

Teija Humalajoki

**VEDEN KOVUUDEN MÄÄRITYSMENETELMIEN VERTAILU JA
VALIDOINTI**

VEDEN KOVUUDEN MÄÄRITYSMENETELMIEN VERTAILU JA VALIDOINTI

Teija Humalajoki
Opinnäytetyö
Syksy 2014
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma, laboratorioanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

Tekijä: Teija Humalajoki

Opinnäytetyön nimi: Veden kovuuden määrittämenetelmien vertailu ja validointi

Työn ohjaaja: Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2014 Sivumäärä: 51 + 1 liite

Tämä opinnäytetyö käsittelee veden kokonaiskovuuden määrittämenetelmien vertailua ja validointia kolmella menetelmällä. Työ suoritettiin Oulun Vedelle, jossa veden kovuutta määritetään kompleksometrisella titrauksella käyttäen Metrohmin digitaalibyrettä.

Työn tavoitteena oli selvittää, voidaanko Metrohmin MATi-systeemin automatisoidulla monitoimititraattorilla tai Dionex ICS-5000 -ionikromatografilla saada luotettavia ja toistettavia veden kokonaiskovuusmäärittäksiä ja täten korvata käsin suoritettavan titrausmenetelmän. Monitoimititraattorilla veden kokonaiskovuuden kompleksometrinen titrausmenetelmä otettiin ensimmäisen kerran käyttöön ja laitteelle kehitettiin sekä käyttöopas että kovuuden menetelmäohje. Laitteen toimintaa opetettiin laboratorion henkilökunnalle, mutta perusteellisempi käyttöoppaan läpikäynti on paikallaan, jos menetelmä päätetään ottaa käyttöön.

Menetelmävertailu suoritettiin mittaamalla samat näytteet jokaisella kolmella menetelmällä. Mittausaluetta ja lineaarisuutta tutkittiin kahdeksanosaisella standardisarjalla, jonka pitoisuusalue oli 0,05–3,50 mmol/l. Kompleksometrisen titrauksen pienin määrittävä pitoisuus standardin SFS 3003 mukaan on noin 0,05 mmol/l, joten tämän vahvuisella liuoksella tutkittiin titrausmenetelmien toteutamis- ja määrittärajaja. Ionikromatografilla toteutamis- ja määrittärajaja tutkittiin deionisoidulla vesinäytteellä, jota käytettiin myös standardiliuosten laimentamiseen. Menetelmien tarkkuutta, systemaattista ja satunnaisvirhettä tarkasteltiin päivittäin mitatuilla standardi- ja referenssinäytteillä. Titrausmenetelmiin kuuluu näytteen käsittelyä puskuriliuoksella, joten menetelmien haavoittuvuutta tutkittiin annostellun puskuriliuoksen tilavuuden ja reagointiajan suhteen.

Saadut mittaustulokset olivat pääasiassa hyviä kaikilla menetelmillä. Kompleksometrisen titrauksen tulokset sekä digitaalibyretillä että monitoimititraattorilla olivat lähellä toisiaan. Ionikromatografilla menetelmää tulisi kehittää, sillä tulokset vaihtelivat muita menetelmiä enemmän. Kokonaiskovuuden määrittämis olisi silti tulosten mukaan mahdollista kaikilla menetelmillä.

Asiasanat: titraus, Metrohm, ionikromatografia, Dionex, validointi, vesianalytiikka

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
1 JOHDANTO	6
2 OULUN VESI	7
2.1 Puhdistusprosessi	7
2.2 Käyttölaboratorio	8
3 VEDEN KOVUUS	10
3.1 Mineraalit vaikuttavat veden kovuuteen	11
3.2 Veden kovuuden vaikutuksia	11
3.3 Veden kovuuden määrittäminen	12
3.4 Vaihtoehtoiset laitteet veden kovuuden määrittämiseen	14
4 MONITOIMITITRAATTORI	15
4.1 905 Titrandi	15
4.2 856 Conductivity Module	16
4.3 800 Dosino	17
4.4 815 Robotic USB Sample Processor XL ja termostoitu lämpöhaude	17
4.5 Anturit	18
4.6 Tiamo	19
4.6.1 Workplace	20
4.6.2 Database	20
4.6.3 Method	21
4.6.4 Configuration	22
4.6.5 Manual	22
5 DIONEX ICS-5000	24
5.1 Ionikromatografia	24
5.2 Laitteen toiminta	26
5.2.1 Eluentit	27
5.2.2 Automaattinen näytteensyöttö	27
5.2.3 Injektioventtiili	28
5.2.4 Esikolonit	29
5.2.5 Erotuskolonit	29

5.2.6 Suppressorit	30
5.2.7 Detektorit	30
5.2.8 Chromeleon-ohjelma	30
5.3 Ajo-ohjelma	31
6 VALIDOINTI	33
6.1 Validoitavat parametrit	33
6.2 Laitteisto ja välineet	34
6.3 Kemikaalit	35
7 TYÖN SUORITUS	38
7.1 Menetelmän käyttöönotto	38
7.2 Määritettävät näytteet	39
7.3 Menetelmien validointi	41
7.3.1 Mittausalue ja lineaarisuus	41
7.3.2 Toteamis- ja määritysrajat	42
7.3.3 Tarkkuus, systemaattinen ja satunnaisvirhe	43
7.3.4 Toistettavuus ja toistotarkkuus	44
7.3.5 Haavoittuvuus	46
8 POHDINTA	48
LÄHTEET	50
Liite 1 Kokonaiskovuuden menetelmäohje monitoimitraattorille	

1 JOHDANTO

Oulun kaupungin omistama Oulun Vesi liikelaitos on seudullinen vesilaitos, joka on vastuussa koko uuden Oulun vesihuollosta ja jätevesien käsittelystä. Taskilassa sijaitsevalla jätevedenpuhdistamolla käsitellään myös lähikunnista johdettua jätevettä. Oulun Veden vastuualueeseen kuuluu muun muassa laadukkaan veden tuottaminen asiakkaille, joten veden laatua seurataan jatkuvasti. Hintan vedenpuhdistamolla sijaitsee käyttölaboratorio, jossa tutkitaan päivittäin verkostoon lähtevää talousvettä ja raakavetenä käytettävää Oulujoen pintavettä. Verkoston äärialueiden ja pohjavesialueiden vedenlaatua tutkitaan säännöllisin väliajoin.

Oulun Veden käyttölaboratoriossa tutkitaan veden kokonaiskovuutta kompleksometrisella titrausmenetelmällä, jossa vesinäytettä titrataan digitaalibyretillä. Mittauksen päätepiste havaitaan liuoksen värinmuutoksena, mutta koska laboratoriossa on useita työntekijöitä ja jokainen heistä näkee värin eri tavalla, menetelmästä halutaan siirtyä eteenpäin. Mahdollinen korvaava määrittystapa on käyttää Metrohmin valmistamaa automatisoitua monitoimititraattoria tai Dionexin ionikromatografia.

Opinnäytetyön aiheena oli edellä mainittujen kolmen menetelmän vertailu ja validointi. Monitoimititraattorilla veden kokonaiskovuutta ei ollut vielä varsinaisesti määritetty, joten menetelmä otettiin käyttöön ja sille kehitettiin käyttöopas sekä menetelmäohje. Menetelmiä verrattiin tekemällä samat määrittäykset kaikilla laitteilla. Mittaustuloksista tutkittiin menetelmien mittausaluetta ja sen lineaarisuutta, toteamis- ja määrittäysrajoja, tarkkuutta, systemaattista ja satunnaisvirhetä. Titrausmenetelmien haavoittuvuutta tutkittiin näytteeseen lisättävän puskuriliuoksen määrää ja reaktioaikaa muuttamalla.

2 OULUN VESI

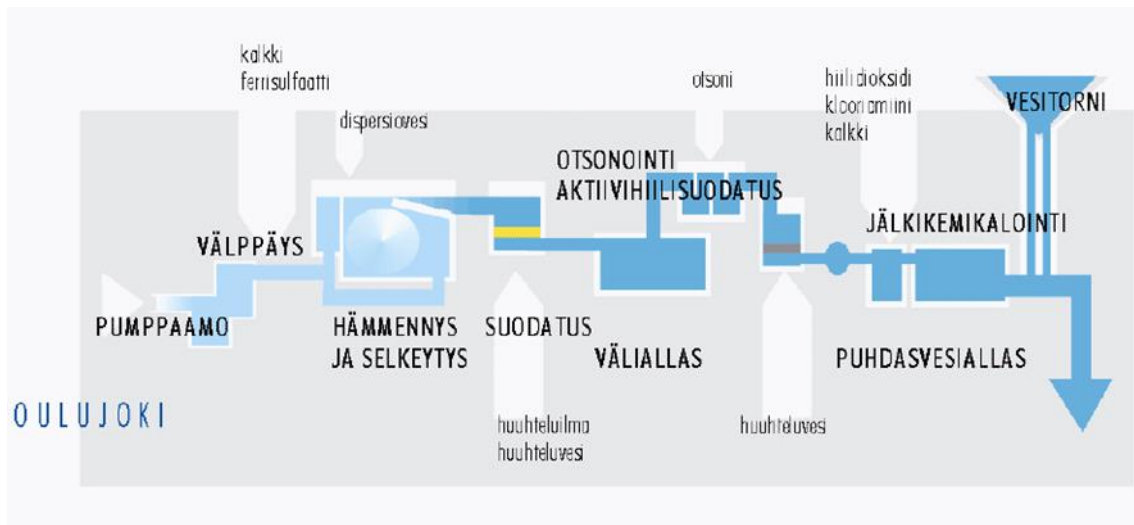
Oulun Vesi on kaupungin omistama liikelaitos, joka vastaa Oulun vesihuollosta. Kuntaliitosten myötä Oulun Veden vastuulle siirtyi Oulunsalon, Haukiputaan, Kiimingin, Ylikiimingin ja Yli-lin vesihuoltolaitosten toiminta. Täten Oulun Vesi vastaa pohja- ja pintaveden puhdistuksesta ja jakelusta sekä jätevesien käsittelystä koko uuden Oulun alueella. (1.)

Veden hankinta Oulun kaupungin alueella perustuu pintaveden käyttöön, jota puhdistetaan kahdella vedenpuhdistamolla Hintassa ja Kurkelanrannassa. Pohjavedenottamot toimivat Hangaskankaalla, Haukiputaalla, Kiimingissä, Ylikiimingissä, Yli-lissä sekä Oulunsalossa, joista vettä ohjataan kunkin ottamon lähialueen käyttöön. (2.)

2.1 Puhdistusprosessi

Vuonna 2013 Hintan ja Kurkelanrannan vedenpuhdistamoilta pumpattiin verkostoon yhteensä 10 miljoonaa kuutiometriä talousvettä. Veden laatu on täyttänyt täysin sosiaali- ja terveysministeriön talousvedelle asetuksessaan (416/2000) asettamat laatuvaatimukset sekä laatutavoitteet ja -suositukset. Raakavesi on Oulujoen pintavettä, ja sen laatua valvotaan valtioneuvoston päätöksen (366/1994) mukaisesti. (1.)

Vedenpuhdistamoiden puhdistusprosessit käsittävät epäpuhtauksien saostamisen rautapohjaisella saostuskemikaalilla, flotaatioselkeytyksen, hiekkasuodatuksen, otsonoinnin, aktiivihiihliisuodatuksen, jälkikemikaloinnin ja desinfiointin (kuva 1). Kurkelanrannan laitoksella on lisäksi UV-desinfiointi. (1.)



KUVA 1 Veden puhdistusprosessikaavio (2)

Puhdistamoilta verkostoon lähtevien vesien kokonaisklooripitoisuutta, sähkönjohtavuutta ja pH-arvoa seurataan jatkuvatoimisilla mittareilla. Vastaavilla mittareilla tarkkaillaan myös raakaveden pH-arvoa, sähkönjohtavuutta, sameutta ja orgaanisen aineksen määrää epäsuorasti kuvaavaa absorbanssiarvoa. (1.)

2.2 Käyttölaboratorio

Oulun Veden omassa käyttölaboratoriossa on valmius sekä talousvesi- että jätevesianalyysiin. Käyttölaboratorio sijaitsee Hintan vesilaitoksella. Laboratoriossa tutkitaan päivittäin verkostoon lähtevän talousveden laatua, puhdistusprosessin veden laatua sekä raakavetenä käytettävän Oulujoen veden laatua. Lisäksi tutkitaan säännöllisesti muun muassa vesitornien ja verkoston äärialueiden vesiä sekä uusien ja saneerauslinjojen vesiä. Kuntaliitoksen yhteydessä pohjavesinäytteiden määrä lisääntyi huomattavasti. (1.)

Verkostoveden viranomaisvalvontaa ohjaa ja valvoo Oulun kaupungin terveys- ja ympäristöviranomaisena toimiva Oulun seudun ympäristötoimi liikelaitoksen johtokunta ja sen alainen Oulun seudun ympäristötoimi. Talousveden viranomaisvalvonta-analyysit ostetaan ulkopuoliselta akkreditoitulta laboratoriolta. (1.)

Käyttölaboratoriossa tehdään myös jätevedenpuhdistamon käyttötarkkailuun kuuluvia pika-analyysejä sekä jatkuvatoimisten mittareiden tarkkailua. Kuormitustarkkailuanalyysit ostetaan ulkopuoliselta laboratoriolta. (1.)

Vuonna 2013 käyttölaboratoriossa tehtiin yhteensä noin 18 850 vesianalyysiä ja noin 2 300 jätevesianalyysiä. Laboratoriossa työskentelee kolme laboranttia ja yksi laboratorioanalyytikko. Laboratorio osallistuu säännöllisesti pätevyyskokeisiin ja käytössä oleville menetelmille on laadittu valvontakortteja ja kehitetty valvonta- ja standardinäytteitä. (1.)

3 VEDEN KOVUUS

Veden kovuudella tarkoitetaan pääasiassa veden sisältämien kalsium- ja magnesiumsuolojen määrää. Kovuuteen vaikuttavat myös vähäisessä määrin strontium-, alumiini-, barium-, rauta-, mangaani- ja sinkkisuolat, mutta niiden pitoisuudet vedessä eivät yleensä riitä vaikuttamaan veden kokonaiskovuuteen. (3, s. 293.)

Veden kovuus voidaan jakaa eri ryhmiin: kalsiumkovuus, magnesiumkovuus, karbonaattikovuus, ei-karbonaattikovuus ja kokonaiskovuus. Nimiensä mukaisesti kalsium- ja magnesiumkovuudet muodostuvat kalsium- ja magnesiumsuolojen määrästä vedessä. Karbonaattikovuus koostuu veteen liuenneista karbonaattiyhdisteistä, esimerkiksi kalsiumkarbonaatista, jotka samalla toimivat vedessä pH-puskureina. Karbonaattiyhdisteet hajoavat kuumennettaessa, jolloin vapautuva hiilidioksidi vähentää veden karbonaattikovuutta. Ei-karbonaattikovuus on pysyvää ja se koostuu yhdisteistä, kuten sulfaatti- tai kloridiyhdisteistä, jotka eivät vaikuta veden pH:n muutoksiin. Kokonaiskovuuteen kuuluvat kaikki edellä mainitut kovuustyytit. (3, s. 293; 4, s. 1568.)

Veden kovuudelle ei ole annettu tarkkoja ylä- tai alaraja-arvoja, eikä kovuuden luokittelussakaan ole selviä rajoja. Oulun Veden laboratoriossa käytetään taulukon 1 mukaisia rajoja veden kovuuden luokittelussa. Veden kovuus ilmoitetaan eri yksiköllä eri maissa, kuten Saksassa °dH ja Iso-Britanniassa °Clark. Oulun Vedellä tulokset ilmoitetaan millimooleina litrassa (mmol/l).

TAULUKKO 1 Veden kovuusasteikko

°dH	mmol/l	Luokittelu
0 ... 2,1	< 0,38	Hyvin pehmeää
2,1 ... 4,9	< 0,88	Pehmeä
4,9 ... 9,8	< 1,77	Keskikova
9,8 ... 21	< 3,8	Kova
yli 21	> 3,8	Hyvin kova

3.1 Mineraalien vaikutus veden kovuuteen

Luonnonvesissä veden kovuuteen vaikuttavat maaperän mineraalit. Kalkkikivestä ja dolomiitista voi veteen liueta kalsium- ja magnesiumkarbonaatteja, jotka nostavat veden kovuutta. (4, s.1568–1570.) Suomessa luonnonvedet ovat pääsääntöisesti pehmeitä, koska maaperässä ei ole paljon kalsiumia tai magnesiumia sisältäviä mineraaleja muutamia suurempia esiintymiä lukuun ottamatta (5).

Vesilaitoksilla veden puhdistusprosessissa ei varsinaisesti pyritä muuttamaan veden kovuutta, mutta muutokset ovat mahdollisia veden alkaloinnin ja pH:n säädön yhteydessä. Veden alkaliteetti kuvaa veden kykyä vastustaa haponlisäyksestä aiheutuvaa pH-muutosta. Kalkkikivisuodatus on yksinkertainen ja turvallinen veden alkalointitapa, jossa raakaveden vapaa hiilidioksidi reagoi kalkkikiven kanssa liuottaen kalsium- ja/tai magnesiumkarbonaattia veteen. Kalkkikivisuodatuksessa käytettäviä karbonaattikivilajeja luokitellaan niiden magnesiumpitoisuuden perusteella kalkkikiveksi (Mg < 2 %), dolomiittiseksi kalkkikiveksi (Mg 2–9 %) ja dolomiitiksi (Mg > 9 %). (6; 7.)

3.2 Veden kovuuden vaikutuksia

Veden alkaliteetti, pH ja kokonaiskovuus ovat yhdessä tärkeitä tekijöitä vesijohtoverkoston korroosionestossa. Liian matala veden alkaliteetti, pH tai kovuus voivat syövyttää veden jakelulaitteissa käytettyjä materiaaleja, kuten valurautaa, sinkittyä terästä, kuparia, betonia ja asbestisementtiä. Syöpymisestä voi aiheutua verkostossa rautapitoisuuden ja lämminvesiverkostossa kuparipitoisuuden kohoamista, mikä johtaa vedenlaadun heikkenemiseen. Veden syövyttävien ominaisuuksien vähentämiseksi esitetään taulukossa 2 kemiallisten ominaisuuksien tavoiterajoja. Kovasta vedestä voi saostua kalkkia putkistoihin ja lämminvesivaraajiin, jolloin suositellaan veden pH-arvoksi alle 8:aa. Vesijohtoveden laatusuosittelusten mukaisesti pH-arvon tulisi olla 6,5–9,5. (7.)

TAULUKKO 2 Veden syövyttävyyteen vaikuttavien ominaisuuksien tavoitearvot
(7)

Veden ominaisuus	Tavoite
pH	yli 7,5
Alkaliteetti	yli 0,6 mmol/l
Kalsium	yli 10 mg/l
Happi	yli 2 mg/l
Syövyttävyysindeksi = $\frac{\text{Alkaliteetti (mmol/l)}}{\text{Sulfaatti (mg/l)/48 + Kloridi (mg/l)/35,5}}$	≥1,5

Kotitalouksissa veden kovuuden vaikutukset havaitaan kalkkitahroina esimerkiksi pesutiloissa ja kahvinkeitimissä. Veden kovuus vaikuttaa pyykinpesuaineen annosteluun, sillä veden kalsium muodostaa saippuan kanssa saostuvaa kalkkisaippuaa. Mitä kovempaa käytetty vesi on, sitä enemmän pesuainetta tulee annostella. Astianpesukoneisiin lisätään veden pehmentämiseksi suolaa, jotta kalkki ei saostuisi putkistoon. Pehmeää vettä käytettäessä suolan lisääminen ei ole välttämätöntä.

3.3 Veden kovuuden määrittäminen

Oulun Veden laboratoriossa on käytössä Metrohmin valmistama 775 Dosimat -digitaalibyretti (kuva 2), jolla veden kovuutta määritetään. Laitteeseen kuuluvat keskusyksikkö, magneettisekoitin ja irrotettavalla kelkalla varustettu annosteluyksikkö, jonka tilavuus on 20 ml. Keskusyksikön etuosan yksinkertaisesta näytöstä nähdään annosteltu tilavuus 0,002 ml:n tarkkuudella. Yksikössä on kolme näppäintä annostelijan tyhjennystä ja täyttämistä varten sekä annostellun tilavuuden nollaamiselle. Laitteen alaosassa on pyöritettävä nuppi annostelunopeuden säätöön. Magneettisekoittimessa on samanlainen nuppi pyörimisnopeuden säätämiseen sekä virtakytkin. Keskusyksikön takana on virtakytkin, joka sammutettaessa sulkee virran myös magneettisekoittimesta. Dosimatilla annostelu tapahtuu ohjaimen nappia painamalla. (8.)



KUVA 2 Kokonaiskovuusnäytteiden määrittäminen 775 Dosimat -digitaalibyyretillä

Veden kokonaiskovuuden määrittäminen on koottu Suomen Standardisoimisliiton standardien SFS 3003 ja SFS 3001 sekä Elintarviketutkijain Seura ry:n suositusten mukaisesti. Kokonaiskovuus, joka käsitetään liuoksen kalsium- ja magnesiumionien summaksi, määritetään kompleksometrisesti titraamalla 50 ml:n näyte 0,01 M EDTA-liuoksella eriokromimusta T:n ollessa indikaattorina. Titraus suoritetaan pH-arvossa 10, jossa indikaattori sitoo kalsiumin ja magnesiumin muodostaen viininpunaisen yhdisteen. Titrauksessa kalsium ja magnesium muodostavat kompleksiyhdisteen EDTAn kanssa ja titrauksen loppukohdassa (ekvivalenttikohdassa) indikaattori vapautuu ja liuoksen väri muuttuu siniseksi. Kokonaiskovuus lasketaan yksikkönä mmol/l käyttäen kaavaa 1. (10.)

$$x = \frac{1000 \cdot c \cdot V_1}{V}$$

KAAVA 1.

jossa x = kalsiumin ja magnesiumin summa, mmol/l

c = EDTA-liuoksen konsentraatio, mol/l

V₁ = titraukseen kuluneen EDTA-liuoksen tilavuus, ml

V = näytteen tilavuus, ml

Luku 1000 = muuntokerroin, mmol/mol

3.4 Vaihtoehtoiset laitteet veden kovuuden määrittämiseen

Kokonaiskovuuden määrittäminen kompleksometrisesti titraamalla saattaa antaa virheellisiä tuloksia, koska titrauksen loppupisteen arvioiminen tapahtuu silmämääräisesti. Tulokset saattavat vaihdella eri tekijöiden ja rinnakkaismäärittysten välillä, joten kokonaiskovuuden määrittäminen halutaan siirtää suoritettavaksi automatisoidulla laboratoriolaitteella.

Laboratoriossa on käytettävissä Metrohmin valmistama monitoimititraattori, jolla määritetään vesinäytteiden pH-arvoja, sähkönjohtavuutta, alkaliteettiä ja asiditeettiä. Kokonaiskovuus voidaan myös määrittää Dionexin kaksikanavaisella ionikromatografilla, jolla määritetään sulfaattin ja kloridin pitoisuuksia, mutta menetelmiä kehitetään myös muiden ionien mittaamiseen.

4 MONITOIMITITRAATTORI

Käyttölaboratorioon hankittiin vuonna 2010 Metrohmin valmistama MATi-systeemi (Metrohm Automated Titration Systems) helpottamaan työntekoa. Automatisoitu monitoimititraattori, tuttavallisemmin Robo, analysoi tällä hetkellä laboratorion näytteistä pH:n, sähkönjohtavuuden, alkaliteetin ja asiditeetin. Kuvassa 3 nähdään laitteiston koostuvan useammasta moduulista. Monitoimititraattorin osia ohjataan tietokoneella käytettävällä ja Metrohmin kehittämällä Tiamo-ohjelmalla.



KUVA 3 Termостоitu vesihaude, monitoimititraattori ja tietokone

Laitteistoon kuuluu 905 Titrando -yksikkö, 856 Conductivity Module, kaksi 800 Dosino -annostelijamoottoria, kahdella tornilla varustettu 815 Robotic USB Sample Processor XL -näyteyksikkö, termостоitu lämpöhaude ja tietokone. Näyteyksikön torneihin on asetettu sekoitin ja omat anturinsa pH:n ja sähkönjohtavuuden määrittämiseksi. Optinen anturi, Optrode, vaihdetaan kovuuden määrittämisajaksi pH-elektrodin paikalle torniin.

4.1 905 Titrando

Metrohm-laitteiston sydän on 905 Titrando -moduuli, joka kykenee operoimaan siihen kaapelein liitettyjä yksiköitä ja antureita (kuva 4). Yksikkö pystyy käsittelemään saatua dataa ja tunnistamaan muutoksia tai virheitä käytettävässä me-

todissa. Tiedot voidaan lukea Tiamo-ohjelman avulla tietokoneelta, johon Tit-rando on liitetty USB-kaapelilla. (11.)



KUVA 4 Titrando, Conductivity Module, Dosino ja pulloja titranteille

4.2 856 Conductivity Module

Nimensä mukaisesti Conductivity Module on sähkönjohtokyky-yksikkö, johon sähkönjohtokykyä mittaava anturi voidaan liittää (12). Conductivity Modulen ta-kaosaan liitetään tarvittaessa optisen anturin USB-kaapeli.

4.3 800 Dosino

Titrandoyksikkö on muotoiltu siten, että sen päälle on voitu asettaa kaksi litran pulloa titrantteja varten. Titrantit ovat titrauksessa käytettäviä liuoksia. Kumpankin pulloon on liitetty annosteluysikkö ja 800 Dosino -annostelijamoottori. Dosino toimii Tiamo-ohjelman ja Titrandon alaisena eikä voi suorittaa muita kuin laitteelle määrättyjä tehtäviä: annosteluysikön tyhjennys, täyttö, valmistelu, halutun tilavuuden lisäys ja annostelu. Annosteluysiköstä lähtee kahden metrin letku näytteenkäsittely-yksikön tornin kouraan, josta titrantti annostellaan haluttuun näyteastiaan. (13.)

4.4 815 Robotic USB Sample Processor XL ja termостоitu lämpöhaude

Näytteen-syöttöyksikköön kuuluu kaksi tornia ja vesihauteessa lepäävä näyteteline, johon mahtuu yhteensä 54 muovista, 75 ml:n näyteputkea. Näyteteline on kiinnitetty moottoriin, jolla telinettä on mahdollista kääntää vesihauteessa. Näytteen-syöttöyksikön molemmissa torneissa on kourat, joihin anturit ja letkut on asetettu. Laitteen takaosasta löytyy neljä pumppua, joilla pumpataan deionisoitua vettä lattialla olevista kanistereista ja huuhdellaan mittaustureita. Pumpuilla myös tyhjennetään näyteputki huuhteluvedestä. (14.)

Termostoidusta vesihauteesta ohjataan 25 °C:seen lämmitettyä vettä näytetelineen pohjan metalliputkiin, joista lämpö siirtyy vesihauteeseen. Mittauksissa näytteiden lämpötilan tulisi olla 25 ± 1 °C. Lämpötilaa mitataan sekä lämpömittarilla huuhteluvesinäytteestä ennen määrittystä ja määrittymisen aikana lämpötilaa seurataan pH-elektrodin lämpötila-anturin avulla. Huuhteluvesinäyte on muiden näytteiden kanssa hauteeseen laitettu rinnakkaisnäyte, josta ei kuitenkaan oteta varsinaisia mittaustuloksia, mutta sitä voidaan verrata oikeaan näytteeseen. Huuhteluvesinäyte on nimenomaan ensimmäisenä näytteenä lämpötilan tarkistusta ja anturien huuhtelua varten.

Näytteen-syöttöyksikössä on kaksi tornia, jotka voivat liikkua vertikaalisesti Tiamo-ohjelman käskyjen mukaisesti. Kourat liikkuvat tornien mukana, ja niitä voidaan kääntää näytetelineen kehältä toiselle, joten kaikki näytteet voidaan analysoida.

4.5 Anturit

Käytettävissä on kolme anturia: pH-elektrodi, sähkönjohtokykyanturi ja optinen anturi, Optrode (kuva 5). Sähkönjohtokykyanturi on pujotettu torniin 1, josta sitä ei pääasiassa siirretä. Tornissa 2 säilytetään normaalilanteessa sekoitinta ja pH-elektrodia, jota käytetään suurimmassa osassa määrittämisistä. Veden koivuutta määritettäessä pH-elektrodi vaihdetaan optiseen anturiin.



KUVA 5 Optrode (vas.), pH-elektrodi, sähkönjohtokykyanturi (oik.)

Optinen anturi on tarkoitettu käytettäväksi titrauksissa fotometrisenä sensorina. Anturin suosassa laite mittaa näytettä halutulla aallonpituudella ja lähettää da-

tan Tiamolle jännitteenä (mV). Anturin kyljessä on kahdeksan LED-valoa, joista yksi valo palaa kertoen mitattavasta aallonpituudesta (taulukko 3). (15.)

TAULUKKO 3 Optrodella mitattavat aallonpituudet (15, s. 9)

LED	Näytteen väri	Aallonpituusalue
470	sininen	460–480 nm
502	sini-vihreä	485–520 nm
520	vihreä	505–535 nm
574	kelta-vihreä	560–585 nm
590	oranssinkeltainen	575–605 nm
610	oranssi	595–625 nm
640	haalea punainen	620–655 nm
660	punainen	650–670 nm

Antureita säilytetään määritysten jälkeen säilytysliuoksissa. Sähkönjohtokykyanturi irrotetaan tornista ja asetetaan laimeaan etanoliliuokseen. Torni 2, jossa pH-elektronia säilytetään, lasketaan Metrohmin valmistamaan säilytysliuokseen. Optrode kiinnitetään kuivaan suojaputkeen, joka estää likaa ja roskaa vaurioittamasta anturin pintaa.

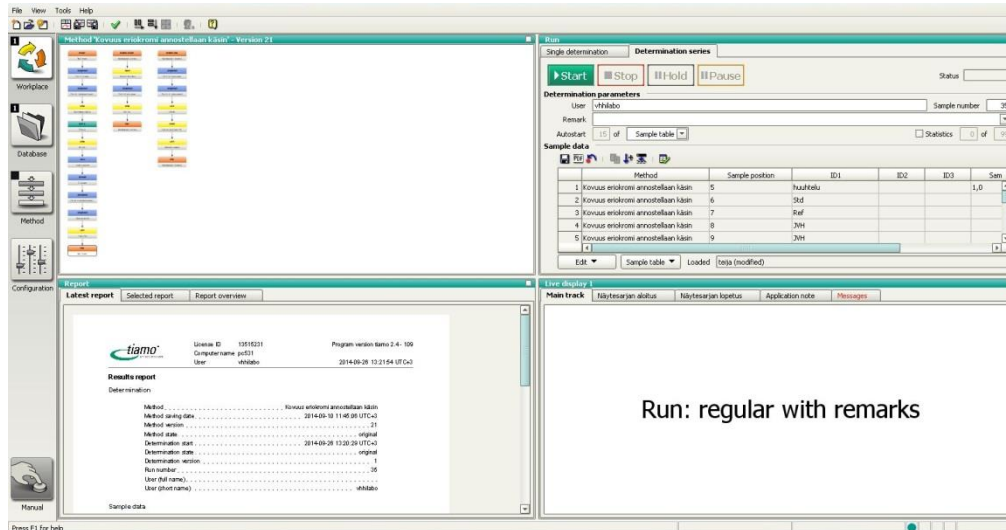
4.6 Tiamo

Metrohmin kehittämällä Tiamo-ohjelmalla voidaan ohjata kaikkia monitoimitinraattorin osia sekä kerätä ja käsitellä dataa. Oulun Vedellä käytettävä versio on englanninkielinen Tiamo 2.4.

Ohjelmassa on viisi perusnäkömää: Workplace, Database, Method, Configuration ja Manual.

4.6.1 Workplace

Workplace osiossa voidaan asettaa suoritettava analyysi eli metodi ja näytesarja eli sekvenssi. Kuvassa 6 nähdään Workplace-sivu, jossa yllä olevissa kahdessa ikkunassa on käytettävän metodin ja sekvenssin tiedot. Kuvan alaosan ikkunoissa on viimeksi mitatun näytteen mittausraportin pdf-tiedoston esikatselutila ja meneillään olevan määrittelyn tilatiedot.



KUVA 6 Tiamo-ohjelman Workplace-näkymä

4.6.2 Database

Database-sivulla nähdään mitattujen näytteiden mittaus tulokset taulukossa. Taulukossa on erikseen sarakkeet näytteen nimelle, mittauksen aloitusajalle vuorokauden ja kellonajan tarkkuudella, käytetyille metodeille sekä määritettäville parametreille. Taulukosta voidaan valita näyte, jonka näyterivi muuttuu siniseksi, ja tarkastella näytteen tietoja alaosan kolmesta ikkunasta. Kuvassa 7 on valittu kokonaiskovuuden standardinäyte, joten ensimmäisessä ruudussa näkyy optisen anturin antaman jännitteen muutos titraukseen kulutetun EDTAn funktiona. Kuvaaja on laskeva käyrä, jonka jyrkimmässä kohdassa on mittauksen päätepiste eli ekvivalenttikohta. Ohjelma laskee saadun raakadatan ja kaavan 1 mukaan näytteen kokonaiskovuuden ja EDTAn kulutuksen. Kahdessa muussa ikkunassa näkyy eri tietoja määrittämisestä.

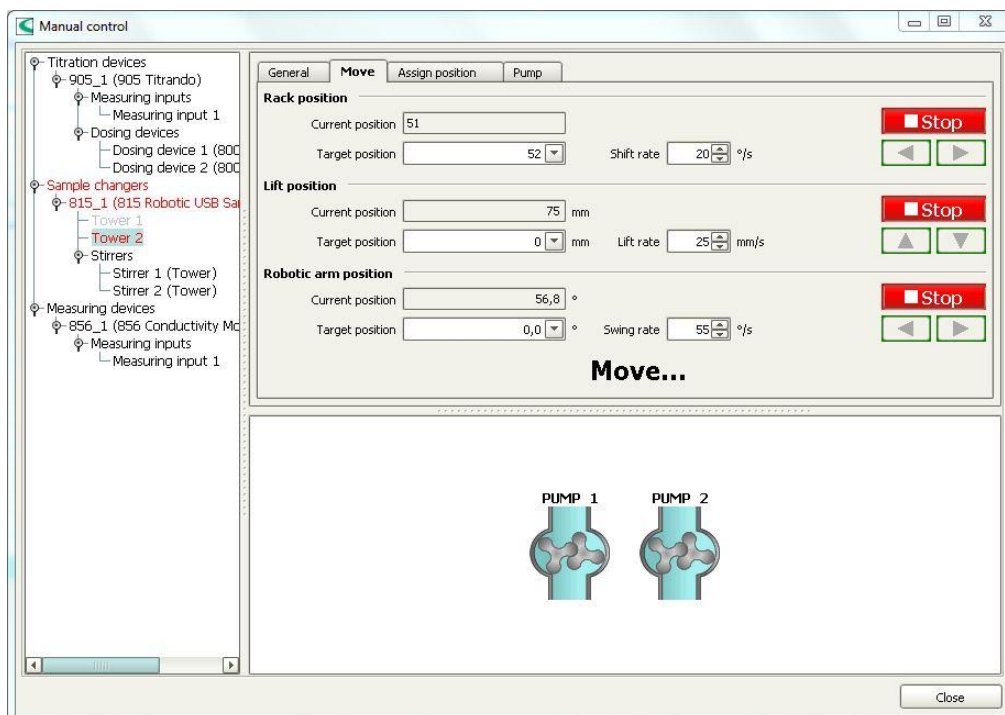
Metodissa otetaan myös huomioon, onko käytettävissä sekvenssissä useampi näyte, jolloin ennen toiseen näytteeseen siirtymistä voidaan suorittaa anturien pikainen huuhtelu. Sekvenssin loputtua eli viimeisen näytteen jälkeen anturi voidaan ohjelmoida pysymään halutussa paikassa. Veden kovuuden määrittämisessä optinen anturi upotetaan näyteastiaan, jossa on deionisoitua vettä, vaikka anturin säilytetään muuten kuivassa suojaputkessa.

4.6.4 Configuration

Tälle sivulle on koottu kaikki tiedot Tiamolla ohjattavista laitteista ja antureista sekä tunnetuista titranteista ja määritettävistä parametreista. Sivulla voidaan nähdä muun muassa tiedot laitteiden toimintakyvystä tai kalibroinnista.

4.6.5 Manual

Monitoimititraattorin eri osia voidaan ohjata manuaalisesti tämän sivun kautta. Ennen alkaliteetin, asiditeetin tai veden kovuuden määrittystä suoritetaan annostelijan prepare- eli valmisteluohjelma, jossa Dosino-moottori tekee sarjan annostelijasynterin männän pumppauksia, tyhjennyksiä ja täyttämisiä.



KUVA 9 Manual-sivu, torni 2 siirtyy näyteputken paikasta 51 paikkaan 52

Prepare-ohjelma aloitetaan Manual-sivulla siirtämällä tornin 2 koura tyhjään näyteputkeen (kuva 9). Listasta valitaan haluttu annostelija, Dosing device 1 tai 2, ja valitaan prepare-ohjelma. Valmisteluun kuluu muutama minuutti, jonka jälkeen voidaan joko aloittaa sekvenssin mukaiset määritykset tai laskea anturi haluttuun säilytysliuokseen.

5 DIONEX ICS-5000

Dionex ICS-5000 Reagent-Free™ HPIC™ on kaksikanavainen ionikromatografi (kuva 10), jolla voidaan analysoida yhtä aikaa näytteeseen liuenneet anionit ja kationit. Laite sisältää kaksi kanavaa: yhden anioneille ja yhden kationeille. Kummallekin kanavalle on oma pumppu, eluenttipatruuna, esikolonne, erotuskolonne, suppressori ja johtokykydetektori.



KUVA 10 Dionex ICS-5000 -ionikromatografi

Näytteet asetetaan automaattiseen näytteensyöttöyksikköön, josta näyte voidaan syöttää anioni- ja kationikanaville samanaikaisesti. Laitekokonaisuus lähettää tulokset tietokoneelle, jolla ne analysoidaan Dionexin omalla Chromeleon-ohjelmalla.

5.1 Ionikromatografia

Kromatografia yleisesti tarkoittaa aineiden erottelua. Ionikromatografiassa nestemäisestä näytteestä erotetaan epäorgaanisia anioneja ja kationeja, jotta ne voidaan tunnistaa ja niiden pitoisuus näytteessä määrittää.

Yksinkertaistettuna ionikromatografia on nestekromatografian alahaara, jossa nestemäisen näytteen komponentit erotetaan toisistaan niiden varauksen perusteella käyttäen liikkuvaa ja kiinteää faasia. Liikkuva faasi eli eluentti kuljettaa näytteen kiinteällä faasilla täytettyyn sylinteriin eli kolonniin. Kiinteä faasi koostuu pienistä partikkelimaisista helmistä, jotka on valmistettu esimerkiksi silikaattijohdannaisista. Käytettävä eluentti ja kolonni valitaan tutkittavien ionien mukaan. Näytteen komponentit kulkevat kiinteän faasin läpi eri nopeuksilla, koska kolonnin materiaali saattaa vetää näytteen ioneja enemmän puoleensa kuin virtaava eluentti, joten ionit eroavat toisistaan. Kolonnin jälkeen näyte päätyy detektorille, jossa mitataan detektorin läpi virtaavan eluentin sähkönjohtavuutta. Kolonnissa erottuneet ionit aiheuttavat piikin sähkönjohtavuudessa, jolloin ne voidaan tunnistaa. Piikin koko ja/tai korkeus muuttuu kyseisen ionin pitoisuuden kasvaessa, joten menetelmällä voidaan määrittää ionin pitoisuutta näytteessä.

5.2 Laitteen toiminta

ICS-5000-laitteistoon kuuluu neljä eri moduulia. Automaattinen näytteensyöttäjä eli AS-DV injektioi analysoitavan näytteen laitteelle (kuva 11).



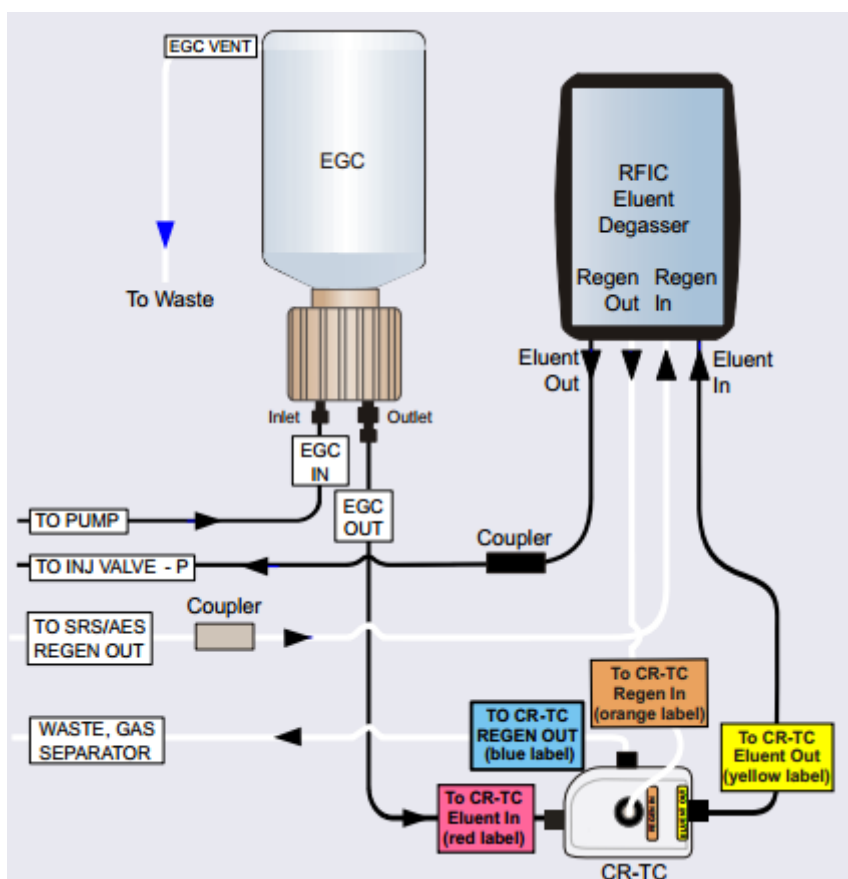
KUVA 11 ICS-500-laitteiston sisäpuoli

Dual Pumps- eli DP-moduulissa sijaitsevat pumput pumppaavat vettä laitteen päällä olevista kahden litran vesipulloista ja ylläpitävät virtausta. Eluent Generator- eli EG-moduulissa ultrapuhtaasta vedestä ja eluenttipatruunoista valmistetaan sähkökemiallisen reaktion avulla laitteelle haluttua eluenttiliuosta. Detector

Compartmentin eli DC:n sisältä löytyy itse laitteen sydän eli kolonniuuni, kolonni, suppressorit ja detektorit.

5.2.1 Eluentit

RFIC-EG-järjestelmä (Reagent-Free Ion Chromatography System with Eluent Generation) valmistaa ultrapuhdaasta vedestä ja konsentroiduista eluenttipatruunoista erittäin puhtaita kaliumhydroksidi- (KOH) ja metaanisulfonihap-poeluentteja (MSA). Kummankin eluentin valmistukseen on oma järjestelmä (kuva 12). Järjestelmän avulla eluenteja ei tarvitse itse valmistaa ja eluenttien konsentraatiot pysyvät aina halutulla tasolla. (16, s. 34–47.)

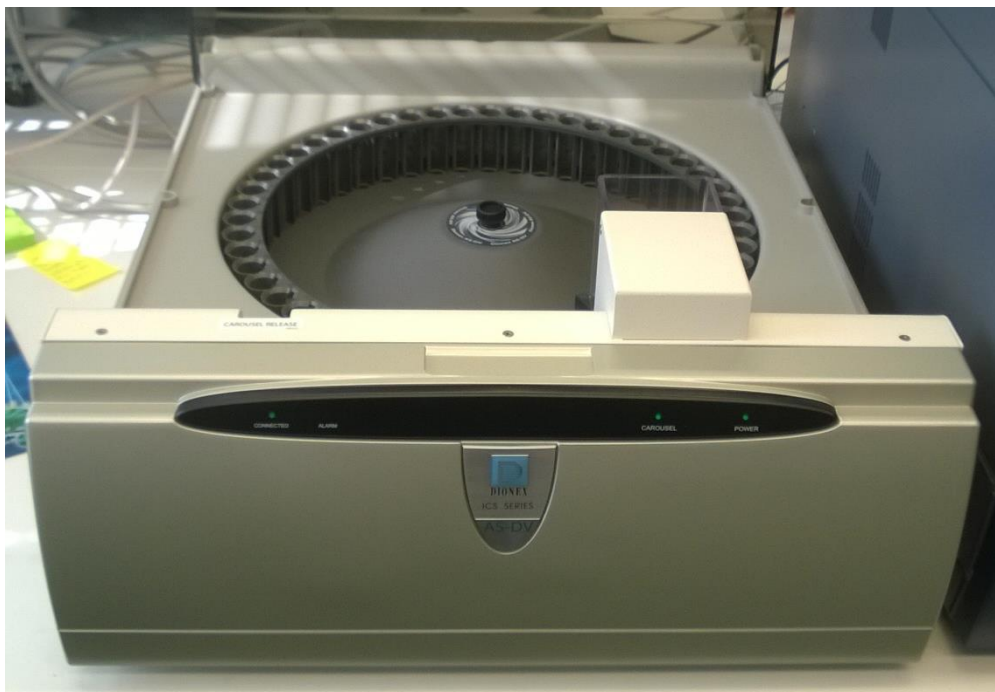


KUVA 12 Eluentin virtauskaavion EG-moduulin sisällä (16, s. 49)

5.2.2 Automaattinen näytteensyöttö

Näytteet annostellaan 5 ml:n kertakäyttöisiin PolyVial™-näyteputkiin. Putket suljetaan korkeilla, joissa on 20 µm:n suodatin. Näyteputket asetetaan AS-DV-

yksikön näytekaruselliin (kuva 13), josta näyte syötetään automaattisesti anioni- ja kationikanaville. (16, s. 9.)

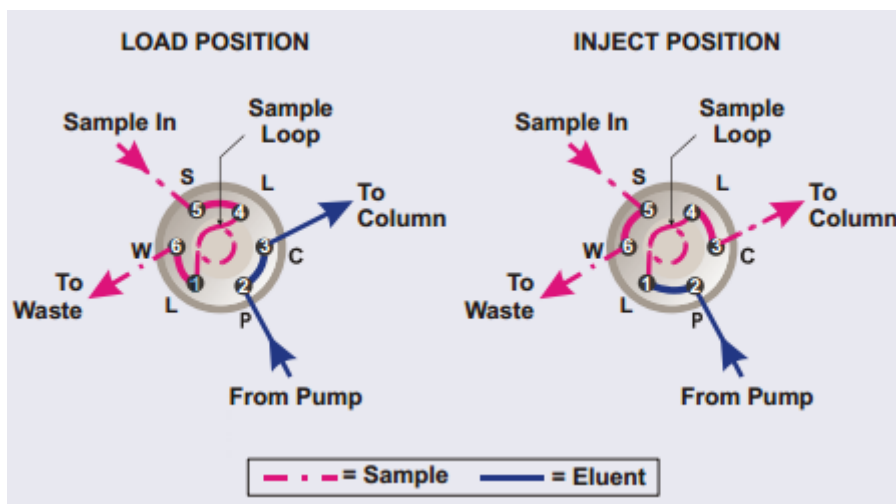


KUVA 13 Automaattinen näytteensyöttöyksikkö, AS-DV

Näytekaruselliin mahtuu kerralla 50 näyteputkea. Yhdestä putkesta voidaan injektoida näytettä useita kertoja. (16, s. 9.)

5.2.3 Injektioventtiili

DC-moduulin termostoidusta alaosasta löytyy kaksi 6-porttista Rheodyne Titan HP™ -injektioventtiiliä, joihin autosamplerin ruiskuttama näyte kulkeutuu. Injektioventtiilillä on kaksi asentoa: Load ja Inject (kuva 14). (16, s. 65.)



KUVA 14 Injektioventtiilien toiminta (16, s. 67)

Load-asennossa näyte virtaa näytelooppiin, jossa sitä pidetään ennen injektointia. Eluentti virtaa pumpulta venttiiliin läpi kolonniin ohittaen näyteloopin. Inject-asennossa injektioventtiili pyörähtää niin, että eluentti pääsee virtaamaan näyteloopin kautta ja vie näytteen mukanaan kolonniin analysoitavaksi. (16, s. 67.)

5.2.4 Esikolonnit

Ennen varsinaisia erotuskolonneja molemmilla kanavilla on esikolonnit, joiden tehtävä on estää näytteen epäpuhtauksia pääsemästä erotuskolonneihin. Esikolonnin puhdistaminen tai vaihtaminen on edullisempaa ja järkevämpää kuin uuden erotuskolonnin hankkiminen. Esikolonnin uusiminen pidentää erotuskolonnin käyttöikää.

Oulun Veden ionikromatografissa käytettiin kationikanavalla Dionex IonPac™ CG16 RFIC™ -esikolonnia (3 x 50 mm) ja anionikanavalla Dionex IonPac™ AG18 RFIC™ -esikolonnia (2 x 50 mm).

5.2.5 Erotuskolonnit

IonPac AS18 Analytical Column -erotuskolonne (2 x 250 mm) on hydroksidielektiivinen anioninvaihtokolonne, joka on suunniteltu pienten anionipitoisuuksien määrittämiseen. Kationikanavalla käytetään IonPac CS12A Analytical Column -kolonnia (2 x 250 mm).

5.2.6 Suppressorit

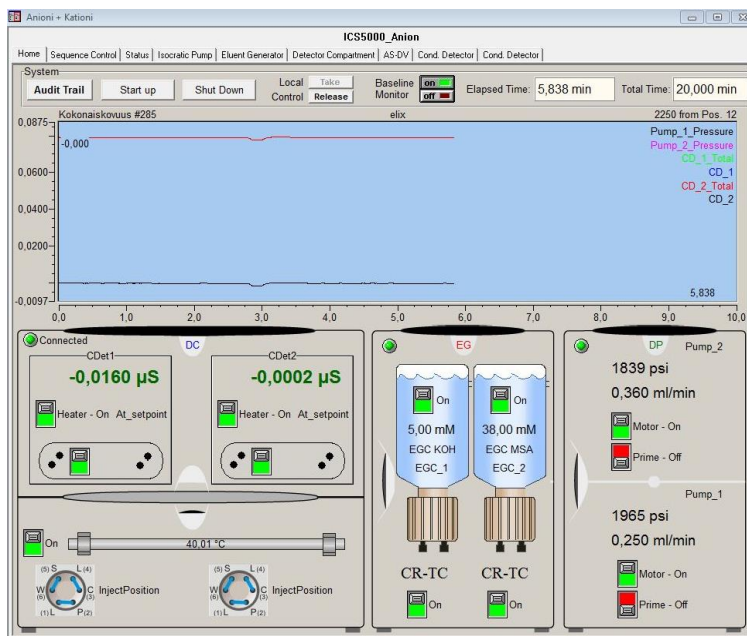
Suppressorien tehtävä on vähentää eluutin johtokykyä ja taustakohinaa. Kationipuolella suppressorina on Cation Self-Regenerating Suppressor CSRS 300 (2-mm) ja anionipuolella Anion Self-Regenerating Suppressor ASRS 300 (2-mm).

5.2.7 Detektorit

Näyte ohjataan suppressoreilta johtokykydetektoreille (Conductivity Detector), jotka mittaavat eluutin johtokykyä. Chromeleon-ohjelma piirtää ajan ja johtokyvyn perusteella kromatogrammia eli kuvaajaa, jossa ionit havaitaan piikkeinä. (16.)

5.2.8 Chromeleon-ohjelma

Ionikromatografian hallinta ja datan analysointi vaatii paljon tietokoneelta, joten laitteella on varattu täysin oma kone. Tietokoneella käytetään Dionexin omaa Chromeleon 6.80 -ohjelmaa laitteiston ja datan hallintaan (kuva 15). Laitteiston eri moduulit on kytketty tietokoneeseen USB-liitännöillä.



KUVA 15 Chromeleon-ohjelmalla hallitaan ionikromatografian kaikkia osia

5.3 Ajo-ohjelma

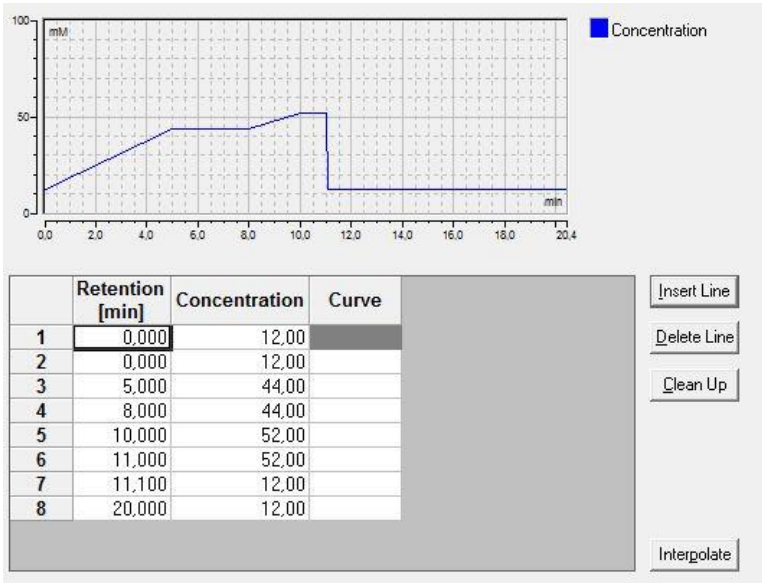
Dionex ICS-5000 -ionikromatografilla tutkitaan vesinäytteistä sulfaattia ja kloridia, jotka ovat anioneja. Lisäksi laboratoriossa kehitetään menetelmiä ammoniumin, nitriitin ja nitraatin määrittämiseksi, näistä ammonium on kationi, mutta nitriitti ja nitraatti anioneja. Veden kovuutta mittaavat kalsium ja magnesium ovat ioneina kationeja.

Ionikromatografilla on käytössä kolme valmista ajo-ohjelmaa, joilla voidaan mitata näytteen pelkät kationit, anionit tai molemmat. Ohjelmissa, joissa mitataan ainoastaan kationeja tai anioneja, näyte syötetään vain toiselle kanavalle. Tällöin ilman näytettä jääneellä kanavalla on käytössä pienemmät virtaukset ja eluentin käyttö vähenee. Kun tutkitaan molempia, kationeja ja anioneja, näyte syötetään kummallekin kanavalle ja virtaukset ovat ajo-ohjelman mukaisia (taulukko 4).

TAULUKKO 4 Ionikromatografian ajo-ohjelmien tietoja

Ionit	Kationit	Anionit
Ajo-ohjelma	Isokraattinen	Gradientti
Eluentti	38,00 mM MSA	KOH (katso kuva 16)
Virtaus	0,36 ml/min	0,25 ml/min
Suppressorin virta	40 mA	33 mA

Veden kovuutta määritettäessä käytetään valmiita ajo-ohjelmia. Määrittäminen on tällä tavalla nopeampaa ja taloudellisesti kannattavampaa, sillä ajo-ohjelmalla kestää noin 25 minuuttia yhden näytteen analysoinnissa. Käyttämällä ohjelmaa, jossa tutkitaan anionit ja kationit, yhden näytteen analysoinnilla saadaan mittauksia kaikille tutkituille ioneille. Pelkkiä kationeja tutkittaessa säästetään anionipuolen eluenttipatruunaa, koska eluenttia ei valmisteta anionien gradienttiajoa varten. Gradienttiajossa eluentin pitoisuus muuttuu ajan kuluessa (kuva 16). Kationeja tutkittaessa käytetään isokraattista ajo-ohjelmaa, jolloin eluentin pitoisuus pysyy vakiona.



KUVA 16 Anionien määrityksen gradientt ajo-ohjelma

Valmista ajo-ohjelmaa käyttämällä voidaan hyödyntää Chromeleon-ohjelman raakadataa, jolloin samalla ohjelmalla ajettuja näytteitä voidaan kopioida toiseen sekvenssiin ja määrittää tulokset eri menetelmällä. Menetelmä tarkoittaa menetelmää, jolla näyte analysoidaan. Veden kovuutta mitattaessa kehitettiin menetelmä, joka määrittää näytteen kalsium- ja magnesiumpitoisuudet niiden antamien piikkien korkeuden perusteella.

6 VALIDOINTI

Menetelmän validoinnilla tarkoitetaan menetelmän luotettavuuden ja oikeellisuuden toteutusta. Validointi on muodollinen varmistus sille, että analyysimenetelmä toimii tarkoitetulla tavalla. (17.)

6.1 Validoitavat parametrit

Menetelmää validoitaessa voidaan tarkastella useita käsitteitä, mutta tässä työssä käydään läpi vain seuraavat parametrit, joiden tuloksiin palataan myöhemmin luvussa Työn suoritus.

Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausalue on se pitoisuusalue, jolla menetelmä kykenee tuottamaan tuloksia hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistotarkkuudella (18). Kvantitatiivisissa määrityksissä pyritään yleensä käyttämään mittausaluetta, jossa vasteen riippuvuus analysoitavan komponentin pitoisuudesta on lineaarinen. Tällöin kalibrointisuoran yhtälö on muotoa $y = xb + a$, jossa b on suoran kulmakerroin ja a suoran ja y -akselin leikkauspiste. Suoralle laskettava korrelaatiokerroin, joka kuvaa vasteen ja pitoisuuden välisen riippuvuuden lineaarisuutta, tulee olla lähellä arvoa 1. (17.)

Toteamis- ja määrittämissrajat

Toteamisraja on määritettävän komponentin pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. Määrittämissrajalla tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, joka voidaan ilmaista kvantitatiivisesti hyväksyttävällä tarkkuudella ja toistettavuudella. (17.)

Tarkkuus

Tarkkuus on mitatun tuloksen ja tosiarvon välinen ero. Tarkkuudella kuvataan analyysituloksen virhettä. (17.)

Systemaattinen ja satunnaisvirhe

Systemaattinen virhe on keskiarvon ja mitattavan suureen todellisen arvon erotus, kun keskiarvo on määritetty toistuvissa olosuhteissa äärettömän monta ker-

taa. Systemaattinen virhe vaikuttaa kaikkiin tuloksiin yhtäläisesti niitä pienentäen tai suurentaen. Systemaattinen virhe voi olla kiinteä eli näytteen pitoisuudesta riippumaton tai suhteellinen eli pitoisuudesta riippuva. (17.)

Satunnaisvirhettä esiintyy kaikissa mittauksissa. Satunnaisvirhe aiheuttaa sen, että samasta näytematriisista tehdyt toistomittaukset eivät anna identtisiä tuloksia, vaan tulokset eroavat jonkin verran. Satunnaisvirhettä aiheuttavat määrittämisen kontrolloimattomat tekijät, kuten vaihtelut lämpötilassa, mittaussysteemissä, näytetilavuudessa ja/tai henkilöiden työskentelytavoissa. (17.)

Haavoittuvuus

Haavoittuvuus kuvaa menetelmän stabiilisuutta vallitsevissa koeolosuhteissa. Menetelmään vaikuttavia tekijöitä ovat mm. lämpötilan ja kosteuden muutokset, analyysin suorittajan vaihtuminen sekä reagensseissa tai laitteen osissa tapahtuvat muutokset. Mikäli jokin näistä tekijöistä vaikuttaa menetelmän toimivuteen, on se otettava huomioon ja pyrittävä määrittämään sen mahdollinen vaikutus jo etukäteen. (17.)

6.2 Laitteisto ja välineet

Tulosten jäljitettävyyden kannalta on tärkeää, että käytettävät laitteet ja välineet ovat hyvin huollettuja ja kalibroituja (18). Oulun Vesi ostaa useimpien laboratoriolaitteiden ja -välineiden kalibroitopalvelut ulkoisilta yrityksiltä.

Työssä käytettiin liuosten valmistuksessa ja laimennuksessa Biohit e1000 50–1000 µl- ja Biohit Proline XL 0,1–25 ml -pipettejä, jotka oli kalibroitu Pipettitohtorilla 1.11.2013. Kovuuspuskurin annostelussa käytettiin Thermo Scientific Finn-pipette F1 0,5–5,0 ml -pipettiä, joka oli kalibroitu 20.11.2013 Pipettitohtorilla.

Tarpeelliset punnitukset tehtiin käyttäen Denver Instrument Companyn valmistamia vaakoja TB-200 ja TC-2102, jotka Intermed Oy:n työntekijä kalibroi 10.4.2014. Analyysivaa'an TB-200 maksimikuorma on 200 g ja tarkkuus 0,0001 g, yläkuppivaa'an TC-2012 vastaavat arvot ovat 2100 g ja 0,01 g.

Liuosten valmistuksessa käytettiin deionisoitua (elix-)vettä, jota Millipore Elix Reference Water Purification System -laite puhdistaa verkostovedestä. Ionikro-

matografi valmistaa eluentit Thermo Scientific Smart2Pure -laitteen puhdistamaan ultrapuhtaaseen veteen.

Ennen validoinnin aloitusta tehdyssä testauksessa ionikromatografilla ei havaittu eroa sen suhteen, käytettiinkö liuosten valmistukseen muovi- vai lasiastioita. Liuosten valmistuksen nopeuttamiseksi ja tulosten verrattavuuden parantamiseksi käytetyt standardi- ja referenssiluokset valmistettiin lasisiin mittapulloihin, joista samaa liuosta voitiin käyttää kaikilla menetelmillä. Standardi- ja referenssiluosten valmistamiseen käytettiin lasisia 50 ml:n, 100 ml:n ja 500 ml:n mittapulloja. Kompleksometriseen titraukseen näytteet mitattiin 50 ml:n lasisilla mittalaseilla Dosimatille 250 ml:n erlenmeyerkolveihin ja Robolle omiin muovisiin näyteputkiin. Ionikromatografilla näytteet mitataan 5 ml:n muovisiin, kertakäyttöisiin näyteputkiin.

6.3 Kemikaalit

Työssä käytettiin analyysipuhtaita kemikaaleja reagenssien valmistamiseen, joita tarvittiin kompleksometrisessä titrauksessa Dosimatilla ja monitoimitraattorilla. Taulukossa 5 on ilmoitettu reagenssien valmistukseen käytettyjen kemikaalien tiedot.

TAULUKKO 5 Reagenssien valmistukseen käytetyt kemikaalit

Kemikaali	Valmistaja	Tuotenumero	Eränumero	Vaaralausekkeet
Ammonium chloride NH ₄ Cl	VWR Prolabo	21236.267	12I280016	H302, H319
Ammonia 32 % NH ₃	VWR Prolabo	21192.298	14B060511	H314, H335, H400
L(+)-ascorbic acid C ₆ H ₈ O ₆	VWR Prolabo	20150.184	13J040014	
Boric acid B(OH) ₃	VWR Prolabo	33601.261	12G090008	H360FD
EDTA IDR II C ₁₀ H ₁₂ K ₂ MgN ₂ O ₈ x 2 H ₂ O	Merck	1.08409.0100	L59139109 211	
EDTA IDR III C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ x 2 H ₂ O	VWR Prolabo	20302.180	12I170020	
Eriochrome black T	Merck	1.03170.0025	K43942470 329	H319, H411
Sodium chloride NaCl	VWR Prolabo	27810.262	12E250019	
Sodium hydroxide NaOH	VWR Prolabo	28244.262	13E270003	H314

H302: Haitallista nieltynä. H314: Voimakkaasti ihoa syövyttävä ja silmiä vaurioittava. H319: Ärsyttää voimakkaasti silmiä. H335: Saattaa aiheuttaa hengitysteiden ärsytystä. H360FD: Saattaa heikentää hedelmällisyyttä. Epäillään vaurioittavan sikiötä. H400: Erittäin myrkyllistä vesieliöille. H411: Myrkyllistä vesieliöille, pitkäaikaisia haittavaikutuksia. (19.)

Standardiliuokset valmistettiin kaupallisista kantaliuoksista (taulukko 6), joiden pitoisuus oli 1000 mg/l. Kantaliuosta pipetoitiin ja laimennettiin elix-vedellä haluttuun pitoisuuteen (taulukko 7).

Vertailu- eli referenssinäytteet valmistettiin itse tehdyistä kantaliuoksista laimentamalla. Kantaliuokset tehtiin punnitsemalla 0,5145 g kalsiumkloridi-dihydraattia ja 1,4300 g magnesiumsulfaatti-heptahydraattia ja liotettiin eri 100 ml:n mittapulloissa elix-veteen. Jos referenssinäytteen kantaliuos olisi tehty samaan mittapulloon, kalsium ja sulfaatti olisivat reagoineet ja sakkautuneet niukkaliukoisena kipsinä. Laimeassa referenssinäytteen työliuoksessa sakkautumista ei havaita.

Taulukossa 6 on ilmoitettu käytettyjen standardi- ja referenssinäytteiden kemikaalit.

TAULUKKO 6 Standardi- ja referenssinäytteiden kemikaalien tiedot

Kemikaali	Valmistaja	Tuotenumero	Eränumero	Vaaralausekkeet
Calcium 1000 mg/l in nitric acid 2%	VWR Prolabo	86667.260	Y84372	H315, H319
Magnesium 1000 mg/l in nitric acid	Accu- Standard	AA32N-5	211025061- 01	
Calcium chloride dihydrate CaCl ₂ x 2 H ₂ O	VWR Prolabo	22317.260	13J280002	H319
Magnesium sulphate heptahydrate MgSO ₄ x 7 H ₂ O	VWR Prolabo	437042Y	4P010286	

H315: Ärsyttää ihoa. H319: Ärsyttää voimakkaasti silmiä. (19.)

7 TYÖN SUORITUS

Veden kovuuden määrittymenetelmien testaamiseen ja validointisuunnitelman kokoamiseen kului noin kaksi viikkoa. Tuona aikana otettiin monitoimitraattorilla veden kovuuden mittauskokoontyö ensimmäistä kertaa käyttöön. Laitteelle kehitettiin alustava käyttöohje ja laitteen toiminta esitettiin laboratorion henkilökunnalle.

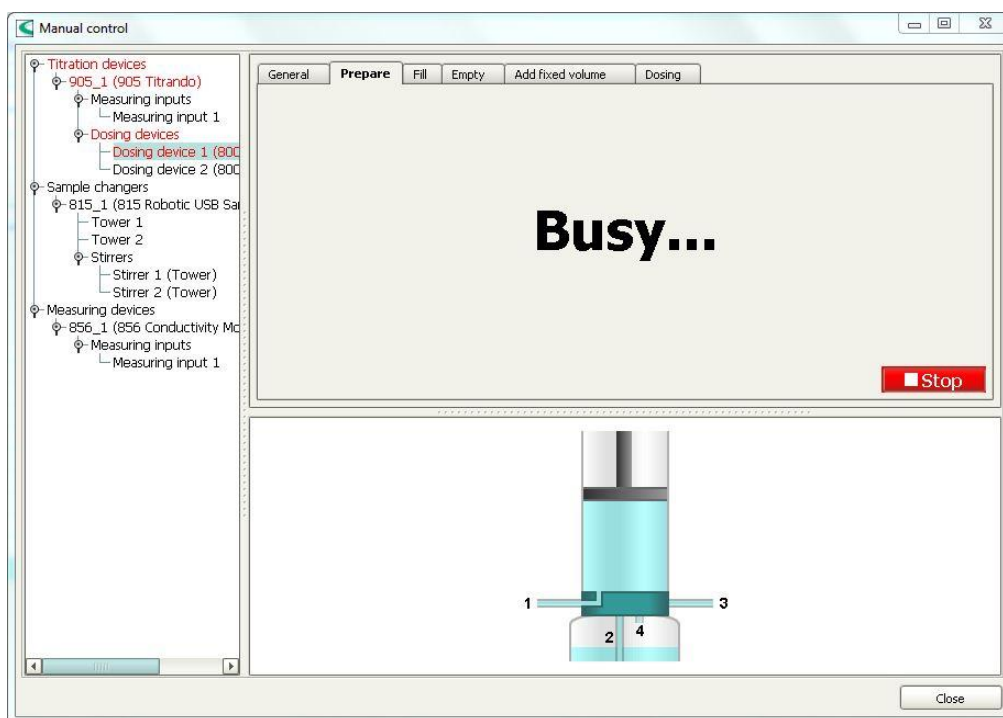
Varsinaisen työn suorittamiseen kului noin neljä viikkoa. Määrittämissä tehtiin päivittäin joka menetelmällä. Mittauksia jaettiin eri päiville samalla huomioiden laboratorion oma toiminta ja laitteiden käyttö sekä näytteiden käsittelykapasiteetti.

7.1 Menetelmän käyttöönotto

Monitoimitraattorilla on aikaisemmin suoritettu veden kovuuden määrittämissä, mutta mittauksia ei voitu suorittaa menetelmän virheiden ja puutteiden takia. Tiamo-ohjelmalla tutkittiin Metrohmin suunnittelemaa menetelmää veden kovuuden määrittämiseksi ja tutustuttiin laitteen osien toimintaan. Kehitettiin alustava käyttöohje laitteelle, koska siirtyminen normaalitilasta veden kovuuden määrittämiseen vaatii muun muassa anturin ja annostelijan vaihtamista. Metrohmin menetelmäohjeeseen ja käytössä olevan kokonaiskovuuden määrittämissä mukaan kehitettiin monitoimitraattorilla käytettävä kokonaiskovuuden menetelmäohje. Ohjeessa selostettiin lyhyesti laitteen valmistelu veden kovuuden määrittämiseen, määrittämisen periaate ja reagenssien valmistus sekä mahdolliset ongelmatilanteet ja niiden korjaaminen Tiamo-ohjelmalla.

Menetelmää testattiin useita kertoja ennen validoinnin aloittamista. Normaalitilanteessa monitoimitraattorilla voitiin mitata samalla sekvenssillä veden pH:tä, sähkönjohtavuutta, alkaliteettia ja asiditeettia. Veden kokonaiskovuutta määrittäessä voitiin samalla sekvenssillä tutkia vain sähkönjohtavuutta. Tämä johtui siitä, että optinen anturi vaihdettiin pH-elektrodin paikalle torniin, jolloin alkaliteetin ja asiditeetin määrittämissä seurattavan pH:n muutoksen mittauksia ei voida tehdä. Lisäksi käytettävissä oli vain kaksi 800 Dosino -annostelijamoottoria ja kaksi letkua titranttien annostelua varten. Dosino 1 ja letku vaihdettiin alkalitee-

tin titranttipullosta EDTAn annostelijapulloon. Tämän jälkeen suoritettiin annostelijan prepare-ohjelma (kuva 17).



KUVA 17 Annostelijan prepare-ohjelma käynnissä

Kutakin näytettä mitattiin 40 ml muovisiin näyteputkiin, jotka asetettiin näytetelineeseen. Liuokseen lisättiin 4,0 ml kovuuspuskuria, jolloin liuokset värjäytyivät haalean punaisiksi. Näytteiden nimet ja sijainnit näytetelineessä sekä käytettävä metodi lisättiin Tiamon sekvenssiin. Ajo käynnistettiin ja saadut mittaustulokset vaikuttivat totuudenmukaisilta.

7.2 Määritettävät näytteet

Validointisuunnitelman mukaisesti suoritettiin näytteiden ja standardien mittauksia tutkittavilla menetelmillä. Käytetyt standardiliuokset ja referenssinäytteet valmistettiin mittapulloihin, joista näyteliuokset jaettiin kaikille menetelmille. Dosimatilla ja monitoimititraattorilla toteamis- ja määritysrajaa tutkittaessa tehtiin nollanäytteenä laimean, kokonaiskovuudeltaan 0,05 mmol/l -pitoisen standardin määriksiä, koska standardin SFS 3003 mukaan se on pienin määritettävissä oleva pitoisuus kompleksometrisellä titrauksella. Ionikromatorgrafilla käytettiin

nollanäytteenä elix-vettä, joka toimii laimennusvetenä standardien ja referenssi-näytteiden valmistuksessa. Taulukossa 7 löytyy valmistettujen liuosten tiedot.

TAULUKKO 7 Standardien, referenssi- ja nollanäytteiden pipetointiohje

Näyte	Mitattavat kantaliuokset	Pipetoitavat tilavuudet	Kokonais-tilavuus	Kokonaiskovuus
Standardin perusliuos	Std-Ca, Std-Mg	2,000 ml	200 ml	0,6609 mmol/l
Standardi 1	Standardin perusliuos	7,55 ml	100 ml	0,0499 mmol/l
Standardi 2	Standardin perusliuos	37,80 ml	100 ml	0,2498 mmol/l
Standardi 3	Std-Ca, Std-Mg	0,755 ml	100 ml	0,4990 mmol/l
Standardi 4	Std-Ca, Std-Mg	1,135 ml	100 ml	0,7501 mmol/l
Standardi 5	Std-Ca, Std-Mg	1,515 ml	100 ml	1,0012 mmol/l
Standardi 6	Std-Ca, Std-Mg	2,270 ml	100 ml	1,5002 mmol/l
Standardi 7	Std-Ca, Std-Mg	3,780 ml	100 ml	2,4982 mmol/l
Standardi 8	Std-Ca, Std-Mg	5,295 ml	100 ml	3,4995 mmol/l
Standardinäyte	Std-Ca, Std-Mg	1,000 ml	100 ml	0,6609 mmol/l
Referenssinäyte	Ref-Ca, Ref-Mg	1,000 ml	100 ml	0,9301 mmol/l
Nollanäyte (0,05 mmol/l)	Std-Ca, Std-Mg	0,380 ml	100 ml	0,0499 mmol/l

Kokonaiskovuutta määritettiin laboratoriossa myös Oulun Veden käsittelemistä Hintan (=JVH) ja Kurkelanrannan (=JVK) vedenpuhdistamoiden verkostovedestä, Oulujoen pintavedestä (=RVH) sekä Hangaskankaan pohjavedenottamon tulevasta (=HTU) ja lähtevästä vedestä (=HLÄ). Nämä näytteet valittiin määritettäväksi, koska laboratoriossa tutkitaan päivittäin Hintan ja Kurkelanrannan verkostovettä sekä Oulujoen pintavettä. Hangaskankaan vedet otettiin mukaan tutkimukseen, sillä Hangaskankaalle tulevan pohjaveden kokonaiskovuus on

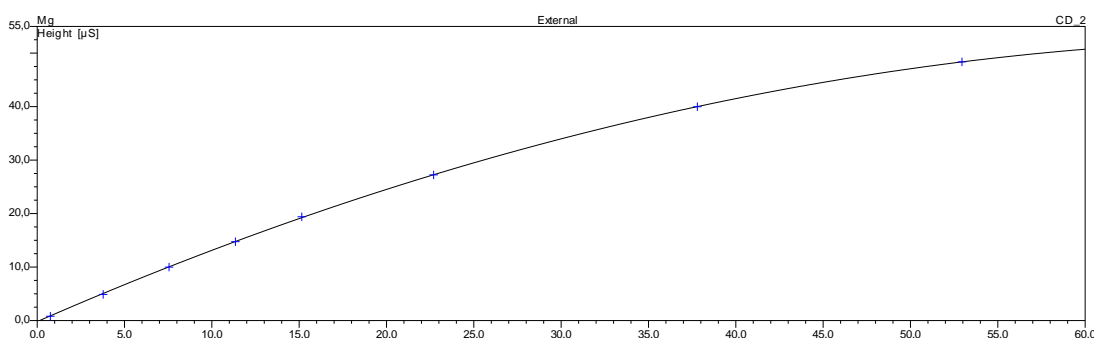
hieman korkeampi kuin Oulunjoen pintavedellä, mutta siinä ei ole havaittavaa väriä. Hangaskankaan lähtevässä vedessä kokonaiskovuus on noin puolet Hintaan ja Kurkelanrannan vesistä, jolloin määritettävälle pitoisuusalueelle saatiin yksi piste lisää.

7.3 Menetelmien validointi

Määrittämiä suoritettiin 21 päivänä ja päivittäiset näytemäärät vaihtelivat 2–20 huomioiden monitoimitraattorin ja ionikromatografian käyttötarpeen laboratorion päivittäisessä analytiikassa. Laboratorion henkilökunta osallistui ajoittain mittauksiin sekä valmistamalla standardi- ja referenssinäytteitä että määrittämällä kokonaiskovuuksia kaikilla menetelmillä.

7.3.1 Mittausalue ja lineaarisuus

Mittausaluetta ja sen lineaarisuutta tutkittiin mittaamalla kahdeksan standardin sarja kolmena päivänä kaikilla menetelmillä. Kompleksometrisessä titrauksessa oletuksena on, että kokonaiskovuus on suoraan verrannollinen kulutetun EDTA-liuoksen kanssa, ja menetelmän taustalla olleen standardin SFS 3003 mukaan mittausalueen pienin pitoisuus on 0,05 mmol/l. Ionikromatografilla veden kovuutta määritettiin kalsiumin ja magnesiumin pitoisuuksien summana, mutta molemmille kationeista oli omat kalibroitikäyränsä (kuva 18). Käyrät laskettiin piikkien korkeuden suhteellisena muuttumisena pitoisuuden kasvaessa. Molemmat käyrät kaartuivat loivasti suuremmilla pitoisuuksilla, joten Chromeleon-ohjelmalla niiden kalibroitityypeiksi asetettiin Quadratic with Offset (QOff). Käyrät noudattivat 4. asteen yhtälöä eikä niitä pakotettu kulkemaan origon kautta.



KUVA 18 Magnesiumin kalibroitikäyrän kaartuminen

Kompleksometrisen titrauksen mittaustuloksille laskettiin MS Excel -ohjelmalla regressioyhtälön kulmakerroin ja y-akselin leikkauspiste sekä korrelaatiokerroin. Tulokset on listattu taulukkoon 8. Ionikromatografian mittaustulokset ilmoitettiin lineaarisena ilman origoon pakotusta (LOff) ja suluissa kalibrintityypillä QOff.

TAULUKKO 8 Yhteenveto mittausalueen lineaarisuudesta

Laite	Dosimat	Robo	IC	
			Ca	Mg
Kulmakerroin	0,1994	0,1989		
y-akselin leikkauspiste	0,0003	-0,0024	1,1020 (-0,0163)	3,2148 (-0,3128)
Korrelaatiokerroin	0,999998	0,999963	0,993198 (0,999913)	0,976896 (0,999976)

Korrelaatiokerroin kuvastaa, kuinka hyvin suoran kuvaaja pystyy ennustamaan näytteen pitoisuuden. Tuloksista nähdään, että kompleksometriset titrausmenetelmät ovat lineaarisia koko tutkitulla mittausalueella. Ionikromatografilla mitta-alue on lineaarinen pienillä pitoisuuksilla, mutta kaartuu pitoisuuksien kasva-essa.

7.3.2 Toteamis- ja määrittämissrajat

Toteamis- ja määrittämissrajojen laskemista varten mitattiin useita toistoja nollanäytteestä, joka oli kompleksometrisissä titrauksissa 0,05 mmol/l standardiliuos ja ionikromatografilla elix-vesi. Saaduille tuloksille laskettiin keskiarvo (kaava 2), keskihajonta (kaava 3) ja suhteellinen keskihajonta (kaava 4). Toteamisraja LOD (limit of detection) ja määrittämissraja LOQ (limit of quantification) laskettiin kaavoilla 5 ja 6. Tulokset kerättiin taulukkoon 9.

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad \text{KAAVA 2.}$$

$$s = \frac{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2}}{n-1} \quad \text{KAAVA 3.}$$

$$RSD \% = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad \text{KAAVA 4.}$$

$$LOD = \bar{x} + 3 * s \quad \text{KAAVA 5.}$$

$$LOQ = \bar{x} + 10 * s \quad \text{KAAVA 6.}$$

joissa x = yksittäisen näytteen kokonaiskovuus, mmol/l

n = mitattujen näytteiden lukumäärä.

TAULUKKO 9 Toteamis- ja määrittäysrajat

Laite	Keskiarvo	Keskihajonta	RSD %	LOD mmol/l	LOQ mmol/l
Dosimat	0,050	0,0012	2,43	0,0531	0,0615
Robo	0,050	0,0012	2,38	0,0537	0,0621
IC	0,0012	0,0005	40,41	0,0026	0,0059

Kokonaiskovuuden ilmoitustarkkuus laboratoriossa on kaksi desimaalia. Tällöin titraamalla saaduissa tuloksissa toteamisraja on 0,05 mmol/l ja määrittäysraja 0,06 mmol/l. Ionikromatografian tulosten ilmoitustarkkuus laitteella on kolme desimaalia, kun tulokset ovat yli 0,0005 mmol/l, joten toteamisraja on 0,003 mmol/l ja määrittäysraja 0,006 mmol/l. Suuri suhteellinen keskihajonta voidaan selittää satunnaisvirheellä, joka johtuu ionikromatografilla ajettujen näytteiden määrästä saman päivän aikana. Havaittiin, että tulokset alkoivat todennäköisemmin vaihdella ja nousta, kun laitteella oli määritetty useita näytteitä. Tilannetta voitaisiin korjata suorittamalla määrittäykset ensimmäisenä aamulla, mutta tämän opinnäytetyön aikana se ei olisi ollut mahdollista.

7.3.3 Tarkkuus, systemaattinen ja satunnaisvirhe

Menetelmien tarkkuutta, systemaattista ja satunnaisvirhettä seurattiin tekemällä joka päivä standardi- ja referenssinäytteen määrittäystä eli yhteensä 21 määrittäystä. Mittaustuloksista laskettiin pitoisuuksien keskiarvo, saantoprosentti ja suhteellinen keskihajonta, jotka listattiin taulukkoon 10.

TAULUKKO 10 Tarkkuusmääritysten tulokset

Laite	Näyte	Teor. pit. mmol/l	Mitattu pitoisuus mmol/l			Saantoprosentti			RSD %
			Min	Max	Keski- arvo	Min	Max	Keski- arvo	
Dosimat	Std	0,6609	0,650	0,664	0,658	98,4	100,4	99,5	0,58
	Ref	0,9301	0,917	0,931	0,925	98,6	100,1	99,5	0,47
Robo	Std	0,6609	0,647	0,680	0,655	97,9	102,9	99,1	1,02
	Ref	0,9301	0,900	0,932	0,923	96,8	100,2	99,2	0,74
IC	Std	0,6609	0,608	0,672	0,654	92,0	101,7	98,9	2,81
	Ref	0,9301	0,883	0,960	0,932	94,9	103,2	100,2	2,20

Taulukosta nähdään, että kaikilla menetelmillä saadaan tuloksia teoreettisen arvon molemmin puolin hyvin pienellä hajonnalla. Titrausmenetelmillä suorite-
tuissa mittauksissa voidaan havainta pientä systemaattista virhettä, joka laskee
tuloksia. Ionikromatografilla saaduissa tuloksissa on suurin suhteellinen keski-
hajonta, minkä voi osittain selittää havaitulla satunnaisvirheellä.

7.3.4 Toistettavuus ja toistotarkkuus

Kokonaiskovuustulosten toistettavuutta ja toistotarkkuutta tarkasteltaessa mää-
ritettiin kolme rinnakkaismäärittystä seitsemänä päivänä. Mittaustuloksista las-
kettiin MS Excel -ohjelmalla mittauspäivien sisäistä, välistä ja kokonaishajontaa.
Saadut tulokset listattiin taulukkoon 11.

Tuloksista nähdään, että päivien sisäinen hajonta on hyvin pientä (0,018–0,472
%) kaikilla näytteillä ja menetelmillä. Päivien välinen hajonta on hieman laajem-
paa (0,000–1,607 %) ja kokonaisvaihtelu 0,025–1,617 %. Lähes kaikkien Dosi-
matilla määritettyjen näytteiden kokonaishajonta oli pienintä, kun taas ionikro-
matografilla kokonaishajonta oli suurinta nollanäytettä lukuun ottamatta. Vaihte-
lua voidaan selittää osittain sillä, että tutkitut näytteet ovat luonnonvesiä (RVH ja
HTU), vedenpuhdistuslaitoksilta lähtevää verkostovettä (JVH, JVK ja HLÄ) ja
nollanäytteet laimeaa standardiliuosta sekä deionisoitua vettä. Luonnonvesien

kokonaiskovuus ei muutu dramaattisesti, mutta muiden vaihteluiden takia vedenpuhdistusprosessissa käytettävien kemikaalien määrät voivat muuttua, jolloin verkostoveden kokonaiskovuus saattaa muuttua hieman päivien välillä.

Laskennallisesti vain monitoimitraattorilla määritettyjen Oulunjoen ja Hangas-kankaan tulevan veden sekä nollanäytteen tuloksissa ei ole havaittavissa systemaattista virhettä ($F < F_{crit}$). Menetelmää kannattaisi kehittää ainakin ionikromatografian osalta, jotta hajontaa saataisiin vähennettyä. Kokonaisuudessaan hajonta on kaikilla määrittystavoilla pientä ja kahden desimaalin ilmoitustarkkuudella tulokset ovat lähes samoja.

TAULUKKO 11 Näytteiden toistettavuuden ja toistotarkkuuden tuloksia

Näyte	Laite	F	F (crit)	sw	sw %	sb	sb %	st	st %	
JVH	Dosimat	10,624	(S)	2,848	0,002	0,197	0,004	0,353	0,004	0,404
	Robo	50,009	(S)	2,848	0,002	0,234	0,009	0,946	0,010	0,974
	IC	12,616	(S)	2,848	0,005	0,472	0,009	0,928	0,010	1,041
JVK	Dosimat	26,210	(S)	2,848	0,002	0,204	0,006	0,592	0,006	0,627
	Robo	8,876	(S)	2,848	0,003	0,335	0,005	0,543	0,006	0,638
	IC	244,324	(S)	2,848	0,001	0,129	0,012	1,163	0,012	1,170
RVH	Dosimat	4,882	(S)	2,848	0,002	0,218	0,002	0,248	0,003	0,330
	Robo	2,380	(NS)	2,848	0,002	0,241	0,002	0,163	0,003	0,291
	IC	2,864	(S)	2,848	0,003	0,326	0,003	0,257	0,004	0,415
HTU	Dosimat	3,152	(S)	2,848	0,002	0,233	0,002	0,198	0,003	0,306
	Robo	2,242	(NS)	2,848	0,004	0,368	0,002	0,237	0,004	0,437
	IC	28,698	(S)	2,848	0,001	0,143	0,004	0,435	0,005	0,458
HLÄ	Dosimat	402,939	(S)	2,848	0,001	0,121	0,014	1,396	0,014	1,402
	Robo	35,772	(S)	2,848	0,004	0,412	0,014	1,402	0,015	1,461
	IC	251,272	(S)	2,848	0,002	0,176	0,016	1,607	0,016	1,617
nolla	Dosimat	10,571	(S)	2,848	0,001	0,061	0,000	0,041	0,001	0,074
	Robo	1,000	(NS)	2,848	0,001	0,120	0,000	0,000	0,001	0,120
	IC	21,333	(S)	2,848	0,000	0,018	0,000	0,017	0,000	0,025

(S) Tilastollisesti merkittävä ero, **(NS)** Tilastollisesti merkityksetön ero

sw Päivien sisäinen hajonta, **sb** Päivien välinen hajonta, **st** Kokonaishajonta

7.3.5 Haavoittuvuus

Kompleksometrisessa titrauksessa on näytteenkäsittelyä enemmän kuin ionikromatografiassa, jolloin titrausmenetelmät ovat haavoittuvaisempia muutoksille. Menetelmien haavoittuvuutta puskuriliuoksen lisäykselle ja reagointiajalle tutkittiin yksinkertaisella standardinäytesarjalla. Kuuden näytteen sarjassa kahteen näytteeseen lisättiin menetelmäohjeiden mukaisesti 4 ml puskuriliuosta, kahteen lisättiin puolet tästä eli 2 ml ja viimeiseen kahteen kaksinkertaisesti eli 8 ml. Yhdet näytteet kustakin parista mitattiin mahdollisimman pian, kuitenkin alle viiden minuutin kuluttua puskuriliuoksen lisäyksen jälkeen, ja loput näytteistä mitattiin vähintään puolen tunnin kuluttua puskuriliuoksen lisäyksestä.

Haavoittuvuussarja mitattiin yhteensä neljä kertaa eri päivinä. Saaduista tuloksista laskettiin MS Excel -ohjelmalla päivien sisäinen ja välinen hajonta sekä kokonaishajonta. Taulukossa 12 on merkittynä haavoittuvuusnäytteiden tiedot ja mittaustulokset. Haavoittuvuusnäyte 1 vastaa menetelmäohjeiden mukaan valmistettua näytettä, eli puskuriliuosta on lisätty 4 ml ja analysointi suoritettu mahdollisimman nopeasti lisäyksestä.

TAULUKKO 12 Titrausmenetelmien haavoittuvuuden testaus

Haavoittuvuusnäyte		1	2	3	4	5	6
Puskuriliuos (ml)		4	2	8	2	4	8
Reaktioaika (min)		< 5	< 5	< 5	> 30	> 30	> 30
Keskiarvo	Dosimat	0,659					
	Robo	0,652					
sw %	Dosimat	0,469					
	Robo	0,441					
sb %	Dosimat	0,107					
	Robo	0,068					
st %	Dosimat	0,481					
	Robo	0,447					
F, F _{crit}	Dosimat	2,244 < 3,099 (NS)					
	Robo	2,304 < 3,099 (NS)					

Mittaustuloksissa ei havaittu tilastollisesti merkittävää hajontaa, joten puskuriliuoksen määrällä tai reaktioajalla ei ole suurta merkitystä. Suositeltavaa olisi kuitenkin jatkaa ohjeiden mukaisia analyysejä.

8 POHDINTA

Työn tarkoituksena oli verrata veden kokonaiskovuuden määrittämenetelmiä. Kompleksometrinen titrausmenetelmä otettiin ensimmäistä kertaa käyttöön Metrohmin monitoimititraattorilla ja sille kehitettiin käyttöopas sekä menetelmäohje. Laitteen toimintaa opetettiin laboratorion henkilökunnalle, mutta menetelmä on parasta käydä vielä läpi, jotta laitteen käyttö tulisi kaikille tutuksi.

Veden kokonaiskovuusmittauksista saadut tulokset olivat pääasiassa hyviä ja kahden desimaalin ilmoitustarkkuudella toistettavia joka menetelmällä. Tulokset eivät tosin täytä kaikkia ankarista validointisäädöksistä, mutta laboratorion omaan käyttötarkkailuun niiden pitäisi soveltua. Menetelmää tulisi kehittää ainakin ionikromatografian osalta, jotta tulosten hajontaa saataisiin vähennettyä. Kalibroinnissa voisi ottaa paremmin huomioon tutkittavien verkosto- ja raakavesien magnesiumpitoisuuksia ja tehdä laimeampia standardiliuoksia. Näytteenä käytettyjen vesien magnesiumpitoisuus oli suurimmaksi osaksi 0,04–0,09 mmol/l, kun standardisarjassani vain muutama liuos osui samaan pitoisuusalueeseen.

Ennen menetelmän käyttöönottoa olin hieman epävarma veden kokonaiskovuusmenetelmän toimivuudesta monitoimititraattorilla. Ensimmäisillä testauskerroilla laitteen valmisteluun kului suhteellisen paljon aikaa. Otin sekuntikellolla aikaa, kuinka kauan kesti laitteen ja seitsemän näytteen valmistelu ja analysointi sekä laitteen purkaminen normaalitilaan. Aikaa kului noin 43 minuuttia, kun digitaalibyretillä saman näytesarjan mittaamiseen ja tulosten laskemiseen kului vain 14 minuuttia.

Monitoimititraattorilla oli loppujen lopuksi mukava mitata näytteitä, mutta menetelmään totuttelu vei aikaa ja ongelmatilanteissakin päästiin eteenpäin yrityksen ja erehdyksen kautta. Laboratorion henkilökunnalle laitteen oppiminen saattaa olla samanlainen prosessi kuin minulla, mutta toivottavasti yksityiskohtaisella käyttöoppaalla siitäkin päästään.

En osaa sanoa, mikä menetelmistä olisi paras käyttää veden kokonaiskovuuden määrittäksessä. Nykyisen suoritettava titraus olisi edelleen nopea ja mukava määrittämenetelmä tässä nykyaikaisessa laboratoriomailmassa, jossa laitteet

tekevät enemmän määrittämiä kuin ihmiset. Monitoimititraattorilla mitatuissa toistokokeissa oli havaittavissa pienin hajonta, jolloin menetelmä olisi hyvä vaihtoehto titraukselle. Menetelmä tosin vie aikaa laitteen valmisteluissa, vaikkakin analysoinnin aikana laboratorion henkilökunta voi keskittyä muihin töihin. Ionikromatografi olisi myös hyvä vaihtoehto, koska käyttämällä ajo-ohjelmaa kationien ja anionien ajamiseksi samasta näytteestä voitaisiin saada useampia mitaustuloksia. Menetelmää kuitenkin pitää vielä kehittää.

LÄHTEET

1. Toimintakertomus 2013. Oulun Vesi.
2. Oulun Vesi. Saatavilla: www.oulunvesi.fi. Hakupäivä: 14.7.2014.
3. Water Treatment (4th Edition). 2010. Denver, CO, USA: American Water Works Association.
4. Hand, David W. – Trussel, R. Rhodes 2012. MWH's Water Treatment Principles and Design (3rd Edition). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons.
5. Geologia.fi. Luonnontieteellinen keskusmuseo, Helsingin yliopisto. Saatavilla: www.geologia.fi. Hakupäivä: 25.7.2014.
6. Kalkkikivialkalointi, opas veden syövyttävyyden vähentämiseksi. 2002. Helsinki: Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
7. Soveltamisopas talousvesiasetukseen 416/2000. 2000. Helsinki: Vesi- ja viemärlaitosyhdistys.
8. Instructions for Use 775 Dosimat. Metrohm.
9. SFS 3003. 1987. Veden kalsiumin ja magnesiumin summan määrittäminen, titrimetrinen menetelmä. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS.
10. Menetelmäohje, kokonaiskovuus. 2008. Oulun Vesi.
11. Manual for 905 Titrand. Metrohm.
12. Manual for 856 Conductivity Module. Metrohm.
13. Manual for 800 Dosino. Metrohm.
14. Manual for 815 Robotic USB Sample Processor XL. Metrohm.
15. Optrode manual. Metrohm.

16. Thermo Fisher Scientific 2011. Dionex ICS-5000 Ion Chromatography System Operator's Manual.
17. Y094804 Analyysimenetelmien validointi, tilastolliset apuneuvot ja käytännön toteutus. 2001. Koulutusmateriaali 30–31.1.2001. Helsinki: AEL.
18. Välimäki, Ilkka 2010. T440103 Laboratorion tiedonhallinta 3 op. Opintojakson oppimateriaali keväällä 2013. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
19. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) N:o 1272/2008 (ns. CLP-asetuksen) mukaiset vaaralausekkeet. 2011. Työterveyslaitos. Saatavilla: http://www.ttl.fi/ova/varoituserk_CLP.html. Hakupäivä: 5.7.2014.

KOKONAISKOVIJUS

PERIAATE

Kalsiumin ja magnesiumin summa määritetään kompleksometrisesti titraamalla EDTA-liuoksella eriokromimusta T:n ollessa indikaattorina. Titraus suoritetaan alkaalisessa liuoksessa, jossa indikaattori sitoo kalsiumin ja magnesiumin muodostaen viininpunaisen yhdisteen. Titrauksessa kalsium ja magnesium muodostavat kompleksiyhdisteen EDTAn kanssa ja titrauksen loppukohdassa indikaattori vapautuu ja liuoksen väri muuttuu siniseksi. EDTAn kalsium- ja magnesiumkompleksit ovat värittömiä ja helppoliukoisia.

Veden kovuuskäsitteessä erotetaan erityyppisiä kovuuksia (esim. kokonaiskovuus, kalsiumkovuus, magnesiumkovuus) ja eri maissa käytetään erilaisia yksiköitä kovuuden kvantitatiiviseen ilmaisemiseen (esim. saksalainen kovuusaste °dH, englantilainen kovuusaste °Clark).

SUORITUS

Monitoimititraattorilla (robolla) vaihdetaan 800 Dosino -moottori 1 ja letku pulloon, jossa on 0,01 M EDTA -liuosta ja suoritetaan prepare -ohjelma pari kertaa. Torniin vaihdetaan pH-elektrodin paikalle kovuuden määrittämiseen tarkoitettu optinen anturi, joka liitetään 856 Conductivity Modulen takaosaan USB-kaapelilla. **Tarkistetaan**, että anturissa palaa oranssi valo (610 nm).

Siirretään mittalasilla 40 ml näytettä näyteputkeen ja asetetaan se vesihauteeseen. Valmistetaan standardi- ja referenssinäytteet kantaliuospullojen (2 kpl) kyljessä olevien ohjeiden mukaisesti ja käsitellään kuin näytettä. Lisätään kuhunkin näyteputkeen 4 ml:aa kovuuspuskuriliuosta (Metrohm), jolloin liuoksen väri muuttuu haalean punaiseksi. Ohjelmoidaan määrittäminen monitoimititraattorille valitsemalla metodiksi Kovuus eriokromimusta annostellaan käsin. Liuoksia ei tarvitse lämmittää 25 °C:seen ennen määrittämisen aloittamista.

TULOKSET

Mittaustulokset ilmestyvät Database-sivun taulukon sarakkeeseen Kokonaiskovuus mmol/l.

Tulokset ilmoitetaan kahdella desimaalilla.

Pienin määritettävissä oleva pitoisuus on n. 0,05 mmol/l ja pitoisuuden ollessa suurempi kuin 3,5 mmol/l määrittäminen tehdään laimennetusta näytteestä. Laimennus tehdään 100 ml:n lasiseen mittapulloon, näytettä mitataan mittalasilla ja laimennetaan elix-vedellä merkkiin. Monitoimititraattorin ilmoittama kokonaiskovuus kerrotaan käytetyllä laimennuskertoimella, esim. näytteen kokonaiskovuus on 4,0 mmol/l, tehdään 100 ml:n mittapulloon laimennos, johon mitataan 50 ml näytettä, ja täytetään merkkiin elix-vedellä (laimennuskertoimen K=2). Mittaustulokseksi saadaan 2,0 mmol/l, joka kerrotaan 2:lla ja oikeaksi tulokseksi saadaan 4,0 mmol/l.

Näytteiden tulokset kirjataan tutkimusselosteisiin ja taulukkopohjiin sekä paperi- että verkkoversioihin. Valvontanäytteiden tulokset kirjataan Standardi- ja valvontanäytteiden analyysituloksia -kansioon ja online-valvontakortteihin tietokoneelle. Tuloksen sekä myös analysoinnin luotettavuutta arvioidaan valvontakorttien avulla.

ONGELMIA MONITOIMITITRAATTORILLA

800 Dosino -moottori vaihdettiin toiseen pulloon ja yritettiin suorittaa Prepare. Tiamo ilmoittaa ”Stop cock is blocked” eikä muuta tapahdu: Irrota moottori ja pumpkaa annostelijan mäntää pari kertaa apuvälinettä käyttäen. Vedä mäntä täyteen pituuteensa, aseta moottori uudestaan paikalleen ja suorita Prepare. Jos ohjelma ei ala toimimaan, toista käsittely niin usein kuin tarpeellista.

Mittautuloksissa lukee invalid: Valitse Database-sivulla näyte, jonka kohdalla lukee invalid, alhaalle ilmestyy näytteen kuvaaja.

1. Jos kuvaaja on suoraa viivaa, anturin USB-kaapelia ei ole kytketty laitteeseen tai se on irronnut. Kytke kaapeli ja mittaa uusi näyte.

2. Jos kuvaaja näyttää hyvältä ja siinä olisi havaittavissa ekvivalenttikohda, mutta laite ilmoittaa silti pitoisuudeksi invalid, paina näytteen kohdalla hiiren oikeaa nappia ja valitse Reprocess. Modification-ikkunassa valitse Method ja sitten Modify method. Avautuu ikkuna, jossa näkyy metodin kulkukaavio, kaksoisklikkaa sinivihreää ruutua, jossa lukee Met U Titraus. Valitse välilehti Potentiometric evaluation, kohta Evaluation without window pitäisi olla valittuna. Kohdassa Ep criterion arvo on 15 mV, vaihda arvoksi esim. 10. Hyväksy painamalla OK/Yes, kunnes olet taas Modification-ikkunassa, paina ikkunan alareunassa olevasta napista Recalculate. Ikkunan oikealla puolella on tiedot valitusta näytteestä, jos Recalculate on onnistunut, näytteen pitoisuus ja EDTA:n kulutus kohdissa näkyy numeroarvoja eikä invalid. Jos arvot ovat yhä invalid, käy uudestaan vaihtamassa Ep criterion arvoa. Paina lopuksi OK.

Ekvivalenttipisteen (Ep) voi myös integroida itse. Valitse näyte ja paina Reprocess. Modification-ikkunassa valitse Curve evaluation ja Edit. Näytteen kuvaajasta tulee suurempi kuva. Paina hiiren vasemmalla napilla kuvaajan siihen kohtaan, jossa uskot ekvivalenttikohdan olevan. Joka klikkauksella kuvaajaan tulee uusi piste (Ep1, Ep2, jne.), voit poistaa pisteitä valitsemalla Show EP list. Valitse poistettava piste, paina Delete ja poistu ikkunasta painamalla ruksista. Paina lopuksi OK ja Yes, kunnes olet Modification-ikkunassa. Paina Recalculate ja OK.

REAGENSIT

Kaikkien reagenssien on oltava analyysipuhdasta laatua.

Jokaisen valmistetun liuoksen (paitsi kokonaiskoivuuden standardinäytteen 0,6609 mmol/l ja referenssinäytteen 0,9301 mmol/l) tiedot kirjataan liuospäiväkirjaan. Liuoksen säilöpulloon merkitään liuoksen käyttötarkoitus, pitoisuus, nimi, mahdollinen jatkolaimennusohje, valmistuspäivämäärä ja valmistajan nimikirjaimet. Kemikaalien riittävyttä seurataan liuosten valmistamisen yhteydessä.

0,01 M EDTA

Kuivataan EDTA:n dinatriumsuolaa IDRANAL III:a ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \times 2 H_2O$) 80 °C:ssa 2 h, jäähdytetään eksikaattorissa. Punnitaan 3,722 g, liuotetaan elix-veteen ja laimennetaan 1000 ml:ksi. Liuosta säilytetään tummassa lasipullossa jääkaapissa.

Käytössä olevan EDTAn lasipulloon laitetaan sille tarkoitettu annostelija-osa (10 ml). Annostelija kiristetään paikoilleen ja pulloa säilytetään monitoimititraattorin vieressä pöydällä tai sen alapuolella olevassa kaapissa.

Eriokromimusta-indikaattori (Metrohm)

Liuota 0,1000 g eriokromimusta T-indikaattoria 100 ml:n mittapullossa elix-veteen. Lisää 0,1000 g askorbiinihappoa (C-vitamiini) ja täytä merkkiin elix-vedellä. Askorbiinihappo on helposti vaahtoavaa, joten liuosta pitää sekoittaa varovasti. Liuosta säilytetään tummassa lasipullossa jääkaapissa.

Kovuuspuskuri (Metrohm), alkaalinen boraattipuskuri

Täytä 1000 ml:n mittapullo noin puolilleen elix-vedellä. Liuota siihen 40,00 g NaOH-rakeita ja jäähdytä liuos huoneenlämpöön. Liuota joukkoon 65,00 g boorihappoa (H_3BO_3) ja 10,00 g ED-

TA:n magnesiumsuolaa IDRANAL II:ta ($C_{10}H_{12}K_2MgN_2O_8 \times 2 H_2O$). Lisää pulloon 25,00 ml Eriokromimusta-indikaattoria (Metrohm) ja täytä merkkiin elix-vedellä. Liuos voidaan jakaa kahteen 500 ml:n tummaan lasipulloon, joista toista säilytetään jääkaapissa ja toinen otetaan käyttöön. Säilytä käytössä olevaa pulloa monitoimititraattorin alla olevassa kaapissa.

Kokonaiskovuuden standardinäytteen kalsiumperusliuos 1000 mg/l Ca eli 24,95 mmol/l Ca
Käytetään kaupallista standardiliuosta. Liuosta säilytetään vetokaapin alakaapissa.

Kokonaiskovuuden standardinäytteen magnesiumperusliuos 1000 mg/l Mg eli 41,14 mmol/l Mg
Käytetään kaupallista standardiliuosta. Liuosta säilytetään vetokaapin alakaapissa.

Kokonaiskovuuden referenssinäytteen kalsiumperusliuos 1403 mg/l Ca eli 35,00 mmol/l Ca
Liuota 0,5145 g kalsiumkloridi-dihydraattia ($CaCl_2 \times 2 H_2O$) 100 ml:n mittapullossa elix-veteen ja täytä merkkiin. Liuosta säilytetään polyeteenipullossa vetokaapin alakaapissa.

Kokonaiskovuuden referenssinäytteen magnesiumperusliuos 1410 mg/l Mg eli 58,02 mmol/l Mg

Liuota 1,430 g magnesiumsulfaatti-heptahydraattia ($MgSO_4 \times 7 H_2O$) 100 ml:n mittapullossa elix-veteen ja täytä merkkiin. Liuosta säilytetään polyeteenipullossa vetokaapin alakaapissa.

Menetelmäohjeen pohjana on käytetty Metrohm Application Bulletin No. 33/4 e (Determination of the Total, Calcium and Magnesium Hardness of Water Samples by Photometric Titration) ja SFS 3003 (Veden kalsiumin ja magnesiumin summan määrittäminen, titrimetrinen menetelmä).