu noin 2% yhtä celsiusastetta kohden, jonka vuoksi lämpötilan hallinta on tärkeää detektorin toiminnan kannalta. Lämpötilaa voidaan kontrolloida tai detektori voi ottaa sen huomioon mittauksessa. Eluentin lämpötilaa voidaan muuttaa kolonniuunin avulla. (Fritze & Gjerde 2009, 33.)

Suppressorin tehtävänä on vähentää eluentin korkeaa taustajohtokykyä ja muuntaa ioneja johtokykyisempään muotoon. Se pienentää eluentin taustajohtavuutta kemiallisesti. (Weiss 2004, 6, 103.) Suppressorin käyttö ei ole välttämätöntä ionikromatografiassa, koska taustan sähköjohtavuus voidaan pitää riittävän pienenä myös matalan vaihtokyvyn ioninvaihtokolonnilla tai käyttämällä laimeita eluenteja. Näyteionit voidaan havaita suoraan, jos eluentti-ionien sähköjohtavuus poikkeaa huomattavasti tutkittavista ioneista. (Fritz & Gjerde 2010, 8.)

4 LAITTEEN RAKENNE JA TOIMINTA

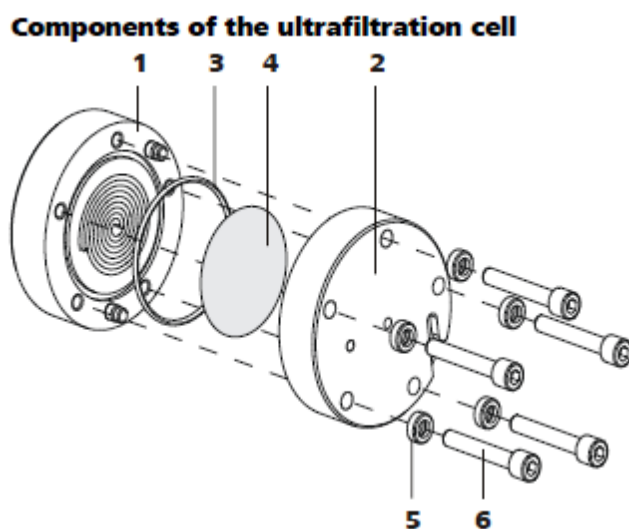
Tampereen Veden Viemärlaitoksen laboratoriossa otettiin käyttöön kaksi kappaletta Metrohmin 883 Basic IC plus ionikromatografeja kesällä 2013. Toinen laite on asennettu kationien analysointiin ja toinen anionien analysointiin. Molemmat laitteet pystyvät tarvittaessa analysoimaan sekä anioneja että kationeja asennusta muokkaamalla. Kationilaitteessa ei ole käytössä suppressoria, mutta se löytyy tarvittaessa varaosista.

Ionikromatografit on kytketty 919 IC Autosampler Plus näytteensyöttäjään. Kuvassa 3 on esitetty autosamplerin perusosat. Kuvan kohdassa 1 on suojakilpi, 2 on näytekierro, 3 on peristalttinen pumppu, 4 on hissi, jossa on adapteri neulalle ja 5 on suojalevy. Näytteet suodatetaan ruiskusuodattimella korkillisiin muoviputkiin, jotka laitetaan näytteensyöttäjän kiekkoon. Hissiin kiinnitettävä injektioneula läpäisee korkin ja näyte pumpataan peristalttisen pumpun avulla neulan, kapillaarien ja letkujen läpi suodatinkemnon. Kapillaarit on valmistettu PEEK-materiaalista eli polyeetterieetteriketoneista. Peristalttisen pumpun muoviset letkut litistyvät käytössä, joten ne on vaihdettava säännöllisin väliajoin.



KUVA 3. Autosamplerin rakenne. (Metrohm 2013)

Näyte pumpataan peristalttiselta pumpulta suodatinkennoon. Suodatinkennon rakenne on kuvassa 4. Suodatinkemmo on jaettu kahteen kammioon, jotka ovat kuvassa numeroilla 1 ja 2. Kammioiden välissä on suodatinpaperi, joka on kuvassa numerolla 4. Kuvan numero 3 on sinetöintirengas. Näyte virtaa kennon alemmassa kammiossa. Ylempään kammioon generoidaan tyhjiö, jolloin näyte suodattuu suodatinpaperin läpi ylempään kammioon. Osa näytteestä ja suodatinpaperin läpäisemättömät hiukkaset ohjataan jäteastiaan.

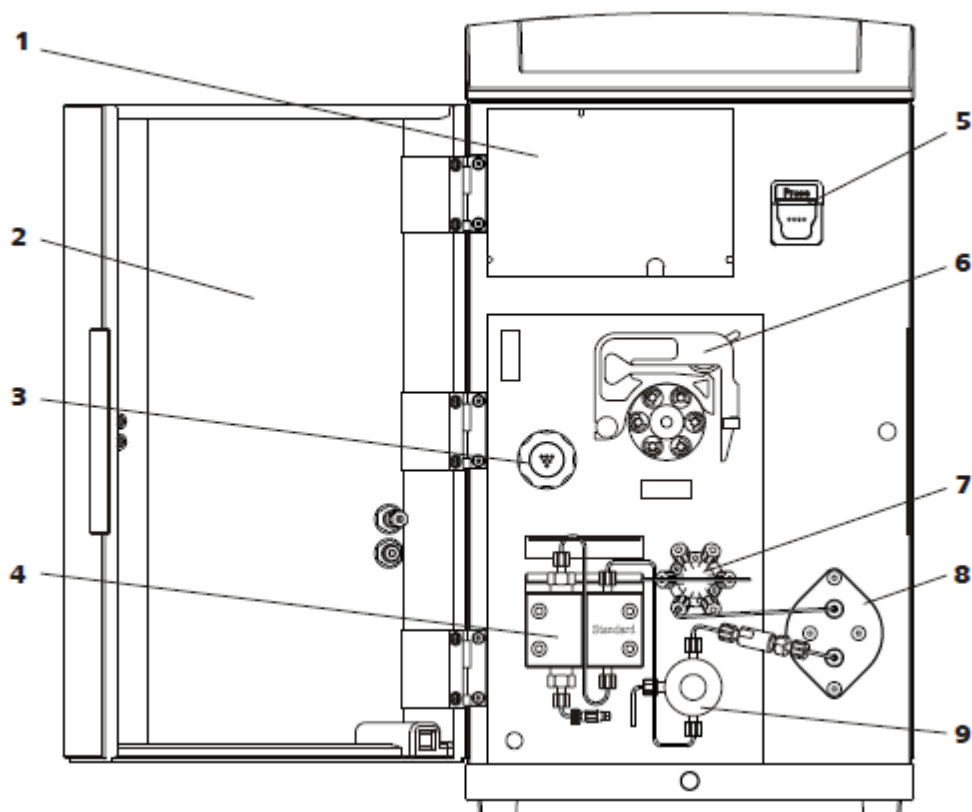


KUVA 4. Suodatinkennon rakenne (Metrohm 2011)

Suodatuksen jälkeen näyte pumpataan peristalttisella pumpulla usean inline-suodattimen kautta anionilaitteen injektiosilmukkaan, jossa se täyttää anioniloopin. Loopin ollessa inject-asennossa eluentti kulkee elunttipullosta loopin kautta kolonniin. Fill-asennossa näyte kulkee autosamplerilta loopin kautta kationilaitteelle. Näyte täyttää anioniloopin sen ollessa inject-asennossa ja jatkaa matkaa kationilaitteelle. Anioniloopin tilavuus on 20 μ l. Kationilaitteella näyte kulkee kationiloopin kautta jäteastiaan. Kationiloopin tilavuus on 100 μ l. Anionilaitteessa on käytössä suppressori, joka poistaa eluentista kationeja ja korvaa ne H⁺ ioneilla. Suppressori pienentää eluentin sähkönjohtokykyä. Se käyttää liuoksina ionivaihdettua laboratoriovettä (MilliQ) ja 0,1M rikkihappoa.

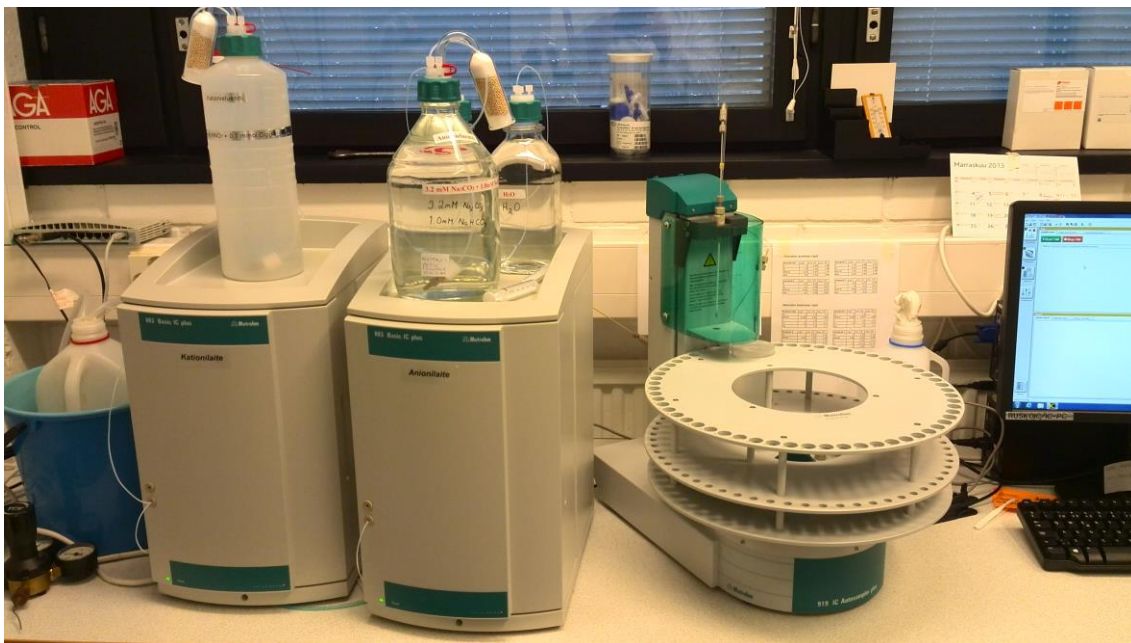
Kuvassa 5 on ionikromatografirakenteen osat. Detektori on kohdassa 1. Kohdassa 3 on suppressorimoduuli ja kohdassa 4 on korkeapainepumppu. Kohdassa 5 on kolonninpidike, jossa on älykäs mikrosirujärjestelmä. Laite tunnistaa kolonnin tiedot

automaattisesti sirusta ja lähettää ne laitetta ohjaavalle tietokoneelle. Peristalttinen pumppu on kohdassa 6 ja injektiosilmukka kohdassa 7.



KUVA 5. Ionikromatografian rakenne (Metrohm 2009)

Laitteen anionikolonne on MetroSep A Supp 5 150/4.0 ja esikolonnina on Metrosep A Supp 4/5 Guard. Kationikolonnina käytössä on MetroSep C4-150/4.0 ja esikolonnina Metrosep C-4 Guard. Esikolonniin vaihto aika on noin puoli vuotta. Detektorina käytetään sähköjohtokykyä mittaavaa IC detectoria. Eluentisäiliöissä on käytössä kalsiumkloridipohjaiset molekyylliseulat, jotka vähentävät ilman epäpuhtauksien ja kosteuden pääsyä eluenttiin. Eluentti kulkee kolonniin inline-suodattimien kautta. Kuvassa 6 on ionikromatografi asennettuna Ruskon laboratorioon.



KUVA 6. Metrohm 883 Basic IC Plus Ruskon laboratoriossa (Kuva: Pertti Särelä 2013)

4.1 Liuokset

Anionipuolella eluentina käytetään liuosta, joka sisältää 3,2 mM Na_2CO_3 + 1,0 mM NaHCO_3 . Kationipuolella eluentina käytetään liuosta, joka sisältää 1,7 mM HNO_3 + 0,7 mM dipikoliinihappo. Eluentit laimennetaan korkeamman pitoisuuden kaupallisista liuksista, jotka on esitetty liitteessä 1. Valmistuksessa käytetään MilliQ-vettä, josta poistetaan kaasut vakuumsuodatuksella. Anionilaitteen suppressori käyttää 0,1M rikkihappoa (H_2SO_4) ja ultrapuhdasta Milli-Q vettä.

4.2 Käyttö

Näytteet suodatetaan $0,45\mu\text{m}$ ruiskusuodattimen läpi näyteputkiin, jotka suljetaan muovikorkeilla. Erittäin likaiset laimentamattomat jätevesinäytteet suodatetaan kahdesti. Ajon alussa laitteella ajetaan pohjaviivaa vähintään puoli tuntia, jotta eluentin pohjataso johtokyky tasaantuisi. Laite sammuttaa eluentin pumppauksen automaattisesti näyteohjelman päätyttyä. Ionikromatografian ja autosamplerin toimintaa ohjataan laitteeseen kytketyllä tietokoneella, jossa on Magic Net ohjelmisto.

4.3 Menetelmäohje

Laitteen käyttöönoton yhteydessä kirjoitettiin menetelmäohje vesinäytteiden liuenneiden anionien ja kationien määrittämiseen ionikromatografilla. Menetelmäohje on opinnäytetyön liitessä 2. Se laadittiin vanhan ionikromatografian menetelmäohjeen pohjalta. Laitteessa olevaa MagCI Net ohjelmistoa ei ollut aikaisemmin käytetty laboratorioissa ja ohjeeseen sisällettiin tarkat toimintaohjeet ohjelmiston käytössä. Ohjeeseen kirjattiin myös laitteen huolto-ohjelma ja lyhyet ohjeet huoltotoimenpiteiden suorittamiseen.

5 VALIDOINNIN TEORIAA

Menetelmän validoinnissa osoitetaan, että menetelmä sopii aiottuun käyttötarkoitukseen. Validoinnin tulee arvioida sekä menetelmän soveltuvuutta että tulosten luotettavuutta. (Ehder 2005, 25.) Validointi jaetaan yleensä eri menetelmän osa-alueita tutkiviin komponentteihin.

Tarkkuus on mitattujen tulosten ja todellisen arvon välinen erotus. Tarkkuutta voidaan määrittää vertaamalla tuloksia tunnettuun sertifioituun vertailumateriaaliin, jonka tarkan pitoisuuden on määrittänyt jokin taho. (Ehder 2005, 37.)

Toistettavuus kuvaa tulosten muuttumista samoissa olosuhteissa tapahtuvissa mittauksissa. Toistettavuutta voidaan tutkia mittaamalla näyte useita kertoja samoissa olosuhteissa useissa erillisissä sarjoissa. Jos sarjojen hajonta poikkeaa toisistaan enemmän kuin sarjojen sisäinen hajonta, on menetelmässä todellista hajontaa. (Ehder 2005, 37.) Toistettavuuden mittaaminen edellyttää samaa mittausmenettelyä, samoja käyttäjiä, samaa mittausjärjestelmää, samoja käyttöolosuhteita, samaa mittauspaikkaa ja samaa kohdetta (SFS 2010, 33).

Selektiivisyys kuvaa menetelmän kykyä erottaa analysoitava aine seoksesta siten, että muut seoksessa olevat aineet eivät häiritse analyysia. Täysin selektiivistä menetelmää kutsutaan spesifiseksi, mutta käytännössä useimmat menetelmät eivät ole täysin selektiivisiä. Selektiivisyyttä voidaan tutkia määrittämällä menetelmän saanto lisäyskokeilla tai vertaamalla toiseen tunnettuun menetelmään. (Ehder 2005, 27.)

Saanto on menetelmän kyky havaita analyytin kokonaismäärä. Saanto voidaan määrittää vertaamalla menetelmän tulosta tunnetun menetelmän tuloksiin, tai sertifioidulla vertailumateriaaleilla suoritetuilla lisäyskokeilla. (Ehder 2005, 33.)

Menetelmän poikkeama kuvaa systemaattista virhettä, eli mittaustuloksen ja todellisen arvon erotusta. Poikkeama voi koostua useista eri virheistä, joista osa voi liittyä laboratorion omiin virheisiin ja osa itse menetelmään. (Ehder 2005, 30).

Häiriökestävyys kuvaa tulosten muuttumista analyysin eri vaiheissa tapahtuvien toimintatapojen ja testausolosuhteiden muutosten vuoksi. Häiriöitä voivat aiheuttaa esimerkiksi analyysin suorittaja, reagenssit, lämpötila, pH ja muut ympäristölliset tekijät. Häiriökestävyyttä voidaan tutkia muuttamalla joitakin menetelmän yksityiskohtia. (Ehder 2005, 34.)

Toteamisraja on sellainen aineen pitoisuus, jolla voidaan todeta aineen olemassaolo näytteessä, mutta ei määrittää sen tarkkaa määrää. Määritysraja on pienin aineen pitoisuus, joka voidaan määrittää tietyllä epävarmuudella. (Ehder 2005, 29.) Toteamisraja lasketaan nollanäytteen keskihajonnasta kaavalla (1). Määritysraja lasketaan kaavalla (2).

$$\text{LOD} = 3 * \text{STD} \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 10 * \text{STD} \quad (2)$$

jossa STD on näytteen keskihajonta

LOD on toteamisraja

LOQ on määritysraja

Sertifioidujen vertailumateriaalien käyttö on tärkeää validoinnissa, koska niiden puhtaus ja analyysin pitoisuus on varmistettu jäljitettävästi. Vertailumateriaalin tulee olla homogeeninen, vakaa ja tunnettu. Vertailumateriaalit voidaan jakaa primaarisiin, sekundaarisiin ja sisäisiin vertailumateriaaleihin. Primaarimateriaalit ovat erittäin puhtaita ja stabiileja kaasuja tai kiinteitä aineita. Sekundaarimateriaalit valmistetaan primaarimateriaaleista. Laboratorion sisäisesti valmistettuja vertailumateriaaleja ei voida pitää jäljitettävänä primaari- eikä sekundaarimateriaalina. (Ehder 2005, 39-40.)

Menetelmän tai laitteen pätevyyttä voidaan tutkia useiden eri laboratorioden välisissä vertailumittauksissa tai pätevyyskokeissa. Useat saman alan laboratoriot tutkivat samoja näytteitä ja laboratorioden tuloksia verrataan toisiinsa ja pätevyyskokeiden suorittajan ilmoittamiin teoreettisiin referenssipitoisuuksiin. (Ehder 2005, 45.)

6 LAITTEEN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI

6.1 Käyttöönotto

Ionikromatografian asentamisen jälkeen pyrittiin varmistamaan laitteen toimivuus käyttöönoton aikana. Käyttöönoton yhteydessä ilmeni erilaisia laitteen käyttöä haittaavia seikkoja. Laitteen toimivuudesta validointiajojen aikana ei ole varmuutta, koska osa vioista löydettiin ja korjattiin vasta opinnäytetyöhön varatun ajan jälkeen. Poikkeavien tuloksien aiheuttajat pyrittiin selvittämään ja korjaamaan heti ilmenemisen jälkeen. Ilmenneet seikat eivät välttämättä ole vaikuttaneet validointiajojen tuloksiin, mutta täyttä varmuutta niiden vaikutuksesta ei voida saada ilman analyysien uusimista. Tuloksia voidaan kuitenkin pitää suuntaa antavina.

6.1.1 Injektioneula

Laitetta käyttäessä havaittiin, että injektioneulalta peristalttiselle pumpulle kulki ajoittain paljon ilmaa. Ilmanotto suureni ajan kanssa. Peristalttinen pumppu hajotti ilmakuplat, mutta virtausnopeus pumpulta laitteelle pieneni ongelman vuoksi. Havaittiin myös, että näyteputkista oli poistunut näytettä paljon tavallista vähemmän. Ilmanottoa pyrittiin korjaamaan alustavasti injektioneulaa ja injektion pumppausaikaa lisäämällä. Kationianalyysien kontrollien ja näytteiden tulokset pienenivät pumpun ottaessa ilmaa. On mahdollista, että ilmanoton vuoksi kationilaitteen injektiolempi ei ole täyttynyt täydellisesti, jolloin kolonniin on kulkeutunut tavallista pienempi määrä näytettä. Anionilaitteelle on autosamplerilta lyhyempi matka eikä anioneissa yleensä ollut poikkeavia tuloksia.

Ongelma korjautui kun näytteenottajan injektioneula vaihdettiin toiseen. Kun neulaa tutkittiin laitteen valmistajalla, havaittiin sen olevan täynnä pieniä muovinpalasia. Alkuperäisessä neulassa näyttereikä oli neulan kärjessä ja näytteet autosamplerissa korkillisissa muoviputkissa. Ilmeisesti neulaan oli mennyt muovia korkkien puhkaisemisen yhteydessä. Neula vaihdettiin uuteen malliin, jossa näytteenottoreikä on injektioneulan sivussa. Neulan vaihdon jälkeen pumppausongelmat katosivat.

Suurin osa tämän opinnäytetyön mittauksista on tehty viallisella neulalla ja neulanvaihto tehtiin vasta lähes kaikkien mittausten jälkeen. Neulan osittaisella tukkiutumisella on saattanut olla vaikutusta tuloksiin erityisesti kationianalyyseissa, koska näyte kulkee pidemmän matkan injektioneulalta kationilooppiin. Kalibroitaisuorien standardinäytteet on kuitenkin ajettu samoissa olosuhteissa kuin muut näytteet, joten neulan mahdollisesti aiheuttamat virheet tuloksiin ovat saattaneet vaikuttaa yhtä lailla standardeihin ja näytteisiin.

6.1.2 Suodatinyksikkö

Osa jätevesinäytteistä ajetaan laimentamattomina, koska jokin näytteestä tutkituista ionipitoisuuksista on erittäin pieni. Laimentamattomat näytteet ovat kuitenkin erittäin likaisia ja niissä on suuri määrä muita ioneja ja epäpuhtauksia. Tällaisia näytteitä ovat erityisesti Polson jätevedenpuhdistamon prosessinäytteet, joissa on yleensä erittäin pieni nitraattipitoisuus ja erittäin suuri pitoisuus muita ioneja. Kun laimentamattomia Polson jätevesinäytteitä ajettiin, havaittiin kationien kontrollinäytteiden tulosten pienentymistä seuraavissa ajoissa. Kontrollinäytteiden tulokset palasivat normaaleiksi kun suodatinyksikön suodatinpaperi vaihdettiin Polson näytteiden ajamisen jälkeen.

Jätevesien tarkkaa koostumusta on vaikea selvittää, koska niissä voi olla suuri määrä erilaisia yhdisteitä. Tarkka syy kontrollien poikkeamalle ei selvinnyt. Likaisissa jätevesinäytteissä saattaa olla joitakin sellaisia komponentteja, jotka jäävät suodatinpaperiin ja häiritsevät analyyseja. Laimentamattomat jätevesinäytteet suodatetaan jatkossa kahdesti ruiskusuodattimella. Muut näytteet suodatetaan normaalisti vain kerran. Lisäksi autosamplerin suodatinyksikön suodatinpaperin vaihtoväliä lyhennettiin kahteen viikkoon ja se pyritään vaihtamaan erittäin likaisten näytteiden jälkeen. Tarvittaessa voidaan harkita likaisten näytteiden esikäsitelyä, joka voidaan tehdä esimerkiksi ioninvaihtopatruunoilla.

Laimentamattomien jätevesien kohdalla havaittiin myös pieniä määriä carry-overia, eli osa näytteen ioneista jäi seuraavaan näytteeseen. Carry-overin määrä oli yleensä 0,1-0,5% edellisen näytteen pitoisuudesta. Esimerkiksi 300 mg/l sulfaattia sisältäneestä

jätevesinäytteestä saattoi jäädä 1 mg/l sulfaattia näytteen jälkeen ajettuun nollanäytteeseen. Laimentamattomien jätevesinäytteiden jälkeen ajetaan jatkossa MilliQ vesi näytteenä kolonnin huuhtelemiseksi. Lisäksi havaittiin, että uusista suodatinpapereista irtoaa pieniä määriä kaliumia ja magnesiumia. Suodatinpaperin vaihdon jälkeen ajetuissa nollanäytteissä löytyi pieniä kalium- ja magnesiumjäämiä. Myös kontrollinäytteiden tulokset olivat normaalia suurempia suodatinpaperinvaihdon jälkeen. Jatkossa suodatinpaperit liotetaan MilliQ vedessä ennen käyttöönottoa vuorokauden ajan ja vaihdon yhteydessä suodatinpaperin läpi pumpataan MilliQ-vettä ennen näytteiden ajoa.

6.1.3 Kalkki kalsiumin lähteenä

Vedenpuhdistusprosessissa käytetään kalkkia pH:n säätämiseen. Ruskon kalkkitilat ovat suoraan ionikromatografian yläpuolella ylemmässä kerroksessa ja kalkki leviää helposti. Kalsiumkontaminaatiota löydettiin esimerkiksi vanhasta typpihaposta. Kalkkipöly on mahdollinen kalsiumin lähde ja se vaikeuttaa kalsiumin analyysia laboratoriossa. Jatkossa ionikromatografi siirretään toiseen paikkaan, jossa se ei ole suoraan kalkkitilojen alapuolella. Kalkkipölyn yleisyyden vuoksi kalsiumin mittaamisessa täytyy noudattaa erityistä varovaisuutta.

6.1.4 Vikavirtasuoja

Laite kytkettiin UPS-vikavirtasuojaan sähkökatkosten ja virtapiikkien varalta, jonka jälkeen havaittiin vikavirtasuojan vaikuttaneen laitteen sisäiseen kelloon. Vikavirtasuojan käyttöönoton jälkeen laitteen kello alkoi käydä 3,6 kertaa oikeaa aikaa hitaammin. Injektio-ohjelmassa 2½ minuutin injektio muuttui 9 minuutin injektioiksi. Ongelman lopullinen syy ei selvinnyt, mutta ilmeisesti laite mittaa sisäisen aikansa sähkövirran taajuudesta ja vaatisi toisenlaisen vikavirtasuojan. Laitteen sisäinen kello palautui normaalisti heti vikavirtasuojan poistamisen jälkeen.

6.1.5 Eluenttisuodattimet

Eluenttisäiliöissä oli laitteen käyttöönoton alussa eluenttiletkujen päissä suodattimet, joiden tehtävänä oli poistaa eluentin epäpuhtauksia. Laitetta käyttäessä havaittiin, että suodattimien pinnalle kertyi ilmakuplia. Lisäksi laitteen eluentin pumpun paine pienentyi satunnaisesti kesken ajoa selittämättömästi. On mahdollista, että eluenttisuodattimen pinnalle kertynyt ilmakupla on päässyt suodattimesta läpi ja kulkeutuessaan pumppuun aiheuttanut paineen laskun. Paineen laskemiseen liittyvät ongelmat katosivat suodattimien poiston jälkeen. Eluenttien valmistuksessa käytettävä MilliQ vesi on puhdasta ja siitä poistetaan kaasut vakuumsuodatuksella ennen eluentin valmistusta. Eluentit laimennetaan puhtaista kaupallisista liuoksista. Lisäksi eluenttisäiliön ja kolonnin välillä on inline-suodattimia ja esikolonne. Eluenttisäiliön suodattimet katsottiin näistä syistä tarpeettomiksi.. Suodattimen puuttumisen vuoksi on kuitenkin tärkeää, että eluenttien valmistuksessa noudatetaan erityistä huolellisuutta.

6.2 Yleistä validoinnista

Validoinnissa käytetyt liuokset on esitetty liitessä 1. Kationien kontrolliliuoksesta käytetään tässä työssä lyhennettä MultiCat. Anionien kontrolliliuoksista (2kpl) käytetään lyhenteitä MultiAnioni ja MultiElement. Jokaisen näytesarjan alussa ja lopussa ajettiin ultrapuhdas MilliQ vesi näytteenä. Lisäksi erittäin likaisten laimentamattomien jätevesien jälkeen ajettiin ultrapuhdas vesi näytteenä. Nitraatti on laskettu tuloksissa nitraattityyppinä ja ammonium ammoniumtyyppinä.

Liuosten valmistuksessa ja huuhteluissa käytetty vesi valmistettiin Millipore Milli-Q Gradient Water Purification laitteella, joka oli asennettu 12.9.2012. Jätevesien laimentamiseen käytettiin laboratorion sisäisesti kalibroituja Oxford macro-set pipettejä. Lisäksi käytettiin Blaubrandin valmistamia As-luokan täysipipettejä ja A-luokan mittapulloja. Kationianalyysien standardi- ja kontrolliliuokset valmistettiin muovipulloihin ja anionianalyysien liuokset lasipulloihin.

6.3 Tarkkuus ja toistettavuus

Tarkkuutta ja toistettavuutta tutkittiin ajamalla sertifioituja kontrollinäytteitä eri pitoisuuksilla useina eri päivinä. Kationikontrollina käytettiin MultiCat-liuosta, josta tehtiin 66x, 100x, 200x ja 333x laimennukset. Anionikontrolleina käytettiin MultiAnioni- ja MultiElement-liuoksia. MultiAnioni-liuoksesta tehtiin 20x ja 200x laimennukset. MultiElement liuoksesta tehtiin 6,66x ja 20x laimennukset. Liuosten tiedot on kerrottu liitessä 1. Mitattujen tuloksien keskiarvoa verrattiin teoreettiseen pitoisuuteen. Rinnakkaisnäytteistä laskettiin absoluuttinen ja suhteellinen keskihajonta.

6.4 Selektiivisyys ja toistettavuus

Menetelmän selektiivisyyttä ja toistettavuutta tutkittiin saantokokeilla. Näytematriisiin lisättiin eri määriä standardiliuosta, jolla on tunnetut pitoisuudet tutkittavia ioneja. Kustakin pitoisuudesta valmistettiin 3 rinnakkaisnäytettä ja jokainen näyte ajettiin kolmena eri päivänä. Yhteensä jokaisesta näytteestä ajettiin 9 rinnakkaisanalyysia, jotka oli valmistettu kolmessa eri mittapullossa. Kationien saantokokeissa tutkittavaksi näytteeksi valmistettiin 2 litran 20x laimennos Raholan esiselkeytetystä jätevedestä. Näyte valittiin, koska siinä oli tyypillinen näytematriisi tutkittaville jätevesille ja sen kationipitoisuudet olivat sopivia lisäskokeisiin. Laimennettua standardiliuosta (100x) lisättiin 2,5ml, 5ml ja 10ml kustakin lisäsmäärästä kolmeen rinnakkaiseen 100ml näytepulloon. Lisäysliuoksena käytettiin Fluka Multi Cation Standard 1 for IC-standardia. Näytteet laimennettiin tutkittavalla jätevedellä ja verrattiin saatuja mittaustuloksia laskettuihin teoreettisiin pitoisuuksiin.

Anionien saantoa tutkittiin lisäämällä eri määriä standardiliuosta Ruskon raakaveteen, joka on Roineen järven vettä. Järvivesi valittiin näytteeksi, koska anioneja tutkitaan usein pohjavesistä ja talousvesistä. Näytteellä oli lisäskokeisiin sopivat pitoisuudet tutkittavia anioneja, mutta siinä ei ollut lainkaan nitraattia. Nitraattia ei yleensä löydy mistään talousvesistä. Järviveden matriisi on tyypillinen sellaisille näytteille, joista tutkitaan fluoria, kloridia, nitraattia ja sulfaattia. Tarkoituksena oli selvittää, näkyisikö lisäys oikeana pitoisuuden suurenemisena. Standardiliuosta lisättiin 5ml, 10ml ja 20ml

kustakin lisäyksestä kolmeen rinnakkaiseen 100ml mittapulloon. Lisäsluoksena käytettiin anionien perusliuosta (Liite 2 kohta 5.1).

7 VALIDOINNIN TULOKSET

7.1 Tarkkuuskokeet

Tarkkuutta ja toistettavuutta tutkittiin sertifioidujen vertailumateriaalien kautta. Kationimittausten tulokset löytyvät taulukosta 1 ja anionimittausten tulokset taulukosta 2. Näytteistä on kerrottu rinnakkaisnäytteiden määrä, minimi- ja maksimipitoisuudet ja suhteelliset keskihajonnat. Näytteet on merkitty taulukkoon kunkin ionin osalta pitoisuuden mukaisessa järjestyksessä. Osa tutkituista pitoisuuksista oli erittäin pieniä mittausalueeseen verrattuna, koska kontrollit olivat yhdistelmästandardeja. Esimerkiksi kloridin pienin mitattu pitoisuus 0,15 mg/l on kloridin määritysrajan alapuolella. Pienissä pitoisuuksissa on odotettavissa suurempi keskihajonta. Kaliumin tuloksissa 333x laimennoksessa keskihajonta oli suuri ja tulosten keskiarvo selvästi teoreettista suurempi. Suurin mitattu tulos oli 30% teoreettista suurempi. Poikkeavia mittauksia ennen oli tehty laitteen suodatinkennon suodatinpaperin vaihto. 6.1.2 luvussa on kerrottu tarkemmin suodatinpaperista peräisin olevista kaliumjäänteistä. On todennäköistä, että 333x näytteiden poikkeamat kaliumtuloksissa johtuvat suodatinpaperista. Myös natriumin pienimmästä pitoisuudesta tuli teoreettista suurempi.

TAULUKKO 1. Kationien kontrollinäytteet

Näyte	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Keskiarvo (mg/l)	Min (mg/l)	Max (mg/l)	STD (mg/l)	STD-%	kpl
Natrium							
MultiCat 333x	0,60	0,634	0,608	0,687	0,02	3,2%	14
MultiCat 200x	1,00	1,045	0,988	1,094	0,05	4,9%	5
MultiCat 100x	2,00	2,051	1,887	2,160	0,05	2,5%	27
MultiCat 66x	3,00	3,001	2,943	3,059	0,04	1,4%	5
Ammonium							
MultiCat 333x	0,93	0,919	0,902	0,935	0,01	1,1%	14
MultiCat 200x	1,55	1,488	1,456	1,515	0,02	1,7%	5
MultiCat 100x	3,106	3,104	2,881	3,211	0,06	1,8%	27
MultiCat 66x	4,66	4,622	4,539	4,732	0,07	1,5%	5
Kalium							
MultiCat 333x	0,60	0,648	0,592	0,783	0,05	8,2%	14
MultiCat 200x	1,00	1,008	0,979	1,050	0,03	2,8%	5
MultiCat 100x	2,00	2,046	1,882	2,248	0,06	3,1%	27
MultiCat 66x	3,00	3,001	2,947	3,124	0,07	2,3%	5
Kalsium							
MultiCat 333x	3,00	2,968	2,806	3,092	0,09	3,0%	14
MultiCat 200x	5,00	5,087	4,991	5,184	0,07	1,5%	5
MultiCat 100x	10,0	10,65	9,287	12,10	0,71	6,6%	27
MultiCat 66x	15,0	15,46	15,20	15,66	0,20	1,3%	5
Magnesium							
MultiCat 333x	0,60	0,602	0,577	0,623	0,01	2,2%	14
MultiCat 200x	1,00	1,010	0,994	1,023	0,01	1,3%	5
MultiCat 100x	2,00	2,078	1,837	2,391	0,11	5,3%	27
MultiCat 66x	3,00	3,037	2,982	3,102	0,05	1,5%	5

7.2 Kationien saantokokeet

Taulukossa 3 on kuvattu saantokokeiden tulokset. Saannot on laskettu kaavalla (3). Natriumin ja ammoniumin mittauksissa saanto oli 107,6% pienimmässä lisäyssarjassa. Keskihajonnat olivat pieniä ja saanto lähempänä 100% kahdessa muussa lisäyssarjassa. Poikkeama teoreettisesta tuloksesta on kaikissa sarjoissa samaa suuruusluokkaa. Todennäköisesti kaikkiin sarjoihin on tullut jostain lähteestä pieni määrä tutkittavia kationeja. Kaliumin lisäyskokeissa saanto oli kaikissa näytesarjoissa lähellä 100% ja keskihajonta oli pientä.

$$\text{Saanto (\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_3} * 100\% \quad (3)$$

C_1 = tunnetulla lisäyksellä tehtyjen näytteiden pitoisuuksien keskiarvo

C_2 = Näytteen pitoisuus ilman lisäystä

C_3 = Tunnetun lisäyksen laskennallinen pitoisuus

Kalsiumin saannot poikkesivat enemmän teoreettisesta kuin muiden kationien. Kalsiumista saatiin teoreettista suurempia ja magnesiumista teoreettista pienempiä tuloksia. Lisäksi kalsiumin ja magnesiumin mittauksissa oli suuria vaihteluja. Erään toisena päivänä ajetun näytesarjan RE-näytteessä kalsium- ja magnesiumpitoisuudet olivat alle 50% verrattuna muihin kahdeksaan saman näytteen rinnakkaismittaukseen. Poikkeava näyte oli näytesarjan ensimmäisenä ajettu näyte. Näyte poistettiin näytesarjasta alkuperäisen näytteen pitoisuutta laskettaessa. Suuri poikkeama kalsium- ja magnesiummittauksissa viittaa siihen, että jokin tuntematon tekijä aiheuttaa virheitä. Saantokokeet tehtiin 6.1.1 luvussa kuvatulla viallisella neulalla. Neulan tukkeutuminen on saattanut vaikuttaa saantokokeiden tuloksiin. Näiden tuloksien perusteella kationimittauksissa oli ongelmia erityisesti kalsiumin ja magnesiumin suhteen. Kaliummittaukset onnistuivat hyvin neulasta huolimatta. Natriumin ja ammoniumin mittaukset antoivat hieman teoreettista pitoisuutta suurempia tuloksia.

TAULUKKO 3. Kationien saantokokeiden tulokset

Näyte ja lisäys	Teoreettinen pitoisuus	Mitattu pitoisuus (ka)	Min	Max	Saanto% (ka)	STD-%	kpl
Natrium							
RE		2,822	2,727	2,953		2,4%	9
RE+2.5ml	3,251	3,289	3,239	3,325	107,6%	1,0%	9
RE+5ml	3,681	3,710	3,642	3,760	102,9%	1,3%	9
RE+10ml	4,540	4,548	4,458	4,614	100,4%	1,4%	9
Ammonium							
RE		2,428	2,325	2,517		2,8%	9
RE+2.5ml	3,143	3,201	3,125	3,249	107,4%	1,5%	9
RE+5ml	3,859	3,913	3,803	3,972	103,5%	1,7%	9
RE+10ml	5,291	5,338	5,218	5,411	101,5%	1,5%	9
Kalium							
RE		1,075	1,048	1,143		2,7%	9
RE+2.5ml	1,548	1,557	1,536	1,58	101,8%	0,9%	9
RE+5ml	2,021	2,027	1,993	2,056	100,6%	1,1%	9
RE+10ml	2,968	2,957	2,902	2,993	99,5%	1,3%	9
Kalsium							
RE		1,449	1,234	1,573		7,1%	8
RE+2.5ml	3,913	3,772	3,605	3,876	94,4%	2,8%	9
RE+5ml	6,377	6,249	6,149	6,306	97,4%	1,0%	9
RE+10ml	11,304	11,179	11,02	11,28	98,8%	0,7%	9
Magnesium							
RE		0,427	0,394	0,450		4,5%	8
RE+2.5ml	0,916	0,938	0,911	0,993	104,4%	3,5%	9
RE+5ml	1,405	1,409	1,386	1,431	100,3%	1,1%	9
RE+10ml	2,384	2,389	2,352	2,408	100,2%	0,7%	9

7.3 Anionien saantokokeet

Taulukossa 4 on kuvattu anionien saantokokeiden tulokset. Alkuperäisenä näytteenä käytetystä Ruskon raakavedestä ei löytynyt lainkaan nitraattia. Anionien saantokokeiden tulokset olivat hyviä. Kaikkien näytesarjojen saannot olivat lähellä 100% ja keskihajonta oli lähes kaikissa sarjoissa alle 1%. Nitraatin pienimmässä lisäsnäytteessä oli hieman suurempi keskihajonta 1,8% kuin muissa analyyseissa. Myös anionien saantokokeet tehtiin luvussa 6.1.1 kuvatulla viallisella neulalla, mutta kokeet onnistuivat neulasta huolimatta hyvin. Näyteliuos kulkee injektioneulalta anionilooppiin huomattavasti lyhyemmän matkan kuin kationilooppiin. On todennäköistä, että neulan tukkeutuminen ei ole vaikuttanut anionien tuloksiin yhtä lailla kuin kationien tuloksiin.

7.4 Määrittämissrajat ja toteamisrajat

Määrittämissrajat ja toteamisrajat määritettiin sellaisen laimennetun kontrollinäytteen keskihajonnasta, jossa analysoitavilla ioneilla on pieni pitoisuus. Anioninäytteeksi valittiin MultiAnioni 200x ja kationinäytteeksi MultiCat 333x. Lasketut rajat on esitetty taulukossa 5. Kaliumin määrittämissrajasta tuli varsin korkea. Kaliummittausten suuri keskihajonta voi liittyä esimerkiksi 7.1 luvussa esitettyihin syihin. Kaliumin mittaustarkkuutta voidaan parantaa kehittämällä mittaussuunnitelmia esimerkiksi 6.1.2 luvussa mainittujen suodatinpaperiin liittyvien seikkojen suhteen. Kalsiumin tulosten hajonta ja siitä seuraava hieman suuri määrittämissraja saattaa johtua ympäristöstä tulevasta kalkista.

TAULUKKO 4. Anionien saantokokeiden tulokset

Näyte ja lisäys	Teoreettinen pitoisuus	Mitattu pitoisuus (ka)	Min	Max	Saanto% (ka)	STD-%	kpl
Fluoridi							
RR		0,120	0,118	0,121		0,97%	9
RR+5ml	0,314	0,312	0,311	0,314	99,1%	0,35%	9
RR+10ml	0,508	0,503	0,499	0,505	98,6%	0,39%	9
RR+20ml	0,896	0,888	0,882	0,893	99,0%	0,40%	9
Kloridi							
RR		3,247	3,231	3,265		0,36%	9
RR+5ml	5,585	5,585	5,565	5,601	100,0%	0,25%	9
RR+10ml	7,922	7,935	7,901	7,958	100,2%	0,27%	9
RR+20ml	12,60	12,73	12,68	12,79	101,3%	0,30%	9
Nitraatti							
RR		-	-	-	-	-	9
RR+5ml	0,5648	0,5636	0,549	0,575	99,8%	1,8%	9
RR+10ml	1,1296	1,124	1,106	1,138	99,5%	1,0%	9
RR+20ml	2,2592	2,260	2,239	2,277	100,0%	0,6%	9
Sulfaatti							
RR		7,9839	7,921	8,018		0,41%	9
RR+5ml	10,0845	10,0996	10,053	10,132	100,6%	0,29%	9
RR+10ml	12,1855	12,1882	12,135	12,249	100,1%	0,29%	9
RR+20ml	16,3871	16,4032	16,344	16,455	100,2%	0,25%	9

TAULUKKO 5. Määritys- ja toteamisrajat

Analyysi	Toteamisraja (mg/l)	Määritysraja (mg/l)	Analyysi	Toteamisraja (mg/l)	Määritysraja (mg/l)
F⁻	0,006	0,02	Na⁺	0,06	0,20
Cl⁻	0,063	0,21	NH₄⁺-N	0,03	0,10
NO₃⁻-N	0,003	0,01	K⁺	0,16	0,53
SO₄²⁻	0,069	0,23	Ca²⁺	0,26	0,88
			Mg²⁺	0,04	0,13

7.5 Kalibrointisuorat

Laitteen kalibrointisuorat uusitaan noin kuukauden välein. Jokaisessa ajossa on mukana yksi kalibrointiliuoksen laimennuksista sertifioitujen kontrollinäytteiden lisäksi. Liitessä 3 on esitetty erään kalibroinnin tulokset. Taulukossa 6 on kooste kalibrointisuorien selitysasteista (R^2). Selitysaste on korrelaatiokertoimen neliö ja sen tulisi olla mahdollisimman lähellä yhtä. Kationien kalibrointisuorat ovat lineaarisia, kun taas anionien suorat ovat kvadraattisia suppressorin vaikutuksen vuoksi. Suurimmassa osassa kalibrointisuorista korrelaatiokerroin oli erittäin lähellä yhtä. Kalsiumin ja magnesiumin kontrollikäyrissä oli yleisesti enemmän hajontaa ja pienemmät korrelaatiokertoimet kuin muiden ionien kontrollikäyrissä.

TAULUKKO 6. Kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet

Analyysi	R^2	Analyysi	R^2
F⁻	0.999935	Na⁺	0.999914
Cl⁻	0.999934	NH₄⁺-N	0.999995
NO₃⁻-N	0.999983	K⁺	0.999915
SO₄²⁻	0.999971	Ca²⁺	0.99767
		Mg²⁺	0.99984

7.6 Retentioajat

Ionien retentioaikoja seurattiin 3 kuukauden ajan. Kationien retentioajat muuttuivat merkittävästi, kun otettiin käyttöön uusi pullo dipikoliinihappoa eli DPA:ta. Samalla kationieluuntin johtokyky muuttui noin 720 $\mu\text{S}/\text{cm}$:stä 705:een $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ilmeisesti laitteen mukana tullut avattu dipikoliinihappo oli päässyt vanhenemaan. Retentioajat pysyivät stabiileina uuden dipikoliinihapon käyttöönoton jälkeen. Taulukoissa 7 ja 8 on esitetty anionien ja kationien retentioajat. Näytteinä on jätevesiä, standardiliuoksia, kontrollinäytteitä ja talousvesiä.

Kationeista on esitetty vertailun vuoksi vanhentuneen dipikoliinihapon retentioajat. Tuoreella dipikoliinihapolla retentioajat olivat pidemmät alkuperäiseen verrattuna. Kalsiumin ja magnesiumin kohdalla esiintyy paljon vaihtelua retentioajoissa, koska retentioaika ja piikin muoto vaihtelevat ionin konsentraation mukaan. Suuremmilla pitoisuuksilla retentioaika lyhenee.

TAULUKKO 7. Anionien retentioajat 18.6 – 2.9.2013

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻
Keskiarvo	3,48	5,25	9,12	14,39
Minimi	3,38	5,22	8,9	13,93
Maksimi	3,61	5,57	9,51	14,56
Keskihajonta	0,01	0,03	0,1	0,09
Keskihajonta%	0,38%	0,53%	1,14%	0,64%
Analyysimäärä	326	336	321	334

TAULUKKO 8. Kationien retentioajat 23.7 – 2.9.2013

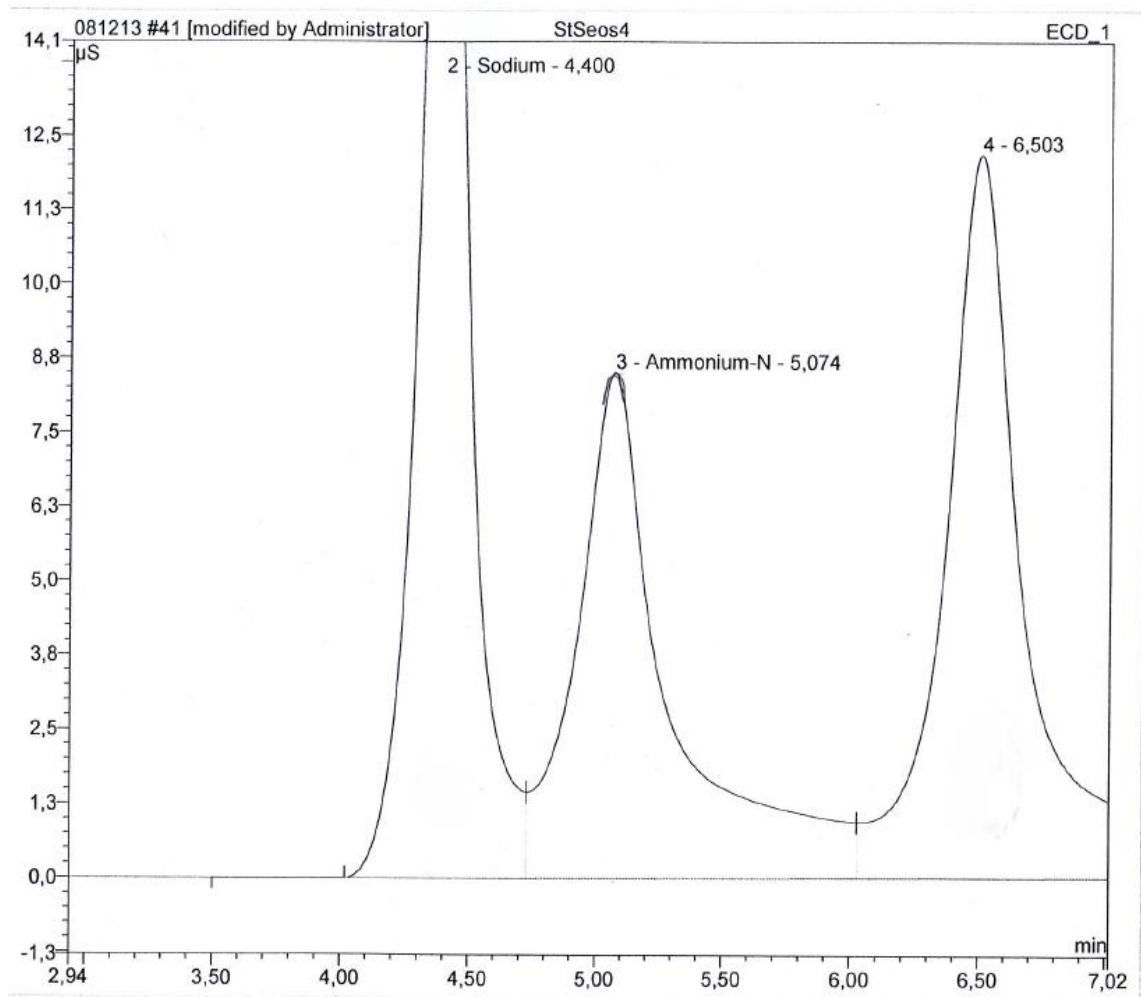
	Na⁺	NH₄⁺-N	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺
Keskiarvo (vanha DPA 29.5-22.7)	5,55	6,17	8,32	14,25	18,05
Keskiarvo (uusi DPA 23.7-2.9)	5,67	6,33	8,49	15,73	19,65
Minimi	5,56	6,19	8,27	13,72	17,6
Maksimi	6,01	6,49	8,94	17,04	21,09
Keskihajonta	0,07	0,05	0,08	0,79	0,61
Keskihajonta-%	1,32%	0,83%	0,95%	5,04%	3,11%
Analyysimäärä	443	375	442	342	414

8 VERTAILUKELPOISUUS

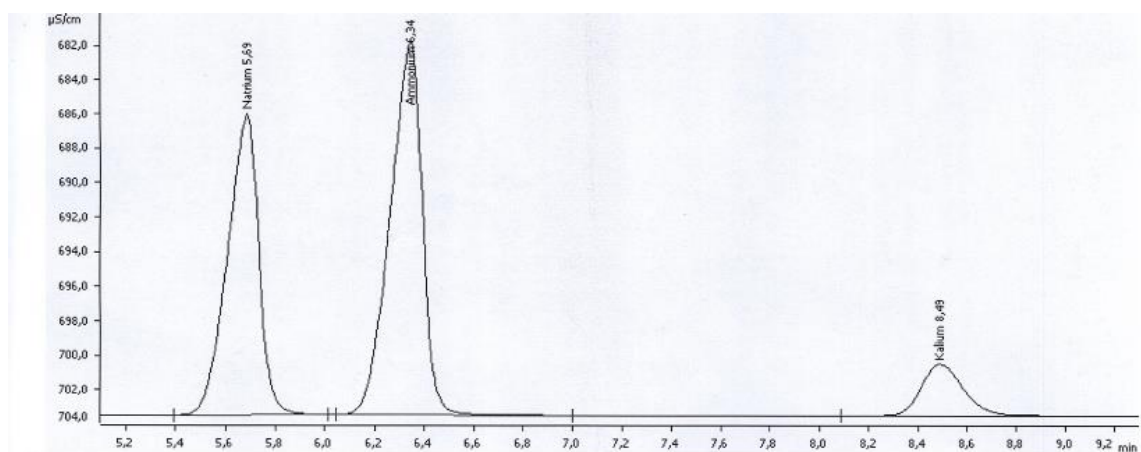
8.1 Ammoniumvertailu

Ammoniumia tutkitaan Viemärlaitoksen laboratoriossa spektrofotometrisellä indofenolimenetelmällä. Indofenolimenetelmän kuvaus on liitessä 4. Uuden ionikromatografian ammoniummittauksia verrattiin alustavasti indofenolimenetelmän tuloksiin. Vanhan ionikromatografian mittaukset tehtiin Tampereen Vesi (2008) menetelmäohjeen mukaisesti. Indofenolimenetelmässä näytteitä ei suodateta toisin kuin IC-menetelmässä. Ionikromatografiset menetelmät mittaavat vain näytteen liuenneita ioneja, koska kiintoaineessa kiinni olevat ionit poistuvat suodatuksen yhteydessä. Mikäli IC:llä halutaan mitata myös liukenemattomia ioneja, tulisi näytteet käsitellä ennen suodatusta. Sikäli indofenolimenetelmä ei ole täysin vertailukelpoinen IC-menetelmiin likaisia näytteitä analysoidessa, mutta sitä voidaan pitää suuntaa antavana. Likaisissa jätevesissä ammoniumia voi poistua kiintoaineen suodatuksen yhteydessä. Siitä syystä indofenolimenetelmän tuloksen voi olettaa olevan yleensä vähintään hieman suurempi kuin ionikromatografisen menetelmän tuloksien. Uuden IC:n tuloksia verrattiin sekä indofenolimenetelmään että vanhaan laitteeseen.

Vanhassa laitteessa näytepiikkien erotuskyky oli heikko. Kuvassa 7 on esimerkki vanhan ionikromatografian ammoniumpiikistä. Ensimmäinen piikki on natrium retentioajalla 4,3. Toinen piikki on ammonium retentioajalla 5 ja kolmas piikki on kalium retentioajalla 6,5. Ammoniumpiikki menee päällekkäin viereisen natriumpiikin kanssa ja jatkuu pitkälle kaliumpiikkiin saakka. Kuvassa 8 on esimerkki uuden Metrohmin ionikromatografian erotuskyvystä. Piikit erottuvat uudessa ionikromatografissa erittäin hyvin. Vanhassa ionikromatografissa ammoniakkin kalibrointi tehtiin piikin korkeuden mukaan, mutta on oletettavaa, että viereiset natrium- ja kaliumpiikit ovat saattaneet vaikuttaa ammoniakkin tuloksiin. Lisäksi ammoniumpiikeissä havaittiin vaihtelua pinta-alan ja leveyden suhteen erityyppisissä näytteissä, vaikka korkeus ja korkeuden mukaan laskettu konsentraatio olivat samansuuruisia. Näistä syistä vanhan ionikromatografian tuloksien oikeellisuudesta ei voida olla varmoja.



Kuva 7. Vanhan laitteen natrium-, ammonium- ja kaliumpiikit

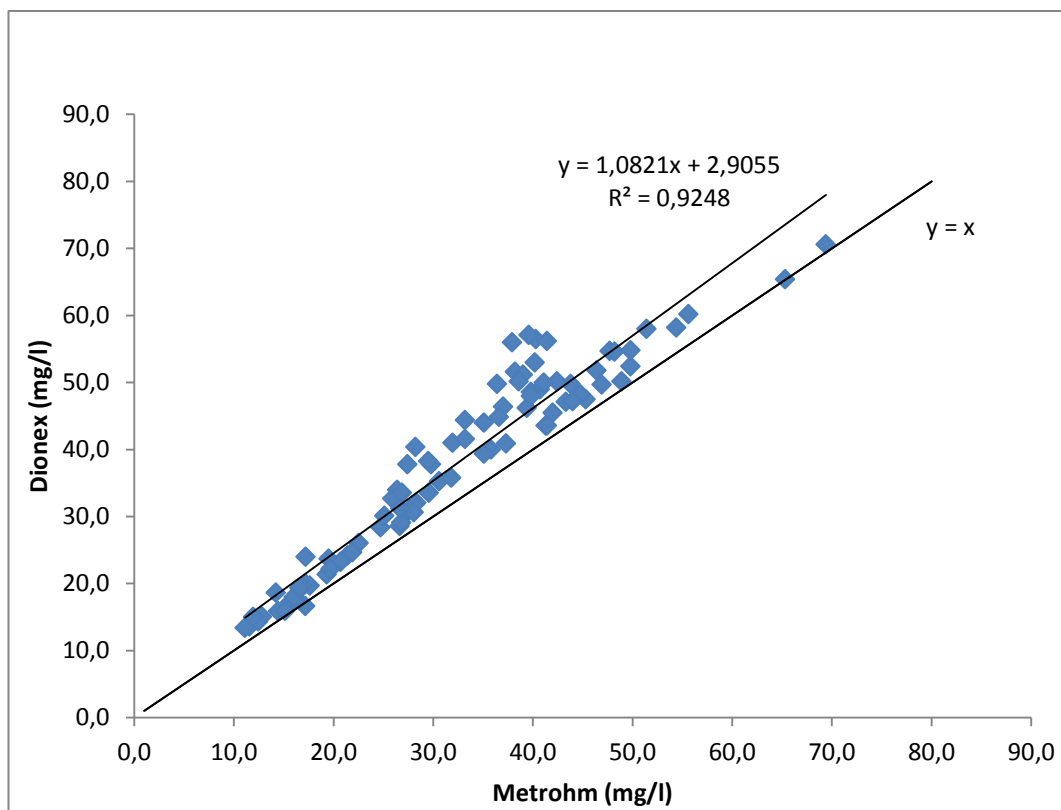


Kuva 8. Uuden laitteen natrium-, ammonium- ja kaliumpiikit

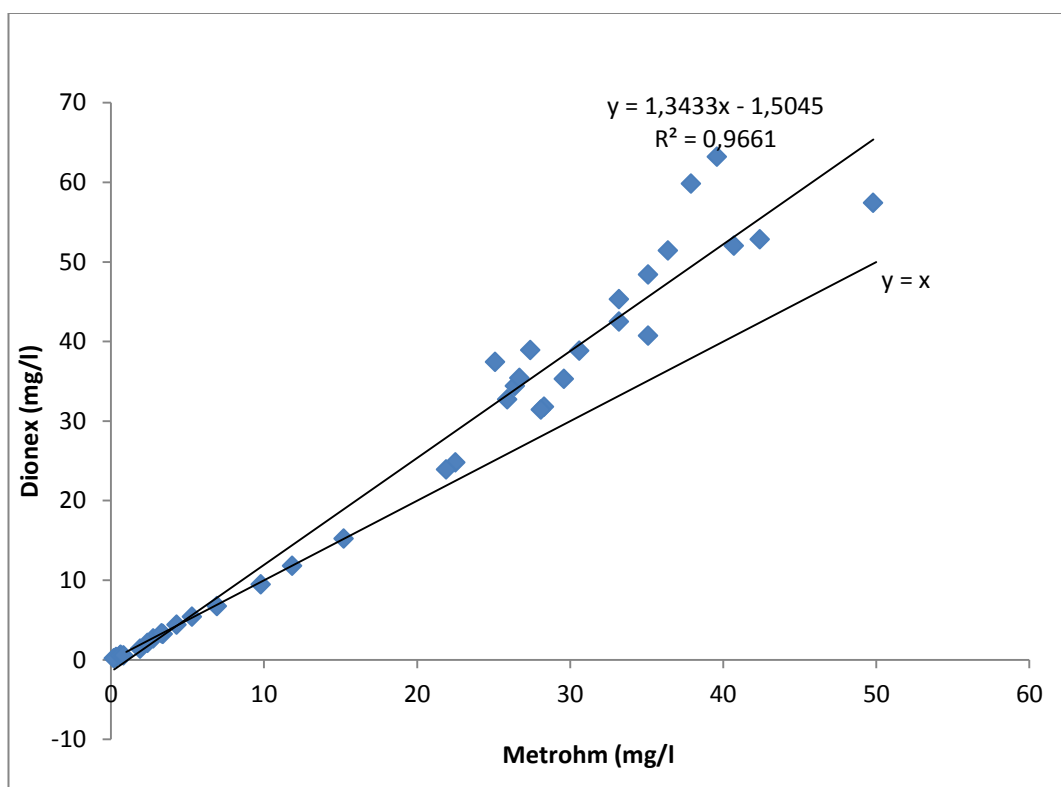
Kuviossa 1 on esitetty regressiosuora vanhan ja uuden laitteen välillä. Regressiosuorissa uuden laitteen tulokset ovat x-akselilla ja vertailtavan menetelmän tulokset y-akselilla.

Jos regressiosuoran kulmakerroin on lähellä yhtä, antavat menetelmät samansuuruisia tuloksia. Korrelaatiokerroin ja siitä laskettava selityste se kuvaavat tulosten vaihtelevuutta menetelmiä verrattaessa. Uuden ionikromatografian tulokset ovat noin 10% pienempiä kuin vanhalla mitatut. On epäiltävää, että luvussa 6.1.1 kuvatut injektioneulan viat ovat saattaneet vaikuttaa tuloksiin. Kuviossa 2 on esitetty regressiosuora indofenolimenetelmän ja uuden ionikromatografian tulosten välillä. Menetelmät vastaavat hyvin toisiaan tarkasteltaessa sellaisia näytteitä, joiden pitoisuus on välillä 0 – 15 mg/l. Näytteet olivat käsiteltyjä jätevesiä, joissa kiintoaine- ja ammoniumpitoisuudet ovat pieniä. Uuden laitteen tulokset poikkeavat paljon näytteissä, joissa mitattu ammoniumpitoisuus on yli 30 mg/l. Suurien pitoisuuksien näytteet ovat käsittelemättömiä ja esikäsiteltyjä jätevesiä, joissa on paljon kiintoainetta.

Tuloksien perusteella uusi laite mittasi pienempiä ammoniumpitoisuuksia verrattuna sekä vanhaan ionikromatografiin että indofenolimenetelmään, kun näytteinä oli paljon kiintoainetta sisältäviä jätevesiä. Käsiteltyjen puhtaiden jätevesien kohdalla uusi laite antoi samansuuruisia tuloksia kuin indofenolimenetelmä. Kyseisiä näytteitä ei voitu mitata vanhalla ionikromatografilla, koska sen erotuskyky ei riittänyt niin pieniin pitoisuuksiin. Osa menetelmien välisestä poikkeamasta johtunevat 6.1.1 luvussa kuvatuista injektioneulaan liittyvistä ongelmista. Indofenolimenetelmä mittaa kuitenkin kaikkea näytteessä olevaa ammoniumia, kun taas ionikromatografi mittaa vain liuenneita ioneja. Osa menetelmien välisestä erosta voi johtua kiintoaineessa kiinni olevasta ammoniumista.



KUVIO 1. Ammoniumin regressiosuora vanhan ja uuden laitteen välillä



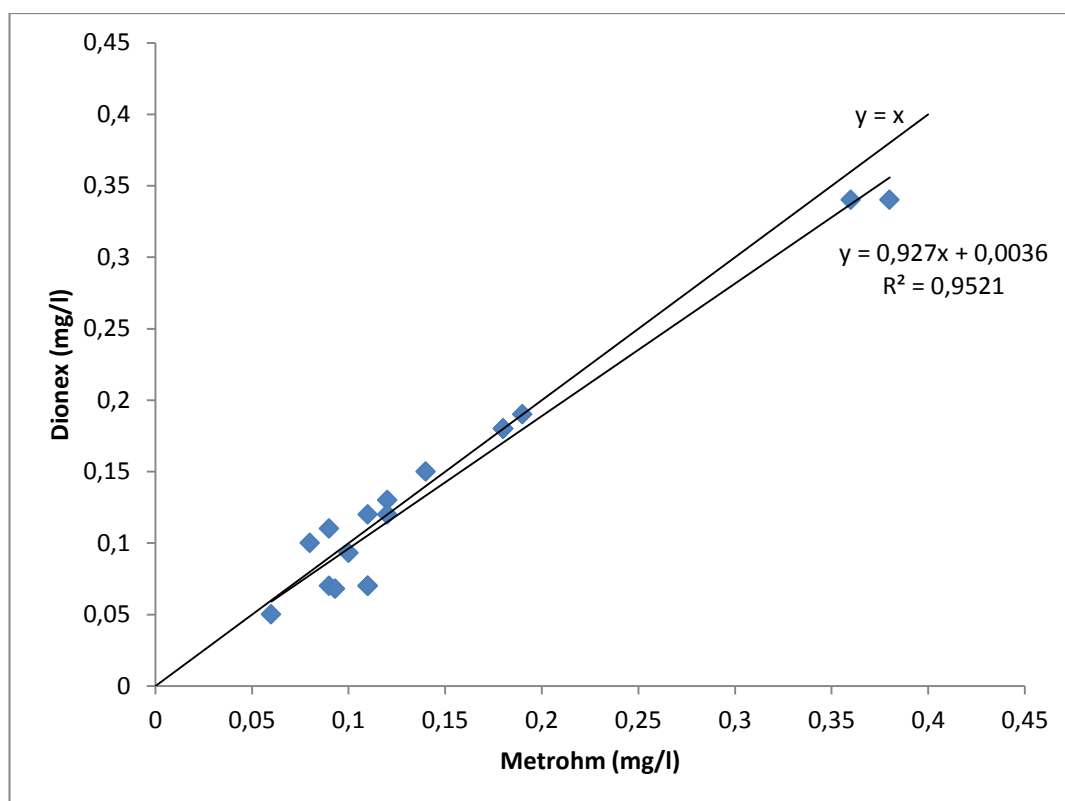
KUVIO 2. Ammoniumin regressiosuora uuden IC:n ja indofenolimenetelmän välillä

8.2 Anionivertailu

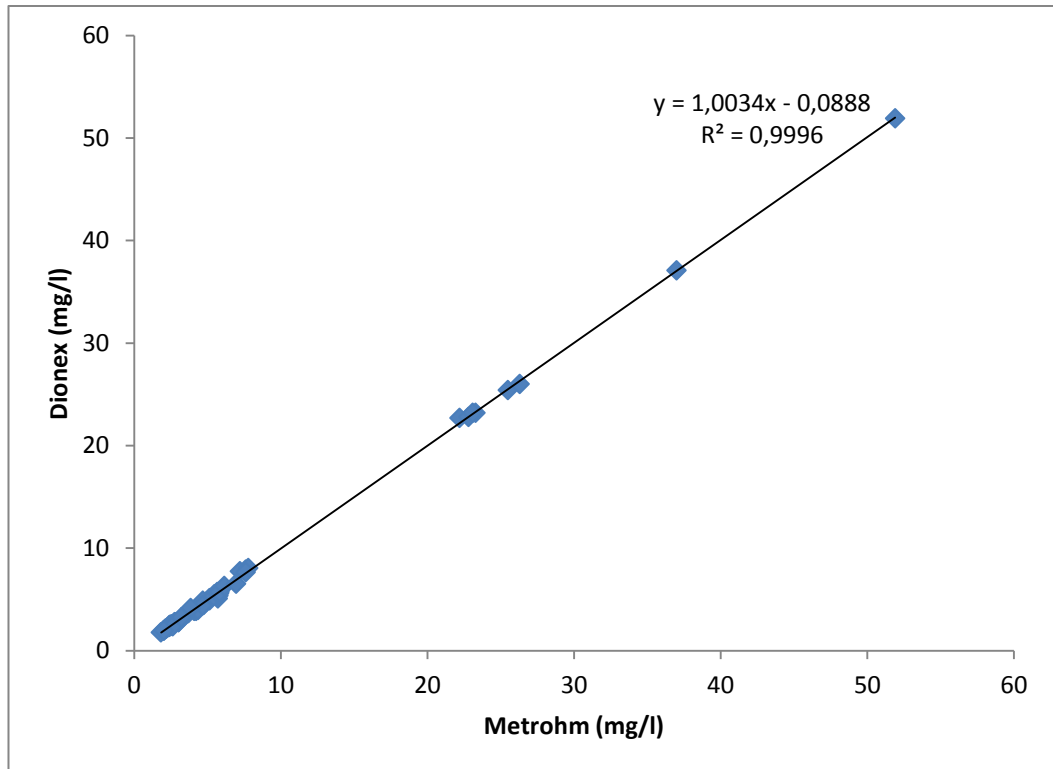
Näytteinä oli sekä jätevesiä että talousvesiä. Anionimittausten regressiokäyrät on esitetty kuvioissa 3, 4, 5 ja 6. Taulukossa 9 on regressioanalyysien kooste. Kloridin, nitraatin ja sulfaatin kohdalla vanha ja uusi ionikromatografi antoivat samankaltaisia tuloksia, koska taulukossa 9 esitetyt kulmakertoimet ovat lähellä yhtä. Fluoridilla on selvästi pienempi kulmakerroin. Mitatuissa vesinäytteissä oli pieni fluoridipitoisuus ja konsentraatiot sijoittuivat kalibrointikäyrän alkupäähän. Useimmissa vesinäytteissä fluoridipitoisuus oli alle laitteen määrittäysrajan, joten vertailunäytteitä ei saatu yhtä paljon kuin muissa anioneissa.

TAULUKKO 9. Anionivertailun regressioanalyysin kooste

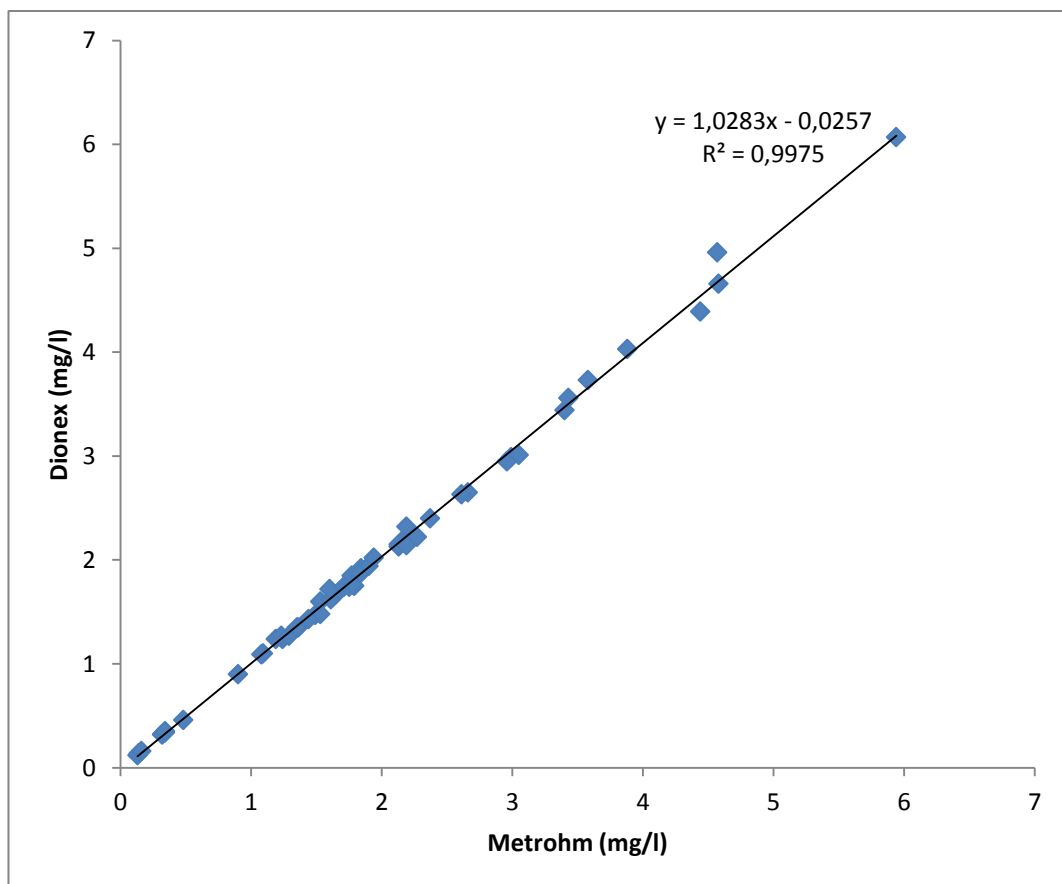
Analyysi	Kulmakerroin	R ²	Analyysimäärä
F ⁻	0.927	0.9521	18
Cl ⁻	1,0034	0,9996	62
NO ₃ ⁻ -N	1.0283	0.9975	54
SO ₄ ⁻²	1.0034	0.9996	62



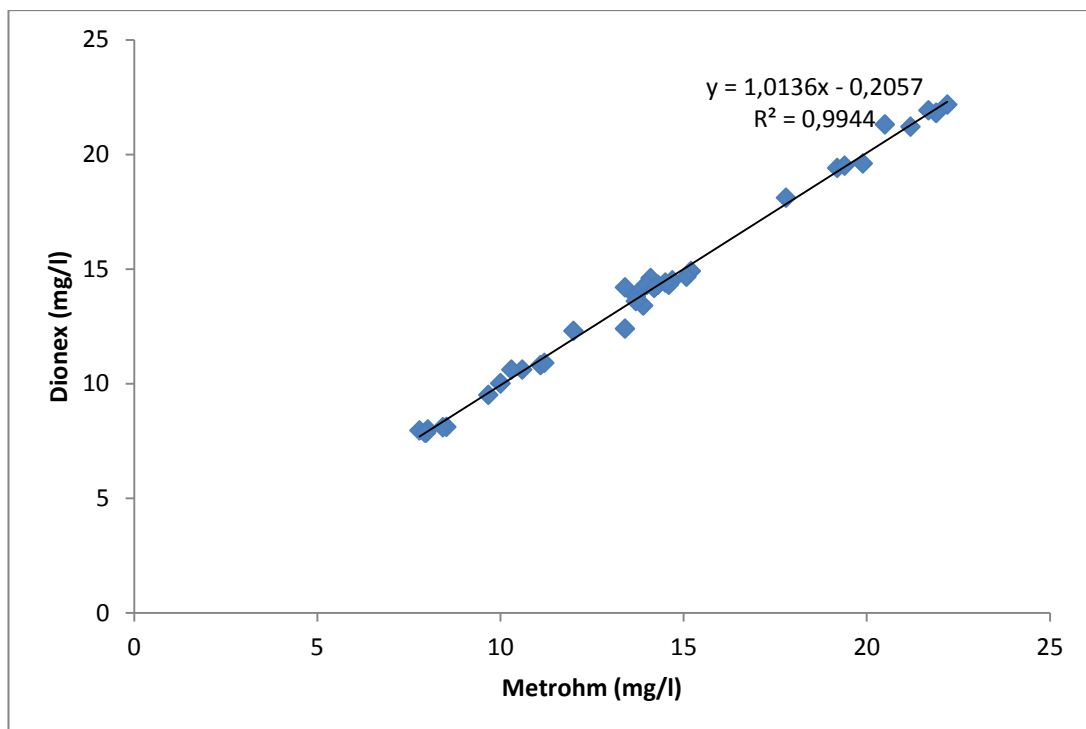
KUVIO 3. Fluoridin regressiosuora



KUVIO 4. Kloridin regressiosuora



KUVIO 5. Nitraatin regressiosuora



KUVIO 6. Sulfaatin regressiosuora

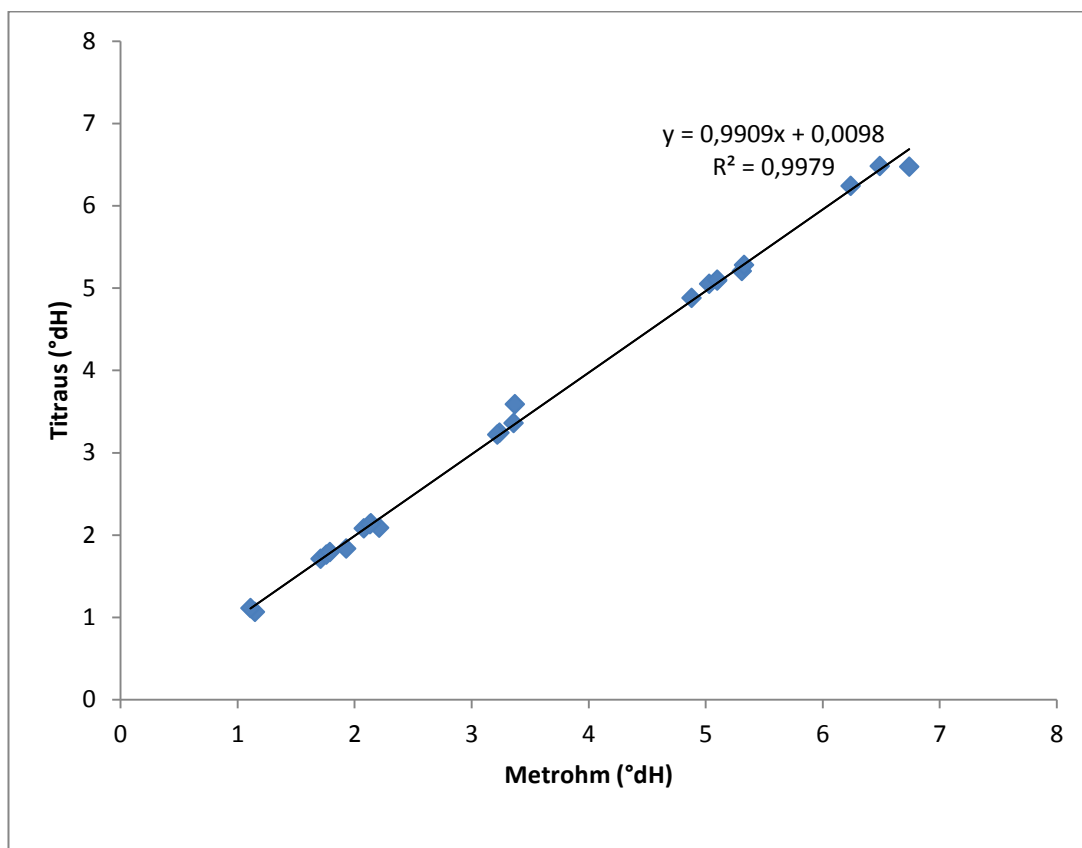
8.3 Kovuusvertailu

Kalsiumia ja magnesiumia ei ollut mitattu laboratoriossa aikaisemmin. Niiden kohdalla suoritettiin alustava vertailu talousvesilaboratorion kovuustitraukseen. Kovuus määritettiin näytteistä EDTA-titrauksella, jonka tuloksia verrattiin mitattujen kalsium- ja magnesiumipitoisuuksien avulla lasketulla kovuudella. Kovuustitrauksen menetelmä on esitetty liittessä 5. Kovuutta tarkasteltiin viitenä eri päivänä 22 näytteestä. Menetelmiä verrattiin Excelin regressioanalyysillä. Regressiosuora on esitetty kuviossa 7. Korrelaatio- ja kulmakerroin on esitetty taulukossa 10. Kovuus määritettiin saksalaisina kovuusasteina (°dH).

Kulmakertoimen tulisi olla mahdollisimman lähellä yhtä, jotta tulokset vastaisivat toisiaan ja se oli 0,99. Näiden tulosten perusteella titrauksen ja IC:n kovuusmittaukset olivat vertailukelpoisia, mutta ionikromatografian tulokset olivat hieman suurempia kuin titrauksen. Titratessa silmämääräisesti tiettyyn värisävyyn tulokset saattavat vaihdella analyysin tekijän käden jäljen vuoksi.

TAULUKKO 10. Kovuuden regressioanalyysi

Selitysaste R ²	0,9979
Kulmakerroin	0,9909
Analyysimäärä	23 kpl



KUVIO 7. Kovuusvertailun regressiosuora

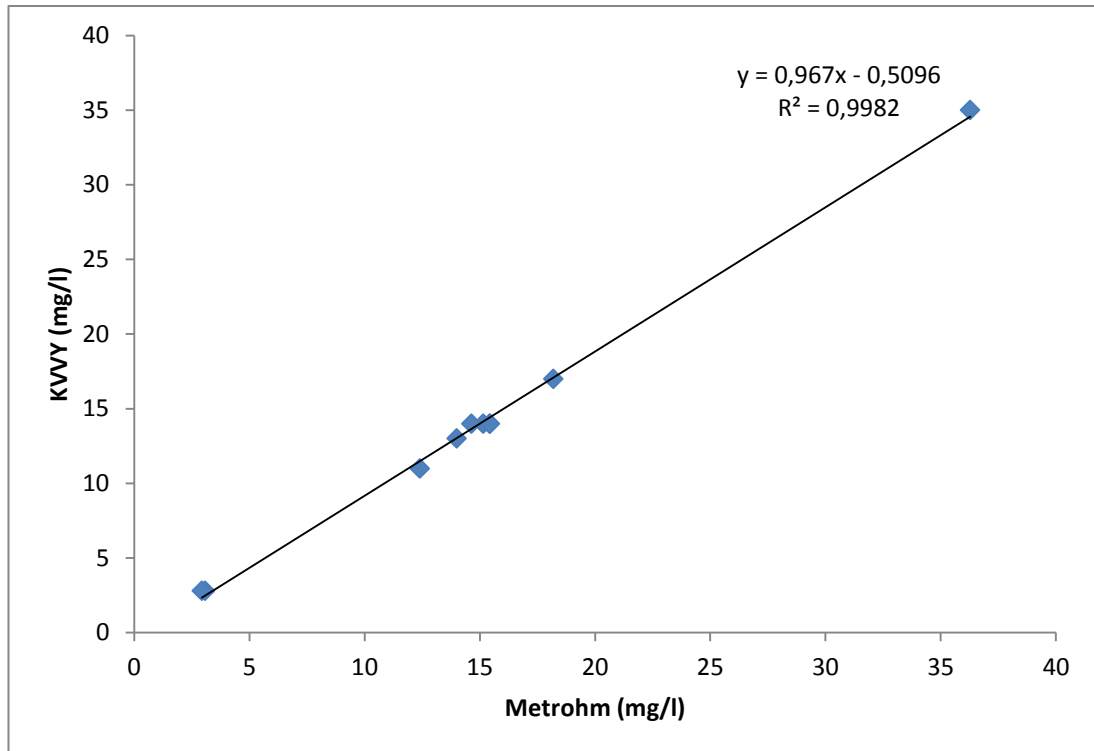
8.4 Kationien vertailututkimus

Vanhalla ionikromatografilla ei tehty kalsiumin, magnesiumin, kaliumin ja natriumin analyyseja erilaisten ongelmien vuoksi. Talousvesistä ja pohjavesistä on lähetetty näytteet 4-6 kertaa vuodessa Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistykselle analysoitaviksi, jossa ne tutkitaan induktiivisesti kytketyllä plasmalla (ICP). Uudella ionikromatografilla tehtiin kationianalyysit KVVY:lle lähetetyistä näytteistä vertailun vuoksi. KVVY ilmoitti tulokset kahdella merkitsevällä numerolla, joten tulosten pyöristys voi aiheuttaa virhettä vertailussa.

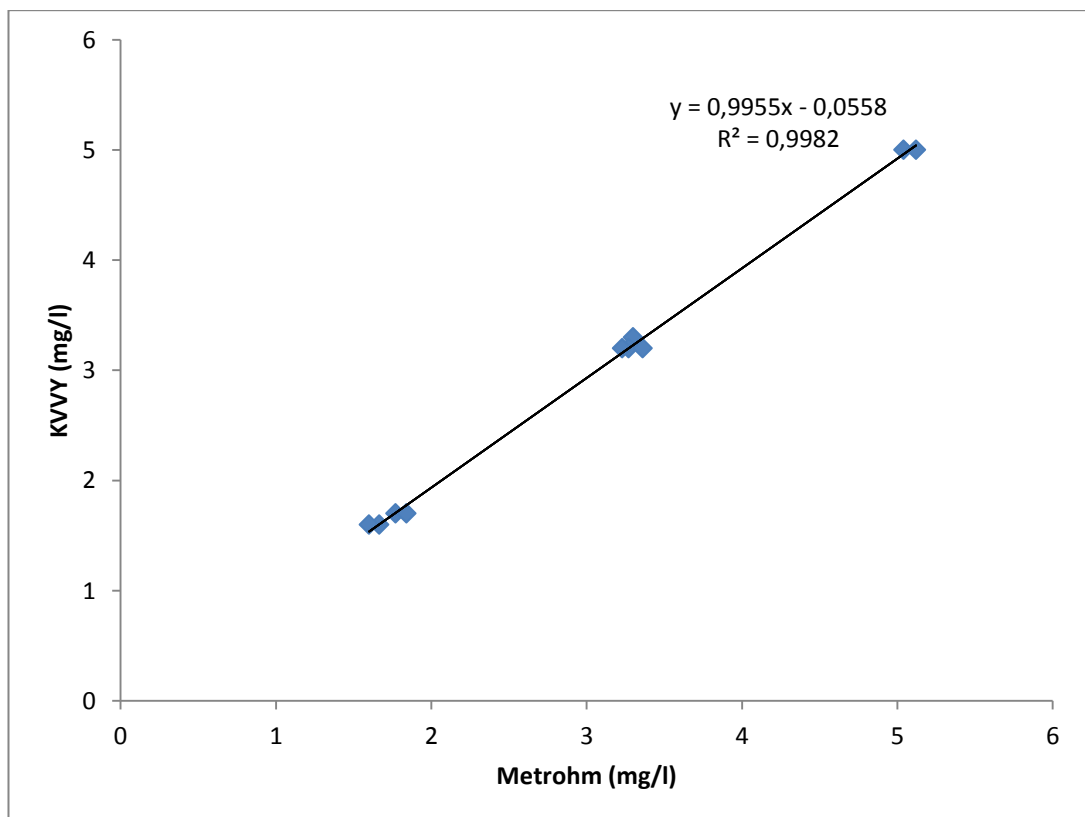
Kuviossa 8, 9, 10, ja 11 on esitetty vertailujen regressiosuorat. Uuden ionikromatografian tulokset on asetettu X-akselille ja alihankkijan ilmoittamat tulokset Y-akselille. Taulukossa 11 on kooste suorien korrelaatio- ja kulmakertoimista. Kulmakertoimen tulisi olla mahdollisimman lähellä yhtä, että tulokset ovat vertailukelpoisia. Kulmakerroin on lähellä yhtä kaliumin suhteen. Natriumissa, kalsiumissa ja magnesiumissa ionikromatografi antaa hieman suurempia tuloksia. Natriumin suhteen tulokset olivat johdonmukaisesti suurempia. Magnesiumin ja kalsiumin tuloksissa oli enemmän hajontaa, joka näkyy pienempinä korrelaatiokerroimina. Ionikromatografi mittasi useimmissa analyyseissä hieman suurempia arvoja alihankkijan ilmoittamiin tuloksiin nähden. Osa erosta saattaa tulla alihankkijan tulosten pyöristämisestä. Ionikromatografian toimintakunnosta ei ole varmuutta vertailuajalta 6.1 kohdassa esitettyjen ongelmien vuoksi. Vertailua voidaan kuitenkin pitää suuntaa antavana ja suuria poikkeamia alihankkijan tuloksiin ei esiintynyt.

TAULUKKO 11. Kationien KVVY vertailun kooste

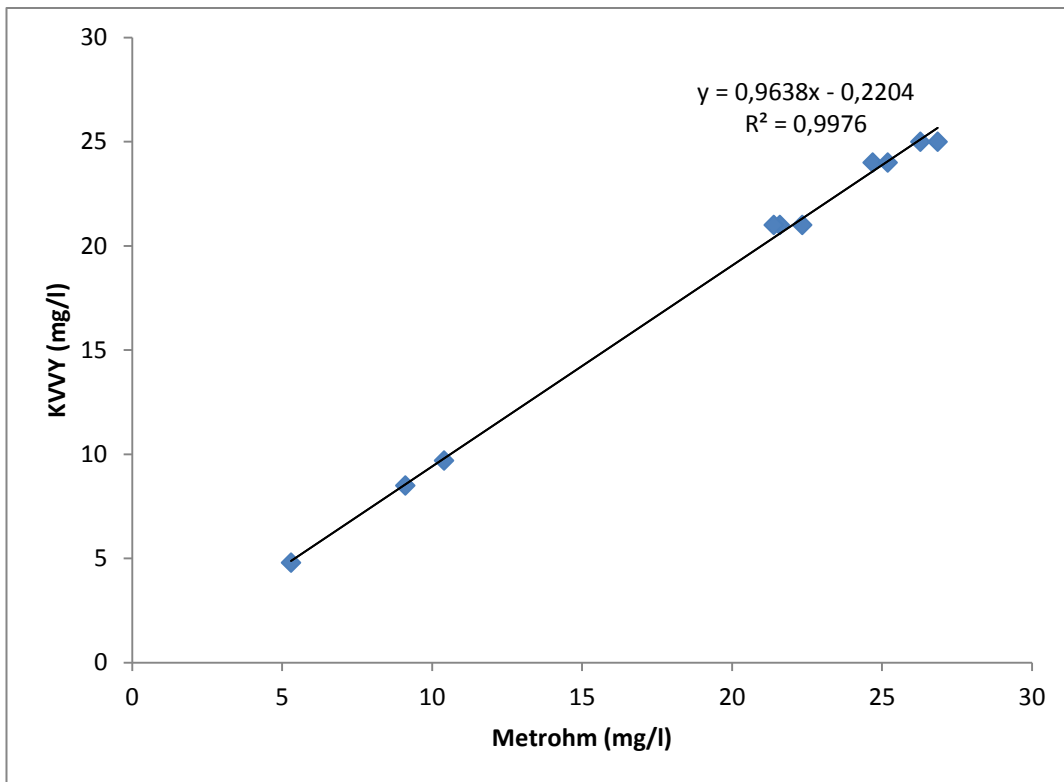
Analyysi	Kulmakerroin	Korrelaatiokerroin	Analyysimäärä
Na⁺	0.967	0.9982	10
K⁺	0.9955	0.9982	10
Ca²⁺	0.9638	0.9776	10
Mg²⁺	0.9638	0.9886	10



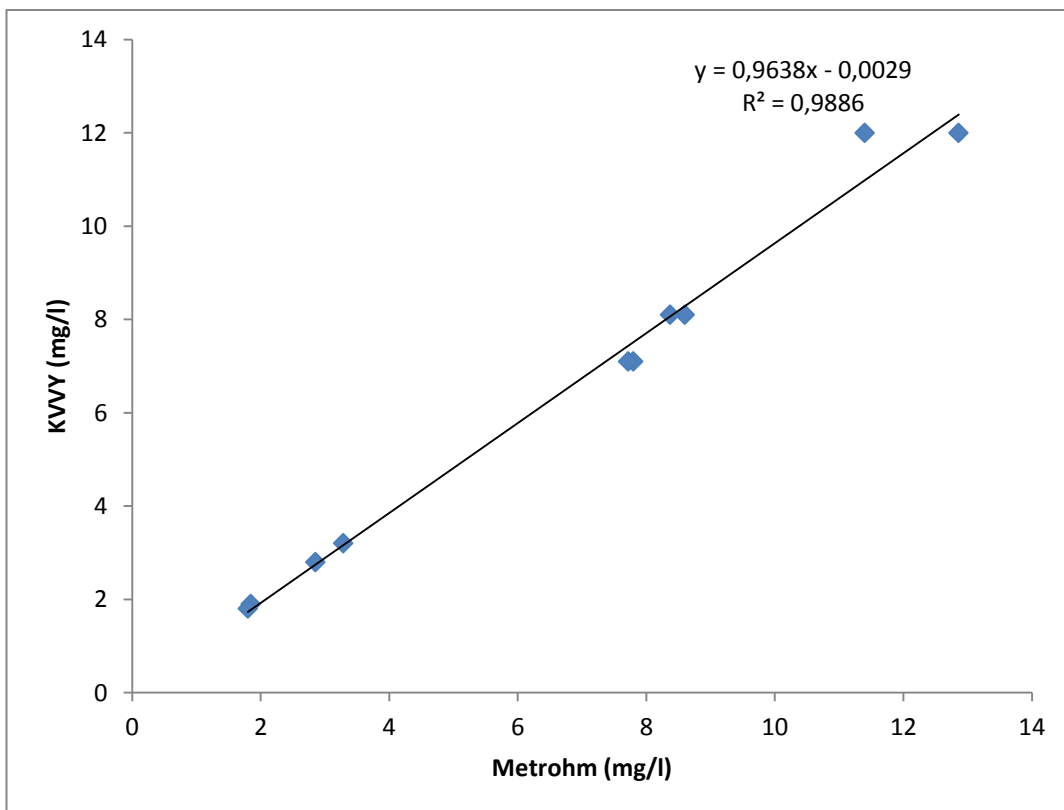
KUVIO 8. Natriumin regressiosuora



KUVIO 9. Kaliumin regressiosuora



KUVIO 10. Kalsiumin regressiosuora



KUVIO 11. Magnesiumin regressiosuora

8.5 Laboratorioiden välinen vertailututkimus

Laboratorio osallistui Suomen Ympäristökeskuksen järjestämiin pätevyyskokeisiin 2013 vuoden loppupuolella. Tulokset on esitetty liittessä 6. Näytteiden nimissä ensimmäinen kirjain kertoo näytteen tyyppin. A-kirjaimella alkavat näytteet ovat synteettisiä näytteitä, D-kirjaimella alkavat talousvesiä ja G-kirjaimella alkavat raakavesiä. Kokeissa kaikkien anionien eli fluoridin, kloridin, nitraatin, ja sulfaatin mittaukset onnistuivat erinomaisesti. Nitraatin A4N näytteessä suuri ilmoitettu poikkeama johtuu tulosten näppäilyvirheestä, mutta laitteen mittaama tulos vastasi lähes täsmälleen laboratorioiden keskiarvoa.

Kationien tuloksissa oli enemmän hajontaa kuin anionien tuloksissa. Natriumin ja ammoniumin tulokset vastasivat hyvin SYKE-kokeisiin osallistuneiden laboratorioiden tulosten keskiarvoja. Ammoniumin tulokset ilmoitettiin indofenolimenetelmällä mitattuina, mutta tulokset mitattiin vertailun vuoksi myös ionikromatografilla. Ionikromatografian tulokset vastasivat hyvin SYKE-kokeiden tuloksia. Kaliumin näytteistä pienimmän pitoisuuden analyysi epäonnistui hieman ja ionikromatografi näytti SYKE-tuloksiin verrattuna suurempaa tulosta. Näytteen pitoisuus on lähellä kaliumin määritysrajaa ja poikkeama voi johtua 6.1.2 luvussa kerrotuista suodatinpaperiin liittyvistä ongelmista. Kaliumin kahden muun näytteen tulokset vastasivat SYKE-kokeiden tuloksia.

Kalsiumin ja magnesiumin tulokset epäonnistuivat kahden näytteen osalta merkittävästi. Synteettisen näytteen tulos oli liian suuri kalsiumin ja magnesiumin osalta. Talousveden tulos oli liian pieni kalsiumin ja liian suuri magnesiumin suhteen. Raakavedessä kalsiumin ja magnesiumin mitatut pitoisuudet olivat hieman liian pieniä, mutta ero on hyväksyttävissä rajoissa. Tulokset poikkeavat eri suuntiin eri näytteissä, eli virheet tuskin johtuvat mistään systemaattisesta virheestä.

Kalsiumin ja magnesiumin analyyseissa havaittiin näytteen pH:n vaikuttavan joihinkin tuloksiin erityisesti silloin kun happamasta näytteestä siirryttiin emäksiseen tai toisinpäin. Jos näytteen pH oli paljon happamampi kuin edellisen näytteen, sen kalsium ja magnesium tulokset olivat liian suuria. Jos näytteen pH oli paljon emäksisempi kuin edellisen näytteen, sen kalsium ja magnesium tuloksista tuli liian pieniä. Kun kalsiumia

ja magnesiumia tutkittiin saantokokeissa luvussa 7.2, kaikissa näytteissä oli sama pH. Tällöin pH:sta johtuvat vaihtelut eivät välttämättä ole tulleet esille. Kalsiumin ja magnesiumin analyysi vaatisi todennäköisesti näytteiden happamoimisen. Eluentin pH pysyy samana kaikilla näytteille ja injektoitava näytteen määrä on pieni. Näytteen pH saattaa kuitenkin vaikuttaa näytteen kulkeutumiseen näyteputkesta injektiooppiin. Kationianalyseja ei saatu täysin toimintakykyiseksi ennen injektioneulan vaihtamista ja neulaan liittyvät ongelmat ovat saattaneet osin peittää muita kationianalyysiin liittyviä seikkoja. Jos kalsium ja magnesium analyysit halutaan jatkossa tehdä laboratoriossa, pitäisi selvittää näytteen happamoinnin vaikutusta tuloksiin kalsiumin ja magnesiumin kohdalla. Muiden ionien kohdalla ei havaittu pH:n muuttavan tuloksia merkittävästi.

9 POHDINTA

Validoinnin tuloksia voidaan pitää suuntaa antavina, mutta käyttöönottoa haitanneiden seikkojen vuoksi validointia ei voida pitää täydellisenä. Laitteen toimintaa seurataan jatkossa laboratoriossa henkilökunnan toimesta. Henkilökunta koulutettiin opinnäytetyön tekemisen aikana ja kirjoitettu menetelmäohje avustaa jatkossa laitteen käytössä. Anionianalyysit onnistuivat hyvin alusta lähtien ja on syytä uskoa, että injektioneulaan liittyvät ongelmat eivät ole vaikuttaneet merkittävästi anionilaitteen toimintaan. Anionimittaukset onnistuivat hyvin sekä opinnäytetyössä tehdyissä vertailuissa että laboratorion henkilökunnan pätevyyskokeissa.

Injektioneulan tukkeutuminen on todennäköisesti vaikuttanut erityisesti kationianalyysiin. Laite saatiin toimintakuntoiseksi ammoniumin, natriumin ja kaliumin suhteen. Kalsiumin ja magnesiumin analyyseissa havaittiin poikkeamia sekä opinnäytetyön kokeissa että pätevyyskokeiden tuloksissa. Ongelmat paikannettiin alustavasti näytteiden pH:sta johtuviksi, mutta tarkempi selvitys vaatisi lisätutkimusta. Jatkossa tulisi selvittää näytteiden happamointia laimealla typpihapolla kalsiumin ja magnesiumin analyyseissa.

Vanhalla ionikromatografilla oli tehty fluoridin, kloridin, nitraatin, sulfaatin ja ammoniumin analyyseja. Uusi laite saatiin toimintakuntoon kaikkien niiden ionien kohdalla, joita oli analysoitu vanhalla ionikromatografilla. Lisäksi natriumin ja kaliumin tulokset olivat alustavasti hyviä ja niitä ei teetetä jatkossa alihankkijalla. Kalsiumin ja magnesiumin analyyseiden saattaminen toimintakuntoiseksi vaatisi vielä jossain määrin työtä. Niiden osalta analyysejä teetetään jatkossa jonkin aikaa sekä alihankkijalla että omalla ionikromatografilla vertailun vuoksi.

LÄHTEET

Bliesner D. 2006. Validating Chromatographic Methods. A Practical Guide. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.

Cickaric D. & Derserk-Timotic I. & Onjia A. & Rajakovic L. 2005. Development of ion chromatography methods for the determination of trace anions in ultra pure water from power plants. Journal of the Serbian Chemical Society 70 (7) 995-1003

Ehder T. 2005. Metrologia. Kemia metrologian opas. Helsinki: Metrologian Neuvottelukunta

Faust B. 1997. Modern Chemical Techniques. London: Royal Society of Chemistry

Fritz J. & Gjerde D. 2009. Ion Chromatography. Fourth, Completely Revised and Enlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH

Fritz J. & Gjerde D. 2010. Discovery and Early Development of Non-Suppressed Ion Chromatography

Metrohm 2009. 883 Basic IC plus Manual. Herisau: Metrohm AG

Metrohm 2011. IC Equipment. Ultrafiltration – 6.530.010. Manual. Herisau: Metrohm AG

Metrohm 2013. 919 IC Autosampler Plus. Manual. Herisau: Metrohm AG

Michalski R. 2010. Environmental Applications of Ion Chromatography in Eastern and Central Europe. Journal of Chromatographic Science 48 (7), 559-565

Neal M. & Neal C. & Wickham H. & Harman S. 2007. Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales. Hydrology and Earth System Sciences 11 (1), 294-300

Niemi J. & Tervahattu H. & Vehkamäki H. & Martikainen J. & Laakso L. & Kulmala M. & Aarnio P. & Koskentalo T. & Sillanpää M. & Makkonen U. 2005. Characterization of aerosol particle episodes in Finland caused by wildfires in Eastern Europe. Atmospheric Chemistry and Physics 5, 2299-2310

SFS. 1976. Veden ammoniumtypen määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto

SFS. 2010. Kansainvälinen Metrologian Sanasto (VIM). Perus- ja Yleiskäsitteet Sekä Niihin Liittyvät Termit. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto

Tampereen Vesi 2002. Veden kokonaiskovuuden määrittäminen. Menetelmäohje.

Tampereen Vesi 2008. Vesinäytteiden anioni- ja kationimäärittäykset DX-120 ionikromatografilla. Menetelmäohje.

Tampereen Vesi 2012. Veden ammoniumtyppipitoisuuden määrittäminen. Indofenolimenetelmä. Menetelmäohje.

Tampereen Vesi 2013a. Jäteveden puhdistus. Luettu 5.11.2013. Päivitetty 23.10.2013.
<http://www.tampere.fi/vesi/toiminta/jatevedet/puhdistus.html>

Tampereen Vesi 2013b. Puhtaan Veden Puolesta. Luettu 5.11.2013.
http://www.tampere.fi/material/attachments/t/5vg0ErvO1/Tampereen_Veden_yleisesite.pdf

Ullah S. & Takeuchi M. & Dasgupta P. 2006. Versatile gas/particle ion chromatograph. Environmental Science & Technology 1 (40) 962-968

Weiss J. 2004. Handbook of Ion Chromatography. Third, completely revised and updated edition. Kääntänyt Tatjana Weiss. Weinheim: WILEY-VCH

Yiqiang Z. 2013. Introduction to Ion Chromatography (IC). Kuva. Luettu 15.12.2013.
<http://english.gyig.cas.cn/rs/fs/200908/W020090908614289976298.gif>

LIITTEET

LIITE 1. Liuokset ja reagenssit

Nimi	Käyttötarkoitus	Eränumero
0.1 M Na ₂ CO ₃	Anionieluentti	Useita
0.1M NaHCO ₃	Anionieluentti	”
0.1M HNO ₃	Kationieluentti	”
0.02M 2,6-pyridiini-karboksylihappo (dipikoliinihappo)	Kationieluentti	”
0.5M H ₂ SO ₄	Suppressoriliuos	”
Merck 1.19814.05 NaF 1000 mg/l	Anioni standardiliuos	HC386532
Merck 1.19897.05 NaCl 1000 mg/l	Anioni standardiliuos	HC376295
Merck 1.19811.05 NaNO ₃ 1000 mg/l	Anioni standardiliuos	HC274360
Merck 1.9898.05 KH ₂ PO ₄ 1000 mg/l	Anioni standardiliuos	HC274042
Merck 1.19813.05 SO ₄ 1000 mg/l	Anioni standardiliuos	HC258091
Fluka Multi Cation Standard 1 for IC (MultiCat) certified 11/04/2013	Kationi standardiliuos	BCBH9514V
Acculon Reference Standard IC-MAN-01- 1 (MultiAnioni) Multi-Component Anion Mix 1 certified 5/23/2012	Anioni kontrolliliuos	212055102
Multielement Ion Chromatography Anion Standard Solution (MultiElement) Certified 11/01/2012	Anioni kontrolliliuos	BCBH1546V
Acculon Reference Standard Multi-Component Cation Mix 1	Kationi kontrolli liuos	211115027

LIITE 2. Ionikromatografian menetelmäohje

Vesinäytteiden liuenneiden anionien ja kationien määritykset ionikromatografilla

1. MENETELMÄN SOVELTUVUUS

Menetelmä on tarkoitettu **liuenneiden** anionien ja kationien määrittämiseen kaikäntyyppisistä vesistä.

2. PERIAATE

Näytteet suodatetaan ennen analyysia. Suodatus poistaa kiintoaineen ja kiintoaineessa mahdollisesti kiinni olevat anionit ja kationit. Käytössä olevien Metrohmin ionikromatografien (883 Basic IC plus 2kpl) detektorien toiminta perustuu sähkönjohtavuuteen. Vesinäytteen tai sen laimennoksen ionit erotetaan toisistaan erotuskolonniin avulla. Anionieluettina käytetään Na₂CO₃/NaHCO₃-liuosta ja kationieluettina laimeata typpihappo-dipikoliinihappo-liuosta.

3. LAITTEET JA VÄLINEET

- vesi-imuri ja membraanisuodattimia (S&S 0.2µm, Ø47mm) veden suodatukseen ja kaasujen poistoon
- kertakäyttöruiskuja ja 0.2µm ruiskusuodattimia näytteiden suodatukseen
- IC-Putket ja korkit
- Metrohm 883 Basic IC plus ionikromatografi x2
- tietokone MagicNet-ohjelmistoineen ja tulostin
- Anionikolonni MetroSep A Supp 5 150/4.0 + Esikolonni Metrosep A Supp 4/5 Guard
- Kationikolonni MetroSep C4-150/4.0 + Esikolonni Metrosep C-4 Guard
- Autosampler 919 IC autosampler plus
-

4. REAGENSIT

Kaikkien reagenssien on oltava analyysipuhdasta laatua ellei toisin mainita.

4.1 Vesi

Käytä **liuosten valmistukseen ja laimennuksiin milli-Q-vettä** tai laadultaan vastaavaa vettä. Suodata eluenteihin käytettävä vesi ja poista siitä kaasut vakuumsuodatuksella.

4.2 Anionieluentti (3,2 mM Na₂CO₃ + 1,0 mM NaHCO₃)

Huuhtelee 2000ml mittapullo suodatetulla milliQ vedellä ennen pipetointia.

Laimenna eluentti kaupallisista liuoksista. Pipetoi 64ml 0,1 M natriumkarbonaattiliuosta (Na₂CO₃) ja 20ml 0,1M natriumbikarbonaattiliuosta (NaHCO₃) 2000ml mittapulloon ja täytä merkkiin suodatetulla vedellä (4.1)

4.3 Kationieluentti (1.7 mM HNO₃ + 0,7 mM dipikoliinihappo)

Huuhtele 2000ml pullo suodatetulla milliQ vedellä ennen pipetointia.

Laimenna eluentti kaupallisista liuksista. Pipetoi 34ml 0,1 M typpihappoa (HNO₃) ja 70ml 0,02 M dipikoliinihappoa (2,6-pyridiiniikarboksylihappo) 2000 ml mittapulloon ja täytä merkkiin suodatetulla vedellä (4.1)

Älä käytä vanhentuneita liuoksia. Dipikoliinihappo voi kiteytyä vanhentuuessaan.

4.4 0.1 M H₂SO₄

Valmista 0.5 M H₂SO₄ ampullista ja pipetoi sitä 200ml 1000ml:an mittapulloon. Täytä merkkiin temperoidulla milliQ vedellä.

5. STANDARDIT JA KONTROLLIT

5.1 Anionistandardit

Kaupalliset varastoliuokset:

NaF	1000 mg F/l	Merck 1.19814.05	
NaCl	1000 mg Cl/l	Merck 1.19897.05	
NaNO ₃	225.91 mg NO ₃ -N/l	Merck 1.19811.05	(NO ₃ 1000mg/l ⇒ NO ₃ -N 225.91mg/l)
KH ₂ PO ₄	326.16 mg PO ₄ -P/l	Merck 1.19898.05	(PO ₄ 1000mg/l ⇒ PO ₄ -P 326.16mg/l)
Na ₂ SO ₄	1000 mg SO ₄ /l	Merck 1.19813.05	

Tee temperoiduista varastoliuoksista **perusseos A** pipetoimalla 500 ml:n mittapulloon:

NaF	2 ml (1000)	->	4 mg F/l
NaCl	25 ml (1000)	->	50 mg Cl/l
NaNO ₃	25 ml (225.91)	->	11.296 mg NO ₃ -N/l
KH ₂ PO ₄	15 ml (326.16)	->	9.78 mg PO ₄ -P/l
Na ₂ SO ₄	25 ml (1000)	->	50 mg SO ₄ /l

Täytä merkkiin temperoidulla milli-Q-vedellä. Tee kalibrintiliuossarja perusseoksesta

Anionikontrolliliuokset

Multi-component anion standard (IC-MAN-01-1)

tee kaupallisesta multianioniliuoksesta 20 ja 200-kertaiset laimennokset (A ja B) liitteenä olevan taulukon mukaisesti

5.2 Kationistandardit

Kaupallinen standardiliuos

Fluka Multi Cation Standard 1 for IC.

NH ₄	400 mg/l	= 310,6 NH ₄ -N
Na	200 mg/l	
K	200 mg/l	
Mg	200 mg/l	
Ca	1000 mg/l	

Tee kalibrintiliuossarja kaupallisesta standardiliuoksesta liitteessä 1 olevan taulukon mukaisesti.

Kationikontrolliliuokset

AccuStandard Multi-Component Cation Standard

tee kaupallisesta multikationiliuoksesta 100- ja 333-kertaiset laimennokset (A ja B) liitteessä 1 olevan taulukon mukaisesti

5.3 Kalibrointialueet

	F		0.05	-	2.0 mg/l
	Cl		1.0	-	25 mg/l
	NO ₃ -N		0.15	-	5.6 mg/l
	PO ₄ -P		0.1	-	4.9 mg/l
	SO ₄		1.0	-	25 mg/l
	Na		0.5	-	6 mg/l
NH ₄ -N		0.7	-	9 mg/l	
	K		0.5	-	6 mg/l
	Ca		2.5	-	30 mg/l
	Mg		0.5	-	6 mg/l

6. SUORITUS

6.0 Laitteen esivalmistelut

Ajon alussa tarkista **eluenttiliuokset** (kationi ja anioni), **MilliQ** pullo ja **0.1M H₂SO₄** pullot laitteiden päältä. Lisää eluenttiliuoksia noin 1-2 ajon välein. Lisää rikkihappoa ja MilliQ:ta viimeistään kun pullossa on puolet jäljellä.

Tarkista **jäteastiat** (2 kpl) ja tyhjennä tarvittaessa. Varmista tyhjentämisen jälkeen, että kaikki jäteletkut ovat jäteastiassa.

Tyhjennä autosamplerissa oleva huuhteluastia (Special Beaker 1), huuhtelee milliQ vedellä ja täytä tuoreella MilliQ vedellä. Huuhteluastia suojataan parafilmillä. Autosamplerin saa kääntymään seuraavasti:

1. Paina **Manual** nappia ruudun vasemmassa alalaidassa
2. Valitse listasta **Auto Sampler**
3. Kirjoita "**Rack Position**" input kohtaan jokin numero esimerkiksi 10 ja paina **Start**, jotta laite kääntyy kirjoittamasi numeron paikkaan. Autosampler palaa automaattisesti oikeaan kohtaan ajon alussa.

6.1 Yleistä

Näytteet ladataan autosampler kiekkoon. Ajon alkuun ja loppuun laitetaan MilliQ vesi ensimmäiseksi ja viimeiseksi näytteeksi sekä anioni että kationipuolella. Erittäin likaisten näytteiden (esim jätevedet suoraan) jälkeen on syytä ajaa MilliQ vesi näytteenä.

Näytesarjassa ajetaan vähintään yksi MultiCat 100x/MultiAnioni 20x ja jokin laitteen standardeista esimerkiksi standardi3. Pitkässä näytesarjassa yksi kontrollinäyte (MultiCat/Anioni) on syytä ajaa myös sarjan lopussa ja keskellä. Nyrkkisääntönä 1 kontrolli 10 näytteen välein.

Laite huuhtelee syöttöneulan ja näytesilmukan automaattisesti jokaisen näytteen yhteydessä.

6.1.1 Pohjaviivan ajaminen

Ennen ajoa pohjaviivaa ajetaan vähintään 30 minuuttia tai kunnes pohjaviiva tasaantuu. Valitse **Workspace** -> **Equilibration** pohjaviivan ajoa varten. Valitse metodi sen mukaan haluatko ajaa vain toisen vai molempien kolonnien pohjaviivaa. Valitse Anionit ja Kationit metodi ajaaksesi molempien pohjaviivaa. **Start HW** aloittaa pohjaviivan ajon. **Stop HW** lopettaa pohjaviivan ajamisen.

Tarkista uuden eluentin yhteydessä että pohjaviivan johtokyky pysyy samanlaisena kuin aikaisemmin. Vie hiiren osoitin pohjaviivan kohdalle (zoomaa tarvittaessa hiiren vasemmalla näppäimellä) ja tarkista johtokyky yläreunasta. Kationieluentin johtokyky on noin **704 uS/cm**. Anionieluentti **15 uS/cm**. Jos johtokyky poikkeaa vanhasta ($\pm 1\frac{1}{2}$ uS/cm), täytyy standardikäyrä uusia.

6.2 Näytteiden valmistaminen

Tee näytteistä aiempien tietojen perusteella laimennukset temperoidulla MilliQ vedellä. Yritä osua laimennoksissa kalibrointialueen (**5.3**) keskivaiheelle. Erityisesti Ca, Na, K ja Mg analyyseissä on tärkeää, että analysoitava pitoisuus ei ole liian pieni mahdollisen kontaminaation vaikutuksen minimoiseksi.

Putkita näytteet tai niiden laimennokset ruiskulla käyttäen huokoskooltaan 0.2µm ruisku-suodatinta. Suodata erityisen likaiset näytteet kahdesti kahdella eri suodattimella (esimerkiksi lähtevät laimentamattomat jätevedet). Sulje putket korkeilla. Pyri ajamaan näytteet laimeammasta pitoisuudesta vahvempaan.

Laita näyteputket kiekkoon. Kationit ja anionit voidaan laittaa kiekon eri kohtiin.

6.3 Sekvenssin luominen ja näytteiden valmistelu ajoon

Sekvenssi luodaan **Workplace** kohdassa **Determination Series**.

Maalaa hiiren vasemmalla näppäimellä vanha näytesarja ja poista se painamalla delete.

Lisää näyte tuplaklikkaamalla tyhjää riviä. Valitse **metodi** (Anioni tai kationi).

Ident kohtaan tulee näytteen nimi.

Sample type kohtaan tulee näytteen tyyppi. Kaikki näytteet ajetaan **sample** tyyppisinä. Uusien kalibrointisuorien standardit ajetaan **sample** tyyppisinä ja muokataan myöhemmin **standard tyyppisiksi**.

Position kohtaan kirjoitetaan näytteen paikka kiekossa. Näytteiden ei tarvitse olla kiekossa ajorjestyksessä. Ajo kulkee ajolistan mukaisessa järjestyksessä.

Injections = 1, Volume = 20, Dilution=1, Sample amount=1

Paina **enter** näppäintä kun näytteen tiedot on syötetty oikein. Näytteen tiedot tallentuvat ajolistaan ja ohjelma siirtyy seuraavalle riville. Voit myös painaa enterin sijaan "**apply**" tallentaaksesi muutokset ja siirtyä seuraavalle riville painamalla nuolta oikealle.

Tarkista ajolistan toimivuus painamalla "**Test sample table**" nappia (vihreä oikein merkki). Korjaa mahdolliset puutteet.

6.3.1 Näytteen lisääminen näytesarjan keskelle

Jos haluat lisätä näytteen valmiin näytesarjan keskelle, valitse paikka johon lisäät näytteen ja paina hiiren oikealla näppäimellä **insert new line**. Ohjelma tekee tyhjän rivin valitun näytteen yläpuolelle.

Voit myös kopioida olemassa olevan rivin painamalla hiiren oikeaa näppäintä ja **copy line**. Lisää rivi haluamaasi kohtaan **paste line** komennolla. Muista muuttaa näytteen nimi (ident) ja position kohta oikeaksi.

Lisää näytteelle oikea metodi ja tiedot. Muista painaa **enter** tai **apply**. Lisätty näyte voi olla missä tahansa kohdassa näytekiekkoa, kunhan position kohta on merkitty oikein.

6.4 Laitteen käynnistys

Laitetta ei tarvitse ilmata päivittäin jos samalla liuksella jatketaan tai eluenttia lisätään. Ilmaus tehdään vain kun eluentti vaihdetaan kokonaan ja halutaan estää eluenttien sekoittuminen.

”**Stop Hardware when Sample Table is finished**” kohdassa tulee olla ruksi. Muista lopettaa pohjaviivan ajaminen ennen ajon aloittamista (6.1.1)

Aloita ajo painalla **Start** kun ajolista on valmiina. (**Workplace** -> **Determination Series** -> **Start**)

6.5 Ajon loppuselvitys ja tulosten tulkinta

Ajo loppuu itsestään ja laite sammuu, kun sekvenssi etenee viimeiseen näytteeseen saakka.

Tarkista telineistä, että kaikista putkista on otettu näytettä, mutta putkia ei ole pumpattu täysin tyhjiksi. Heitä pois kaikki muut kuin MilliQ putket ja halutessasi kontrolli ja standardiputket. Heitä pois MilliQ putkien korkit. MilliQ putket voidaan huuhdella ja käyttää uudelleen. Kontrolli ja standardiputket voidaan huuhdella näytteellä ja käyttää uudelleen.

Käy ruudulla läpi kaikki ajatut näytteet. Tarkista, että **pohjaviiva ja piikit** näyttävät hyviltä ja että ainakin kaikki halutut piikit on nimetty. Tarkista ajettu standardinäyte ja kaupalliset kontrollit.

6.6 Muutokset näytteisiin

6.6.1 Yleistä Reprocessing komennon käytöstä

Muutoksia näytteisiin tehdään valitsemalla näytteet **Databasen** näytelistasta maalaamalla keltaiseksi ja valitsemalla **reprocess** komento hiiren oikealla näppäimellä. Tämän jälkeen voit muokata yksittäisen näytteen tietoja valitsemalla sen ja tuplaklikkaamalla sitä. Tehtyäsi haluamasi muutokset ne täytyy käsitellä **reprocessing** näppäimellä.

Reprocessing -> From Selected Determination -> Paina **OK**: Ohjelma muokkaa valitun (keltainen rivi) näytteen metodin kaikkiin reprocess listan näytteisiin.

Reprocessing -> From standards of reprocessing table -> Paina **OK**: Ohjelma tekee uuden kalibroitisuoran reprocess listan sisältämien standardien mukaan. HUOM: Jos standardeja ei ole, kalibroitisuora häviää kaikista valituista näytteistä!

Jos kalibroitisuora häviää, voit vielä peruuttaa muutokset painamalla **cancel**. Jos tallensit jo muutokset **OK** näppäimellä, täytyy näytteisiin ajaa kalibroitisuora uudestaan (6.7.2).

Tallenna muutokset painamalla **OK** näppäintä. Jos **OK** näppäin ei ole aktiivinen, muutoksia ei ole tallennettu **reprocess** näppäimen kautta.

6.6.2 Piikkien nimeäminen / Retentioaikojen muuttaminen:

Jos jokin komponentti ei ole nimetty oikein, valitse **databasesta** keltaiseksi maalaamalla näytteet joita haluat muokata. Valitse hiiren oikealla näppäimellä **reprocess**. Valitse alhaalta **components välilehti** ja kohta **component table**. Valitse komponentti jota haluat muokata. Voit kirjoittaa uuden retentioajan suoraan taulukkoon kohtaan **Time [min]** tai siirtää kromatogrammissa sinisen viivan uuden retentioajan kohdalle, jonka jälkeen paina **Update Retention Time** näppäintä.

Muokattuasi retentioajan näytteet täytyy käsitellä **reprocessing** toiminnolla **From Selected Determination** -> **OK**. Jos haluat muuttaa retentioajan myös jatkossa ajettaviin näytteisiin, valitse **Method** -> **Save as** -> Valitse oikea metodi (kationi tai anioni) -> **Save** -> **Yes**. Paina **OK** tallentaaksesi muutokset reprocess listaan ja siirtyäksesi takaisin database osioon.

HUOM: Muokattu retentioaika päivittyy kaikkiin reprocess listan näytteisiin. Valitse listaan vain ne näytteet, joita haluat muokata.

6.7 Kalibrointi ja standardisuora

6.7.1 Yleistä

Standardeina käytettävät liuokset löytyvät kohdasta **5 ”Standardit ja Kontrollit”**. Tee standardiliuokset liitteen 1 taulukon mukaisesti. Aja standardit normaalisti (**6.3**) näytesarjan mukana heti ensimmäisen kontrollin jälkeen.

Kationeista natrium, kalium, kalsium ja magnesium ovat kontaminaatioherkkiä, joten noudata erityistä huolellisuutta standardisuoraa tehdessä. Huuhtelee mittapullot MilliQ vedellä ennen kaupallisen standardin pipetointia. Huuhtelee näyteputket standardilla ennen täyttöä. Jos jokin standardi poikkeaa suorasta, mittaa kyseinen standardi uudestaan.

6.7.2 Kalibrointisuoran laskeminen ja tallennus

Valitse **Databasessa** uudet standardit ja ne näytteet joihin haluat laskea uuden standardisuoran maalaamalla keltaiseksi. Valitse **reprocess** hiiren oikealla näppäimellä.

Valitse standardi reprocess listasta ja tuplaklikkaa sitä. Muokkaa kaikkien standardien **sample type** kohta sample tyyppisestä standard 1-6 tyyppiseksi. Voit siirtyä seuraavaan näytteeseen painamalla nuolta oikealle. Kun olet tehnyt kaikki tarvittavat muutokset, paina **close**.

Valitse vasemmalta alhaalta **reprocessing** ja **From standards of reprocessing table -> OK**. Ohjelma tekee uuden standardisuoran listaan valittujen standardien mukaan.

Valitse reprocess listan viimeinen (alimmainen) näyte ja tarkista uudet kalibrointisuorat visuaalisesti (Valitse keltaisen ruudun vasemmasta yläkulmasta (Ruudun keskellä oikealla puolella) **Calibration Curve**). Tarkista **korrelaatiokertoimet** kaikista komponenteista (0.999... Mahdollisimman lähellä yhtä). Jos kalibrointisuorat ovat ok, valitse **reprocessing -> From selected determination -> OK**. Ohjelma muokkaa valitun näytteen standardisuoran kaikkiin listan näytteisiin. Tarkista, että kontrollinäytteet ovat ok uudella suoralla.

Tallenna uusi kalibrointisuora metodiin valitsemalla **Method -> Save as -> Valitse oikea metodi (kationi tai anioni) -> Save -> Yes**. Paina **OK** tallentaaksesi muutokset reprocess listaan ja siirtyäksesi takaisin database osioon.

Tulosta uusi kalibrointisuora kohdan 6.8.3 mukaisesti ja arkistoi laitteen vieressä olevaan piikkiin.

6.8 Tulostaminen

6.8.1 Etusivun tulostaminen

Valitse databasessa näytteet jotka haluat tulostaa. Printtaa etusivu valitsemalla **File -> Print -> Determination Overview -> OK**. Ohjelma tulostaa etusivun pdf-tiedostoksi ja avaa sen Adobe Readeriin. Valitse Adobe Readerissa **File -> Print** ja paina **OK**.

6.8.2 Näytetietojen tulostaminen

Valitse **File -> Print -> Report**.

Selection = Selected Determination (Yleensä valittuna automaattisesti)

Report type -> Report template = Oma raporttipohja (yleensä valittuna automaattisesti)

Merkitse ruksi kohtaan **printer** ja varmista, että oikea printeri on valittuna (**HP LaserJet 400 M401 PCL 6**).

6.8.3 Kalibrointikäyrien tulostaminen

Valitse **yksi** näyte tai kontrolli tulostettavaksi käsiteltyäsi uuden kalibrointisuoran (6.7.2)

Valitse **File -> Print -> Report**.

Report type -> Report template = Kalibrointi

Muista vaihtaa **report template** seuraavan tulostuksen yhteydessä omaan raporttipohjaan!

6.9 Raporttien säilytys ja tulosten kirjaaminen

Laita **standardiraportit** hyllyllä olevaan, myöhemmin arkistoitavaan nippuun

Laita tulosten kirjauksen jälkeen **Viemlabran** anioni- ja kationiraportit hyllylle omiin nippuihinsa. Jos ajossa oli puhdasvesilabran näytteitä, merkitse niiden tulokset koontaraporttiin ja kirjaa puhdasvesilabran Veka-ohjelmaan.

Omat tulokset: Kirjaa MultiStandardien tulokset Vekan laatukortteihin standardiyhdistelmän kautta (anionit ja kationit samaan yhdistelmään). Huomioi näytteiden tuloksissa laimennus-kertoimet ja kirjaa ne Vekaan. Merkitse mahdolliset rinnakkaistulokset rinnakkaiskorttiin.

6.10 Hakutoiminnot

Ohjelmaan on tehty valmiita hakuja, joiden avulla voidaan rajoittaa databasesessa näkyviä analyysejä. Voit hakea tietokannasta esimerkiksi tietyt kontrollinäytteet. Valitse **all determinations** kun haluat nähdä kaikki tehdyt analyysit.

Laitteen **laatukortit** saat näkyville valitsemalla **Filter** kohdasta (databasesessa näytelistan yläpuolella) tarkasteltavan kontrollin valmis haku esimerkiksi MultiCat 100x. Valitse hiiren oikealla näppäimellä **Detail Overview -> All Filtered Determinations**. Valitse **Control Chart**. Valitse oikea **template** esimerkiksi MultiCat 100x

Uusia hakuja voi tehdä valitsemalla **Determinations -> Filter -> Special Filter**. Määrittele hakutoiminto sen mukaan mitä haluat hakea. Kohdassa 6.10.1 on esitetty esimerkkihaun rakentaminen.

6.10.1 Esimerkkihaku (hakee kaikki Raholan Tulevat näytteet)

Lisää uusi rivi (**Edit -> Insert New Line**)

Field = ident (Mitä kohtaa näytteistä tutkitaan. Ident = näytteen nimi)

Comparative value = *RT* (Mitä arvoa yllä valitusta kohdasta haetaan. *RT* hakee kaikkia näytteitä, joiden nimessä on RT jossain kohdassa)

Ruksi kohtaan **Use asterisk (*) as wildcard**

Paina **Apply Filter**

6.11 Tulosten tallentaminen muistitikulle

Kiinnitä muistitikku tietokoneeseen. Valitse näytteet jotka haluat siirtää tikulle. Valitse **Determinations -> Export -> "Tallennus tikulle"**. Näytteet tallentuvat muistitikulle, josta voit lähettää ne esimerkiksi Metrohmin yhteyshenkilölle.

6.12 Tulosten laskeminen ajon aikana

Keskeneräisen näytteen tulokset voidaan laskea ajon aikana, jos tuloksilla on kiire. Valitse **workspacessa** hiiren oikealla näppäimellä ajossa olevan kromatogrammin kohdalla **properties -> curve -> Lisää ruksi concentration** kohtaan -> **OK**. Paina Evaluate nappia ja piikkien tulokset näkyvät niiden yläpuolella.

7. HUOLTO

Käytä laitetta huoltaessasi hanskoja. Älä koske laitteen sisäisiin komponentteihin tai suodattimiin paljain käsin.

Sammuta ohjelma (ruksi oikeassa yläkulmassa) silloin tällöin (1-2 viikon välein) ja käynnistä ohjelma uudestaan työpöydältä MagicNet kuvakkeesta.

Autosamplerin suodattimen suodatinpaperi tulee vaihtaa 2 viikon välein tai viimeistään kun se tulee likaisen näköiseksi. Jos hyvin likaisia jätevesiä ajetaan ilman laimentamista, saattaa suodatinpaperi mennä kelvottomaksi lyhyemmänkin ajan kuluttua.

Ruuvit avataan avaimella. Varo ettet vaurioita suodattimesta lähteviä letkuja. Poista vanha suodatinpaperi ja huuhtelee suodattimen sisällä olevat spiraalipinnat milliQ vedellä. Liota uutta suodatinpaperia (0,2um 47mm) milliQ vedessä dekantterissa muutama minuutti. Siirrä suodatinpaperi pinseteillä suodattimeen. Varmista että suodatinpaperissa on siisti rypytön spiraali. Ruuvaa suodattimen suojuus takaisin ja kiristä avaimella.

Laitteiden **inline suodattimet** (kationi 1kpl, anioni 3kpl) tarkistetaan noin kuukauden välein. Suodatinpaperit vaihdetaan viimeistään kun ne ovat kellertäviä. Suodattimien vaihtoväli arvioidaan sen perusteella, kuinka nopeasti suodatin likaantuu, mutta vähintään 6 kuukauden välein. Kuukausittaista tarkistusväliä voidaan pidentää tarkastuksien perusteella.

Käännä **inline suodatin** irti käsin ja avaa irroitettu suodatin jokoavaimilla. Irroita vanha suodatinpaperi pinseteillä tai neulalla. Huuhdo suodatin milliQ vedellä ja laita uusi paperi paikalleen. Ruuvaa suodatin kiinni ja kiristä jokoavaimilla. Kiinnitä suodatin takaisin laitteeseen.

Tarkista, että suodatin ei vuoda ajamalla huuhteluvettä. Siirrä neula ensin huuhteluastiaan: **Manual -> Valitse Autosampler -> Rack position -> Special Beaker 1 -> Start. Lift position -> Work Position -> Start.**

Aloita huuhtelu: **Peristaltic -> Start.** Hissin säädöksissä Work position on alhaalla ja Shift position on ylhäällä. Huuhtelun nopeutta voit säätää input kohdasta.

Vaihda autosamplerin ja anionilaitteen peristalttisten **pumppujen letkut** 2-3 kuukauden välein. Yhtä letkua voi käyttää kaksi kertaa siirtämällä pumpun sisällä olevan letkunpätkä toiseen keltaisten merkkien väliseen kohtaan. Letkussa on 3 keltaista merkkiä, eli 2 pumpun sisälle menevää letkunpätkää. Toisen vaihdon yhteydessä koko letku on vaihdettava.

Letkut ovat eri paksuisia, joten varmista että vaihdat oikeantyyppisen letkun oikeaan kohtaan. Varmista, että letku kulkee samaan suuntaan vaihtamisen jälkeen kuin ennen vaihtamista! Pumppeustehokkuus voi muuttua letkun vaihdon yhteydessä, joten tarkista että näyteputkista menee vaihdon jälkeen edelleen sopiva määrä näytettä.

Tyhjennä eluenttipullot 3-6 kuukauden välein. Lisää pulloon n. 10-20ml HPLC tai IC luokan **asetonia** tai **etanolia** ja ravistele pulloa. Huuhdo pullo milliQ:lla ja anna kuivua ennen uuden eluentin lisäämistä.

Vaihda/pese **MilliQ pullo** ja eluentin **veden suodatuksessa käytettävä pullo** joskus. Huuhtelee uusi pullo milliQ vedellä ennen käyttöä.

Eluenttipullojen **molekyyliseulat** vaihdetaan noin 3 kuukauden välein.

Vaihda **Database** vuoden alussa tai viimeistään kun databasessa on 5000 näytettä. Sulje aktiivinen database **close current database** napista. Käynnistä ohjelma uudelleen. Valitse databasesta **File -> Database Manager.** Valitse **MagIC Net -> Edit -> Rename -> Nimeä vanha tietokanta vuosiluvun perusteella.** Valitse **Edit -> New -> Nimeä uusi tietokanta "MagIC Net"** nimiseksi. Huomioi isot kirjaimet!

Laitteiden esikolonit vaihdetaan vuosihuollon yhteydessä kerran vuodessa. Jos vuoden vaihtoväli ei riitä, vaihtoväliä voidaan lyhentää 6 kuukauteen.,

Ilmaus on tarpeellinen lähinnä vaihdettaessa eluentista toiseen. Avaa venttiili ja kiinnitä ruisku jäteletkuun. Laita pumppu päälle: **Manual** -> **Valitse laite** -> **Flow** kohtaan virtauksen arvo -> **Start**. Virtaus voi olla ilmatessa normaalia suurempi (esim 1-1.5ml), mutta virtaus ei saa olla normaalia suurempi ruuvien ollessa kiinni. Lopuksi laita virtaus normaaliksi ja laita ruuvi kiinni. Pysäytä pumppu **Stop** näppäimellä.

Ruskeita detektorilta tulevia jäteletkuja ei saa lyhentää. Muita letkuja voi lyhentää tarvittaessa.

Injektorin neulan voi puhdistaa kastamalla sen putkeen, jossa on sitruunahappoa (noin lusikallinen per 100-150ml). Varmista, että et injektoida sitruunahappoa laitteen sisälle. Jos laite on käyttämättä pitkän aikaa (4 viikkoa tai enemmän) kolonnin voi säilöä jääkaappiin korkin kanssa. Kromatografeilla on kuitenkin parasta, että laite on jatkuvassa käytössä.

8. TULOSTEN TULKINTA

Ionikromatografilla tehdyissä ionimäärityksissä on huomattava, että laite mittaa vain liuenneiden ionien määrää. Jos näytteessä on paljon kationeja tai anioneja kiintoaineessa, suodattuvat ne pois ennen mittaamista. Jos IC:llä halutaan mitata ionien kokonaismäärää likaisista näytteistä, tulisi näytteet esikäsitellä.

Kokonaistyyppiä mitataan typenpolttomenetelmällä, joka mittaa kaikkea näytteessä olevaa tyyppiä. Jos IC:llä mitatut liennut $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ ja $\text{NO}_3\text{-N}$ lasketaan yhteen, yhteissumman tulisi olla hieman pienempi kuin typenpoltolla mitattu kokonaistyyppi, jos näytteessä on paljon ammoniumia kiinni kiintoaineessa.

Nitrifikaatioprosenttia laskettaessa lähtevän jäteveden ammoniumpitoisuus olisi syytä mitata kaikkea ammoniumia mittaavalla menetelmällä, jos on syytä epäillä että näytteessä on kiintoaineessa kiinni ammoniumia.

9. ONGELMATILANTEITA

Alla on esitetty erilaisia ongelmatilanteita ja niiden mahdollisia selityksiä.

Kontrollit ja standardit pienenevät

- Autosamplerin suodatinpaperi saattaa olla likaantunut ja se täytyy vaihtaa. Hyvin likaisista jätevesistä saattaa jäädä ioneja pidättäviä aineita suodatinpaperiin.
- Eluentin koostumus on saattanut muuttua. Tarkista johtokyky vertaamalla vanhaan ja uusi tarvittaessa kalibrintisuora
- Esikolonni on saattanut likaantua ja täytyy vaihtaa.

Jälkimmäisen laitteen kontrollit heittävät ja ensimmäisen laitteen pysyvät normaaleina

- Jälkimmäisenä olevan laitteen näytelooppi ei välttämättä täyty kokonaan.
- Kokeile laitteen ohjelmassa olevan injektionopeuden korottamista tai peristalttisen pumpun letkujen vaihtamista.
- Jos Näyteputkiin jää injektion jälkeen enemmän näytettä kuin yleensä, voi se näkyä tuloksissa viimeisenä olevan laitteen tuloksien pienenemisenä. Saattaa johtua letkujen litistymisestä, jolloin näyte ei pääse virtaamaan riittävän nopeasti
- **Injektioneulasta peristalttiseen pumppuun kulkee paljon ilmaa**
 - o Kiristä injektioneulan ja pumpun letkujen liitokset ja tarkista pumppaamalla vettä, että ilmaa ei enää tule paljon. Varo että et riko liitoksia kiristäessä.
 - o Ilmakuplia saattaa tulla normaalissakin tilanteessa jonkin verran, mutta niiden tulisi jäädä peristalttiseen pumppuun tai suodattimeen.
 - o Tarkista, että ruskeiden letkujen päät ovat tasaisia. Katkaise tarvittaessa pala letkusta leikkurilla. Leikkurissa on pieni reikä letkun siistiä leikkaamista varten.
 - o Tarkista, että neulan reikä ei ole tukossa. Muovikorkeista saattaa jäädä palanen muovia kiinni neulaan.

Anionit			F	Cl	NO ₃ -N	PO ₄ -P	SO ₄
Perusliuos	1x		4	50	11,296	9,784	50
		Laimennus perusliuoksesta					
Standardi6	2x	50/100	2	25	5,648	4,892	25
Standardi5	3,33x	30/100	1,2	15	3,389	2,936	15
Standardi4	5x	20/100	0,8	10	2,259	1,957	10
Standardi3	8x	25/200	0,5	6,25	1,412	1,223	6,25
Standardi2	20x	10/200	0,2	2,5	0,5648	0,489	2,5
Standardi1	80x	2.5/200	0,05	0,625	0,141	0,122	0,625
MultiAnioni	1x		20	30	22,6	48,9	150
MultiAnioni 20x	20x	5/100	1,0	1,5	1,13	2,45	7,5
MultiAnioni 200x	200x	5(20x)/50	0,1	0,15	0,113	0,245	0,75

Kationit		Laimennus kaupallisesta standardista	Na	NH ₄ -N	K	Ca	Mg
Työliuos	10x	10/100	20	31,06	20	100	20
		Laimennus työliuoksesta					
Standardi6	3,33x	30/100	6	9,318	6	30	6
Standardi5	5x	20/100	4	6,212	4	20	4
Standardi4	6,66x	15/100	3	4,659	3	15	3
Standardi3	10x	10/100	2	3,106	2	10	2
Standardi2	20x	5/100	1	1,553	1	5	1
Standardi1	40x	2.5/100 tai 5/200	0,5	0,7765	0,5	2,5	0,5
MultiCat	1x		200	310,6	200	1000	200
MultiCat Työliuos	10x	10/100	20	31,06	20	100	20
MultiCat 100x	100x	10(10x)/100	2,0	3,1	2	10	2
MultiCat 333x	333x	3(10x)/100	0,6	0,93	0,6	3	0,6

LIITE 3. Kalibrointisuorat ja mittaukset

F	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min	Cl	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min
Std 1	0,05	0,016	Std 1	0,625	0,108
Std 2	0,20	0,052	Std 2	2,50	0,420
Std 3	0,50	0,124	Std 3	6,25	1,085
Std 4	0,80	0,20	Std 4	10,0	1,875
Std 5	1,20	0,308	Std 5	15,0	2,983
Std 6	2,00	0,528	Std 6	25,0	5,402

NO ₃ -N	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min	SO ₄	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min
Std 1	0,05	0,016	Std 1	0,625	0,108
Std 2	0,20	0,052	Std 2	2,50	0,420
Std 3	0,50	0,124	Std 3	6,25	1,085
Std 4	0,80	0,20	Std 4	10,0	1,875
Std 5	1,20	0,308	Std 5	15,0	2,983
Std 6	2,00	0,528	Std 6	25,0	5,402

Na	Teoreettinen pitoisuus (mg/l)	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min	NH ₄ -N	Teoreettinen pitoisuus mg/l	Pinta-ala ($\mu\text{S/cm}$)*min
Std 1	0,50	0,534	Std 1	0,777	1,172
Std 2	1,00	1,019	Std 2	1,553	2,338
Std 3	2,00	2,029	Std 3	3,106	4,729
Std 4	3,00	3,007	Std 4	4,659	7,075
Std 5	4,00	3,996	Std 5	6,212	9,463
Std 6	6,00	5,965	Std 6	9,318	14,188

K	Teoreettinen pitoisuus	Pinta-ala ($\mu\text{S}/\text{cm}$)*min	Ca	Teoreettinen pitoisuus	Pinta-ala ($\mu\text{S}/\text{cm}$)*min
Std 1	0,50	0,301	Std 1	2,50	2,214
Std 2	1,00	0,547	Std 2	5,00	4,757
Std 3	2,00	1,084	Std 3	10,0	9,346
Std 4	3,00	1,618	Std 4	15,0	13,596
Std 5	4,00	2,160	Std 5	20,0	17,975
Std 6	6,00	3,258	Std 6	30,0	26,933

Mg	Teoreettinen pitoisuus	Pinta-ala ($\mu\text{S}/\text{cm}$)*min
Std 1	0,50	0,912
Std 2	1,00	1,918
Std 3	2,00	3,790
Std 4	3,00	5,522
Std 5	4,00	7,320
Std 6	6,00	10,962

LIITE 4. Ammoniumin indofenolimenetelmä

Liitessä on lyhennelmä Tampereen Veden (2013) ammoniumin indofenolimenetelmästä. Menetelmä perustuu SFS (1976) veden ammoniumtyypen määrittämisstandardiin.

Nollanäytteeksi pipetoidaan 25ml termostoitua (20 °C) milliQ vettä vähintään kahteen mittapulloon. Näyte laimennetaan pitoisuusalueelle 0,05 – 0,40 mg/l. Näytelaimennosta pipetoidaan 25ml kahteen mittapulloon. Näytteet värjätään lisäämällä 1ml natriumsitraattiliuosta, 1ml fenolinitroprussidiliuosta ja 1ml alkalista hypokloriittiliuosta. Näytettä sekoitetaan jokaisen lisäyksen jälkeen ja jätetään värjäytymään pimeään 2-24 tunniksi, jonka jälkeen näytteet mitataan spektrofotometrillä.

LIITE 5. Kovuuden määrittäminen EDTA-titrauksella

Liittessä on lyhennelmä Tampereen Veden (2002) veden kokonaiskovuuden määrittäminen menetelmästä. Näytettä mitataan 50ml mittalasilla dekantterilasiin ja lisätään ammoniumkloridia ja meteeniamiinia sisältävä kaupallinen indikaattoritabletti. Dekantteriin lisätään 1ml 25% ammoniakkiliuosta ja titrataan EDTA-liuoksella sekoittaen näytettä magneettisekoittajalla. Titrausta jatketaan kunnes väri muuttuu punavioletista kirkkaan vihreäksi.

LIITE 6. SYKE tulokset

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics							Z- value	Out- test OK	Assig- ned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Out- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3													
Ca	mg/l	A1K							4,500	H	8	10	9,80	7,83	7,826	0,5462	7	30	1	0	31	
	mg/l	D2K							-4,111	H	18	10	14,3	18,16	18,14	0,9391	5,2	28	1	0	29	
	mg/l	G3K							-0,909	yes	24,2	10	23,1	24,21	24,25	1,302	5,4	30	0	0	30	
Cl	mg/l	A1S							0,030	yes	6,58	10	6,59	6,53	6,526	0,2186	3,3	35	2	0	37	
	mg/l	D2S							-0,194	yes	5,16	10	5,11	5,131	5,138	0,1802	3,5	30	4	0	34	
	mg/l	G3S							0,099	yes	8,07	10	8,11	8,05	8,083	0,3151	3,9	34	1	0	35	
F	mg/l	A1F							-0,174	yes	1,15	10	1,14	1,152	1,154	0,05685	4,9	31	0	0	31	
	mg/l	D2F							-0,727	yes	0,11	15	0,104	0,1045	0,1048	0,00905	8,6	19	6	2	27	
Fe	µg/l	A1Fe							0,160	yes	1250	10	1260	1248	1247	52,25	4,2	31	0	0	31	
	µg/l	G3Fe							0,875	yes	800	10	835	807	797,3	35,54	4,5	30	1	0	31	
K	mg/l	A1K							2,907	yes	0,626	10	0,717	0,623	0,616	0,0494	8	21	3	1	25	
	mg/l	D2K							0,282	yes	1,42	10	1,44	1,415	1,415	0,04884	3,5	20	2	0	22	
	mg/l	G3K							-0,988	yes	3,24	10	3,08	3,225	3,232	0,1581	4,9	22	1	0	23	
Mg	mg/l	A1K							2,222	yes	2,25	10	2,50	2,25	2,257	0,1213	5,4	25	4	0	29	
	mg/l	D2K							10,730	H	1,51	10	2,32	1,502	1,498	0,09034	6	21	5	1	27	
	mg/l	G3K							-1,169	yes	9,24	10	8,70	9,282	9,239	0,3841	4,2	26	2	0	28	
Mn	µg/l	A1Fe							0,496	yes	726	10	744	721	725,2	28,06	3,9	23	1	0	24	
	µg/l	G3Fe							0,838	yes	167	10	174	167	166,8	8,973	5,4	25	0	0	25	
N-NH4	mg/l	D2N							-1,250	yes	0,064	10	0,060	0,0627	0,06371	0,00509	8	29	4	1	34	
	mg/l	G3N							3,070	yes	0,71	10	0,819	0,706	0,7115	0,04474	6,3	30	3	0	33	
N-NO3	mg/l	A1N							-0,081	yes	1,23	10	1,225	1,22	1,212	0,0451	3,7	32	2	0	34	
	mg/l	A4N							990,000	H	1,16	10	58,58	1,16	1,157	0,0523	4,5	30	4	0	34	
	mg/l	D2N							0,237	yes	0,93	10	0,941	0,923	0,9268	0,0468	5	29	4	0	33	
	mg/l	G3N							1,797	yes	0,23	15	0,261	0,229	0,2261	0,03057	13,5	27	5	0	32	
Na	mg/l	A1K							0,290	yes	1,38	10	1,40	1,366	1,372	0,08941	6,5	23	2	0	25	
	mg/l	D2K							0,660	yes	5,76	10	5,95	5,8	5,759	0,3425	5,9	21	1	0	22	
	mg/l	G3K							-0,407	yes	29,5	10	28,9	29,8	29,46	1,341	4,6	21	2	0	23	
SO4	mg/l	A1S							0,530	yes	15,1	10	15,5	15,2	15,26	0,6458	4,2	30	1	0	31	
	mg/l	D2S							0,163	yes	24,6	10	24,8	24,6	24,64	0,9833	4	29	1	0	30	
	mg/l	G3S							0,324	yes	18,5	10	18,8	18,44	18,44	0,594	3,2	29	1	0	30	