



Maanäytteen korroosio-ominaisuuksien testausprosessi

Riku Fagerström

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2022

Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

FAGERSTRÖM, RIKU:
Maanäytteen korroosio-ominaisuuksien testausprosessi

Opinnäytetyö 65 sivua, joista liitteitä 7 sivua
Toukokuu 2022

Opinnäytetyö toteutettiin Tampereen yliopistossa toimivan Tutkimuskeskus Teran tutkimuslaboratoriossa GeoLassa. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää ja ratkaista maa-ainekselle tehtävässä korroosiotutkimuksessa ilmenneitä ongelmia, niin käytössä olevissa menetelmissä kuin työohjeissa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli savinäytteen avulla testata eri näytteenkäsittelymenetelmiä ja niiden vaikutusta saataviin tuloksiin. Pääpainotus opinnäytetyössä oli maan kloridipitoisuuden määrittämisessä, jolle suoritettiin myös validointi. Muut opinnäytetyössä käsitellyt menetelmät olivat maan pH:n sekä sähkönjohtokyvyn määrittäminen.

Maa-ainekselle suoritettavilla korroosio-ominaisuuksilla pyritään selvittämään, millaiset korroosio-ominaisuudet tietyn alueen maaperällä on. Toisin sanottuna kokeiden perusteella määritellään, millainen maaperä on korroosioympäristönä ja arvioidaan esimerkiksi kuinka nopeaa tai aggressiivista maaperässä tapahtuva korroosio on.

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa maanäytteen kloridipitoisuuden, pH:n ja sähkönjohtokyvyn määrittämiselle suoritettiin testimittauksia, joissa pyrittiin testaamaan esimerkiksi eri suodatusmenetelmien ja näytteen kuivattamismenetelmien vaikutusta saataviin tuloksiin. Testien tuloksia verrattiin laboratoriossa käytössä olleilla menetelmillä saatuihin tuloksiin, minkä perusteella menetelmiin tehtiin muutosehdotuksia. Kloridipitoisuuden määrittämiselle suoritettiin lopuksi validointi suorittamalla toistomittauksia uudella menetelmällä. Validoinnin tulosten perusteella menetelmälle määritettiin mittausepävarmuus ja toistettavuus sekä arvioitiin sen lineaarisuutta.

Testimittauksien perusteella menetelmiin tehtiin muutosehdotuksia, jotka pääasiassa koskivat eri määrittämisnäytteenkäsittelyssä käytettäviä suodatusmenetelmiä sekä näytteiden liottamista. Menetelmäohjeisiin saatiin tehtyä tarkennuksia sekä pieniä muutoksia, jotka selkiyttivät ohjeita. Kloridipitoisuuden määrittämiselle saatiin laskettua mittausepävarmuus ja toistettavuus. Menetelmän lineaarisuuden todettiin olevan myös hyvällä tasolla validoinnin perusteella.

Asiasanat: korroosio, kloridipitoisuus, pH, johtokyky

ABSTRACT

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

FAGERSTRÖM, RIKU:
Testing Process for Corrosion Properties of Soil Sample

Bachelor's thesis 65 pages, appendices 7 pages
May 2022

This Bachelors' thesis was carried out at University of Tampere in Research Centre TERRA's research laboratory GeoLa. The objective of the thesis was to find out and solve problems observed in a corrosion test on soil, in both analytical methods and in the working instructions. The aim of the thesis was to test different sample preparation methods by using a clay sample and evaluate their effect on the results of determination of water-soluble chloride salts in soil, soil pH and electrical conductivity of soil. The methods were based on following standards: SFS-EN 1744-1, SFS-ISO 10390 and ISO 11265. Validation for the determination of water-soluble chloride salts was also carried out as part of the thesis.

Different sample preparation methods were tested by making parallel samples using either fresh or dried clay sample, using different ratios of water and soil or using different filtering methods. Dried samples were either air dried or dried in 105 °C. Several different filtering methods were tested including gravity filtration, vacuum filtration. Non-filtered samples were also tested as an option. Validation of the method for determination of chloride was carried out by making parallel samples and performing repetition measurements. Based on the results uncertainty of measurement and repeatability were calculated and linearity of the method were estimated.

The three different analysis methods were treated separately in terms of the interpretation of the results and changes suggested to the said methods. Based on the results gathered by analysing parallel samples, minor changes to the existing methods were made. The results suggest that changes in sample preparation had only a minor effect on the results of measurement of soil pH while results of determination of electrical conductivity varied a lot between parallel samples. Based on these results only minor changes to the two methods were made and the method for determination of pH was left almost unchanged. In the case of determination of chloride salts, the method was changed in terms of solid-liquid ratio and filtration of the sample. Changes were minor but they resulted in better repeatability compared to existing method.

In conclusion, the commissioner of the thesis was satisfied with the results and suggested changes to the methods. In addition to improved methods the working instruction and Excel-sheets for the results were made more user-friendly.

Key words: corrosion, chloride, pH, electric conductivity

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	TEORIA	7
	2.1 Maan korroosio-ominaisuudet	7
	2.2 Maaperäkorroosio	9
	2.2.1 Ominaisvastus	12
	2.2.2 Happamuus	13
	2.2.3 Kloridipitoisuus	14
	2.3 Korroosion vaikutukset rakenteisiin	15
	2.3.1 Maan sähköjohtokyvyn mittaaminen	19
	2.3.2 Maan pH:n mittaaminen	21
	2.3.3 Maan kloridipitoisuuden määrittäminen potentiometrisesti	24
	2.4 Menetelmän validoiminen	25
	2.4.1 Toistettavuus	26
	2.4.2 Lineaarisuus	27
	2.4.3 Mittausepävarmuus	28
3	TYÖN SUORITUS	30
	3.1 Työssä käytetyn näytteen valmistaminen, kemikaalit ja laitteet ...	30
	3.2 Kokeellisen osuuden aikana suoritettavat testimittaukset	32
	3.2.1 Maannäytteen sähkönjohtokyvyn määrittäminen	32
	3.2.2 Maannäytteen pH:n määrittäminen	34
	3.2.3 Kloridipitoisuuden määrittäminen	36
	3.3 Kloridipitoisuuden määrittämisen validointi	38
4	TULOKSET	42
	4.1 Menetelmien parantamiseksi suoritettujen kokeiden tulokset ...	42
	4.2 Kloridipitoisuuden määrittämisen validointi	44
	4.2.1 Toistettavuuden määrittämisen tulokset	44
	4.2.2 Lineaarisuuden määrittämisen tulokset	45
	4.2.3 Mittausepävarmuuden määrittämisen tulokset	45
5	TULOSTEN TARKASTELU	47
	5.1 Maannäytteen johtokyvyn mittauksen tulokset	47
	5.2 Maannäytteen pH:n määrittämisen tulokset	49
	5.3 Johtokyky- ja pH-näytteiden soveltuvuus eri mittauksiin	50
	5.4 Maannäytteen kloridipitoisuuden määrittämisen tulokset	51
	5.5 Korroosio- ja happamuuskokeissa havaitut ongelmat ja ehdotetut muutokset	52
	5.6 Validoinnin tulosten tarkastelu	53
6	POHDINTA	56

LÄHTEET	57
LIITTEET	59
Liite 1. Maan sähkönjohtokyvyn testinäytteiden mittaustulokset	59
Liite 2. Maan pH:n määrittelyn testinäytteiden mittaustulokset.....	60
Liite 3. Kloridipitoisuuden määrittelyn testinäytteiden tulokset	61
Liite 4. Validoinnissa suoritettujen toistokokeiden tulokset.....	62
Liite 5. Validoinnissa käytetyt standardisuorat	63
Liite 6. Suhteellisen standardiepävarmuuden laskeminen toistokokeille 64	
Liite 7. Automaattipipetin epävarmuuden määrittely	65

1 JOHDANTO

Maaperässä tapahtuva korroosio on merkittävä tekijä, joka tulee ottaa huomioon maahan tulevia rakenteita suunniteltaessa. Monet näistä rakenteista ovat suunniteltu kestämään vuosikymmeniä, eikä esimerkiksi paalutuksia pystytä korjaamaan purkamatta niiden päälle tehtyjä rakenteita. Maaperälle tehtävät korroosiotutkimukset ovat siis tärkeä osa maahan tulevien rakenteiden suunnittelua ja antavat tärkeää tietoa maaperässä vallitsevista olosuhteista ja niiden vaikutuksesta rakenteille tapahtuvaan korroosioon. (Roberge 2000, 142; Kunnossapitoyhdistys 2004, 24)

Opinnäytteen aiheena on maan korroosio-ominaisuuksien testausprosessi. Opinnäytetyö toteutettiin Tampereen yliopistossa toimivan Tutkimuskeskus Terran tutkimuslaboratoriossa, GeoLassa. Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin 1.3.-20.4.2022 välisenä aikana.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää ja ratkaista maa-ainekselle tehtävässä korroosiotutkimuksessa ilmenneitä ongelmia, niin käytössä olevissa menetelmissä kuin työhjeissa. Pääpainotus opinnäytetyössä oli SFS-EN 1744-1 -standardin mukaisesti suoritettavassa maan kloridipitoisuuden määrittämisessä potentiometrisellä titrauksella. Opinnäytetyössä tarkasteltiin myös ISO 11265 -standardin mukaisesti suoritettavaa maan sähkönjohtokyvyn mittausta sekä SFS-ISO-standardin 10390:n mukaisesti tehtävää maan pH:n määrittäystä.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli savinäytteen avulla testata eri näytteenkäsittelymenetelmiä ja niiden vaikutusta saataviin tuloksiin. Käytännön testien ohella tarkoituksena oli myös kartoittaa muissa standardeissa käytettäviä menetelmiä ja mahdollisuuksien mukaan soveltaa niitä esimerkiksi näytteenkäsittelyyn tai varsinaiseen mittaustilanteeseen. Käytännön testien jälkeen maan kloridipitoisuuden määrittämiselle suoritettiin validointi, jonka tulokset esitellään myös opinnäytetyön raportissa.

2 TEORIA

2.1 Maan korroosio-ominaisuudet

Korroosio voidaan määritellä kemialliseksi tai sähkökemialliseksi reaktioksi materiaalin, esimerkiksi metallin, ja sen ympäristön välillä, joka aiheuttaa materiaalin vaurioitumista tai sen ominaisuuksien heikentymistä. Joskus korroosiota kuvataan käänteiseksi metallurgiaksi. Korroosioilmiö voidaan jaotella eri tavoin esimerkiksi korroosioympäristöön tai -mekanismiin perustuen. (Fontana 1987, 4; Kunnossapitoyhdistys 2004, 17; Cicek & Al-Numan 2011, 1)

Korroosioympäristön mukaisessa luokittelussa korroosio jaetaan yleensä ilmassa, vedessä ja maaperässä tapahtuvaan korroosioon, mutta korroosioilmiötä voidaan tarkastella myös spesifisemmissä ympäristöissä, kuten ilmakehässä ja avaruudessa tai esimerkiksi ainoastaan meri- tai makeanveden ympäristöissä. (Fontana 1987, 360–444; Cicek & Al-Numan 2011, 7–20). Toinen tapa luokitella korroosiota on tarkastella korroosion eri muotoja. Korroosio voidaan jakaa kahdeksaan eri muotoon, jotka voidaan erottaa visuaalisesti toisistaan korroosion metalliin aiheuttamien vaurioiden perusteella. Vastaava tapa luokitella korroosiota on käyttää jaotteluun eri korroosiomekanismeja. Kumpikin luokittelutapa on melko mielivaltainen ja tapa sekä käytettävät termit, joilla korroosiota luokitellaan ja kuvataan, saattaa vaihdella hieman lähteestä riippuen. (Fontana 1987, 39; Cicek & Al-Numan 2011, 7) Taulukoissa 1 ja 2 on esitettyinä korroosion luokittelu korroosion muodon ja korroosiomekanismien perusteella.

TAULUKKO 1. Korroosion luokittelu korroosion esiintymismuodon perusteella

Korroosiotyypit esiintymismuodon perusteella

Yleinen korroosio
Galvaaninen korroosio
Rakokorroosio/piilokorroosio
Pistekorroosio
Raerajakorroosio
Selektiivinen korroosio/valikoiva syöpyminen
Eroosiokorroosio
Jännityskorroosio

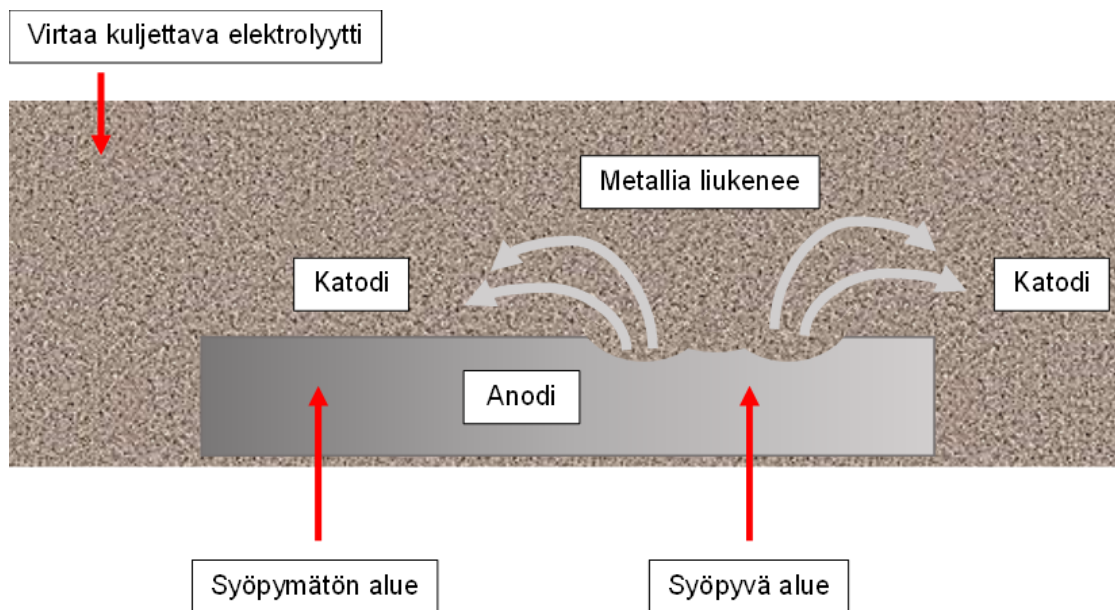
TAULUKKO 2. Korroosion luokittelu korroosiomekanismin perusteella

Korroosiotyypit korroosiomekanismin perusteella

Yleinen korroosio
Pistekorroosio
Rakokorroosio/piilokorroosio
Galvaaninen korroosio
Raerajakorroosio
Selektiivinen korroosio/valikoiva syöpyminen
Eroosiokorroosio
Kavitaatiokorroosio
Hankauskorroosio
Jännityskorroosio
Mikrobiologinen korroosio

Korroosion tapahtuminen vaatii kolme perustekijää, jotka ovat kaksi elektrodiä: anodi ja katodi, sekä sähköä johtava väliaine, yleensä vesiliuos, eli elektrolyytti. Tämä kokonaisuus muodostaa sähkökemiallisen parin, joka muodostuu kahden eri potentiaalieron omaavan metallin tai metallin pinnan eri osien välille (kuvio 1). Saman metallin pinnalle muodostuvan korroosioparin voi aiheuttaa esimerkiksi pinnan koostumuserot tai erilaiset kerrokset. Potentiaalieron voi aiheuttaa myös metallia ympäröivän liuoksen väkevyuserot. (Kunnossapitoyhdistys 2004, 21–23) Korroosioparissa katodiksi muodostuu se parin metalleista, joka on sähkökemiallisesti jalompi, korkeamman potentiaalilin omaava metallipinta. Anodina puoles-

taan toimii epäjalompi metalli tai matalamman potentiaalin omaava pinta. Sähkökemiallisessa parissa katodilla tapahtuu pelkistymisreaktio anodin hapettuessa. Juuri anodilla tapahtuva hapettumisreaktio havaitaan korroosiona, kun reaktion seurauksena metallia liukenee ympäröivään väliaineeseen. Anodi- ja katodireaktiot tapahtuvat samanaikaisesti ja niiden nopeus on suorassa suhteessa korroosionopeuteen. (Kunnossapitoyhdistys 2004, 22–23; Cicek & Al-Numan 2011, 3; Perolainen 2016, 4–5)



KUVIO 1. Korroosiopari, jossa katodi ja anodi ovat saman metallin pinnalla (muokattu lähteestä Perolainen 2016, 4)

2.2 Maaperäkorroosio

Maaperäkorroosiota tapahtuu, kun sähkökemialliset edellytykset täyttyvät ja korroosiopari pääsee muodostumaan. Maaperässä tapahtuvassa korroosiossa elektrolyyttinä toimii maa-aineksen sisältämä vesi ja sähköpari voi muodostua kahden eri metallin välille galvaanisesti tai saman metallin eri osien välille. Saman metallin eri osien välille muodostuvan sähköparin voi aiheuttaa esimerkiksi väkevyyserot ympäröivän maan happipitoisuudessa. (Fontana 1987, 41; Kunnossapitoyhdistys 2004, 317; Perolainen 2016, 15) Myös maaperän raekoko on merkittävä tekijä korroosion aiheutumisessa. Maarakeiden välistä vapaata tilaa täyttävät ilma ja vesi, joiden välinen suhde vaihtelee ilmastollisten olosuhteiden mukaan. Karkeamman raekoon maalajit, kuten sora, mahdollistavat veden ja hapen

kulkeutumisen maaperään, kun taas savi estää hapen kulkeutumisen, muttei veden. (Tikkanen 1960, 54; Cicek & Al-Numan 2011, 20–21) Tiiviissä savimaassa tapahtuva korroosio muistuttaakin hyvin paljon veteen upotetussa rakenteessa tapahtuvaa korroosiota juuri hapen niukkuuden takia. Hapen läsnäolo on tärkeä tekijä korroosion tapahtumisessa, sillä riippumatta ympäristön pH:sta, hapen pelkistyminen on pääasiallinen katodilla tapahtuva reaktio. (Tikkanen 1960, 54–55; Cicek & Al-Numan 2011, 4, 20–21)

Maaperässä tapahtuva korroosio on tyypiltään joko yleistä tai paikallista korroosiota. Yleinen korroosio viittaa syövyttävässä ympäristössä tapahtuvaan metallipinnan sähkökemialliseen liukenemiseen, joka tapahtuu lähes tasaisella nopeudella, anodina ja katodina toimivien pinnan alueiden vaihtaessa sijaintiaan jatkuvasti. Mikroskooppisesti tarkasteltuna korroosio ei ole aivan tasaista, näyttäytyen kuitenkin ihmissilmälle sellaisena. (Leppänen 1992, 18; Perolainen 2016, 15) Paikallisella korroosiolla tarkoitetaan rakenteen pinnassa pienelle alueelle keskittyvää syöpymistä, joka voi aiheutua väkevyyseroista, mikrobiologisista syistä tai olla luonteeltaan galvaanista. Galvaanista korroosiota esiintyy kahden erilaisen metallin tai metalliseoksen ollessa sähköisessä kontaktissa keskenään sähköä johtavassa väliaineessa. Väkevyyseroikkorroosiossa edellä kuvattu galvaaninen pari muodostuu elektrolyytin väkevyyserojen – yleensä happipitoisuuden – takia siten, että se osa metallista, joka on kontaktissa laimeamman elektrolyytin kanssa, toimii anodina katodin ollessa kontaktissa väkevemmän elektrolyytin kanssa. Tällä tavalla muodostuneesta korroosioparista voidaan käyttää myös nimitystä konsentraatiopari. Paikallista korroosiota voi myös ilmetä lähialueen infrastruktuurin tasavirtalähteistä peräisin olevien hajavirtojen takia. (Tikkanen 1960, 24–25; Fontana 1987, 41; Perolainen 2016, 15–16, 19)

Maaperäkorroosioon vaikuttavia tekijöitä on useita ja niitä on esitettyinä taulukossa 3. Lisäksi kuviossa 2 on kuvattuna korroosionopeuteen vaikuttavien tekijöiden keskinäisiä suhteita. Seuraavissa kappaleissa käsitellään tarkemmin korroosioon vaikuttavista tekijöistä niitä, jotka ovat tämän opinnäytetyön kannalta merkityksellisiä. Nämä yksittäiset tekijät ovat ominaisvastus, pH ja maan kloridipitoisuus.

TAULUKKO 3. Maaperäkorroosioon vaikuttavia tekijöitä (Tikkanen 1960, 55–58; Koistinen 1977, 13–26; Revie & Uhlig 2006, 337–341)

Maaperäkorroosioon vaikuttavat tekijät

Maalaji/maaperän koostumus

Maaperän vesipitoisuus

Happipitoisuus

Ominaisvastus

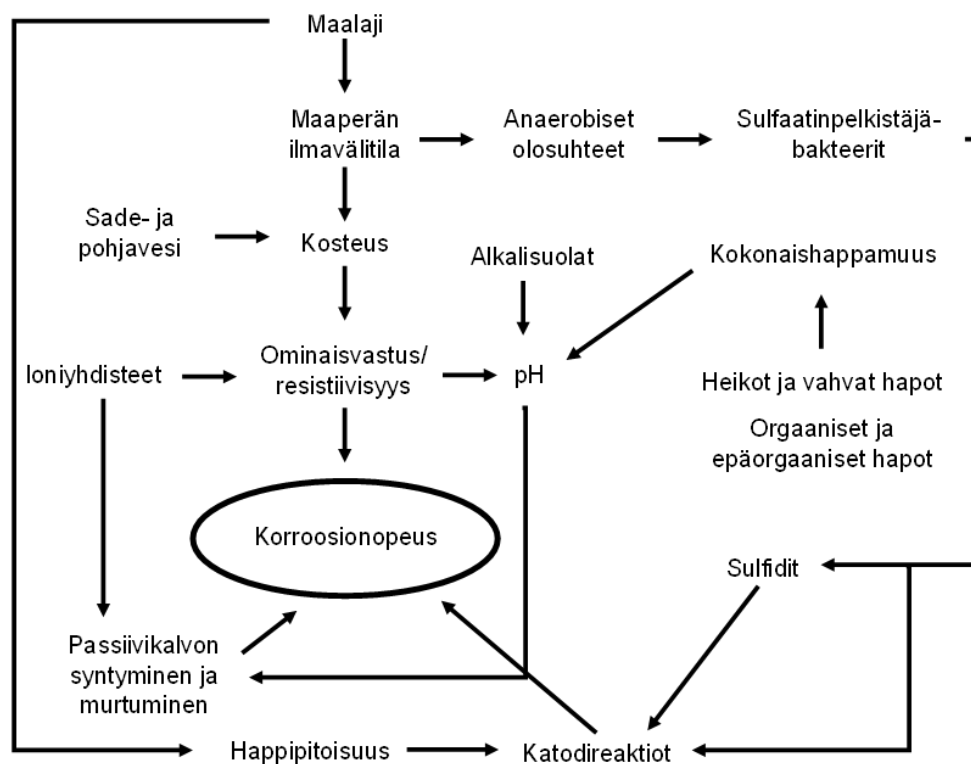
Happamuus/pH

Redox-potentiaali

Eri kemialliset yhdisteet/epäpuhtaudet

Mikrobiologiset tekijät

Hajavirrat



KUVIO 2. Korroosionopeuteen vaikuttavat tekijät ja niiden keskinäiset suhteet (muokattu lähteestä Roberge 2000, 144)

2.2.1 Ominaisvastus

Maaperän sähkönjohtokyky on yksi suurimmista maan korroosio-ominaisuuksiin vaikuttavista yksittäisistä tekijöistä. Sähkönjohtokykyä kuvaa maaperän ominaisvastus, joka on suurena sähkönjohtavuuden (konduktanssin) käänteisluku. Ominaisvastuksen yksikkö on ohmimetri (Ωm). Maaperän ominaisvastus kertoo sen kyvystä kuljettaa korroosiovirtaa, toisin sanottuna ominaisvastus kertoo, kuinka hyvin maa-aines toimii elektrolyytinä. (Koistinen 1977, 20; Revie & Uhlig 2006, 338–339; Perolainen 2016, 25)

Maaperän ominaisvastukseen vaikuttavat lämpötila ja kosteus sekä maaperän sisältämään veteen liuenneiden virtaa kuljettavien ionien konsentraatio. Pelkästään kosteuden ja lämpötilan vaikutus voi muuttaa ominaisvastusta 50–100 %. (Koistinen 1977, 20; Revie & Uhlig 2006, 338–339) Suuri vesipitoisuus yleensä laskee ominaisvastusta, sillä korroosiovirta pääsee kulkemaan suuremman alueen kautta ja mahdolliset ionit hydratoituvat täydellisemmin. Mitä enemmän veteen liuenneista suoloista peräsin olevia ioneja on, sitä matalampi ominaisvastus yleensä on. Ionit vaikuttavat eri tavalla korroosioon riippuen niiden varauksesta. Yksi keskeisimmistä korroosioon vaikuttavista ioneista on kloridi-ioni, jota käsitellään tarkemmin kappaleessa 2.2.3. (Koistinen 1977, 20; Revie & Uhlig 2006, 338–339; Perolainen 2016, 25–26)

Alhainen maaperän ominaisvastus mahdollistaa maa-aineksen toimimisen hyvänä elektrolyytinä, jolloin se todennäköisesti edistää korroosion tapahtumista. Alle 10 Ωm ominaisvastusta pidetään yleisesti vakavasta korroosioriskistä kertovana arvona, ylärajan ollessa 100 Ωm luokkaa. (Revie & Uhlig 2006, 338–339; Perolainen 2016, 25–26) Tätä suuremman ominaisvastuksen maaperissä korroosio on niin hidasta, että mahdollisten metallirakenteiden suojaaminen korroosiolta tulee taloudellisesti kannattamattomammaksi kuin korroosioaurioiden korjaaminen. Korkea ominaisvastus ei kuitenkaan poista korroosion mahdollisuutta, sillä muut tekijät saattavat silti aiheuttaa metallirakenteiden syöpymistä eikä pelkällä maaperän ominaisvastuksella pystytä selittämään korroosion tapahtumista maaperässä. (Roberge 2000, 146; Perolainen 2016, 25–26)

Ominaisvastusarvot Suomen maalajeissa vaihtelevat paljon ja tilastoituihin arvoihin vaikuttavat huomattavasti maalaji sekä sen vesipitoisuus. Yleisesti mitä hienojakoisempaa maalaji on, sitä alhaisempi sen ominaisvastus ja suurempi korrosio. (Kunnossapitoyhdistys 2004, 318) Paalutusohjeissa teräkselle vahingollisen ympäristön ominaisvastuksen raja-arvoksi annetaan kenttämittauksissa 50 Ωm ja laboratoriossa tehdyille mittauksille 20 Ωm . Taulukossa 4 on esitettyä tyypillisiä Suomessa mitattuja maan ominaisvastusarvoja sekä niitä vastaavat sähkönjohtavuuden arvot. Riippuen mittausmenetelmästä voidaan ominaisvastuksen sijaan tarkastella maan sähkönjohtavuutta. (Koistinen 1977, 21, 46; Perolainen 2016, 26) Sähkönjohtavuus on ominaisvastuksen käänteisluku ja sitä käytetään useimmiten laboratoriossa tehtyjen mittausten tuloksien ilmoittamisessa. Ominaisvastuksen ja sähkönjohtavuuden välistä suhdetta käsitellään tarkemmin luvussa 2.3.1.

TAULUKKO 4. Suomalaisille maalajeille tyypillisiä ominaisvastuksia (Kunnossapitoyhdistys 2004, 318)

Maalaji	Ominaisvastus (Ωm)	Sähkönjohtavuus (mS/m)
Turve	20–250	50–4
Lieju	50–250	20–4
Savi (märkä)	5–50	200–20
Siltti (märkä)	30–200	33,3–50
Hiekka (märkä)	300–2000	3,33–0,50
Hiekka (kuiva)	1000–3000	1,00–0,33
Sora (kuiva)	3000–30000	0,33–0,03
Moreeni	1000–10000	1,00–0,10

2.2.2 Happamuus

Maaperän happamuus riippuu sen sisältämistä orgaanisista ja epäorgaanisista hapoista sekä siinä tapahtuvista suolojen hydrolyyseyistä ja ioninvaihtoreaktioista. Kuitenkin maaperän hapot ovat heikosti dissosioituvia, jolloin pelkkä huokosveden pH ei anna todellista kuvaa maaperän happamuudesta. Usein maan pH yh-

distetään sen syövyttävyyteen ja hapanta maaperää pidetään riskitekijänä korroosiolle, mutta korroosion tapahtumiseen vaikuttaa kuitenkin pelkän pH-arvon lisäksi maaperän kokonaishappamuus. (Koistinen 1977, 16; Perolainen 2016, 27) Neutraalintaan pH:n maa ei ole välttämättä korroosiolta vapaa, sillä se on suotuisa ympäristö esimerkiksi sulfaatteja pelkistäville bakteereille, jotka puolestaan lisäävät korroosion mahdollisuutta. Yleisesti maaperän pH-arvot vaihtelevat välillä 3,5–10. (Roberge 2000, 144–146; Revie & Uhlig 2006, 339)

Korroosionopeus kasvaa yleensä, mitä happamampaa maaperä on ja matalan pH:n ympäristöt ovat erityisen hankalia sinkkipinnoitetuille rakenteille. Alhainen pH voi lisätä vedyn muodostumista katodireaktiossa, jolloin korroosio lisääntyy. (Roberge 2000, 144–146; Perolainen 2016, 27) Maaperän pH-arvoa pidetään korroosion kannalta merkittävänä, kun se on alle 4 tai yli 8,5. Ylä- ja alarajoista on kuitenkin eriäviä näkemyksiä ja esimerkiksi paalutusohjeissa raja-arvoina ovat alle 4,5 ja yli 9 pH. (Roberge 2000, 144; Paalutusohje 2016, 132)

2.2.3 Kloridipitoisuus

Maaperä sisältää useita eri kationeita ja anioneita, jotka reagoivat jokainen omalla tavallaan metallin pinnalla. Maaperässä tapahtuvat reaktiot voivat olla erilaisia riippuen sen sisältämistä ioneista, vaikka vallitsevat olosuhteet, kuten ominaisvastus tai pH, olisivat muuten identtiset. Yleisimmät maaperän kationit ovat kalium- (K^+), natrium- (Na^+), magnesium- (Mg^{2+}) ja kalsiumionit (Ca^{2+}) ja tyypillisimmät anionit ovat karbonaatti- (CO_3^{2-}), sulfaatti- (SO_4^{2-}), oksidi- (O^{2-}) ja kloridi-ionit (Cl^-). (Koistinen 1977, 16; Revie & Uhlig 2006, 339; Perolainen 2016, 29)

Kloridi-ionit vaikuttavat maaperässä laskien maan ja sen sisältämän veden ominaisvastusta sekä toimien katodien depolarisoijina. Korkea kloridikonsentraatio maaperän kosteudessa siis kasvattaa korroosionopeutta. (Revie & Uhlig 2006, 339; Perolainen 2016, 29) Raja-arvona kloridipitoisuudelle voidaan pitää 300 mg/l, jota matalammassa konsentraatioissa ei olla havaittu korroosion lisääntymistä. Maaperissä, joissa vallitseva kloridipitoisuus on alle kyseisen raja-arvon, ominaisvastus on suurempi kuin 20 Ωm . Näin kloridipitoisuus myös kytkeytyy maan ominaisvastukseen. (Roberge 2000, 146; Perolainen 2016, 29)

2.3 Korroosion vaikutukset rakenteisiin

Kun suunnitellaan pitkäaikaisia maahan tulevia rakenteita, on maaperän aiheuttama korroosio syytä ottaa huomioon. Maahan tulevat rakenteet tekee haastavaksi myös se, että niiden uusiminen ja korjaaminen voi olla hyvin hankalaa tai peräti mahdotonta verrattuna vastaaviin maanpäällisiin rakenteisiin. Maahan asennettavat putkistot suunnitellaan siten, että niitä kyetään korjaamaan käytön aikana niiltä osin, jotka altistuvat korroosiolle. Tämän mahdollistavat niiden asennustapa sekä -syvyys. Rakentamista varten tehtävien paalujen on puolestaan kestettävä läpi niiden käyttöiän, eikä niitä voida korjata tai tarkastella vaikuttamatta rakenteisiin, jotka niiden yläpuolelle on rakennettu. Maaperässä tapahtuvalla korroosiolle voi olla myös ympäristön suojelun kannalta merkitystä, sillä esimerkiksi maanpinnan alapuolelle rakennettavat öljysäiliöt ovat putkistojen ja paalujen tapaan alttiita korroosiolle. (Leppänen 1992, 95; Roberge 2000, 142; Kunnossapitoyhdistys 2004, 24)

Paalutus on pohjarakennusmenetelmä, jota käytetään kohteissa, joissa maaperä ei ole riittävän kantava rakentamiselle. Paalujen avulla rakennelmien, kuten talojen tai siltojen, aikaansaama kuormitus saadaan siirrettyä pehmeiden maakerrosten lävitse kovaan pohjaan asti. Nykyään käytössä olevat paalut ovat joko teräsputkipaaluja tai teräsbetonipaaluja. (Pohjarakennusohjeet 2004, 83–84; Perolainen 2016, 1)

Paalujen osalta maaperässä tapahtuvan korroosion tekee hankalaksi se, että sen havaitseminen riittävän aikaisin on hankalaa ja siten myös sen ehkäiseminenkin, huolimatta siitä, että korroosionopeus maaperässä on usein melko hidasta verrattuna esimerkiksi vedessä tapahtuvaan korroosioon. Mahdollisen korroosion varalta tulee rakennuskohteissa tehdä selvitys maan aiheuttamasta korroosiovaarasta teräspaaluille. Mikäli maa otaksutaan syövyttäväksi, tulee korroosioriski arvioida yksityiskohtaisesti korroosiotutkimuksen perusteella. (Koistinen 1977, 74; Perolainen 2016, 1)

Mahdollisesti korroosiota aiheuttavat olosuhteet tulee siis selvittää jo rakennusprojektin alkuvaiheessa. Teräspaaluille aggressiivisiksi luettavissa ympäristöissä korroosio huomioidaan paalujen ylimitoituksella, niin sanotulla korroosiovaralla.

Korroosiovaralla tarkoitetaan paalujen seinämäpaksuuden kasvattamista niin, että se on tavoitekäyttöään aikana tapahtuvan syöpymisen jälkeenkin riittävä kantamaan sille suunnitellut kuormat. Korroosiovara vaihtelee sen mukaan, kuinka pitkä suunniteltu käyttöikä on ja millaiset paalun ympäristön korroosio-ominaisuudet ovat. Mikäli maaperän todetaan ylittävän raja-arvot, jotka tekevät ympäristöstä teräspaaluille tavanomaista aggressiivisemmän, voidaan paalutuksissa käyttää korotettua ylimitoitusta tai korroosionsuojausmenetelmiä, kuten katodista suojausta, orgaanisia ja epäorgaanisia pinnoitteita sekä betonointia tai betoniverhoilua. (Koistinen 1977, 74–75; Revie & Uhlig 2006, 344; Liikennevirasto 2012, Liite 2)

Rakennuskohteen korroosio-olosuhteiden määrittely tehdään lähtökohtaisesti pohjatutkimusten sekä alueen historiatietojen perusteella. Tavanomaisissa olosuhteissa edellä kuvatuilla menetelmillä tehty korroosio-olosuhteiden määrittely riittää, eikä erillisiä korroosiotutkimuksia tarvita. Maan korroosio-olosuhteet luetaan tavanomaisiksi tietyissä tilanteissa, jotka ovat seuraavat: maaperä koostuu paalun upotuspituudelta kivennäismaalajeista muodostuneista ei-aggressiivisista luonnonmaakerroksista ja karkearakeisista täytöistä pohjavedenpinnan ylä- ja alapuolella; maaperä koostuu paalun upotuspituudelta ei-aggressiivisista kivennäismateriaaleista tehdyistä tiivistetyistä täytöistä tai rakennuspaikan historiatietojen perusteella on syytä epäillä maaperän tai pohjaveden olevan pilaantunutta. Muissa kuin edellä kuvatuissa tilanteissa korroosio-olosuhteet voidaan todeta poikkeaviksi tai aggressiivisiksi. Tällaisia tapauksia ovat esimerkiksi löyhät täytöt, joihin pääsee rikastumaan suoloja esimerkiksi meriveden mukana tai rakennuskohteet, jotka sijaitsevat alueilla, joita suolataan toistuvasti talvikunnossapidon yhteydessä. Poikkeavissa olosuhteissa korroosiotutkimukset ovat yleensä tarpeen, jotta voidaan varmistua olosuhteiden aggressiivisuudesta. Taulukossa 5 on listattuna maaperästä määritettäviä ominaisuuksia, joiden avulla pyritään arvioimaan korroosio-olosuhteita. (Liikennevirasto 2012, Liite 2; Paalutusohje 2016, 41–43)

Korroosion kannalta varautuminen on tärkeä osa rakentamista, niin rakenteiden kestävyys kuin käyttöään kannalta. Väärin tai puutteellisesti tehdyt arviot kor-

roosio-olosuhteista saattavat johtaa taloudellisiin tappioihin sekä rajoittaa esimerkiksi rakenteiden käyttöä, mikäli niiden kestävyys epäillänsä heikentyneen. (Leino ym. 1998, 13–14; Liikennevirasto 2012, 11)

TAULUKKO 5. Korroosiotutkimuksien sisältö sekä määritysten raja-arvot (Liikennevirasto 2012, Liite 2; Paalutusohje 2016, 132)

Tutkittava ominaisuus	Menetelmä	Määrä	Raja-arvo
Maalaji	Seulonta ja areometri tai sedigraph	Pohjatutkimusten yhteydessä kerrosjärjestyksen selvittämiseksi	Merkittävämpiä hienorakeiset ja eloperäiset maalajit
Vesipitoisuus, w	ISO 11465/TS 17892-1	Pohjatutkimusten yhteydessä	Jos $w > w_L$ korrosio on hidasta
Sähkönjohtavuus*	ISO 11265:1994/Cor1:1996	Kaksi rinnakkaista näytettä eri syvyyksiltä	$> 50 \text{ mS/m}$
Ominaisvastus	In situ mittaus	Pohjatutkimusten yhteydessä pinnasta tunkeutumissyvyyteen asti	Hienorakeisessa maassa $< 20 \Omega\text{m}$ Karkearakeisessa maassa $< 50 \Omega\text{m}$
Humuspitoisuus	Hehikutushäviö SFS 3008	Pohjatutkimusten yhteydessä	$> 6 \%$
pH*	ISO 4316 tai ISO 10390	Kaksi rinnakkaista näytettä/näytteitä eri syvyyksiltä	$\text{pH} < 4,5$ $\text{pH} > 9$
Sulfaatti SO_4^{2-}	SFS-EN 196-2 (ISO 11048 tai SFS-EN 1744-1)	Näytteitä eri syvyyksiltä	$> 500 \text{ mg/kg}$ tai $> 200 \text{ mg/l}$ vesiliuoksessa
Kloridi Cl^-	SFS-3006, kiviaines SFS-EN 1744-1	Näytteitä eri syvyyksiltä	$> 500 \text{ mg/kg}$ tai $> 3000 \text{ mg/l}$ vesiliuoksessa

*Opinnäytetyössä käsiteltävä korroosiotutkimuksen osa

2.3.1 Maan sähköjohtokyvyn mittaaminen

Maan sähkönjohtokyvyn mittaamisella pyritään määrittämään sen ominaisvastus. Ominaisvastuksen määrittäminen voidaan suorittaa in situ mittauksella tutkittavassa kohteessa kairareissä tai maanpinnalla sekä laboratorio-olosuhteissa suoraan maanäytteestä tai siitä valmistetusta liuksesta. Mittausmenetelmistä tarkimpana pidetään kenttäolosuhteissa, häiriintymättömästä maasta tehtyjä mittauksia. (Leppänen 1992, 97–98, 102)

Kenttäolosuhteissa tapahtuvaan maan ominaisvastuksen mittaamiseen voidaan käyttää eri menetelmiä, joista yksi yleisesti käytössä oleva menetelmä on Wennerin 4-pistemenetelmä, joka perustuu neljää elektrodia hyödyntävään mittauslaitteeseen. Menetelmästä on olemassa myös muunnoksia, joissa käytettävien elektrodien määrä vaihtelee. Yleisesti menetelmät mittaavat maaperän ominaisvastuksen painotettua keskiarvoa. Maan ominaisvastus voidaan myös halutessa mitata tietyistä maakerroksesta, jolloin kenttämittaus suoritetaan sauvaelektrodilla tai mittaus tehdään maanäytteestä. Esimerkkejä kenttämittauksissa käytettävistä sauvaelektrodeista ovat Wennerin menetelmään pohjautuva Wennerin sauvaelektrodi, Shepardin elektrodi, Columbia-sauva sekä Norjan geoteknisen instituutin kehittämä Geonor-sondi. (Leppänen 1992, 98–99; Roberge 2000, 146)

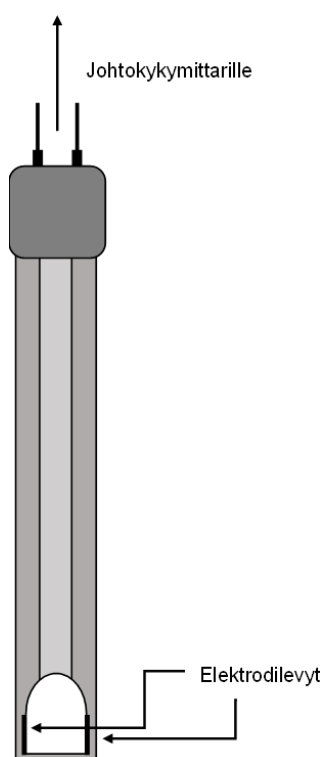
Laboratorio-olosuhteissa maan ominaisvastuksen mittaamiseen voidaan käyttää joko maalaatikko- eli rasiamittausta tai maanäytteestä tehtyä liuosta. Vaihtoehtoisesti mittaus voidaan tehdä myös maanäytteestä kerätystä huokosvedestä tai pohjavesinäytteestä, mutta yleensä laboratorionäyte valmistetaan liuottamalla maanäytettä veteen. Näyte voidaan kuivattaa halutessa, mikä ei tosin ole suositeltavaa, sillä näytteen sisältämien suolojen liukeneminen voi kestää liian kauan. (Leppänen 1992, 100–102; Roberge 2000, 146)

Maanäytteestä tehdyn liuksen ominaisvastuksen mittaamiseen käytetään elektrodia, jonka kärjessä on kaksi platinapäälysteistä levyä, joidenka muodostama kokonaisuutta kutsutaan kennoksi. Tyypillisen sähkönjohtavuuden mittaamiseen tarkoitetun elektrodin rakenne on esitettyinä kuviossa 3. Mittausta suoritettaessa elektrodi yhdistetään johtokykyä mittaavaan laitteeseen ja elektrodi upotetaan

näytteeseen. Näyte valmistetaan sekoittamalla maanäytettä veteen ja sekoittamalla saatavaa liuosta esimerkiksi ravistelijassa. Joissain tapauksissa näytettä voidaan myös seisottaa. Näyte suodatetaan, jonka jälkeen näytteen sähkönjohtavuus voidaan mitata. Sähkönjohtavuuden yksikkönä käytetään siemensiä (S) ja maanäytteille sähkönjohtokyky ilmoitetaan yleensä muodossa S/m. Sähkönjohtavuus voidaan muuttaa ominaisvastukseksi käyttäen kaavaa 1

$$\rho = \frac{1}{\kappa}, \quad (1)$$

jossa ρ on näytteen ominaisvastus ja κ näytteestä mitattu johtavuus. (Leppänen 1992, 101–102; Conklin 2014, 188)



KUVIO 3. Sähkönjohtavuuden mittaamiseen tarkoitettujen elektrodien rakenne (muokattu lähteestä Leppänen 1992, 101)

Sähkönjohtokykykymittauksen näytteet tulisi valmistaa vakio-tilassa, sillä sähkönjohtavuus on lämpötilariippuvainen ominaisuus. Tämä aiheutuu siitä, että maan sisältämien suolojen liukenevuus voi vaihdella lämpötilan mukaan. Maan sisältämät suolat ovat yksi ominaisvastukseen vaikuttavista tekijöistä, joten niiden pitoisuus suodatetussa näytteessä vaikuttaa saataviin tuloksiin. Näytteen suodattamisen jälkeen lämpötilan vaikutus saataviin tuloksiin on vähäisempi ja mittaustulokset voidaan korjata haluttuun lämpötilaan. Jotkin johtokykykymittarit

voivat tehdä tämän automattisesti, mutta esimerkiksi ominaisvastukselle voidaan käyttää myös muunnoskaavaa

$$\rho_1 = \rho_2 \cdot \frac{24,5 + T_2}{24,5 + T_1}, \quad (2)$$

jossa ρ_1 on lämpötilaan T_1 muutettu ominaisvastus, ρ_2 on lämpötilassa T_2 mitattu ominaisvastus, T_1 on lämpötila, johon ominaisvastus halutaan muuttaa ja T_2 on ominaisvastuksen mittaustemperatuurilämpötila. (Leppänen 1992, 102–103; ISO 11265:1994, 2; Conklin 2014, 188)

2.3.2 Maan pH:n mittaaminen

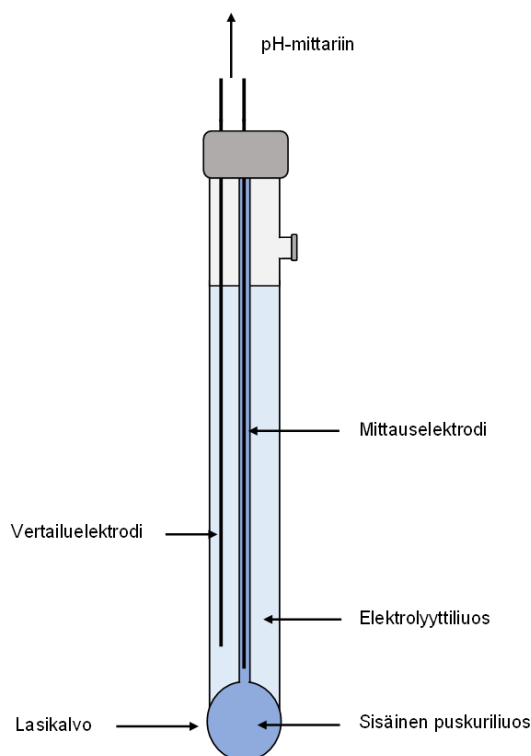
Maaperän pH:n, eli sen sisältämän oksoniumionikonsentraation, määrittämiseen korroosiotutkimuksissa voidaan käyttää ISO-standardeja 4316 tai 10390 (Liikennevirasto 2012, Liite 2; Lehtonen 1998, 41). Tässä opinnäytetyössä suoritettavat mittaukset suoritettiin ISO 10390 -standardin mukaan tai standardia mukaillen, joten pH:n määrittämisen periaatteita tarkastellaan pääasiassa työssä käytetyn standardin näkökulmasta.

Maaperän pH-arvoon vaikuttavat eri tekijät, kuten sen sisältämä orgaanisen aineksen tai alumiinin määrä. Maaperän happamoitumis- ja neutraloitumisreaktiot ovat monimutkaisia, minkä takia maanesteestä (maaperän sisältämä vesi) tehty pH-mittaukset eivät anna täydellistä kuvaa maaperän happo-emäsluonteesta. Mikäli halutaan selvittää maaperän happo-emäskäyttäytymistä, voidaan määrittää maaperän happamuus kolmella eri tavalla: aktiivinen maaperän pH, potentiaalinen pH ja jäännöshappamuus. Eri happamuuden mittaustavat ovat selitettynä tarkemmin taulukossa 6. (Strawn ym. 2015, 315; 319; 322) Maaperän happo-emäsluonteesta huolimatta, korroosiotutkimuksissa käytettävät pH:n mittaustavat ovat potentiometrinen menetelmä (ISO 4316) ja 1:5-vesiliuoksesta pH-elektrodilla suoritettava mittaus (ISO 10390), joilla saatavat tulokset ovat riittäviä maaperän korroosio-ominaisuuksien arviointiin (Liikennevirasto 2012, Liite 2; Paalutusohje 2016, 131–132).

TAULUKKO 6. Maaperän happamuuden määrittymenetelmät

Määrittystapa	Menetelmä
Aktiivinen pH	Tislatulla vedellä tai 0,01 M CaCl ₂ -liuoksella kostutetusta maanäytteestä mitattu pH
Potentiaalinen pH	Mitataan tyypillisesti 1 M KCl-liuoksella kostutetusta näytteestä
Jäännöshappamuus	Näytettä inkuboidaan puskuriliuoksessa, jonka pH on 8, minkä jälkeen näyte titrataan pH-arvoon 5

Elektrodilla suoritettava mittaus tehdään maanäytteen ja tislattun veden suspensiosta. Käytettävä veden ja maaperänäytteen sekoitussuhde saattaa vaihdella esimerkiksi eri maiden tai maantieteellisen sijainnin mukaan, voidaan olla esimerkiksi 1:1 tai jopa 1:10. Tulosten kannalta sekoitussuhteen vaikutus on kuitenkin suhteellisen pieni, yleensä 0,5–1,0 pH-yksikköä. Virhe riippuu myös siitä, kuinka lähellä neutraalia arvoa maan pH on. (Leppänen 1992, 103; Conklin 2014, 182; Strawn ym. 2015, 316–317) Näyte voidaan kuivata tai sekoittaa luonnonkosteana, mutta kuivatun näytteen käyttäminen edellyttää vuorokauden mittaista seisotusta veteen sekoittamisen jälkeen. Tislattun veden sijaan maanäyte voidaan sekoittaa myös kaliumkloridin (KCl) tai kalsiumkloridin (CaCl₂) vesiliuoksiin. Näin voidaan nopeuttaa pH-mittarin lukeman tasaantumista mittaustilanteessa. Varsinaiseen pH:n mittaamiseen käytetään yleisimmin lasista yhdistelmäelektrodia, jonka rakenne on esitetty kuviossa 4. (ISO 10390 2005, 3; Conklin 2014, 182; Strawn ym. 2015, 316–317)



KUVIO 4. Tyypillisen yhdistelmäelektroodin rakenne (Lehtonen 1998, 90; Skoog ym. 2007, 666; Conklin 2014, 180)

Varsinainen pH:n mittaaminen voidaan tehdä hieman eri tavoin. Mittauksen aikana suspensioitua näytettä voidaan sekoittaa tai näytteeseen voidaan antaa muodostua eräänlainen nestefaasi, supernatantti, josta mittaus voidaan suorittaa (kuva 1). Esimerkiksi ISO 10390 -standardin mukaan suoritettussa maan pH:n mittauksessa näytettä sekoitetaan ja seisotetaan 60 minuuttia ennen mittaamista. Mittaustapa ei vaikuta saataviin tuloksiin, mutta saattaa pienentää virheen mahdollisuutta mittauksessa. Näytteen valmistamisessa ja mittaustilanteessa tärkeää on myös välttää ylimääräisen ilman pääsemistä näytteeseen sekä huolehtia siitä, että mittausolosuhteet pysyisivät vakiona. Esimerkiksi lämpötilan vaihtelut mittaustilanteen aikana voivat vaikuttaa saataviin tuloksiin, sillä pH on lämpötilariippuvainen ominaisuus. (ISO 10390 2005, 3; Conklin 2014, 182; Strawn ym. 2015, 316–317)



KUVA 1. Maan pH:n mittaamiseen tarkoitettuja näytteitä, joissa supernatantti on erottunut nesteen pintaan

2.3.3 Maan kloridipitoisuuden määrittäminen potentiometrisesti

Maaperän huokosveden liuenneena olevat suolat voivat vaikuttaa maaperäkorroosion määrään parantamalla maaperän sähkönjohtokykyä. Yleensä korroosiotutkimusten yhteydessä määritetään maan kloridi-, kalsium-, sulfaatti- ja kokonaisrikkipitoisuus. (Koistinen 1977, 24; Leppänen 1992, 107) Näistä maan huokosveden kemialliseen koostumuksen vaikuttavista tekijöistä kloridi lukeutuu halogeeneja sisältäviin, epäorgaanisiin suoloihin. Nämä yhdisteet ovat yleensä veden liukenevia ja esiintyvät maaperässä yksittäisinä, negatiivisesti varautuneina anioneina, joista kloridi on kaikista yleisin. (Leppänen 1992, 107; Conklin 2014, 205–206) Riippuen siitä, kuinka kostea tai kuivaa maaperä on, yleisimpien vesiliukoisten anioneiden kokonaispitoisuus vaihtelee tavallisesti 0,01 M ja 0,1 M:n välillä. Ainoastaan hyvin suolapitoisessa maaperässä suolojen yhteenlaskettu konsentraatio on suurempi kuin 1 M. (Strawn ym. 2015, 58–59)

Muiden halogeenianioneiden tavoin kloridi on hyvin veden liukeneva ja maan kloridipitoisuus voidaan määrittää titraamalla käyttäen hopeanitraattia titranttina. Halogeenit reagoivat hopeanioneiden kanssa muodostaen sakan kaavan 3 mukaisesti.



Kloridin reagoiessa hopeanitraatin kanssa tapahtuu siis kaavan 4 mukainen reaktio, jossa saostuu hopeakloridia. (Conklin 2014, 205–206)



Saostamalla maanäytteen sisältämä kloridi hopeanitraatilla ja punnitsemalla syntynyt sakka, voidaan laskea näytteen sisältämä määrä kloridia. Kloridipitoisuuden määrittämiseen käytetään useimmiten eri titrausmenetelmiä, kuten Volhartin tai Mohrin menetelmää tai potentiometristä titrausta. Koska hopeaionit ovat helposti reagoivia ja voivat toimia esimerkiksi hapettimena, tietyt yhdisteet voivat häiritä titraamalla suoritettua kloridin määrittämistä. Esimerkiksi aldehydit voivat reagoida hopeaionien kanssa ja aiheuttaa häiriötä tai harhaanjohtavia tuloksia maanäytteitä titrattaessa. (SFS-EN 1744-1 2013; 25–29; Conklin 2014, 206)

2.4 Menetelmän validoiminen

Kemiallisen mittausten menetelmän validoinnin tarkoitus on varmistaa ja osoittaa kyseisen analyttisen menetelmän sopivuus sen aiottuun käyttötarkoitukseen (Ehder 2005, 25). Validointi voidaan suorittaa joko erillisenä toimenpiteenä, tai esimerkiksi osana menetelmäkehitysprosessia. Validointi voidaan suorittaa myös jo olemassa olevalle, vanhemmalle menetelmälle (uusintavalidointi), esimerkiksi silloin, kun mittalaite, jolla menetelmää käytetään, vaihtuu, menetelmää aletaan käyttämään toisessa laboratorioissa tai kun vanhaan menetelmään on tehty muutoksia. Validointiprosessi käsittää yleensä koejärjestelyjen suunnittelun, validoinnin vaatimien mittausten suorittamisen, tulosten arvioinnin ja tilastolliset laskut sekä menetelmäohjeen laatimisen tai sen päivittämisen. Usein validointiprosessi sisältää myös laadunvalvontaan liittyvien ohjeiden tai toimenpiteiden laatimisen ja kirjaamisen. (Ehder 2005, 25–26; Jaarinen & Niiranen 2005, 30)

Menetelmän validoinnilla siis pyritään varmistamaan mittausmenetelmän luotettavuus sekä arvioimaan esimerkiksi menetelmän epävarmuutta. Validoinnin perusteella voidaan myös arvioida menetelmän suorituskykyä. Menetelmän kykyä tuottaa oikeita tuloksia voidaan tarkastella esimerkiksi vertailumateriaalien avulla ja toistomittauksien perusteella saadaan selville menetelmän sisäinen toistettavuus. Validointiprosessin aikana saadut tulokset ja niiden perusteella lasketut menetelmän luotettavuutta ja toistettavuutta kuvaavat tunnusluvut ovat yleensä sitä luotettavampia, mitä enemmän toistomittauksia on suoritettu. Menetelmän

suorituskykyä kuvataan validointiparametreilla, joita ovat esimerkiksi: lineaarisuus, toteamisraja, määritysraja, toistettavuus, uusittavuus, poikkeama ja häiriökestävyys. (Ehder 2005, 25–26; Jaarinen & Niiranen 2005; 30–31)

2.4.1 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan menetelmän tuottamien tulosten välistä yhtäpitävyyttä, kun mittaukset on tehty samoissa olosuhteissa, samasta näytteestä, saman tekijän toimesta ja samaa laitetta käyttäen. Mittaukset tulisi suorittaa lyhyen aikavälin sisällä ja samassa laboratoriossa. (Ehder 2005, 37; Hägg 2016, 31)

Toistettavuutta voidaan tutkia suorittamalla useita rinnakkaisia mittauksia eri pitoisuuksilla. Toistettavuutta arvioitaessa tarkastellaan rinnakkaisten näytteiden välistä vaihtelua sekä eri näytesarjojen välistä vaihtelua. Rinnakkaisten näytteiden välinen vaihtelu tulisi olla näytesarjojen välistä vaihtelua pienempää. Mikäli vaihtelu on merkittävästi suurempaa kuin näytesarjojen välillä, esiintyy rinnakkaisten näytteiden välillä todellista vaihtelua, jonka syy tulisi selvittää ja mahdollisuuksien mukaan poistaa tai minimoida. (Ehder 2005, 37; Hiltunen ym. 2011, 19–20)

Toistettavuutta tutkittaessa voidaan hyödyntää suhteellista keskihajontaa, joka kertoo yksittäisten arvojen vaihtelusta suhteessa otoskeskiarvoon. Keskihajonta (s) ja suhteellinen keskihajonta (RSD) voidaan laskea yksittäisten mittausten arvojen, mittausten keskiarvon sekä toistomittausten lukumäärän avulla. Mittaustulosten keskihajonta saadaan laskettua kaavalla

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (5)$$

jossa x_i on yksittäisen mittauksen arvo, \bar{x} mittausten keskiarvo ja n toistomittausten lukumäärä. Suhteellinen keskihajonta saadaan laskettua mittausten keskiarvon ja keskihajonnan avulla seuraavasti

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Suhteellisesta keskihajonnasta käytetään myös nimitystä vaihtelu- tai variaatio-kerroin (cv), jonka perusteella voidaan arvioida, onko kahden rinnakkaisen mittaustuloksen erotus menetelmän niin kutsutun luonnollisen kohinan rajoissa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 31–32)

Laskemalla keskiarvon keskivirhe, saadaan selville rinnakkaisten mittaustulosten keskiarvoon liittyvä luotettavuusväli. Keskiarvon keskivirhe saadaan laskettua kaavan 7 avulla

$$P_{0,95} \approx t_{0,05}(v) \cdot \text{RSD}, \quad (7)$$

jossa oleva kerroin $t_{0,05}(v)$ on t-jakauman vapausasteiden määrä. Kyseinen kerroin riippuu toistomittausten määrästä (n) ja se voidaan laskea kaavan 8 avulla. (Jaarinen & Niiranen 2005, 33)

$$v = n - 1 \quad (8)$$

Menetelmän toistettavuus (r), voidaan laskea toistomittauksista saatujen tulosten perusteella. Toistettavuuden laskemiseen käytetään laboratorion sisäistä keskihajontaa kaavan 9 mukaisesti

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_w, \quad (9)$$

jossa s_w on laboratorion sisäinen keskihajonta. (Jaarinen & Niiranen 2005, 33–34)

2.4.2 Lineaarisuus

Lineaarisuus, josta käytetään myös nimitystä mittausalue, kuvaa mitattavan suureen arvojoukkoa, jolla käytettävän mittalaitteen virhe pysyy tietyissä rajoissa. Toisin sanottuna, lineaarisuus kuvaa sitä mitattavan analyytin pitoisuusalueetta, jolla saatujen tulosten ja tutkittavan aineen pitoisuuden välinen lineaarinen korrelaatio on hyväksyttävällä tasolla. Tällä pitoisuusalueella oleva kalibrointisuora on lineaarinen, jonka takia kyseistä aluetta voidaan myös pitää analyytisessä tarkoituksessa menetelmän optimipitoisuusalueena. (Ehder 2005, 28; Hägg 2016, 23)

Lineaarisuutta tutkitaan yleensä suorittamalla toistomittauksia eripitoisilla näytteillä, joita tulisi olla vähintään viisi ja joiden tulisi olla jäljitettävästi valmistettuja.

Näytteiden tulisi kattaa menetelmän vaadittu mittaustilava ja pienimpänä käytettävänä näytteenä tulisi olla menetelmän määritysrajaa vastaava pitoisuus. Myös nollanäytteen tulisi olla mukana toistomittauksissa. (Ehder 2005, 28; Hägg 2016; 23) Mittausten tuloksista muodostetaan regressiosuora pienimmän neliösumman menetelmällä. Saadusta kuvaajasta voidaan arvioida menetelmän lineaarinen alue. (Ehder 2005, 29)

2.4.3 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus määritellään ei-negatiiviseksi parametriksi, joka kuvaa mitaustilaukselle saatujen arvojen oletettua vaihtelua. (SFS-opas 99 2010, 34) Mittausepävarmuus on siis vaihteluväli, jolle menetelmällä saatavat tulokset sijoittuvat tietyllä, yleensä 95 %:n todennäköisyydellä. Ennen mittausepävarmuuden laskemista tehdään yleensä koko analyysiketjua kuvaava mittaustilauksenkäytännö, johon kootaan kaikki mittaustuloksen ja lähtöarvojen väliset riippuvuudet, kuten mitatut suureet, vakiot ja kalibrointistandardien arvot. Vastaavat riippuvuudet voidaan myös esittää prosessikäytännön muodossa. Tämän jälkeen pyritään identifioimaan kaikki mahdolliset epävarmuuslähteet ja kvantitatiivisesti määrittämään kaikki epävarmuustekijät. Edellä kuvattujen tietojen pohjalta, tilastollisia menetelmiä hyödyntäen lasketaan yhdistetty mittausepävarmuus. (Ehder 2005, 20–22; Jaarinen & Niiranen 2005, 35)

Kun kaikki yksittäiset, merkittävät epävarmuustekijät on mitattu tai arvioitu, voidaan eri komponenteille laskea standardiepävarmuudet ($u(x_i)$) keskihajontana ilmaistuna kaavalla

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (10)$$

jossa x_i on yksittäisen mittauksen arvo, \bar{x} mittausten keskiarvo ja n toistomittausten lukumäärä (Ehder 2005, 23). Yksittäisen tekijän x vaikutus analyysitulokseen saadaan selville laskemalla suhteellinen standardiepävarmuus käyttäen kaavaa 11 (Jaarinen & Niiranen 2005, 35).

$$u_r(x) = \frac{u(x)}{x} \quad (11)$$

Suhteellisten standardiepävarmuuksien laskeminen mahdollistaa kaikkien epävarmuustekijöiden x_j yhdistämisen, jolloin saadaan laskettua suhteellinen kokonaisepävarmuus $u_c(y)$. Suhteellisen kokonaisepävarmuuden laskemiseen voidaan käyttää kaavaa 12. (Ehder 2005, 24; Jaarinen & Niiranen 2005, 35)

$$u_c(y) = \sum_{j=1}^n \frac{u(x_j)}{x_j} \quad (12)$$

Kun menetelmällä saatu analyysitulokset kerrotaan suhteellisella kokonaisepävarmuudella kaavan 13 mukaisesti, saadaan epävarmuus ilmaistua samassa pitoisuusyksikössä, kuin tuloskin.

$$u(y) = u_c(y) \cdot y \quad (13)$$

Mikäli halutaan tietää se pitoisuusalue, jolla analysoidut pitoisuudet ovat tietyllä todennäköisyydellä, voidaan laskea menetelmälle laajennettu epävarmuus $U(y)$. Laajennettu epävarmuus saadaan kertomalla kokonaisepävarmuus haluttua luotettavuustasoa vastaavalla t-jakauman kertoimella. Tavallisesti käytetään kerrointa 2, kuten kaavassa 14. Kerroin 2 vastaa 95 % luotettavuustasoa. (Jaarinen & Niiranen 2005, 36)

$$U(y) = 2 \cdot u(y) \quad (14)$$

3 TYÖN SUORITUS

3.1 Työssä käytetyn näytteen valmistaminen, kemikaalit ja laitteet

Opinnäytetyön kokeellisessa osiossa näytteenä käytettiin useammasta yksittäisestä näytteestä sekoitettua savinäytettä. Yksittäisiä näytteitä oli yhteensä kuusi kappaletta ja ne oli otettu 7–7,5 ja 9–9,5 metrin syvyydestä. Käytetyt näytteet olivat aikaisemmin tutkimuslaboratoriossa tutkittuja asiakasnäytteitä, joita oli säilytetty jääkaapissa. Laboratorion käytänteiden mukaisesti analysoituja näytteitä säilytetään kolme kuukautta analyysien tulosten lähettämisestä asiakkaille, joten yksittäisiä näytteitä oli siis säilytetty vähintään kolme kuukautta, ennen niiden käyttämistä opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa. Säilytyksen aikana näytteet olivat niille kuuluvissa lasikuituputkissa, joissa ne toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi.

Opinnäytetyössä käytetty näyte valmistettiin tyhjentämällä kaikki kuusi näyteputkea, joissa yksittäiset näytteet olivat, yhteen astiaan. Näytteet sekoitettiin huolellisesti keskenään pyrkimyksenä saada aikaan yksi, mahdollisimman homogeeninen savinäyte. Homogenisoimisen jälkeen näyte punnittiin ja jaettiin kolmeen osaan ja pakattiin ilmatiiviisti muovipusseihin, joista kuhunkin muovipussiin pakattiin näytettä noin 600 g, minkä jälkeen näytteet siirrettiin jääkaappiin säilytystä varten. Näytteen jakamisen yhteydessä homogenisoidusta näytteestä otettiin kaksi erillistä näytettä, jotka punnittiin folioastioissa ja siirrettiin 105 °C uuniin kuivumaan. Näiden näytteiden avulla määritettiin näytteen vesipitoisuus.

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa käytetyt laitteet ovat listattuna taulukoissa 7,8 ja 9. Taulukkoihin on myös listattu eri määrityksissä käytetyt kemikaalit sekä muut tarvikkeet, kuten suodatinpaperit tai kalibrintiliuokset.

TAULUKKO 7. Opinnäytetyössä käytetyt mittauslaitteet

Mittauslaite	Käytetty menetelmä tai käyttötarkoitus	Huomiot
Mettler Toledo T50	Kloridin määrittäminen	Elektrodina DM 141-SC (0–70°C, 2 M KNO ₃)
Mettler Toledo Seven-Compact pH/Ion	Maan pH:n määrittäminen	Elektrodina InLab Routine Pro ISM
Consort K611	Sähkönjohtavuuden mittaaminen	Grafiittinen johtokykyelektrodi
Sartorius CP 324 S	Analyysivaaka	Käytössä kaikissa menetelmissä
Sartorius Entris 6202i-1S	Yläkuppivaaka	Käytössä kaikissa menetelmissä

TAULUKKO 8. Opinnäytetyössä käytetyt kemikaalit

Kemikaali (valmistaja)	Menetelmä	Käyttötarkoitus	Puhtaus
Hopeanitraatti (Sigma-Aldrich)	Kloridin määrittäminen	Titranteri	99 % (titrauslaatu)
Natriumkloridi (VWR)	Kloridin määrittäminen	Sisäinen standardi; titrantin tarkastaminen	High Purity Grade
Technical Buffer Solution (Mettler Toledo)	Maan pH:n määrittäminen	pH-mittarin kalibrointiliuokset, pH 4,01; 7,00 ja 10,01	
Kaliumkloridi	Sähkönjohtavuuden mittaaminen	Johtokykymittarin kalibrointi	

TAULUKKO 9. Muut opinnäytetyössä käytetyt välineet

Muut laboratoriovälineet	Valmistaja	Huomiot
595-suodatinpaperi	Whatman	Kvalitatiivinen
589/2-suodatinpaperi	Whatman	Kvantitatiivinen
598/3-suodatinpaperi	Whatman	Kvantitatiivinen
Finnpipette Digital ilmamäntäpiepetti	Labsystems	1–5 ml
Täyspipetti (Grade A)		30 ml ja 40 ml

3.2 Kokeellisen osuuden aikana suoritettut testimittaukset

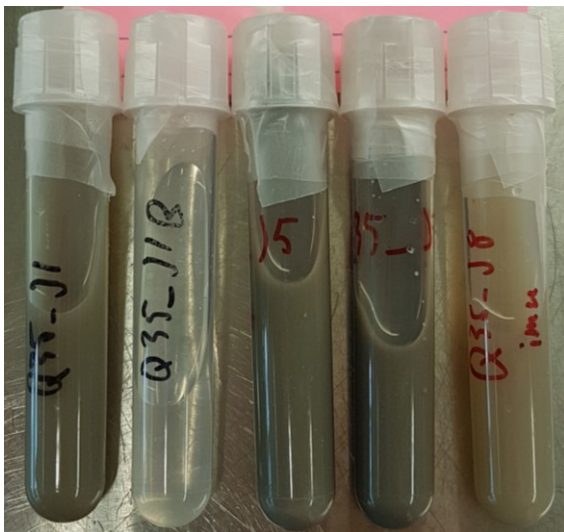
Kappaleissa 3.2.1–3.2.3 on kuvattuna eri korroosiokokeen osille suoritettut testimittaukset. Maannäytteen kloridipitoisuuden määrittämiselle suoritettun validoinnin toteutusta käsitellään omassa kappaleessaan omana osanaan opinnäytetyötä.

Kaikkien testattavien menetelmien kohdalla ensimmäisenä suoritettiin käytössä olleiden ohjeiden mukaiset mittaukset käytössä olleelle näytteelle. Näitä tuloksia käytettiin vertailuarvoina menetelmiä tutkittaessa.

3.2.1 Maannäytteen sähkönjohtokyvyn määrittäminen

Maannäytteen sähkönjohtokyvyn määrittämiselle suoritettiin kontrollimittaus käytössä olleen menetelmäohjeen mukaisesti. Menetelmäohjeen mukaisesti selvitettiin tutkittavasta näytteestä vesipitoisuus ennen varsinaisen näytteen valmistusta. Johtokykymittausta varten luonnonkostea näytettä punnittiin noin 40 grammaa muoviseen näytepurkkiin, johon lisättiin 50 ml UHP-vettä. Näytteen annettiin liettyä yön yli, jonka jälkeen siihen lisättiin vielä vesipitoisuuden perusteella laskettu määrä UHP-vettä, jotta maa-aineksen ja veden suhde olisi 1:5. Näytettä sekoitettiin ravistelijassa 30 minuuttia, jonka jälkeen se suodatettiin ylipainesuodatuslaitteistolla muoviseen koeputkeen. Ylipainesuodatuksessa käytettiin kahta Whatmanin 589/2-suodatinpaperia, joiden väliin asetettiin huokoskivi. Suodatuksen aikana käytettyä painetta nostettiin vähitellen, kunnes saavutettiin 120 cmH₂O:n paine. Nollanäytteenä mittauksessa käytettiin UHP-vettä, jolle oli tehty vastaavat

käsittelyt ylipainesuodatus pois lukien. Kuvassa 2 on suodatettuja ja kertaalleen mitattuja sähkönjohtokyky näytteitä.



KUVA 2. Maanäytteen sähkönjohtokyvyn mittaamiseen käytettyjä näytteitä

Valmistetut näytteet numeroitiin juoksevasti valmistusjärjestyksen mukaan siten, että edellä kuvattu näyte sai nimekseen J1. Kaikki näytteet kattava lista sekä näytteiden tulokset ovat liitteessä 1.

Ensimmäisenä sähkönjohtokyvyn määrittämiseksi testattiin näytteen kuivatuksen vaikutus saataviin tuloksiin. ISO-standardin 11265 mukaan näyte tulisi ilma-kuivata alle 40 °C lämpötilassa ennen punnitsemista ja veden lisäämistä. Ilma-kuivatun näytteen J2 ohella testattiin myös uunikuivatun näytteen J3 soveltuvuus sähkönjohtokyvyn määrittämiseen. Kumpaakin näytettä punnittiin standardin ohjeistama määrä näytepulloon (n. 20 g), johon lisättiin 100 ml UHP-vettä, jolloin kuiva-aine-vesi-suhteeksi saatiin standardin mukaisesti 1:5, minkä jälkeen näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 30 minuuttia. Lopuksi näytteet suodatettiin painovoimalla. Ilma-kuivatusta ja uunissa kuivatusta näytteestä tehtiin kummastakin rinnakkaiset näytteet, joista toinen suodatettiin Whatmanin 595-suodatinpaperilla ja toinen 589/3-paperilla. Nollanäyte valmistettiin vastaavasti kuin näytteetkin ja se suodatettiin painovoimalla 595-suodatinpaperia käyttäen.

Näytteen kuivaamisen vaikutuksen tutkimisen jälkeen selvitettiin eri suodatusmenetelmien vaikutusta saataviin tuloksiin. Keskenään vertailtiin ylipainesuodatusta

ja painovoimalla suodattamista. Suodatusmenetelmien lisäksi testattiin eri suodatinpapereita sekä useamman suodatinpaperin lävitse suodattamista. Myös johtokyvyn mittaamista suoraan näyteastiasta ilman suodattamista tutkittiin samoilla näytteillä. Kaikki näytteet valmistettiin kuten edellä: maa-aineksen ja UHP-veden suhde oli 1:5 ja näytteitä sekoitettiin ravistelijassa 30 minuuttia ennen suodatusta.

Suodatusmenetelmien vertailemiseksi valmistettiin rinnakkaiset näytteet J4 ja J5, joista toinen (J4) suodatettiin ylipainesuodatuksella ja toisesta tehtiin kaksi rinnakkaista suodatusta painovoimalla, joista toinen rinnakkaisista yhden ja toinen kahden 589/2-suodatinpaperin lävitse. Näytteille valmistettiin nollanäyte, joka suodatettiin painovoimalla 589/2-suodatinpaperilla.

Suodatusmenetelmien vertailemiseksi valmistettiin myös erillinen näyte J6, jolle suoritettiin rinnakkaisia suodatuksia 589/2- ja 589/3-suodatinpaperilla. Suodatus-ten lisäksi näytettä dekantoitiin koeputkeen rinnakkaista mittausta varten. Käytetystä näytteestä suoritettiin myös mittaukset suoraan näyteastiasta.

Sähkönjohtavuuden mittaamista testattiin johtokykynäytteiden ohella pH:n määrittämiseen tarkoitetuista näytteistä. Sähkönjohtavuutta mitattiin pH-näytteistä 5, 6 ja 7. Näytteet, joita käytettiin pH:n mittaamenetelmän tutkimiseen ovat listattuna tarkemmin taulukossa 10. Maannäytteen pH:n määrittämiseen tarkoitettujen näytteiden ohella valmistettiin myös yksi rinnakkainen näyte, joka oli tehty käytössä olevan menetelmäohjeen mukaisesti, mutta suodatettu painovoimalla 589/2-suodatinpaperia käyttäen. Tästä näytteestä valmistettiin myös rinnakkainen näyte käyttäen imusuodatusta. Nollanäytteet valmistettiin vastaavin menetelmin UHP-vettä käyttäen.

3.2.2 Maannäytteen pH:n määrittäminen

Maannäytteen pH:n määrittäminen testattiin vastaavalla tavalla, kuin maan sähkönjohtokyky mittauksen kanssa, suorittamalla kontrollimitaus käytössä olleen menetelmäohjeen mukaisesti. Luonnonkostean näytettä mitattiin kaksi mitallista Erlenmeyer-pulloon, johon lisättiin 50 ml UHP-vettä. Näytteen annosteleminen käytettävänä mittana toimii lusikka, jonka tilavuus on noin

5 ml, jolloin kahdella mitallisella näytettä ja 50 ml UHP-vettä saadaan aikaiseksi näyte, jonka maa-aineksen ja veden suhde on 1:5 ISO-standardin 10390:n mukaisesti. Näytteen annettiin liettyä seuraavaan päivään, jolloin näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla 60 minuutin ajan. Sekoituksen jälkeen näytteen annettiin vielä seistä 60 minuutin ajan, jonka jälkeen suoritettiin pH:n mittaus. Samasta näytteestä tehtiin neljä rinnakkaista mittausta. ISO 10390 -standardin mukaan pH:n mittaaminen tulisi tehdä vähintään tunnin päästä näytteen sekoittamisesta, mutta maksimissaan kolmen tunnin kuluttua. Kontrollinäytteestä suoritettiin vielä neljä rinnakkaista mittausta kolmen tunnin kuluttua sekoittamisesta. Standardin mukaan mittaus voidaan suorittaa myös samalla näytettä sekoittaen, joten kontrollinäytteestä suoritettiin myös rinnakkaiset mittaukset sekoittaen näytettä magneettisekoittajassa samanaikaisesti. Taulukossa 10 on listattuna pH:n määrittämismenetelmää testattaessa valmistetut näytteet. Näytteet on numeroitu juoksevasti siten, että ensimmäisenä valmistettu kontrollinäyte saa nimekseen pH1, muiden näytteiden numeron vastatessa valmistusjärjestystä.

TAULUKKO 10. Valmistetut näytteet pH:n määrittämisen tutkimiseksi

Näytteen nimi	Kuivaus	Maa-aineksen massa (g)	Huomioita
pH1	Ei kuivausta	26,32	Kontrollinäyte
pH2	Uunikuivaus	16,48	
pH3	Uunikuivaus	16,35	
pH4	Ilmakuivaus	15,58	
pH5	Ei kuivausta	24,16	
pH6	Ei kuivausta	13,42	Yksi mitallinen näytettä
pH7	Ei kuivausta	28,68	

Taulukossa 10 esitetyt näytteet valmistettiin vastaavalla tavalla kuin kontrollinäyte, poikkeuksena näytteitä ei ole seisotettu vuorokautta ennen sekoitusta. Maan pH:n mittaamista testattiin myös sähkönjohtokyvyn määrittämiseen tarkoitettuista näytteistä. Tarkemmat tiedot näytteiden valmistuksesta ja esikäsitteystä sekä mittaustuloksista ovat liitteessä 2.

Näytteen kuivauksen lisäksi verrattiin näytteeseen käytettävän maa-aineksen määrän vaikutusta saataviin tuloksiin. Sähkönjohtokyvyn mittaamiseen tarkoitettujen näytteiden tutkimisella pyrittiin selvittämään, pystyykö eri analyyseille tarkoitettuja näytteitä käyttämään ristiin.

3.2.3 Kloridipitoisuuden määrittäminen

Maanäytteen kloridipitoisuuden määrittämisen tutkimista varten valmistettiin muiden tutkittavien menetelmien tapaan kontrollinäyte käytössä olevalla menetelmäohjeella. 105 °C uunissa kuivattua näytettä hienonnettiin huumareissa ja hienonnetusta näytteestä seulottiin pois kaikki yli 2 mm kokoiset rakeet (kuvassa 3 vasemmalla). Seulonnan jälkeen näytteen annettiin kuivua uunissa vielä vuorokauden ajan, jotta kaikki kosteus saadaan haihdutettua pois. Uunikuiva näyte jäähdytettiin eksikaattorissa ja näytettä punnittiin Erlenmeyer-pulloon noin 1,5 g. Näytteeseen lisättiin 50 ml UHP-vettä ja näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla 30 minuuttia. Sekoitettu näyte suodatettiin Whatmanin 595-suodatinpaperilla 100 ml mittapulloon. Suodatinpaperille jäänyttä sakkaa pestiin vielä UHP-vedellä, jotta kaikki näytteen sisältämä kloridi saadaan kerättyä uutokseen. Lopuksi uutokseen lisättiin UHP-vettä niin, että sen tilavuudeksi saatiin 100 ml. Tämän jälkeen näyte oli valmis titrattavaksi.



KUVA 3. Kuivattua ja hienonnettua savinäytettä sekä hienontamaton, kuivattu savinäyte (vasemmalla)

Titraus suoritettiin Mettler Toledon T50 titraattorilla käyttäen 0,01 M hopeanitraattia titranttina. Hopeanitraatti oli valmistettu itse SFS-EN 1744-1 -standardin mukaisesti punnitsemalla uunissa kuivattua ja eksikaattorissa jäähdytettyä hopeanitraattia 1,699 g (\pm 0,001 g) ja liuottamalla se 1000 ml mittapullossa UHP-veteen. Titrantin konsentraation tarkistamiseen käytettiin 0,001 M natriumkloridiliuosta, joka oli valmistettu punnitsemalla uunikuivaa natriumkloridia 0,0582 g ja liuottamalla se mittapullossa 1000 ml UHP-vettä. Edellä kuvattujen liuosten lisäksi valmistettiin vielä 0,02 M natriumkloridiliuos liuottamalla uunikuivaa natriumkloridia 1,1699 (\pm 0,001 g) 1000 ml UHP-vettä. Tätä liuosta käytettiin näytteiden titraamisessa lisättynä standardina ja siitä valmistettiin myös titrauksessa käytetyt standardiliuokset, joiden valmistaminen on kuvattuna taulukossa 11. Kaikki titrattavat liuokset happamoitiin ennen titrausta lisäämällä niihin viisi pisaraa 30 % typpihappoa.

TAULUKKO 11. Titrauksessa käytettyjen standardien valmistus

Standardi	Pipetoitu tilavuus NaCl-liuosta	Pipetoitu tilavuus UHP-vettä
	(ml)	(ml)
1	2	30
2	2,5	30
3	3	30
4	3,5	30
5	4	30

Titrauksen alkuun tarkistettiin hopeanitraatin konsentraatio 0,01 M NaCl-liuoksella pipetoimalla liuosta 40 ml näytemukiin ja happamoimalla se typpihapolla. Titrantin tarkistuksen jälkeen titrattiin standardiliuokset, joiden tulosten perusteella muodostettiin standardisuora.

Näytteen titraamista varten uutosta pipetoitiin näytemukiin 30 ml, mihin lisättiin 2 ml 0,02 M NaCl-liuosta sekä typpihappoa näytteen happamoimiseksi. Näyte titrattiin titraattoriin tallennetulla ohjelmistolla ja titraukseen käytetyn hopeanitraatin kulutus kirjattiin ylös tulosten laskentaa varten. Näytteen titraamisen yhteydessä titrattiin myös nollanäyte, joka valmistettiin vastaavalla tavalla kuin standardi 1. Nollanäytteen kulutusta käytettiin tulosten laskennassa vähentämällä sen kulutus näytteen kulutuksesta. Näin tuloksesta saadaan laskettua pois lisätyn standardin

vaikutus hopeanitraatin kulutukseen. Nollanäyte toimii myös samalla laadunvarmistuksena, sillä kulutuksen tulisi olla samaa luokkaa ensimmäisen standardin kanssa.

Kloridipitoisuuden määritysmenetelmästä selvitettiin kuinka näytteen kuiva-aines-vesi-suhde vaikuttaa saataviin tuloksiin valmistamalla näytteitä eri suhteilla. Taulukossa 12 on esitettyä testatut kuiva-aines-vesi-suhteet.

TAULUKKO 12. Testatut kuiva-aines-vesisuhteet

Kuiva-aine:vesi	Punnittava määrä näytettä (g)	Uutoksen lopputilavuus (ml)
3:200	≈ 1,5	100
1:20	≈ 5	100
1:10	≈ 10	100

Myös näytteiden suodattamista eri suodatinpapereilla tutkittiin, minkä lisäksi imu-suodatusta testattiin vaihtoehtona painovoimalla suodattamiselle. Koska menetelmässä käytetään lisätyn standardin menetelmää, tutkittiin myös lisätyn standardin tilavuuden kasvattamista lisäämällä 2 ml sijaan 3 ml 0,02 M NaCl-liuosta näytteeseen ennen titrausta.

3.3 Kloridipitoisuuden määrittämisen validointi

Maannäytteen kloridipitoisuuden määrittämiseksi tehtyjen testimittauksen jälkeen muokatulle menetelmälle suoritettiin validointi. Validoinnissa käytettiin samaa näytettä, kuin edellä kuvatuissa mittauksissa, jota oli kuivatettu ja hienonnettu suurempi määrä toistomittauksiin käytettävien näytteiden valmistamista varten. Samalla varmistettiin, että näyte olisi mahdollisimman tuore, eikä esimerkiksi pitkään kestänyt säilytys vaikuta validoinnin tuloksiin. Taulukossa 13 on esitettyä punnittu määrä tuoretta savinäytettä sekä näytteen massa kuivaamisen jälkeen. Näytettä punnittiin kahteen astiaan kuivumisen nopeuttamiseksi.

TAULUKKO 13. Punnitut määrät savinäytettä sekä niiden kuivamassa ja vesipitoisuudet

Näytteen massa	Näytteen massa kuivana	Vesipitoisuus
(g)	(g)	(%)
157,71	95,47	65,19
154,57	93,74	64,89

Suuren näytemäärän takia näytteiden hienontamiseen käytettiin aluksi murskainta, jonka jälkeen hienontamista jatkettiin käsin huhmareessa. Näytteestä seulottiin yli 2 mm kokoiset rakeet pois ja sen annettiin kuivua uunissa vielä vuorokauden ajan. Kun näytettä punnittiin titrausta varten, annettiin sen jäähtyä ensin eksikaattorissa. Jotta näyte ei keräisi kosteutta, säilytettiin sitä joko 105 °C uunissa tai eksikaattorissa suoritettavien mittausten välissä.

Toistomittauksia varten valmistettiin rinnakkaisia näytteitä seuraavasti. Kuivaa, hienonnettua näytettä punnittiin Erlenmeyer-pulloon noin 5 g, johon lisättiin 50 ml UHP-vettä. Näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla 30 minuutin ajan, jonka jälkeen se suodatettiin imusuodatuksella käyttäen Whatmanin 595-suodatinpaperia. Suodatusprosessin aikana sekoitettu näyte kaadettiin kokonaan büchner-suppiloon, jossa oli UHP-vedellä kostutettu suodatinpaperi. Sekoituksessa käytettyyn Erlenmeyer-pulloon lisättiin vielä noin 30 ml UHP-vettä, jolla mahdollisesti astiaan jäänyt savimassa huuhdeltiin suodatinpölvään. Suodatusta jatkettiin niin kauan, kunnes suodatinpaperille jäänyt savimassa alkoi näyttämään pinnalta kuivalta. Kerätty suodos siirrettiin 100 ml mittapulloon, joka täytettiin UHP-vedellä pullon kaulan merkkiviivaan asti.

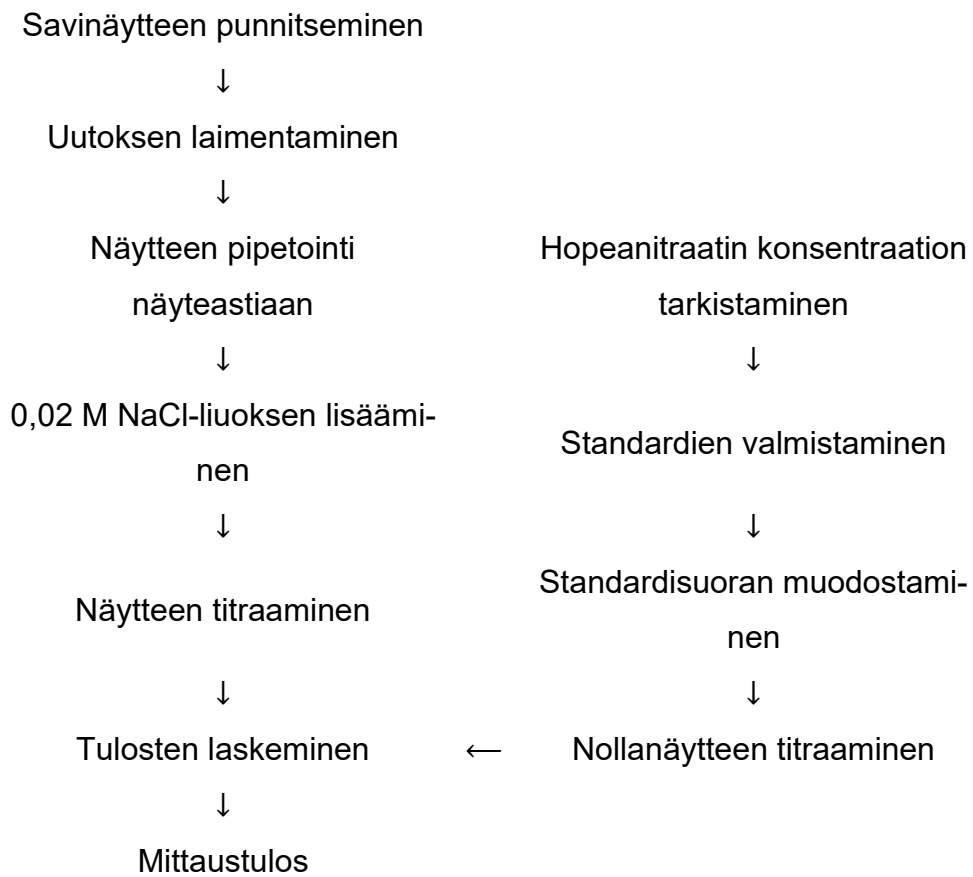
Toistomittaukset suoritettiin kuuden päivän aikana, joina kunakin valmistettiin ja mitattiin noin kolme rinnakkaista näytettä. Jokaisena mittauspäivänä suoritettiin titranttina käytetyn hopeanitraatin konsentraation tarkistus sekä valmistettiin uusi sarja standardiliuoksia taulukon 11 mukaisesti. Titranttina käytettyä hopenitraattia jouduttiin valmistamaan lisää validoinnin aikana ja validoinnissa käytetyt hopeanitraattiliuosten valmistus on kuvattuna taulukossa 14.

TAULUKKO 14. Validointiprosessissa käytetyt hopeanitraattiliuokset

Punnittu määrä hopeanitraattia	Lisätty määrä UHP-vettä
(g)	(ml)
1,1699	1000
1,6995	1000

Nollanäytteen titraus suoritettiin poikkeuksellisesti jokaisen rinnakkaisen näytteen yhteydessä. Nollanäytteiden tuloksia hyödynnettiin validoinnin tulosten tarkastelussa ja ne toimivat laadunvarmistuksena validointiprosessin ajan, jotta titraattorin voitiin todeta toimivan oikein validoinnin aikana. Titrauksista kirjattiin ylös hopeanitraatin kulutus, jonka perusteella laskettiin näytteen kloridipitoisuus standardisuora käyttäen. Tuloksien perusteella arvioitiin menetelmän toistettavuutta ja lineaarisuutta sekä laskettiin menetelmälle mittausepävarmuus.

Kuviossa 5 esitetään mittausepävarmuuden laskemisen apuna käytetty kaavio, jossa on koottuna eri epävarmuustekijät. Toistokokeiden ja nollanäytteen vaikutuksen lisäksi kokeellisesti määritettiin näytteiden valmistuksessa käytetyn automaattipipetin standardivirhe suorittamalla toistomittauksia pipetille. Automaattipipettiä käyttäen huoneenlämpöistä UHP-vettä pipetoitiin taaratulle analyysiväälle asetettuun Erlenmeyer-pulloon. Tulokset kirjattiin ylös ja niiden perusteella laskettiin pipetin vaikutus mittausepävarmuuteen.

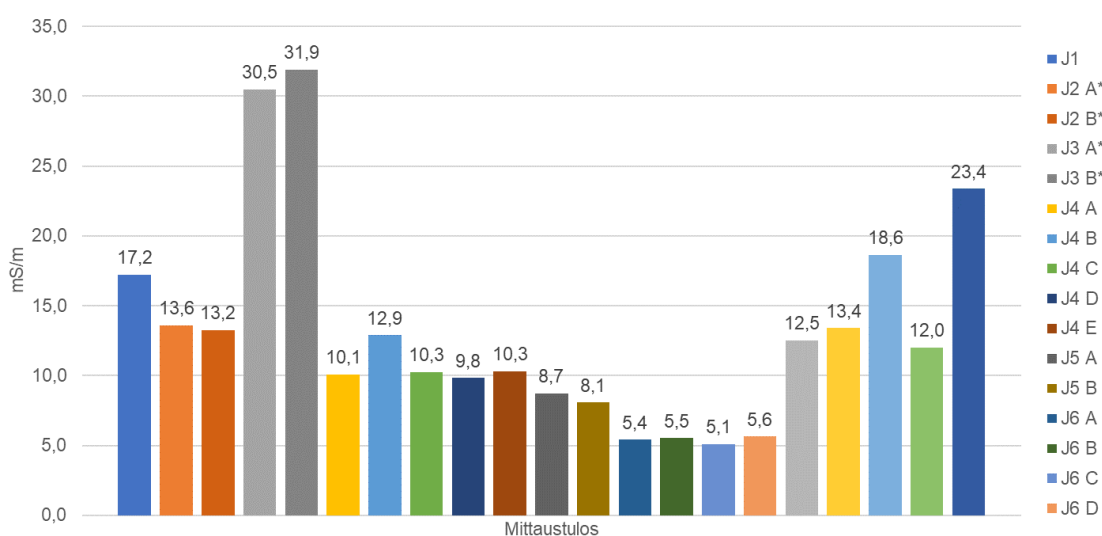


KUVIO 5. Kloridin määrittämiseen vaikuttavat epävarmuustekijät

4 TULOKSET

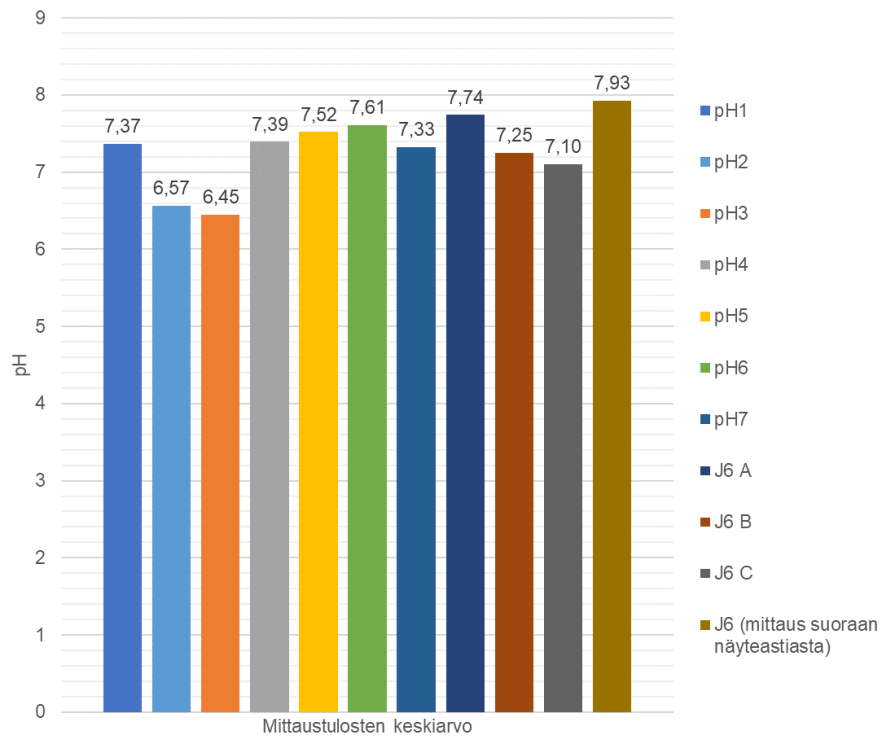
4.1 Menetelmien parantamiseksi suoritettujen kokeiden tulokset

Maannäytteen sähkönjohtokyvyn määrittämenetelmälle suoritettujen testimittausten tulokset ovat esitettyinä liitteessä 1. Testimittausten tuloksia verrataan keskenään ja tarkastellaan tarkemmin kappaleessa 5.1. Kuviossa 6 on koottuna sähkönjohtokymittausten testinäytteiden mittaustulokset.



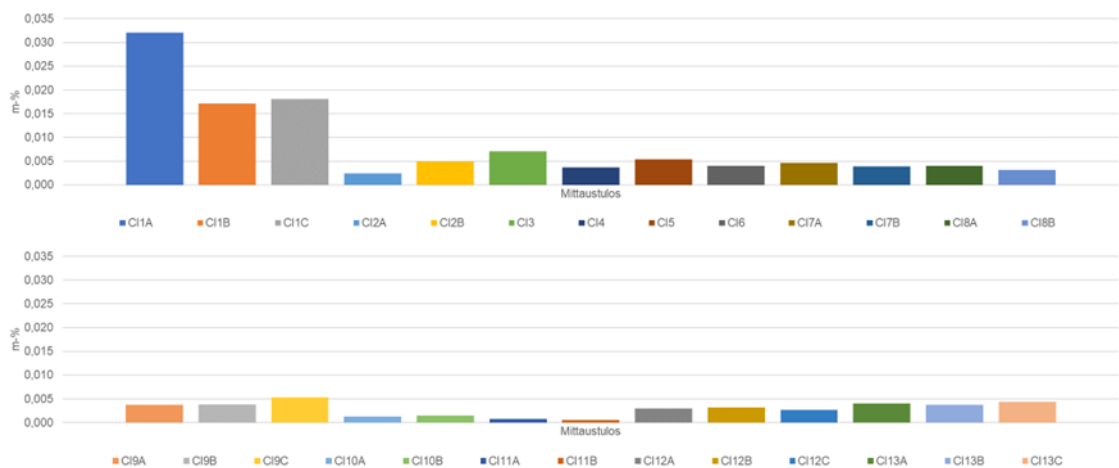
KUVIO 6. Johtokymittausten keskiarvot; asteriskilla merkittyjen näytteiden tulokset ovat peräisin yksittäisistä mittauksista

Maannäytteen pH:n määrittämenetelmälle tehtyjen testimittausten tulokset ovat esitettyinä kokonaisuudessaan liitteessä 2. Yksittäisten mittausten tuloksia käsitellään ja vertaillaan keskenään tarkemmin kappaleessa 5.1. Kuviossa 7 on koottuna testinäytteiden pH:n määrittämen tulosten keskiarvot.

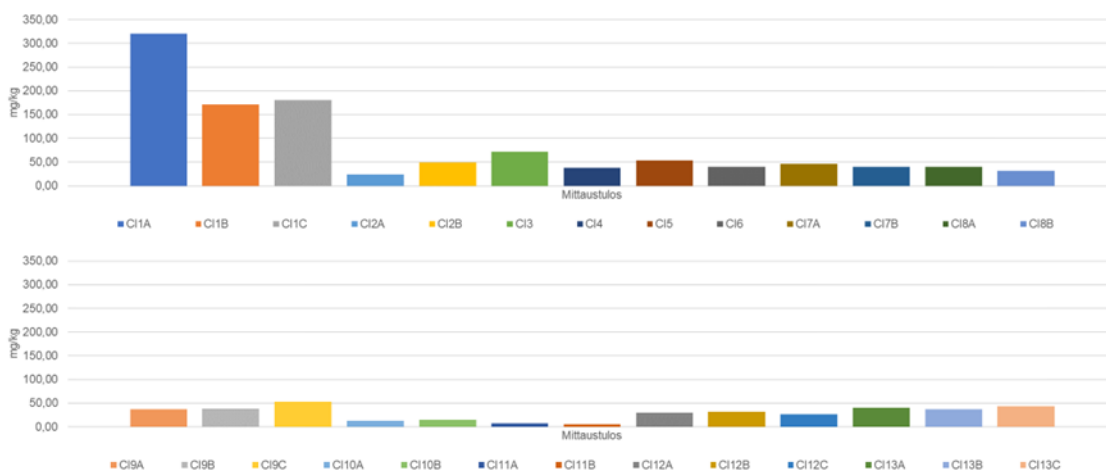


KUVIO 7. Testinäytteiden pH-arvojen keskiarvot

Maan näytteen kloridipitoisuuden määrittämismenetelmälle tehtyjen testimittausten tulokset ovat esitettyinä kokonaisuudessaan liitteessä 3. Yksittäisten mittausten tuloksia käsitellään kappaleessa 5.1. Testinäytteiden tulokset ovat esitettynä kootusti pylväsdiagrammeina kuvioissa 8 ja 9.



KUVIO 8. Testinäytteiden kloridipitoisuudet massaprosentteina



KUVIO 9. Testinäytteiden kloridipitoisuudet mg/kg

4.2 Kloridipitoisuuden määrittämisen validointi

Kloridipitoisuuden määrittämismenetelmän validointia varten suoritettujen toistokokeiden tulokset ovat esitettyinä liitteessä 4. Toistokokeiden tulosten laskemiseen ja menetelmän lineaarisuuden arviointiin käytetyt standardisuorat ovat esitettyinä liitteessä 5.

4.2.1 Toistettavuuden määrittämisen tulokset

Taulukossa 15 on esitettyä toistomittausten tulosten perusteella laskettu suhteellinen keskihajonta (RSD), tuloksiin liittyvä maksimivirhe sekä toistettavuus (r). Suhteellinen keskihajonta on laskettu käyttäen kaavaa 6, maksimivirhe kaavalla 7 ja toistettavuus kaavalla 9. Toistokokeiden määrä (n) oli 37. Tulokset on ilmoitettu sekä massaprosentteina (m-%) että mg/kg ilmoitettaville tuloksille.

TAULUKKO 15. Klordin määrittelyn toistettavuus

	m-%	mg/kg
Toistokokeiden keskiarvo	0,003	28,86
Toistokokeiden keskihajonta	0,0003	3,12
RSD (%)	10,81	10,81
P_{0,95} (t ≈ 2,03)	21,93	21,93
r	0,0009	8,95

4.2.2 Lineaarisuuden määrittelyn tulokset

Menetelmän lineaarisuuden arvioimiseen käytetyt standardisuorat ovat esitettynä liitteessä 5. Taulukkoon 16 on koottu standardisuorien kulmakertoimet, leikkauspisteet ja suorien korrelaatiokerroimet.

TAULUKKO 16. Standardisuorien kulmakertoimet, leikkauspisteet ja korrelaatiokerroimet

Std-suora	Kulmakerroin	Leikkauspiste	Korrelaatiokerroin
1	0,00028	0,00016	0,99970
2	0,00027	0,00016	0,99969
3	0,00027	0,00016	0,99967
4	0,00028	0,00016	0,99969
5	0,00027	0,00016	0,99969
6	0,00027	0,00016	0,99965
7	0,00027	0,00016	0,99972
8	0,00027	0,00016	0,99966

4.2.3 Mittausepävarmuuden määrittelyn tulokset

Mittausepävarmuuden selvittämiseksi käytettiin samoja toistokokeiden tuloksia kuin liitteessä 4. Liitteessä 6 on suhteellisen standardiepävarmuuden laskemiseen käytetty taulukko. Automaattipipetille suoritettujen toistokokeiden tulokset ovat esitettynä liitteessä 7. Taulukossa 17 on esitettynä muiden epävarmuustekijöiden standardiepävarmuudet sekä suhteelliset standardiepävarmuudet.

TAULUKKO 17. Epävarmuustekijöiden standardiepävarmuudet sekä suhteelliset standardiepävarmuudet

Kuvaus	Arvo	Standardiepävarmuus $u(x)$	Suhteellinen standardiepävarmuus $u(x)/x$
Toistettavuus	1	0,0009	0,0009
Uutoksen laimennus	100 ml	0,004 ml	0,00004
Näytteen pipetointi näyteastian	30 ml	0,015 ml	0,0005
Standardin lisäys (automaattipipetin tarkkuus)	2,0253 ml	0,00005 ml	0,00002
Titraattorin resoluutio	0,001 g	0,0003 g	0,0001

Yhdistetty standardiepävarmuus saadaan laskemalla neliömällä yhteen kaikkien epävarmuustekijöiden suhteelliset standardiepävarmuudet käyttäen kaavaa 12. Menetelmän suhteelliseksi standardiepävarmuudeksi saatiin näin 24 %.

5 TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Maanäytteen johtokyvyn mittauksen tulokset

Suoritettujen testimittausten perusteella voidaan todeta, että korroosiokokeiden menetelmissä ei ilmennyt selkeitä ongelmakohtia, jotka vaikuttaisivat esimerkiksi tulosten luotettavuuteen. Havaitut ongelmat liittyivät pääasiassa menetelmäohjeisiin ja niissä ilmenneisiin epäselvyyksiin tai puutteisiin.

Maan sähkönjohtokyvyn määrittämiselle tehtyjen testimittausten perusteella ei ilmennyt selkeitä kehityskohteita. Tulosten perusteella voidaan todeta, että näytteen kuivattaminen vaikuttaa tuloksiin siten, että ilmakehän kosteudesta savinäytteestä mitattu sähkönjohtavuus oli korkeampi kuin luonnonkosteasta valmistetulla näytteellä. Näytteen valmistamisen kannalta uunikuivattua näytettä oli huomattavasti helpompaa käsitellä, esimerkiksi punnitustilanteessa. Ilmakehän kosteudella saavutetaan vastaava hyöty, mutta hyvin suuren vesipitoisuuden omaavien savinäytteiden kuivattaminen voi kestää useamman vuorokauden. Kuivattujen näytteiden tulisi myös antaa liettyä ennen niiden suodattamista, jotta kaikki näytteiden sisältämät suolat liukenisivat. Tosin saatujen tulosten perusteella ei voida arvioida kuinka pitkään näytteitä tulisi mahdollisesti liottaa. Mikäli näytteitä kuivattaisiin uunissa, olisi myös hyvä selvittää sisältävätkö ne esimerkiksi yhdisteitä, jotka ovat herkkiä lämpötilan vaikutuksille.

Näytteen suodattamismenetelmällä ei havaittu olevan suurta vaikutusta saataviin tuloksiin. Verrattaessa esimerkiksi painovoimalla ja ylipaineella suodatettujen näytteiden sähköjohtavuutta keskenään, olivat ylipaineella suodatettujen näytteiden tulokset suurempia kuin painovoimalla suodatettujen. Verrattaessa esimerkiksi näytteiden J4 ja J5 tuloksia, ovat ylipaineella suodatetun näytteen J4 tulokset keskimäärin 2 mS/m suurempia kuin painovoimalla suodatetun näytteen J5. ISO-standardin 11265 mukaan kahden rinnakkaisen näytteen mittaustulokset saisivat vaihdella 5 mS/m tulosten ollessa välillä 0–50 mS/m. Näytteet siis J4 ja J5 täyttävät toistettavuudelle asetetut vaatimukset eri suodatusmenetelmästä huolimatta.

Tarkasteltaessa näytteen J6 rinnakkaisia tuloksia (taulukko 18) voidaan myös vahvistaa suodatusmenetelmän vähäinen vaikutus mittaustuloksiin. Näytteelle J6 tehdyistä rinnakkaisista mittauksista voidaan myös todeta, että sähkönjohtavuus voitaisiin halutessa mitata suoraan sekoitusastiasta, ilman näytteen suodattamista.

TAULUKKO 18. Näytteen J6 rinnakkaisten mittausten vertailua

Näyte	Suodatinpaperi	Tulos ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tulos mS/m	Näytteenkäsittely
J6 A1	-	54,60	5,5	Dekantointi koeputkeen
J6 A2	-	54,10	5,4	Dekantointi koeputkeen
J6 A3	-	53,60	5,4	Dekantointi koeputkeen
J6 B1	589/2	56,40	5,6	Suodatus koeputkeen
J6 B2	589/2	54,80	5,5	Suodatus koeputkeen
J6 B3	589/2	54,40	5,4	Suodatus koeputkeen
J6 C1	589/3	52,00	5,2	Suodatus koeputkeen
J6 C2	589/3	51,20	5,1	Suodatus koeputkeen
J6 C3	589/3	50,20	5,0	Suodatus koeputkeen
J6 D1	-	56,50	5,7	Mittaus näyteastiasta
J6 D2	-	56,30	5,6	Mittaus näyteastiasta
J6 D3	-	56,40	5,6	Mittaus näyteastiasta

Vaikka suodattamaton näyte ei edellä kuvatuissa mittauksissa aiheuttanut häiriötä tai vaikuttanut saataviin tuloksiin, on näytteen suodattaminen suositeltavaa esimerkiksi mittauselektrodin kannalta. Johtokykyelektrodin puhdistaminen voi olla näytteestä riippuen hankalaa ja esimerkiksi elektrodilevyjen likaantuminen voi vaikuttaa mittaustuloksiin. Menetelmälle suoritettujen testien perusteella Whatmanin 589/2-suodatinpaperi todettiin parhaiten soveltuvaksi johtokykynäytteiden suodattamiseen. Verrattuna esimerkiksi 589/3-suodatinpaperiin, saadaan 589/2-suodatinpaperilla näytteet suodatettua nopeammin suuremman huokoskoon takia. Painovoimalla suodattaminen myös todettiin ylipainesuodatusta toimivammaksi vaihtoehdoksi. Näytteiden suodattamiseen kuluva aika voi vaihdella näytematriisin mukaan, mutta opinnäytetyössä käytetyn savinäytteen suodattaminen vei ylipainesuodatuksella noin 1–3 vuorokautta, riippuen siitä, kuinka monta rinnakkaista näytettä suodatettiin.

Johtokykyäytteiden valmistamisessa testattiin myös imusuodatuksen käyttämistä valmistamalla näytteelle J7 rinnakkainen näyte J8, jonka suodatuksessa käytettiin vastaavaa suodatinpaperia, mutta suodatus tapahtui imusuodatuksella painovoimalla suodattamisen sijaan. Suodatusmenetelmän todettiin sopivan näytteiden suodattamiseen, mutta imusuodatuksella valmistettu nollanäyte täytti ISO 11265 -standardin asettamat vaatimukset melko pienellä marginaalilla. Sähkönjohtokyvyn mittauksen yhteydessä valmistettavan nollanäytteen sähkönjohtavuus ei standardin mukaan saisi ylittää arvoa 1 mS/m. Imusuodatetusta nollanäytteestä mitattu sähkönjohtavuus oli 0,7 mS/m, joka on melko lähellä standardin asettamaa rajaa. Mikäli tulos ylittäisi 1 mS/m, tulisi valmistaa uusi näyte ja suorittaa mittaus uudelleen. Tästä syystä imusuodatuksen ei katsottu olevan hyvä vaihtoehto sähkönjohtokykymittauksen näytteiden suodattamiseen, sillä riski että näytteitä jouduttaisiin uusimaan, on turhan korkea.

5.2 Maanäytteen pH:n määrittämisen tulokset

Maanäytteen pH:n määrittämismenetelmälle tehtyjen testimittauksen perusteella voidaan todeta, että pH:n määrittämisessä käytetyn näytteen valmistustavalla on melko pieni vaikutus saataviin tuloksiin. Suurimmat erot tuloksissa saatiin uusissa kuivatusta ja luonnonkosteasta savesta valmistetulla näytteillä. Vertailtaessa näytteiden pH1 ja pH2 tuloksia voidaan todeta, että kuivatusta materiaalista valmistetulla näytteellä tulokset eroavat noin 0,9 pH-yksikköä luonnonkosteasta materiaalista valmistetusta, ollen enemmän happaman puolella. Verrattaessa ilmakehän kuivatusta savesta valmistetun näytteen pH4 tuloksia näytteeseen pH1 voidaan todeta, että ilmakehän kuivaus ei vaikuttanut saataviin tuloksiin. Näytteellä pH4 saatiin jopa luonnonkosteaa näytettä toistettavampia tuloksia, kolmen rinnakkaisen mittauksen tuottaessa saman tuloksen. Hyvin pienen otannan perusteella näytteen kuivaamisen vaikutusta tulosten toistettavuuteen ei kuitenkaan voida tarkemmin arvioida.

Osalle näytteistä suoritettiin uusi mittaus valmistusta seuranneena päivänä tai muutaman päivän päästä näytteen valmistuksesta. Näissä, eri ajankohtina suoritetuissa mittauksissa ei kuitenkaan havaittu merkittävää eroa tuloksissa, joten näytteiden voidaan olettaa säilyvän melko hyvin. Tämän perusteella voidaan

myös olettaa, että pidempi liotusaika esimerkiksi uunikuivattua näytemateriaalia käytettäessä ei vaikuta menetelmällä saataviin tuloksiin merkittävästi, eivätkä tulokset ole vertailukelpoisia luonnonkosteasta savesta valmistettujen näytteiden kanssa.

Näytemateriaalin kuivaamisella on testimittausten perusteella myös suurempi vaikutus saataviin tuloksiin, kuin näytteessä käytetyllä maa-aineksen ja veden suhteella. Tämä voidaan todeta vertaamalla keskenään näytteiden pH5 ja pH6 tuloksia. Näytteellä pH 5 sekoitussuhde on 1:5 ja näytteellä pH6 1:10. Näytteistä saadut tulokset eroavat suurimmillaan toisistaan 0,18 pH-yksikköä, mikä täyttää standardin SFS-ISO 10390 vaatimukset toistettavuudesta. Standardin mukaan tutkittavien näytteiden pH:n ollessa välillä 7,50–8,00 rinnakkaisten näytteiden sallittu vaihtelu saa olla 0,30 pH-yksikköä.

5.3 Johtokyky- ja pH-näytteiden soveltuvuus eri mittauksiin

Maanäytteen pH:n määrittämiseen ja sähkönjohtokyvyn mittaamiseen tarkoitettuja näytteitä testattiin myös ristiin, tarkoituksena selvittää voitaisiinko kumpikin mittaus suorittaa samasta näytteestä. Tätä testattiin mittaamalla ristiin näytteitä J6, pH5 ja pH6 sekä vielä uudestaan näytteillä pH7, J7 ja J8. Mittauksista saatujen tulosten perusteella näytteet eivät testatuilla valmistusmenetelmillä kuitenkaan sopineet kummankin mittauksen suorittamiseen, vaan saadut tulokset vaihtelivat suuresti keskenään ja esimerkiksi näytteistä J7 ja pH7 mitatut sähkönjohtavuudet erosivat huomattavasti toisistaan. Näytteistä mitatut pH-arvot kuitenkin täyttivät rinnakkaisille näytteille asetetut toistettavuuden vaatimukset. Tulosten perusteella ei kuitenkaan voida suoraan sanoa, että pH:n ja sähkönjohtavuuden mittaus voitaisiin suorittaa samasta näytteestä. Tätä varten vaadittaisiin todennäköisesti vielä enemmän mittausdataa sekä mahdollisesti suurempia muutoksia käytettävään menetelmään. Suurimpana ongelmana lienee näytteissä käytettävät maa-aineksen ja veden sekoitussuhteet. Vaikka kummasakin menetelmässä käytettävä suhde on sama, valmistetaan pH-mittauksen näyte tilavuuden suhteen (10 ml:50 ml) ja sähkönjohtavuuden mittaukseen tarkoitettu näyte massan suhteen (20 g:100 g). Tämän lisäksi tulosten perusteella näytteen valmistukseen

käytetyn maa-aineksen määrä vaikuttaa herkemmin mitattavaan sähkönjohtavuuteen, kuin mitattavaan pH:hon.

5.4 Maanäytteen kloridipitoisuuden määrittämisen tulokset

Kloridipitoisuuden määrittämisestä haluttiin selvittää sopivin kuiva-aines-vesi-suhde näytteelle. Liitteessä 3 esitetyt näytteet ovat numeroitu juoksevasti, siten, että ensimmäinen näyte saa nimekseen CI1. Liitteen 3 taulukossa on listattuna näytteen valmistuksessa punnittu määrä kuivattua savinäytettä sekä tilavuus, johon uutis lopulta laimennettiin.

Tehtyjen mittausten perusteella parhaimmaksi vaihtoehdoksi valikoitui noin 5 g kuivattua näytettä ja 100 ml UHP-vettä. Tällä suhteella (1:20) valmistetut näytteet tuottivat toistettavia tuloksia verrattuna aikaisemmin käytössä olleeseen menetelmään. Kuvatulla tavalla valmistettuja näytteitä testattiin useampia, kuten näytteet CI7, CI8 ja CI9. Näytteitä testattiin valmistaa myös punnitsemalla noin 20 g kuivattua näytettä ja laimentamalla kerätty suodot 200 ml tilavuuteen. Tällä tavalla valmistettiin näyte CI11. Suuremmalla määrällä kuivattua näytettä ei kuitenkaan saavutettu huomattavaa etua tulosten suhteen, minkä lisäksi 20 g kuivattua savea sisältäneen näytteen suodattamiseen kului huomattavasti pidempi aika kuin 5 g kuivattua maa-ainesta sisältäneen näytteen. Näin ollen 1:20 todettiin olevan toimiva suhde punnittavalle määrälle näytettä ja UHP-vettä.

Eri suodatusmenetelmillä ei havaittu olevan vaikutusta titrauksen tuloksiin. Näytteiden suodattamiseen testattiin 595- ja 589/3-suodatinpapereita, joista nopeamman suodatuksen mahdollisti Whatmanin kvalitatiivinen 595-suodatinpaperi. Imusuodatuksen todettiin nopeuttavan näytteiden suodatusta huomattavasti, vaikka suodatusmenetelmän ei todettu vaikuttavan titrauksesta saataviin tuloksiin.

Näytteisiin tehtävän standardinlisäyksen kasvattamista testattiin näytteillä CI3, CI4 ja CI9C, mutta tähän menetelmän osaan ei nähty tarvetta tehdä muutoksia. Suoritettujen testien ohella kartoitettiin myös vaihtoehtoisia menetelmiä kloridin

määrittelykselle, mutta esimerkiksi taulukossa 7 mainittavan SFS 3006 näytteenkäsittely on huomattavasti monimutkaisempi ja vaatii esimerkiksi happojen käsittelyä. Näin ollen SFS-EN 1744-1:n todettiin olevan sopivampi laboratorion tarpeisiin.

5.5 Korroosiokokeissa havaitut ongelmat ja ehdotetut muutokset

Suoritettujen testimittausten perusteella voidaan todeta, että korroosiokokeiden menetelmissä ei ilmennyt selkeitä ongelmakohtia, jotka vaikuttaisivat esimerkiksi tulosten luotettavuuteen. Havaitut ongelmat liittyivät pääasiassa menetelmäohjeisiin ja niissä ilmenneisiin epäselvyyksiin tai puutteisiin.

Tarkasteltuihin menetelmiin ei suoritettujen testimittausten perusteella ehdotettu suuria muutoksia. Sähköjohtavuuden mittauksessa ylipainesuodatuksen havaittiin vievän huomattavasti aikaa ja eikä suurta vaikutusta tuloksiin havaittu muilla suodatusmenetelmillä. Käytössä oleva näytteen valmistusmenetelmä, jossa näytteeseen lisättävä vesimäärä lasketaan tutkittavan näytteen vesipitoisuuden perusteella, on toimiva, eikä tähän menetelmän osaan ehdotettu muutoksia. Näyte voidaan suodattaa painovoimalla käyttäen 589/2-suodatinpaperia. Imusuodatusta voidaan tarpeen mukaan käyttää, mutta sitä ei saatujen tulosten perusteella suositella. ISO-standardissa 11265 ei ohjeisteta liottamaan näytettä ennen sen sekoittamista, joten näytteet voidaan sekoittaa, suodattaa ja mitata samana päivänä.

Maannäytteen pH:n mittaussuodattamiseen ei suoritettujen testien perusteella tehty muutosehdotuksia. Käytössä olevassa menetelmäohjeessa näytteitä tulisi liottaa ennen niiden sekoittamista ja mittauksen suorittamista, mutta SFS-EN 10390 standardissa näin ei ohjeisteta tekemään, vaan näytteet voidaan sekoittaa heti. Menetelmäohjetta kyettiin kuitenkin parantamaan esimerkiksi lisäämällä maininta tulosten toistettavuudesta.

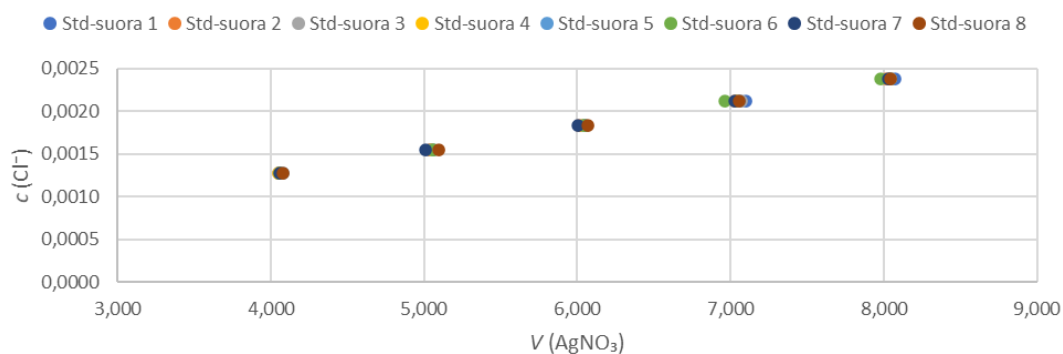
Kloridipitoisuuden määrittelyksessä suurin muutos on uutosta varten punnittavan näytemäärään kasvattaminen 5 g:aan. Imusuodatusta käyttämällä voidaan ly-

hentää erityisesti savinäytteiden valmistamiseen kuluvaan aikaan. Kloridipitoisuuden määrittämiselle kehitettiin uusi menetelmäohje sekä menetelmää varten tehtiin myös uusi tulosten kirjauspohja, jolla tulokset saadaan laskettua standardisuoran avulla.

5.6 Validoinnin tulosten tarkastelu

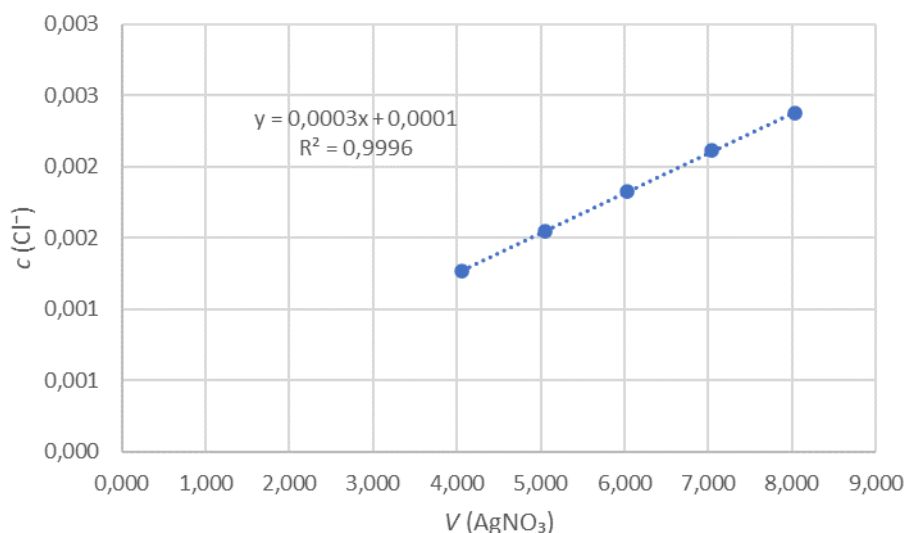
Kloridipitoisuuden validoinnissa tuloksia tarkasteltiin kahdessa eri yksikössä: massaprosentteina ja milligrammoina per kilogramma. Toistokokeiden perusteella suhteelliseksi kesihajonnaksi saatiin 10,81 %. Menetelmän toistettavuus on siis hyvä, kun otetaan huomioon näytematriisi ja mitattavan kloridipitoisuuden suuruusluokka. Näytteen homogenisoinnista huolimatta kloridia sisältävät suolat eivät jakaannu täysin tasaisesti näytteeseen. SFS-EN 1744-1 -standardissa tulokset ohjeistetaan ilmoittamaan massaprosentteina kolmen desimaalin tarkkuudella. Tällä tarkkuudella ilmoitettuna voidaan rinnakkaisten mittausten toistettavuuden todeta olevan hyvä. Toistokokeiden tuloksista lasketun toistettavuuden (r) arvoksi saatiin 0,0009 % massaprosentteina ilmoitetulle kloridipitoisuudelle ja 8,95 %, kun tulos muutetaan milligrammoiksi per kilogramma. Standardin esittämä toistettavuus menetelmälle pitäisi olla 0,001 %, jonka todettiin validoinnin perusteella täyttyvän.

Menetelmän lineaarisuutta arvioitiin toistomittauksien tulosten laskennassa käytettyjen standardisuorien perusteella, jotka ovat esitettyinä liitteessä 5. Kuviossa 10 on esitettyinä vielä standardisuorien pisteet yhteen taulukkoon koottuna.



KUVIO 10. Standardisuorien pisteet

Tarkasteltaessa standardisuorien korrelaatiokertoimia (taulukko 16) sekä suorien leikkauspisteitä ja kulmakertoimia, voidaan standardisuorissa todeta olevan vain vähän vaihtelua. Lineaarisuuden tarkastelemiseksi voidaan vielä muodostaa kaikkien standardiliuosten keskiarvoista yksi kuvaaja, joka on esitettyä kuviossa 11.



KUVIO 11. Standardiliuosten keskiarvoista muodostettu standardisuora

Menetelmän voidaan siis todeta olevan lineaarinen tutkitulla pitoisuusalueella. Aikaisemman tiedon perusteella menetelmän lineaarisen alueen on todettu ulottuvan laajemmalle pitoisuusalueelle, mutta tutkittavien näytteiden kannalta käytetty pitoisuusalue on riittävä. Hyvin pienien pitoisuuksien kanssa voidaan tarvittaessa hyödyntää suurempaa standardinlisäystä ja korkean kloridipitoisuuden omaavia näytteitä voidaan laimentaa niin, että niiden pitoisuudet ovat lineaarisen alueen sisällä. Kuviossa 12 on vielä esitettyä keskiarvoista muodostetun standardisuuran residuaalien kuvaaja.



KUVIO 12. Keskiarvostandardisuuran residuaalien kuvaaja

Residuaalien tulisi olla normaalijakautuneet, mikä voidaan todeta kuviota 12 tarkastelemalla. Tämän perusteella menetelmän lineaarisuuden voidaan myös todeta olevan hyvä.

Menetelmän suhteelliseksi kokonaisepävarmuudeksi saatiin validoinnin perusteella siis 24 %. Toistomittauksia saatiin suoritettua kiitettävä määrä ja tulosten voidaan todeta antavan hyvän kuvan menetelmän mittausepävarmuudesta. Tuloksiin todennäköisesti vaikuttaa käytetty näytemateriaali, jonka kloridipitoisuus oli suhteellisen pieni. Myös näytteen homogeenisuudella on todennäköisesti oma vaikutuksensa. Vaikka menetelmän epävarmuus on suuri, vaikuttaa tulos todennukaiselta, mikäli sitä verrataan suhteelliseen keskihajontaan.

6 POHDINTA

Kokonaisuutena opinnäytetyössä saavutettiin asetetut tavoitteet kohtalaisen hyvin. Tarkasteltuihin menetelmiin tehtiin pieniä parannusehdotuksia, joilla menetelmien toimivuutta voidaan kehittää. Menetelmäohjeisiin löydettiin myös kohtia, joissa ohjetta voidaan selkeyttää tai tarkentaa. Esimerkiksi standardeissa esitetyt ohjeistukset tulosten toistettavuudesta puuttuivat työohjeista, joidenka lisääminen päivitettyihin ohjeisiin oli aiheellista.

Osa muutosehdotuksista oli luonteeltaan enemmän käytännönläheisiä, kuten mittauslaitteiden sijoitteluun liittyviä seikkoja. Johtokyky- ja pH-mittarin todettiin sijaitsevan paikassa, jossa lämpötila voi vaihdella päivän aikana, joten laitteiden siirtämistä vähemmän lämpötilan vaihtelulle alttiiseen paikkaan ehdotettiin osana muutoksia. Osa ongelmista ratkesi jo opinnäytetyön kokeellisen osuuden aikana, esimerkkinä titraattorin elektrodin säilytysliuoksen vaihtaminen tuoreempaan, mikä vaikutti positiivisesti laitteen toimintaan ja mittaustuloksiin. Myös muiden työssä käytettyjen elektrodien havaittiin kaipaavan huoltoa tai mahdollisesti vaihtamista uudempaan.

Maanäytteen kloridipitoisuuden määrittämiseen tarkoitettun menetelmän validoinnin tulokset olivat kohtuullisia ja menetelmän voidaan todeta soveltuvan tarkoitukseensa riittävän hyvin. Validoinnin suorittamista uudelleen tulevaisuudessa voisi olla syytä harkita. Validoinnissa käytetyn savinäytteen kloridipitoisuus oli huomattavan pieni, millä saattaa olla vaikutusta esimerkiksi mittausepävarmuuteen. Näytteeseen olisi voitu myös lisätä tunnettu määrä kloridia ja siten keinotekoisesti kasvattaa kloridipitoisuutta. Tällä tavalla olisi voinut myös tutkia vaikuttaako näytteen sisältämän kloridin määrä tulosten toistettavuuteen tai mittausepävarmuuteen. Myös referenssinäytteiden keräämistä voisi harkita, mikäli menetelmän uudelleenvalidoinnille tulee tarvetta tulevaisuudessa. Testimittauksissa käytetyn näytteen ja validoinnissa käytetyn näytteen kloridipitoisuuksissa ei ollut suuria eroja, joten kuivattu savinäyte vaikuttaisi säilyvän käyttökelpoisena pidemmän aikaa, ilman että siitä mitattavan kloridin pitoisuus muuttuu. Myös näytteitä, joiden havaitaan sisältävän korkeita pitoisuuksia kloridia, voitaisiin säästää referenssinäytteiksi.

LÄHTEET

Cicek, V. & Al-Numan, B. 2011. Corrosion Chemistry. 1. painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Incorporated.

Conklin, A. 2014. Introduction to soil chemistry: analysis and instrumentation. 2. painos. Hoboken: John Wiley & Sons.

Ehder, T. 2005. Kemian metrologian opas. MIKES Julkaisu no. J6/2005. Metrologian neuvottelukunta. Viitattu 27.4.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Fontana, M. Corrosion Engineering. 1987. 3. painos. Singapore: McGraw-Hill Book Co.

Hiltunen, E. Linko, L. Hemminki, S. Hägg, M. Järvenpää, E. Saarinen, P. Simonen, S. & Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. MIKES Julkaisu no. J4/2011. Metrologian neuvottelukunta. Viitattu 27.4.2022. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. Viitattu 27.4.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2016/T276.pdf>

ISO 11265. 1994. Soil quality – Determination of the specific electrical conductivity. International Organization for Standardization ISO.

Jaarinen, S & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

Koistinen, T. 1977. Teräspaalujen korroosio ja suojaaminen maassa. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.

Kunnossapitoyhdistys. 2004. Korroosiokäsikirja. 2. painos. Rajamäki: KP-Media Oy.

Lehtonen, P. 1998. Potentiometrinen analyysi pH- ja ISE-mittaukset. Helsinki: Oy Edita Ab.

Leino, T. Häkkä-Rönholm, E. Nieminen, J. Koukkari, H. Hieta, J. Vesikari, E. & Törnqvist, J. 1998. Teräsrakenteiden käyttöikäsuunnittelu. Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT. Viitattu 10.4.2022. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/1998/T1937.pdf>

Leppänen, M. 1992. Teräspaalujen korroosio. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Diplomityö.

Liikennevirasto. 2012. Sillan geotekninen suunnittelu. Sillat ja muut taitorakenteet. Liikenneviraston ohjeita 11/2012. Viitattu 10.4.2022. <https://www.doria.fi/handle/10024/121533>

Perolainen, J. 2016. Helsingin kaupungin pitkäaikaistutkimus teräsputkipaalujen korroosiosta Kyläsaaren maaperässä – Lähtötilanteen kartoitus. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö. Viitattu 10.4.2022. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-201605254138>

Roberge, P. 2000. Handbook of Corrosion Engineering. 6. painos. New York: McGraw-Hill.

Revie, R. & Uhlig, H. 2006. Uhlig's Corrosion Handbook. 2. painos. New York: Wiley.

SFS-EN 1744-1 + A1. 2013. Kiviainesten kemiallisten ominaisuuksien testaus. Osa 1: Kemiallinen analyysi. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Viitattu 29.4.2022. Vaatii käyttöoikeuden <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/397568.html.stx>

SFS-ISO 10390. 2007. Soil quality – Determination of pH. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Viitattu 25.4.2022 Vaatii käyttöoikeuden <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/ISO/ID6/1/14986.html.stx>

SFS-opas 99. 2010. Kansainvälinen metrologian sanasto (VIM). Perus- ja yleiskäsitteet sekä niihin liittyvät termit. Viitattu 27.4.2022. Vaatii käyttöoikeuden <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/ISO/ID4/9/143952.html.stx>

Skoog, D. Holler, F. & Crouch, S. 2007. Principles of Instrumental Analysis. 6. painos. Belmont: Brooks/Cole.

Strawn, D. Hinrich, L. O'Connor, B. & O'Connor, A. 2015. Soil Chemistry. 4. painos. Chichester: John Wiley & Sons Limited. Viitattu 18.4.2022. https://andor.tuni.fi/permalink/358FIN_TAMPO/1j3mh4m/alma9910685467805973

Suomen Rakennusinsinöörien Liitto. 2016. Paalutusohje 2016. Suomen Rakennusinsinöörien Liiton Julkaisuja. RIL 254-2016.

Suomen Rakennusinsinöörien Liitto. 2004. Pohjarakennusohjeet. Suomen Rakennusinsinöörien Liiton Julkaisuja. RIL 121-2004.

Tikkanen, M. 1960. Korroosio ja sen estäminen. Helsinki: Kemian keskusliitto.

LIITTEET

Liite 1. Maan sähköjohtokyvyn testinäytteiden mittaustulokset

Näyte	Tuore näyte	Kuivattu näyte	Suodatus	Suodatinpaperi	m Näyte (g)	V UHP (ml)	Tulos (uS/cm)	Tulos (mS/m)
J1 A	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	41,2100	50,26	171,50	17,2
J1 B	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	41,2100	50,26	172,60	17,3
J2 A		X	P.voima	595	20,3213	100	135,90	13,6
J2 B		X	P.voima	589/3	20,3213	100	132,40	13,2
J3 A		X	P.voima	595	20,0796	100	305,00	30,5
J3 B		X	P.voima	589/3	20,0796	100	319,00	31,9
Nolla J1/J2/J3	-	-	P.voima	595	-	100	4,75	0,5
J4 A1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	94,60	9,5
J4 B1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	123,00	12,3
J4 C1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	100,60	10,1
J4 D1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	94,40	9,4
J5 A1	X		P.voima	589/2	20,0600	100	86,50	8,7
J5 B1	X		P.voima	2x589/2	20,0600	100	82,80	8,3
J4 A2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	100,00	10,0
J4 B2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	129,30	12,9
J4 C2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,40	10,3
J4 D2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	98,20	9,8
J5 A2	X		P.voima	589/2	20,0600	100	86,80	8,7
J5 B2	X		P.voima	2x589/2	20,0600	100	79,80	8,0
Nolla A J4/J5	-	-	P.voima	589/2	-	100	7,46	0,7
Nolla B J4/J6	-	-	P.voima	589/2	-	100	6,56	0,7
J4 A1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	104,80	10,5
J4 B1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	132,20	13,2
J4 C1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,80	10,4
J4 D1	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,70	10,4
J5 A1	X		P.voima	589/2	20,0600	100	89,10	8,9
J5 B1	X		P.voima	2x589/2	20,0600	100	80,70	8,1
J4 A2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,30	10,3
J4 B2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	131,00	13,1
J4 C2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,00	10,3
J4 D2	X		Paine	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	96,50	9,7
J5 A2	X		P.voima	589/2	20,0600	100	86,60	8,7
J5 B2	X		P.voima	2x589/2	20,0600	100	79,50	8,0
Nolla J4/J5	-	-	P.voima	589/2	-	100	13,97	1,4
J4 E1	X		P.voima	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	102,70	10,3
J4 E2	X		P.voima	2x589/2+huok.kivi	20,1800	100	103,10	10,3
J6 A1	X		-	-	20,0600	100	54,60	5,5
J6 A2	X		-	-	20,0600	100	54,10	5,4
J6 A3	X		-	-	20,0600	100	53,60	5,4
J6 B1	X		P.voima	589/2	20,0600	100	56,40	5,6
J6 B2	X		P.voima	589/2	20,0600	100	54,80	5,5
J6 B3	X		P.voima	589/2	20,0600	100	54,40	5,4
J6 C1	X		P.voima	589/3	20,0600	100	52,00	5,2
J6 C2	X		P.voima	589/3	20,0600	100	51,20	5,1
J6 C3	X		P.voima	589/3	20,0600	100	50,20	5,0
J6 D1	X		P.voima	-	20,0600	100	56,50	5,7
J6 D2	X		P.voima	-	20,0600	100	56,30	5,6
J6 D3	X		P.voima	-	20,0600	100	56,40	5,6
Nolla J6 A	-	-	-	-	-	100	3,64	0,4
Nolla J6 A	-	-	-	-	-	100	3,86	0,4
Nolla J6 A	-	-	-	-	-	100	4,30	0,4
Nolla J6 B	-	-	P.voima	589/2	-	100	7,13	0,7
Nolla J6 B	-	-	P.voima	589/2	-	100	7,13	0,7
Nolla J6 B	-	-	P.voima	589/2	-	100	6,48	0,6
Nolla J6 C	-	-	P.voima	589/3	-	100	9,10	0,9
Nolla J6 C	-	-	P.voima	589/3	-	100	8,84	0,9
Nolla J6 C	-	-	P.voima	589/3	-	100	8,48	0,8
Nolla J6 D	-	-	-	-	-	100	1,32	0,1
Nolla J6 D	-	-	-	-	-	100	1,28	0,1
Nolla J6 D	-	-	-	-	-	100	1,27	0,1
pH (Nolla) A	-	-	-	-	-	100	5,35	0,5
pH (Nolla) B	-	-	-	-	-	100	5,39	0,5
pH (Nolla) C	-	-	-	-	-	100	5,38	0,5
pH5 A	x	-	-	-	24,1600	100	186,30	18,6
pH5 B	x	-	-	-	24,1600	100	186,90	18,7
pH5 C	x	-	-	-	24,1600	100	185,50	18,6
pH6 A	x	-	-	-	13,4200	100	120,60	12,1
pH6 B	x	-	-	-	13,4200	100	120,40	12,0
pH6 C	x	-	-	-	13,4200	100	119,50	12,0
J7 A	X		P.voima	589/2	42,8200	50+53	127,50	12,8
J7 B	X		P.voima	589/2	42,8200	50+53	125,00	12,5
J7 C	X		P.voima	589/2	42,8200	50+53	123,30	12,3
Nolla J7	-	-	P.voima	589/2	-	100	4,60	0,5
Nolla J7	-	-	P.voima	589/2	-	100	4,50	0,5
Nolla J7	-	-	P.voima	589/2	-	100	4,29	0,4
Nolla J7	-	-	P.voima	589/2	-	100	4,35	0,4
J8 A	X		P.voima	589/2 + imu	42,8200	50+53	136,20	13,6
J8 B	X		P.voima	589/2 + imu	42,8200	50+53	134,40	13,4
J8 C	X		P.voima	589/2 + imu	42,8200	50+53	131,10	13,1
Nolla J8	-	-	P.voima	589/2 + imu	-	100	6,80	0,7
Nolla J8	-	-	P.voima	589/2 + imu	-	100	7,38	0,7
Nolla J8	-	-	P.voima	589/2 + imu	-	100	7,43	0,7
Nolla J8	-	-	P.voima	589/2 + imu	-	100	7,43	0,7
pH7	X		-	-	28,6800	50	233,00	23,3
pH7	X		-	-	28,6800	50	233,00	23,3
pH7	X		-	-	28,6800	50	234,00	23,4
pH7	X		-	-	28,6800	50	235,00	23,5

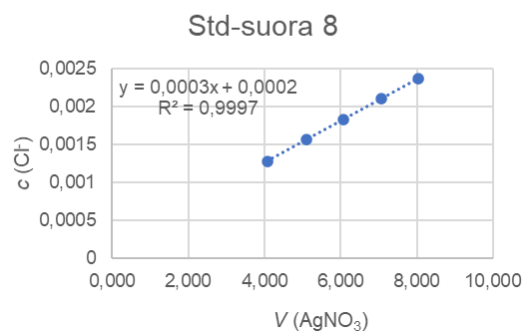
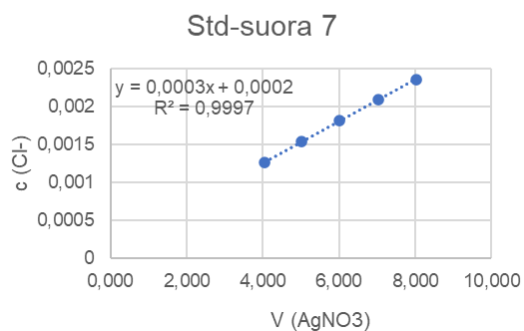
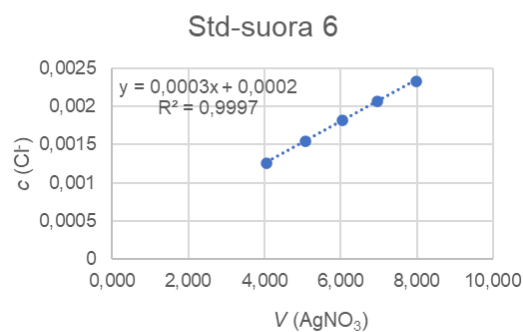
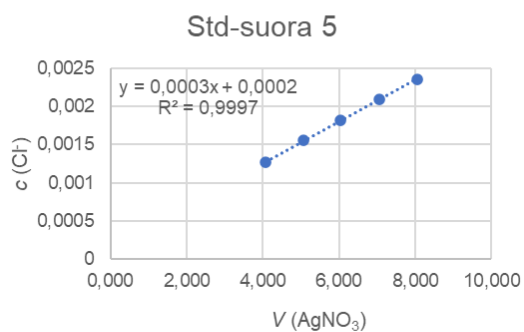
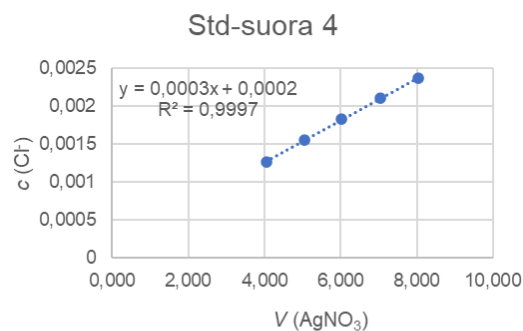
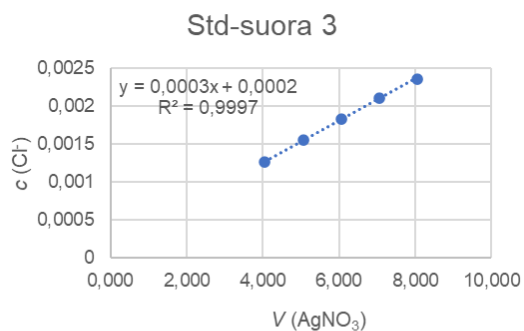
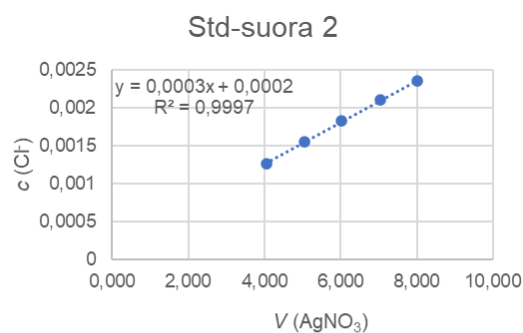
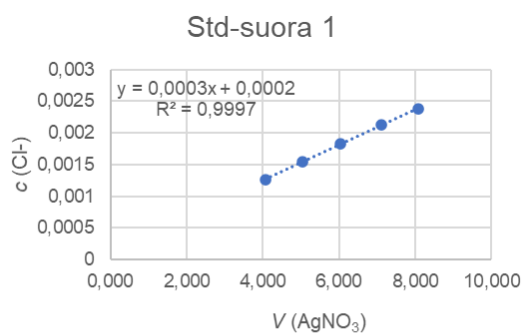
Liite 3. Kloridipitoisuuden määrittämisen testinäytteiden tulokset

Näyte	Näytteen massa		Koko näytteen tilavuus (ml)	Kloridipitoisuus		Huomioita
	(g)	Näytteen kulutus (ml)		m-%	mg/kg	
Cl1A	1,5472	4,580	100	0,032	320,31	Kontrollinäyte
Cl1B	1,5472	4,360	100	0,017	171,64	
Cl1C	1,5472	4,374	100	0,018	181,10	
Cl2A	15,0800	4,140	1000	0,002	24,15	
Cl2B	15,0800	4,177	1000	0,005	49,67	
Cl3	15,0800	6,191	1000	0,007	71,10	Lisätty 3 ml NaCl-liuosta
Cl4	15,0800	7,204	1000	0,004	37,28	Lisätty 3,5 ml NaCl-liuosta
Cl5	15,0800	4,183	1000	0,005	53,81	
Cl6	15,0800	4,163	1000	0,004	40,02	
Cl7A	5,0470	4,315	100	0,005	46,41	
Cl7B	5,0470	4,281	100	0,004	39,39	
Cl8A	5,0213	4,476	50	0,004	40,01	
Cl8B	5,1169	4,401	50	0,003	31,63	
Cl9A	5,0783	4,278	100	0,004	37,49	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl9B	5,0783	4,284	100	0,004	38,72	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl9C	5,0783	6,451	100	0,005	52,86	Lisätty 3 ml NaCl-liuosta; suodatus imulla (595)
Cl10A	5,0209	4,129	100	0,001	12,64	Suodatus 589/3-suodatinpaperilla
Cl10B	5,0209	4,138	100	0,001	14,51	Suodatus 589/3-suodatinpaperilla
Cl11A	20,0301	4,136	200	0,001	7,07	Suodatus 595-suodatinpaperilla
Cl11B	20,0301	4,117	200	0,001	5,09	Suodatus 595-suodatinpaperilla
Cl12A	5,0154	4,190	100	0,003	30,27	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl12B	5,0154	4,196	100	0,003	31,52	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl12C	5,0154	4,172	100	0,003	26,54	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl13A	4,9978	4,2390	100	0,004	40,53	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl13B	4,9978	4,2250	100	0,004	37,62	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla
Cl13C	4,9978	4,2540	100	0,004	43,64	Suodatettu imulla 595-suodatinpaperilla

Liite 4. Validoinnissa suoritettujen toistokokeiden tulokset

Näytteen numero	Kloridipitoisuus	
	m-%	mg/kg
1	0,002	20,58
	0,003	25,36
2	0,003	28,14
	0,002	24,83
	0,002	23,59
3	0,003	26,49
	0,002	24,43
	0,003	28,56
4	0,003	29,60
	0,003	32,08
	0,003	30,43
5	0,003	32,77
	0,003	33,81
	0,003	30,29
6	0,004	36,25
	0,003	33,15
	0,003	30,46
7	0,003	27,91
	0,003	32,48
	0,003	31,86
8	0,003	28,62
	0,003	30,69
	0,003	26,77
9	0,003	28,35
	0,003	28,76
	0,003	27,32
10	0,003	29,43
	0,003	29,43
	0,003	28,81
11	0,003	32,43
	0,003	32,02
12	0,003	29,42
	0,003	26,73
	0,003	28,18
13	0,003	30,94
	0,003	26,38
	0,003	26,38
14	0,003	25,75
	0,003	25,75
	0,003	29,06
Keskiarvo	0,003	28,86

Liite 5. Validoinnissa käytetyt standardisuorat



Liite 6. Suhteellisen standardiepävarmuuden laskeminen toistokokeille

Näytteen numero	$(x_i - \bar{x})$		$(x_i - \bar{x})^2$		
	Cl-pit. m-%	Cl-pit mg/kg	Cl-pit. m-%	Cl-pit mg/kg	
1	-0,001	-8,28	0,000001	68,57	
	0,000	-3,50	0,000000	12,25	
2	0,000	-0,72	0,000000	0,52	
	0,000	-4,02	0,000000	16,19	
3	-0,001	-5,26	0,000000	27,71	
	0,000	-2,36	0,000000	5,58	
4	0,000	-4,43	0,000000	19,61	
	0,000	-0,30	0,000000	0,09	
5	0,000	0,75	0,000000	0,56	
	0,000	3,23	0,000000	10,41	
6	0,000	1,57	0,000000	2,47	
	0,000	3,91	0,000000	15,31	
7	0,000	4,95	0,000000	24,49	
	0,000	1,43	0,000000	2,04	
8	0,001	7,40	0,000001	54,72	
	0,000	4,29	0,000000	18,44	
9	0,000	1,60	0,000000	2,58	
	0,000	-0,95	0,000000	0,90	
10	0,000	3,62	0,000000	13,12	
	0,000	3,00	0,000000	8,99	
11	0,000	-0,23	0,000000	0,05	
	0,000	1,83	0,000000	3,35	
12	0,000	-2,09	0,000000	4,36	
	0,000	-0,51	0,000000	0,26	
13	0,000	-0,10	0,000000	0,01	
	0,000	-1,54	0,000000	2,36	
14	0,000	0,57	0,000000	0,32	
	0,000	0,57	0,000000	0,32	
15	0,000	-0,05	0,000000	0,00	
	0,000	3,57	0,000000	12,77	
16	0,000	3,16	0,000000	9,98	
	0,000	0,56	0,000000	0,31	
17	0,000	-2,13	0,000000	4,52	
	0,000	-0,68	0,000000	0,46	
18	0,000	2,09	0,000000	4,35	
	0,000	-2,47	0,000000	6,11	
19	0,000	-2,47	0,000000	6,11	
	0,000	-3,11	0,000000	9,66	
20	0,000	-3,11	0,000000	9,66	
	0,000	0,21	0,000000	0,04	
			0,000004	379,56	(y)
			0,000001	63,26	u(y)
			0,17	0,17	u(y)/y

Liite 7. Automaattipipetin epävarmuuden määrittäminen

<i>Pipetti 2 ml asetuksella</i>				$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	
Toisto	Massa (w)	V (w+e)*Z	V (ml)	ml	ml	
1	2011,20000	2018,03808	2,01804	-0,00731	0,00005	
2	2013,30000	2020,14522	2,02015	-0,00520	0,00003	
3	2020,40000	2027,26936	2,02727	0,00192	0,00000	
4	2020,80000	2027,67072	2,02767	0,00232	0,00001	
5	2021,20000	2028,07208	2,02807	0,00272	0,00001	
6	2017,10000	2023,95814	2,02396	-0,00139	0,00000	
7	2018,40000	2025,26256	2,02526	-0,00009	0,00000	
8	2018,10000	2024,96154	2,02496	-0,00039	0,00000	
9	2019,10000	2025,96494	2,02596	0,00062	0,00000	
10	2018,50000	2025,36290	2,02536	0,00001	0,00000	
11	2019,50000	2026,36630	2,02637	0,00102	0,00000	
12	2013,50000	2020,34590	2,02035	-0,00500	0,00003	
13	2021,30000	2028,17242	2,02817	0,00282	0,00001	
14	2024,90000	2031,78466	2,03178	0,00644	0,00004	
15	2020,00000	2026,86800	2,02687	0,00152	0,00000	
					0,00018	(y)
					0,00005	u(y)
					0,00002	u(y)/y
Z	1,0034					
e	0					
Lämpötila	22,5 °C					
Ilmanpaine	100,9 kPa					
Ilmanpaine	1009 mbar					